



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107275706 A

(43)申请公布日 2017. 10. 20

(21)申请号 201710463552.X

(22)申请日 2017.06.19

(71)申请人 上海第二工业大学

地址 201209 上海市浦东新区金海路2360号

(72)发明人 关杰 李亚光 许昕 郭耀广
贺欣 肖海阳 张沛君 倪从兵

(74)专利代理机构 上海正旦专利代理有限公司
31200

代理人 王洁平

(51)Int.Cl.

H01M 10/54(2006.01)

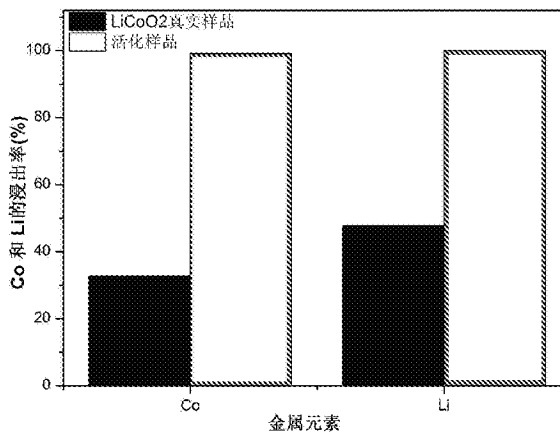
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54)发明名称

一种采用机械活化法从废旧钴酸锂电池中回收钴和锂的工艺

(57)摘要

本发明公开了一种采用机械活化法从废旧钴酸锂电池中回收钴和锂的工艺。首先以钴酸锂电池的正极集流体上的钴酸锂材料为原料,热处理除去乙炔黑和PVDF;然后将正极钴酸锂材料粉末在行星式球磨机中活化。接着再将活化后的正极钴酸锂材料粉末于抗坏血酸溶液中常温浸出;经过过滤,使固液分离后,用传统的电沉积等方法提取浸出液中的钴和锂。本发明实现了常温、常压下对废旧钴酸锂电池中钴、锂的直接酸性湿法冶炼回收,其工艺流程简单、成本低,在对废旧钴酸锂电池资源化处理的同时达到了无害化处理要求。



1. 一种采用机械活化法从废旧钴酸锂电池中回收钴和锂的工艺,其特征在于,具体步骤如下:

(1)以钴酸锂电池的正极集流体上的钴酸锂材料为原料,在400~600℃的温度下热处理45min~2h;

(2)将热处理后收集的钴酸锂粉末加入到行星式球磨机的球磨罐中,活化15~180min,其中:所述原料和球磨介质的质量比为1:20~1:45;

(3)常温下,将活化后的钴酸锂粉末在摩尔浓度为0.5~1.5mol/L的还原性酸溶液中浸出2~50min;浸出结束后,再经过过滤分离,得到滤渣和滤液;用电沉积的方法从滤液中提取金属钴和金属锂。

2.根据权利要求1所述的工艺,其特征在于,步骤(1)中,所述的正极集流体上的钴酸锂材料来自不同用途的钴酸锂电池。

3.根据权利要求1所述的工艺,其特征在于,步骤(2)中,所述的球磨介质为氧化锆球、玛瑙球或不锈钢球。

4.根据权利要求1所述的工艺,其特征在于,步骤(2)中,活化时,行星式球磨机的转速300~600rpm/min。

5.根据权利要求1所述的工艺,其特征在于,步骤(2)中,活化时间为50~70min。

6.根据权利要求1所述的工艺,其特征在于,步骤(3)中,还原性酸浓度为1~1.5mol/L;浸出时间为15~30min。

7.根据权利要求1所述的工艺,其特征在于,步骤(3)中,活化后的钴酸锂粉末和抗坏血酸溶液的固液体积比为1:10~1:50g/mL。

8.根据权利要求1或6或7所述的工艺,其特征在于,步骤(3)中,还原性酸为抗坏血酸。

一种采用机械活化法从废旧钴酸锂电池中回收钴和锂的工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及一种采用机械活化法从废旧钴酸锂电池中回收钴和锂的工艺,属于有色金属回收和固体废物资源化技术领域。

