



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103459623 B

(45) 授权公告日 2015. 02. 11

(21) 申请号 201280017952. 3

代理人 崔香丹 洪燕

(22) 申请日 2012. 02. 15

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C22B 7/00 (2006. 01)

2011-090724 2011. 04. 15 JP

C22B 9/10 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

H01M 10/54 (2006. 01)

2013. 10. 11

C22B 23/02 (2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/JP2012/053492 2012. 02. 15

US 6009817 A, 2000. 01. 04, 全文.

(87) PCT国际申请的公布数据

WO 2010085635 A2, 2010. 07. 29, 全文.

W02012/140951 JA 2012. 10. 18

审查员 张建升

(73) 专利权人 住友金属矿山株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 高桥纯一 森一广

(74) 专利代理机构 隆天国际知识产权代理有限公司

公司 72003

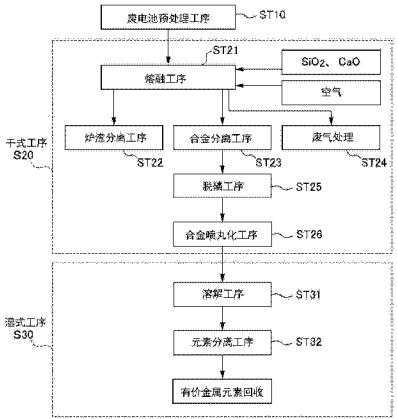
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54) 发明名称

有价金属的回收方法

(57) 摘要

本发明提供一种在干式处理锂离子电池等的废电池时通过降低炉渣的粘度来提高有价金属的回收率的方法。本发明的有价金属的回收方法中,干式工序(S20)包括:对含有铝和铁的废电池进行熔融而获得熔融物的熔融工序(ST21);从熔融物中分离炉渣的炉渣分离工序(ST22);以及,从熔融物中分离有价金属的合金的合金分离工序(ST23),炉渣中的氧化铝的含量在5质量%以上且低于20质量%,并且,以金属铁换算的铁含量在20质量%以上且40质量%以下,进而,在熔融工序(ST21)中添加作为助熔剂的氧化硅和氧化钙以使炉渣的熔点成为1400℃以下,在1400℃以下的温度下施行熔融工序(ST21)。基于此,降低了炉渣的粘度而使其变得容易与合金分离,因此,能够提高合金的回收率的同时,使1400℃以下的低温操作成为了可能。



1. 一种有价金属的回收方法,是从含有铝和铁的废电池中回收有价金属的方法,包括:

熔融工序,其对所述废电池进行熔融而获得熔融物;

炉渣分离工序,其从所述熔融物中分离炉渣;以及

合金分离工序,其从所述熔融物中分离有价金属的合金,

在所述熔融工序中,作为助熔剂添加二氧化硅和氧化钙,

所述炉渣中的氧化铝的含量是 5 质量%以上且低于 20 质量%,并且,以金属铁换算的铁含量是 25.2 质量%以上且 40 质量%以下,

在 1400℃以下的温度下施行所述熔融工序。

2. 如权利要求 1 所述的有价金属的回收方法,其特征在于,在所述熔融工序中,通过在所述熔融物中添加铁,使所述炉渣中的所述铁含量达到 25.2 质量%以上且 40 质量%以下。

3. 如权利要求 1 所述的有价金属的回收方法,其中,在所述炉渣中二氧化硅/氧化钙的质量比是 0.5 以上且 2 以下。

4. 如权利要求 2 所述的有价金属的回收方法,其中,在所述炉渣中二氧化硅/氧化钙的质量比是 0.5 以上且 2 以下。

5. 如权利要求 1 至 4 中任一项所述的有价金属的回收方法,其中,采用电炉施行所述熔融工序。

6. 如权利要求 1 至 4 中任一项所述的有价金属的回收方法,其中,所述废电池是锂离子电池。

7. 如权利要求 5 所述的有价金属的回收方法,其中,所述废电池是锂离子电池。

有价金属的回收方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种有效回收例如锂离子电池等的废电池中含有的有价金属的方法。

背景技术

[0002] 对锂离子电池等的使用完毕的电池或者生产工序内的不合格品电池(下称“废电池”)进行再生以回收所含有的有价金属的处理方法,大致分为干式法和湿式法。

[0003] 干式法是对破碎的废电池进行熔融处理,将回收对象即有价金属和附加价值低的其它金属等,利用它们之间的氧亲和力差异来进行分离回收的方法。即,通过尽量对铁等附加价值低的元素进行氧化而使其成为炉渣、并且尽量对钴等有回收价值的元素的氧化进行抑制而作为合金进行回收的方法。

