



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103757418 A

(43) 申请公布日 2014. 04. 30

(21) 申请号 201310736638. 7

(22) 申请日 2013. 12. 29

(71) 申请人 四川师范大学

地址 610068 四川省成都市锦江区静安路 5
号

(72) 发明人 龙炳清 曹攀 秦丹

(51) Int. Cl.

G22B 7/00 (2006. 01)

G22B 21/00 (2006. 01)

G22B 26/12 (2006. 01)

G22B 47/00 (2006. 01)

G22B 3/06 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书2页

(54) 发明名称

磷酸铁锂废电池正极材料的浸出方法

(57) 摘要

本发明介绍的磷酸铁锂废电池正极材料的浸出方法是将从磷酸铁锂废电池中分离出的正极材料和磨细的软锰矿放入耐压并耐硫酸和硝酸腐蚀的容器中, 并将硫酸和硝酸泵入该容器, 然后密封容器, 进行磷酸铁锂废电池正极材料的浸出。

1. 一种磷酸铁锂废电池正极材料的浸出方法,特征在于将从磷酸铁锂废电池中分离出的正极材料和磨细的软锰矿放入耐压并耐硫酸和硝酸腐蚀的容器中,并将硫酸和硝酸泵入该容器,然后密封容器,进行磷酸铁锂废电池正极材料的浸出,浸出结束后进行液固分离,得到所需浸出溶液,浸出温度为 $40^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$,浸出的硫酸初始浓度为 $1 \text{ mol/L} \sim 5 \text{ mol/L}$,硝酸初始浓度为 $5 \text{ g/L} \sim 20\text{g/L}$,浸出时间为 $1\text{h} \sim 3\text{h}$,浸出过程进行搅拌,搅拌速度 $30 \text{ r/min} \sim 120\text{r/min}$,硫酸加入量为加入反应容器的正极材料和软锰矿中全部金属浸出的硫酸理论消耗量的 $101\% \sim 200\%$,所用软锰矿的 MnO_2 含量 $\geq 40\%$,粒径 ≤ 180 目,软锰矿的加入量以 MnO_2 计为氧化正极材料中全部金属态铝所需理论量的 $100\% \sim 110\%$ 。

磷酸铁锂废电池正极材料的浸出方法

技术领域

[0001] 本发明涉及磷酸铁锂废电池正极材料的一种浸出方法。

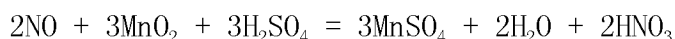
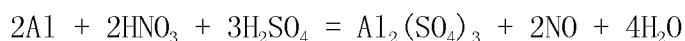
背景技术

[0002] 磷酸铁锂电池(正极材料含的主要金属元素为锂、铝和铁的电池)是一类新型电池,该电池使用报废后将产生大量废电池。这类电池若弃入环境,将对环境产生很大的直接和潜在危害。磷酸铁锂电池正极材料主要含锂、铝和铁,其中锂的总含量高达4%以上,很具回收价值。目前从磷酸铁锂废电池正极材料中回收锂的工艺主要为湿法工艺。浸出是湿法工艺中必不可少的一个过程。目前磷酸铁锂废电池正极材料的浸出方法主要有盐酸浸出法、硫酸浸出法、硝酸浸出法和混酸(硫酸加硝酸)浸出法。盐酸浸出法,设备腐蚀大,酸雾产生量大而污染环境。硫酸浸出法消耗较昂贵的还原剂(如双氧水等)。硝酸浸出法的硝酸消耗量大,而且会产生大量氮氧化物,污染环境。所有的湿法工艺都存在如何经济地提高浸出速度、提高金属浸出率、降低酸耗和其它辅料消耗的问题。虽然硝酸加工业纯氧浸出法和混酸加工业纯氧浸出法较好地解决了上述问题,但浸出设备较复杂,而且废电池浸出所需工业纯氧量不大,废电池处理企业就地生产工业纯氧自用不经济,工业纯氧的储存、运输和使用比较麻烦。开发设备腐蚀小、浸出速度快、浸出率高、酸耗和其它辅料消耗低、使用方便、基本无环境污染的磷酸铁锂废电池正极材料的浸出方法具有较大实用价值。

