

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910130828.8

[51] Int. Cl.

C22B 7/00 (2006.01)

C22B 1/02 (2006.01)

C22B 23/00 (2006.01)

C22B 15/00 (2006.01)

C22B 26/12 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 9 月 2 日

[11] 公开号 CN 101519726A

[22] 申请日 2009.4.16

[21] 申请号 200910130828.8

[71] 申请人 北京矿冶研究总院

地址 100044 北京市西城区西直门外文兴街 1 号

[72] 发明人 李敦铨 王成彦 邱定蕃 尹 飞
陈永强 杨 卜 王 军 揭晓武
王 忠 郜 伟 阮书峰 杨永强

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称

一种直接焙烧处理废旧锂离子电池及回收有价金属的方法

[57] 摘要

一种直接焙烧处理废旧锂离子电池及回收有价金属的方法，特别是针对以钴酸锂为正极材料的废旧锂离子电池的回收处理。首先在 500 ~ 850℃ 温度下焙烧除去电池中有机隔膜材料和电极材料上的有机粘结剂，将经过焙烧的电池材料破碎后与硫酸钠(或硫酸钾)、浓硫酸混合调浆，在电炉内 350 ~ 600℃ 温度下进行二次热处理，使废旧锂离子电池中的钴、铜和锂等金属转变为易溶于水的硫酸盐，用水或稀硫酸溶液浸出后，再用有机萃取剂分别从浸出液中提取钴、铜，并获得铜和钴产品。用碳酸钠从脱除了钴和铜的浸出液中沉淀金属锂后，浸出液再返回处理热二次热处理物料。金属浸出率大于 99.5%，金属回收率大于 99%。

1、一种直接焙烧处理废旧锂离子电池及回收有价金属的方法，其特征在于：首先通过焙烧除去电池中有机隔膜材料和电极材料上的有机粘结剂，将经过焙烧的电池材料破碎后与硫酸钠（或硫酸钾）、浓硫酸混合调浆，进行二次热处理，使废旧锂离子电池中的钴、铜和锂等金属转变为易溶于水的硫酸盐，用水或稀硫酸溶液浸出后，再用有机萃取剂分别从浸出液中提取钴、铜，用碳酸钠从脱除了钴和铜的浸出液中沉淀金属锂后，浸出液返回使用。具体依次包括以下步骤：

（1）、将废旧锂离子电池放入 5~10% 的氯化钠水溶液浸泡，放除电池中的残余电量，取出 70~80℃ 烘干，放入电炉内加热至 200~230℃，保温 1.5~2h，继续升温至 500~850℃，在空气中保温 4~8 小时。冷却后取出，将其破碎至面积小于 5mm² 的碎料。

（2）、将电池碎料与固体硫酸钠（或硫酸钾）混合，倒入氧化铝坩埚内，再加入 98% 浓硫酸调浆，其中电池碎料与固体硫酸钠（或硫酸钾）物料重量比为 1: 0.4~1.3，电池碎料与浓硫酸重量比为 1: 0.6~1.5，在电炉内 350~600℃ 温度下保温 4~8h。

（3）、将焙烧后的电池碎料与硫酸钠（或硫酸钾）和浓硫酸的混合物倒入 60~90℃ 的热水或 1~5g/L 稀硫酸水溶液中，搅拌浸出 0.5~1h。

（4）、将浸出液过滤，用 20~40g/L 的氢氧化钠水溶液调节稀硫酸浸出液的 pH 值至 0.5，或用 50~80g/L 稀硫酸调节热水的 pH 值至 0.5，用含 10~30%P204 有机萃取剂除杂。再调节浸出液 pH 值至 4~5.0，用含 10~30%LIX984（或 LIX984N）有机萃取剂萃取铜，由 170~200g/L 的硫酸水溶液从萃铜有机相中反萃铜，含硫酸铜的反萃液送电积铜，或蒸发浓缩反萃液得到结晶硫酸铜。浸出液经萃铜后，调节浸出液 pH 值至 5.0~6.0，用含 10~30% Cyanex272 有机萃取剂萃取钴，由 90~110g/L 的盐酸水溶液从萃钴有机相中反萃钴，用草酸铵沉淀钴反萃液中的钴，得到草酸钴产品。用碳酸钠从脱钴后的浸出液中沉淀锂离子，获得碳酸锂产品，浸出液返回处理焙烧物料。

一种直接焙烧处理废旧锂离子电池及回收有价金属的方法

技术领域

本发明涉及废旧锂离子电池的处理及回收有价金属的方法,属于环境保护和有色金属循环利用技术领域。特别涉及含钴废旧锂离子电池的处理及回收有价金属的方法。

技术背景

锂离子电池作为一种便携式可充式电源,已经广泛应用于手机、笔记本电脑、数码相机和摄像机等电子产品。其中手机锂离子电池的使用寿命一般为2~3年,每年淘汰的废旧锂离子电池数以亿计。

