



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102101701 A

(43) 申请公布日 2011.06.22

(21) 申请号 201010616658.7

(22) 申请日 2010.12.31

(71) 申请人 湖南邦普循环科技有限公司

地址 410600 湖南省长沙市宁乡县金洲新区
金沙东路 18 号

(72) 发明人 谭群英 李长东 汤婕 刘更好
张立新 蒋快良

(74) 专利代理机构 深圳市惠邦知识产权代理事
务所 44271

代理人 孙菊梅

(51) Int. Cl.

C01G 51/00 (2006.01)

H01M 10/54 (2006.01)

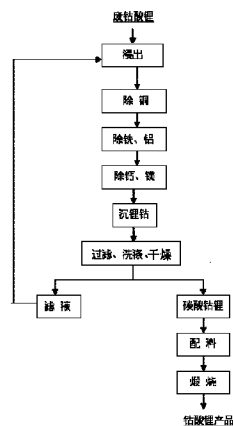
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 3 页

(54) 发明名称

一种从废钴酸锂中回收钴锂并制备钴酸锂的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种从废钴酸锂中回收钴锂并制备钴酸锂的方法,包括以下步骤:(1)用酸和还原剂将废钴酸锂中的钴锂浸出,得到浸出液;(2)用化学法除去浸出液中的铜、铁、铝、钙和镁;(3)用碳酸盐沉淀除杂后溶液中的钴锂得到碳酸钴锂;(4)干燥碳酸钴锂,并根据钴锂比,配入相应的钴盐和/或锂盐;(5)煅烧,得到钴酸锂产品。利用本发明方法所得钴酸锂性能优良,钴、锂回收率分别以 99%和 96%以上,且本发明方法过程简单,成本低,易于工业化生产,具有较高的经济效益。



1. 一种从废钴酸锂中回收钴锂并制备钴酸锂的方法,其特征在于包括以下步骤:

- (1) 用酸和还原剂将废钴酸锂中的钴锂浸出,得到浸出液;
- (2) 用化学法除去浸出液中的铜、铁、铝、钙和镁;
- (3) 用碳酸盐沉淀除杂后溶液中的钴锂得碳酸钴锂;
- (4) 干燥碳酸钴锂,并根据钴锂比,配入相应的钴盐和 / 或锂盐;
- (5) 煅烧,得到钴酸锂产品。

2. 根据权利要求 1 所述的从废钴酸锂中回收钴锂并制备钴酸锂的方法,其特征在于:所述废钴酸锂为电池材料厂报废的钴酸锂、电池厂的报废钴酸锂浆料或边角料、初步除铝后的钴酸锂正极片或正极粉。

3. 根据权利要求 1 所述的从废钴酸锂中回收钴锂并制备钴酸锂的方法,其特征在于:所述步骤 (1) 中,所述酸为硫酸、硝酸或盐酸中的一种或几种混合酸,所述还原剂为双氧水、亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、焦亚硫酸钠、硫代硫酸钠、铁粉中的一种或几种混合物。

4. 根据权利要求 1 所述的从废钴酸锂中回收钴锂并制备钴酸锂的方法,其特征在于:所述步骤 (2) 中,用铁粉、硫化钠中的一种或两种除去浸出液中大部分的铜;用碳酸钠、氢氧化钠、碳酸钙、碳酸铵中的一种或两种调节浸出液的 pH 到 4.0 ~ 5.0,除去溶液中的大部分铁、铝杂质;用氟化钠、氟化铵、氟化氢铵、氟化钾中的一种或几种混合物除去溶液中的大部分钙、镁。

5. 根据权利要求 1 所述的从废钴酸锂中回收钴锂并制备钴酸锂的方法,其特征在于:所述步骤 (2) 中,用化学法除去浸出液中杂质后,溶液中锂含量为 4 ~ 24g/L、钴含量为 50 ~ 120g/L、铁含量为 0 ~ 8mg/L、铝含量为 0 ~ 5mg/L、铜含量为 0 ~ 8mg/L、钙含量为 0 ~ 10mg/L、镁含量为 0 ~ 10mg/L。

6. 根据权利要求 1 所述的从废钴酸锂中回收钴锂并制备钴酸锂的方法,其特征在于:所述步骤 (3) 中,用碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸氨、碳酸氢氨、氨水中的一种或几种作为沉淀剂,在终点 pH 值为 9.0 ~ 11.0 条件下沉淀溶液中的锂、钴,再经过过滤以及 0 ~ 5 次的洗涤得碳酸钴锂。

