



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107046154 A

(43)申请公布日 2017.08.15

(21)申请号 201710251706.9

(22)申请日 2017.04.18

(71)申请人 中科过程(北京)科技有限公司
地址 100190 北京市海淀区中关村南三街6号五层5328号

(72)发明人 王雪

(51)Int.Cl.
H01M 10/54(2006.01)

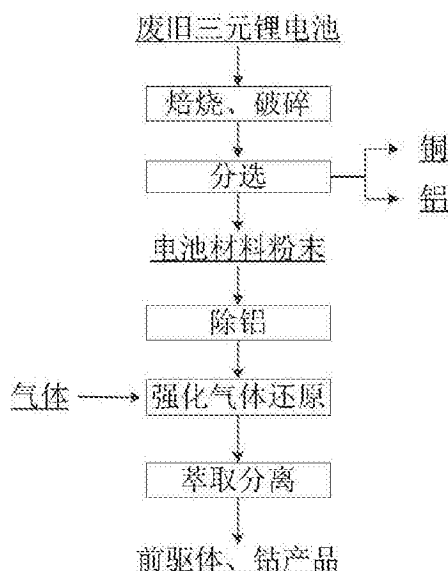
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54)发明名称

一种废三元锂电池强化还原浸出的方法

(57)摘要

本发明提供了一种废三元锂电池强化还原浸出的方法,该方法将废旧电池经焙烧分选所得的正极粉料进行强化气体还原,还原过程中采用曝气等方式将还原性气体通入浸出混合液,所产生的气泡与正极粉料发生反应,极大的增加反应速率,得到溶于浸出液的金属离子,曝气还原后进行萃取分离或沉淀分离,得到正极材料前驱体和钴产品;该发明极大地缩短了电池正极材料的还原浸出时间,提高了钴、锰的还原效率,降低了还原剂使用量,避免了还原剂储存和失效的问题,为三元锂电池还原浸出提供了新的回收工艺,具有良好的工业应用前景。



1. 一种废旧三元锂电池强化还原浸出的方法,其特征在于,包括以下步骤:
 - (1)将废电池焙烧分选所得的电池正极材料粉末进行碱法除铝,得到镍钴锰酸锂残渣;
 - (2)步骤(1)所得镍钴锰酸锂残渣球磨得到粉料;
 - (3)步骤(2)所得粉料在酸性浸出液中进行强化气体还原,还原得到镍钴锰离子和锂离子混合液;
 - (4)步骤(3)所得浸出混合液进行萃取分离,过滤得到含有镍和钴的混合酸液;
 - (5)步骤(4)所得含有镍和钴的混合酸液用于制备正极材料前驱体或者钴产品。
2. 根据权利要求1所述方法,其特征在于,步骤(1)将废电池焙烧分选所得的含有铝、铁、锂的电池材料粉末进行碱法除铝,得到镍钴锰酸锂残渣;
优选的,可通过将废旧电池粉料加入到碱溶液中,溶解铝及铝的氧化物,得到含铁含锂残渣。
3. 根据权利要求1所述方法,其特征在于,步骤(2)将所得镍钴锰酸锂残渣球磨得到镍钴锰酸锂粉料,球磨时间为0.1~20h;
优选的,球磨时间为2~5h;
优选的,所述含铁含锂粉料尺寸20~1000目;
进一步,优选为200~500目。
4. 根据权利要求1所述方法,其特征在于,步骤(3)将所得镍钴锰酸锂粉料在酸性浸出液中进行强化气体还原;
优选的,强化气体还原采用曝气方式,以提高气泡的产生效率,提高还原速率。
5. 根据权利要求4所述方法,其特征在于,气体还原剂为有机和/或无机气体的一种或几种的组合。
6. 根据权利要求5所述方法,其特征在于,所述气体还原剂优选为 H_2 、 CO 、 SO_2 、 NH_3 、水合肼、 H_2S 、或 CH_4 中的一种或者几种的组合。
7. 根据权利要求4所述方法,其特征在于,曝气溶液pH值优选小于7;
渣相溶液S/L比为2~500g/L;浸出温度为5~100℃;曝气处理搅拌速度为0~2000rpm;曝气处理时间为0.1~8h。
8. 根据权利要求7所述方法,其特征在于,渣相溶液S/L比优选为 80~150g/L;
浸出温度优选为15~80℃;
曝气处理搅拌速度优选为100~500rpm;
曝气处理时间优选为0.1~0.5h。
9. 根据权利要求1所述方法,其特征在于,步骤(4)所得浸出混合液进行萃取分离或者沉淀分离,过滤得到含有镍和钴的萃取液,并用于进一步的材料回收。

