



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111392750 B

(45) 授权公告日 2022.09.16

(21) 申请号 202010253133.5

审查员 陈家亮

(22) 申请日 2020.04.02

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 111392750 A

(43) 申请公布日 2020.07.10

(73) 专利权人 天齐锂业股份有限公司

地址 629200 四川省遂宁市射洪县太和镇  
城北

(72) 发明人 周复 臧成杰 刘刚锋 蔡乐

何霞

(74) 专利代理机构 苏州创元专利商标事务所有

限公司 32103

专利代理师 马明渡

(51) Int. Cl.

H01M 10/54 (2006.01)

权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称

一种从废旧锂离子电池中除杂回收锂的方法

(57) 摘要

一种从废旧锂离子电池中除杂回收锂的方法包括以下步骤:步骤一.将放电后的废旧锂离子电池电芯破碎。步骤二.将粉料与固态氢氧化钠和固态氧化剂混合,在300~350℃温度下进行第一段焙烧。步骤三.在400~850℃温度下继续进行第二段焙烧处理。步骤四.将第二段焙烧产物在80~100℃的温度下进行水浸处理,得到浸出液和浸出渣。步骤五.调节浸出液的pH至中性,去除铝,再去除氟和磷,得到含锂溶液。步骤六.含锂溶液和氢氧化钠反应,过滤结晶后得单水氢氧化锂。解决现有锂回收过程中,优先提取镍钴锰的过程中锂的损失较多,锂的整体回收率不高;不能同时兼顾高效脱氟和避免含氟等有害气体排放;回收过程中磷、氟、铝等杂质去除率不高的技术问题。

1. 一种从废旧锂离子电池中除杂回收锂的方法,其特征在于:所述方法包括以下步骤:

步骤一.将放电后的废旧锂离子电池电芯破碎、筛分,收集粒径 $<0.18\text{mm}$ 的粉料;

步骤二.将步骤一收集到的粉料与固态氢氧化钠和固态氧化剂混合得混合物,在 $300\sim 350^{\circ}\text{C}$ 温度下对该混合物进行第一段焙烧处理,焙烧处理持续 $0.5\sim 1\text{h}$ 得第一段焙烧产物;

步骤三.在 $400\sim 850^{\circ}\text{C}$ 温度、有氧气氛条件下对所述第一段焙烧产物进行第二段焙烧处理,焙烧处理持续 $0.5\sim 1\text{h}$ ,冷却后得第二段焙烧产物;

步骤四.将步骤三得到的第二段焙烧产物在 $80\sim 100^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行水浸处理,第二段焙烧产物和水的固液比为 $1:4\sim 20$ ;固液分离后,得到含有锂、氟、磷、铝的浸出液和含有镍、钴、锰的浸出渣;

步骤五.采用无机酸性物质调节步骤四得到的浸出液的pH至中性,固液分离后,得到含有锂、氟、磷的溶液和氢氧化铝沉淀;再用吸附剂去除含锂、氟、磷的溶液中的氟和磷,得到脱铝、脱氟、脱磷的含锂溶液;

步骤六.将步骤五得到的含锂溶液和氢氧化钠反应,冷却析钠,固液分离得析钠母液,再对析钠母液蒸发结晶得单水氢氧化锂;

步骤二中所述固态氧化剂选用氯酸钾、氯酸钠、高锰酸钾、过硫酸钠、过硫酸钾、过硫酸铵、过氧化钠中的至少一种;所述固态氢氧化钠与粉料的质量比为 $0.2\sim 2:1$ 。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤二中所述固态氧化剂与粉料的质量比为 $0.01\sim 0.1:1$ 。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤四中所述第二段焙烧产物和水进行搅拌浸出,浸出时间为 $0.5\sim 2\text{h}$ 。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤五中所述无机酸性物质选用硫酸。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤五中所述吸附剂包括除氟吸附剂和除磷吸附剂,其中除氟吸附剂选用羟基磷酸钙、活性氧化铝中的至少一种,除磷吸附剂选用氢氧化铁滤饼、活性氧化铝中的至少一种。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤一中所述固态氢氧化钠为粉体状。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:将步骤五得到的含锂溶液再返回步骤三,按照步骤三再次处理。

8. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于:当步骤五得到的含锂溶液中锂富集到 $45\sim 55\text{g/L}$ 时,进行步骤六处理,控制氢氧根离子和溶液中氧化锂的摩尔比为 $2.1\sim 2.15:1$ ,溶液搅拌冷却至 $-5^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$ ,过滤得到 $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 固体和氢氧化锂滤液,氢氧化锂溶液蒸发结晶,得到单水氢氧化锂。

## 一种从废旧锂离子电池中除杂回收锂的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及储能电池废料回收处理技术领域,特别涉及一种从废旧锂离子电池中回收锂的方法。

### 背景技术

[0002] 锂离子电池因其具有电压高、能量密度大、循环寿命长以及无记忆效应等诸多优点,已被广泛应用于各种便携式电子产品。近年来,我国开始大量推广新能源汽车,而锂离子电池作为新能源汽车的动力来源,其应用也出现了爆炸式的增长。受使用寿命(5至8年)的影响,电动汽车动力电池在近两年也将迎来退役潮。因此,废旧锂离子电池的数量也呈现出井喷式上涨。如果这些数以吨计的废旧锂离子电池处理不当不仅会产生严重的安全隐患和环境污染,同时还会造成极大资源浪费。