发明内容

[0003] 针对目前磷酸铁锂废电池正极材料浸出的问题,本发明的目的是寻找一种金属浸出率高,浸出速度快,酸耗和其它辅料消耗低,使用方便,不用昂贵还原剂,基本无环境污染的磷酸铁锂废电池正极材料的浸出方法,其特征在于将从磷酸铁锂废电池中分离出的正极材料(包括通过人工或机械分离出的初级正极材料、初级正极材料经破碎和球磨或棒磨得到的正极粉体材料、初级正极材料或正极粉体材料经碱洗等预处理得到的较纯净的正极材料)和磨细的软锰矿放入耐压并耐硫酸和硝酸腐蚀的容器中,并将硫酸和硝酸泵入该容器,然后密封容器,进行磷酸铁锂废电池正极材料的浸出,浸出结束后进行液固分离,得到所需浸出溶液。浸出温度为40℃~80℃,浸出的硫酸初始浓度为1 mol/L~5 mol/L,硝酸初始浓度为5 g/L~20g/L,浸出时间为1h~3h,浸出过程进行搅拌,搅拌速度30 r/min~120r/min。硫酸加入量为加入反应容器的正极材料和软锰矿中全部金属浸出的硫酸理论消耗量的101%~200%。所用软锰矿的MnO₂含量≥40%,粒径≤180目。软锰矿的加入量以MnO₂计为氧化正极材料中全部金属态铝所需理论量的100%~110%。

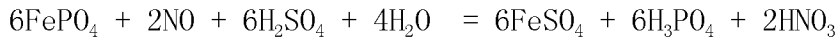
[0004] 本发明的目的是这样实现的:在密闭、软锰矿和硝酸存在的条件下,硫酸浸出磷酸铁锂废电池正极材料(材料中的铝呈金属形态、其它金属元素呈氧化物形态)时,浸出过程中铝发生如下主要化学反应:



总反应为：



同时，铝浸出过程产生的 NO 与正极材料中的 FePO_4 发生如下化学反应：



正极材料中的 LiFePO_4 发生如下化学反应：



浸出过程产生的 Al^{3+} 与 PO_4^{3-} 生成 AlPO_4 沉淀。

[0005] 经过上述一系列反应，最终使磷酸铁锂废电池正极材料和软锰矿同时浸出，省去了软锰矿浸出需要还原焙烧（还原率约为 85%，未还原的 MnO_2 在硝酸中不能浸出）等预处理过程，提高了金属浸出率基本避免了氮氧化物污染物的产生，实现了工艺的清洁化。浸出过程产生的 NO 基本在浆料中再生成硝酸，少量溢出的 NO 和通过搅拌返回浆料中再生成硝酸，整个浸出过程在微正压下进行，易于工程应用。

[0006] 由于浸出铝产生 NO 的还原能力比现有浸出方法中普遍使用的双氧水的还原能力强得多。整个浸出过程不需要另外加还原剂。NO 可以彻底破坏正极材料 FePO_4 的层状结构，提高反应速度，提高有价金属锂的浸出率。

[0007] 相对于现有方法，本发明的突出优点是磷酸铁锂废电池正极材料和软锰矿同时浸出；浸出铝产生 NO 彻底破坏正极材料 FePO_4 的层状结构；可提高金属浸出率，不需要另外使用还原剂；设备简单，易于工程应用；基本避免了污染物氮氧化物的产生，从而不需要氮氧化物的污染治理，省去了污染治理费用，具有明显的经济效益和环境效益。

[0008] 具体实施方法

实施例 1：将 100g 磷酸铁锂废电池正极材料（含锂 4.3%、铝 5.2%、铁 34.8%）和磨细的软锰矿（粒径 200 目， MnO_2 含量 55%，加入量为理论量的 100%）加入容积为 1L 的不锈钢反应釜中，加入 3.0mol/L 的硫酸 530ml，加入硝酸 3.2g（以 HNO_3 计），在 $50^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ 下搅拌（搅拌速度 80r/min）浸出 2.5 小时，浸出结束后进行液固分离，得到 490ml 浸出溶液（不含浸出渣洗涤水）。反应尾气约 0.47L，氮氧化物浓度为 $2.3\text{mg}/\text{m}^3$ 。锂、铝、铁和锰的浸出率分别为 99.2%、0.005%、97.3% 和 97.5%（按进入浸出溶液和浸出渣洗涤液中的锂、铝、铁和锰计算）。

[0009] 实施例 2：将 500g 磷酸铁锂废电池正极材料（含锂 4.3%、铝 5.2%、铁 34.8%）和磨细的软锰矿（粒径 200 目， MnO_2 含量 55%，加入量为理论量的 103%）加入容积为 10L 的不锈钢反应釜中，加入 2.0mol/L 的硫酸 6000ml，加入硝酸 35g（以 HNO_3 计），在 $50^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ 下搅拌（搅拌速度 70r/min）浸出 3 小时，浸出结束后进行液固分离，得到 5500ml 浸出溶液（不含浸出渣洗涤水）。反应尾气约 4000ml，氮氧化物浓度为 $2.6\text{mg}/\text{m}^3$ 。锂、铝、铁和锰的浸出率分别为 99.7%、0.01%、98.0% 和 97.3%（按进入浸出溶液和浸出渣洗涤液中的锂、铝、铁和锰计算）。