



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103384002 B

(45)授权公告日 2017.07.07

(21)申请号 201210135193.2

(22)申请日 2012.05.04

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103384002 A

(43)申请公布日 2013.11.06

(73)专利权人 湖南科飞特高新技术有限公司
地址 410013 湖南省长沙市岳麓区岳麓大道233号科技大厦1808室

(72)发明人 不公告发明人

(74)专利代理机构 长沙正奇专利事务所有限责任公司 43113

代理人 魏国先

(51)Int.Cl.

H01M 4/38(2006.01)

(56)对比文件

CN 101886178 A,2010.11.17,

CN 101555030 A,2009.10.14,

CN 102234721 A,2011.11.09,

CN 101450815 A,2009.06.10,

冯其明等.废催化剂焙烧水浸渣中硫酸浸取钴的动力学研究.《中南大学学报(自然科学版)》.2010,第41卷(第1期),

审查员 胡艳

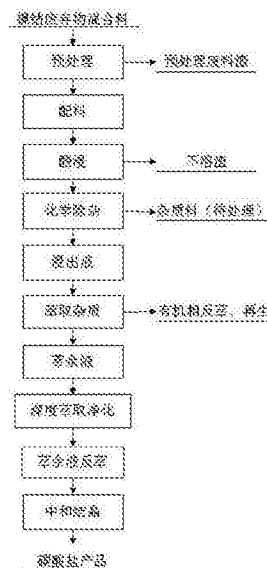
权利要求书2页 说明书7页 附图2页

(54)发明名称

一种利用镍钴渣制备电子三元材料前驱体的方法

(57)摘要

一种利用镍钴渣制备制备电子三元材料前驱体的方法,采用物理和化学一种或多种方法联用,对含镍钴的废弃渣或废弃物进行预处理,初步使镍钴元素与其他物质进行分离;对各种含镍钴的废弃渣或废弃物,将镍钴元素比例调整到mol比1:(1-0.2)。采用萃取方法把镍钴元素之外的其他元素深度净化,把镍钴作为一组团来处理,分离净化出其他杂质,镍钴不再分离,通过冶金工艺技术,直接生成为三元电子材料适应的镍钴氧化物前驱体。在镍钴的硫酸溶液中,加入碳酸钠或氢氧化钠,直接产出镍钴的碳酸物或氢氧化物。本发明的重要特点或创新点为镍钴俩元素的结合是在离子层级上发生的。改善环境影响,同时得到镍钴的新产品,有利于资源再生利用和环境友好发展。



1. 一种利用镍钴渣制备电子三元材料前驱体的方法,其步骤为:

(1)综合含镍钴的废弃渣或废弃物,因为各种镍钴渣或镍钴废弃物所含镍钴比例不同,要使镍钴的mol比例达到1:(1-0.2),单一镍钴废料无法做到,所以必须使物料来源具有多样性,废旧电池中的镍氢电池和锂电池,冶金工业中的镍钴固体废弃渣,石油化工企业的镍钴废催化剂物料,硬质合金加工的镍钴废料;

(2)采用物理的和化学的一种或多种方法联用,对含镍钴的废弃渣或废弃物进行预处理,初步使镍钴有价元素与其他物质进行分离;

(3)针对各种含镍钴的废弃渣或废弃物,根据含镍钴的不同含量,进行设计调整,将镍钴元素比例调整到适应锂电三元材料的最佳配方要求,镍钴元素之间的mol比例调整到1:(1-0.2);

(4)采用萃取方法把镍钴元素之外的其他元素深度净化,镍钴元素不进行分离;在镍钴废弃物的冶金回收过程中,改革传统的冶金方法,把镍钴作为一组团来处理,分离净化出其他杂质,镍钴不再分离,通过冶金工艺,直接生成为三元电子材料适应的镍钴氧化物前驱体;