背景技术

[0002] 锂离子电池由于其具有体积小、功率密度高、无记忆效应、循环寿命长、高电压、低自放电等出色的特性,广泛应用于各种便携式电子设备,特别是手机、个人电脑、相机等。在锂离子电池中,钴酸锂作为正极材料具有较高的比容量、较好的循环性能和安全性,且较易制备,目前被广泛的应用。

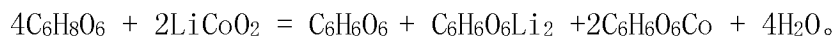
[0003] 随着市场份额的增加,将会迎来越来越多的报废量。由于钴酸锂电池含有有机电解质和金属钴、锂等,如果废旧的钴酸锂电池直接进入土壤填埋或者随着生活垃圾一起处理,将会造成严重的土壤污染。另一方面,钴是一种重要的战略物资,且自然界中钴很少单独存在,伴随于镍矿、铜矿、黄铁矿和砷矿床等,由于受资源限制,提取相对困难。因此,对钴酸锂电池进行回收处理不仅对环境具有重要的保护意义还能够获取有价的金属,产生巨大的经济效益。

针对废旧钴酸锂电池的处理,如果采用直接对钴酸锂粉末再次整体回收制备成为钴酸锂电池的正极材料,存在比容量低、循环性能差等缺点,影响产品的使用和工业化;如果采用盐酸、硝酸、硫酸等方法回收处理废旧钴酸锂电池,则存在严重的污染问题,如释放出氯气、氮氧化物和硫氧化物等污染气体;由于钴酸锂具有氧化性,可以溶于还原性抗坏血酸溶液中,具有设备腐蚀少,污染程度低等优点。但是还原性抗坏血酸难于常温下直接对钴酸锂粉末进行浸出。中国专利CN102517448A公布了一种废旧锂离子电池中金属离子的回收再生方法,采用有机酸代替无机强酸对钴酸锂电极材料进行酸浸处理,得到含有钴和锂离子的进出溶液,然后利用水热法合成三元富锂电极材料,但是该方法在进行酸浸的时候需要高温,且并不能在短时间内达到较高的浸出,过程操作复杂。中国专利CN105098280A公布了一种从废旧锂离子电池中回收集流体的方法,将正极材料在油浴高温和高压下浸泡在硝酸锂和氢氧化锂混合溶液中搅拌,过滤后得到集流体金属箔。该方法过程中需要高压高温,过程中对设备的腐蚀及对环境的危害较为严重。

发明内容

[0004] 为了克服现有技术的不足,本发明提供一种工艺简单、绿色环保、成本低廉的利用还原性抗坏血酸溶液常温常压下直接从钴酸锂电池正极集流体粉末中浸出回收钴和锂的工艺。该工艺对钴和锂的浸出率高,后续分离、处理工艺简单。

[0005] 本发明人经过研究发现:在机械活化的条件下,钴酸锂的粒度变小、表面变得粗糙、比表面积增加、晶体结构出现破坏和缺陷,最后达到完全无序化的程度;因此钴酸锂的结构发生破坏,其中的钴和锂能够有效、快速的在常温下溶解于还原性酸溶液中。以还原性酸为抗坏血酸为例,其反应机理可以下式表示:



[0006] 根据上述发现,本发明采用如下技术方案。

[0007] 本发明提供一种采用机械活化法从废旧钴酸锂电池中回收钴和锂的工艺,具体步骤如下:

(1)以钴酸锂电池的正极集流体上的钴酸锂材料为原料,在400~600℃的温度下热处理45min~2h,以除去乙炔和粘结剂(PVDF);

(2)将热处理后收集的钴酸锂粉末加入到行星式球磨机的球磨罐中,活化15~180min,其中:所述原料和球磨介质的质量比为1:20~1:45;

(3)常温下,将活化后的钴酸锂粉末在摩尔浓度为0.5~1.5mol/L的还原性酸溶液中浸出2~50min;浸出结束后,再经过过滤分离,得到滤渣和滤液;用电沉积的方法从滤液中提取金属钴和金属锂。

[0008] 上述步骤(1)中,所述的正极集流体上的钴酸锂材料来自不同用途的钴酸锂电池。

[0009] 上述步骤(2)中,所述的球磨介质为氧化锆球、玛瑙球或不锈钢球。

[0010] 上述步骤(2)中,活化时,行星式球磨机的转速300~600rpm/min。球磨介质在球磨罐中高速的运转、相互碰撞,增加了粉末的比表面积,降低了反应的活化能,使样品的晶型达到了较高的无序化程度,既有磨细作用又有活化作用,促使钴酸锂粉末中的钴和锂能够容易的浸出。

