



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114717414 A

(43) 申请公布日 2022.07.08

(21) 申请号 202210554739.1

C22B 47/00 (2006.01)

(22) 申请日 2022.05.20

(71) 申请人 宁波互邦新材料有限公司

地址 315204 浙江省宁波市宁波石化经济
技术开发区中浦路211号

(72) 发明人 杨秀建 赵跃东 周东海 陈学田

(74) 专利代理机构 广州博联知识产权代理有限
公司 44663

专利代理师 王洪江

(51) Int. Cl.

C22B 3/04 (2006.01)

C22B 3/44 (2006.01)

C22B 19/20 (2006.01)

C22B 21/00 (2006.01)

C22B 26/12 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种用于电池的硫酸锰的制备方法

(57) 摘要

本发明一种用于电池的硫酸锰的制备方法,包括将三元正极材料经过破碎、粉碎、分选过筛除去90-98%的铝;将分离铝箔后的三元正极粉料转入反应桶内,加入盐酸或硫酸,使其充分溶解浸出;将含有镍钴锰锂离子的溶液泵入反应桶内,调节pH值,过滤后制得较纯的含锰、钴、镍的三元溶液;将三元溶液经过连续萃取提炼,制得含有锰元素的有机萃取相,萃锰有机相经过硫酸反萃制得纯度很高的硫酸锰溶液,将含有微量铜锌的纯化硫酸锰溶液通过加入微量单质金属置换出铜锌,经过滤除去沉淀渣;将较高纯的硫酸锰溶液经过浓缩结晶后分离,脱去母液,制得电池级硫酸锰晶体。本发明很好地结晶电池级硫酸锰,不含钠、钾,而且固废产生量少,制造成本较低。

1. 一种用于电池的硫酸锰的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1)、将收集的三元正极材料经过破碎、粉碎、分选过筛除去90-98%的铝;

S2)、将分离铝箔后的三元正极粉料转入8-15m³反应桶内,加入盐酸或硫酸,使其充分溶解浸出后,过滤制得含有Ni/Co/Mn/Li这几种有价元素,同时有少量的Al/Fe/Cu/Zn和微量Ca/Mg存在于溶液中;

S3)、将含有镍钴锰锂离子的溶液泵入8-15m³反应桶内,用碳酸钠溶液调节pH值,反应温度控制在50-95℃,使其中少量的铝、铁离子沉淀转化成固渣过滤去除,经过滤后制得较纯的含锰、钴、镍的三元溶液;

S4)、将含锰、钴、镍的三元的溶液,经过连续有机萃取剂萃取提炼,制得含有锰元素有机萃取相,分离出钴镍钠钾元素,萃锰有机相经过硫酸反萃制得纯度很高的硫酸锰溶液,该溶液中含有微量的铜、锌待下一步处理;

S5)、将含有微量铜锌的纯化硫酸锰溶液通过加入微量单质金属置换出铜锌,经过滤除去沉淀渣;

S6)、将较高纯的硫酸锰溶液经过浓缩结晶后分离,脱去母液,制得电池级硫酸锰晶体。

2. 根据权利要求1所述的一种用于电池的硫酸锰的制备方法,其特征在于:步骤S2)中,加入的盐酸或硫酸的量为1000-2000kg,浓度为30-80%。

3. 根据权利要求1所述的一种用于电池的硫酸锰的制备方法,其特征在于:步骤S4)中,所述的机萃取剂为P204。

一种用于电池的硫酸锰的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及硫酸锰制备技术领域,尤其是一种用于电池的硫酸锰的制备方法。