(5)在镍钴的硫酸溶液中,加入碳酸钠或氢氧化钠,直接产出镍钴的碳酸物或氢氧化物;其特征在于:所述的步骤(2)预处理方法为:石油化工企业催化剂废弃物,含有镍、钴、铝、钒、钼,采用碱式焙烧法+水浸法联合工艺,废催化剂与一定量的烧碱混合,配料比1:0.1—0.3,焙烧温度500℃—700℃,焙烧时间1—3h,所产焙砂,进行水浸,液固比1:0.1—0.5,用水浸出其中的铝、钒、钼,使其进入浸出液,而镍、钴则富集在水浸渣中,浸出温度60℃—90℃,浸出时间2—5h,过滤得到浸出渣,称为1#渣,备用;废镍氢电池废弃物,经人工机械分拆后,得到镍钴渣,称为2#渣,备用;冶金企业产生的镍钴渣,含镍、钴、锌,将该渣破碎至250目,然后加硫酸溶液浸出,pH=2—4.5,浸出时间3—5h,液固比1:0.1—0.5,浸出温度15—35℃,锌金属进入溶液,镍钴留在浸出渣中,称为3#渣,备用;废旧钴酸锂电池经人工机械分拆后,得到含钴废料,称为4#渣,备用;企业硬质合金磨细料,称为5#渣,备用;所述的步骤(3)配料工艺为:根据三元电子材料对镍钴比例的需求,并结合各种镍钴渣的镍钴含量,来调整镍钴俩元素之间的比例,上述1#至5#渣中选择其中两个或者三个、四个进行配料,适当调整镍钴比,克服镍钴废弃物中各种渣型含镍钴比例不一致的问题,通过配料的设计调整,使镍钴之间的mol比达到1:(0.2—1);所述的步骤(4)萃取净化工艺为:将上述配料完成后所得到的混合镍钴渣,通过球磨工艺细磨,粒度<200目,该细磨料进行硫酸浸出,液固比3—7:1,浸出温度70—90℃,浸出时间1—4小时,硫酸用量为理论量的1—1.6倍,保持终点酸度pH=3.5—5;通过硫酸浸出,镍钴进入硫酸溶液;含镍钴的硫酸溶液,采用铁粉置换除铜,铁粉的加入量为溶液中铜的1.1—1.3倍,温度为常温,加强搅拌,过滤;含镍钴的硫酸溶液,采用黄钠铁钒法除铁,将溶液中的铁以生成黄钠铁钒渣的形式除掉,而不影响溶液中的镍钴组团的过程,pH值2—3,温度为85—95℃,时间5h,过滤;含镍钴的硫酸溶液,采用P204萃取深度净化,P204对镍钴的萃取能力很弱,萃取液有机相组成体积比例如下:P204:10—20%;磺化煤油:80—90%;皂化率为75—90%;通过4级至8级逆流萃取工艺净化除杂,使其中的各杂质成分达到锂电池三元材料的质量要求;所述的步骤(5)镍钴沉淀工艺为:在上述净化后的含有镍钴的硫酸溶液中加入NH₃,加入量为0.1—2%,在室温下加强搅拌;然后分两种方法沉淀镍钴:a、将含有镍钴的硫酸溶液加热至50℃~80℃,在搅拌中

缓慢加入NaOH使溶液的pH值为7---10,镍钴沉淀后,过滤、洗涤、烘干得到CoNi(OH)₄产物;
b、将上述含有镍钴的硫酸溶液加热至40℃~80℃,在搅拌中缓慢加入NaCO₃使溶液的pH值为7---10,镍钴沉淀后,过滤、洗涤、烘干得到CoNi(CO₃)₂产物。

一种利用镍钴渣制备电子三元材料前驱体的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电池材料技术领域,具体涉及一种利用镍钴渣制备电子三元材料前驱体的方法。

背景技术

[0002] 含镍钴的固体废弃物包含冶金和化工工业中的镍钴固体排放物、镍氢电池和锂电池的废旧电池(我国每年丢弃的这类废旧电池达几十亿块,数量巨大)、石油化工企业炼油催化剂(含镍钴比较高,该催化剂使用1-2年就需要更换),目前国内这些废弃物的存放量比较大,而且每年新增量也比较大,如不处理将对环境造成影响。通过处理这部分废弃物,改善环境影响,同时得到镍钴的新产品,可供锂电池三元正极材料作优质原料。符合国家产业政策,有利于资源再生利用和环境友好发展。

[0003] 目前国内外处理镍钴废弃物的工艺方法,一般都集中在冶金化学方法这一方面,其典型的工艺流程有:首先镍钴废弃物通过酸浸,把含镍钴在内的有色金属溶解在酸溶液里,再通过冶金净化手段把镍钴之外的其金属元素除去,得到镍钴比较纯净的溶液。最后采用氧化-还原的冶金工艺手段,分别得含量比较高的镍渣或钴渣,再做进一步处理。针对有色金属冶炼厂产出的镍钴渣,也有采用氨浸、净化后,分别得到富镍渣、富钴渣。针对石油化工企业的镍钴废催化剂物料的处理方法,废催化剂与一定量的碱混合后,在高温下熔烧反应,用水浸出其中的铝、钒、钼使其进入浸出液,而镍、钴则富集在水浸渣中,再进一步从水浸渣中提取镍钴。目前国内外处理镍钴废弃物的冶金工艺技术,着重点都放在镍钴的分离技术方面,许多专家为此探索,研究出许多方法与药剂。如美国氰胺公司(American Cyanamid Company)研制的一种用于镍钴分离的萃

