

钛酸锂废料回收制备电池级碳酸锂的工艺研究^①

刘雯雯, 文小强, 郭春平, 周有池, 陈燕飞, 张帆, 肖颖奕

(赣州有色冶金研究所, 江西 赣州 341000)

摘要: 采用硫酸体系对钛酸锂废料选择性提锂、浸出液除杂沉 Li_2CO_3 、浸出渣通过固相烧结法制备 TiO_2 。研究了硫酸浓度、液固比、反应时间等对锂浸出率的影响, 锂离子浓度、碳酸钠添加量、反应温度等对 Li_2CO_3 产品质量的影响。结果表明, 最佳酸浸工艺为: 硫酸浓度 1.5 mol/L、液固比 3:1、95 °C 下反应 2 h, 此时锂浸出率为 96.80%; 最佳沉锂工艺为: 在净化液 Li^+ 浓度 27 g/L、碳酸钠添加量为理论值的 1.10 倍、沉锂温度 95 °C、反应时间 40 min, 此条件下得到的碳酸锂产品主含量大于 99.65%, 达到行业电池级碳酸锂要求。本工艺锂浸出率高, 无废液产生, 工艺流程短, 操作简单, 成本较低, 可为钛酸锂废料的综合回收提供借鉴。

关键词: 废旧锂电池; 综合回收; 钛酸锂; 锂; 电池级; 碳酸锂

中图分类号: TF111

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2020.04.024

文章编号: 0253-6099(2020)04-0095-04

Preparation of Battery-Grade Lithium Carbonate by Recycling Lithium Titanate Waste

LIU Wen-wen, WEN Xiao-qiang, GUO Chun-ping, ZHOU You-chi, CHEN Yan-fei, ZHANG Fan, XIAO Ying-yi
(Ganzhou Institute of Nonferrous Metallurgy, Ganzhou 341000, Jiangxi, China)

Abstract: A sulfuric acid system was adopted to selectively extract lithium from lithium titanate waste, and Li_2CO_3 was precipitated from leachate after purification. The obtained leaching residue was used to prepare TiO_2 with a solid-phase sintering method. The effects of sulfuric acid concentration, liquid-solid ratio and reaction time on the leaching rate of lithium, and the effects of the lithium ion concentration, dosage of sodium carbonate and reaction temperature on the quality of Li_2CO_3 products were all studied. The acid leaching process was performed optimally with the sulfuric acid concentration of 1.5 mol/L, a liquid-to-solid ratio of 3:1. After a 2 h-reaction at 95 °C, the lithium leaching rate reached 96.80%; and then the following lithium precipitation process was performed optimally at 95 °C for 40 min in the purification solution with Li^+ concentration of 27 g/L, with the dosage of sodium carbonate at an amount of 1.10 times the theoretical value, leading to the obtained lithium carbonate product with the main content more than 99.65%, up to the requirement for battery-grade lithium carbonate. It is shown that this technique, being short in processing flowsheet, simple in operation and low in cost, can bring in high lithium leaching rate without generating waste liquid. It is concluded that this research can be of reference to the comprehensive recovery of lithium titanate waste.

Key words: spent lithium batteries; comprehensive recycling; lithium titanate; lithium; battery grade; lithium carbonate

2010年新能源汽车开始兴起,直到2014年电动汽车行业迎来井喷式发展^[1]。锂电池被广泛应用于电动车行业^[2-3],目前电动汽车用锂电池的平均使用寿命只有3~5年^[4],随着新能源汽车产销量猛增,动力电池退役高峰亦随之而来。废旧锂电池电解液中含有的氟化物被人体吸收后可能致癌^[5-6]。废旧锂电池

在高温下分解可能引发爆炸,并且对环境产生极大危害。从环保角度出发,回收废弃锂离子电池中的贵重金属,消除有害物质十分有必要。目前回收废旧锂离子电池的研究主要集中在磷酸铁锂、镍钴锰三元材料、钴酸锂等锂离子电池正极材料,对回收钛酸锂电池的研究还鲜见报道^[7-13]。本文以钛酸锂废料为原料,对