背景技术

[0002] 锰的用途非常广泛,硫酸锰作为基础硫酸盐,广泛用于医药、食品、农药、造纸、催化剂、新材料等行业。

[0003] 随着科学技术的不断进步,其用量和应用领域不断扩大,其中新能源技术领域就大量使用硫酸锰盐。

[0004] 由于石油、煤炭等传统能源的日益枯竭,采用新能源技术已经成为人类可持续发展的关键。

[0005] 锂离子电池(包括锰酸锂电池、镍钴锰三元电池)大规模应用于电动工具、新能源汽车、储能电池等等,而合成它们的主要原料之一就是电池级硫酸锰,所以制备高纯电池级硫酸锰是近几年内锰行业研究的热点。

[0006] 生产纯度高的电池级硫酸锰的工艺技术成为了锰行业的难点。

[0007] 目前,大多数采用软锰矿或其他含锰矿品经过粉碎、浸出、净化、过滤等初步除杂,再经过浓缩、结晶深度净化制得高纯电池级硫酸锰。

[0008] 但是其中还是掺杂有K、Na、Ca、Mg及其它重金属离子等,如果直接用于电池会导致电池的性能降低。

[0009] 其中,钙镁离子的去除是整个工艺的核心难点,传统的氟化物去除钙镁,对于沉淀剂氟化物选择不仅难掌握,还容易给体系带入其它杂质。而且氟化物对设备腐蚀严重,使产品含氟高,无法做到优等级产品。

发明内容

[0010] 针对现有技术的不足,本发明提供一种用于电池的硫酸锰的制备方法,本发明利用回收三元电池正极材料,通过粉碎、浸出、净化、萃取分离、再深度净化、浓缩结晶制得电池级硫酸锰产品。

[0011] 本发明的技术方案为:一种用于电池的硫酸锰的制备方法,包括以下步骤:

[0012] S1)、将收集的三元正极材料经过破碎、粉碎、分选过筛除去90-98%的铝;

[0013] S2)、将分离铝箔后的三元正极粉料转入8-15m³反应桶内,加入盐酸或硫酸,使其充分溶解浸出后,过滤制得含有Ni/Co/Mn/Li这几种有价元素,同时有少量的Al/Fe/Cu/Zn和微量Ca/Mg存在于溶液中;

[0014] S3)、将含有镍钴锰锂离子的溶液泵入8-15m³反应桶内,用碳酸钠溶液调节pH值,反应温度控制在50-95℃,使其中少量的铝、铁离子沉淀转化成固渣过滤去除,经过滤后制得较纯的含锰、钴、镍的三元溶液;

[0015] S4)、将含锰、钴、镍的三元的溶液,经过连续有机萃取剂萃取提炼,制得含有锰元素有机萃取相,分离出钴镍钠钾元素,萃锰有机相经过硫酸反萃制得纯度很高的硫酸锰溶

液,该溶液中含有微量的铜、锌待下一步处理;

[0016] S5)、将含有微量铜锌的纯化硫酸锰溶液通过加入微量单质金属置换出铜锌,经过滤除去沉淀渣;

[0017] S6)、将较高纯的硫酸锰溶液经过浓缩结晶后分离,脱去母液,制得电池级硫酸锰晶体。

[0018] 作为优选的,步骤S2)中,加入的盐酸或硫酸的量为1000-2000kg,浓度为30-80%。

[0019] 作为优选的,步骤S4)中,所述的机萃取剂为P204。

[0020] 本发明的有益效果为:

[0021] 1、本发明很好地结晶电池级硫酸锰不含钠钾的工艺,而且固废产生量非常少,制造成本较低;

[0022] 2、本发明用很少的氟化物,对设备要求不高,投资成本少,产品不含有氟离子。

具体实施方式

[0023] 下面对本发明的具体实施方式作进一步说明:

[0024] 实施例1

[0025] 本实施例提供一种用于电池的硫酸锰的制备方法,包括以下步骤:

[0026] S1)、将收集的三元正极材料经过破碎、粉碎、分选过筛除去90-98%的铝;

[0027] S2)、将分离铝箔后的三元正极粉料转入8-15m³反应桶内,加入盐酸,使其充分溶解浸出后,过滤制得含有Ni/Co/Mn/Li这几种有价元素,同时有少量的Al/Fe/Cu/Zn和微量Ca/Mg存在于溶液中;