[0004] 例如,在专利文献 1 中公开了如下方法:通过使用高温加热炉,并在废电池中添加 SiO_2/CaO 类助熔剂,将作为有价金属的镍、钴以合金的形式进行回收,此时的炉渣组成中,以金属铁换算的铁为 20% 以上,镍和钴分别为 20% 以下, SiO_2/CaO 比为 1 以上。实施例中的熔融温度为 1450℃。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献 1:美国专利第 7169206 号公报

发明内容

[0008] 发明要解决的课题

[0009] 在锂离子电池等的废电池的正极中使用铝箔。由于金属铝具有非常容易氧化的性质,因此,在进行了熔融处理的情况下,生成作为氧化物的氧化铝(Al_2O_3)。已知该氧化铝被分配至炉渣中,但同时也使炉渣的熔点升高,提高炉渣的粘性。此时,若熔融温度低,则炉渣不发生熔融或者粘性变大,从而与作为应回收的有价金属的合金的分离变差,存在回收率低的问题。另一方面,从操作效率的观点出发,优选熔融温度尽量低。

[0010] 如此地,对采用干式法进行的炉渣分离工序和合金分离工序中,要求将炉渣的熔融温度控制在更低的温度下而进行分离,但对如废电池处理这样在炉渣中进入了铁和铝等的多种氧化物的多成分体系而言,尚未开展可应用于实际生产的理想的炉渣成分及其熔融温度的研究。特别是,在专利文献 1 中并未公开有关根据氧化铝、铁的量来确定熔融温度的技术内容。

[0011] 本发明就是为了解决上述课题而完成的,其目的在于,提供一种有价金属的回收方法,其中,当采用干式法处理锂离子电池等的废电池时,可通过减少炉渣粘度而在低温下进行操作的同时,可靠地分离炉渣与合金,从而有效地回收有价金属。

[0012] 解决课题的方法

[0013] 本发明人发现:在含有规定量的氧化铝的炉渣组成中,通过加入 SiO_2/CaO 类助熔剂,并且使铁氧化物共存,能够进一步降低炉渣整体的熔融温度,从而完成了本发明。更具

体而言,本发明提供如下技术方案。

[0014] (1) 一种有价金属的回收方法,是从含有铝和铁的废电池中回收有价金属的方法,包括:

[0015] 熔融工序,其对所述废电池进行熔融而获得熔融物;

[0016] 炉渣分离工序,其从所述熔融物中分离炉渣;以及

[0017] 合金分离工序,其从所述熔融物中分离有价金属的合金,

[0018] 而且,在所述熔融工序中,作为助熔剂添加二氧化硅和氧化钙,

[0019] 所述炉渣中的氧化铝的含量是 5 质量 % 以上且低于 20 质量 %,并且以金属铁换算的铁含量是 20 质量 % 以上且 40 质量 % 以下,

[0020] 在 1400℃ 以下的温度下施行所述熔融工序。

[0021] (2) 如(1)所述的有价金属的回收方法,其特征在于,通过在前述熔融工序中向前述熔融物添加铁,使前述炉渣中的前述铁含量达到 20 质量 % 以上且 40 质量 % 以下。

[0022] (3) 如(1)或(2)所述的有价金属的回收方法,其中,前述炉渣中的二氧化硅 / 氧化钙的质量比在 0.5 以上且 2 以下的范围。

[0023] (4) 如(1)至(3)中任一项所述的有价金属的回收方法,其中,采用电炉施行前述熔融工序。

[0024] (5) 如(1)至(4)中任一项所述的有价金属的回收方法,其中,前述废电池是锂离子电池。

[0025] 发明效果

[0026] 基于本发明,在对锂离子电池等的废电池进行干式处理时,可减少炉渣粘度而能够在低温下进行操作的同时,能够可靠地分离炉渣与合金,从而有效地回收有价金属。

附图说明

[0027] 图 1 是表示作为本发明一个实例的从废电池回收有价金属的方法的流程图。

[0028] 图 2 是表示实施例和比较例的合金中的金属铁和金属钴的分配率的曲线图。

具体实施方式

[0029] 下面,参照附图说明本发明的一实施方式。图 1 是表示从废电池回收有价金属的方法的一个实例的流程图。首先,说明有价金属回收方法的整体工艺,然后说明作为本发明的特征的炉渣组成以及用于获得该组成的方法。此外,在本实施方式中,说明了废电池是锂离子电池时的情况,但本发明只要是含有铝和铁的废电池即可,并不局限于本实施方式。

