



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106935923 B

(45)授权公告日 2019.07.02

(21)申请号 201710207458.8

C22B 7/00(2006.01)

(22)申请日 2017.03.31

C22B 23/00(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106935923 A

(43)申请公布日 2017.07.07

(73)专利权人 山东理工大学

地址 255000 山东省淄博市张店区新村西路266号

(72)发明人 穆洁尘 张丽鹏 张宇飞 于作洋

陈金 张亚莉 李德刚

(74)专利代理机构 北京科亿知识产权代理事务

所(普通合伙) 11350

代理人 汤东风

(51)Int.Cl.

H01M 10/54(2006.01)

(56)对比文件

CN 101886178 A, 2010.11.17,

CN 106229577 A, 2016.12.14,

CN 102945992 A, 2013.02.27,

审查员 李发喜

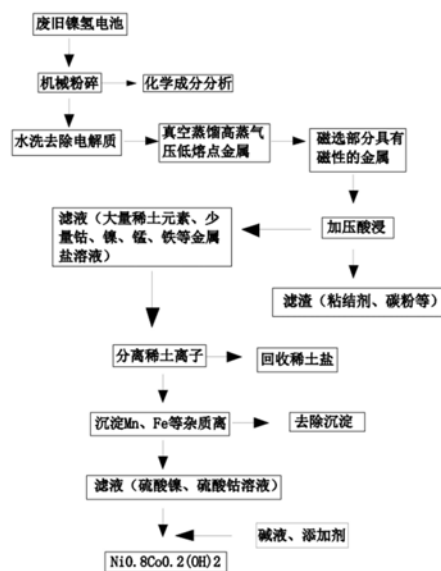
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

## (54)发明名称

从废旧镍氢电池中回收有价值金属的方法

## (57)摘要

本发明公开了一种从废旧镍氢电池中回收有价值金属的方法,步骤是:(1)、对废旧镍氢电池的物理结构和化学成分进行分析,明确电池组成以及每种金属元素在电池各个部分的含量及其存在形式;(2)、将废旧镍氢电池经拆解、破碎后筛分,实现集流体与活性物质的分离,采用真空蒸馏工艺,将废旧镍氢电池中的高蒸气压低熔点金属,进行回收;(3)、废旧镍氢电池经真空蒸馏处理后,其残余物采用磁选工艺;本发明通过加压湿法冶金的方法,辅助机械物理法、磁选法等方法研究废旧镍氢电池中有价金属回收处理的工艺,利用加压湿法冶金工艺技术适于处理复杂和难选冶有色金属资源的特点,实现资源的综合利用。



1. 从废旧镍氢电池中回收有价金属的方法,其特征在于:其步骤是:

(1)、对废旧镍氢电池的物理结构和化学成分进行分析,明确电池组成以及每种金属元素在电池各个部分的含量及其存在形式;

(2)、将废旧镍氢电池经拆解、破碎后筛分,实现集流体与活性物质的分离,采用真空蒸馏工艺,将废旧镍氢电池中的高蒸气压低熔点金属,进行回收;

(3)、废旧镍氢电池经真空蒸馏处理后,其残余物采用磁选工艺,分选出铁、镍、钴铁磁性物质,对废旧镍氢电池中的有价金属进行进一步回收;

(4) 采用加压酸浸废旧镍 氢电池电极材料;

(5)、根据电极材料浸出液中金属离子存在价态及其特性,采用萃取法和化学沉淀法分离回收稀土元素,以硫酸、草酸为沉淀剂分离稀土离子;

(6)、回收稀土元素后,滤液中少量的 $Mn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Mg^{2+}$ 杂质离子采用沉淀法除去,滤液中硫酸镍、硫酸钴溶液,加入氨水、碱液,控制反应条件制备电池正极材料前驱体 $Ni_{0.8}Co_{0.2}(OH)_2$ 。

## 从废旧镍氢电池中回收有价金属的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及的是金属回收技术领域,具体的说是一种从废旧镍氢电池中回收有价金属的方法。

### 背景技术

[0002] 废旧镍氢电池的回收具有极大的资源回收意义,也具有重要的环境保护意义,资源化回收体现了循环经济和可持续发展的理念。从材料角度看,这些负极材料只是暂时失去了使用价值,其基本特征并未发生变化。废旧镍氢电池含有镍、钴、稀土等稀有金属,是丰富的“二次资源”。随着环境污染与石油危机的日趋严重,高比能量型电池越来越受青睐,随着电动汽车的不断研发,镍氢电池作为本世纪能源领域重大产业之一以体积比能量高、电池成本低、功率特性高的优势已经在电动汽车领域找到了新的市场。因此大型废旧镍氢电池材料的回收对环境保护以及材料回收都具有重要意义。并且研究开发废旧镍氢电池材料的再生利用技术,对于金属资源的有效利用具有重要经济价值。

