



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114715923 A

(43) 申请公布日 2022. 07. 08

(21) 申请号 202210330548.7

(22) 申请日 2022.03.30

(71) 申请人 中国科学院过程工程研究所
地址 100190 北京市海淀区中关村北二街1号

(72) 发明人 杜浩 刘彪 王少娜 吕页清

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332
专利代理师 赵颖

(51) Int. Cl.

C01D 15/08 (2006.01)

C01G 45/12 (2006.01)

H01M 10/54 (2006.01)

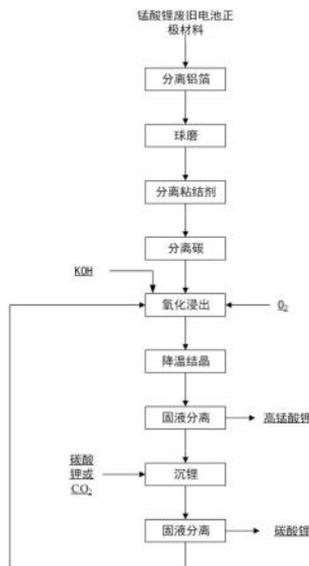
权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

一种锰酸锂废旧电池正极材料的清洁回收方法

(57) 摘要

本发明提供一种锰酸锂废旧电池正极材料的清洁回收方法,所述清洁回收方法包括如下步骤:(1) 锰酸锂废旧电池正极材料经分离铝箔、干燥、球磨、分离粘结剂和分离碳后,得到含锰和锂的混合物料;(2) 所述混合物料经氢氧化钾溶液进行氧化浸出,得到混合浆料;所述混合浆料经降温结晶,得到高锰酸钾晶体和分离液;(3) 向所述分离液中通入二氧化碳或混合分离液和碳酸钾,固液分离,得到碳酸锂。该方法操作简单,经过湿法冶金方法处理后可获得合成锰酸锂的原料Li₂CO₃,可重新合成电池级锰酸锂,同时得到高锰酸钾副产品,浸出液可循环用于浸出锰酸锂电池正极材料,整个过程无污染物排放,是一种清洁的废旧电池回收方法。



1. 一种锰酸锂废旧电池正极材料的清洁回收方法,其特征在于,所述清洁回收方法包括如下步骤:

(1) 锰酸锂废旧电池正极材料经分离铝箔、干燥、球磨、分离粘结剂和分离碳后,得到含锰和锂的混合物料;

(2) 所述混合物料经氢氧化钾溶液进行氧化浸出,得到混合浆料;所述混合浆料经降温和固液分离,得到高锰酸钾晶体和分离液;

(3) 向所述分离液中通入二氧化碳或混合分离液和碳酸钾,固液分离,得到碳酸锂。

2. 根据权利要求1所述的清洁回收方法,其特征在于,步骤(1)中所述分离铝箔包括混合锰酸锂废旧电池正极材料和碱性溶液,进行搅拌,分离铝箔;

优选地,所述碱性溶液包括氢氧化钾溶液和/或氢氧化钠溶液;

优选地,所述碱性溶液的浓度为0.05~1mol/L。

3. 根据权利要求1或2所述的清洁回收方法,其特征在于,步骤(1)中所述干燥的温度为80~120℃;

优选地,所述干燥的时间为2~4h。

4. 根据权利要求1~3任一项所述的清洁回收方法,其特征在于,步骤(1)中所述球磨之后进行过筛处理;

优选地,所述过筛处理将粒径控制在15μm以下。

5. 根据权利要求1~4任一项所述的清洁回收方法,其特征在于,步骤(1)中所述分离粘结剂包括混合球磨后的物料和有机溶剂,进行超声处理;

优选地,所述有机溶剂包括丙酮、N-甲基吡咯烷酮或二甲基甲酰胺中的任意一种或至少两种;

优选地,所述超声处理的时间为1~4h。

6. 根据权利要求1~5任一项所述的清洁回收方法,其特征在于,步骤(1)中所述分离碳包括;

优选地,所述焙烧的温度为250~350℃;

优选地,所述焙烧的时间为3~5h。

7. 根据权利要求1~6任一项所述的清洁回收方法,其特征在于,步骤(2)中所述氧化浸出中氢氧化钾的浓度为10~20wt%;

优选地,所述氧化浸出的温度为100~150℃;

优选地,所述氧化浸出中的氧分压为0.1~0.4MPa;

优选地,所述氧化浸出的时间为60~120min;

优选地,所述降温的终点温度为30~40℃。

8. 根据权利要求1~7任一项所述的清洁回收方法,其特征在于,步骤(3)中所述通入二氧化碳的量按照二氧化碳与分离液中锂离子的摩尔比1:1~3控制;