[0003] 锂离子电池主要有外壳和电芯组成,电芯包含正负极导电集流体,电解液、隔膜、正负极活性粉料。正极导电集流体一般选用铝箔,负极选用铜箔。正极活性粉料主要包括钴酸锂,锰酸锂,镍钴锰酸锂,以及磷酸铁锂。负极活性粉料主要包括石墨,钛酸锂等。电解液为有机体系,主要采用溶解有六氟磷酸锂的有机碳酸酯类溶剂。由于锂离子电池中锂、镍、钴、锰等有价值金属元素含量丰富,因此回收价值巨大。

[0004] 目前,废旧锂离子电池回收有价值金属的方法主要有火法和湿法两种方式。其中火法也叫干法,是通过高温焚烧去除电极材料中的有机粘结剂,而后使用浮选、沉淀等方法得到金属化合物。但是现有的火法回收过程,热解产生的挥发性有机物和酸腐蚀性气体HF、PF<sub>5</sub>较多,二次污染较为严重,对人体和环境均会产生很大的危害。Umicore公司的火法回收工艺熔炼温度达到1400℃以上,能耗极高,并产生大量酸性气体,同时锂挥发损失难以回收

[0005] 另一种方法湿法主要是采用合适的化学试剂选择性溶解废旧锂离子电池中的正极材料,并分离浸出液中的金属元素的一种方法。废旧锂离子电池中锂的回收方法主要为硫酸浸出工艺。硫酸浸出工艺基本过程是废旧锂离子电池正极材料在硫酸中溶解,而后用碳酸钠调节浸出液pH值至碱性,使浸出液中的锂离子形成碳酸锂沉淀。中国专利CN101603126A采用浓度为2~4mol/L的硫酸+质量百分比为30%的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,在硫酸溶液中还原过渡金属元素实现有价值元素的提取。该浸出过程中,有价值元素锂和过渡金属元素一同进入酸性溶液中,镍钴锰是为了合成三元前驱体,所以优先提取及分离有价值金属镍钴锰,在这个过程中锂元素的夹带损失不可避免,锂的损失率较大,使其回收率较低。

[0006] 另外,湿法回收过程中电解液中的六氟磷酸锂的处理仍存在很大的困难。对于电解液中含氟的物质主要采用碱液处理法,该方法主要是在回收的电池活性粉料酸浸前进行碱洗处理,洗脱有机碳酸酯以及含氟含磷的相关物质,如中国专利CN105895854A采用将正极材料粉末用碱性溶液洗涤,静置分层,将底部浆料过滤,洗涤,干燥,即得正极材料。但是,该过程电解质中的锂没有实现回收,且六氟磷酸锂在温和的碱洗过程中难以完全转化为氟离子,碱洗液中会大量赋存不易进一步解离的PF<sub>6</sub><sup>-</sup>,PO<sub>2</sub>F<sub>2</sub><sup>-</sup>和PO<sub>3</sub>F<sup>2-</sup>等离子。对于游离状态的氟离子,可以通过化学沉淀法、吸附剂吸附法等方法实现有效去除。但对于PF<sub>6</sub><sup>-</sup>,PO<sub>2</sub>F<sub>2</sub><sup>-</sup>和

$\text{PO}_3\text{F}^{2-}$  等含氟离子的无害化处理方法目前是缺失的。

[0007] 综上所述,现有从废旧锂离子电池中回收锂的方法存在的问题包括:1. 现有锂回收过程中,优先提取镍钴锰的过程中锂的损失较多,并且电解质六氟磷酸锂中的锂没有被有效回收,导致锂的整体回收率不高;2. 不能同时兼顾高效脱氟和避免含氟等有害气体排放;3. 回收过程中磷、氟、铝等杂质去除率不高,影响有价金属的回收料品质。

[0008] 有鉴于此,针对废旧锂离子电池如何设计一种既能避免含氟等有害气体的排放,又能提高锂的回收率,深度除去磷、氟、铝等杂质是本发明研究的课题。

## 发明内容

[0009] 本发明目的是提供一种从废旧锂离子电池中除杂回收锂的方法,其目的是要解决现有锂回收过程中,优先提取镍钴锰的过程中锂的损失较多,导致锂的整体回收率不高;不能同时兼顾高效脱氟和避免含氟等有害气体排放;回收过程中磷、氟、铝等杂质去除率不高,影响有价金属的回收料品质的技术问题。

[0010] 为达到上述目的,本发明采用的技术方案是:

[0011] 一种从废旧锂离子电池中除杂回收锂的方法,包括以下步骤:

[0012] 步骤一. 将放电后的废旧锂离子电池电芯破碎、筛分,收集粒径 $<0.18\text{mm}$ 的粉料。

[0013] 步骤二. 将步骤一收集到的粉料与固态氢氧化钠和固态氧化剂混合得混合物,在 $300\sim 350^\circ\text{C}$ 温度下对该混合物进行第一段焙烧处理,焙烧处理持续 $0.5\sim 1\text{h}$ 得第一段焙烧产物。

[0014] 步骤三. 在 $400\sim 850^\circ\text{C}$ 温度、有氧气氛条件下对所述第一段焙烧产物进行第二段焙烧处理,焙烧处理持续 $0.5\sim 1\text{h}$ ,冷却后得第二段焙烧产物;

[0015] 步骤四. 将步骤三得到的第二段焙烧产物在 $80\sim 100^\circ\text{C}$ 的温度下进行水浸处理,第二段焙烧产物和水的固液比为 $1:4\sim 20$ ;固液分离后,得到含有锂、氟、磷、铝的浸出液和含有镍、钴、锰的浸出渣。

[0016] 步骤五. 采用无机酸性物质调节步骤四得到的浸出液的pH至中性,固液分离后,得到含有锂、氟、磷的溶液和氢氧化铝沉淀;再用吸附剂去除含锂、氟、磷的溶液中的氟和磷,得到脱铝、脱氟、脱磷的含锂溶液。