① 收稿日期: 2020-02-16

基金项目: 江西省重点研发计划项目(20192BBE50022); 赣州市科技计划项目(赣市科发[2018]50号); 江钨集团公司项目(JXTC-19A-05)

作者简介: 刘雯雯(1989-),女,江西赣州人,工程师,硕士,主要研究方向为新能源、二次资源回收利用。

有价金属锂和钛分离回收,制备高附加值的碳酸锂和二氧化钛产品,工艺流程简单,回收率高。

1 实验

1.1 实验原料及试剂

实验原料为购买的某公司回收的钛酸锂废料。其具体成分见表1。

表1 钛酸锂废料成分(质量分数)/%

Li	Ti	Ni	Mn	C
4.60	44.56	0.22	0.56	1.6

实验所用试剂包括硫酸、氢氧化钠、碳酸钠、氢氧化钙、磷酸三钠等,均为分析纯试剂。

1.2 实验仪器及方法

实验仪器:LEAD-1型蠕动泵、HH-S型水浴加热锅、JJ型精密电动搅拌器、DZ-1BCII型真空干燥箱、ES-6KCC型电子天平等。

实验方法:采用硫酸体系综合回收钛酸锂废料中的有价金属锂和钛,钛酸锂废料经过预处理后采用稀硫酸进行酸浸提锂,浸出液经除杂后得到净化液,再用精制 Na_2CO_3 溶液沉 Li_2CO_3 ,浸出渣通过固相烧结法制备 TiO_2 ,沉锂尾液用精制的 Na_3PO_4 溶液收集剩余金属锂得到 Li_3PO_4 副产物。实验流程见图1。

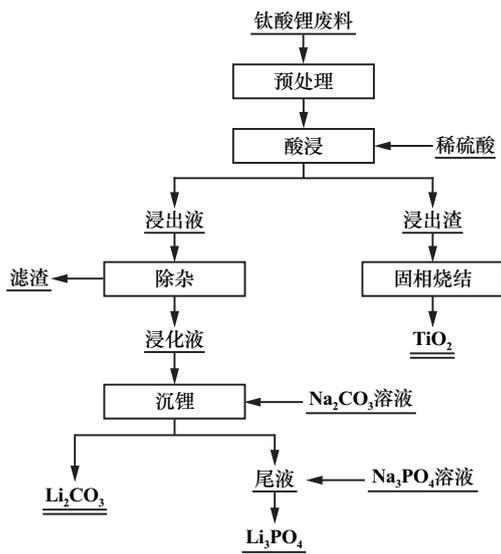


图1 实验流程

2 实验结果与讨论

2.1 酸浸过程

2.1.1 硫酸浓度对锂浸出率的影响

取100 g原料进行酸浸实验,控制反应温度 $95\text{ }^\circ\text{C}$ 、

反应时间2 h、液固比3:1,硫酸浓度对钛酸锂中锂浸出率的影响如图2所示。

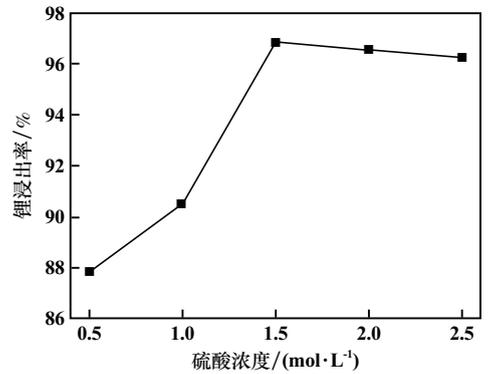


图2 硫酸浓度对锂浸出率的影响

从图2看出,锂浸出率随着硫酸浓度增加先升高后降低,当硫酸浓度为 1.5 mol/L 时,锂浸出率达到最高 96.80% 。有研究表明,酸浸过程中的硫酸浓度不仅影响化学反应速率,还影响反应扩散速率。硫酸浓度过低时,溶液中的溶解钛会发生水解反应从而形成胶状二氧化钛;硫酸浓度过高时,则会出现因酸黏度过大而降低浸出效率的现象^[14]。因为锂主要在滤液中收集,并考虑后续工序及成本,硫酸浓度选取 1.5 mol/L 为宜。

