



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103757386 A

(43) 申请公布日 2014. 04. 30

(21) 申请号 201310736586. 3

(22) 申请日 2013. 12. 29

(71) 申请人 四川师范大学

地址 610068 四川省成都市锦江区静安路 5  
号

(72) 发明人 龙炳清 方绪坤 周讯

(51) Int. Cl.

*G22B 7/00* (2006. 01)

*G22B 23/00* (2006. 01)

*G22B 26/12* (2006. 01)

*G22B 15/00* (2006. 01)

*G22B 21/00* (2006. 01)

权利要求书1页 说明书2页

(54) 发明名称

钴酸锂废电池正极材料的浸出方法

(57) 摘要

本发明钴酸锂废电池正极材料的浸出方法是将从钴酸锂废电池中分离出的并经焙烧预处理得到的正极材料放入耐压和耐硫酸腐蚀的容器中, 并将硫酸泵入该容器, 然后密封容器, 并用注入泵将  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  溶液泵入容器, 此后关闭  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  溶液泵入阀门进行浸出。

1. 一种钴酸锂废电池正极材料的浸出方法,其特征在于将从钴酸锂废电池中分离出的并经焙烧预处理得到的正极材料放入耐压和耐硫酸腐蚀的容器中,并将硫酸泵入该容器,然后密封容器,并用注入泵将  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  溶液泵入容器,此后关闭  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  溶液泵入阀门进行浸出,浸出结束后进行液固分离,得到所需浸出溶液,反应温度为  $40^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ , 浸出的硫酸初始浓度为  $1\text{mol/L} \sim 4\text{mol/L}$ , 浸出时间为  $1\text{h} \sim 3\text{h}$ ,浸出过程进行搅拌,搅拌速度为  $30\text{r/min} \sim 120\text{r/min}$ ,硫酸加入量为加入反应容器的正极材料中全部金属浸出的硫酸理论消耗量的  $110\% \sim 150\%$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  的加入量为将正极材料中全部高价金属还原为低价金属的  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  理论消耗量的  $105\% \sim 120\%$ 。

## 钴酸锂电池正极材料的浸出方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及钴酸锂电池正极材料的一种浸出方法。

### 背景技术

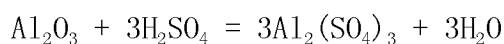
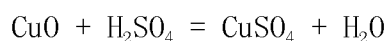
[0002] 钴酸锂电池是一类广泛使用的电池,该电池使用报废后将产生大量废电池。由于这类电池含有大量重金属,若弃入环境,将对环境产生很大的直接和潜在危害。钴酸锂电池正极材料主要含钴、锂、铜和铝,其中钴、锂和铜三者的总含量大于60%,很具回收价值。目前从钴酸锂电池正极材料中回收钴、锂和铜的工艺主要有火法工艺和湿法工艺。火法工艺得到的产品为合金材料,很难获得较纯的钴、锂和铜。湿法工艺比较容易得到较纯的钴、锂和铜。浸出是湿法工艺中必不可少的一个过程。目前钴酸锂电池正极材料的浸出方法主要有盐酸浸出法、硫酸浸出法、硝酸浸出法和混酸(硫酸加硝酸)浸出法。盐酸浸出法,设备腐蚀大,酸雾产生量大而污染环境。硫酸浸出法消耗较昂贵的还原剂(如双氧水等)。硝酸浸出法的硝酸消耗量大,而且会产生大量氮氧化物,污染环境。所有的湿法工艺都存在如何经济地提高浸出速度、提高金属浸出率、降低酸耗和其它辅料消耗的问题。虽然硝酸加工业纯氧浸出法和混酸加工业纯氧浸出法较好地解决了上述问题,但浸出设备较复杂,而且废电池浸出所需工业纯氧量不大,废电池处理企业就地生产工业纯氧自用不经济,工业纯氧的储存、运输和使用比较麻烦。开发设备腐蚀小、浸出速度快、浸出率高、酸耗和其它辅料消耗低、使用方便、基本无环境污染的钴酸锂电池正极材料的浸出方法具有较大实用价值。

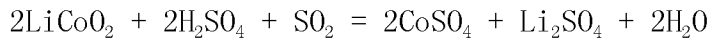
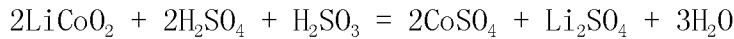
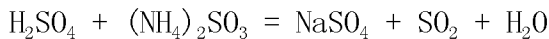
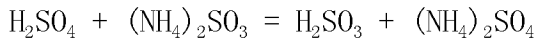
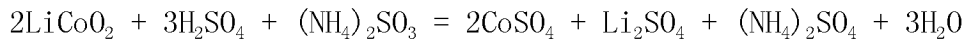
[0003]