7. 根据权利要求 1 所述的从废钴酸锂中回收钴锂并制备钴酸锂的方法,其特征在于:所述步骤 (3) 中,将沉淀过滤后的滤液返回步骤 (1)。

8. 根据权利要求 1 所述的从废钴酸锂中回收钴锂并制备钴酸锂的方法,其特征在于:所述步骤 (4) 中,将碳酸钴锂产品置于干燥器中,50°C ~ 200°C 条件下干燥,得水份含量为 0.2% ~ 2.0% 的碳酸钴锂。

9. 根据权利要求 1 所述的从废钴酸锂中回收钴锂并制备钴酸锂的方法,其特征在于:所述步骤 (4) 中,根据干燥后的碳酸钴锂中的钴锂含量,配入氢氧化锂、碳酸锂、氢氧化钴、碳酸钴、草酸钴中的一种或几种混合均匀,使锂与钴摩尔比为 1.0 ~ 1.15,混合均匀。

10. 根据权利要求 1 所述的从废钴酸锂中回收钴锂并制备钴酸锂的方法,其特征在于:所述步骤 (5) 中,在空气氛下,将步骤 (4) 的产物在 850°C ~ 1050°C 温度下煅烧 4 ~ 12h 得钴酸锂产品。

一种从废钴酸锂中回收钴锂并制备钴酸锂的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及资源循环利用以及冶金、材料技术领域,特别涉及一种从废钴酸锂中回收钴锂并制备钴酸锂的方法。

背景技术

[0002] 目前从废旧钴酸锂电池中回收有价金属的,基本上都是通过浸出、除杂和分离分别回收其中的钴和锂。如专利号为 CN03113915、名称为“从废锂离子电池中回收金属的方法”的专利文献中,提出了一种采用物理和化学方法,通过浸出除杂后电解回收金属铜和钴,通过碳酸盐沉淀回收锂。专利号为 CN101280357、名称为“一种环保的废旧锂电池回收中的酸浸萃取工艺”的专利文献中,提出了一种采用化学方法处理废旧锂电池,通过浸出除杂后加草酸沉淀得到草酸钴回收钴,通过碳酸盐沉淀回收锂。专利号为 CN1688065、名称为“从废旧锂离子电池中分离回收钴的方法”的专利文献,提出了一种采用物理和化学方法,通过浸出除杂后加氢氧化钠沉淀得到氢氧化亚钴回收钴,通过碳酸盐沉淀回收锂。而分别回收钴和锂导致回收成本高、能耗大,但目前还无有效的能同时对钴和锂同时进行回收的方法。

发明内容

[0003] 本发明的目的在于提供一种从废钴酸锂中同时回收钴锂并制备钴酸锂的方法,实现从废钴酸锂回收钴锂技术的推广与大规模生产,工艺简单,能耗少。

[0004] 本发明的技术方案如下所述:一种从废钴酸锂中回收钴锂并制备钴酸锂的方法,其特征在于包括以下步骤:

[0005] (1) 用酸和还原剂将废钴酸锂中的钴锂浸出,得到浸出液,所述废钴酸锂为电池材料厂报废的钴酸锂、电池厂的报废钴酸锂浆料或边角料、初步除铝后的钴酸锂正极片或正极粉;

[0006] (2) 用化学法除去浸出液中的铜、铁、铝、钙和镁;

[0007] (3) 用碳酸盐沉淀除杂后溶液中的钴锂得碳酸钴锂;

[0008] (4) 干燥碳酸钴锂,并根据钴锂比,配入相应的钴盐和/或锂盐;

[0009] (5) 煅烧,得到钴酸锂产品。

[0010] 所述步骤(1)中,所述酸为硫酸、硝酸或盐酸中的一种或几种混合酸,所述还原剂为双氧水、亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、焦亚硫酸钠、硫代硫酸钠、铁粉中的一种或几种混合物。

[0011] 所述步骤(2)中,用铁粉、硫化钠中的一种或两种除去浸出液中大部分的铜;用碳酸钠、氢氧化钠、碳酸钙、碳酸铵中的一种或两种调节浸出液的 pH 到 4.0~5.0,除去溶液中的大部分铁、铝杂质;用氟化钠、氟化铵、氟化氢铵、氟化钾中的一种或几种混合物除去溶液中的大部分钙、镁。在该步骤中,用化学法除去浸出液中杂质后,溶液中锂含量为 4~24g/L、钴含量为 50~120g/L、铁含量为 0~8mg/L、铝含量为 0~5mg/L、铜含量为 0~8mg/L、钙含量为 0~10mg/L、镁含量为 0~10mg/L。