2.1.2 液固比对锂浸出率的影响

硫酸浓度 1.5 mol/L ,其他条件不变,液固比对钛酸锂中锂浸出率的影响如图3所示。

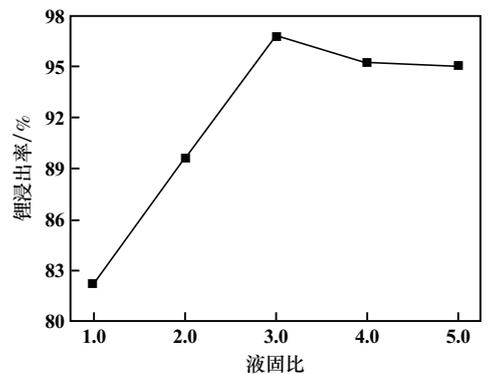


图3 液固比对锂浸出率的影响

由图3可知,锂浸出率随着液固比升高先增大后减小。这是因为液固比较小时,不能完全溶解反应物,固相和液相接触不充分,转化反应不彻底,导致锂浸出率较低;同时,液固比较小时,浸出的锂易被浸出渣带走,导致浸出液中锂含量减少,从而降低锂浸出率。当液固比为3:1时,锂浸出率达到最高 96.51% 。继续加大液固比,锂浸出率略有降低,同时考虑到洗水的因素,选取液固比为3:1。

2.1.3 反应时间对锂浸出率的影响

液固比 3:1, 其他条件不变, 反应时间对钛酸锂中锂浸出率的影响如图 4 所示。

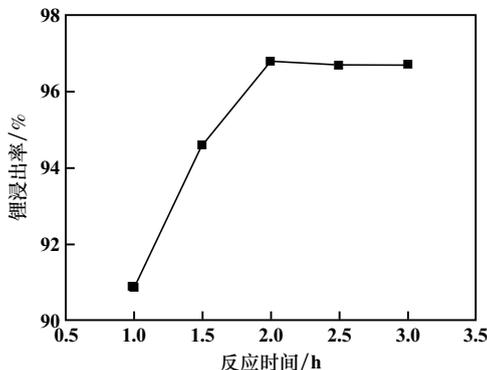


图 4 反应时间对锂浸出率的影响

从图 4 看出, 锂浸出率随着反应时间延长而逐渐提高。反应时间小于 2 h 时, 浸出率随反应时间延长而增加; 反应时间大于 2 h 后, 锂浸出率增速放缓, 酸浸反应达到平衡。考虑到后续工序和成本因素, 选取反应时间为 2 h。

2.2 除杂过程

沉锂前, 先对浸出液调碱, 除去其他金属杂质, 浸出渣水洗后烘干, 采用固相烧结法可制得二氧化钛产品。具体工艺方法, 本文暂不做分析讨论。

2.3 沉锂过程

2.3.1 锂离子浓度对碳酸锂产品的影响

量取 500 mL 不同锂离子浓度的二次净化液, 并分别加入到浓度为 300 g/L 的精制碳酸钠溶液中搅拌反应 40 min, 反应温度 95 °C, 考察锂离子浓度对 Li_2CO_3 产品收率及纯度的影响, 结果见图 5。

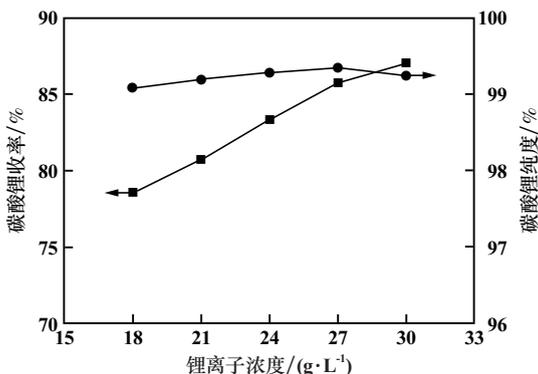


图 5 锂离子浓度对碳酸锂产品收率及纯度的影响

由图 5 可知, Li_2CO_3 收率随着锂离子浓度增加而升高。锂离子浓度小于 27 g/L 时, Li_2CO_3 收率随锂离子浓度增加而快速增大, 但锂离子浓度大于 27 g/L 时, Li_2CO_3 收率增速放缓。这主要是 Li_2CO_3 具有一定

