



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106929664 A

(43)申请公布日 2017.07.07

(21)申请号 201710141778.8

(22)申请日 2017.03.10

(71)申请人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号

(72)发明人 张治安 赖延清 吴剑 杨声海
洪波 方静 张凯 李劼

(74)专利代理机构 长沙市融智专利事务所
43114

代理人 张伟 魏娟

(51)Int.Cl.

G22B 1/02(2006.01)

G22B 7/00(2006.01)

G22B 26/12(2006.01)

H01M 10/54(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种从废旧三元锂离子电池中回收锂的方法

(57)摘要

本发明公开了一种从废旧三元锂离子电池中回收锂的方法,该方法是将废旧三元锂离子电池拆卸,分离出电极活性物质;所述电极活性物质与氢氧化钠和/或氢氧化钾混合均匀后,低温焙烧;焙烧物料与水搅拌混合,液固分离,在所得液相中加入碳酸盐沉淀剂,生成碳酸锂沉淀,该方法可以快速高效地从废旧三元锂离子电池中回收锂,成本低廉,适合工业化应用。

1. 一种从废旧三元锂离子电池中回收锂的方法,其特征在于:将废旧三元锂离子电池拆卸,分离出电极活性物质;所述电极活性物质与氢氧化钠和/或氢氧化钾混合均匀后,置于400~600℃温度下焙烧;焙烧物料与水搅拌混合,液固分离,在所得液相中加入碳酸盐沉淀剂,生成碳酸锂沉淀。

2. 根据权利要求1所述的从废旧三元锂离子中回收锂的方法,其特征在于:

所述电极活性物质与氢氧化钠质量比为1:0.5~0.7;

或者,所述电极活性物质与氢氧化钾的质量比为1:0.7~0.98;

或者,所述电极活性物质与氢氧化钠和氢氧化钾总质量之比为1:0.5~0.98。

3. 根据权利要求1或2所述的从废旧三元锂离子中回收锂的方法,其特征在于:所述焙烧的时间为2~4h。

4. 根据权利要求1或2所述的从废旧三元锂离子中回收锂的方法,其特征在于:所述碳酸盐沉淀剂为碳酸钾溶液和/或碳酸钠溶液。

5. 根据权利要求4所述的从废旧三元锂离子中回收锂的方法,其特征在于:所述碳酸钾溶液或碳酸钠溶液的浓度为0.5~1mol/L。

6. 根据权利要求1、2或5所述的从废旧三元锂离子中回收锂的方法,其特征在于:所述废旧三元锂离子电池为镍钴锰体系三元电池和/或镍钴铝体系三元电池。

7. 根据权利要求1、2或5所述的从废旧三元锂离子中回收锂的方法,其特征在于:所述电极活性物质为粒度为-180目的粉末。

8. 根据权利要求7所述的从废旧三元锂离子中回收锂的方法,其特征在于:废旧三元锂离子电池依次经放电、拆卸、振动和过筛,分离出电极活性物质粉末。

一种从废旧三元锂离子电池中回收锂的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种废旧锂离子电池的处理方法,特别涉及从废旧三元锂离子电池中回收锂的方法,属于废旧锂离子电池回收领域。

背景技术

[0002] 根据工信部公布的数据显示,2014年仅仅上半年,我国的锂离子电池产业的总产值已达到了400亿元人民币,电池的销售收入也达到了277亿元人民币。在整个销售的市场份额中,消耗型的锂离子电池占到了87%,动力型电池占10%,而储能电池只占到了3%。虽然目前的电池产量已经很大,但是过去的三年中,插电式动力汽车和混合式动力汽车的电池市场还在快速增长,三年内增长了三倍,2014年每个季度的需求量达到了1.4GWh并且预计国内下半年的电池行业总产值会超过1000亿元人民币。这些进入市场的动力电池,一般在3~5年左右即将达到设计的寿命终止条件(容量衰减到初始容量的80%),部分一致性不好或使用工况较恶劣的,甚至达不到3年的使用寿命。以此推算,我国将在2017年左右,迎来动力电池退役的GWh时代,此后逐年快速递增,预计到2019年,最晚不会超过2020年,会有超过10GWh的退役动力电池规模。

[0003] 镍钴锰酸锂三元及多元正极材料作为一种新型电池正极材料,以其特有的低成本、高性能、轻污染等优点已逐步取代钴酸锂正极材料,被认为是锂离子电池正极材料重点发展的产品之一。目前,国内外企业越来越重视对三元正极材料的研究开发,且其生产与应用已达到了一定规模。