[0003] 每吨废镍氢电池可回收得到37.5kg纯度为80%的稀土金属,非常接近于氟碳铈矿的组成<sup>[1]</sup>。对废旧镍氢电池处理技术在很大程度上是继承或借鉴了镉-镍电池的处理方法,镍氢电池的负极材料比镉-镍电池的负极成分复杂,如含有Ni、Co、RE、Mn、Fe等。目前废旧镍氢电池再生处理技术总的来说分为火法和湿法两种,火法回收一般需采用能产生较高温度的电炉进行冶炼,镍氢电池废料高温下热解的产品主要是镍铁合金,只可作为生产某些合金的原料,其经济价值较低。此外,由于不能有效回收炉渣中的高价稀土,资源浪费极为严重,火法耗能高、污染大;湿法处理技术主要是联用酸浸和有机溶剂萃取进行处理。酸浸使电极材料中的金属元素溶解而转移到溶液中,控制适当的条件可使目标金属离子的浸出率接近100%,然后萃取回收相应金属相。湿法技术的优点是不需要很高的温度,能耗低,处理效率和回收产品纯度均较高,同时也避免产生有害气体。传统湿法冶金工艺比较成熟且效率较高,但存在流程长、操作复杂、萃取后的残液极易造成二次污染等重大缺陷。另外,为了提高镍氢电池的容量,各镍氢电池生产厂家纷纷改进其电极材料配方,不同厂家所生产的镍氢电池在组成上也各不相同,这给废旧镍氢电池的回收处理带来了一定难度。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于针对现有技术的缺陷和不足,提供了一种从废旧镍氢电池中回收有价金属的方法,通过加压湿法冶金的方法,辅助机械物理法、磁选法等方法研究废旧镍氢电池中有价金属回收处理的工艺,利用加压湿法冶金工艺技术适于处理复杂和难选冶有色金属资源的特点,实现资源的综合利用。

[0005] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案是:

[0006] 一种从废旧镍氢电池中回收有价金属的方法,具体步骤是:

[0007] 1、对废旧镍氢电池的物理结构和化学成分进行分析,明确电池组成以及每种金属元素在电池各个部分的含量及其存在形式;

[0008] 2、将废旧镍氢电池经拆解、破碎后筛分,实现集流体与活性物质的分离,采用真空蒸馏工艺,将废旧镍氢电池中的高蒸气压低熔点金属,进行回收;

[0009] 3、废旧镍氢电池经真空蒸馏处理后,其残余物采用磁选工艺,分选出铁、镍、钴等铁磁性物质,对废旧镍氢电池中的有价值金属进行进一步回收,并对废旧镍氢电池中铁、镍、钴的磁选分离机理与规律进行研究;

[0010] 4、采用加压酸浸废旧氢镍电池电极材料,研究活性物质浸出过程动力学,以镍浸出率、钴浸出率为双指标,利用正交实验对电极材料的浸出条件(硫酸的浓度、溶液温度、浸出时间及固液比)进行优化研究;

[0011] 5、根据电极材料浸出液中金属离子存在价态及其特性,采用萃取法和化学沉淀法分离回收稀土元素,研究环保绿色的新型离子液体萃取剂,研究以硫酸、草酸为沉淀剂分离稀土离子;

[0012] 6、回收稀土元素后,滤液中少量的 $Mn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Mg^{2+}$ 等金属离子,选择合适方法对杂质离子进行处理,滤液中硫酸镍、硫酸钴溶液,加入氨水、碱液等,控制反应条件制备电池正极材料前驱体 $Ni_{0.8}Co_{0.2}(OH)_2$ 。

[0013] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:本发明通过加压湿法冶金的方法,辅助机械物理法、磁选法等方法研究废旧镍氢电池中有价金属回收处理的工艺,利用加压湿法冶金工艺技术适于处理复杂和难选冶有色金属资源的特点,实现资源的综合利用。