[0030] [整体工艺]

[0031] 如图 1 所示,该有价金属的回收方法由废电池预处理工序 ST10、干式工序 S20 以及湿式工序 S30 构成。如此地,在本发明中,是在干式工序 S20 中获得合金,然后通过湿式工序 S30 分离回收有价金属元素的整体工艺。此外,本发明中的废电池,不仅包括使用完毕的电池,而且还包括工序内的不合格品等。另外,只要处理对象中包括废电池即可,并不排除适当添加除废电池以外的其它金属、树脂等的情况。在此情况下,本发明的废电池包括其它金属、树脂在内。

[0032] <废电池预处理工序 ST10 >

[0033] 废电池预处理工序ST10,是以防止废电池的爆炸作为目的来施行的。即,废电池是密封体系并且在内部具有电解液等,因此,在直接进行干式熔融处理时存在有可能爆炸的危险。因此,需要采取某种方法来施加开孔处理以便于排气。这是施行废电池预处理工序ST10的目的所在。

[0034] 对废电池预处理工序ST10的具体方法并没有特别限定,例如,可以采用针状的刀尖对废电池进行物理开孔。此外,在本发明中,由于在后面的干式处理中经过熔融工序,因此不需要各个构件的分离等。

[0035] <干式工序S20>

[0036] 在干式工序S20中,进行熔融工序ST21,其在规定温度下对废电池预处理工序ST10中得到的预处理完毕的废电池进行熔融,从而获得熔融物。熔融工序ST21能够采用以往公知的电炉等来施行。

[0037] 此外,为了调节氧化度而提高镍、钴、铜的回收率,在此吹入空气等的氧化剂。例如,在锂离子电池的正极材料中使用铝箔。另外,作为负极材料使用了碳。进而,电池的外壳是铁制或铝制,组合电池的外部包装使用了塑料。这些材质基本上作为还原剂发挥作用的。因此,使这些材料发生熔融而氧化、气化、炉渣化的总体反应是氧化反应。为此,需要向体系内导入氧。在熔融工序ST21中导入空气就是由于该缘故。

[0038] 对氧化剂并没有特别的限定,但从操作容易的观点出发,优选使用纯氧、富氧气体、空气等含氧的气体等。将它们在熔融工序ST21中直接送进电炉内。此外,对熔融工序ST21中的粉尘、废气等而言,是在以往公知的废气处理ST24中被施以无害化处理。

[0039] 另外,在熔融工序ST21中,为了降低在后述的炉渣分离ST22中分离的炉渣的熔点,作为助熔剂添加 SiO_2 和 CaO 等。对此而言,由于属于本发明的特征,所以在后面进行详述。

[0040] 通过熔融工序ST21,生成作为有价金属的镍、钴、铜的合金,以及作为铁、铝等的氧化物的炉渣。由于两者的比重不同,所以将两者分别通过炉渣分离工序ST22、合金分离工序ST23分别进行回收。

[0041] 在经过合金分离工序ST23后,进一步对所得到的合金施行脱磷工序ST25。在锂离子电池中,作为电解质,使用碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯等的有机溶剂, LiPF_6 (六氟磷酸锂)等的锂盐。该 LiPF_6 中的磷虽然具有比较容易被氧化的性质,但是还具有对铁、钴、镍等铁族元素的亲和力也比较高的性质。合金中的磷,难以在以金属形式从干式处理中得到的合金中回收各元素的后置工序即湿式工序中去除,而作为杂质蓄积在处理体系内,因此,无法继续操作。为此,通过该脱磷工序ST25进行去除。

[0042] 具体而言,通过添加经反应生成 CaO 的石灰等,并吹入空气等含有氧的气体,能够使合金中的磷发生氧化而吸收于 CaO 中。

[0043] 当废电池是锂离子电池的情况下,经过上述操作获得的合金的主成分有:来自正极材料物质的钴、镍;来自电解质的锂;来自负极材料导电物质的铜等。

[0044] <合金喷丸化工序S26>

[0045] 在本实施方式中,在干式工序S20的最后通过冷却而获得合金时,将其形成为颗粒物(称作“喷丸化合金”或者也简称为“喷丸(shot)”)。由此,能够在短时间内施行后面的湿式工序S30中的溶解工序ST31。