优选地,所述碳酸钾中碳酸根与分离液中锂离子的摩尔比为1:1~3。

9. 根据权利要求1~8任一项所述的清洁回收方法,其特征在于,步骤(3)中所述固液分离得到的滤液经补加氢氧化钾后循环至步骤(2)中进行氧化浸出。

10. 根据权利要求1~9任一项所述的清洁回收方法,其特征在于,所述清洁回收方法包括如下步骤:

(1) 混合锰酸锂废旧电池正极材料和浓度为 $0.05\sim 1\text{mol/L}$ 的碱性溶液,进行搅拌,分离铝箔;

然后于 $80\sim 120^{\circ}\text{C}$ 干燥 $2\sim 4\text{h}$,干燥后的物料经球磨后过筛,得到粒径 $15\mu\text{m}$ 以下的球磨后的物料;

混合球磨后的物料和有机溶剂,进行超声处理 $1\sim 4\text{h}$,分离粘结剂;

将分离粘结剂后的物料置于 $250\sim 350^{\circ}\text{C}$ 焙烧 $3\sim 5\text{h}$ 分离碳,得到含锰和锂的混合物料;

(2) 所述混合物料经浓度为 $10\sim 20\text{wt}\%$ 的氢氧化钾溶液进行氧分压为 $0.1\sim 0.4\text{MPa}$ 的氧化浸出,氧化浸出的温度为 $100\sim 150^{\circ}\text{C}$,时间为 $60\sim 120\text{min}$,得到混合浆料;所述混合浆料经降温至 $30\sim 40^{\circ}\text{C}$ 和固液分离,得到高锰酸钾晶体和分离液;

(3) 向所述分离液中通入二氧化碳或混合分离液和碳酸钾,固液分离,得到碳酸锂,滤液经补加氢氧化钾后循环至步骤(2)中进行氧化浸出。

一种锰酸锂废旧电池正极材料的清洁回收方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子废旧电池回收技术领域,尤其涉及一种锰酸锂废旧电池正极材料的清洁回收方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池由于具有工作电压高、能量密度高、自放电小、寿命长、无记忆效应等优点,被广泛用于各种电子设备中。与其他类的化学电源体系不同,锂电池的正负极材料都在不断发展,以正极为例,最初商品化的锂离子电池采用的是层状的 LiCoO_2 ,此后,采用尖晶石 LiMn_2O_4 和层状 LiNi/Co/MnO_3 等。锂离子电池正从传统的便携式电池领域拓展到电动工具、电动自行车、混合动力车和纯电动车领域。在目前所研究的动力电池体系中,锰酸锂电池具有成本更低、循环性能更好、能量密度较高、安全性好、易于合成、加工性好等优点,得到越来越多的应用。相应地,废旧锰酸锂电池也随之大量产生。

[0003] 目前,已有关于锰酸锂电池正极材料回收方法的相关报道,如:申请号为CN101538655A公开了一种自废旧锰酸锂电池正极材料中回收 MnO_2 的方法,其首先将拆解得到的正极片经碱溶等预处理得到正极活性材料,然后以正极活性材料为原料,用 $0.25\sim 10\text{mol/L}$ 无机酸或常压酸浸得到 $\lambda\text{-MnO}_2$,或水热酸浸得到 $\alpha\text{-}/\beta\text{-}/\gamma\text{-MnO}_2$ 。又如:CN101831548A公开了一种自废旧锰酸锂电池中回收有价金属的方法,通过采用有机溶剂对电池的活性物质进行浸泡剥离,直接得到洁净的铝、铜、镍箔与隔膜;利用酸性溶液与电池电芯中的 LiMn_2O_4 反应,生成锂与锰的可溶性盐类;用 NaOH 溶液或氨水调整 pH 值至 $5\sim 7$,使溶液中的铁离子、铝离子、铜离子全部沉淀、过滤分离;再用 NaOH 溶液或氨水调整 pH 值至 $10\sim 12$,经沉淀、过滤得到氢氧化锰固体与含锂滤液;最后将氢氧化锰固体灼烧得到 MnO_2 ,将含锂滤液与碳酸钠反应生成碳酸锂,再经过滤,洗涤、干燥即得到纯净的碳酸锂。上述两种方法在一定程度上能够实现锰酸锂电池正极材料的回收,但是上述方法均采用湿法处理,产生的废酸或废碱不能循环利用,容易形成二次污染。

[0004] 因此,需要开发一种废旧锰酸锂正极材料的清洁回收方法。

发明内容

[0005] 鉴于现有技术中存在的问题,本发明提供一种锰酸锂废旧电池正极材料的清洁回收方法,所述清洁回收方法能够同时制得高锰酸钾和碳酸锂产品,浸出液能够循环使用,回收效率高,回收纯度高,整个过程无污染物排放,是一种清洁的废旧电池回收方法。

[0006] 为达此目的,本发明采用以下技术方案:

[0007] 本发明提供一种锰酸锂废旧电池正极材料的清洁回收方法,所述清洁回收方法包括如下步骤:

[0008] (1) 锰酸锂废旧电池正极材料经分离铝箔、干燥、球磨、分离粘结剂和分离碳后,得到含锰和锂的混合物料;

[0009] (2) 所述混合物料经氢氧化钾溶液进行氧化浸出,得到混合浆料;所述混合浆料经

降温 and 固液分离,得到高锰酸钾晶体和分离液;

[0010] (3) 向所述分离液中通入二氧化碳或混合分离液和碳酸钾,固液分离,得到碳酸锂。

[0011] 本发明所述清洁回收方法的原理如下:经过分离铝箔、干燥、球磨、分离粘结剂和分离碳后的锰酸锂电池正极材料在KOH溶液中氧化浸出,形成KOH、 KMnO_4 和LiOH的混合溶液,方程式如下:

[0012] $4\text{Li}_2\text{MnO}_4+4\text{KOH}+2\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2\rightarrow 4\text{KMnO}_4+8\text{LiOH}$

[0013] 浸出后Mn和Li溶解进入液相,由于 KMnO_4 的溶解度对温度非常敏感,浸出后液通过降温结晶的方法可以得到 KMnO_4 晶体。结晶后液含有LiOH,通过加入碳酸钾或通入 CO_2 的方法使LiOH转化为 Li_2CO_3 ,反应方程式如下:

[0014] $2\text{LiOH}+\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2=\text{Li}_2\text{CO}_3+2\text{KOH}$

[0015] 这样,锰酸锂电池中的Mn和Li分别以高锰酸钾和碳酸锂的形式得到回收利用,沉锂后液补加少量KOH可循环用于浸出电极材料。

[0016] 该方法操作简单,回收效率高,回收纯度高,整个过程无污染物排放,是一种清洁的废旧电池回收方法。

[0017] 优选地,步骤(1)中所述分离铝箔包括混合锰酸锂电池正极材料和碱性溶液,进行搅拌,分离铝箔。

[0018] 作为本发明优选地技术方案,所述碱性溶液包括氢氧化钾溶液和/或氢氧化钠溶液。

[0019] 优选地,所述碱性溶液的浓度为 $0.05\sim 1\text{mol/L}$,例如可以是 0.05mol/L 、 0.16mol/L 、 0.27mol/L 、 0.37mol/L 、 0.48mol/L 、 0.58mol/L 、 0.69mol/L 、 0.79mol/L 、 0.9mol/L 或 1mol/L 等,但不限于所列举的数值,该范围内其他未列举的数值同样适用。

[0020] 优选地,步骤(1)中所述干燥的温度为 $80\sim 120^\circ\text{C}$,例如可以是 80°C 、 85°C 、 89°C 、 94°C 、 98°C 、 103°C 、 107°C 、 112°C 、 116°C 或 120°C 等,但不限于所列举的数值,该范围内其他未列举的数值同样适用。

[0021] 优选地,所述干燥的时间为 $2\sim 4\text{h}$,例如可以是 2h 、 2.3h 、 2.5h 、 2.7h 、 2.9h 、 3.2h 、 3.4h 、 3.6h 、 3.8h 或 4h 等,但不限于所列举的数值,该范围内其他未列举的数值同样适用。

[0022] 优选地,步骤(1)中所述球磨之后进行过筛处理。

[0023] 优选地,所述过筛处理将粒径控制在 $15\mu\text{m}$ 以下,例如可以是 $15\mu\text{m}$ 、 $14\mu\text{m}$ 、 $13\mu\text{m}$ 、 $12\mu\text{m}$ 、 $11\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 或 $9\mu\text{m}$ 等,但不限于所列举的数值,该范围内其他未列举的数值同样适用。

[0024] 优选地,步骤(1)中所述分离粘结剂包括混合球磨后的物料和有机溶剂,进行超声处理。

[0025] 优选地,所述有机溶剂包括丙酮、N-甲基吡咯烷酮或二甲基甲酰胺中的任意一种或至少两种,其中典型但非限制性的组合为丙酮和N-甲基吡咯烷酮的组合,丙酮和二甲基甲酰胺的组合,二甲基甲酰胺和N-甲基吡咯烷酮的组合。

[0026] 优选地,所述超声处理的时间为 $1\sim 4\text{h}$,例如可以是 1h 、 1.4h 、 1.7h 、 2h 、 2.4h 、 2.7h 、 3h 、 3.4h 、 3.7h 或 4h 等,但不限于所列举的数值,该范围内其他未列举的数值同样适用。

[0027] 优选地,步骤(1)中所述分离碳包括。

[0028] 优选地,所述焙烧的温度为 $250\sim 350^\circ\text{C}$,例如可以是 250°C 、 262°C 、 273°C 、 284°C 、

295℃、306℃、317℃、328℃、339℃或350℃等,但不限于所列举的数值,该范围内其他未列举的数值同样适用。

[0029] 优选地,所述焙烧的时间为3~5h,例如可以是3h、3.3h、3.5h、3.7h、3.9h、4.2h、4.4h、4.6h、4.8h或5h等,但不限于所列举的数值,该范围内其他未列举的数值同样适用。