一种废三元锂电池强化还原浸出的方法

技术领域

[0001] 本发明属于二次资源回收利用和循环经济技术领域,尤其涉及一种废三元锂电池强化还原浸出的方法。

背景技术

[0002] 自1991年商业锂离子电池面向市场以来,经过20多年的发展,锂离子电池从无到有,市场规模持续增长。与此同时,随着锂离子电池的广泛应用,未来几年内,锂离子电池的报废量也将迅猛增长。废旧锂电子产品含有大量的锂、镍、钴、锰、铁等元素,如果能够从废旧锂离子电池中高效回收这些有价金属,可以减少金属元素矿石消耗,避免对环境的污染,解决锂电池报废增加的环境载荷,产生较高的经济和环境效益。

[0003] 废旧三元电池的回收,通常包括电池的破碎、材料的分离、有价元素的提取和电池材料的重新制备。现有的电池材料的分离和提取一般采用湿法和火法两种工艺,其中湿法工艺由于效率高、成本低获得了较好的推广。目前,电池正极材料一般采用酸液和还原剂混合浸出剂或者有机溶剂浸出剂。例如CN104953200A结合酸浸、碱液沉淀、煅烧的方式分别回收得到磷酸铁和碳酸锂。CN102285673A公开了一种从电动汽车磷酸铁锂动力电池中回收铁和锂的方法,利用酸和还原剂同时浸出铁和锂,净化后制备碳酸锂。CN101847763A则使用有机溶剂溶解和酸解的方式得到铜、铁、锂、磷溶液,然后辅助加入硫化钠并调整pH去除铜和铁元素。CN102956936A公布了一种基于酸浸和碱浸回收利用有价金属的方法,焙烧后的正极材料在pH为0.5 ~ 2.0下酸浸后得到滤液,滤液进一步回调pH值沉淀铝、铁、铜,碱浸滤液进一步回调pH值回收锂元素。CN201310123337.7公开了一种组合使用碱液、有机酸及有机溶剂的方法获取废旧电池正极和负极材料的方法。CN201310123337.7和CN201510773893.8采用有机酸(有机羧酸)浸出实现了废旧电池中钴元素的分离和回收。CN201510242788.1采用含有还原剂的有机酸(有机羧酸)浸出方法,实现了废旧电池正极废料中金属元素的低成本分离。然而,现有技术所使用的还原剂不稳定,不利于长时间储藏。另外,还原剂价格高,浸出效果有限,工业环境下很难实现还原剂的高效利用,增加了废电池回收成本、市场竞争力不足,因此不具备大规模推广使用的价值。

发明内容

[0004] 针对现有废旧锂离子电池回收技术存在的不足,为了进一步提高还原剂使用效率和浸出率,降低还原剂储藏风险,并减少甚至避免高盐废水的产生,本发明旨在提供一种废三元锂电池强化还原浸出的方法。将废旧电池焙烧分选所得的正极粉料进行强化气体还原,还原过程中采用曝气等方式将还原性气体通入浸出混合液,所产生的气泡与正极粉料发生反应,极大的增加反应速率,得到溶于浸出液的金属离子,曝气还原后进行萃取分离或沉淀分离,得到正极材料前驱体和钴产品。该发明极大的缩短了电池正极材料的还原浸出时间,提高了钴、锰的还原效率,降低了还原剂使用量,避免了还原剂储存和失效的问题,为三元锂电池还原浸出提供了新的回收工艺,具有良好的工业应用前景。

[0005] 为达此目的,本发明采用以下技术方案:

一种废旧三元锂电池强化还原浸出的方法,包括以下步骤:

(1)将废电池焙烧分选所得的电池正极材料粉末进行碱法除铝,得到镍钴锰酸锂残渣;

(2)步骤(1)所得镍钴锰酸锂残渣球磨得到粉料;

(3)步骤(2)所得粉料在酸性浸出液中进行强化气体还原,还原得到镍钴锰离子和锂离子混合液;

(4)步骤(3)所得浸出混合液进行萃取分离,过滤得到含有镍和钴的混合酸液;

(5)步骤(4)所得含有镍和钴的混合酸液用于制备正极材料前驱体或者钴产品。

[0006] 步骤(1)将废电池焙烧分选所得的含有铝、铁、锂的电池材料粉末进行碱法除铝,得到镍钴锰酸锂残渣;