[0028] S3)、将含有镍钴锰锂离子的溶液泵入8-15m³反应桶内,用碳酸钠溶液调节pH值,反应温度控制在50℃,使其中少量的铝、铁离子沉淀转化成固渣过滤去除,经过滤后制得较纯的含锰、钴、镍的三元溶液;

[0029] S4)、将含锰、钴、镍的三元的溶液,经过连续有机萃取剂P204萃取提炼,制得含有锰元素有机萃取相,分离出钴镍钠钾元素,萃锰有机相经过硫酸反萃制得纯度很高的硫酸锰溶液,该溶液中含有微量的铜、锌待下一步处理;

[0030] S5)、将含有微量铜锌的纯化硫酸锰溶液通过加入微量单质金属置换出铜锌,经过滤除去沉淀渣;

[0031] S6)、将较高纯的硫酸锰溶液经过浓缩结晶后分离,脱去母液,制得电池级硫酸锰晶体。

[0032] 实施例2

[0033] 本实施例提供一种用于电池的硫酸锰的制备方法,包括以下步骤:

[0034] S1)、将收集的三元正极材料经过破碎、粉碎、分选过筛除去90-98%的铝;

[0035] S2)、将分离铝箔后的三元正极粉料转入8-15m³反应桶内,加入硫酸,使其充分溶解浸出后,过滤制得含有Ni/Co/Mn/Li这几种有价元素,同时有少量的Al/Fe/Cu/Zn和微量Ca/Mg存在于溶液中;

[0036] S3)、将含有镍钴锰锂离子的溶液泵入8-15m³反应桶内,用碳酸钠溶液调节pH值,反应温度控制在50℃,使其中少量的铝、铁离子沉淀转化成固渣过滤去除,经过滤后制得较纯的含锰、钴、镍的三元溶液;

[0037] S4)、将含锰、钴、镍的三元的溶液,经过连续有机萃取剂P204萃取提炼,制得含有锰元素有机萃取相,分离出钴镍钠钾元素,萃锰有机相经过硫酸反萃制得纯度很高的硫酸锰溶液,该溶液中含有微量的铜、锌待下一步处理;

[0038] S5)、将含有微量铜锌的纯化硫酸锰溶液通过加入微量单质金属置换出铜锌,经过滤除去沉淀渣;

[0039] S6)、将较高纯的硫酸锰溶液经过浓缩结晶后分离,脱去母液,制得电池级硫酸锰晶体。

[0040] 实施例3

[0041] 本实施例提供一种用于电池的硫酸锰的制备方法,包括以下步骤:

[0042] S1)、将收集的三元正极材料经过破碎、粉碎、分选过筛除去90-98%的铝;

[0043] S2)、将分离铝箔后的三元正极粉料转入8-15m³反应桶内,加入硫酸,使其充分溶解浸出后,过滤制得含有Ni/Co/Mn/Li这几种有价元素,同时有少量的Al/Fe/Cu/Zn和微量Ca/Mg存在于溶液中;

[0044] S3)、将含有镍钴锰锂离子的溶液泵入8-15m³反应桶内,用碳酸钠溶液调节pH值,反应温度控制在60℃,使其中少量的铝、铁离子沉淀转化成固渣过滤去除,经过滤后制得较纯的含锰、钴、镍的三元溶液;

[0045] S4)、将含锰、钴、镍的三元的溶液,经过连续有机萃取剂P204萃取提炼,制得含有锰元素有机萃取相,分离出钴镍钠钾元素,萃锰有机相经过硫酸反萃制得纯度很高的硫酸锰溶液,该溶液中含有微量的铜、锌待下一步处理;

[0046] S5)、将含有微量铜锌的纯化硫酸锰溶液通过加入微量单质金属置换出铜锌,经过滤除去沉淀渣;