[0012] 所述步骤(3)中,用碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸氢铵、氨水中的一种或几种作

为沉淀剂,在终点 pH 值为 9.0 ~ 11.0 条件下沉淀溶液中的锂、钴,再经过过滤及 0 ~ 5 次的洗涤得碳酸钴锂。在该步骤中,可将沉淀过滤后的滤液返回步骤 (1) 重新进行回收或者其他废钴酸锂一起浸出回收。

[0013] 所述步骤 (4) 中,将碳酸钴锂产品置于干燥器中,50℃ -200℃ 条件下干燥,得水份含量为 0.2% ~ 2.0% 的碳酸钴锂。

[0014] 所述步骤 (4) 中,根据干燥后的碳酸钴锂中的钴锂含量,配入氢氧化锂、碳酸锂、氢氧化钴、碳酸钴、草酸钴中的一种或几种混合均匀,使锂与钴的摩尔比为 1.0 ~ 1.15,混合均匀。

[0015] 所述步骤 (5) 中,在空气氛下,将步骤 (4) 的产物在 850℃ ~ 1050℃ 温度下煅烧 4 ~ 12h 得钴酸锂产品。

[0016] 本发明的优点在于从废钴酸锂中同时回收钴锂,工艺简单、能耗低、辅料消耗少;本发明制备的钴酸锂 D_{50} 为 9.15 μm 左右,比表面积为 0.3 cm^2/g 左右,振实密度大于 2.7 g/cm^3 ,极片压实密度大于 3.9 g/cm^3 ,初始放电容量大于 144 mAh/g ,50 周循环容量衰减率小于 1%,与市场上同类产品相关性能相当;废钴酸锂中钴、锂回收率分别为 99% 和 96% 以上。

附图说明

[0017] 图 1 为本发明的钴锂回收工艺图;

[0018] 图 2 为实施例 1 中的钴酸锂产品的 SEM 图;

[0019] 图 3 为实施例 1 中的钴酸锂产品的充放电曲线图;

[0020] 图 4 为实施例 1 中的钴酸锂产品的循环性能曲线图。

具体实施方式

[0021] 本发明的钴锂回收工艺如图 1 所示,先用酸和还原剂将废钴酸锂中的钴锂浸出,得到浸出液,再分别用化学法除去浸出液中的铜、铁、铝、钙和镁;然后用碳酸盐沉淀除杂后溶液中的钴锂得碳酸钴锂;对碳酸钴锂过滤、洗涤、干燥,并根据钴锂比,配入相应的钴盐和/或锂盐,煅烧,得到钴酸锂产品。

[0022] 下面将通过具体实施例对本发明进行详细说明。

[0023] 实施例 1:

[0024] 取 2kg 废钴酸锂,加水 10L 水,加 98% 的硫酸 1.7L,缓慢加入 30% 双氧水 1.2L,保持温度为 65℃ 左右,持续搅拌,反应 1.5h,过滤,得滤液 12L 左右。测得溶液中铜为 10 mg/L ,加入铁粉 1.8g,持续搅拌,反应半小时,过滤,得滤液 12L 左右。加碳酸钠将除铜后溶液 pH 值调至 5.0 除铁、铝,反应过程中持续搅拌并保持体系温度为 70℃,pH 值达到 5.0 后过滤。测除铁、铝后溶液中钙镁分别为 5 mg/L 和 65 mg/L ,加氟化钠 5g,反应过程中持续搅拌并保持体系温度为 80℃,反应半小时后过滤,测得除杂后溶液 11.6L 左右,其成份如表 1:

[0025] 表 1. 除杂后浸出液成份

[0026]

元素	Co	Li	Fe	Al	Ca	Mg	Cu

含量	102.1g/L	12.1g/L	2mg/L	--	2mg/L	4mg/L	2mg/L
----	----------	---------	-------	----	-------	-------	-------

