



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114277251 A

(43) 申请公布日 2022. 04. 05

(21) 申请号 202111603101.4

(22) 申请日 2021.12.24

(71) 申请人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号

(72) 发明人 韩俊伟 覃文庆 谷昆泓 魏徐一
陈玲玲

(74) 专利代理机构 长沙市融智专利事务所(普通合伙) 43114

代理人 张伟

(51) Int.Cl.

C22B 7/00 (2006.01)

C22B 1/06 (2006.01)

C22B 26/12 (2006.01)

C22B 23/00 (2006.01)

C22B 47/00 (2006.01)

H01M 10/54 (2006.01)

C01G 45/00 (2006.01)

C01G 51/00 (2006.01)

C01G 53/11 (2006.01)

B03D 1/00 (2006.01)

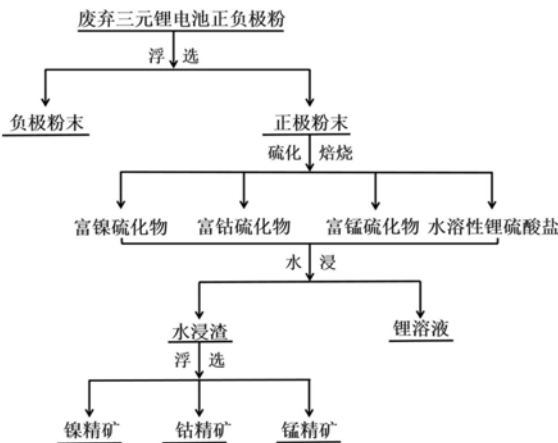
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种分离和回收废弃锂电池中金属的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种分离和回收废弃锂电池中金属的方法,该方法是将废弃锂电池回收混合极粉进行浮选分离I,得到含碳正极极粉和负极极粉;将含碳正极极粉与硫源混合进行硫化焙烧,得到硫化焙烧产物;将硫化焙烧产物经过水浸,得到锂盐溶液和过渡金属硫化物富集渣;将金属硫化物富集渣进行磨矿和浮选分离II,得到过渡金属硫化物精矿,该方法不但能够高效回收废旧锂电池中锂与铁、钴、镍、锰等有价值金属,且工艺简单,成本低,不易造成环境污染,有利于大规模生产。



1. 一种分离和回收废弃锂电池中金属的方法,其特征在于:包括以下步骤:

1) 将废弃锂电池回收混合极粉进行浮选分离I,得到含碳正极极粉和负极极粉;

2) 将含碳正极极粉与硫源混合进行硫化焙烧,得到硫化焙烧产物;

3) 将硫化焙烧产物经过水浸,得到锂盐溶液和过渡金属硫化物富集渣;

4) 将金属硫化物富集渣进行磨矿和浮选分离II,得到过渡金属硫化物精矿。

2. 根据权利要求1所述的一种分离和回收废弃锂电池中金属的方法,其特征在于:所述浮选分离I以煤油作为捕收剂,以MIBC作为起泡剂。

3. 根据权利要求2所述的一种分离和回收废弃锂电池中金属的方法,其特征在于:所述煤油相对原矿用量为300~800g/t,所述MIBC相对原矿用量为20~70mg/L。

4. 根据权利要求1所述的一种分离和回收废弃锂电池中金属的方法,其特征在于:所述含碳正极极粉的品位为80%~95%,碳质量百分比含量为5%~20%。

5. 根据权利要求1所述的一种分离和回收废弃锂电池中金属的方法,其特征在于:所述含碳正极极粉与所述硫源的质量比为10:1~1:2。

6. 根据权利要求1所述的一种分离和回收废弃锂电池中金属的方法,其特征在于:所述硫化焙烧的温度为300~1000℃,时间为30min~150min。

7. 根据权利要求1所述的一种分离和回收废弃锂电池中金属的方法,其特征在于:所述硫源为硫磺、硫化物、硫酸盐、SO₂气体、H₂S气体中至少一种。

8. 根据权利要求1所述的一种分离和回收废弃锂电池中金属的方法,其特征在于:所述水浸的条件为:温度为25~95℃,液固比5~15mL:1g,浸出时间为1~5小时。