优选的,可通过将废旧电池粉料加入到碱溶液中,溶解铝及铝的氧化物,得到含铁含锂残渣。

[0007] 步骤(2)将所得镍钴锰酸锂残渣球磨得到镍钴锰酸锂粉料,球磨时间为0.1~20h;

优选的,球磨时间为2~5h;

优选的,所述含铁含锂粉料尺寸20~1000目;

进一步,优选为200~500目。

[0008] 步骤(3)将所得镍钴锰酸锂粉料在酸性浸出液中进行强化气体还原;

优选的,强化气体还原采用曝气方式,以提高气泡的产生效率,提高还原速率;

气体还原剂为有机和/或无机气体的一种或几种的组合;

所述气体还原剂优选为 H_2 、 CO 、 SO_2 、 NH_3 、水合肼、 H_2S 、或 CH_4 中的一种或者几种的组合。

[0009] 曝气溶液pH值优选小于7;

渣相溶液S/L比为2~500g/L;浸出温度为5~100℃;曝气处理搅拌速度为0~2000rpm;曝气处理时间为0.1~8h;

渣相溶液S/L比优选为80~150g/L;

浸出温度优选为15~80℃;

曝气处理搅拌速度优选为100~500rpm;

曝气处理时间优选为0.1~0.5h。

[0010] 步骤(4)所得浸出混合液进行萃取分离或者沉淀分离,过滤得到含有镍和钴的萃取液,并用于进一步的材料回收。

[0011] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

(1)本发明为强化还原浸出,使用气体还原剂并通过产生气泡,极大的提高了还原浸出效率,缩短了还原浸出时间,提高了钴、锰的还原效率;

(2)气体强化浸出避免了还原剂储存和失效的问题,并且降低了浸出液杂质含量,有效提高了回收产品的纯度。所述技术方案可以有效降低废旧三元锂电池的回收成本,提高产品质量,避免了二次污染。

附图说明

[0012] 图1为本发明一种废三元锂电池强化还原的方法的工艺流程图。

具体实施方式

[0013] 下面结合附图并通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。领域的技术人员应该明了,所述的实施例仅仅是帮助理解本发明,不应视为对本发明的具体限制。

实施例

[0014] 本发明的一部分实施例,而不是全部实施例,基于本发明中的实施例,本领域技术人员在没有做出创新性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明的保护范围。

[0015] 实施例1

将100g废旧镍钴锰酸锂电池焙烧产物破碎为5~15mm×5~15mm的碎片,采用碱法除铝,得到铁、锂混合渣。所得镍钴锰酸锂混合渣球磨到200目以上,并置于酸性浸出液中,浸出液pH值为4。向浸出液曝入CH₄还原性气体,镍钴锰酸锂还原为镍离子、钴离子,还原气体含量与浸出液钴含量摩尔比控制在1:1,气体循环回收并持续曝入浸出液。还原处理温度为室温,搅拌速度为500rpm,处理时间为0.5h。曝气还原结束后,将浸出液pH值调整为3,采用两倍于浸出液的p204萃取液在室温下,平衡15分钟,萃取得到洁净镍、钴、锰、锂混合液,进一步用于制备镍钴锰酸锂电池前驱体。

[0016] 实施例2

将100g废旧镍钴铝酸锂电池焙烧产物破碎为5~15mm×5~15mm的碎片,采用碱法除铝,得到铁、锂混合渣。所得镍钴铝酸锂混合渣球磨到200目以上,并置于酸性浸出液中,浸出液pH值为4。向浸出液曝入NH₃还原性气体,镍钴铝酸锂还原为镍离子、钴离子,还原气体含量与浸出液钴含量摩尔比控制在1:1,气体循环曝入浸出液。还原处理温度为室温,搅拌速度为500rpm,处理时间为0.4h。曝气还原结束后,将浸出液pH值调整为3~4,采用两倍于浸出液的p204、硫化煤油(体积比30:70),平衡25分钟,萃取液萃取得到洁净镍、钴、铝、锂混合液。

[0017] 实施例3

将200g废旧镍钴锰酸锂电池焙烧产物破碎为5~15mm×5~15mm的碎片,采用碱法除铝,得到铁、锂混合渣。所得镍钴锰酸锂混合渣球磨到200目以上,并置于酸性浸出液中,浸出液pH值为2。向浸出液曝入H₂+CH₄还原性气体,镍钴锰酸锂还原为镍离子、钴离子,还原气体含量与浸出液钴含量摩尔比控制在1:1.5,气体循环曝入浸出液。还原处理温度为室温,搅拌速度为1000rpm,处理时间为0.3h。将浸出液pH值调整为3~4,采用两倍于浸出液的p204、硫化煤油(体积比30:70),平衡15分钟,萃取液萃取得到洁净镍、钴、铝、锂混合液,进一步用于制备镍钴锰酸锂电池前驱体。

