



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106129511 B

(45)授权公告日 2018.12.07

(21)申请号 201610479966.7

G22B 47/00(2006.01)

(22)申请日 2016.06.27

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106129511 A

CN 103449395 A, 2013.12.18,
JP 特开2004-11010 A, 2004.01.15,
吴越等. “废旧锂离子电池中有价金属的回
收技术进展”. 《稀有金属》. 2013, 第37卷(第2
期),

(43)申请公布日 2016.11.16

(73)专利权人 北京科技大学
地址 100083 北京市海淀区学院路30号

审查员 贾小丽

(72)发明人 张家靓 胡军涛

(74)专利代理机构 北京市广友专利事务有限
责任公司 11237

代理人 张仲波

(51) Int. Cl.

H01M 10/54(2006.01)

G22B 7/00(2006.01)

G22B 23/00(2006.01)

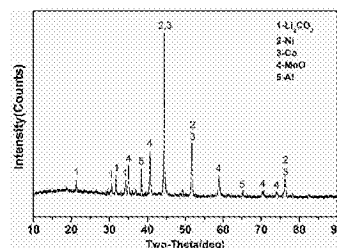
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种从废旧锂离子电池材料中综合回收有
价金属的方法

(57)摘要

本发明公开了一种从废旧锂离子电池材料
中回收有价金属的方法。其特征在于,将废旧锂
离子电池正极材料与还原剂混合,或将简单破碎
的整电池与碳还原剂混合,在500~750℃的温
度下进行还原焙烧处理,焙烧产物首先采用CO₂碳
化水浸,得到碳酸氢锂水溶液,可用于制取
Li₂CO₃产品;水浸渣采用氧化酸浸或氧化氨浸
浸出其中的钴、镍、锰等有价元素,经萃取、
净化后制取相应的化合物产品。本发明方法工
艺简单,流程短,试剂成本低,能高效回收废
旧锂离子电池材料中的锂、钴、镍、锰等有
价金属元素。



1. 一种从废旧锂离子电池材料中综合回收有价金属的方法,其步骤如下:

步骤(1):将简单破碎的整电池与含碳还原剂混合,在500~750℃的温度下进行还原焙烧处理;

步骤(2):焙烧产物采用水浸同时通入CO₂,从而得到LiHCO₃溶液,水浸时间为0.5~5小时,水浸温度为0~50℃,固液比为1:3~1:20,浸出后的LiHCO₃溶液可用于制取Li₂CO₃产品;

步骤(3):水浸渣采用氧化酸浸或氧化氨浸浸出其中的钴、镍、锰有价元素,经萃取、净化后制取相应的化合物产品;

步骤(1)中所加的含碳还原剂包括褐煤、烟煤、无烟煤中的一种或混合物,含碳还原剂中碳与电池材料中本身的碳的质量之和为电池材料质量的0.05~0.5倍。

2. 根据权利要求1所述的从废旧锂离子电池材料中综合回收有价金属的方法,其特征在于,步骤(1)中焙烧时间为1~5小时。

3. 根据权利要求1所述的从废旧锂离子电池材料中综合回收有价金属的方法,其特征在于,步骤(2)中通入的CO₂摩尔量为溶液中锂摩尔量的0.6~5倍,浸出过程中用氢氧化钠或氨水调节溶液pH使其保持为7~9。

4. 根据权利要求1所述的从废旧锂离子电池材料中综合回收有价金属的方法,其特征在于,步骤(3)中氧化酸浸的浸出剂为H₂SO₄、HCl、HNO₃中的一种,酸浓度为0.5~4mol/L,固液比为1:3~1:20,浸出时间为1~10小时,温度为20~90℃,氧化剂为空气、氧气、过氧化氢中的一种或混合物。

5. 根据权利要求1所述的从废旧锂离子电池材料中综合回收有价金属的方法,其特征在于,步骤(3)中氧化氨浸的浸出剂为硫酸铵、硫酸氢铵、碳酸铵、碳酸氢铵、氯化铵中的一种或两种与氨水的混合溶液;其中铵盐浓度为0.5~5mol/L,氨水浓度为1~5mol/L,固液比为1:3~1:20,浸出时间为1~10小时,温度为20~90℃,氧化剂为空气、氧气、氯酸钠、次氯酸钠中的一种或混合物。

6. 根据权利要求1所述的从废旧锂离子电池材料中综合回收有价金属的方法,其特征在于,所述的废旧锂离子电池材料的活性物质包括钴酸锂、镍酸锂、锰酸锂、磷酸铁锂、镍钴二元、镍锰二元、钴锰二元、镍钴锰三元、镍钴铝三元材料中的一种或几种的混合物。