的溶解度, 锂离子浓度较低时, Li_2CO_3 大部分溶解在水中, 溶度积较小, 导致沉锂效果不佳。

Li_2CO_3 纯度随着锂离子浓度增加先升高后降低。这主要是随着溶液中锂离子浓度升高, 溶度积逐渐增加, 促进反应向沉锂方向进行, 当超过一定锂离子浓度范围后, 生成的 Li_2CO_3 产品可能与加入的钠盐形成过饱和溶液, 钠盐附着在沉淀物上, 使得 Li_2CO_3 产品纯度下降。

综合考虑 Li_2CO_3 纯度和收率的效果, 选取锂离子浓度为 27 g/L。此时 Li_2CO_3 收率达到 85.70%, 纯度可达 99.34%。

2.3.2 碳酸钠添加量对碳酸锂产品的影响

以精制 Na_2CO_3 溶液为底液, 对其缓慢加入 Li^+ 浓度为 27 g/L 的二次净化锂液, 并在 95 °C 下反应 40 min, 考察碳酸钠添加量(理论用量的倍数)对 Li_2CO_3 收率及纯度的影响, 结果见图 6。

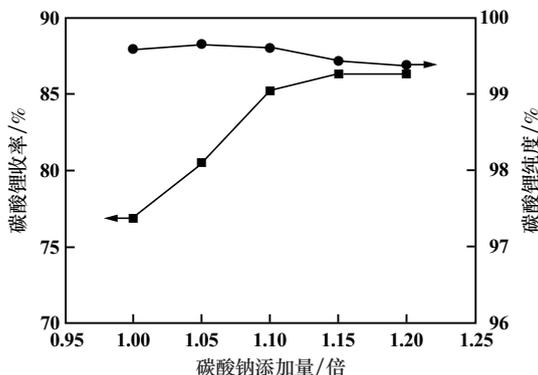


图 6 碳酸钠添加量对碳酸锂产品收率及纯度的影响

由图 6 可知, Li_2CO_3 收率随着 Na_2CO_3 添加量增加而升高, Na_2CO_3 添加量小于 1.10 倍时, Li_2CO_3 收率增幅较快, Na_2CO_3 添加量大于 1.15 倍时, Li_2CO_3 收率增幅趋于平缓。 Li_2CO_3 纯度随着 Na_2CO_3 添加量增加先增大后减小, 当 Na_2CO_3 添加量为理论量的 1.05 ~ 1.10 倍时, Li_2CO_3 纯度超过 99.5%, 继续添加 Na_2CO_3 , Li_2CO_3 纯度略有下降。这主要是由于 Na_2CO_3 添加量较少时, 碳酸根离子不足, 使得溶液中锂离子不能反应完全, 导致 Li_2CO_3 收率偏低。当 Na_2CO_3 添加量高于理论量的 1.10 倍时, 继续添加 Na_2CO_3 , 导致 Na^+ 浓度过高, 钠盐夹杂在析出的 Li_2CO_3 内或吸附于生成的 Li_2CO_3 产品表面上, 导致 Li_2CO_3 产品纯度降低。综合考虑 Li_2CO_3 收率、纯度以及成本, 选择 Na_2CO_3 添加量为理论量的 1.10 倍。