[0046] 如后面所述,通过将干式工序作为广义的预处理,在获得杂质少的合金的同时,还大幅度减少湿式工序中投入的处理量,由此,能够使干式工序和湿式工序加以组合。但是,由于湿式工序基本上是不适合大量处理的复杂的工艺,因此,为了与干式工序进行组合,需要缩短湿式工序的处理时间,其中,有必要以短时间来施行溶解工序 ST31。关于该问题,可通过使合金形成为颗粒物来缩短溶解时间。

[0047] 在此,作为颗粒物,就表面积而言优选平均表面积为 $1\text{mm}^2 \sim 300\text{mm}^2$,就平均重量而言优选在 $0.4\text{mg} \sim 2.2\text{g}$ 的范围。若低于该范围的下限,则粒子过细而难以操作,进而反应过快而过度发热,从而导致无法一次性溶解的问题,因此不优选。若超过该范围的上限,则后面的湿式工序中的溶解速度降低,因此不优选。对合金进行喷丸化而实现粒状化的方法,能够使用以往公知的、将熔融金属流入流水中的快速冷却的方法。

[0048] <湿式工序 S30>

[0049] 对从废电池中回收有价金属的工艺而言,若如专利文献 1 所述地作为合金的形式回收则无意义,需要以有价金属元素的形式进行回收。通过采用干式工序对废电池进行预处理,使合金成为仅有所述有价金属的合金,由此能够使后面的湿式工序简单化。此时,与废电池的投入量相比,在该湿式工序中的处理量以质量比计减少至 $1/4 \sim 1/3$ 左右,这也有利于与湿式工序的组合。

[0050] 如此地,通过将干式工序作为广义的预处理来获得杂质少的合金的同时,还大幅度减少处理量,由此,在工业上将干式工序和湿式工序加以组合成为了可能。

[0051] 湿式工序能够使用以往公知的方法,并没有特别的限定。作为一例,可举出:当废电池是锂离子电池,且为由钴、镍、铜、铁所组成的合金的情况下,在酸溶解(溶解工序 ST31)后,按照脱铁、铜分离回收、镍/钴分离、镍回收和钴回收的步骤来经过元素分离工序 ST32,能够回收有价金属元素。

[0052] <处理量>

[0053] 以往,在由干式工序和湿式工序组合而成的整体工艺中,由于在干式工序中熔融状态下对废电池进行氧化处理,因此,为了适当地调节氧化处理中的氧化度,需要将干式工序内的熔融工序设定成分批处理,即:在溶炉内同时处理的所有废电池的氧化处理结束之后,再将后续工序从最初开始进行。基于本发明有价金属的回收方法,通过将预先经过预氧化工序 ST15 施加氧化处理后的废电池连续地投入熔融炉中,能够在干式工序中连续处理废电池,因此,与以往相比可进行大量处理。当处理量至少每天在 1t 以上、优选每天在 10t 以上时,能够优选采用本发明。

[0054] 对废电池的种类并没有特别的限定,但作为本发明的处理对象可以优选出能够回收钴、镍等稀有金属,且使用用途也扩大至汽车用电池等方面,有必要施行大规模的回收工序的锂离子电池。

[0055] [熔融工序 ST21 中的炉渣形成]

[0056] 接着,说明作为本发明特征的熔融工序 ST21 中的炉渣形成。当将已预处理的废电池置于炉中进行熔融时,若处理的是含有铝、锂、铁进而还含有锰的组成的电池(battery),则锰成为炉渣的主要成分。

[0057] 对构成熔融物的主要元素而言,根据对氧的亲合力的差异,通常按铝>锂>碳>锰>磷>铁>钴>镍>铜的顺序得到氧化。即:铝是最易于被氧化,铜是最难以被氧化。因

此,若在炉渣中包含易于被氧化的铝,则生成使炉渣的熔融温度上升、使粘度上升的氧化铝(alumina)。

[0058] 从经验上讲,含有大量氧化铝的炉渣的熔融温度高,会成为高粘度的炉渣。对炉渣的熔融温度的升高而言,由于能量成本增大、耐火物的熔化损失速度上升等,导致操作成本大大增加,因此不优选。特别是,若超过 1500℃,则采用通常的电炉的操作也变得困难,需要并用如专利文献 1 中所述的等离子体处理等。因此,从采用以往公知的电炉来施行熔融工序 ST21 的观点出发,炉渣熔融温度应在 1400℃ 以下、优选在 1300℃ 以下。若在该范围内,则能够在 1400℃ 以下、优选在 1300℃ 以下施行熔融工序 ST21,因而能够使用以往公知的电炉,并使生产效率也得到提高,而且,也能够充分进行合金和炉渣的分离,因此,合金中所含的有价金属的回收率也得到提高。