[0030] 优选地,步骤(2)中所述氧化浸出中氢氧化钾的浓度为10~20wt%,例如可以是10wt%、12wt%、13wt%、14wt%、15wt%、16wt%、17wt%、18wt%、19wt%或20wt%等,但不限于所列举的数值,该范围内其他未列举的数值同样适用。

[0031] 本发明进一步优选将氢氧化钾的浓度控制在上述范围内,更有利于得到纯度更高,回收率更高的高锰酸钾和碳酸锂。

[0032] 优选地,所述氧化浸出的温度为100~150℃,例如可以是100℃、106℃、112℃、117℃、123℃、128℃、134℃、139℃、145℃或150℃等,但不限于所列举的数值,该范围内其他未列举的数值同样适用。

[0033] 优选地,所述氧化浸出中的氧分压为0.1~0.4MPa,例如可以是0.1MPa、0.13MPa、0.15MPa、0.17MPa、0.19MPa、0.22MPa、0.24MPa、0.26MPa、0.28MPa、0.3MPa、0.32MPa、0.35MPa或0.4MPa等,但不限于所列举的数值,该范围内其他未列举的数值同样适用。

[0034] 本发明进一步优选将氧分压控制在上述范围,显著提高了高锰酸钾和碳酸锂的回收率和纯度。

[0035] 优选地,所述氧化浸出的时间为60~120min,例如可以是60min、65min、75min、80min、85min、95min、100min、105min、110min或120min等,但不限于所列举的数值,该范围内其他未列举的数值同样适用。

[0036] 优选地,所述降温的终点温度为30~40℃,例如可以是30℃、32℃、33℃、34℃、35℃、36℃、37℃、38℃、39℃或40℃等,但不限于所列举的数值,该范围内其他未列举的数值同样适用。

[0037] 优选地,步骤(3)中所述通入二氧化碳的量按照二氧化碳与分离液中锂离子的摩尔比1:1~3控制,例如可以是1:1、1:1.2、1:1.5、1:1.8、1:2、1:2.2、1:2.5、1:2.8或1:3等,但不限于所列举的数值,该范围内其他未列举的数值同样适用。

[0038] 优选地,所述碳酸钾中碳酸根与分离液中锂离子的摩尔比为1:1~3,例如可以是1:1、1:1.2、1:1.5、1:1.8、1:2、1:2.2、1:2.5、1:2.8或1:3等,但不限于所列举的数值,该范围内其他未列举的数值同样适用。

[0039] 优选地,步骤(3)中所述固液分离得到的滤液经补加氢氧化钾后循环至步骤(2)中进行氧化浸出。

[0040] 优选地,所述清洁回收方法包括如下步骤:

[0041] (1) 混合锰酸锂废旧电池正极材料和浓度为0.05~1mol/L的碱性溶液,进行搅拌,分离铝箔;

[0042] 然后于80~120℃干燥2~4h,干燥后的物料经球磨后过筛,得到粒径15μm以下的球磨后的物料;

[0043] 混合球磨后的物料和有机溶剂,进行超声处理1~4h,分离粘结剂;

[0044] 将分离粘结剂后的物料置于250~350℃焙烧3~5h分离碳,得到含锰和锂的混合物料;

[0045] (2) 所述混合物料经浓度为10~20wt%的氢氧化钾溶液进行氧分压为0.1~0.4MPa的氧化浸出,氧化浸出的温度为100~150℃,时间为60~120min,得到混合浆料;所述混合浆料经降温至30~40℃和固液分离,得到高锰酸钾晶体和分离液;

[0046] (3) 向所述分离液中通入二氧化碳或混合分离液和碳酸钾,固液分离,得到碳酸锂,滤液经补加氢氧化钾后循环至步骤(2)中进行氧化浸出。

[0047] 本发明对上述工艺中的固液分离没有特殊限制,可采用本领域技术人员熟知的任何可用于固液分离的装置和方式,也可根据实际工艺进行调整,例如可以是过滤、离心或沉降分离等,也可以是不同方式的结合。

[0048] 本发明对上述工艺中的干燥也没有特殊限制,可采用本领域技术人员熟知的任何可用于干燥的装置和方式,也可根据实际工艺进行调整,例如可以是风干、真空干燥、烘干或冷冻干燥等方式,也可以是不同方式的结合。

[0049] 本发明对上述工艺中的球磨也没有特殊限制,可采用本领域技术人员熟知的任何可用于球磨的装置和方式,也可根据实际工艺进行调整,例如可以是行星球磨等,也可以是不同方式的结合。

[0050] 与现有技术相比,本发明至少具有以下有益效果:

[0051] (1) 本发明提供的锰酸锂废旧电池正极材料的清洁回收方法在回收正极材料的过程中不产生污染物,操作简单;