[0047] S6)、将较高纯的硫酸锰溶液经过浓缩结晶后分离,脱去母液,制得电池级硫酸锰晶体。

[0048] 实施例4

[0049] 本实施例提供一种用于电池的硫酸锰的制备方法,包括以下步骤:

[0050] S1)、将收集的三元正极材料经过破碎、粉碎、分选过筛除去90-98%的铝;

[0051] S2)、将分离铝箔后的三元正极粉料转入8-15m³反应桶内,加入硫酸,使其充分溶解浸出后,过滤制得含有Ni/Co/Mn/Li这几种有价元素,同时有少量的Al/Fe/Cu/Zn和微量Ca/Mg存在于溶液中;

[0052] S3)、将含有镍钴锰锂离子的溶液泵入8-15m³反应桶内,用碳酸钠溶液调节pH值,反应温度控制在65℃,使其中少量的铝、铁离子沉淀转化成固渣过滤去除,经过滤后制得较纯的含锰、钴、镍的三元溶液;

[0053] S4)、将含锰、钴、镍的三元的溶液,经过连续有机萃取剂P204萃取提炼,制得含有锰元素有机萃取相,分离出钴镍钠钾元素,萃锰有机相经过硫酸反萃制得纯度很高的硫酸锰溶液,该溶液中含有微量的铜、锌待下一步处理;

[0054] S5)、将含有微量铜锌的纯化硫酸锰溶液通过加入微量单质金属置换出铜锌,经过滤除去沉淀渣;

[0055] S6)、将较高纯的硫酸锰溶液经过浓缩结晶后分离,脱去母液,制得电池级硫酸锰晶体。

[0056] 实施例5

[0057] 本实施例提供一种用于电池的硫酸锰的制备方法,包括以下步骤:

[0058] S1)、将收集的三元正极材料经过破碎、粉碎、分选过筛除去90-98%的铝;

[0059] S2)、将分离铝箔后的三元正极粉料转入8-15m³反应桶内,加入盐酸,使其充分溶解浸出后,过滤制得含有Ni/Co/Mn/Li这几种有价元素,同时有少量的Al/Fe/Cu/Zn和微量Ca/Mg存在于溶液中;

[0060] S3)、将含有镍钴锰锂离子的溶液泵入8-15m³反应桶内,用碳酸钠溶液调节pH值,反应温度控制在70℃,使其中少量的铝、铁离子沉淀转化成固渣过滤去除,经过滤后制得较纯的含锰、钴、镍的三元溶液;

[0061] S4)、将含锰、钴、镍的三元的溶液,经过连续有机萃取剂P204萃取提炼,制得含有锰元素有机萃取相,分离出钴镍钠钾元素,萃锰有机相经过硫酸反萃制得纯度很高的硫酸锰溶液,该溶液中含有微量的铜、锌待下一步处理;

[0062] S5)、将含有微量铜锌的纯化硫酸锰溶液通过加入微量单质金属置换出铜锌,经过滤除去沉淀渣;

[0063] S6)、将较高纯的硫酸锰溶液经过浓缩结晶后分离,脱去母液,制得电池级硫酸锰晶体。

[0064] 实施例6

[0065] 本实施例提供一种用于电池的硫酸锰的制备方法,包括以下步骤:

[0066] S1)、将收集的三元正极材料经过破碎、粉碎、分选过筛除去90-98%的铝;

[0067] S2)、将分离铝箔后的三元正极粉料转入8-15m³反应桶内,加入硫酸,使其充分溶解浸出后,过滤制得含有Ni/Co/Mn/Li这几种有价元素,同时有少量的Al/Fe/Cu/Zn和微量Ca/Mg存在于溶液中;

[0068] S3)、将含有镍钴锰锂离子的溶液泵入8-15m³反应桶内,用碳酸钠溶液调节pH值,反应温度控制在90℃,使其中少量的铝、铁离子沉淀转化成固渣过滤去除,经过滤后制得较纯的含锰、钴、镍的三元溶液;