[0059] 在本发明中,为了在熔融工序 ST21 中降低炉渣的熔点,添加 SiO₂ 和 CaO (参照图 1)。由此,可通过降低炉渣的熔点来实现低粘性化。添加 SiO₂ (二氧化硅) 和 CaO (石灰) 时,该添加比优选使炉渣中的二氧化硅 / 氧化钙的质量比在 0.5 以上且 2 以下的范围、更优选在 0.8 以上且 1.4 以下。若质量比低于 0.5,则会使炉渣的熔点变高,因此不优选。若质量比超过 2,则炉渣的粘性过高而难以与合金分离,因此不优选。

[0060] 进而,在本发明中,炉渣中的氧化铝和铁的量也很重要。具体而言,炉渣中的氧化铝的含量是 5 质量 % 以上且低于 20 质量 %,并且以金属铁换算的铁含量是 20 质量 % 以上且 40 质量 % 以下。通过使铁共存于炉渣中,不仅相对地减少了氧化铝的量,而且,由于铁离子作为阳离子发挥作用而切断由氧化铝构成的炉渣中的网状物,因此,有助于提高炉渣的流动性,能够降低炉渣的熔融温度。其结果,可通过提高与合金的分离性能来提高有价金属的回收率。如此地,不仅考虑助熔剂的添加,而且还考虑到废电池的处理中设想的铝、铁的量的基础上,对降低综合的炉渣熔融温度进行了研究,由此发现了能够实用于实际操作中的低粘度的炉渣组成范围,而本发明的新颖点就在于该发现。

[0061] 此外,当废电池中所含的铁量少,炉渣中的上述铁含量低于 20 质量 % 时,通过将废电池中所含的铁以外的其它铁源添加于废电池的熔融物中来提高炉渣中的铁含量,能够实施本发明的有价金属的回收方法。例如,在实际操作中,将废铁或者各种冶炼炉渣等氧化铁含量比高于氧化铝含量比的材料作为铁源,并在熔融工序中添加于废电池的熔融物中,进而,若添加物是金属铁的情况下,施行与其相对应的量的氧化而进行炉渣化,由此能够很好地实施本发明的有价金属的回收方法。

[0062] 此外,若氧化铝在 5 质量 % 以下的情况下,本来就难以发生炉渣的熔融温度变成高温的问题。若超过 20 质量 %,则即使调节助熔剂、铁也难以将炉渣的熔融温度调节至 1400℃ 以下。另一方面,若以金属铁换算的铁含量低于 20 质量 %,则炉渣的熔融温度降得不充分,难以将炉渣的熔融温度调节至 1400℃ 以下;若超过 40 质量 %,则除废电池以外还需要供给大量铁源,从成本的角度出发不优选。

[0063] 通过如此操作,炉渣分离工序 ST22 中获得的炉渣的熔融温度在 1400℃ 以下,优选熔融温度在 1300℃ 以下。并且,通过在 1400℃ 以下、优选在 1300℃ 以下施行熔融工序 ST21,能够使炉渣粘度得到充分降低,由此使合金的分离变得容易,并提高合金分离工序 ST23 中的回收率。

[0064] 实施例

[0065] 下面,通过实施例和比较例更具体地说明本发明,但本发明并不局限于下述实施例。

[0066] 首先,对实施例进行说明。在实施例中,在氮环境下的电炉内设置氧化铝制坩埚,并向该坩埚内,添加约 23g 的废锂离子电池(下面也称“试样”)以及 7.3g 的表 1 所示 SiO_2/CaO 比的混合助熔剂,进而分别添加除了废锂离子电池中所含的铁之外的其它规定量的铁,将它们在表 1 所示的处理温度下保持 30 分钟。此外,对铁的添加量而言,推测出被氧化的铁在炉渣中的浓度会成为各实施例的比例的量,并将其设定为各实施例的规定量。上述保持后,经由氧化铝管吹入规定量的氧,由此对试样进行氧化。氧化后保持 30 分钟,然后进行炉中冷却,冷却后将炉渣与合金进行分离回收,分别采用 ICP 法分析了合金中的金属铁和金属钴的分配率以及炉渣中的金属铁和氧化铝的浓度。