2.3.3 反应温度对碳酸锂产品的影响

溶液 Li^+ 浓度 27 g/L, Na_2CO_3 用量为理论量的 1.10 倍、反应时间 40 min, 反应温度对 Li_2CO_3 产品收

率及纯度的影响如图7所示。

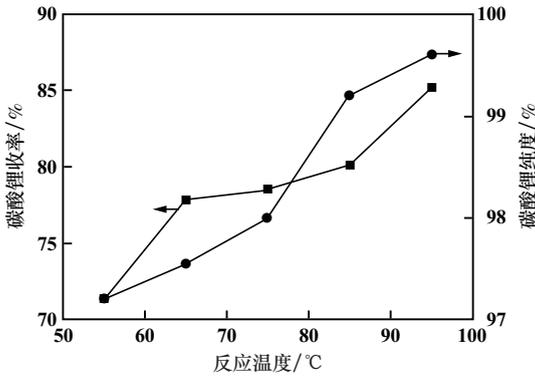


图7 反应温度对碳酸锂产品收率及纯度的影响

从图7看出, Li_2CO_3 纯度和收率均随着反应温度升高而提高。沉锂反应是一个吸热反应, 升高温度有利于促进沉锂反应的进行; 同时 Li_2CO_3 的溶解度具有负的温度系数, 而其他杂质离子的溶解度具有正的温度系数, 易随温度升高而溶于水溶液中, 因此, 高温有助于 Li_2CO_3 纯度和收率的提升。综合考虑 Li_2CO_3 纯度、收率以及成本, 选择反应温度为 $95\text{ }^\circ\text{C}$, 此时 Li_2CO_3 纯度和收率分别达到 99.61% 和 85.23% 。

2.3.4 反应时间对碳酸锂产品的影响

溶液 Li^+ 浓度 27 g/L 、 Na_2CO_3 用量为理论量的 1.10 倍、反应温度 $95\text{ }^\circ\text{C}$, 反应时间对 Li_2CO_3 产品收率及纯度的影响见图8。

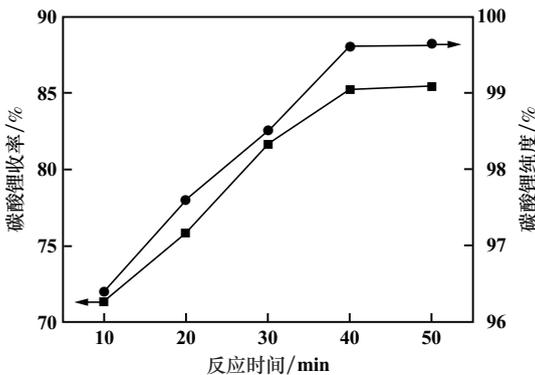


图8 反应时间对碳酸锂产品收率及纯度的影响

从图8看出, Li_2CO_3 纯度和收率均随着反应时间升高而提高。反应时间反应为 40 min 时, Li_2CO_3 纯度和收率较高, 分别达到 99.61% 和 85.23% ; 再增加反应时间, Li_2CO_3 纯度和收率变化不大。综合考虑 Li_2CO_3 纯度和收率, 选择最佳反应时间为 40 min 。

2.4 优化实验及产品质量

根据上述实验, 确定了优化条件参数, 即采用浓度 1.5 mol/L 、液固比 $3:1$ 的硫酸溶液在 $95\text{ }^\circ\text{C}$ 下酸浸钛酸锂废料 2 h , 得到酸浸液, 再经过调碱除杂得到净化液;

在净化液 Li^+ 浓度 27 g/L 、碳酸钠添加量为理论值的 1.10 倍、沉锂温度 $95\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间 40 min 的条件下沉锂, 获得碳酸锂产品。检测其 Li_2CO_3 主含量和各杂质含量, 并与行业电池级碳酸锂标准对比, 结果列于表2。

表2 碳酸锂产品质量对比(质量分数)/%

项目	主含量	Ca	Mg	Fe	Na	SO_4^{2-}	Cl^-
电池级产品	99.50	0.005	0.008	0.001	0.025	0.08	0.003
本文产品	99.68	0.003 0	0.000 4	0.000 3	0.003	0.006	0.001
	99.65	0.001 8	0.000 2	0.000 5	0.005	0.003	0.002