[0052] (2) 本发明提供的锰酸锂废旧电池正极材料的清洁回收方法回收的碳酸锂纯度高且回收率高,其中优选条件下碳酸锂的纯度在99.91wt%以上,锂的回收率在98.2wt%以上;

[0053] (3) 本发明提供的锰酸锂废旧电池正极材料的清洁回收方法回收的高锰酸钾纯度高且回收率高,其中高锰酸钾的纯度为99.1wt%,得到的高锰酸钾的浓度高达18wt%以上。

附图说明

[0054] 图1是本发明实施例1提供的锰酸锂废旧电池正极材料的清洁回收方法的流程示意图。

具体实施方式

[0055] 下面结合附图并通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。

[0056] 下面对本发明进一步详细说明。但下述的实例仅仅是本发明的简易例子,并不代表或限制本发明的权利保护范围,本发明的保护范围以权利要求书为准。

[0057] 实施例1

[0058] 本实施例提供一种锰酸锂废旧电池正极材料的清洁回收方法,如图1所示,所述清洁回收方法包括如下步骤:

[0059] (1) 混合锰酸锂废旧电池正极材料和浓度为1mol/L的氢氧化钠溶液,进行200r/min搅拌,分离铝箔,将分离铝箔后的物料进行过滤和洗涤;

[0060] 然后于100℃干燥3h,干燥后的物料经球磨后过筛,得到粒径15μm以下的球磨后的物料;

[0061] 混合球磨后的物料和N-甲基吡咯烷酮,进行超声处理(功率100W)4h,分离粘结剂;

[0062] 将分离粘结剂后的物料置于300℃焙烧4h分离碳,得到含锰和锂的混合物料;

[0063] (2) 所述混合物料经浓度为10wt%的氢氧化钾溶液进行氧分压为0.1MPa的氧化浸出,氧化浸出的温度为100℃,时间为60min,得到混合浆料;所述混合浆料经降温至30℃和过滤,得到高锰酸钾晶体和分离液;

[0064] (3) 按照CO₂与分离液中Li⁺摩尔比1:1的比例向所述分离液中通入二氧化碳进行沉锂,过滤和洗涤,得到碳酸锂,滤液经补加氢氧化钾后循环至步骤(2)中进行氧化浸出,KOH的补加量与结晶析出的KMnO₄的量相当。

[0065] 实施例2

[0066] 本实施例提供一种锰酸锂废旧电池正极材料的清洁回收方法,所述清洁回收方法包括如下步骤:

[0067] (1) 混合锰酸锂废旧电池正极材料和浓度为0.1mol/L的氢氧化钾溶液,进行400r/min搅拌,分离铝箔,将分离铝箔后的物料进行过滤和洗涤;

[0068] 然后于100℃干燥3h,干燥后的物料经球磨后过筛,得到粒径15μm以下的球磨后的物料;

[0069] 混合球磨后的物料和二甲基甲酰胺,进行超声处理(功率50W)2h,分离粘结剂;

[0070] 将分离粘结剂后的物料置于250℃焙烧5h分离碳,得到含锰和锂的混合物料;

[0071] (2) 所述混合物料经浓度为20wt%的氢氧化钾溶液进行氧分压为0.5MPa的氧化浸出,氧化浸出的温度为150℃,时间为120min,得到混合浆料;所述混合浆料经降温至40℃和过滤,得到高锰酸钾晶体和分离液;

[0072] (3) 按照CO₂与分离液中Li⁺摩尔比1.8:1的比例向所述分离液中通入二氧化碳进行沉锂,过滤和洗涤,得到碳酸锂,滤液经补加氢氧化钾后循环至步骤(2)中进行氧化浸出,KOH的补加量与结晶析出的KMnO₄的量相当。

[0073] 实施例3

[0074] 本实施例提供一种锰酸锂废旧电池正极材料的清洁回收方法,所述清洁回收方法包括如下步骤:

[0075] (1) 混合锰酸锂废旧电池正极材料和浓度为0.2mol/L的氢氧化钠溶液,进行300r/min搅拌,分离铝箔,将分离铝箔后的物料进行过滤和洗涤;

[0076] 然后于100℃干燥3h,干燥后的物料经球磨后过筛,得到粒径15μm以下的球磨后的物料;

[0077] 混合球磨后的物料和二甲基甲酰胺,进行超声处理(功率150W)3h,分离粘结剂;

[0078] 将分离粘结剂后的物料置于350℃焙烧2h分离碳,得到含锰和锂的混合物料;

[0079] (2) 所述混合物料经浓度为15wt%的氢氧化钾溶液进行氧分压为0.3MPa的氧化浸出,氧化浸出的温度为120℃,时间为90min,得到混合浆料;所述混合浆料经降温至35℃和过滤,得到高锰酸钾晶体和分离液;