[0017] 步骤六. 将步骤五得到的含锂溶液和氢氧化钠反应,冷却析钠,固液分离得析钠母液,再对析钠母液蒸发结晶得单水氢氧化锂。

[0018] 上述技术方案中的有关内容解释如下:

[0019] 1. 上述方案中,所述收集粒径 $<0.18\text{mm}$ 的粉料,粒径 $<0.18\text{mm}$ 对应粉料能过80目筛网,因为破碎后,铜箔和铝箔也会破碎成细粒,铜箔和铝箔的粉料主要分布在 $>0.3\text{mm}$ 范围内,而正负极活性粉料主要集中在 $<0.18\text{mm}$ 范围内。收集 $<0.18\text{mm}$ 的粉料,主要目的是提高粉料中正负极活性粉料的含量并减少杂质的掺杂。

[0020] 2. 上述方案中,在 $300\sim 350^\circ\text{C}$ 温度下对该混合物进行第一段焙烧处理,在该阶段氢氧化钠变成熔融状态,使得焙烧环境由固相转变为富含氢氧根的液相环境,不仅能促进氢氧化钠的流动性,使各物质间充分混合,氢氧化钠也会和粉料中的金属铝或氧化铝杂质反应生成可溶性的偏铝酸钠。六氟磷酸锂和粘结剂PVDF中的部分氟转化为 $\text{F}^-$ 离子,电解液溶剂有机碳酸酯在在熔融氢氧化钠作用下皂化,转化成羧酸钠和有机醇,大幅降低了挥发性

有机气体的产生。

[0021] 3. 上述方案中,在400~850℃温度、有氧环境下对所述第一段焙烧产物进行第二段焙烧处理,进行更高温度的焙烧处理,其目的是在高温状态下将六氟磷酸锂和粘结剂PVDF中剩余的氟进一步向F<sup>-</sup>离子的形式转化,提高氟的转化率。有机碳酸酯在第一焙烧阶段转化的羧酸钠和有机醇在第二焙烧阶段转化成碳酸钠,不会产生有机气体。有机碳酸酯经氧化焙烧,其转化更充分。

[0022] 4. 上述方案中,分两个碱融氧化焙烧阶段进行,不仅可以降低能耗,还能提高物质转化效率。经过两段碱融氧化焙烧处理,固态氧化剂在高温条件下分解产生氧活性物质,有价金属镍钴锰在氧活性物质的氧化作用下价态升高,为了维持体系的电荷平衡,锂会从体相逸出,和氢氧化钠反应生成氢氧化锂,从而提高有价金属锂的浸出率,即提高其回收率。

[0023] 5. 上述方案中,在两段碱融氧化焙烧处理过程中,六氟磷酸锂和粘结剂PVDF中的氟转化为F<sup>-</sup>离子,六氟磷酸锂转换成氟化钠和磷酸三钠,不会产生PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, PO<sub>2</sub>F<sub>2</sub><sup>-</sup>和PO<sub>3</sub>F<sub>2</sub><sup>2-</sup>等不能去除的含氟离子,后续可以通过化学沉淀法、吸附剂吸附法等方法实现有效去除氟和磷,这是本领域技术人员能够实现的。并且由于氢氧化钠的存在,使得粉体表面没有足够的H可供氟转化成挥发性的HF气体,避免了有害气体HF的产生。

[0024] 6. 上述方案中,后续还会对步骤四得到镍、钴、锰的浸出渣酸浸处理回收有价金属镍、钴、锰,这方面的研究已经很成熟,本领域技术人员根据现有技术可以实现,回收镍、钴、锰不是本发明的创新点,在本发明中没有赘述。

[0025] 7. 上述方案中,采用无机酸性物质调节步骤四得到的浸出液pH至中性,去除浸出液中的铝,偏铝酸钠和无机酸性物质生成氢氧化铝沉淀,固液分离后,得到含有锂、氟、磷的溶液和氢氧化铝沉淀,即去除浸出液中的铝。

[0026] 8. 上述方案中,所述原料锂离子电池包括以下一种或多种:三元电池、磷酸铁锂电池、钴酸锂电池、锰酸锂电池、钛酸锂电池。

[0027] 9. 上述方案中,将步骤三得到的第二段焙烧产物在80~100℃的温度下进行水浸处理,第二段焙烧产物和水的固液比为1:4~20,在80~100℃的温度下水浸,可以提高氢氧化钠和其他盐的溶解效率,使得镍钴锰表面的碱和盐残留降低,提高锂的浸出率和氟、磷的去除率。第二段焙烧产物和水的固液比控制在1:4~20,不仅能保证浸出效果,也能保证锂溶液的含量,提高后续析出氢氧化锂晶体的效率。

[0028] 10. 上述方案中,固液分离后,得到含有锂、氟、磷、铝的浸出液和含有镍、钴、锰的浸出渣。在酸浸提取镍、钴、锰之前,先水浸提取含有锂、氟、磷、铝的浸出液,即避免了后续镍、钴、锰的酸浸液再次除杂引起的有价金属的损失,同时也有效地回收了锂。即步骤四的目的是酸浸提取镍、钴、锰之前,对镍、钴、锰深度除杂,优先提取出锂,提高锂的回收率。