9. 根据权利要求1所述的一种分离和回收废弃锂电池中金属的方法,其特征在于:所述浮选分离II以黄药、黑药和乙基硫氨酯中至少一种作为捕收剂,以松油醇作为起泡剂,以水玻璃、腐殖酸钠、水溶性淀粉、六偏磷酸钠中至少一种作为抑制剂,以碳酸钠和/或氢氧化钠作为pH调整剂。

10. 根据权利要求9所述的一种分离和回收废弃锂电池中金属的方法,其特征在于:所述捕收剂相对原矿用量为300~800g/t,起泡剂相对原矿用量为50~150g/t,抑制剂相对原矿用量为50~200g/t,pH调整剂以控制矿浆体系的pH值为5~11。

一种分离和回收废弃锂电池中金属的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种废弃锂电池中金属回收方法,特别涉及一种通过硫化焙烧结合浮选分离回收废弃锂电池中金属的方法,属于废旧锂电池资源化技术领域。

背景技术

[0002] 随着科学技术的发展,照相机、手机、笔记本电脑和其他电子产品日益成为人们生活中不可缺少的东西。与传统电池相比,这些电子器件的锂离子电池具有循环寿命长、比能量高、体积小、工作电压高、适用温度范围广等优点。因此,锂离子电池已成为大多数电子产品的主要电源。此外,锂电电子电池驱动的新能源汽车已经出现,大大缓解了传统不可再生资源消耗的压力,减少了有害废气排放,因此极大地促进了环境保护。 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$,通称为NCM,是目前最广泛使用的锂离子电池正极材料之一。虽然锂电电子电池的快速发展给人们的生活带来了诸多便利,但电池的生命周期相对较短。随着世界人口的快速增长和经济的快速发展,产生了大量的废旧锂电池,且废弃量随着时间的推移不断增长。锂电池正极材料含有大量的重金属,如镍、钴和锰等,如果阴极材料中的金属化合物粉末处理不当,不仅会对土壤和地下水造成严重污染,还会严重威胁人类的生命和健康,包括可能对人体呼吸道和肺部造成损害。同时,中国的锂、镍、钴资源面临储量低,矿产金属品位低,开采难度大,对进口依赖程度高的问题。科学、规范地回收有价值 and 污染的废弃锂电池不仅可以避免环境污染,而且可以大大缓解全球资源短缺危机。

[0003] NCM的制备过程是通过 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{CO}_3$ 前驱体与锂源混合,并在高温下进行焙烧。低镍三元材料通常通过在空气中烧结前驱体和 Li_2CO_3 来制备,而高镍三元材料通常通过在氧气气氛中烧结前驱体和一水氢氧化锂来制备。因此,废弃三元材料具有一定的氧化性,并在晶格中形成较强的Me-O键,导致后续金属浸出过程中酸耗高、浸出时间长、浸出温度高的问题。由于电池材料的复杂性,单一的某种工艺很难达到经济又环保的回收效果,物理与化学工艺相结合得到了广泛的应用。物理工艺如拆解、破碎、筛分、热处理、机械化学处理等可以有效的提高金属的回收率。化学工艺可以分为火法和湿法工艺,前者工艺简单、效率高,而后者反应条件更加温和,对金属的选择性更强,具有更大的应用潜力。目前废弃锂电池的有价金属回收方法有很多种,其中主要是以三种方式为主:(1)机械化学处理;(2)火法处理;(3)湿法处理。

[0004] 机械化学处理:机械化学处理是由机械力引导正极材料化学反应,固体材料在摩擦碰撞等机械力作用下,物理化学性质和结构发生了显著的变化从而提高正极材料的反应活性,促进金属的浸出行为。其主要的机制为粒度降低、比表面积增加和结构损坏。不同的磨矿介质(干或湿)、磨机类型(球磨机、行星式磨机、振磨机、棒磨机等)都可以用来提供诱导化学反应所需的机械力。行星式磨机往往更加适用于机械化学处理因为其密度高、操作简单、清洁。助磨剂比如Fe粉末和EDTA2-Na的使用可以有效的促进金属的浸出行为。由于其简便性和所用试剂的经济性,机械化学处理往往被认为是高效并环保的。但这种方法主要的问题在于球磨消耗的能量巨大并且会产生很强的噪音污染,如何降低能耗和减少噪音污