[0067] 下面,对比较例进行说明。在比较例中,在与实施例相同的氧化铝制坩埚内,添加与实施例等量的废锂离子电池以及与实施例等量的如表 1 所示 SiO_2/CaO 比的混合助熔剂,不施行实施例中所进行的铁的添加,在表 1 所示的处理温度下保持 30 分钟。保持后,通过施行与实施例相同的处理,进行了试样的氧化、炉中冷却、炉渣与合金的分离回收,并分别采用 ICP 法分析了合金中的金属铁和金属钴的分配率以及炉渣中的金属铁和氧化铝的浓度。

[0068] 根据重量、铁以及钴的分析值,分别对合金、炉渣求出合金中的金属铁和金属钴的分配率、以及炉渣中的金属铁和氧化铝的浓度,并将结果示于表 1 中。另外,将合金中的金属铁和金属钴的分配率示于图 2 中。

[0069] 表 1

[0070]

元素名称		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	比较例
合金中的分配率	Fe	36%	48%	59%	91%	93%	37%
	Co	81%	94%	91%	98%	98%	46%
炉渣中的浓度	Fe(重量%)	39.2	38.9	37.7	35.2	25.2	16.8
	Al_2O_3 (重量%)	19.7	16.2	19.8	18.6	16.6	36.3
SiO_2/CaO 比		1.0	1.0	1.0	2.0	0.5	1.0
处理温度		1400	1400	1300	1400	1400	1400

[0071] 根据表 1、图 2 可知,通过将炉渣中的氧化铝和铁的量设在本发明的范围内、并将添加的助熔剂中二氧化硅 / 氧化钙的质量比设在 0.5 以上且 2 以下的范围,能够降低炉渣粘度而良好地分离合金与炉渣,能够在 1300℃ 或 1400℃ 的熔融温度下对合金与炉渣进行分离回收。并且,如图 2 所示,基于本发明的有价金属的回收方法,通过将合金中的铁的分配率、即将合金中的金属铁相对于以铁元素换算的铁总量的质量比控制在 36% 以上,能够使金属钴的回收率达到 81% 以上;通过将金属铁的质量比控制在 48% 以上,可使金属钴的回收率达到 91% 以上,能够以高回收率回收有价金属。

[0072] 附图标记的说明

[0073] ST10 废电池预处理工序

[0074] S20 干式工序

- [0075] ST21 熔融工序
- [0076] ST22 炉渣分离工序
- [0077] ST23 合金分离工序
- [0078] ST24 废气处理
- [0079] ST25 脱磷工序
- [0080] ST26 合金喷丸化工序
- [0081] S30 湿式工序
- [0082] ST31 溶解工序
- [0083] ST32 元素分离工序