[0080] (3) 按照CO₂与分离液中Li⁺摩尔比1.7:1的比例向所述分离液中通入二氧化碳进行沉锂,过滤和洗涤,得到碳酸锂,滤液经补加氢氧化钾后循环至步骤(2)中进行氧化浸出,KOH的补加量与结晶析出的KMnO₄的量相当。

[0081] 实施例4

[0082] 本实施例提供一种锰酸锂废旧电池正极材料的清洁回收方法,所述清洁回收方法

包括如下步骤:

[0083] (1) 混合锰酸锂废旧电池正极材料和浓度为0.8mol/L的氢氧化钠溶液,进行240r/min搅拌,分离铝箔,将分离铝箔后的物料进行过滤和洗涤;

[0084] 然后于100℃干燥3h,干燥后的物料经球磨后过筛,得到粒径15μm以下的球磨后的物料;

[0085] 混合球磨后的物料和丙酮,进行超声处理(功率80W)5h,分离粘结剂;

[0086] 将分离粘结剂后的物料置于280℃焙烧4h分离碳,得到含锰和锂的混合物料;

[0087] (2) 所述混合物料经浓度为10wt%的氢氧化钾溶液进行氧分压为0.2MPa的氧化浸出,氧化浸出的温度为130℃,时间为110min,得到混合浆料;所述混合浆料经降温至32℃和过滤,得到高锰酸钾晶体和分离液;

[0088] (3) 按照CO₂与分离液中Li⁺摩尔比2.5:1的比例向所述分离液中通入二氧化碳进行沉锂,过滤和洗涤,得到碳酸锂,滤液经补加氢氧化钾后循环至步骤(2)中进行氧化浸出,KOH的补加量与结晶析出的KMnO₄的量相当。

[0089] 实施例5

[0090] 本实施例提供一种锰酸锂废旧电池正极材料的清洁回收方法,所述清洁回收方法包括如下步骤:

[0091] (1) 混合锰酸锂废旧电池正极材料和浓度为0.9mol/L的氢氧化钾溶液,进行360r/min搅拌,分离铝箔,将分离铝箔后的物料进行过滤和洗涤;

[0092] 然后于100℃干燥3h,干燥后的物料经球磨后过筛,得到粒径15μm以下的球磨后的物料;

[0093] 混合球磨后的物料和二甲基甲酰胺,进行超声处理(功率120W)2h,分离粘结剂;

[0094] 将分离粘结剂后的物料置于320℃焙烧3.5h分离碳,得到含锰和锂的混合物料;

[0095] (2) 所述混合物料经浓度为10wt%的氢氧化钾溶液进行氧分压为0.4MPa的氧化浸出,氧化浸出的温度为140℃,时间为80min,得到混合浆料;所述混合浆料经降温至38℃和过滤,得到高锰酸钾晶体和分离液;

[0096] (3) 按照CO₂与分离液中Li⁺摩尔比1.5:1的比例向所述分离液中通入二氧化碳进行沉锂,过滤和洗涤,得到碳酸锂,滤液经补加氢氧化钾后循环至步骤(2)中进行氧化浸出,KOH的补加量与结晶析出的KMnO₄的量相当。

[0097] 实施例6

[0098] 本实施例提供一种锰酸锂废旧电池正极材料的清洁回收方法,所述清洁回收方法包括如下步骤:

[0099] (1) 混合锰酸锂废旧电池正极材料和浓度为0.1mol/L的氢氧化钠溶液,进行330r/min搅拌,分离铝箔,将分离铝箔后的物料进行过滤和洗涤;

[0100] 然后于100℃干燥3h,干燥后的物料经球磨后过筛,得到粒径15μm以下的球磨后的物料;

[0101] 混合球磨后的物料和二甲基甲酰胺,进行超声处理(功率140W)1.5h,分离粘结剂;

[0102] 将分离粘结剂后的物料置于320℃焙烧4h分离碳,得到含锰和锂的混合物料;

[0103] (2) 所述混合物料经浓度为17wt%的氢氧化钾溶液进行氧分压为0.35MPa的氧化浸出,氧化浸出的温度为150℃,时间为110min,得到混合浆料;所述混合浆料经降温至36℃

和过滤,得到高锰酸钾晶体和分离液;

[0104] (3) 按照 CO_2 与分离液中 Li^+ 摩尔比2:1的比例向所述分离液中通入二氧化碳进行沉锂,过滤和洗涤,得到碳酸锂,滤液经补加氢氧化钾后循环至步骤(2)中进行氧化浸出,KOH的补加量与结晶析出的 KMnO_4 的量相当。

[0105] 实施例7

[0106] 本实施例提供一种锰酸锂废旧电池正极材料的清洁回收方法,所述清洁回收方法包括如下步骤:

[0107] (1) 混合锰酸锂废旧电池正极材料和浓度为0.7mol/L的氢氧化钠溶液,进行340r/min搅拌,分离铝箔,将分离铝箔后的物料进行过滤和洗涤;