一种从废旧锂离子电池材料中综合回收有价金属的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及废旧锂离子电池的处理方法,尤其涉及一种从废旧锂离子电池材料中综合回收锂、镍、钴等有价元素的冶炼方法。属于电子废弃物回收处理、资源化领域。

背景技术

[0002] 近年来,在绿色环保的时代背景下,我国新能源汽车出现快速增长。随着产能的不断提高,废旧锂离子电池日益增多,由此引发的资源短缺和环境问题日益严峻。因此,开发清洁、高效地处理废旧锂离子电池的方法,使其中有价金属得到充分的回收利用,具有重要的现实意义。

[0003] 目前国内废旧锂离子电池大多采用浸出—净化—萃取的工艺进行回收处理,金属锂在酸溶过程中随着钴、镍、锰等一起进入溶液中,经萃取提取钴、镍后,绝大部分的锂留在萃余液中。此时萃余液中所含锂的浓度极低,同时溶液中钠离子含量高,从中回收锂的难度很大。因此大多数废旧电池回收企业多将其作为工业废水排入废水处理系统,在造成资源浪费的同时增加了废水处理难度,提高了废水处理成本。

[0004] 中国专利CN102002595B以含锂萃余液为原料,以酮类化合物、磷酸三丁酯与磺化煤油溶液为萃取有机相,经多级逆流萃取后萃余液中的锂进入有机相,负载锂的有机相经多级逆流反萃,得到的高锂浓度的反萃液用于制备多种高纯锂盐。但是该方法的萃取体系和工艺流程均较为复杂。

[0005] 中国专利CN101942569A则首先对废旧锂离子电池正极材料进行酸浸,浸出液中和除去铜铁铝杂质后,加入氟盐沉淀溶液中的锂,从而得到氟化锂产品。该方法缺陷在于中和除杂后的溶液中仍含有微量的铝、钙、镁等离子,这些离子会与氟离子生成难溶沉淀,从而使该方法得到的氟化锂产品纯度较差。

[0006] 中国专利CN103594754B采用草酸作为浸出剂处理废旧锂离子电池废料,将经过放电、机械破碎、筛分后的废料与草酸溶液反应,再经过滤分离后得到含草酸钴的固体沉淀物和草酸锂溶液,从而将锂选择性地从废料中浸出分离。但是该方法得到的溶液中锂浓度较低,而草酸钴沉淀又很难被酸浸出,因此很难得到高质量的锂、钴产品。

[0007] 废旧锂离子电池材料处理的传统工艺均是先将锂、钴、镍等有价元素全部浸出,之后再依次分离,则必然导致净化分离工序复杂、锂的回收困难等问题。

发明内容

[0008] 本发明目的是解决传统工艺净化分离工序复杂、锂的回收困难等问题。

[0009] 本发明具体的技术方案为:

[0010] 步骤1:将废旧锂离子电池正极材料与含碳还原剂混合,或将简单破碎的整电池与碳还原剂混合,在500~750℃的温度下进行还原焙烧处理。

[0011] 步骤2:焙烧产物采用水浸同时通入CO₂,从而得到LiHCO₃溶液,水浸时间为0.5~5小时,水浸温度为0~50℃,固液比为1:3~1:20,浸出后的溶液可用于制取Li₂CO₃产品;

[0012] 步骤3:水浸渣采用氧化酸浸或氧化氨浸浸出其中的钴、镍、锰等有价元素,经萃取、净化后制取相应的化合物产品。

[0013] 上述的步骤1中所加的碳还原剂包括褐煤、烟煤、无烟煤中的一种或混合物,还原剂中碳与电池材料中本身的碳的质量之和为电池材料质量的0.05~0.5倍;还原焙烧时间控制为1~5小时。

[0014] 步骤2中通入的CO₂摩尔量为溶液中锂摩尔量的0.6~5倍,浸出过程中用氢氧化钠或氨水调节溶液pH使其保持为7~9。

[0015] 步骤3中如采用氧化酸浸,浸出剂为H₂SO₄、HCl、HNO₃中的一种,酸浓度为0.5~4mol/L,固液比为1:3~1:20,浸出时间为1~10小时,温度为20~90℃,氧化剂为空气、氧气、过氧化氢中的一种或混合物;如采用氧化氨浸,浸出剂为氨水与硫酸铵、硫酸氢铵、碳酸铵、碳酸氢铵、氯化铵中的一种或两种铵盐的混合溶液。其中铵盐浓度为0.5~5mol/L,氨水浓度为1~5mol/L,固液比为1:3~1:20,浸出时间为1~10小时,温度为20~90℃,氧化剂为空气、氧气、氯酸钠、次氯酸钠中的一种或混合物。