[0027] 碳酸氢溶液加入除杂后的浸出液中,控制体系终点 pH 值为 10.0 左右,反应完成静置 1 小时后过滤,将滤饼制浆用清水洗两遍干燥得碳酸钴锂。测得碳酸钴锂中锂含量为 1.76%,钴含量为 44.44%。称 20 克碳酸钴锂,配入碳酸锂 3.97 克,使锂与钴的物质的摩尔量比为 1.05 : 1。混合均匀后于马弗炉中 900℃煅烧 8h,得钴酸锂。所得钴酸锂形貌见图 2, D_{50} 为 9.20 μm ,比表面积为 0.32 cm^2/g ,振实密度大于 2.9 g/cm^3 ,极片压实密度为 3.93 g/cm^3 。

[0028] 用制备的钴酸锂为正极活性物质,金属锂为负极,1.0 mol/L LiPF₆/EC-DEC-DMC(1 : 1 : 1,体积比)为电解液,Celgarg2300 为隔膜,在充满氩气的不锈钢手套箱中装配成 CR2025 型扣式电池。在电压为 3.0-4.2V 范围内以 0.1C 进行充放电,循环 50 次,首次放电容量为 151 mAh/g ,50 次循环容量保持率为 99.1%,首次充放电曲线和循环性能曲线见图 3 和图 4。

[0029] 实施例 2 :

[0030] 取 2kg 废钴酸锂,加实施例 1 中沉淀钴锂后的滤液 10L,加 36%的盐酸 2.1L 和 98%的硫酸 1L,缓慢加入 150g 铁粉,保持温度为 65℃左右,持续搅拌,反应 1.5h,过滤,得滤液 10L 左右。加氢氧化钠将除铜后溶液 pH 值调至 4.8 除铁铝,反应过程中持续搅拌并保持体系温度为 85℃,pH 值达到 4.8 后过滤。测除铁铝后溶液中钙镁分别为 5 mg/L 和 65 mg/L ,加氟化钠 5g,反应过程中持续搅拌并保持体系温度为 80℃,反应半小时后过滤,测得除杂后溶液 10L 左右,其成份如表 2 :

[0031] 表 2. 除杂后浸出液成份

[0032]

元素	Co	Li	Fe	Al	Ca	Mg	Cu
含量	118.9g/L	20.6g/L	3mg/L	--	2mg/L	3mg/L	1mg/L

[0033] 碳酸氢溶液加入除杂后的浸出液中,控制体系终点 pH 值为 10.2 左右,反应完成静置 1 小时后过滤,将滤饼制浆用清水洗两遍干燥得碳酸钴锂。测得碳酸钴锂中锂含量为 3.93%,钴含量为 38.68%。称 20 克碳酸钴锂,配入碳酸锂 0.90 克,使锂与钴的物质的摩尔比为 1.05 : 1。混合均匀后于马弗炉中 850℃煅烧 10h,得钴酸锂。所得钴酸锂 D_{50} 为 9.15 μm ,比表面积为 0.33 cm^2/g ,振实密度大于 2.8 g/cm^3 ,极片压实密度为 3.9 g/cm^3 。

[0034] 实施例 3 :

[0035] 取 2kg 废钴酸锂,加实施例 2 中沉淀钴锂后的滤液 10L,加 98%的硫酸 1.7L,缓慢加入 300g 焦亚硫酸钠,保持温度为 65℃左右,持续搅拌,反应 1.5h,过滤,得滤液 10L 左右。测得溶液中铜为 12 mg/L ,加入铁粉 2.0g,持续搅拌,反应半小时,过滤,得滤液 10L 左右。加碳酸铵将除铜后溶液 pH 值调至 5.0 除铁铝,反应过程中持续搅拌并保持体系温度为 90℃,pH 值达到 5.0 后过滤。测除铁铝后溶液中钙镁分别为 10 mg/L 和 70 mg/L ,加氟化钠 7g,反应过程中持续搅拌并保持体系温度为 85℃,反应半小时后过滤,测得除杂后溶液 10L 左右,其成份如表 3 :

[0036] 表 3. 除杂后浸出液成份

[0037]

元素	Co	Li	Fe	Al	Ca	Mg	Cu
含量	119.1g/L	19.2g/L	2mg/L	--	1mg/L	2mg/L	2mg/L

[0038] 将碳酸钠溶液加入除杂后的浸出液中,控制体系终点 pH 值为 9.8 左右,反应完成静置 1 小时后过滤,将滤饼制浆用清水洗两遍得碳酸钴锂。测得碳酸钴锂中锂含量为 3.56%,钴含量为 39.66%。称 20 克碳酸钴锂,配入碳酸锂,使锂与钴的摩尔比为 1.10 : 1。混合均匀后于马弗炉中 880℃煅烧 9h,得钴酸锂。所得钴酸锂 D_{50} 为 9.25 μm ,比表面积为 0.29 cm^2/g ,振实密度为 2.9 g/cm^3 ,极片压实密度为 4.0 g/cm^3 。