[0018] 申请人声明,本发明通过上述实施例来说明本发明的工艺方法,但本发明并不局限于上述工艺步骤,即不意味着本发明必须依赖上述工艺步骤才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明所选用原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

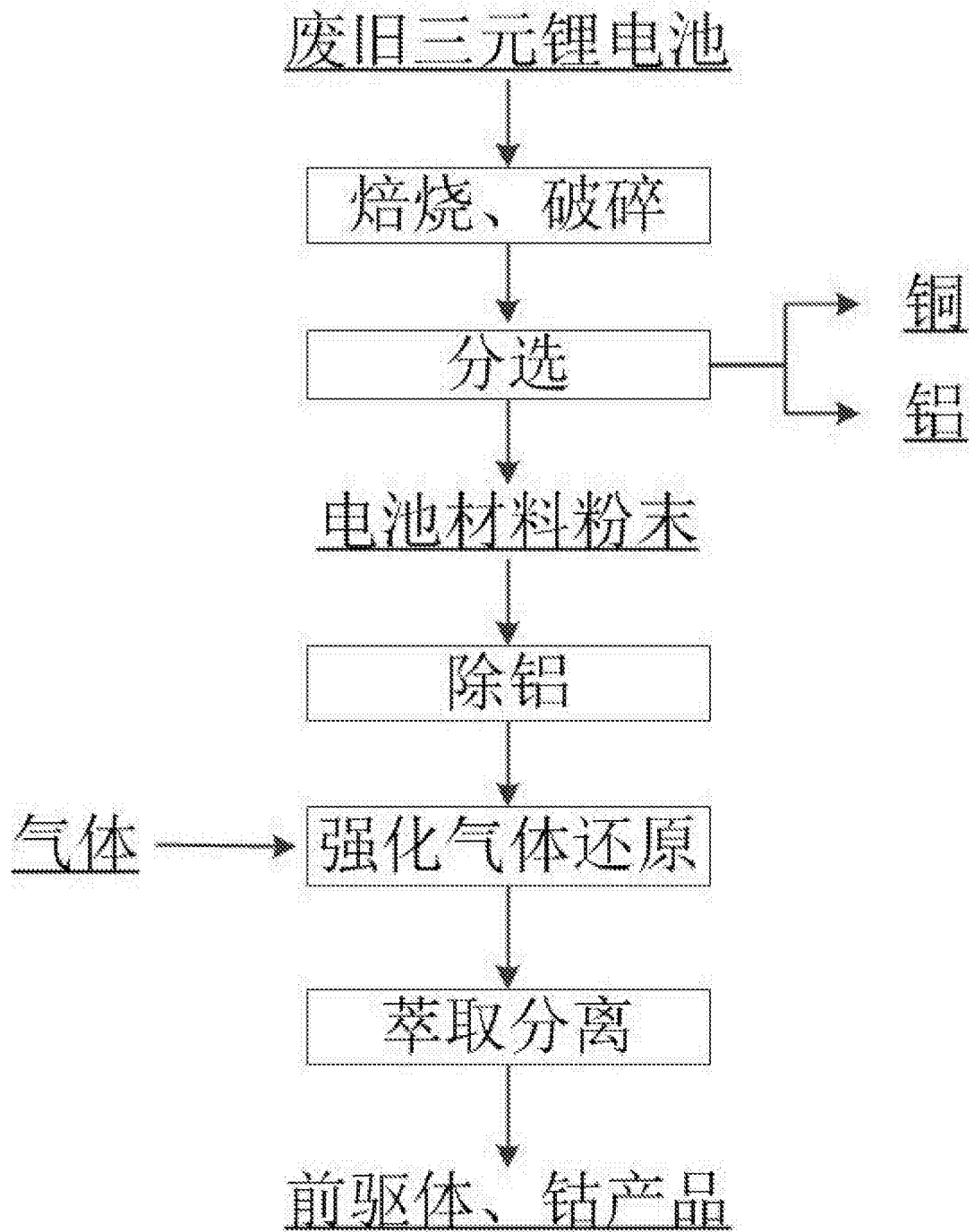


图1