[0016] 处理的废旧锂离子电池材料的活性物质包括钴酸锂、镍酸锂、锰酸锂、磷酸铁锂、镍钴二元、镍锰二元、钴锰二元、镍钴锰三元、镍钴铝三元材料中的一种或几种的混合物。

[0017] 本发明突破传统思维,通过添加褐煤、烟煤、无烟煤等燃点较低的碳还原剂,在相对较低的温度对废料进行焙烧,焙烧温度为500~750℃,该温度条件下一方面可保证电池废料中的活性物质完全分解,锂可转变为Li₂CO₃,而钴、镍则转变为金属单质,另一方面也可大幅降低能耗。650℃下的焙烧产物的XRD如图1所示。

[0018] 常温下碳酸锂的溶解度仅为1.33g/100ml水,因此若直接将焙烧产物进行水浸,锂的浸出率很低,因此在本发明中通过通入CO₂将Li₂CO₃转变为易溶的LiHCO₃,从而可在较低的固液比下实现锂的完全浸出;

[0019] 另一方面,由于焙烧产物中的钴、镍完全以金属态存在,因而可用廉价的空气、氧气作为氧化剂在较低的酸度条件下即可完全浸出,避免了因高价钴、镍的存在而必须使用还原剂或采用高酸度浸出。

[0020] 总的来说,本发明通过采用上述措施,实现了废旧锂离子电池材料中有价金属的高效回收,具有工艺简单,能耗低,主要有价金属锂、钴、镍回收率高,试剂成本低,适用于各类锂离子电池材料的大规模回收处理等优势。

附图说明

[0021] 图1为电池废料650℃下得到的焙烧产物的XRD图

具体实施方式

[0022] 为了便于理解本发明,下文将结合较佳的实施例对本发明作更全面、细致地描述,但本发明的保护范围并不限于以下具体的实施例。应当指出的是,对本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,但这些都属于本发明的保护范围。

[0023] 实施例1

[0024] 将10g镍钴锰三元锂离子电池废料破碎研磨,之后与6g含碳量45%的褐煤混合均

匀,置于马弗炉中进行还原焙烧,控制还原焙烧温度为500℃,焙烧时间5小时。焙烧产物按固液比1:20置于水中进行水浸同时通入CO₂,通入的CO₂摩尔量为溶液中锂摩尔量的0.65倍,水浸温度为5℃,时间0.5小时,pH控制为8.13,水浸后过滤得到含锂水溶液,可用于制取碳酸锂产品。滤渣按固液比1:20,加入到1.5mol/L硫酸溶液中,同时鼓入空气,恒温50℃搅拌5小时,过滤得到含钴、镍、锰的硫酸盐溶液。分析得到各有价元素的浸出率分别为:锂91.20%,钴99.85%,镍99.81%,锰99.72%。

[0025] 实施例2

[0026] 将报废的钴酸锂电池软包简单破碎、细磨,测得其中碳含量为1.8%,之后取10g电池废料粉末与1g含碳量91%的无烟煤混合均匀,置于马弗炉中进行还原焙烧,控制还原焙烧温度为500℃,焙烧时间3小时。称取还原焙烧后的产物,按固液比1:15置于水中进行水浸同时通入CO₂,通入的CO₂摩尔量为溶液中锂摩尔量的4.6倍,水浸温度为25℃,时间2小时,pH控制为8.56,水浸后过滤得到含锂水溶液,可用于制取碳酸锂产品。滤渣按固液比1:10,加入到3mol/L硫酸溶液中,同时鼓入氧气,恒温90℃搅拌1小时,过滤得到含钴的硫酸盐溶液。分析得到各有价元素的浸出率分别为:锂90.13%,钴99.78%。

[0027] 实施例3

[0028] 将10g锰酸锂电池废料破碎研磨,之后与5g含碳量75%的烟煤混合均匀,置于马弗炉中进行还原焙烧,控制还原焙烧温度为750℃,焙烧时间1小时。称取还原焙烧后的产物,按固液比1:10置于水中进行水浸同时通入CO₂,通入的CO₂摩尔量为溶液中锂摩尔量的3.8倍,水浸温度为30℃,时间3小时,pH控制为9.00,水浸后过滤得到含锂水溶液,可用于制取碳酸锂产品。滤渣按固液比1:3,加入到4mol/L硝酸溶液中,同时加入过氧化氢,恒温20℃搅拌10小时,过滤得到含镍的硝酸盐溶液。分析得到各有价元素的浸出率分别为:锂90.42%,锰99.76%。