[0029] 11. 上述方案中,步骤二中所述固态氧化剂选用氯酸钾、氯酸钠、高锰酸钾、过硫酸钠、过硫酸钾、过硫酸铵、过氧化钠中的至少一种。在高温条件下选用的这些氧化剂分解产生氧活性物质,有价金属镍钴锰在氧活性物质的氧化作用下价态升高,为了维持体系的电荷平衡,正负极活性物质中的锂会逸出,和氢氧化钠反应生成氢氧化锂,从而提高有价金属锂的浸出率。

[0030] 12. 上述方案中,步骤二中所述固态氢氧化钠与粉料的质量比为0.2~2:1。将固态氢氧化钠与粉料的质量比控制在该范围内,既能保证反应充分,又能保证安全。

[0031] 13. 上述方案中,步骤二中所述固态氧化剂与粉料的质量比为0.01~0.1:1。

[0032] 14. 上述方案中,步骤四中所述第二段焙烧产物和水进行搅拌浸出,浸出时间为0.5~2h。采用搅拌浸出方式,能使浸出更充分。

[0033] 15. 上述方案中,步骤五中所述无机酸性物质选用硫酸中的一种。

[0034] 16. 上述方案中,将步骤五得到的含锂溶液再返回步骤三,按照步骤三再次处理。其目的是使含锂溶液富集,待含锂溶液富集到一定程度再进行结晶,可以提高结晶效率,降低能耗。

[0035] 17. 上述方案中,当步骤五得到的含锂溶液中锂富集到45~55g/L时,进行步骤六处理,控制氢氧根离子和溶液中氧化锂的摩尔比为2.1~2.15:1。溶液搅拌冷却至 $-5^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$ ,过滤得到 $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 固体和氢氧化锂滤液。氢氧化锂溶液蒸发结晶,得到单水氢氧化锂。当含锂溶液中锂富集到45~55g/L时,再进行结晶处理,结晶的效率提高,提高锂的回收率。

[0036] 18. 上述方案中,步骤五中所述吸附剂包括除氟吸附剂和除磷吸附剂,其中除氟吸附剂选用羟基磷酸钙、活性氧化铝中的至少一种,除磷吸附剂选用氢氧化铁滤饼、活性氧化铝中的至少一种。

[0037] 19. 上述方案中,步骤一中所述固态氢氧化钠为粉体状。采用粉体状的氢氧化钠,能提高反应效率,使其与粉料和固态氧化剂混合更均匀。

[0038] 本发明设计原理和技术构思是:

[0039] 本发明将放电处理后的废旧锂离子电池电芯先进行破碎,收集粒径 $<0.18\text{mm}$ 的粉料,即收集富含正负极活性物质的粉料。再将收集到的粉料与固态氢氧化钠和固态氧化剂在 $300\sim 350^{\circ}\text{C}$ 温度下焙烧0.5~1h,再在 $400\sim 850^{\circ}\text{C}$ 温度下焙烧0.5~1h。粉料中的金属铝或氧化铝杂质在第一焙烧阶段和氢氧化钠反应生成可溶性的偏铝酸钠。电解液溶剂有机碳酸酯在在熔融氢氧化钠作用下,在第一焙烧阶段先皂化,转化成羧酸钠和有机醇,在第二焙烧阶段转化成碳酸钠。六氟磷酸锂和粘结剂PVDF中的氟转化为 $\text{F}^-$ 离子,六氟磷酸锂转换成氟化钠和磷酸三钠。焙烧后,再对焙烧产物在 $80\sim 100^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行水浸处理,控制固液比为1:4~20,得到含有锂、氟、磷、铝的浸出液和含有镍、钴、锰的浸出渣。后续根据现有技术对浸出渣酸浸即可回收镍、钴、锰,在这步之前,先将锂和镍、钴、锰分离,防止后续酸浸提取镍、钴、锰后需要再次除杂也避免了锂的损失。再用无机酸性物质调节浸出液的pH至中性,去除浸出液中的铝,用吸附剂去除浸出液中的氟和磷,得到脱铝、脱氟、脱磷的含锂溶液,然后和氢氧化钠反应得氢氧化锂溶液,蒸发结晶后得单水氢氧化锂。

[0040] 由于上述技术方案运用,本发明与现有技术相比具有下列优点和效果:

[0041] 1. 本发明在酸浸提取镍钴锰之前,先通过水浸将锂和镍钴锰分离,避免传统方法中酸浸提取镍钴锰时锂的夹带损失,提高了锂的整体回收率。另外,经过氧化焙烧处理,有价金属镍钴锰在氧化剂作用下价态升高,为了维持体系的电荷平衡,正负极活性物质中的锂会逸出生成可被回收的氢氧化锂,从而提高了锂的回收率。

[0042] 2. 本发明采用废旧锂离子电池粉料与固态氢氧化钠和固态氧化剂进行氧化焙烧,有机碳酸酯在在熔融氢氧化钠作用下先皂化,转化成羧酸钠和有机醇,再转化成碳酸钠,大幅降低了挥发性有机气体的产生。并且由于氢氧化钠的存在,使得粉体表面没有足够的H可供氟转化成挥发性的HF气体,避免了有害气体HF的产生,本发明工艺流程对人体和环境更加友好。

[0043] 3. 本发明在碱融氧化焙烧阶段六氟磷酸锂和粘结剂PVDF中的氟转化为可以去除的F<sup>-</sup>离子,六氟磷酸锂转换成氟化钠和磷酸三钠,不会产生PF<sub>6</sub><sup>-</sup>,PO<sub>2</sub>F<sub>2</sub><sup>-</sup>和PO<sub>3</sub>F<sup>2-</sup>等不能去除的含氟离子,提高氟和磷的去除率。

[0044] 4. 本发明分低温和高温两个阶段进行碱融氧化焙烧处理,不仅可以降低能耗,还能提高物质转化效率。

### 具体实施方式

[0045] 实施例1:

[0046] 一种从废旧锂离子电池中除杂回收锂的方法,包括以下步骤:

[0047] 步骤一.将放电后的废旧锂离子电池电芯破碎、筛分,收集粒径<0.18mm的粉料。

[0048] 步骤二.将步骤一收集到的粉料与粉体氢氧化钠和固态氯酸钾放入坩埚中混合均匀得混合物,其中,粉料、粉体氢氧化钠和固态氯酸钾的质量比为10:2:0.1;再将坩埚放入马弗炉内,在330℃温度下对该混合物进行第一段焙烧处理,焙烧处理持续0.5h得第一段焙烧产物。

[0049] 步骤三.继续升温至600℃,对所述第一段焙烧产物进行第二段焙烧处理,焙烧处理持续0.5h,冷却后得第二段焙烧产物。

[0050] 步骤四.将步骤三得到的第二段焙烧产物在95℃的温度下进行水浸处理,第二段焙烧产物和水的固液比为1:10,搅拌浸出2h;过滤后,得到含有锂、氟、磷、铝的浸出液和含有镍、钴、锰的浸出渣。含有镍、钴、锰的浸出渣中氟去除率91.2%,磷去除率87.2%,铝去除率97.3%,挥发性有机物去除率95.6%,锂的浸出率为91.5%。

[0051] 步骤五.采用硫酸调节步骤四得到的浸出液的pH至中性,过滤后,得到含有锂、氟、磷的溶液和氢氧化铝沉淀;再用吸附剂去除含锂、氟、磷的溶液中的氟和磷,其中,除氟吸附剂选用羟基磷酸钙,除磷吸附剂选用氢氧化铁滤饼,得到脱铝、脱氟、脱磷的含锂溶液。再将该含锂溶液再返回步骤三,按照步骤三再次处理。

[0052] 步骤六.当步骤五得到的含锂溶液中锂富集到45g/L时,将步骤五得到的含锂溶液和氢氧化钠反应,控制氢氧根离子和溶液中氧化锂的摩尔比为2.1:1。溶液搅拌冷却至-5℃±5℃,过滤得到Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O固体和氢氧化锂滤液,氢氧化锂滤液蒸发结晶后得单水氢氧化锂。

[0053] 实施例2:

[0054] 一种从废旧锂离子电池中除杂回收锂的方法,包括以下步骤:

[0055] 步骤一.将放电后的废旧锂离子电池电芯破碎、筛分,收集粒径<0.18mm的粉料。

[0056] 步骤二.将步骤一收集到的粉料与粉体氢氧化钠和固态过硫酸钾放入坩埚中混合均匀得混合物,其中,粉料、粉体氢氧化钠和固态过硫酸钾的质量比为10:5:0.2;再将坩埚放入马弗炉内,在300℃温度下对该混合物进行第一段焙烧处理,焙烧处理持续0.5h得第一段焙烧产物。

[0057] 步骤三.继续升温至550℃,对所述第一段焙烧产物进行第二段焙烧处理,焙烧处理持续0.5h,冷却后得第二段焙烧产物。

[0058] 步骤四.将步骤三得到的第二段焙烧产物在95℃的温度下进行水浸处理,第二段焙烧产物和水的固液比为1:10,搅拌浸出2h;过滤后,得到含有锂、氟、磷、铝的浸出液和含

有镍、钴、锰的浸出渣。含有镍、钴、锰的浸出渣中氟去除率95.3%，磷去除率90.1%，铝去除率98.7%，挥发性有机物去除率97.3%，锂的浸出率为92.1%。

[0059] 步骤五. 采用硫酸调节步骤四得到的浸出液的pH至中性，过滤后，得到含有锂、氟、磷的溶液和氢氧化铝沉淀；再用吸附剂去除含锂、氟、磷的溶液中的氟和磷，其中，除氟吸附剂选用羟基磷酸钙，除磷吸附剂选用氢氧化铁滤饼，得到脱铝、脱氟、脱磷的含锂溶液。再将该含锂溶液再返回步骤三，按照步骤三再次处理。

[0060] 步骤六. 当步骤五得到的含锂溶液中锂富集到45g/L时，将步骤五得到的含锂溶液和氢氧化钠反应，控制氢氧根离子和溶液中氧化锂的摩尔比为2.1:1。溶液搅拌冷却至-5℃±5℃，过滤得到 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 固体和氢氧化锂滤液，氢氧化锂滤液蒸发结晶后得单水氢氧化锂。

[0061] 实施例3:

[0062] 一种从废旧锂离子电池中除杂回收锂的方法，包括以下步骤:

[0063] 步骤一. 将放电后的废旧锂离子电池电芯破碎、筛分，收集粒径<0.18mm的粉料。

[0064] 步骤二. 将步骤一收集到的粉料与粉体氢氧化钠和固态氯酸钾放入坩埚中混合均匀得混合物，其中，粉料、粉体氢氧化钠和固态氯酸钾的质量比为10:10:0.2；再将坩埚放入马弗炉内，在350℃温度下对该混合物进行第一段焙烧处理，焙烧处理持续0.5h得第一段焙烧产物。

[0065] 步骤三. 继续升温至550℃，对所述第一段焙烧产物进行第二段焙烧处理，焙烧处理持续0.5h，冷却后得第二段焙烧产物。

[0066] 步骤四. 将步骤三得到的第二段焙烧产物在100℃的温度下进行水浸处理，第二段焙烧产物和水的固液比为1:15，搅拌浸出2h；过滤后，得到含有锂、氟、磷、铝的浸出液和含有镍、钴、锰的浸出渣。含有镍、钴、锰的浸出渣中氟去除率98.1%，磷去除率93.3%，铝去除率99.2%，挥发性有机物去除率97.7%，锂的浸出率为95.2%。