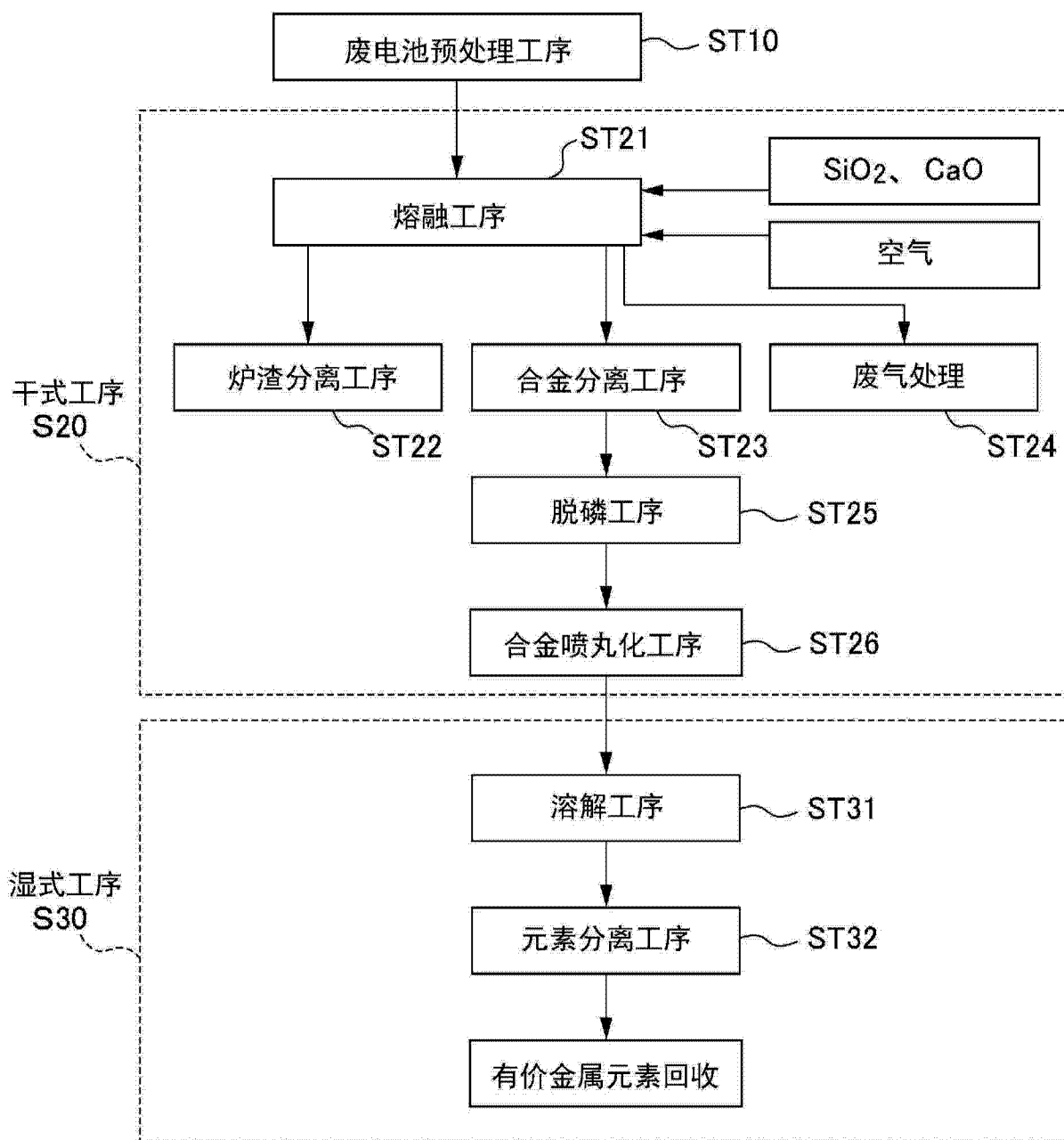


图 1

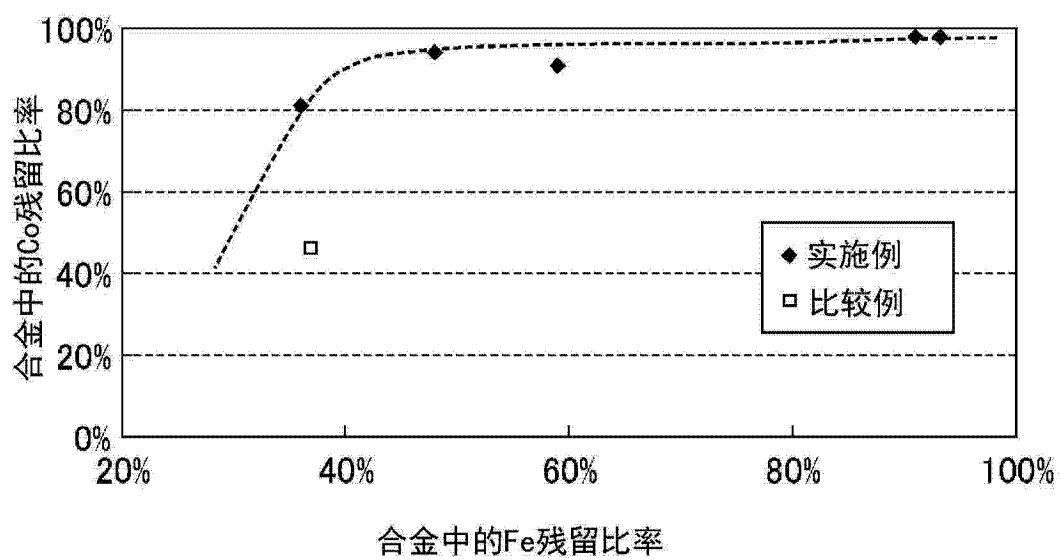


图 2