染值得注意。

[0005] 火法处理：火法工艺是指通过高温来实现有价金属的回收。在火法工艺过程中，一些金属熔融成为合金而一些金属进入渣相从而达到分离富集的目的。在实验室规模中，火法冶金往往受到能耗和设备的影响而研究受到限制，恰恰相反，由于它的简便性和高效性，这种方法在工业上有着许多的应用。火法工艺的优势在于流程简便并且高效，但是火法过程伴随着巨大的能量消耗，并且很难对金属进行选择性的回收，高温条件下金属锂会有所损失。

[0006] 湿法处理：相对于火法冶金，采用湿法冶金的方式处理废旧锂电池更加的高效、节能，并且对金属具有很好的选择性。湿法处理工艺包括浸出、溶剂萃取、化学沉淀等。该方法的优点是能得到品位高的金属，但是缺点也较为明显，主要为加入了大量的酸以及碱，这不仅加大的成本，且流程复杂，同时对环境有一定的污染。

发明内容

[0007] 针对现有技术中废旧锂电池中有价金属回收工艺存在的缺陷，本发明的目的是在于提供一种基于硫化焙烧结合浮选分离工艺高效分离和回收废旧锂电池中锂与铁、钴、镍等有价金属的方法，该方法工艺简单，成本低，不易造成环境污染，有利于大规模生产。

[0008] 为了实现上述技术目的，本发明提供了一种分离和回收废弃锂电池中金属的方法，该方法包括以下步骤：

[0009] 1) 将废弃锂电池回收极粉进行浮选分离I，得到含碳正极极粉和负极极粉；

[0010] 2) 将含碳正极极粉与硫源混合进行硫化焙烧，得到硫化焙烧产物；

[0011] 3) 将硫化焙烧产物经过水浸，得到锂盐溶液和过渡金属硫化物富集渣；

[0012] 4) 将金属硫化物富集渣进行磨矿和浮选分离II，得到过渡金属硫化物精矿。

[0013] 本发明技术方案的废弃锂电池回收混合粉末是从正极和负极中剥离回收的极粉，其包含了以碳材料为主的负极极粉和以正极活性材料为主的正极极粉，而通过初步浮选后，可以实现两者的初步分离，得到含有适量碳材料正极极粉，而残留碳材料的存在为正极极粉的硫化焙烧过程创造了有利条件，残留碳材料不但可以作为还原性物质抑制硫化焙烧过程中产生二氧化硫气体，甚至可以采用氧化性硫化物作为硫源，而且残留碳材料还可以降低硫化反应温度，使硫化反应更容易进行，同时在残留碳材料作用下可以提高硫化焙烧的选择性，能够促使过渡金属转化成不溶于水的金属硫化物，而锂主要转化成易溶于水的硫酸锂或硫化锂。特别是硫化焙烧过程中残留的碳材料可以实现对金属硫化物的粒径及结晶度进行有效调控，有利于后续的浮选分离过程，如图3可以看出在不含碳正极极粉与初步浮选得到的含碳正极极粉经过硫化焙烧后，可以看出碳材料的存在能够有效促进NCM材料晶格破碎，使硫化反应更容易进行，使原本大粒径的NCM材料分裂成小粒径颗粒，从而可以增加正极材料的硫化程度和硫化选择性，硫化程度提高和粒径的调控，能够大幅度提高后续浮选过程的选择性和回收率。此外，残留的碳材料还能阻止二氧化硫气体的产生，减缓处理排放尾气的压力。在此基础上，采用水浸方法可以高效浸出锂盐，而过渡金属硫化物不溶于水可以通过常规的浮选方法回收。