[0108] 然后于100℃干燥3h,干燥后的物料经球磨后过筛,得到粒径15 μm 以下的球磨后的物料;

[0109] 混合球磨后的物料和二甲基甲酰胺,进行超声处理(功率100W)1h,分离粘结剂;

[0110] 将分离粘结剂后的物料置于300℃焙烧4h分离碳,得到含锰和锂的混合物料;

[0111] (2) 所述混合物料经浓度为17wt%的氢氧化钾溶液进行氧分压为0.4MPa的氧化浸出,氧化浸出的温度为120℃,时间为100min,得到混合浆料;所述混合浆料经降温至31℃和过滤,得到高锰酸钾晶体和分离液;

[0112] (3) 按照 CO_2 与分离液中 Li^+ 摩尔比3:1的比例向所述分离液中通入二氧化碳进行沉锂,过滤和洗涤,得到碳酸锂,滤液经补加氢氧化钾后循环至步骤(2)中进行氧化浸出,KOH的补加量与结晶析出的 KMnO_4 的量相当。

[0113] 实施例8

[0114] 本实施例提供一种锰酸锂废旧电池正极材料的清洁回收方法,所述清洁回收方法除步骤(2)中氢氧化钾溶液的浓度为25wt%外,其余均与实施例1相同。

[0115] 实施例9

[0116] 本实施例提供一种锰酸锂废旧电池正极材料的清洁回收方法,所述清洁回收方法除步骤(2)中氢氧化钾溶液的浓度为5wt%外,其余均与实施例1相同。

[0117] 实施例10

[0118] 本实施例提供一种锰酸锂废旧电池正极材料的清洁回收方法,所述清洁回收方法除步骤(2)中氧化浸出的氧气分压为0.02MPa外,其余均与实施例1相同。

[0119] 实施例11

[0120] 本实施例提供一种锰酸锂废旧电池正极材料的清洁回收方法,所述清洁回收方法除步骤(2)中氧化浸出的氧气分压为0.6MPa外,其余均与实施例1相同。

[0121] 对比例1

[0122] 本对比例提供一种锰酸锂废旧电池正极材料的清洁回收方法,所述清洁回收方法除步骤(1)中不进行有机溶剂浸泡外,其余均与实施例1相同。

[0123] 对比例2

[0124] 本对比例提供一种锰酸锂废旧电池正极材料的清洁回收方法,所述清洁回收方法除步骤(1)中不进行焙烧分离碳外,其余均与实施例1相同。

[0125] 测试方法,采用ICP方法测试碳酸锂的纯度、高锰酸钾的纯度及溶液中的浓度,通过产品碳酸锂中Li的质量除以正极材料中Li的质量的方法计算锂的回收率。

[0126] 以上实施例和对比例的测试结果如表1所示。

[0127] 表1

[0128]

	碳酸锂纯度/%	高锰酸钾纯度/%	高锰酸钾浓度/wt%	锂回收率/%
实施例1	99.92%	99.2%	18%	98.2%
实施例2	99.93%	99.3%	19%	98.3%
实施例3	99.91%	99.3%	18.9%	99.3%
实施例4	99.94%	99.2%	20%	99%
实施例5	99.95%	99.1%	22%	98.7%
实施例6	99.93%	99.5%	21.5%	98.9%
实施例7	99.95%	99.3%	19.6%	99.2%
实施例8	99.82%	99.2%	21%	98.8%
实施例9	99.95%	99.2%	33%	73%
实施例10	99.93%	99.1%	20%	65%
实施例11	99.92%	99.1%	19.6%	99.8%
对比例1	99.5%	98.6%	20.3%	85%
对比例2	98.5%	97.5%	20%	90%

[0129] 从表1可以看出如下几点：

[0130] (1) 综合实施例1~7可以看出，本发明提供的锰酸锂废旧电池正极材料的清洁回收方法在回收过程中不产生污染物，清洁方便，而且碳酸锂的纯度和回收率高，其中碳酸锂的纯度在99.91wt%以上，锂的回收率在98.2wt%以上，而且能够得到高锰酸钾产品，其中高锰酸钾的纯度为99.1wt%，得到的高锰酸钾的浓度高达18wt%以上；

[0131] (2) 综合实施例1和实施例8~9可以看出，实施例1中氢氧化钾的浓度为10wt%，相较于实施例8~9中氢氧化钾的浓度分别为25wt%和5wt%而言，实施例1中碳酸锂的纯度高达99.92wt%且同时能够达到98.2wt%的锂回收率，而实施例8中碳酸锂的纯度有所下降且高锰酸钾在KOH溶液中的溶解度会降低，实施例9中锂的回收率下降至73%，由此表明，本发明通过优选合适的氢氧化钾浓度能够更好地保障产品的纯度、浓度和回收率；