[0067] 步骤五. 采用硫酸调节步骤四得到的浸出液的pH至中性，过滤后，得到含有锂、氟、磷的溶液和氢氧化铝沉淀；再用吸附剂去除含锂、氟、磷的溶液中的氟和磷，其中，除氟吸附剂选用羟基磷酸钙，除磷吸附剂选用氢氧化铁滤饼，得到脱铝、脱氟、脱磷的含锂溶液。再将该含锂溶液再返回步骤三，按照步骤三再次处理。

[0068] 步骤六. 当步骤五得到的含锂溶液中锂富集到45g/L时，将步骤五得到的含锂溶液和氢氧化钠反应，控制氢氧根离子和溶液中氧化锂的摩尔比为2.1:1。溶液搅拌冷却至-5℃±5℃，过滤得到 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 固体和氢氧化锂滤液，氢氧化锂滤液蒸发结晶后得单水氢氧化锂。

[0069] 实施例4:

[0070] 一种从废旧锂离子电池中除杂回收锂的方法，包括以下步骤:

[0071] 步骤一. 将放电后的废旧锂离子电池电芯破碎、筛分，收集粒径<0.18mm的粉料。

[0072] 步骤二. 将步骤一收集到的粉料与粉体氢氧化钠和固态过硫酸钾放入坩埚中混合均匀得混合物，其中，粉料、粉体氢氧化钠和固态过硫酸钾的质量比为10:15:0.5；再将坩埚放入马弗炉内，在300℃温度下对该混合物进行第一段焙烧处理，焙烧处理持续0.5h得第一段焙烧产物。

[0073] 步骤三. 继续升温至500℃，对所述第一段焙烧产物进行第二段焙烧处理，焙烧处

理持续0.5h,冷却后得第二段焙烧产物。

[0074] 步骤四.将步骤三得到的第二段焙烧产物在100℃的温度下进行水浸处理,第二段焙烧产物和水的固液比为1:20,搅拌浸出2h;过滤后,得到含有锂、氟、磷、铝的浸出液和含有镍、钴、锰的浸出渣。含有镍、钴、锰的浸出渣中滤渣中氟去除率98.8%,磷去除率94.6%,铝去除率99.3%,挥发性有机物去除率99.1%,锂的浸出率为97.4%。

[0075] 步骤五.采用硫酸调节步骤四得到的浸出液的pH至中性,过滤后,得到含有锂、氟、磷的溶液和氢氧化铝沉淀;再用吸附剂去除含锂、氟、磷的溶液中的氟和磷,其中,除氟吸附剂选用羟基磷酸钙,除磷吸附剂选用氢氧化铁滤饼,得到脱铝、脱氟、脱磷的含锂溶液。再将该含锂溶液再返回步骤三,按照步骤三再次处理。

[0076] 步骤六.当步骤五得到的含锂溶液中锂富集到45g/L时,将步骤五得到的含锂溶液和氢氧化钠反应,控制氢氧根离子和溶液中氧化锂的摩尔比为2.1:1。溶液搅拌冷却至-5℃±5℃,过滤得到 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 固体和氢氧化锂滤液,氢氧化锂滤液蒸发结晶后得单水氢氧化锂。

[0077] 实施例5:

[0078] 一种从废旧锂离子电池中除杂回收锂的方法,包括以下步骤:

[0079] 步骤一.将放电后的废旧锂离子电池电芯破碎、筛分,收集粒径<0.18mm的粉料。

[0080] 步骤二.将步骤一收集到的粉料与粉体氢氧化钠和固态过硫酸钾放入坩埚中混合均匀得混合物,其中,粉料、粉体氢氧化钠和固态过硫酸钾的质量比为10:20:1;再将坩埚放入马弗炉内,在300℃温度下对该混合物进行第一段焙烧处理,焙烧处理持续0.5h得第一段焙烧产物。

[0081] 步骤三.继续升温至450℃,对所述第一段焙烧产物进行第二段焙烧处理,焙烧处理持续1h,冷却后得第二段焙烧产物。

[0082] 步骤四.将步骤三得到的第二段焙烧产物在100℃的温度下进行水浸处理,第二段焙烧产物和水的固液比为1:20,搅拌浸出2h;过滤后,得到含有锂、氟、磷、铝的浸出液和含有镍、钴、锰的浸出渣。含有镍、钴、锰的浸出渣中滤渣中氟去除率98.6%,磷去除率94.5%,铝去除率98.5%,挥发性有机物去除率99.1%,锂的浸出率为96.3%。

[0083] 步骤五.采用硫酸调节步骤四得到的浸出液的pH至中性,过滤后,得到含有锂、氟、磷的溶液和氢氧化铝沉淀;再用吸附剂去除含锂、氟、磷的溶液中的氟和磷,其中,除氟吸附剂选用羟基磷酸钙,除磷吸附剂选用氢氧化铁滤饼,得到脱铝、脱氟、脱磷的含锂溶液。再将该含锂溶液再返回步骤三,按照步骤三再次处理。

[0084] 步骤六.当步骤五得到的含锂溶液中锂富集到45g/L时,将步骤五得到的含锂溶液和氢氧化钠反应,控制氢氧根离子和溶液中氧化锂的摩尔比为2.1:1。溶液搅拌冷却至-5℃±5℃,过滤得到 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 固体和氢氧化锂滤液,氢氧化锂滤液蒸发结晶后得单水氢氧化锂。