[0014] 作为一个优选的方案，所述浮选分离I以煤油作为捕收剂，以MIBC作为起泡剂。作为一个较优选的方案，所述煤油相对原矿用量为300~800g/t，所述MIBC相对原矿用量为20

~70mg/L,进一步优选所述煤油相对原矿用量为400~600g/t,所述MIBC相对原矿用量为25~40mg/L。优选的浮选分离条件,可以实现负极极粉的高效分离回收,而浮选尾矿产品主要是含碳正极极粉,保留的适量的碳为后续的硫化焙烧过程创造有利条件。

[0015] 作为一个优选的方案,所述含碳正极极粉品位为80%~95%,碳质量百分比含量为5%~20%。进一步优选,所述含碳正极极粉品位为90%~95%,碳质量百分比含量为5%~10%。控制残留碳材料含量,有利于后续的硫化焙烧和浮选分离工艺,提高金属回收率。

[0016] 作为一个优选的方案,所述含碳正极极粉与所述硫源的质量比为10:1~1:2;进一步优选为2:1~1:1。通过控制硫源的比例可以实现正极材料中金属的彻底硫化。

[0017] 作为一个优选的方案,所述硫化焙烧的温度为300~1000℃,时间为30min~150min。进一步优选的方案,所述硫化焙烧的温度为500~1000℃,时间为60~120min。由于含碳正极极粉中残留部分的碳材料可以促进硫化焙烧在较低温度下进行,如在1000℃以下就能实现正极材料的高效硫化,但随着温度越低,硫化焙烧效果相对较差,因此优选的硫化焙烧的温度为500~1000℃。

[0018] 作为一个优选的方案,硫源为硫磺、硫化物、硫酸盐、SO₂气体、H₂S气体中至少一种,进一步优选为硫磺或黄铁矿。

[0019] 作为一个优选的方案,所述水浸过程的条件为:温度为25~95℃,液固比5~15mL:1g,浸出时间为1~5小时。在优选的条件下可以获得较高的锂盐浸出率。

[0020] 作为一个优选的方案,所述浮选分离II以黄药、黑药和乙基硫氨酯中至少一种作为捕收剂,以松油醇作为起泡剂,以水玻璃、腐殖酸钠、水溶性淀粉、六偏磷酸钠中至少一种作为抑制剂,以碳酸钠和/或氢氧化钠作为pH调整剂。

[0021] 作为一个优选的方案,所述捕收剂相对原矿用量为350~700g/t,起泡剂相对原矿用量为50~150g/t,抑制剂相对原矿用量为75~150g/t,pH调整剂以控制体系的pH值为6~11。

[0022] 本发明的废弃锂电池主要指现有技术中常见的三元锂电池。

[0023] 本发明的含碳正极极粉硫化焙烧反应过程的 $\Delta G^\ominus$ -温度的关系如图2所示,硫化焙烧过程中主要发生的化学反应如下:

[0024] 反应1: $2\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2 + 1.2\text{C} \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Ni} + 0.4\text{Co} + 0.6\text{Mn} + 0.2\text{CO}_2$

[0025] 反应2: $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \frac{1}{2}\text{S}_{2(\text{g})} + \frac{1}{2}\text{C} \rightarrow \text{Li}_2\text{S} + \frac{3}{2}\text{CO}_2$;

[0026] 反应3: $\text{Ni} + \frac{1}{2}\text{S}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{NiS}$;

[0027] 反应4: $\text{Co} + \frac{1}{2}\text{S}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{CoS}$;

[0028] 反应5: $\text{MnO} + \frac{1}{2}\text{S}_{2(\text{g})} + \frac{1}{2}\text{C} \rightarrow \text{MnS} + \frac{1}{2}\text{CO}_2$;

[0029] 结合上述反应以及图2可以看出硫化焙烧反应可以在1000℃以下温度下进行。

[0030] 相对现有技术,本发明技术方案带来有益效果:

[0031] 1) 本发明技术方案通过浮选的方法对废弃锂电池中正负极粉进行初步分离,不但

可以减少后续焙烧中的碳排放,回收负极粉末,减少了资源浪费,而且使正极粉末得到了富集,并在正极极粉中保留适量的残碳,更有利于后续的选择性硫化焙烧过程,有利于正极粉末中金属的回收。

[0032] 2) 本发明技术方案利用选择性硫化焙烧-水浸-浮选整体工艺对废旧锂电池中镍、钴、锰和锂等金属进行分离回收,且分离效果显著,得到的最终产物纯度较高,可直接作为原料用于新电池材料制备,解决了现有技术中废弃锂电池中有价金属回收利用成本高和再生利用难的问题。

[0033] 3) 本发明技术方案采用的水浸和浮选相结合来实现锂与镍、钴、锰等过渡金属的分离,通过水浸优先回收锂,再浮选回收镍、钴、锰等过渡金属,在很大的程度上可以降低成本,减少对环境的影响,且有效的提高回收率。

[0034] 4) 本发明技术方案工艺相对较简单,设备常规,易实现产业化生产。

附图说明

[0035] 图1为本发明的工艺流程图。

[0036] 图2为本发明的硫化体系反应过程的 $\Delta G^\ominus$ -温度的关系图。

[0037] 图3为不含碳正极极粉进行硫化焙烧和含碳正极极粉进行硫化焙烧产物对比图。

具体实施方式

[0038] 以下具体实施例旨在进一步说明本发明内容,而不是限制权利要求的保护范围。

[0039] 实施例1

[0040] 从废弃锂电池的正极和负极中剥离回收的混合极粉,在煤油相对原矿用量为500g/t,所述MIBC相对原矿用量为30mg/L的浮选分离条件下,得到品位为93.57%的正极粉末,其中,碳含量为6.40%,与硫磺按质量比1:1混合后在800℃进行硫化焙烧120min,得到的焙烧产物进行SEM检测,结果如图3(b)所示,在同样的硫化焙烧条件下,采用不含碳正极粉末进行硫化焙烧作为对照,得到的硫化焙烧产物进行SEM检测,结果如图3(a)所示,从上述可以发现含碳正极粉末的硫化焙烧产物的晶体粒度更小,NCM材料晶格破碎更彻底,增大物料反应的比表面积,使硫化反应更容易进行,增加材料的硫化程度和硫化选择性。将得到的含碳硫化焙烧产物按液固比10:1,室温下浸出120min,过滤后水浸渣为镍的硫化物、钴的硫化物和锰的硫化物,锂以硫酸盐的形式进入水中,锂浸出率为97.17%。

[0041] 将镍钴锰水浸渣混合产品进行磨矿,磨细至-0.074mm占72%,浮选机在1500r/min搅拌4min并调节矿浆浓度为30%;接着向矿浆中加入捕收剂黑药(相对原矿的添加量为300g/t)搅拌2min,接着加入起泡剂松油醇(相对原矿的添加量为50g/t)搅拌1.5min,并加入pH调整剂氢氧化钠,调节矿浆的pH为7。进行粗选,其中,刮泡时间为2min,得到粗选精料和尾料。接着向粗选精料中加入捕收剂黑药(相对原矿的添加量为100g/t)、起泡剂松油醇(相对原矿的添加量为50g/t)、抑制剂水玻璃(相对原矿的添加量为100g/t)进行第一次精选,其中,刮泡时间为1min,精选后的精料进入第二次精选,精选后的尾料返回粗选。向第一次精选后的精料中,加入硫化剂(其相对原矿的添加量为100g/t),进行二次精选,得到二次精选精料和二次精选尾料,精选尾料返回至第一次精选。一次精选精料为镍精矿,二次精选精料即为钴精料。浮选完毕后,浮选尾料进行一次扫选,将所有尾料合并,即为锰尾料。其中

