



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101928831 B

(45) 授权公告日 2012. 01. 25

(21) 申请号 200910059707. 9

(22) 申请日 2009. 06. 23

(73) 专利权人 四川师范大学

地址 610068 四川省成都市静安路 5 号四川  
师范大学化学与材料科学学院

(72) 发明人 龙炳清 魏涛 龙怡 刁剑

(51) Int. Cl.

*C22B 7/00* (2006. 01)

*C22B 3/06* (2006. 01)

*C22B 3/08* (2006. 01)

*C22B 23/00* (2006. 01)

*C22B 15/00* (2006. 01)

*C22B 26/12* (2006. 01)

审查员 王燕

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

本发明介绍的钴酸锂废电池正极材料的浸出方法是将将从钴酸锂废电池中分离出的正极材料放入耐压并耐硫酸和硝酸腐蚀的容器中, 然后密封容器, 并将硫酸和硝酸泵入该容器, 通入工业纯氧进行钴酸锂废电池正极材料的浸出。浸出温度为 20 ~ 100℃, 浸出压力为 0. 05 ~ 0. 5MPa, 浸出的硫酸初始浓度为 1 ~ 5mol/L, 硝酸初始浓度为 5 ~ 20g/L, 浸出时间为 1 ~ 5 小时, 浸出过程进行搅拌, 搅拌速度 30 ~ 100r/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 101 ~ 200%。

1. 一种钴酸锂废电池正极材料的浸出方法,其特征是将从钴酸锂废电池中分离出的正极材料放入耐压并耐硫酸和硝酸腐蚀的容器中,然后密封容器,并将硫酸和硝酸泵入该容器,通入工业纯氧进行钴酸锂废电池正极材料的浸出,浸出结束后进行液固分离,得到所需浸出溶液,浸出温度为 $20 \sim 100^{\circ}\text{C}$ ,浸出压力为 $0.05 \sim 0.5\text{MPa}$ ,浸出的硫酸初始浓度为 $1 \sim 5\text{mol/L}$ ,硝酸初始浓度为 $5 \sim 20\text{g/L}$ ,浸出时间为 $1 \sim 5$ 小时,浸出过程进行搅拌,搅拌速度 $30 \sim 100\text{r/min}$ ,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 $101 \sim 200\%$ 。

## 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。

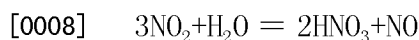
### 背景技术

[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镍、钴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、硫酸浸出法和硝酸浸出法。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氧化剂(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。开发设备腐蚀小、成本低、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。

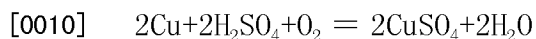
### 发明内容

[0003] 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不用昂贵氧化剂,基本无氮氧化物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正极材料(包括通过人工或机械分离出的初级正极材料、初级正极材料经破碎和球磨或棒磨得到的正极粉体材料、初级正极材料或正极粉体材料经焙烧等预处理得到的较纯净的正极材料)放入耐压并耐硫酸和硝酸腐蚀的容器中,然后密封容器,并将硫酸和硝酸泵入该容器,通入工业纯氧进行钴酸锂电池正极材料的浸出,浸出结束后进行液固分离,得到所需浸出溶液。浸出温度为 20 ~ 100℃,浸出压力为 0.05 ~ 0.5MPa,浸出的硫酸初始浓度为 1 ~ 5mol/L,硝酸初始浓度为 5 ~ 20g/L,浸出时间为 1 ~ 5 小时,浸出过程进行搅拌,搅拌速度 30 ~ 100r/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 101 ~ 200%。

[0004] 本发明的目的是这样实现的:在加压工业纯氧和硝酸存在的条件下,硫酸浸出钴酸锂电池正极材料(材料中的钴和锂以钴酸锂形式存在,铜和铝主要呈金属形态)时,金属铜生成硫酸铜的过程发生如下化学反应:

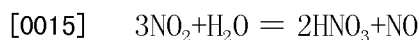
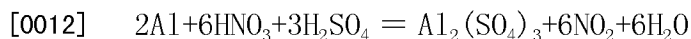


[0009] 总反应为:

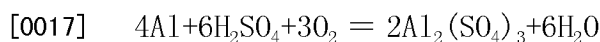


[0011] 在加压工业纯氧和硝酸存在的条件下,硫酸浸出钴酸锂电池正极材料时,金属

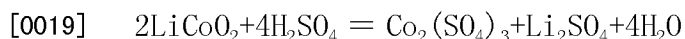
铝生成硫酸铝的过程发生如下化学反应：



[0016] 总反应为：



[0018] 硫酸浸出钴酸锂废电池正极材料时，钴酸锂发生如下化学反应：



[0020] 经过上述一系列反应，最终避免使用较昂贵的氧化剂，也基本不产生氮氧化物污染，实现了工艺的清洁化。

[0021] 相对于现有方法，本发明的突出优点是不使用昂贵的氧化剂，基本避免了污染物氮氧化物的产生，从而不需要氮氧化物的污染治理，省去了污染治理费用，具有明显的经济效益和环境效益。

[0022] 具体实施方法

[0023] 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 1L 的衬钛高压釜中，加入 3.5mol/L 的硫酸 900ml，加入硝酸 15g（以  $\text{HNO}_3$  计），通入 0.2MPa 的工业纯氧，在 50～60℃ 下搅拌（搅拌速度 80r/min）浸出 2.5 小时，浸出结束后进行液固分离，得到 850ml 浸出溶液（不含浸出渣洗涤水）。反应尾气约 0.3L（折合成绝对压力 0.1MPa 的体积），氮氧化物浓度为 2.3mg/m<sup>3</sup>。钴、锂和铜的浸出率分别为 98.1% 和 97.8% 和 97.5%（按进入浸出溶液和浸出渣洗涤液中的钴、锂和铜计算）。

[0024] 实施例 2：将 400g 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 的衬钛高压釜中，加入 3.0mol/L 的硫酸 4.5L，加入硝酸 60g（以  $\text{HNO}_3$  计），通入 0.1MPa 的工业纯氧，在 60～70℃ 下搅拌反应 3 小时，反应结束后进行液固分离，得到 4.3L 浸出溶液（不包括浸出渣洗涤水），反应尾气约 1L（折合成绝对压力 0.1MPa 的体积），氮氧化物浓度为 2.5mg/m<sup>3</sup>。钴、锂和铜的浸出率分别为 98.3%、98.2% 和 97.7%（按进入浸出溶液和浸出渣洗涤液中的钴、锂和铜计算）。