[0085] 对比例1:

[0086] 步骤一.将放电后的废旧锂离子电池电芯破碎、筛分,收集粒径<0.18mm的粉料。

[0087] 步骤二.将步骤一收集到的粉料与粉体氢氧化钠放入坩埚中混合均匀得混合物,其中,粉料和粉体氢氧化钠的质量比为10:10;再将坩埚放入马弗炉内,在550℃温度下对该混合物进行焙烧处理,焙烧处理持续0.5h得焙烧产物。

[0088] 步骤三.将步骤二得到的焙烧产物在100℃的温度下进行水浸处理,第二段焙烧产物和水的固液比为1:15,搅拌浸出2h;过滤后,得到含有锂、氟、磷、铝的浸出液和含有镍、钴、锰的浸出渣。含有镍、钴、锰的浸出渣中滤渣中氟去除率82.1%,磷去除率75.2%,铝去除率86.8%,挥发性有机物去除率56.0%,锂的浸出率为67.6%。

[0089] 步骤四.采用硫酸调节步骤四得到的浸出液的pH至中性,过滤后,得到含有锂、氟、磷的溶液和氢氧化铝沉淀;再用吸附剂去除含锂、氟、磷的溶液中的氟和磷,其中,除氟吸附剂选用羟基磷酸钙,除磷吸附剂选用氢氧化铁滤饼,得到脱铝、脱氟、脱磷的含锂溶液。

[0090] 步骤五.将步骤四得到的含锂溶液和氢氧化钠反应,控制氢氧根离子和溶液中氧化锂的摩尔比为2.1:1。溶液搅拌冷却至-5℃±5℃,过滤得到 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 固体和氢氧化锂滤液,氢氧化锂滤液蒸发结晶后得单水氢氧化锂。

[0091] 对比例2:

[0092] 步骤一.将放电后的废旧锂离子电池电芯破碎、筛分,收集粒径<0.18mm的粉料。

[0093] 步骤二.将步骤一收集到的粉料与粉体氢氧化钠和固态氯酸钾放入坩埚中混合均匀得混合物,其中,粉料与粉体氢氧化钠和固态氯酸钾的质量比为10:10:0.2;再将坩埚放入马弗炉内,在550℃温度下对该混合物进行焙烧处理,焙烧处理持续0.5h得焙烧产物。

[0094] 步骤三.将步骤二得到的焙烧产物在100℃的温度下进行水浸处理,第二段焙烧产物和水的固液比为1:15,搅拌浸出2h;过滤后,得到含有锂、氟、磷、铝的浸出液和含有镍、钴、锰的浸出渣。含有镍、钴、锰的浸出渣中滤渣中氟去除率84.2%,磷去除率81.3%,铝去除率88.0%,挥发性有机物去除率84.8%。

[0095] 步骤四.采用硫酸调节步骤四得到的浸出液的pH至中性,过滤后,得到含有锂、氟、磷的溶液和氢氧化铝沉淀;再用吸附剂去除含锂、氟、磷的溶液中的氟和磷,其中,除氟吸附剂选用羟基磷酸钙,除磷吸附剂选用氢氧化铁滤饼,得到脱铝、脱氟、脱磷的含锂溶液,锂的浸出率为84.6%。

[0096] 步骤五.将步骤四得到的含锂溶液和氢氧化钠反应,控制氢氧根离子和溶液中氧化锂的摩尔比为2.1:1。溶液搅拌冷却至-5℃±5℃,过滤得到 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 固体和氢氧化锂滤液,氢氧化锂滤液蒸发结晶后得单水氢氧化锂。

[0097] 对比例3:

[0098] 步骤一.将放电后的废旧锂离子电池电芯破碎、筛分,收集粒径<0.18mm的粉料。

[0099] 步骤二.将步骤一收集到的粉料与粉体氢氧化钠和固态氯酸钾放入坩埚中混合均匀得混合物,其中,粉料、粉体氢氧化钠和固态氯酸钾的质量比为10:10:0.2;再将坩埚放入马弗炉内,在350℃温度下对该混合物进行第一段焙烧处理,焙烧处理持续0.5h得第一段焙烧产物。

[0100] 步骤三.继续升温至550℃,对所述第一段焙烧产物进行第二段焙烧处理,焙烧处理持续0.5h,冷却后得第二段焙烧产物。

[0101] 步骤四.将步骤三得到的第二段焙烧产物在25℃的温度下进行水浸处理,第二段焙烧产物和水的固液比为1:15,搅拌浸出2h;过滤后,得到含有锂、氟、磷、铝的浸出液和含有镍、钴、锰的浸出渣。含有镍、钴、锰的浸出渣中氟去除率79.4%,磷去除率86.5%,铝去除率97.8%,挥发性有机物去除率97.7%,锂的浸出率为82.1%。

[0102] 步骤五.采用硫酸调节步骤四得到的浸出液的pH至中性,过滤后,得到含有锂、氟、

磷的溶液和氢氧化铝沉淀；再用吸附剂去除含锂、氟、磷的溶液中的氟和磷，其中，除氟吸附剂选用羟基磷酸钙，除磷吸附剂选用氢氧化铁滤饼，得到脱铝、脱氟、脱磷的含锂溶液。再将该含锂溶液再返回步骤三，按照步骤三再次处理。

[0103] 步骤六. 当步骤五得到的含锂溶液中锂富集到45g/L时，将步骤五得到的含锂溶液和氢氧化钠反应，控制氢氧根离子和溶液中氧化锂的摩尔比为2.1:1。溶液搅拌冷却至 $-5^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ ，过滤得到 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 固体和氢氧化锂滤液，氢氧化锂滤液蒸发结晶后得单水氢氧化锂。