[0004] 取剂,其主要成分是二(2,4,4-三甲基戊基)膦酸。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是:解决上述现有技术存在的问题,而提供一种利用镍钴渣制备电子三元材料前驱体的方法,通过处理镍钴渣这部分废弃物,改善环境影响,同时得到镍钴的新产品,可供锂电池三元正极材料作优质原料,减少对原生矿资源的需求,降低镍钴的采购成本,符合国家产业政策,有利于资源再生利用和环境友好发展。

[0006] 本发明采用的技术方案是:

[0007] 一种利用镍钴渣制备电子三元材料前驱体的方法,其步骤为:

[0008] (1)综合含镍钴的废弃渣或废弃物,因为各种镍钴渣或镍钴废弃物所含镍钴比例不同,要使镍钴的mol比例达到1:(1-0.2),单一镍钴废料无法做到,所以必须使物料来源具有多样性,废旧电池中的镍氢电池和锂电池,冶金工业中的镍钴固体废弃渣,石油化工企业的镍钴废催化剂物料,硬质合金加工的镍钴废料;

[0009] (2)采用物理的和化学的一种或多种方法联用,对含镍钴的废弃渣或废弃物进行预处理,初步使镍钴有价元素与其他物质进行分离;

[0010] (3) 针对各种含镍钴的废弃渣或废弃物,根据含镍钴的不同含量,进行设计调整,将镍钴元素比例调整到适应锂电三元材料的最佳配方要求,镍钴元素之间的mol比例调整到1:(1-0.2);

[0011] (4) 采用萃取方法把镍钴元素之外的其他元素深度净化,镍钴元素不进行分离;在镍钴废弃物的冶金回收过程中,改革传统的冶金方法,把镍钴作为一组团来处理,分离净化出其他杂质,镍钴不再分离,通过冶金工艺,直接生成为三元电子材料适应的镍钴氧化物先驱体;

[0012] (5) 在镍钴的硫酸溶液中,加入碳酸钠或氢氧化钠,直接产出镍钴的碳酸物或氢氧化物。

[0013] 上述技术方案中,所述的步骤(2)预处理方法为:

[0014] 石油化工企业催化剂废弃物,含有镍、钴、铝、钒、钼,采用碱式焙烧法+水浸法联合工艺,废催化剂与一定量的烧碱混合,配料比1: 0.1—0.3,焙烧温度500℃—700℃,焙烧时间1—3h,所产焙砂,进行水浸,液固比1: 0.1—0.5,用水浸出其中的铝、钒、钼,使其进入浸出液,而镍、钴则富集在水浸渣中,浸出温度60℃—90℃,浸出时间2—5h,过滤得到浸出渣,称为1#渣,备用;

[0015] 废镍氢电池废弃物,经人工机械分拆后,得到镍钴渣,称为2#渣,备用;

[0016] 冶金企业产生的镍钴渣,含镍、钴、锌,将该渣破碎至250目,然后加硫酸溶液浸出,pH=2—4.5,浸出时间3—5h,液固比1:0.1—0.5,浸出温度15—35℃,锌金属进入溶液,镍钴留在浸出渣中,称为3#渣,备用;

[0017] 废旧钴酸锂电池经人工机械分拆后,得到含钴废料,称为4#渣,备用;

[0018] 企业硬质合金磨细料,称为5#渣,备用。

[0019] 上述技术方案中,所述的步骤(3)配料工艺为:

[0020] 根据三元电子材料对镍钴比例的需求,并结合各种镍钴渣的镍钴含量,来调整镍钴俩元素之间的比例,上述1#至5#渣中选择其中两个或者三个、四个进行配料,适当调整镍钴比,克服镍钴废弃物中各种渣型含镍钴比例不一致的问题,通过配料的设计调整,使镍钴之间的mol比达到1:(0.2—1)。

[0021] 上述技术方案中,所述的步骤(4)萃取净化工艺为:

[0022] 将上述配料完成后所得到的混合镍钴渣,通过球磨工艺细磨,粒度<200目,该细磨料进行硫酸浸出,液固比3—7: 1,浸出温度70—90℃,浸出时间1—4小时,硫酸用量为理论量的1—1.6倍,保持终点酸度pH=3.5—5,通过硫酸浸出,镍钴进入硫酸溶液;

[0023] 含镍钴的硫酸溶液,采用铁粉置换除铜,铁粉的加入量为溶液中铜的1.1—1.3倍,温度为常温,加强搅拌,过滤;

[0024] 含镍钴的硫酸溶液,采用黄钠铁钒法除铁,将溶液中的铁以生成黄钠铁钒法渣的形式除掉,而不影响溶液中的镍钴组团的过程,pH值2—3,温度为85—95℃,时间5h,过滤;