[0011] 上述步骤(2)中,活化时间为50~70min。

[0012] 上述步骤(3)中,还原性酸浓度为1~1.5mol/L;浸出时间为15~30min。

[0013] 上述步骤(3)中,活化后的钴酸锂粉末和还原性酸溶液的固液体积比为1:10~1:50g/mL。

[0014] 上述步骤(3)中,还原性酸为抗坏血酸。

[0015] 上述步骤(3)中浸出处理后的滤渣为一般工业固体废物,且由于步骤(1)的处理,基本没有滤渣产生。

[0016] 和现有技术相比,本发明的有益效果在于:

1.本发明采用先机械活化后浸出的方法,后处理工艺简单,易于操作,同时避免了高温处理及强酸处理造成的污染和对设备的腐蚀损耗,绿色环保。

[0017] 2.本发明工艺中,还原性酸(抗坏血酸)溶液对钴酸锂粉末中钴和锂的浸出率高,回收效果好,浸出15~30分钟,浸出回收率就能达到99%~100%。

[0018] 3.本发明预先的机械活化作用,使得钴酸锂粉末中的钴和锂在常温常压下能较快的溶解在还原性酸(抗坏血酸)溶液中,再将溶液的浸出液通过电沉积生产得到高纯度的钴和锂金属,提取钴和锂之后,浸出液可以返回浸出循环的使用;整个工艺过程不需要高温、高压、真空或者强腐蚀性的酸溶液等苛刻的条件,其在温和的处理条件下,实现了常温常压下对钴酸锂粉末中金属钴和锂的直接湿法冶炼回收。

[0019] 4.本发明的工艺可以处理各类含有钴酸锂的废旧锂离子电池,实现了废旧钴酸锂电池的无害化和资源化处理。

附图说明

[0020] 图1 为实施例1中活化样品和未活化样品的20min的浸出率示意图。

具体实施方式

[0021] 下面结合附图和实施例对本发明的技术方案进行详细阐述。

[0022] 实施例1

以电池原料纯钴酸锂为原料,将4g该粉末加入行星式球磨机的球磨罐中,再加入180g(质量比1:45)的球磨介质(不锈钢球),在500rpm/min的转速条件下球磨60min;然后将球磨活化后的粉末取出,加入到100ml浓度为1mol/L的抗坏血酸溶液中,浸出时间为15min时,钴的浸出率为99.92%,锂的浸出率为99.67%。浸出在20min以后浸出率均可以达到100%。相比之下,未经过活化的钴酸锂真实样品在同等条件下进行浸出,20min以后钴的浸出率为32.69%,锂的浸出率为47.68%。图1为实施例1中活化样品和未活化样品浸出20分钟后的浸出率示意图。

[0023] 以上结果说明了室温下采用该1 mol/L抗坏血酸液进行浸出,机械活化对提高Co和Li的浸出率具有非常好的效果。浸出液按照常规的电沉积提取金属钴和锂后可直接循环于接下来的浸出流程。

[0024] 实施例2

以废旧钴酸锂手机锂离子电池为原料,经过600℃,热处理2h后,收集钴酸锂粉末,其中钴的含量为51.4wt%,锂的含量为6.74wt%,镍的含量为6.95 wt%,锰的含量为5.96 wt%。将10g该粉末加入行星式球磨机的球磨罐中并控制原料和球磨介质(氧化锆球)的质量比为1:30,在550rpm/min的转速条件下球磨60min;然后将球磨活化后的粉末取出,加入到500ml浓度为1.25mol/L的抗坏血酸溶液中,浸出时间为30min时,钴的浸出率为99.89%,锂的浸出率为99.71%,镍的浸出率为99.98%,锰的浸出率为100%。相比之下,未经过活化的样品在同等条件下进行浸出,30min以后钴的浸出率为33%左右,锂、镍、锰的浸出率也都在50%左右。说明了室温下采用该1.25 mol/L抗坏血酸液进行浸出,机械活化对提高该废旧钴酸锂手机锂离子电池中有价金属的浸出率具有非常好的效果。浸出液按照常规的电沉积提取金属钴和锂后可直接循环于接下来的浸出流程。基本没有浸出渣产生。