[0132] (3) 综合实施例1和实施例10~11可以看出，氧气分压对于锂的回收率影响较大，本发明通过将氧气分压控制在特定范围内，能够同时保障锂回收率并平衡氧气消耗量；

[0133] (4) 综合实施例1和对比例1~2可以看出，尽管是采用氢氧化钾进行浸出，但对比例1~2中分别不进行有机溶剂浸泡和焙烧分离碳而言，对比例1~2中碳酸锂、高锰酸钾产品纯度降低，Li的回收率降低，由此表明，本发明通过严格控制清洁回收的步骤流程，为后续氢氧化钾浸出提供良好的环境，提高了产品的纯度和回收率。

[0134] 本发明通过上述实施例来说明本发明的详细结构特征，但本发明并不局限于上述详细结构特征，即不意味着本发明必须依赖上述详细结构特征才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了，对本发明的任何改进，对本发明所选用部件的等效替换以及辅助部件的增加、具体方式的选择等，均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

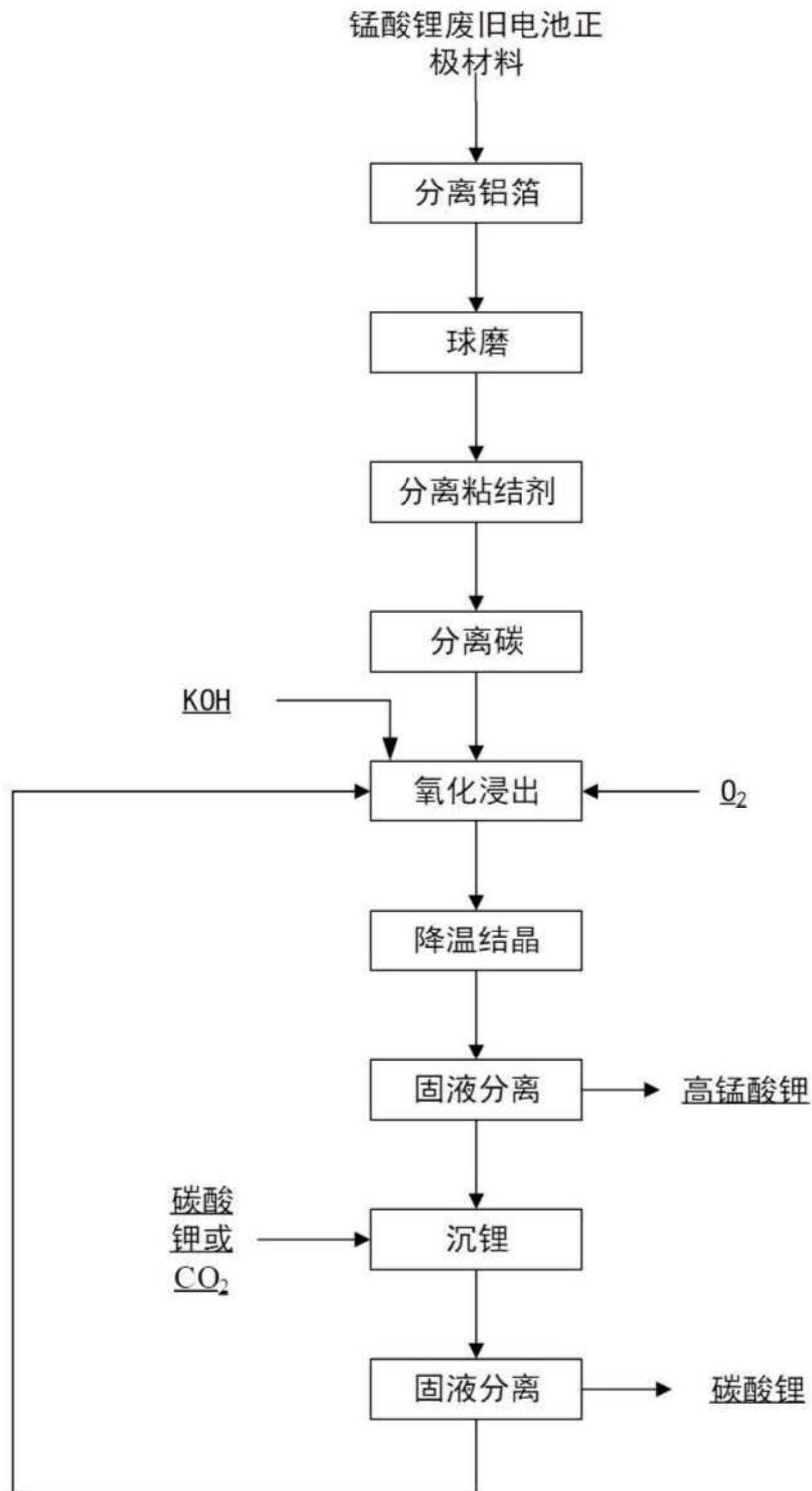


图1