[0025] 含镍钴的硫酸溶液,采用P204萃取深度净化,P204对镍钴的萃取能力很弱,萃取液有机相组成体积比例如下:P204:10—20%;磺化煤油:80—90%;皂化率为75—90%;通过4级至8级逆流萃取工艺净化除杂,使其中的各杂质成分达到锂电池三元材料的质量要求。

[0026] 上述技术方案中,所述的步骤(5)镍钴沉淀工艺为:

[0027] 在上述净化后的含有镍钴的硫酸溶液中加入NH₃,加入量为0.1—2%,在室温下加

强搅拌,然后分两种方法沉淀镍钴:a、将含有镍钴的硫酸溶液加热至 $50^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$,在搅拌中缓慢加入NaOH使溶液的pH值为7---10,镍钴沉淀后,过滤、洗涤、烘干得到 $\text{CoNi}(\text{OH})_4$ 产物;b、将上述含有镍钴的硫酸溶液加热至 $40^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$,在搅拌中缓慢加入 NaCO_3 使溶液的pH值为7---10,镍钴沉淀后,过滤、洗涤、烘干得到 $\text{CoNi}(\text{CO}_3)_2$ 产物。

[0028] 本发明针对废弃的二次能源电池,通过一定条件的碱或酸溶解,并采用物理与化学的联合方法,初步使镍钴等有价元素与其他物质进行分离,从而减少后端的净化工序。针对冶金镍钴渣、镍钴催化剂废渣和二次能源电池初步处理的含镍钴物料,并可通过含镍钴的氧化矿进行设计调整,有利于湿法冶金工艺过程,将镍钴元素比例调整到合适之处,适应三元材料的最佳配方要求。在镍钴废弃物的冶金回收过程中,改革了传统的冶金方法,把镍钴作为一组分来处理,分离净化出其他杂质,镍钴不再分离,通过先进的冶金工艺技术,直接生成为三元电子材料适应的镍钴氧化物前驱体。该工艺的重要特点或创新点为镍钴两元素的结合是在离子层级上发生的。本发明产品理化性能见图2检验分析结果。

[0029] 本发明的新颖性、创造性和实用性:

[0030] (1)锂电池的发展及镍钴在锂电池材料的重要性:

[0031] 能源危机和环境污染是当前人类社会所面临的两大难题。根据预测,2010年,中国国内石油需求将达到3.8亿吨,届时,国内有能力自产2亿吨,替代1000万吨,进口1.7亿吨;2020年,国内需求将达到5亿吨以上,自产约2.5亿吨左右,替代3000余万吨,进口2亿多吨。汽车行业是能源消耗大户和环境污染主要源头之一。如果中国的汽车业以当前12%的年均增长率发展,如此庞大的汽车数量将对能源和环境产生巨大压力。中国在2030年将需要进口近10亿吨石油来提供汽车燃油。能源紧缺是全人类面临的日益严重而紧迫的问题,是一个全球性战略问题,关系到全球经济安全和军事安全。

[0032] 随着能源与环境问题的突出化世界主要汽车生产国及企业都在加大电动车辆的研制与开发力度,电动汽车正迅速从研制试验阶段走向商品生产及应用阶段。电动汽车是指全部或部分用电能驱动电动机作为动力系统的汽车,在电动汽车中最为关键的技术就是动力电池技术。锂离子电池作为新一代绿色高能可充电电池具有电压高、能量密度大、循环性能好、自放电小、无记忆效应、无污染等突出优点,是其它电池无法比拟的。因此发展锂离子动力电池是解决当前能源、环境问题的迫切需要。

[0033] 镍钴锰三元正极材料是一种新型锂离子电池正极材料,具有容量高、热稳定性好、价格低廉等优点,可广泛用于小型锂电池及锂离子动力电池,是一种非常接近于钴酸锂的产品,其性价比远高于钴酸锂,容量比钴酸锂高10-20%,是最有可能取代钴酸锂的新型电池材料之一,被称为第三代锂离子电池正极材料,其正极材料国内年需求量以20%的年增长速度逐渐取代钴酸锂,而日本已将此种材料广泛用于小型锂离子电池中,并扩大在动力电池上的运用。

[0034] 自20世纪90年代锂离子电池商业化以来,其性能已经有了很大的提高,但到目前为止,真正实用的商业化电极材料仍然是最初的钴酸锂(LiCoO_2)。尽管与以金属锂为负极的二次锂电池相比,以 LiCoO_2 为正极、炭材料为负极的锂离子电池安全性有了很大程度的提高,小型锂离子电池的安全性得到了保障;但对于大容量、高功率动力型锂离子电池来说,成本和安全性仍是首要解决的核心问题。由于 LiCoO_2 成本高、耐过充性差,不适于用作动力型锂离子电池正极材料,而且钴(Co)元素非常昂贵并有一定的毒性,所以现在的研究