[0069] S4)、将含锰、钴、镍的三元的溶液,经过连续有机萃取剂P204萃取提炼,制得含有锰元素有机萃取相,分离出钴镍钠钾元素,萃锰有机相经过硫酸反萃制得纯度很高的硫酸锰溶液,该溶液中含有微量的铜、锌待下一步处理;

[0070] S5)、将含有微量铜锌的纯化硫酸锰溶液通过加入微量单质金属置换出铜锌,经过滤除去沉淀渣;

[0071] S6)、将较高纯的硫酸锰溶液经过浓缩结晶后分离,脱去母液,制得电池级硫酸锰晶体。

[0072] 实施例7

[0073] 本实施例提供一种用于电池的硫酸锰的制备方法,包括以下步骤:

[0074] S1)、将收集的三元正极材料经过破碎、粉碎、分选过筛除去90-98%的铝;

[0075] S2)、将分离铝箔后的三元正极粉料转入8-15m³反应桶内,加入硫酸,使其充分溶解浸出后,过滤制得含有Ni/Co/Mn/Li这几种有价元素,同时有少量的Al/Fe/Cu/Zn和微量Ca/Mg存在于溶液中;

[0076] S3)、将含有镍钴锰锂离子的溶液泵入8-15m³反应桶内,用碳酸钠溶液调节pH值,

反应温度控制在95℃,使其中少量的铝、铁离子沉淀转化成固渣过滤去除,经过滤后制得较纯的含锰、钴、镍的三元溶液;

[0077] S4)、将含锰、钴、镍的三元的溶液,经过连续有机萃取剂P204萃取提炼,制得含有锰元素有机萃取相,分离出钴镍钠钾元素,萃锰有机相经过硫酸反萃制得纯度很高的硫酸锰溶液,该溶液中含有微量的铜、锌待下一步处理;

[0078] S5)、将含有微量铜锌的纯化硫酸锰溶液通过加入微量单质金属置换出铜锌,经过滤除去沉淀渣;

[0079] S6)、将较高纯的硫酸锰溶液经过浓缩结晶后分离,脱去母液,制得电池级硫酸锰晶体。

[0080] 实施例7

[0081] 本实施例提供一种用于电池的硫酸锰的制备方法,包括以下步骤:

[0082] S1)、将收集的三元正极材料经过破碎、粉碎、分选过筛除去90-98%的铝;

[0083] S2)、将分离铝箔后的三元正极粉料转入8-15m³反应桶内,加入盐酸,使其充分溶解浸出后,过滤制得含有Ni/Co/Mn/Li这几种有价元素,同时有少量的Al/Fe/Cu/Zn和微量Ca/Mg存在于溶液中;

[0084] S3)、将含有镍钴锰锂离子的溶液泵入8-15m³反应桶内,用碳酸钠溶液调节pH值,反应温度控制在95℃,使其中少量的铝、铁离子沉淀转化成固渣过滤去除,经过滤后制得较纯的含锰、钴、镍的三元溶液;

[0085] S4)、将含锰、钴、镍的三元的溶液,经过连续有机萃取剂P204萃取提炼,制得含有锰元素有机萃取相,分离出钴镍钠钾元素,萃锰有机相经过硫酸反萃制得纯度很高的硫酸锰溶液,该溶液中含有微量的铜、锌待下一步处理;

[0086] S5)、将含有微量铜锌的纯化硫酸锰溶液通过加入微量单质金属置换出铜锌,经过滤除去沉淀渣;

[0087] S6)、将较高纯的硫酸锰溶液经过浓缩结晶后分离,脱去母液,制得电池级硫酸锰晶体。

[0088] 上述实施例和说明书中描述的只是说明本发明的原理和最佳实施例,在不脱离本发明精神和范围的前提下,本发明还会有各种变化和改进,这些变化和改进都落入要求保护的本发明范围内。