[0004] 废旧三元电池中通常含钴5%~20%、镍5%~10%、锂5%~7%、有机溶剂15%、塑料7%,具有较高的回收再利用价值。随着三元动力电池的大规模应用,废旧电池中的锂含量相当可观,除此之外 Li_2CO_3 的价格长期居高不下,因此对废旧三元电池中所含锂进行回收利用具有极大的经济社会意义,目前对于废旧三元电池中的锂的回收主要采用的是溶剂萃取法,中国专利CN102002595B以含锂萃余液为原料,以酮类化合物、磷酸三丁酯与磺化煤油溶液为萃取有机相,经多级逆流萃取后萃余液中的锂进入有机相,负载锂的有机相经多级逆流反萃,得到的高锂浓度的反萃液用于制备多种高纯锂盐。但是该方法的萃取体系和工艺流程均较为复杂。操作过程复杂,成本高昂。

发明内容

[0005] 针对现有废旧三元锂离子电池中锂回收存在的问题,本发明提供了一种简单高效,低成本从废旧三元锂离子电池活性物质中高效回收锂的方法。

[0006] 为了实现上述技术目的,本发明提供了一种从废旧三元锂离子电池中回收锂的方法,该方法是将废旧三元锂离子电池拆卸,分离出电极活性物质;所述电极活性物质与氢氧化钠和/或氢氧化钾混合均匀后,置于400~600℃温度下焙烧;焙烧物料与水搅拌混合,液固分离,在所得液相中加入碳酸盐沉淀剂,生成碳酸锂沉淀。

[0007] 优选的方案,采用氢氧化钠作为焙烧添加剂时,所述电极活性物质与氢氧化钠质

量比为1:0.5~0.7。

[0008] 优选的方案,采用氢氧化钾作为焙烧添加剂时,所述电极活性物质与氢氧化钾的质量比为1:0.7~0.98;

[0009] 优选的方案,采用氢氧化钾和氢氧化钠作为焙烧助剂时,所述电极活性物质与氢氧化钾和氢氧化钠总质量之比为1:0.5~0.98。

[0010] 优选的方案,所述焙烧的时间为2~4h。

[0011] 优选的方案,焙烧温度为500~600℃。

[0012] 优选的方案,所述碳酸盐沉淀剂为碳酸钾溶液和/或碳酸盐溶液。

[0013] 较优选的方案,所述碳酸钾溶液或碳酸盐溶液的浓度为0.5~1mol/L。

[0014] 优选的方案,所述废旧三元锂离子电池为镍钴锰体系三元电池和/或镍钴铝体系三元电池。

[0015] 优选的方案,所述电极活性物质为粒度为-180目的粉末。粒径过大会导致正极活性物质不能与NaOH或KOH粉末充分反应,从而降低锂的回收率。

[0016] 较优选的方案,废旧三元锂离子电池依次经放电、拆卸、振动和过筛,分离出电极活性物质粉末。

[0017] 本发明提供的从废旧三元锂离子电池中回收锂的方法,包括以下具体步骤:

[0018] (1) 将废旧三元锂离子电池经放电,拆卸,振动得到正负极活性物质粉末;

[0019] (2) 将正负极活性物质粉末过180目筛;

[0020] (3) 取筛下活性物质粉末同氢氧化钠和/或氢氧化钾混合均匀;

[0021] (4) 置于在400~600℃下低温焙烧2~4h;

[0022] (5) 将焙烧物料加入水溶液中,搅拌,过滤;

[0023] (6) 向过滤所得滤液中加入碳酸盐溶液,有沉淀生成,充分搅拌一段时间至无新沉淀生成;

[0024] (7) 将(6)所得悬浊液过滤,所得滤饼即为 Li_2CO_3 。

[0025] 本发明的技术方案关键在于采用氢氧化钠或氢氧化钾作为焙烧添加剂,利用NaOH或KOH在低温焙烧时与活性物质中的镍钴锰酸锂发生反应, Li^+ 会以 LiOH 的形式被置换出来,经水洗过滤除去液相中的不溶性物质,向滤液中加入 Na_2CO_3 或 K_2CO_3 溶液得到 Li_2CO_3 沉淀。此方法避免了常规溶剂萃取法繁复的操作步骤,同时此法所用化学原料简单易得,成本低廉,主要反应在低温焙烧阶段发生,不增加额外的能耗。