已转向开发更合理的新电极材料。在一系列新开发的电极材料中,镍钴锰酸锂引起了广大研究者的极大兴趣,镍钴锰酸锂材料具有价格便宜、充放电容量大、循环稳定性好和安全性能好等优点,这使其成为替代LiCoO₂比较理想的电极材料。

[0035] 常规的电池正极材料是钴酸锂LiCoO₂,三元材料则是镍钴锰酸锂Li(NiCoMn)O₂,三元复合正极材料前驱体产品,是以镍盐、钴盐、锰盐为原料,里面镍钴锰的比例可以根据实际需要调整,三元材料做正极的电池相对于钴酸锂电池安全性高。

[0036] (2) 固体废弃物高效利用

[0037] 镍不仅是制造镍合金的基础材料,更是其它合金(铁、铜、铝基等合金)中的合金元素。目前,镍及其合金用于特殊用途的零部件、仪器制造、机器制造,火箭技术装备,原子反应堆,生产碱性蓄电池,多孔过滤器,催化剂,以及零部件与半制品的防蚀电镀层等,镍被视为国民经济建设的重要战略物质,其资源的有效开发和综合利用一直为各国所重视。

[0038] 钴是一种有益于环境,而且具有非常独特性能的金属,中国是一个严重缺钴的国家,但是钴的产量和消费量却在世界上是举足轻重的,根据原料性质,钴的生产有不同的工业流程,因为它是一个伴生金属,从资源综合利用、环境保护方面来说,钴的循环利用是中国钴工业可持续发展的一个必然趋势。钴的应用是很广泛的,近年来化学用钴量迅速增加,钴的化合物还有非常广阔的应用前景,加强这方面的研发及产业化应用是非常有必要的。

[0039] 含镍钴的固体废弃物是冶金和化工工业中的主要固体排放物,它至少造成三个方面的问题:(1)占用土地。据估计,我国仅冶炼厂每年要产生近500万吨炉渣,还有陈年堆存积累的炉渣在2000万吨以上。供其堆存渣场需占用大量土地。(2)污染环境。炉渣中含有重金属和其他有毒元素,在堆存过程中受各种气候条件的侵蚀,会逐渐溶解进入环境,不断污染水体和土壤。(3)浪费资源。渣中常含有各种金属元素,尤其冶金渣数量巨大,是金属冶炼损失的主要形式。一些价值较高的战略金属如钴等,在火法冶炼时相当大的部分会进入渣相,例如进入闪速渣或转炉渣。如不处理回收,则最终都随弃渣损失。因此,渣的处理和利用,既有明显的经济意义,又有重要的环境意义。本项目有利于环境和资源的友好发展。

[0040] (3) 有利二次能源电池循环发展

[0041] 我国及国际市场每年都有大量的废旧电池、硬质合金、废催化剂等含镍钴废料产生,对这些废料的资源化循环回收利用,可有效减少对原生矿资源的需求,并解决相应环保问题,并降低镍钴的采购成本。

[0042] 废旧电池的回收与资源化利用不仅是环境保护和开拓国际电池市场的需要,而且是缓解我国战略金属资源紧缺局面、促进我国电池行业可持续发展的必然选择。废旧二次电池含有数量不等的重金属或稀贵金属元素(如普通锂离子电池含有钴20%、铜10%、铝4.7%、铁2.5%和锂0.1%等;镍氢电池含30%的镍、4%的钴和10%左右的轻稀土金属),而我国钴、铜、镍资源短缺,国内有着大量的电池生产厂家,通常镍氢电池和锂离子电池生产过程中会产生一定量的边角料和1-2%的次废品,含有大量的镍钴有价金属,每年的产生量为数千金属吨,该有价金属如不回收利用,对环境造成污染。本项目的开发将对二次能源电池循环发展有利。

[0043] 附图说明:

[0044] 图1为本发明工艺流程图;

[0045] 图2为本发明产品分析结果报告单。

[0046] 具体实施方式:

[0047] 1、预处理实例1:

[0048] 某石油化工企业催化剂废弃物,含有镍、钴、铝、钒、钼等,采用碱式焙烧法+水浸法联合工艺,废催化剂与一定量的烧碱混合,配料比1: 0.1,焙烧温度500℃,焙烧时间3h,所产焙砂,进行水浸,液固比1: 0.1,用水浸出其中的铝、钒、钼,使其进入浸出液,而镍、钴则富集在水浸渣中,浸出温度60℃,浸出时间2h,过滤得到浸出渣,称为1#渣。

[0049] 废镍氢电池废弃物,经人工机械分拆后,得到镍钴渣,称为2#渣。

[0050] 某冶金企业产生的镍钴渣,含镍、钴、锌等,将该渣破碎至250目,然后加硫酸溶液浸出,pH=2—4.5,浸出时间3h,液固比1:0.1,浸出温度35℃,锌等金属进入溶液,镍钴留在浸出渣中,称为3#渣。