废旧锂离子电池主要含有钴酸锂、六氟磷酸锂、有机碳酸酯、碳素材料、铜、铝、镍、锰等物质。一般锂离子电池的内部由正极、电解液、负极等主要部分组成,外包金属铝壳,有些表面最外层还再包塑料外壳。电池的正极由正极活性物质 LiXMA_2 (钴酸锂、镍酸锂、锰酸锂,或掺镍、锰的钴酸锂,但主要以钴酸锂居多)、乙炔黑导电剂、有机粘合剂均匀混合后,涂布于厚约 $20\mu\text{m}$ 的铝箔集流体上。电池的负极由负极活性物质炭素材料、乙炔黑导电剂、粘合剂材料组成,均匀混合后涂布于厚约 $20\mu\text{m}$ 的铜箔集流体上。聚偏二氟乙烯(PVDF),偏二氟乙烯(VF_2)的均聚物和 VF_2 的共聚物六氟丙烯(VF_2/HFP)为常用的粘结剂,在调制电极浆料时,将粘结剂用 NMP 溶解,与正极活性物质或负极活性物质混合调成浆料,再涂覆在金属集流体上制成薄膜电极。正负极的厚度约为 $0.18\sim 0.2\text{mm}$,中间用厚度约 $10\mu\text{m}$ 的聚丙烯(PP)或聚乙烯(PE)隔开,并充以含六氟磷酸锂(LiPF_6)、高氯酸锂(LiClO_4),四氟硼酸锂(LiBF_4)等的有机碳酸酯电解液。锂离子电池电极的隔膜材料主要有聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)单层微孔膜,以及由 PP 和 PE 复合的多层微孔膜,将正极和负极上的电极材料及集流体(如铝箔或铜箔)分别隔开。聚合物锂离子电池则采用电解质凝胶聚合物电解质,具有隔膜与电解质的作用。废旧锂离子电池如处理不当,其中一些物质将对环境造成污染。

目前各种类型的废旧锂离子电池主要含5~23%钴、0~10%镍、2~7%锂、5~11%铜、3~10%铝、3~15%有机物、1~7%塑料等，还含有锰及少量锡等。生产锂离子电池耗用了大量的有色金属，其中钴用量约占国内钴总消费量的50%。我国钴金属资源量约为140万t，绝大多数为伴生资源，单独的钴矿床极少。我国钴矿品位较低，均作为铜、镍矿山副产品回收，生产过程中由于品位低、生产工艺复杂，因此金属回收率低、生产成本低。废旧锂离子电池中钴含量比钴矿高500~2000倍，已经成为一种重要的提钴原料。

国内外对废旧锂离子电池的处理和有价金属的回收提出了许多处理方法。常用物理或化学的方法进行预处理，然后用火法冶金或湿法冶金的方法回收有价金属。分离或富集方法较多，如将废旧锂离子电池其经放电处理后，再经过焙烧、破碎、磁选、分级等工序，得到有价金属的富集物，作为进一步处理的原料。采用特定的化学试剂（有机溶剂或无机酸、碱）分步浸出废旧锂离子电池中的不同成份，浸出液的起始酸（碱）高，再从不同溶液中分别回收其中的有价金属时，又需要加入大量酸（或碱）中和，产生的二次废液、废物多，操作条件差，还常需要添加特殊的助浸剂，浸出时间长，其工艺复杂，流程长，操作烦琐。而采用火法冶金直接高温熔炼废旧锂离子电池时，其设备要求高，金属的回收率较低，产品成分复杂、质量不高，需要进一步处理，对一般企业不适应。特别是一些处理方法需要将废旧锂离子电池中不同成分材料预先分离，其所使用的处理设备多，处理成本大幅度提高，还产生了许多不利于进一步处理的中间产品。

本发明公开的废旧锂离子电池处理方法，对废旧锂离子电池不作分选或分步浸出处理，直接将废旧锂离子电池焙烧，先脱除有机物后破碎，再将废旧锂离子电池碎料与硫酸钠（或硫酸钾）、浓硫酸混合调浆，在低温下进行二次焙烧，用热水浸出，最后用萃取的方法回收其中的钴、铜和锂等有价金属。该方法大幅度减少了废旧锂离子电池的处理工艺环节和化学原料消耗，中间产物少，降低了生产成本，处理量大，金属回收率高。其中关键在于通过热处理废旧锂离子电池与硫酸钠（或硫酸钾）和浓硫酸的混合物，使废旧锂离子电池中的钴、铜和锂等生成易溶于水的硫酸盐，从而可以采用温和的浸出方法，并简化了有