由表2可知, 本工艺制备的碳酸锂产品, 其主含量大于 99.65% , 高于行业电池级碳酸锂的要求, 同时各杂质元素指标均符合要求。

3 结 论

1) 采用硫酸体系对钛酸锂废料选择性提锂, 优化的酸浸工艺为: 硫酸浓度 1.5 mol/L 、液固比 $3:1$ 、 $95\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 2 h , 此时锂浸出率为 96.80% 。

2) 优化的沉锂工艺为: 在净化液 Li^+ 浓度 27 g/L 、碳酸钠添加量为理论值的 1.10 倍、沉锂温度 $95\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间 40 min , 此条件下得到的碳酸锂产品主含量大于 99.65% , 达到行业电池级碳酸锂要求。

3) 本工艺钛酸锂废料中锂浸出率高, 工艺中无废液产生, 工艺流程短, 操作简单, 成本较低, 可为钛酸锂废料的综合回收提供借鉴。

参考文献:

- [1] 邹海林, 金翼, 王绥军, 等. 改性钛酸锂的储锂和储钠性能[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(10): 1401-1408.
- [2] 陈永珍, 黎华玲, 宋文吉, 等. 废旧磷酸铁锂电池回收技术研究进展[J]. 储能科学与技术, 2019, 8(2): 237-247.
- [3] 安洪涛. 全球锂离子电池正极材料产业发展分析[J]. 矿冶工程, 2015, 35(6): 149-151.
- [4] 乔延超, 陈若葵, 唐红辉, 等. 磷酸铁锂废料中磷、铁、锂的综合回收[J]. 矿冶工程, 2018, 38(3): 118-122.
- [5] Chagnes A, Pospiech B. A brief review on hydrometallurgical technologies for recycling spent lithium-ion batteries[J]. Journal of chemical Technology and Biotechnology, 2013, 88: 1191-1199.
- [6] 张笑笑, 王鸯鸯, 刘媛, 等. 废旧锂离子电池回收处理技术与资源化再生技术进展[J]. 化工进展, 2016, 35(12): 4026-4032.
- [7] 蔡乐, 王继芬, 高瑞. 废旧三元锂电池正极材料的金属浸出[J]. 环境工程学报, 2018, 12(6): 1833-1841.
- [8] 郝涛, 张英杰, 董鹏, 等. 废旧三元动力锂离子电池正极材料回收的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(8): 2450-2456.
- [9] 杨芳, 吴正斌, 徐亚威, 等. 废旧动力磷酸铁锂电池资源化回收技术研究进展[J]. 有色金属(冶炼部分), 2017(12): 53-56.

(下转第102页)

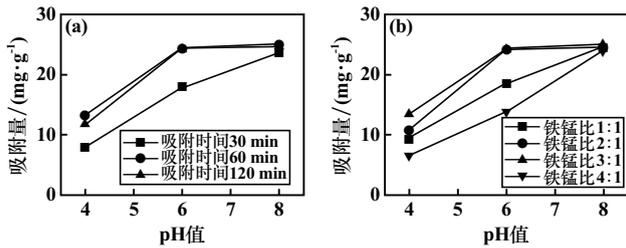


图6 pH值对吸附性能的影响

(a) 铁锰比3:1; (b) 吸附时间60 min

表2 正交试验结果直观分析表

序号	铁锰比	反应时间/min	pH值	吸附量/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
1	2:1	30	4	8.13
2	2:1	60	6	24.28
3	2:1	120	8	24.71
4	3:1	60	4	13.31
5	3:1	120	6	23.42
6	3:1	30	8	24.52
7	4:1	120	4	11.33
8	4:1	30	6	14.05
9	4:1	60	8	24.09
K_1	57.12	46.70	32.77	
K_2	61.25	61.68	61.75	
K_3	49.47	59.46	73.32	
R	11.78	14.98	40.55	

间>铁锰比,得到的最优方案为:铁锰比3:1,吸附时间60 min, pH=8。正交试验得到的最优方案与单因素实验一致,在此实验条件下,核壳结构磁性铁锰复合氧化物对 Pb^{2+} 的吸附量达到最大值 24.99 mg/g 。