### 发明内容

[0004] 针对目前钴酸锂电池正极材料浸出的问题,本发明的目的是寻找一种金属浸出率高,浸出速度快,浸出率高,酸耗和其它辅料消耗低,使用方便,不用昂贵还原剂,基本无环境污染的钴酸锂电池正极材料的浸出方法,其特征在于将从钴酸锂电池中分离出的并经焙烧预处理得到的正极材料放入耐压和耐硫酸腐蚀的容器中,并将硫酸泵入该容器,然后密封容器,并用注入泵将 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 溶液泵入容器,此后关闭 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 溶液泵入阀门进行浸出,浸出结束后进行液固分离,得到所需浸出溶液。反应温度为 $40^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ ,浸出的硫酸初始浓度为 $1\text{mol/L} \sim 4\text{mol/L}$ ,浸出时间为 $1\text{h} \sim 3\text{h}$ ,浸出过程进行搅拌,搅拌速度为 $30\text{r/min} \sim 120\text{r/min}$ 。硫酸加入量为加入反应容器的正极材料中全部金属浸出的硫酸理论消耗量的 $110\% \sim 150\%$ 。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 的加入量为将正极材料中全部高价金属还原为低价金属的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 理论消耗量的 $105\% \sim 120\%$ 。

[0005] 本发明的目的是这样实现的:在密闭和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 存在的条件下,硫酸浸出经焙烧预处理后的钴酸锂电池正极材料(材料中的钴和锂以钴酸锂形式存在,铜和铝主要呈金属氧化物形态)时,浸出过程发生如下主要化学反应:





由于  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  的还原能力比现有浸出方法中普遍使用的双氧水的还原能力强得多,而且不需要在强酸性环境下才能还原,这样可以降低浸出过程的酸度,减少硫酸和还原剂的消耗,提高反应速度。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  可以彻底破坏正极材料中高价氧化物的层状结构,提高有价金属的浸出率。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  与  $\text{H}_2\text{SO}_4$  反应生成  $\text{H}_2\text{SO}_3$  和  $\text{SO}_2$ , 这些生成物与  $\text{LiCoO}_2$  反应被消耗掉,由于  $\text{SO}_2$  在水溶液中有一定的溶解度,释放在反应器上部空间中的  $\text{SO}_2$  较少,而且随着反应的进行,  $\text{SO}_2$  将不断被消耗,所以整个反应中微正压下进行。

[0006] 相对于现有方法,本发明的突出优点是采用  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  作还原剂浸出钴酸锂废电池正极材料,反应速度快,反应酸度较低,硫酸和还原剂的消耗量小;正极材料中高价氧化物的层状结构破坏彻底,可提高金属浸出率;浸出液后续处理中不需要中和大量的酸,成本较低; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  来源广泛,价格便宜。浸出液后续处理中产生的废弃物量少,降低了污染治理费用,具有明显的经济效益和环境效益。

[0007] 具体实施方法

实施例 1:将 100g 钴酸锂废电池正极材料(含钴 53.6%,锂 5.3%、铜 8.2%、铝 3.4%)加入容积为 2L 的不锈钢反应釜中,加入 1.5mol/L 的硫酸 1200ml,加入 1.5mol/L 的硫酸 1300ml,加入  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  47g (300ml 溶液),在  $40^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$  下密闭搅拌(搅拌速度 80r/min)浸出 2.5h,浸出结束后进行液固分离,得到 1450ml 浸出溶液(不含浸出渣洗涤水)。钴、锂、铜、和铝的浸出率分别为 98.4%、98.5%、98.2%、和 98.0% (按进入浸出溶液和浸出渣洗涤液中的钴、锂、铜、和铝计算)。

实施例 2:将 500g 钴酸锂废电池正极材料(含钴 53.6%,锂 5.3%、铜 8.2%、铝 3.4%)加入容积为 5L 的不锈钢反应釜中,加入容积为 5L 的不锈钢反应釜中,加入 3.5mol/L 的硫酸 3200 ml,加入  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  260g (1600ml 溶液),在  $70^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$  下密闭搅拌(搅拌速度 70r/min)浸出 1.0h,浸出结束后进行液固分离,得到 4600ml 浸出溶液(不含浸出渣洗涤水),钴、锂、铜和铝的浸出率分别为 99.7%、99.5%、99.2% 和 99.3% (按进入浸出溶液和浸出渣洗涤液中的钴、锂、铜和铝计算)。