价金属的回收过程。

发明内容

本发明的目的是：提供一种废旧锂离子电池的处理及回收有价金属的方法，特别是针对以钴酸锂为正极材料的废旧锂离子电池的回收处理。通过焙烧的方法除去电池中有机隔膜材料和电极材料上的有机粘结剂，同时使其中的铜等部分金属氧化，废旧锂离子电池材料变脆，易于破碎。经焙烧的电池材料破碎后与硫酸钠（或硫酸钾）、浓硫酸混合调浆，进行二次热处理，使废旧锂离子电池中的钴、铜和锂等金属转变为易溶于水的硫酸盐，用水或稀硫酸溶液浸出后，再用有机萃取剂分别从浸出液中提取钴、铜，铜，用碳酸钠从脱除了钴和铜的浸出液中沉淀金属锂后，浸出液返回使用。金属浸出率大于 99.5%，金属回收率大于 99%。

本发明的目的是通过以下方案实现的：

1、将废旧锂离子电池放入 5~10%的氯化钠水溶液浸泡，放除电池中的残余电量，取出 70~80℃烘干，放入电炉内加热至 200~230℃，保温 1.5~2h，继续升温至 500~850℃，在空气中保温 4~8 小时。冷却后取出，将其破碎至面积小于 5mm² 的碎料。

2、将电池碎料与固体硫酸钠（或硫酸钾）混合，倒入氧化铝坩埚内，再加入 98%浓硫酸调浆，其中电池碎料与固体硫酸钠（或硫酸钾）物料重量比为 1: 0.4~1.3，电池碎料与浓硫酸重量比为 1: 0.6~1.5，在电炉内 350~600℃温度下保温 4~8h。

3、将焙烧后的电池碎料与硫酸钠（或硫酸钾）和浓硫酸的混合物倒入 60~90℃的热水或 1~5g/L 稀硫酸水溶液中，搅拌浸出 0.5~1h。

4、将浸出液过滤，用 20~40g/L 的氢氧化钠水溶液调节稀硫酸浸出液的 pH 值至 0.5，或用 50~80g/L 稀硫酸调节热水的 pH 值至 0.5，用含 10~30%P204 有机萃取剂除杂。再调节浸出液 pH 值至 4~5.0，用含 10~30%LIX984（或 LIX984N）有机萃取剂萃取铜，由 170~200g/L 的硫酸水溶液从萃铜有机相中反萃铜，含硫酸铜的反萃液送电积铜，或蒸发浓缩反萃液得到结晶硫酸铜。浸

出液经萃铜后,调节浸出液 pH 值至 5.0~6.0,用含 10~30% Cyanex272 有机萃取剂萃取钴,由 90~110g/L 的盐酸水溶液从萃钴有机相中反萃钴,用草酸铵沉淀钴反萃液中的钴,得到草酸钴产品。用碳酸钠从脱钴后的浸出液中沉淀锂离子,获得碳酸锂产品,浸出液返回处理焙烧物料。

具体实施方式

本发明实施方式提供一种废旧锂离子电池的处理及回收有价金属的方法,特别是针对以钴酸锂为正极材料的废旧锂离子电池的回收处理。通过 500~850℃ 温度下焙烧首先将电池中有机物,再将脱除有机物的废旧锂离子电池碎料与硫酸钠(或硫酸钾)、浓硫酸混合物在 350~600℃ 温度下进行二次热处理,使废旧锂离子电池中的钴、铜和锂等金属元素转变为易溶于水的硫酸盐,将硫酸盐溶入热水或 1~5g/L 稀硫酸水中,然后用有机萃取剂分别从含硫酸盐的浸出液中提取钴、铜,碳酸钠沉淀金属锂,提取金属后的浸出液返回用于溶出热处理物料中的硫酸盐。下面结合具体实施例对本发明实施方式作进一步说明。