3 结 论

1) 利用共沉淀法制备了核壳结构的磁性铁锰复合氧化物(吸附剂),最佳铁锰比为3:1;用此吸附剂去

除废水 Pb^{2+} 时最佳条件为: pH=8, 吸附时间60 min。此时,吸附剂对 Pb^{2+} 的吸附量达到最大值 24.99 mg/g 。

2) 以 Fe_3O_4 为磁芯制备的核壳结构磁性铁锰复合氧化物具有磁性,可通过磁性分离的方法瞬间从废水中沉淀分离出来,为该吸附剂的应用及回收利用提供了方便。

参考文献:

- [1] 郭健,姚云,赵小旭,等. 粮食中重金属铅离子、镉离子的污染现状及对人体的危害[J]. 粮食科技与经济, 2018,43(3):33-35.
- [2] 黄淦. 联用强化混凝与化学沉淀法去除水中重金属离子的研究[D]. 长沙:湖南大学土木工程学院, 2008.
- [3] 徐畅,王红武,王建华. 响应面法优化混凝沉淀法同步去除草甘膦和 Cu^{2+} 的试验研究[J]. 工业用水与废水, 2019,50(2):19-22.
- [4] 曾婧. 离子交换法处理含铬废水的研究[J]. 江西化工, 2019(3):108-110.
- [5] 康雪晶,魏杰. 膜分离法处理重金属废水研究进展[J]. 广东化工, 2016,43(12):143-144.
- [6] 赵艳. 生物法去除水中重金属离子的研究[J]. 化工设计通讯, 2018,44(11):222.
- [7] 易龙生,李晓慢,刘苗,等. 粉煤灰/二氧化锰复合材料对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附性能[J]. 矿冶工程, 2019,39(5):133-136.
- [8] 舒琳. 低品位锰矿及其改性磁性铁锰复合物对砷(III)吸附性能的研究[D]. 南宁:广西大学环境学院, 2016.
- [9] Ren Y, Li N, Feng J, et al. Adsorption of $\text{Pb}(\text{II})$ and $\text{Cu}(\text{II})$ from aqueous solution on magnetic porous ferrosphalite MnFe_2O_4 [J]. J Colloid Interface Sci, 2012,367(1):415-421.
- [10] 张景. 复合 $\text{MnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ 吸附水中重金属及其循环利用的研究[D]. 上海:上海大学材料科学与工程学院, 2016.
- [11] Chao S, Meiping T. Efficient removal of trace arsenite through oxidation and adsorption by magnetic nanoparticles modified with Fe-Mn binary oxide[J]. Water Research, 2013,47(10):3411-3421.

引用本文: 刘海燕,陈宣屹,梁维彦,等. 核壳结构的磁性铁锰复合氧化物对铅离子的吸附特性研究[J]. 矿冶工程, 2020,40(4):99-102.

(上接第98页)

- [10] 赵春龙,孙峙,郑晓洪,等. 碳酸锂的制备及其纯化过程的研究进展[J]. 过程工程学报, 2018,18(1):20-28.
- [11] 叶建,曹余良,张云河,等. 废旧钴酸锂材料的修复再生及其电化学性能研究[J]. 湖北大学学报(自然科学版), 2018,40(3):261-264.
- [12] 李丽,葛静,陈人杰,等. 废旧锂离子电池回收制备钴酸锂的研究进展[J]. 化工进展, 2010,29(4):757-761.

- [13] 邓浩臻,张帆,文小强,等. 稀硫酸优浸工艺分离废旧钛酸锂材料中锂钛的研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2019,47(3):17-21.
- [14] 宋昊,梁斌,吕莉,等. 硫酸溶液中钛水解物晶型的控制[J]. 过程工程学报, 2010,10(1):91-96.

引用本文: 刘雯雯,文小强,郭春平,等. 钛酸锂废料回收制备电池级碳酸锂的工艺研究[J]. 矿冶工程, 2020,40(4):95-98.