[0039] 综上所述,尽管通过具体实施例对本发明进行了详细描述,但本领域一般技术人员应该明白的是,上述实施例仅仅是对本发明的优选实施例的描述,而非对本发明保护范围的限制,本领域一般技术人员在本发明所揭露的技术范围内,可轻易想到的变化,均在本发明的保护范围之内。

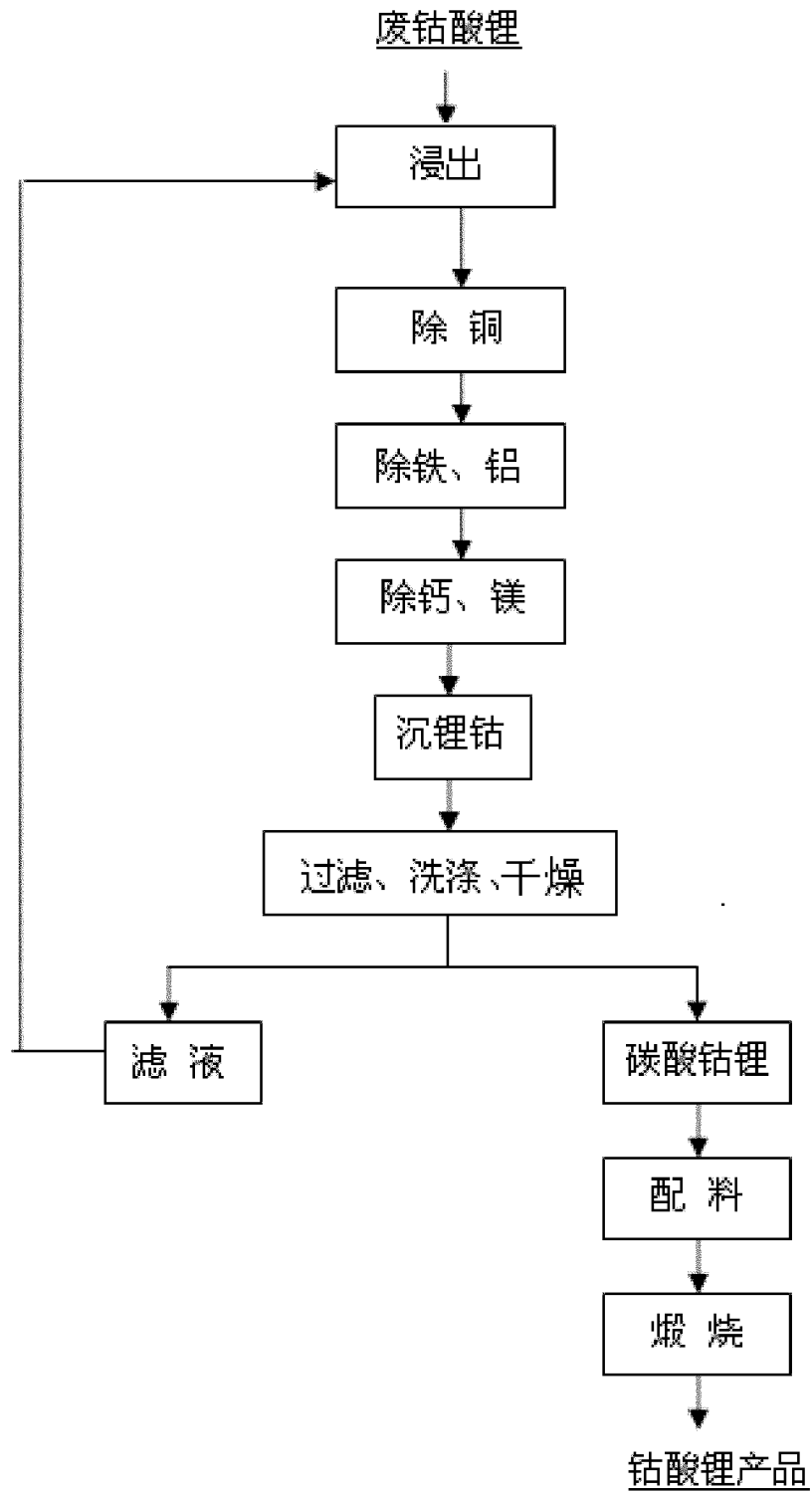


图 1

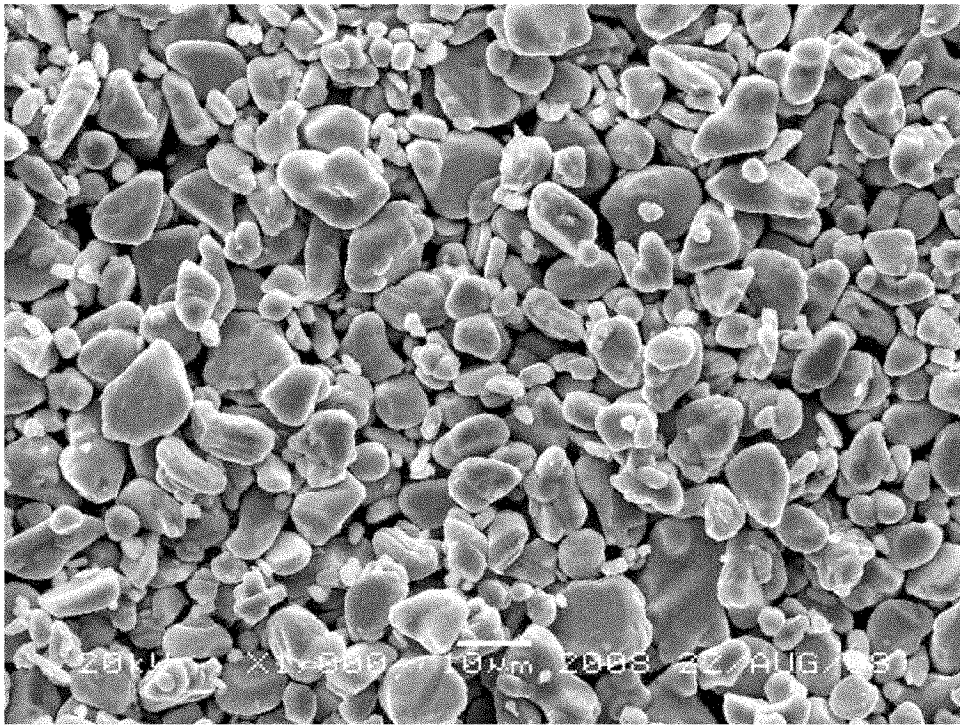