镍回收率为94.33%，钴回收率为91.89%，锰回收率为94.72%。通过两次精选一次扫选，可分别回收镍、钴、锰三种金属硫化物。

[0042] 实施例2

[0043] 从废弃锂电池的正极和负极中剥离回收的混合极粉，在煤油相对原矿用量为400g/t，所述MIBC相对原矿用量为25mg/L的浮选分离条件下，得到品位为90.11%的正极粉末，其中碳含量为9.81%，与硫磺按质量比2:1混合后在500℃进行硫化焙烧90min，将得到的硫化焙烧产物按液固比8:1，室温下浸出1小时，过滤后水浸渣为镍的硫化物、钴的硫化物和锰的硫化物，锂以硫酸盐的形式进入水中，锂浸出率为93.83%。

[0044] 将镍钴锰水浸渣混合产品进行磨矿，磨细至-0.074mm占85%，浮选机在1000r/min搅拌4min并调节矿浆浓度为25%；接着向矿浆中加入捕收剂z-200（相对原矿的添加量为350g/t）搅拌3min、接着加入起泡剂2号油（相对原矿的添加剂为50g/t），并加入pH调整剂碳酸氢钠，调节矿浆的pH为6，进行粗选，其中，刮泡时间为2min，得到粗选精料和尾料。接着向粗选精料中加入捕收剂乙基硫氨酯（Z-200）（相对原矿的添加量为200g/t）、起泡剂松油醇（相对原矿的添加剂为50g/t）、抑制剂水溶性淀粉（相对原矿的添加量为150g/t）进行第一次精选，其中，刮泡时间为2min，精选后的精料进入第二次精选，精选后的尾料返回粗选。向第一次精选后的精料中，加入捕收剂z-200（相对原矿的添加量为100g/t），进行二次精选，得到二次精选精料和二次精选尾料，精选尾料返回至第一次精选。浮选完毕后，浮选尾料进行一次扫选。通过两次精选一次扫选，镍、钴、锰三种金属硫化物回收率分别为95.64%，93.07%和95.33%。

[0045] 实施例3

[0046] 从废弃锂电池的正极和负极中剥离回收的混合极粉，在煤油相对原矿用量为600g/t，所述MIBC相对原矿用量为40mg/L的浮选分离条件下，得到品位94.79%的正极粉末，其中碳含量为5.16%，与硫磺按质量比2:1混合后在1000℃进行硫化焙烧60min，将得到的硫化焙烧产物按液固比10:1，室温下浸出2小时，过滤后水浸渣为镍的硫化物、钴的硫化物和锰的硫化物，锂以硫酸盐的形式进入水中，锂浸出率为95.83%。

[0047] 将镍钴锰水浸渣混合产品进行磨矿，磨细至-0.074mm占89%，浮选机在1200r/min搅拌10min并调节矿浆浓度为20%；接着向矿浆中加入捕收剂酚黑药+丁黄药（相对原矿的添加量为400g/t）搅拌5min、接着加入起泡剂2号油（相对原矿的添加剂为60g/t），并加入pH调整剂碳酸氢钠，调节矿浆的pH为6，进行粗选，其中，刮泡时间为2min，得到粗选精料和尾料。此时的粗选精料为纯化后的镍钴锰硫化物，回收率分别为87.59%，83.46%，82.11%，可直接作为三元电池前驱体通过锂源的补充进行电池再生。