## 附图说明

[0014] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0015] 图1是本发明的流程图。

## 具体实施方式

[0016] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合附图及具体实施方式,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施方式仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0017] 参看图1,本具体实施方式采用以下技术方案:一种从废旧镍氢电池中回收有价金属的方法,具体步骤是:

[0018] 1、对废旧镍氢电池的物理结构和化学成分进行分析,明确电池组成以及每种金属元素在电池各个部分的含量及其存在形式;

[0019] 2、将废旧镍氢电池经拆解、破碎后筛分,实现集流体与活性物质的分离,采用真空蒸馏工艺,将废旧镍氢电池中的高蒸气压低熔点金属,进行回收;

[0020] 3、废旧镍氢电池经真空蒸馏处理后,其残余物采用磁选工艺,分选出铁、镍、钴等铁磁性物质,对废旧镍氢电池中的有价值金属进行进一步回收,并对废旧镍氢电池中铁、镍、钴的磁选分离机理与规律进行研究;

[0021] 4、采用加压酸浸废旧氢镍电池电极材料,研究活性物质浸出过程动力学,以镍浸

出率、钴浸出率为双指标,利用正交实验对电极材料的浸出条件(硫酸的浓度、溶液温度、浸出时间及固液比)进行优化研究;

[0022] 5、根据电极材料浸出液中金属离子存在价态及其特性,采用萃取法和化学沉淀法分离回收稀土元素,研究环保绿色的新型离子液体萃取剂,研究以硫酸、草酸为沉淀剂分离稀土离子;

[0023] 6、回收稀土元素后,滤液中少量的 $Mn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Mg^{2+}$ 等金属离子,选择合适方法对杂质离子进行处理,滤液中硫酸镍、硫酸钴溶液,加入氨水、碱液等,控制反应条件制备电池正极材料前驱体 $Ni_{0.8}Co_{0.2}(OH)_2$ 。

[0024] 本具体实施方式是一种采用以废旧镍氢电池为研究对象,对废旧镍氢电池的物理结构和化学成分进行分析,开展一系列的关于加压湿法冶金法回收废旧镍氢电池中有价金属的工艺研究,旨在开发高效、经济、环境友好的废旧镍氢电池中有价金属回收处理技术;

[0025] 研究分四步进行,针对电极材料的化学成分的分析结果,不同的金属元素采取不同的分离方法,首先,对于高蒸气压低熔点金属采用真空蒸馏工艺回收;其次,对于铁、镍、钴等铁磁性物质采用磁选工艺回收;再次,对于大量的稀土元素和少量的镍、钴采用加压酸浸出法,对于滤液中的大量稀土元素采用萃取法得到稀土碳酸盐,可进一步冶炼成稀土合金,或者采用沉淀法得到稀土盐;再次,对于稀土元素回收后的滤液中少量 $Mn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Mg^{2+}$ 等杂质离子,采用沉淀法除去,滤液中硫酸镍、硫酸钴进一步制备成 $Ni_{0.8}Co_{0.2}(OH)_2$ ,实现“减量化、再利用、资源化”的工艺过程。

[0026] 本具体实施方式的优点:在前人研究的基础上,开展废旧镍氢电池中有价金属回收的研究,开发高效、经济、环境友好的回收处理技术。从“减量化、再利用、资源化”的原则出发,研究废旧镍氢电池中稀土的回收,达到保护环境、充分利用废弃资源的目的;并研究废旧镍氢电池正负极材料分开处理,首先进行基体与活性物质分离,然后再作深度处理,实现电极活性物质与镍基体的分离,简化镍氢电池回收的流程,提高回收质量。从废旧镍氢电池资源化研究来看,已有的回收处理方法往往注重少数单一组分的回收,缺乏对废旧镍氢电池进行有价组分综合回收的考虑。本具体实施方式通过加压湿法冶金的方法,辅助机械物理法、磁选法等方法研究废旧镍氢电池中有价金属回收处理的工艺,利用加压湿法冶金工艺技术适于处理复杂和难选冶有色金属资源的特点,实现资源的综合利用。

[0027] 对于本领域技术人员而言,显然本发明不限于上述示范性实施例的细节,而且在不背离本发明的精神或基本特征的情况下,能够以其他的具体形式实现本发明。因此,无论从哪一点来看,均应将实施例看作是示范性的,而且是非限制性的,本发明的范围由所附权利要求要求而不是上述说明限定,因此旨在将落在权利要求的等同要件的含义和范围内的所有变化囊括在本发明内。不应将权利要求中的任何附图标记视为限制所涉及的权利要求。