[0051] 废旧钴酸锂电池经人工机械分拆后,得到含钴废料,称为4#渣。

[0052] 某企业硬质合金磨细料,称为5#渣。

[0053] 2、预处理实例2:

[0054] 某石油化工企业催化剂废弃物,含有镍、钴、铝、钒、钼等,采用碱式焙烧法+水浸法联合工艺,废催化剂与一定量的烧碱混合,配料比1: 0.3,焙烧温度700℃,焙烧时间1h,所产焙砂,进行水浸,液固比1: 0.5,用水浸出其中的铝、钒、钼,使其进入浸出液,而镍、钴则富集在水浸渣中,浸出温度90℃,浸出时间5h,过滤得到浸出渣,称为1#渣。

[0055] 废镍氢电池废弃物,经人工机械分拆后,得到镍钴渣,称为2#渣。

[0056] 某冶金企业产生的镍钴渣,含镍、钴、锌等,将该渣破碎至250目,然后加硫酸溶液浸出,pH=2—4.5,浸出时间5h,液固比1: 0.5,浸出温度15℃,锌等金属进入溶液,镍钴留在浸出渣中,称为3#渣。

[0057] 废旧钴酸锂电池经人工机械分拆后,得到含钴废料,称为4#渣。

[0058] 某企业硬质合金磨细料,称为5#渣。

[0059] 3、预处理实例3:

[0060] 某石油化工企业催化剂废弃物,含有镍、钴、铝、钒、钼等,采用碱式焙烧法+水浸法联合工艺,废催化剂与一定量的烧碱混合,配料比1: 0.2,焙烧温度600℃,焙烧时间2h,所产焙砂,进行水浸,液固比1: 0.3,用水浸出其中的铝、钒、钼,使其进入浸出液,而镍、钴则富集在水浸渣中,浸出温度80℃,浸出时间3h,过滤得到浸出渣,称为1#渣。

[0061] 废镍氢电池废弃物,经人工机械分拆后,得到镍钴渣,称为2#渣。

[0062] 某冶金企业产生的镍钴渣,含镍、钴、锌等,将该渣破碎至250目,然后加硫酸溶液浸出,pH=2—4.5,浸出时间4h,液固比1: 0.3,浸出温度25℃,锌等金属进入溶液,镍钴留在浸出渣中,称为3#渣。

[0063] 废旧钴酸锂电池经人工机械分拆后,得到含钴废料,称为4#渣。

[0064] 某企业硬质合金磨细料,称为5#渣。

[0065] 4、配料实例1:

[0066] 根据各种镍钴废弃物的预处理后的物料,进行配料,例如可采用其中之一的配料工艺如下:

[0067] 取1#渣50克

[0068] 取2#渣50克

[0069] 取3#渣50克

[0070] 取4#渣100克

[0071] 取5#渣90克

[0072] 5、配料实例2:

[0073] 根据三元电子材料客户对镍钴比例的需求,并结合各种镍钴渣的镍钴含量,来调整镍钴俩元素之间的比例。上述1#至5#渣中可以选择其中两个或者三个、四个进行配料,适当调整镍钴比。可克服镍钴废弃物中各种渣型含镍钴比例不一致的问题。通过配料的设计调整,可使镍钴之间的mol比达到1:(0.2—1)。

[0074] 6、浸出工艺实例1:

[0075] 将上述配料完成后所得到的混合镍钴渣,通过球磨工艺细磨,粒度<200目。该细磨料进行硫酸浸出,液固比3:1,浸出温度90℃,浸出时间4小时,硫酸用量为理论量的1倍,保持终点酸度pH=3.5—5。通过硫酸浸出,镍钴进入硫酸溶液。

[0076] 7、浸出工艺实例2:

[0077] 将上述配料完成后所得到的混合镍钴渣,通过球磨工艺细磨,粒度<200目。该细磨料进行硫酸浸出,液固比7:1,浸出温度70℃,浸出时间1小时,硫酸用量为理论量的1.6倍,保持终点酸度pH=3.5—5。通过硫酸浸出,镍钴进入硫酸溶液。

[0078] 8、浸出工艺实例3:

[0079] 将上述配料完成后所得到的混合镍钴渣,通过球磨工艺细磨,粒度<200目。该细磨料进行硫酸浸出,液固比5:1,浸出温度80℃,浸出时间2小时,硫酸用量为理论量的1.5倍,保持终点酸度pH=3.5—5。通过硫酸浸出,镍钴进入硫酸溶液。

[0080] 9、净化工艺实例1:

[0081] 含镍钴的硫酸溶液,采用铁粉置换除铜,铁粉的加入量为溶液中铜的1.1倍,温度为常温,加强搅拌,过滤。

[0082] 含镍钴的硫酸溶液,采用黄钠铁钒法除铁,将溶液中的铁等以生成黄钠铁钒法渣的形式除掉,而不影响溶液中的镍钴组团的过程,PH值2—3,温度为85℃,时间5h,过滤。

[0083] 含镍钴的硫酸溶液,采用p204萃取深度净化,p204对镍钴的萃取能力很弱。萃取液有机相组成(体积比例)如下:p204:10%;磺化煤油:90%;皂化率为75%;通过4级至8级逆流萃取工艺净化除杂,使其中的各杂质成分达到锂电池三元材料的质量要求。

[0084] 10、净化工艺实例2:

[0085] 含镍钴的硫酸溶液,采用铁粉置换除铜,铁粉的加入量为溶液中铜的1.3倍,温度为常温,加强搅拌,过滤。

[0086] 含镍钴的硫酸溶液,采用黄钠铁钒法除铁,将溶液中的铁等以生成黄钠铁钒法渣的形式除掉,而不影响溶液中的镍钴组团的过程,PH值2—3,温度为95℃,时间5h,过滤。

[0087] 含镍钴的硫酸溶液,采用p204萃取深度净化,p204对镍钴的萃取能力很弱。萃取液有机相组成(体积比例)如下:p204:20%;磺化煤油:80%;皂化率为90%;通过4级至8级逆流萃取工艺净化除杂,使其中的各杂质成分达到锂电池三元材料的质量要求。

[0088] 11、净化工艺实例3:

[0089] 含镍钴的硫酸溶液,采用铁粉置换除铜,铁粉的加入量为溶液中铜的1.2倍,温度为常温,加强搅拌,过滤。

[0090] 含镍钴的硫酸溶液,采用黄钠铁钒法除铁,将溶液中的铁等以生成黄钠铁钒法渣的形式除掉,而不影响溶液中的镍钴组团的过程,PH值2—3,温度为90℃,时间5h,过滤。

[0091] 含镍钴的硫酸溶液,采用p204萃取深度净化,p204对镍钴的萃取能力很弱。萃取液有机相组成(体积比例)如下:p204:15%;磺化煤油:85%;皂化率为85%;通过4级至8级逆流萃取工艺净化除杂,使其中的各杂质成分达到锂电池三元材料的质量要求。

[0092] 12、镍钴沉淀工艺实例1:

[0093] 在上述净化后含有镍钴的硫酸溶液中加入NH₃,加入量为0.1%,在室温下加强搅拌,然后分两种方法沉淀镍钴。(1)将含有镍钴的硫酸溶液加热至50℃,在搅拌中缓慢加入NaOH,使溶液的pH值为7—10,镍钴沉淀后,过滤、洗涤、烘干得到CoNi(OH)₄产物。(2)将上述含有镍钴的硫酸溶液加热至80℃,在搅拌中缓慢加入NaCO₃,使溶液的pH值为7—10,镍钴沉淀后,过滤、洗涤、烘干得到CoNi(CO₃)₂产物。

[0094] 13、镍钴沉淀工艺实例2:

[0095] 在上述净化后含有镍钴的硫酸溶液中加入NH₃,加入量为2%,在室温下加强搅拌,然后分两种方法沉淀镍钴。(1)将含有镍钴的硫酸溶液加热至80℃,在搅拌中缓慢加入NaOH,使溶液的pH值为7—10,镍钴沉淀后,过滤、洗涤、烘干得到CoNi(OH)₄产物。(2)将上述含有镍钴的硫酸溶液加热至40℃,在搅拌中缓慢加入NaCO₃,使溶液的pH值为7—10,镍钴沉淀后,过滤、洗涤、烘干得到CoNi(CO₃)₂产物。

[0096] 14、镍钴沉淀工艺实例3:

[0097] 在上述净化后含有镍钴的硫酸溶液中加入NH₃,加入量为1%,在室温下加强搅拌,然后分两种方法沉淀镍钴。(1)将含有镍钴的硫酸溶液加热至70℃,在搅拌中缓慢加入NaOH,使溶液的pH值为7—10,镍钴沉淀后,过滤、洗涤、烘干得到CoNi(OH)₄产物。(2)将上述含有镍钴的硫酸溶液加热至60℃,在搅拌中缓慢加入NaCO₃,使溶液的pH值为7—10,镍钴沉淀后,过滤、洗涤、烘干得到CoNi(CO₃)₂产物。