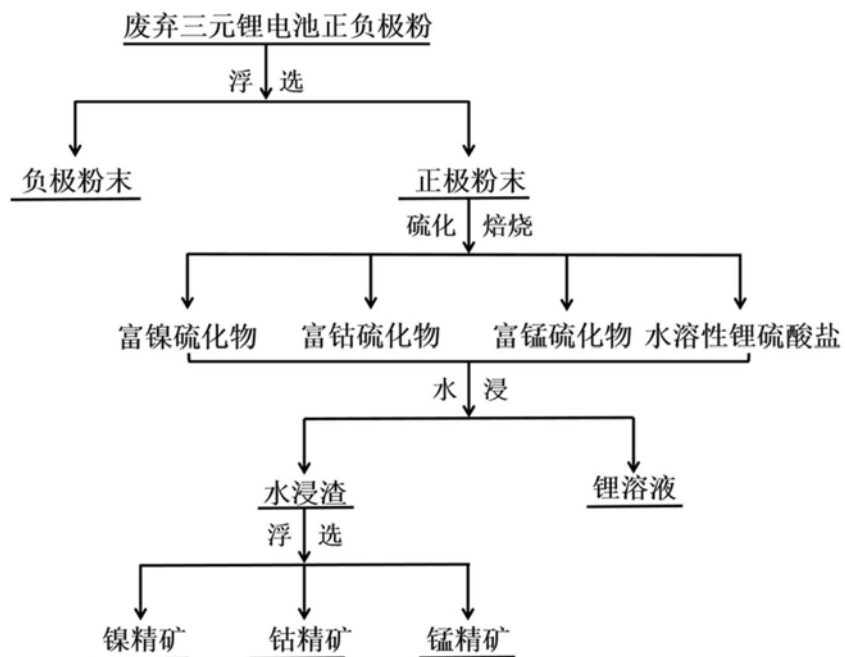


图1

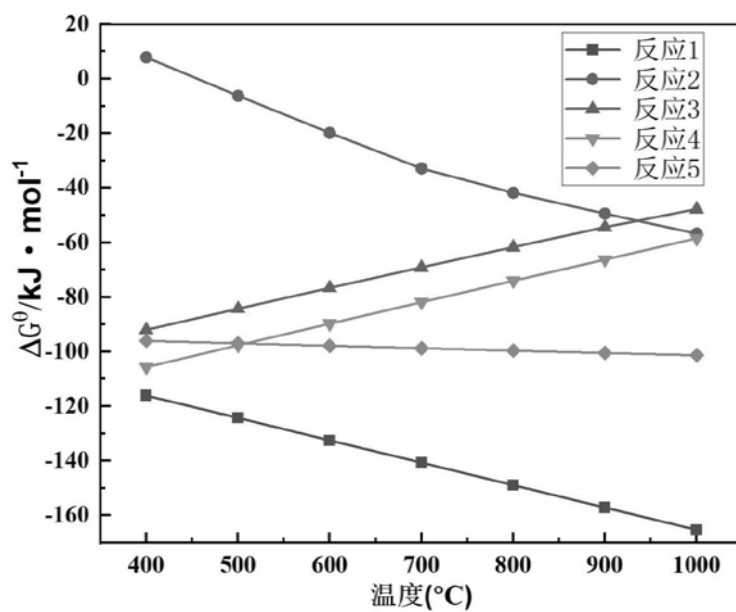


图2

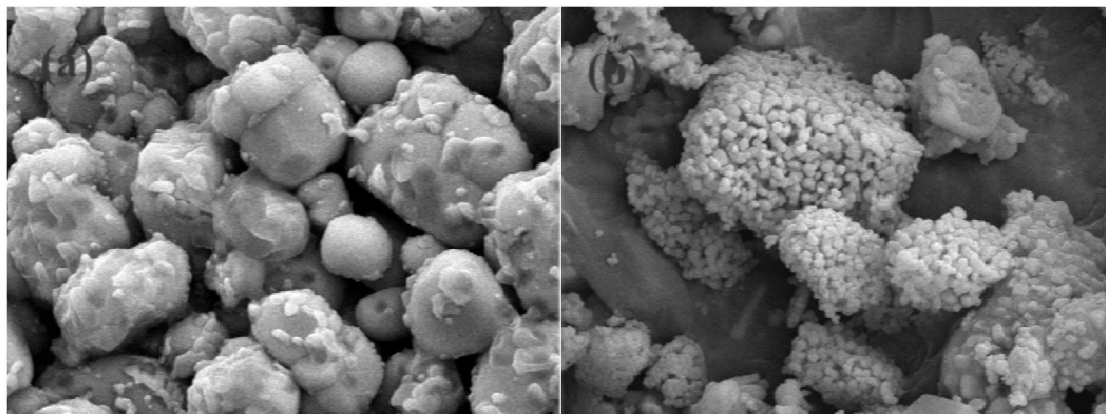


图3