实施例一

手机废旧锂离子电池的处理。某品牌手机废旧锂离子电池每块重 18.6g,其主要金属成分为 Li 2.74%、Co 22.31%、Cu 7.47%、Ni 0.40%、Mn 0.08%、Al 9.78%。取该废旧锂离子电池 20 块,放入装有 500ml 浓度为 5% 的氯化钠水溶液浸泡 6h,取出放在瓷盘中,在电热鼓风干燥箱内 70℃ 烘干 4h。剥去废旧锂离子电池的铝外壳后,装入氧化铝坩埚内,放在电炉内先加热至 200℃,保温 1.5h,接着升温至 700℃,通入适量空气,保温 6 小时,加热过程中溢出的气体用含 1% 石灰石的水浆料吸收。冷却后取出,将其用研钵手工破碎至面积小于 5mm² 的碎料,装入氧化铝坩埚内,加入硫酸钠 180g(或硫酸钾 200g),用 100ml 浓度为 98% 的浓硫酸调浆,在电炉内加热至 450℃,保温热处理 6h。将热处理后的物料转入 3L 的烧杯中,加入浓度为 1g/L 的稀硫酸水溶液 2L,加热至 70℃,搅拌浸出 45 分钟。将浸出液过滤,用浓度为 25g/L 的氢氧化钠水溶液调节稀硫酸浸出液的 pH 值至 0.5。用煤油稀释的 10% P204 有机萃取剂除杂,有机相与

水相之比为 1: 2。分离 P204 有机萃取剂后, 调节浸出液 pH 值至 5.0, 用煤油稀释的 15%LIX984 (或 LIX984N) 有机萃取剂萃取铜, 有机相与水相之比为 1: 1, 分离 LIX984 (或 LIX984N) 萃铜有机萃取剂后, 由 180g/L 的硫酸水溶液从萃铜有机相中反萃铜, 得到含硫酸铜的反萃液, 送电积铜, 产出含铜 99.95% 的纯铜。浸出液经萃铜后, 调节浸出液 pH 值至 5.5, 用煤油稀释的 20% Cyanex272 有机萃取剂萃取钴, 由 100g/L 的盐酸水溶液从萃钴有机相中反萃钴, 用浓度为 80g/L 的草酸铵水溶液沉淀钴反萃液中的钴, 得到草酸钴产品。经提铜、钴后, 用浓度为 60g/L 的碳酸钠从浸出液中沉淀锂离子, 得到碳酸锂物料。浸出液补加硫酸和水后, 返回浸出焙烧物料。整个过程中金属浸出率大于 99.5%, 金属回收率大于 99%。

实施例二

废旧锂离子电池富集物处理。某废旧锂离子电池经机械粉碎、选别分离后, 产出含钴、铜和锂物料, 其主要金属成分为 Li 4.15%、Co 3.26%、Cu 3.65%、Al 6.33%。取该废电池富集物碎料 230g, 装入氧化铝坩埚内, 放在电炉内加热至 700℃, 通入适量空气, 保温 6 小时, 加热过程中溢出的气体用含 1% 石灰石的水浆料吸收。冷却后取出, 将其用研钵手工破碎至面积小于 5mm² 的碎料, 装入氧化铝坩埚内, 加入硫酸钠 160g (或硫酸钾 180g), 用 120ml 浓度为 98% 的浓硫酸调浆, 在电炉内加热至 450℃, 保温热处理 5h。将热处理后的物料转入 3L 的烧杯中, 加水 2L, 加热至 80℃, 搅拌浸出 40 分钟。将浸出液过滤, 用浓度为 60g/L 的稀硫酸调节热水的 pH 值至 0.5。用煤油稀释的 10% P204 有机萃取剂除去浸出液中的少量杂质, 有机相与水相之比为 1: 2。分离 P204 有机萃取剂后, 调节浸出液 pH 值至 5.0, 用煤油稀释的 15% LIX984 (或 LIX984N) 有机萃取剂萃取铜, 有机相与水相之比为 1: 1, 分离 LIX984 (或 LIX984N) 萃铜有机萃取剂后, 由 170g/L 的硫酸水溶液从萃铜有机相中反萃铜, 得到含硫酸铜的反萃液; 加热反萃液, 蒸发浓缩, 冷却后析出硫酸铜, 过滤得到硫酸铜结晶产物。浸出液经萃铜后, 调节浸出液 pH 值至 6.0, 用煤油稀释的 10% Cyanex272 有机萃取剂萃取钴, 由 90g/L 的盐酸水溶液从萃钴有机相中反萃钴, 用浓度为 80g/L 的草酸铵水溶液沉

淀钴反萃液中的钴，得到草酸钴产品。经提铜、钴后，用浓度为60g/L的碳酸钠从浸出液中沉淀锂离子，得到碳酸锂物料。浸出液补加硫酸和水后，返回浸出焙烧物料。整个过程中金属浸出率大于99.5%，金属回收率大于99%。

以上所述，仅为本发明的具体实施例，各实施例之间的前后次序不对本发明造成任何限制，本发明的保护范围并不局限于此，任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内，可轻易想到的变化或替换，都应涵盖在本发明的保护范围之内。因此，本发明的保护范围应该以权利要求的保护范围为准。