[0028] 此外,应当理解,虽然本说明书按照实施方式加以描述,但并非每个实施方式仅包含一个独立的技术方案,说明书的这种叙述方式仅仅是为清楚起见,本领域技术人员应当将说明书作为一个整体,各实施例中的技术方案也可以经适当组合,形成本领域技术人员可以理解的其他实施方式。

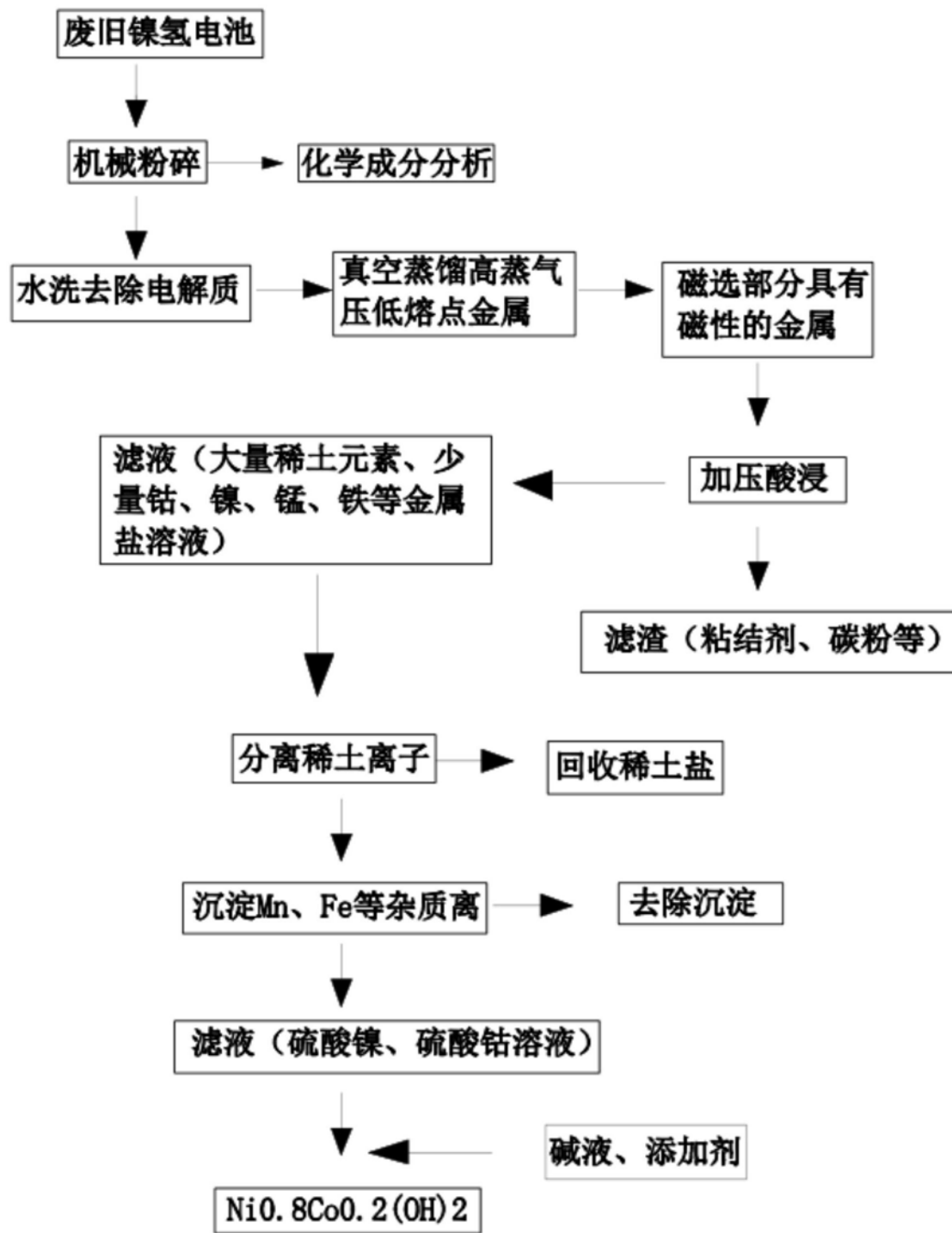


图1