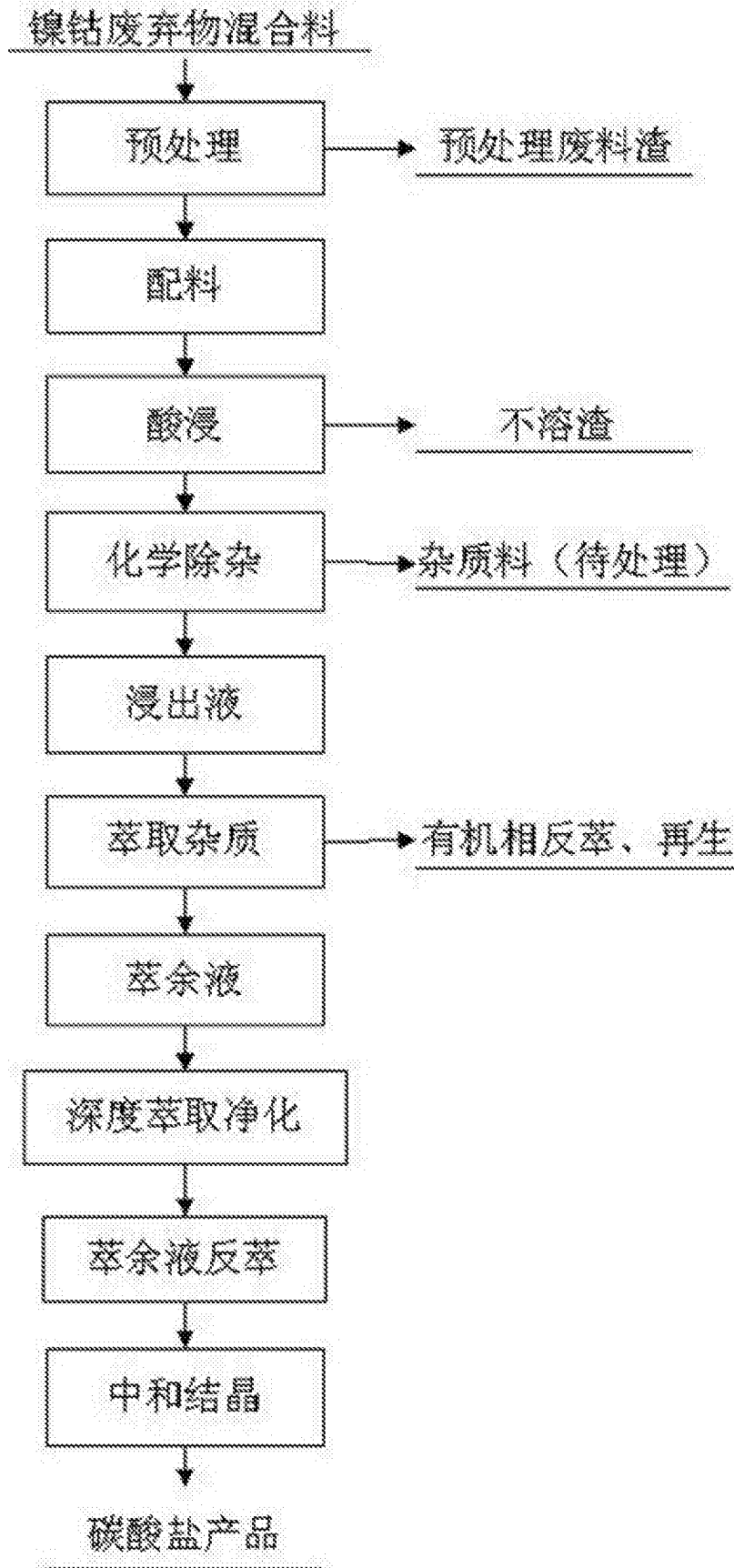
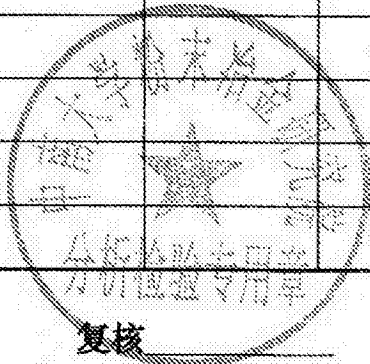


图1

中南大学粉末冶金研究院 分析结果报告单

来样单位 _____ 发出日期 2012 年 3 月 29 日

样品名称	样品编号	分析项目	分析结果	备注
			单位: %	
Ni(COH) ₂ ; Co(OH) ₂		Ni	30.50	
		Co	26.55	
		Fe	0.015	
		Cu	0.014	
NiCO ₃ · CoCO ₃		Ni	26.71	
		Co	22.08	
		Fe	0.026	
		Cu	0.0035	
镍钴合金(干基)		Ni	0.40	
		Co	2.20	
		Fe	0.044	
		Cu	45.83	



复核

分析者: 谭有和

图2