[0025] 实施例3

以废旧钴酸锂手机锂离子电池为原料,经过600℃,热处理2h后,收集钴酸锂粉末,其中钴的含量为51.4wt%,锂的含量为6.74wt%,镍的含量为6.95 wt%,锰的含量为5.96 wt%。将20g该粉末加入行星式球磨机的球磨罐中并控制原料和球磨介质(氧化锆球)的质量比为1:30,在600rpm/min的转速条件下球磨60min;然后将球磨活化后的粉末取出,加入到1L浓度为1.5mol/L的抗坏血酸溶液中,浸出时间为30min时,钴的浸出率为99.94%,锂的浸出率为99.85%,镍的浸出率为100%,锰的浸出率为100%。相比之下,未经过活化的样品在同等条件下进行浸出,30min以后钴的浸出率同样在33%左右,而锂、镍、锰的浸出率也都在50%左右。说明了室温下采用该1.5 mol/L抗坏血酸液进行浸出,机械活化对提高该废旧钴酸锂手机锂离子电池中有价金属的浸出率具有非常好的效果。浸出液按照常规的电沉积提取金属钴和锂后可直接循环于接下来的浸出流程。基本没有浸出渣产生。

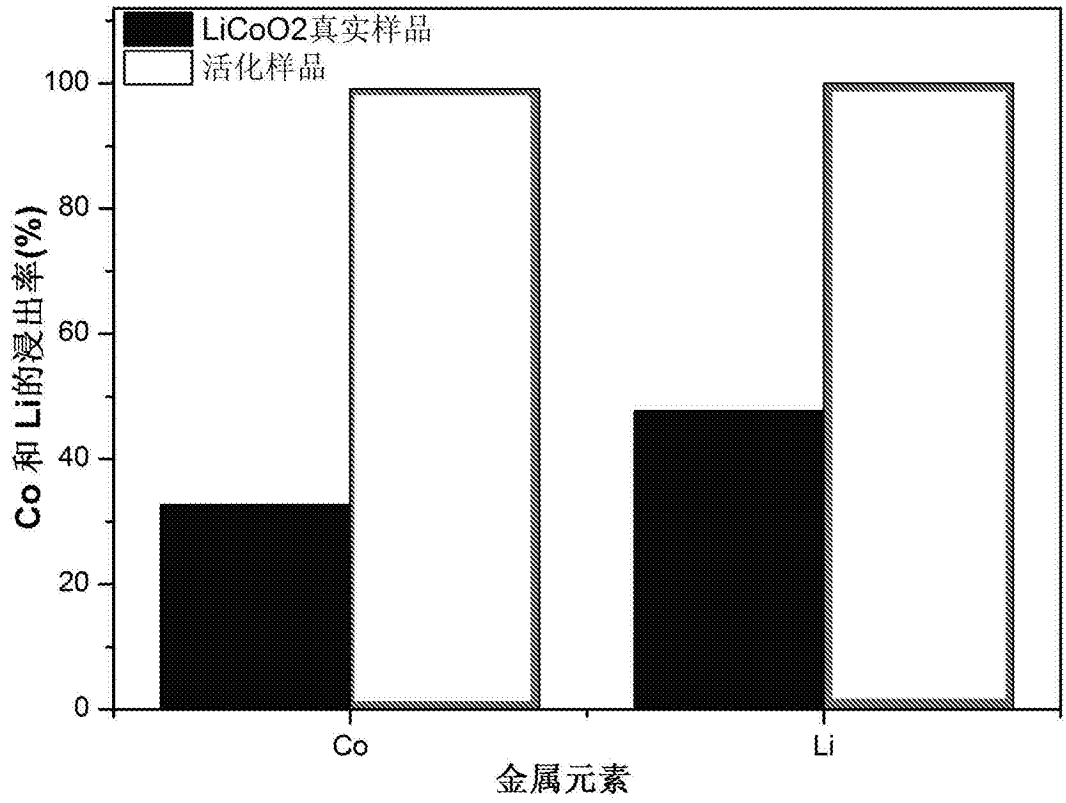


图1