[0029] 实施例4

[0030] 将10g钴锰二元锂离子电池废料破碎研磨,之后与含碳量45%的褐煤1.2g混合均匀,置于马弗炉中进行还原焙烧,控制还原焙烧温度为700℃,焙烧时间2小时。称取还原焙烧后的产物,按固液比1:3置于水中进行水浸同时通入CO₂,通入的CO₂摩尔量为溶液中锂摩尔量的0.78倍,水浸温度为50℃,时间0.5小时,pH控制为7.51,水浸后过滤得到含锂水溶液,可用于制取碳酸锂产品。滤渣按固液比1:15,加入到0.5mol/L盐酸溶液中,同时鼓入空气,恒温20℃搅拌10小时,过滤得到含钴、镍的氯盐溶液。分析得到各有价元素的浸出率分别为:锂90.09%,钴99.63%,锰99.52%。

[0031] 实施例5

[0032] 将10g镍钴二元锂离子电池废料破碎研磨,之后与含碳量45%的褐煤4g混合均匀,置于马弗炉中进行还原焙烧,控制还原焙烧温度为650℃,焙烧时间3小时。称取还原焙烧后的产物,按固液比1:10置于水中进行水浸同时通入CO₂,通入的CO₂摩尔量为溶液中锂摩尔量的1.3倍,水浸温度为20℃,时间2小时,pH控制为7.20,水浸后过滤得到含锂的水溶液,可用于制取碳酸锂产品。滤渣按固液比1:3,加入到含碳酸铵0.5mol/L、氨水5mol/L的氨浸剂中,鼓入空气,进行氧化氨浸,氨浸温度20℃,时间10小时,过滤得到含钴、镍的氨性溶液。分析得到各有价元素的浸出率分别为:锂90.15%,钴95.51%,镍94.57%。

[0033] 实施例6

[0034] 将10g镍酸锂电池废料破碎研磨,之后与含碳量45%的褐煤5g混合均匀,置于马弗炉中进行还原焙烧,控制还原焙烧温度为750℃,焙烧时间2小时。称取还原焙烧后的产物,按固液比1:20置于水中进行水浸同时通入CO₂,通入的CO₂摩尔量为溶液中锂摩尔量的4.2倍,水浸温度为30℃,时间2小时,pH控制为7.00,水浸后过滤得到含锂的水溶液。滤渣按固液比1:10,加入到含硫酸铵5mol/L、氨水1mol/L的氨浸剂中,鼓入氧气,进行氧化氨浸,氨浸温度95℃,时间1小时,过滤得到含镍的氨性溶液。分析得到各有价元素的浸出率分别为:锂90.19%,镍96.51%。

[0035] 实施例7

[0036] 将报废的镍钴铝三元整电池简单破碎、细磨,测得其中碳含量为2.5%,之后取10g电池废料粉末含碳量75%的烟煤3g混合均匀,置于马弗炉中进行还原焙烧,控制还原焙烧温度为650℃,焙烧时间3小时。称取还原焙烧后的产物,按固液比1:8置于水中进行水浸同时通入CO₂,通入的CO₂摩尔量为溶液中锂摩尔量的0.82倍,水浸温度为25℃,时间2小时,pH控制为8.35,水浸后过滤得到含锂的水溶液。滤渣按固液比1:20,加入到含氯化铵5mol/L、氨水4mol/L的氨浸剂中,加入次氯酸钠,进行氧化氨浸,氨浸温度50℃,时间8小时,过滤得到含钴、镍的溶液。分析得到各有价元素的浸出率分别为:锂90.18%,钴97.64%,镍98.75%。

[0037] 实施例8

[0038] 将10g镍锰二元锂离子电池废料破碎研磨,之后与含碳量91%的无烟煤4g混合均匀,置于马弗炉中进行还原焙烧,控制还原焙烧温度为650℃,焙烧时间3小时。称取还原焙烧后的产物,按固液比1:10置于水中进行水浸同时通入CO₂,通入的CO₂摩尔量为溶液中锂摩尔量的2.7倍,水浸温度为25℃,时间3小时,pH控制为8.15,水浸后过滤得到含锂的水溶液。滤渣按固液比1:4,加入到1mol/L硫酸溶液中,同时鼓入空气,恒温50℃搅拌5小时,过滤得到含镍、锰的硫酸盐溶液。分析得到各有价元素的浸出率分别为:锂91.20%,镍98.81%,锰96.72%。

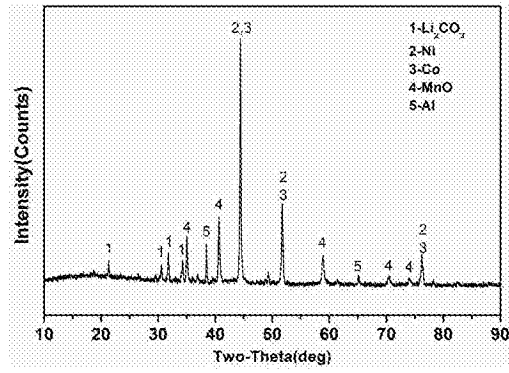


图1