[0104] 表1 实施例1-5和对比例1-3的氟、磷、铝、挥发性有机物的去除率与与锂浸出率

[0105]	氟去除率(%)	磷去除率(%)	铝去除率(%)	挥发性有机物去除(%)	锂浸出率(%)
实施例1	91.2	87.2	97.3	95.6	91.5
实施例2	95.3	90.1	98.7	97.3	92.1
实施例3	98.1	93.3	99.2	97.7	95.2
实施例4	98.8	94.6	99.3	99.1	97.4
实施例5	98.6	94.5	98.5	99.1	96.3
对比例1	82.1	75.2	86.8	56.0	67.6
对比例2	84.2	81.3	88.0	84.8	84.6
对比例3	79.4	86.5	97.8	97.7	82.1

[0106] 由表1可以看出，实施例1-5和对比例1-3相比，锂浸出率有显著提高。对比例1、实施例3和对比例2相比，对比例1焙烧阶段没有使用固态氧化剂，且没有第一段低温焙烧过程，对比例2没有第一段低温焙烧过程，但使用了固态氧化剂，其他工艺和参数一样，可以看出对比例1的氟、磷、铝、挥发性有机物去除率和锂浸出率远低于实施例3。对比例2和对比例1相比，氟、磷、铝去除率有提高，挥发性有机物去除率和锂浸出率有显著提高。说明添加氧化剂，确实能提高锂浸出率和挥发性有机物去除率。分两个焙烧阶段进行，不仅可以降低能耗，还能提高物质转化效率，即提高氟、磷、铝、挥发性有机物去除率和锂浸出率。对比例3和实施例3相比，水浸时温度不一样，对比例3水浸温度 $25^{\circ}\text{C}$ ，实施例3水浸温度 $100^{\circ}\text{C}$ ，结果上看两者铝、挥发性有机物去除率相差不大，但是实施例3的氟、磷去除率和锂浸出率仍远高于对比例3。在更高温度下水浸，可以提高氢氧化钠和其他盐的溶解效率，使得镍钴锰表面的碱和盐残留降低，提高锂的浸出率和氟、磷的去除率。

[0107] 针对上述实施例，本发明可能产生的变化或者有关问题说明如下：

[0108] 1. 上述实施例中，坩埚的材质为镍或其他耐高温的惰性金属。

[0109] 2. 上述实施例中，固态氧化剂选用氯酸钾、过硫酸钾，本发明不局限于此，固态氧化剂氯酸钾、氯酸钠、高锰酸钾、过硫酸钠、过硫酸钾、过硫酸铵、过氧化钠中的至少一种均可以实现。

[0110] 3. 上述实施例中，粉料、固态氢氧化钠和固态氧化剂的质量比为10:2:0.1, 10:5:0.2, 10:10:0.2, 10:15:0.5, 10:20:1, 本发明不局限于此，固态氢氧化钠与粉料的质量比满足1~10:1，固态氧化剂与粉料的质量比满足0.01~0.1:1都可以实现。

[0111] 4. 上述实施例中，除氟吸附剂选用羟基磷酸钙，除磷吸附剂选用氢氧化铁滤饼，本发明不局限于此，除氟吸附剂可以选用羟基磷酸钙、活性氧化铝中的至少一种，除磷吸附剂可以选用氢氧化铁滤饼、活性氧化铝中的至少一种。

[0112] 5. 上述实施例中, 将步骤五处理得到的含锂溶液再返回步骤三, 按照步骤三再次处理, 待步骤五得到的含锂溶液中锂富集到45~55g/L时, 再进行步骤六处理, 其目的是提高结晶的效率。

[0113] 6. 上述实施例中, 第一段焙烧处理的温度选用300℃、330℃、350℃, 第一阶段焙烧时间持续0.5h, 本发明不局限于此, 第一段焙烧处理的温度控制在300~350℃, 焙烧时间持续0.5~1h都可以实现。

[0114] 7. 上述实施例中, 第二段焙烧处理的温度选用450℃、500℃、550℃、600℃, 第二阶段焙烧时间持续0.5h、1h, 本发明不局限于此, 第二段焙烧处理的温度控制在400~850℃, 焙烧时间持续0.5~1h都可以实现。

[0115] 8. 上述实施例中, 第二段焙烧产物在95℃、100℃的温度下进行水浸处理, 第二段焙烧产物和水的固液比为1:10、1:15、1:20, 本发明不局限于此, 水浸处理的温度控制在80~100℃, 第二段焙烧产物和水的固液比控制在1:4~20, 均可实现。

[0116] 9. 上述实施例中, 原料锂离子电池包括以下一种或多种: 三元电池、磷酸铁锂电池、钴酸锂电池、锰酸锂电池、钛酸锂电池。

[0117] 10. 上述实施例中, 后续还会对步骤四得到镍、钴、锰的浸出渣酸浸处理回收有价金属镍、钴、锰, 这方面的研究已经很成熟, 本领域技术人员根据现有技术可以实现, 回收镍、钴、锰不是本发明的创新点, 在本发明中没有赘述。

[0118] 11. 上述实施例中, 固态氢氧化钠选用粉体状, 本发明不局限于此, 氢氧化钠其他固态形式也可以实现。

[0119] 上述实施例只为说明本发明的技术构思及特点, 其目的在于让熟悉此项技术的人士能够了解本发明的内容并据以实施, 并不能以此限制本发明的保护范围。凡根据本发明精神实质所作的等效变化或修饰, 都应涵盖在本发明的保护范围之内。