图 2

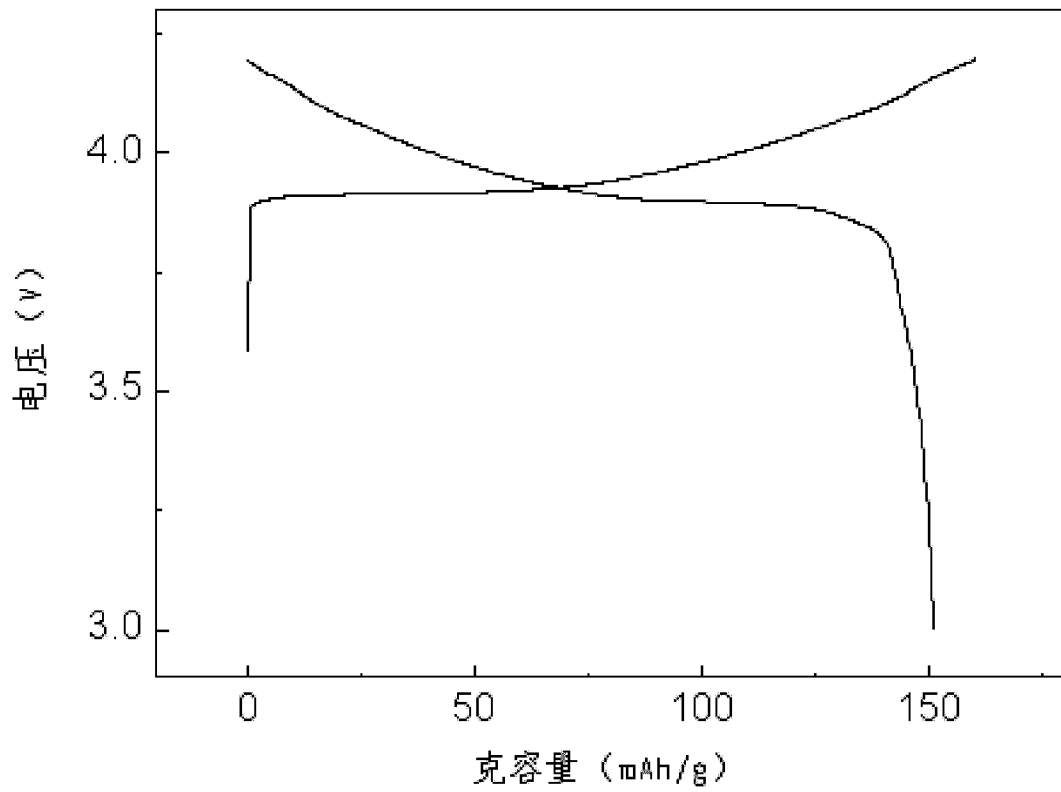


图 3

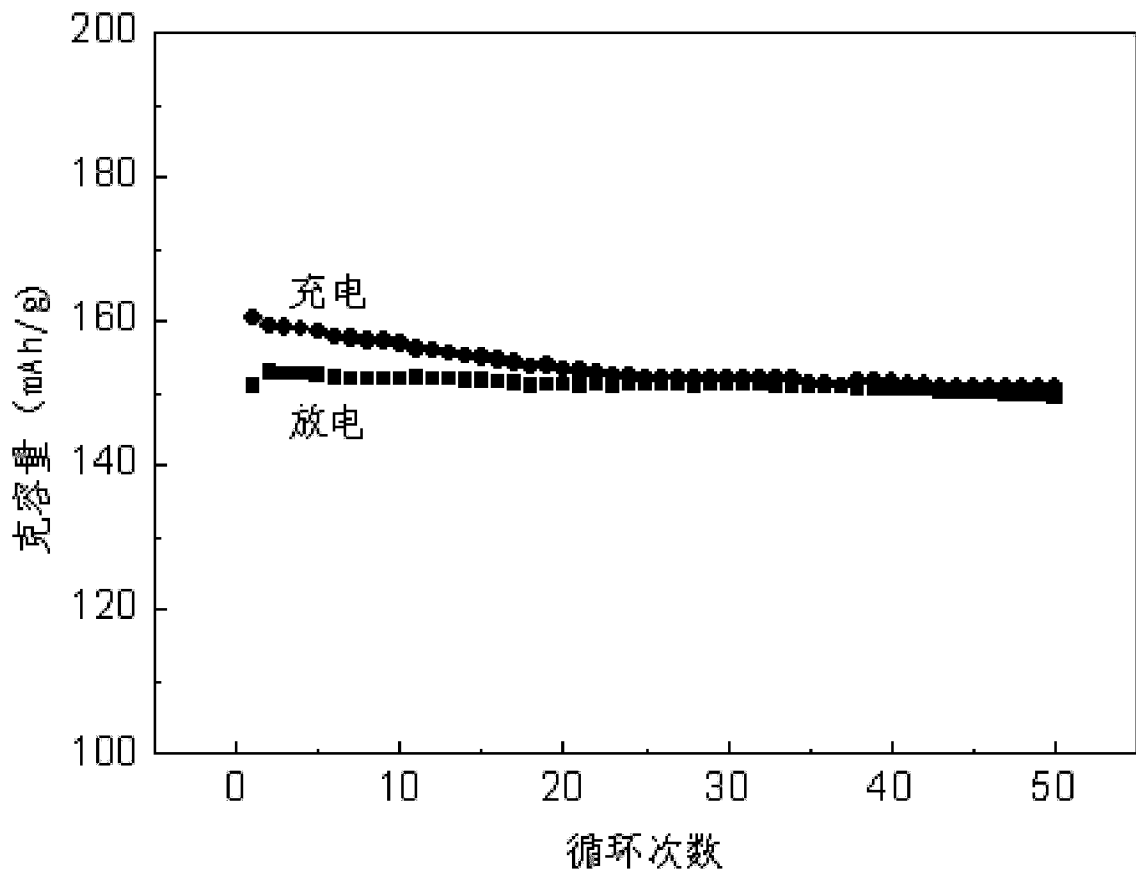


图 4