[0026] 相对现有技术,本发明的技术方案带来的有益效果:

[0027] (1) 本发明的技术方案采用NaOH或KOH作为焙烧添加剂,实现三元电极材料中镍钴锰酸锂等在低温下的充分转化,使锂得到高效溶出,大大提高锂的回收效率。

[0028] (2) 本发明的技术方案步骤采用低温焙烧、水浸出和沉淀相结合的工艺,步骤简单,工艺条件温和,有利于扩大生产。

[0029] (3) 本发明的技术方案采用的原料为工业常见的NaOH、KOH, Na_2CO_3 等,方便易得,成本低廉。

[0030] (4) 本发明的技术方案回收得到的 Li_2CO_3 纯度较高,锂的回收率高达90%以上。

附图说明

- [0031] 【图1】为本发明的工艺流程；
- [0032] 【图2】为在500℃焙烧温度下，活性物质经不同焙烧时间与锂回收率关系图；
- [0033] 【图3】为经3h焙烧处理，活性物质在不同焙烧温度下与锂回收率关系图。

具体实施方式

[0034] 以下实施例旨在对本发明内容做进一步详细说明；而本发明权利要求的保护范围不受实施例限制。

[0035] 实施例1

[0036] 一种从废旧三元锂离子电池活性物质中回收锂的方法，包括以下步骤：

[0037] (1) 将实验室组装报废了的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 置于含石墨的固体粉末中放电12h，然后进行拆解，振动得到正负极活性物质混合粉末。

[0038] (2) 将正负极活性物质混合粉末过180目筛，收集过筛后的活性物质粉末。

[0039] (3) 取10g该正负极活性物质混合粉末同5g NaOH粉末混合均匀；

[0040] (4) 将活性物质和NaOH的混合粉料在500℃下焙烧4h；

[0041] (5) 将焙烧后的物料加入水中，过滤；

[0042] (6) 向滤液中加入0.5mol/L Na_2CO_3 溶液，有沉淀生成，充分搅拌一段时间至无新沉淀生成；

[0043] (7) 将(6)中悬浊液过滤，所得滤饼即为 Li_2CO_3 。

[0044] 采用本实施例从废旧三元锂离子电池活性物质中回收锂回收率如图1所示，表明10g的废旧三元锂离子电池活性物质粉未经上述处理后，锂的回收率为91.2%。

[0045] 实施例2

[0046] 一种从废旧三元锂离子电池活性物质中回收锂的方法，包括以下步骤：

[0047] (1) 活性物质的获取同实施例1，取10g该正负极活性物质混合粉末同5g NaOH混合均匀；

[0048] (2) 将活性物质和NaOH的混合粉料在500℃下焙烧2h；

[0049] (3) 将焙烧后的物料加入水中，过滤；

[0050] (4) 向滤液中加入0.5mol/L Na_2CO_3 溶液，有沉淀生成，充分搅拌一段时间至无新沉淀生成；

[0051] (5) 将(4)中悬浊液过滤，所得滤饼即为 Li_2CO_3 。

[0052] 采用本实施例从废旧三元锂离子电池中回收锂回收率如图1所示，表明10g的三元电池活性物质粉未经上述处理后，锂的回收率为60.3%。

[0053] 实施例3

[0054] 一种从废旧三元锂离子电池活性物质中回收锂的方法，包括以下步骤：

[0055] (1) 活性物质的获取同实施例1，取10g该正负极活性物质混合粉末同5g NaOH混合均匀；

[0056] (2) 将活性物质和NaOH的混合粉料在600℃下焙烧3h；

[0057] (3) 将焙烧后的物料加入水中，过滤；

[0058] (4) 向滤液中加入0.5mol/L Na_2CO_3 溶液，有沉淀生成，充分搅拌一段时间至无新沉淀生成；

[0059] (5) 将 (4) 中悬浊液过滤, 所得滤饼即为 Li_2CO_3

[0060] 采用本实施例从废旧三元锂离子电池中回收锂, 表明 10g 的三元电池活性物质粉未经上述处理后, 锂的回收率为 82.1%。

[0061] 实施例 4

[0062] 一种从废旧三元锂离子电池活性物质中回收锂的方法, 包括以下步骤:

[0063] (1) 活性物质的获取同实施例 1, 取 10g 该正负极活性物质混合粉末同 7g NaOH 混合均匀;

[0064] (2) 将活性物质和 NaOH 的混合粉料在 600℃ 下焙烧 3h;

[0065] (3) 将焙烧后的物料加入水中, 过滤;

[0066] (4) 向滤液中加入 0.5mol/L Na_2CO_3 溶液, 有沉淀生成, 充分搅拌一段时间至无新沉淀生成;

[0067] (5) 将 (4) 中悬浊液过滤, 所得滤饼即为 Li_2CO_3

[0068] 采用本实施例从废旧三元锂离子电池中回收锂, 表明 10g 的三元电池活性物质粉未经上述处理后, 锂的回收率为 85.7%。

[0069] 对比例 1

[0070] 一种从废旧三元锂离子电池活性物质中回收锂的方法, 包括以下步骤:

[0071] (1) 活性物质的获取同实施例 1, 取 10g 该正负极活性物质混合粉末同 9g NaOH 混合均匀;

[0072] (2) 将活性物质和 NaOH 的混合粉料在 600℃ 下焙烧 3h;

[0073] (3) 将焙烧后的物料加入水中, 过滤;

[0074] (4) 向滤液中加入 0.5mol/L K_2CO_3 溶液, 有沉淀生成, 充分搅拌一段时间至无新沉淀生成;

[0075] (5) 将 (4) 中悬浊液过滤, 所得滤饼即为 Li_2CO_3

[0076] 采用本实施例从废旧三元锂离子电池中回收锂, 表明 10g 的三元电池活性物质粉未经上述处理后, 锂的回收率为 86.2%。从该对比例可以看出, 如果低温焙烧时混合的 NaOH 过高对于锂的回收率提高没有明显作用。

[0077] 对比例 2

[0078] 一种从废旧三元锂离子电池活性物质中回收锂的方法, 包括以下步骤:

[0079] (1) 活性物质的获取同实施例 1, 取 10g 该正负极活性物质混合粉末同 3g NaOH 混合均匀;

[0080] (2) 将活性物质和 NaOH 的混合粉料在 500℃ 下焙烧 2h;

[0081] (3) 将焙烧后的物料加入水中, 过滤;

[0082] (4) 向滤液中加入 0.5mol/L Na_2CO_3 溶液, 有沉淀生成, 充分搅拌一段时间至无新沉淀生成;

[0083] (5) 将 (4) 中悬浊液过滤, 所得滤饼即为 Li_2CO_3 。

[0084] 采用本实施例从废旧三元锂离子电池中回收锂, 表明 10g 的三元电池活性物质粉未经上述处理后, 锂的回收率为 38.7%。从该对比例可以看出, 在低温焙烧过程中配入的强碱过少会明显降低锂的回收率。

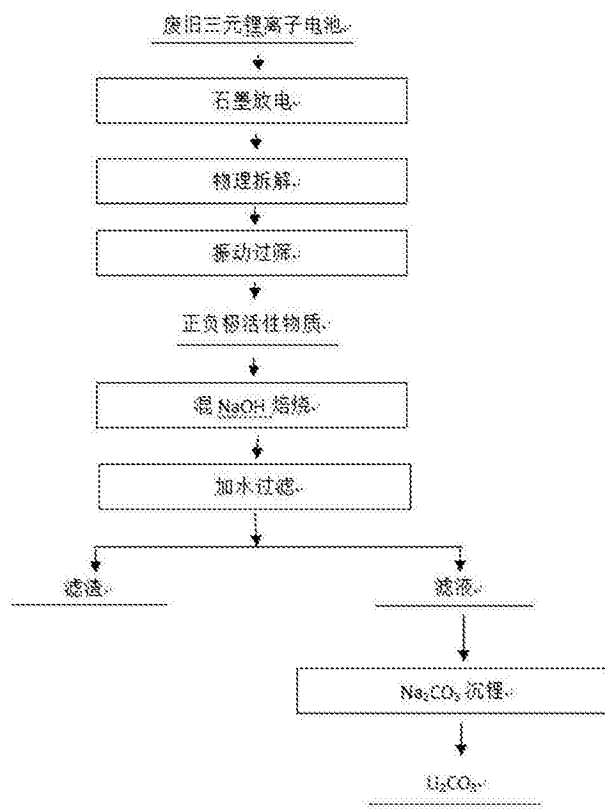


图1

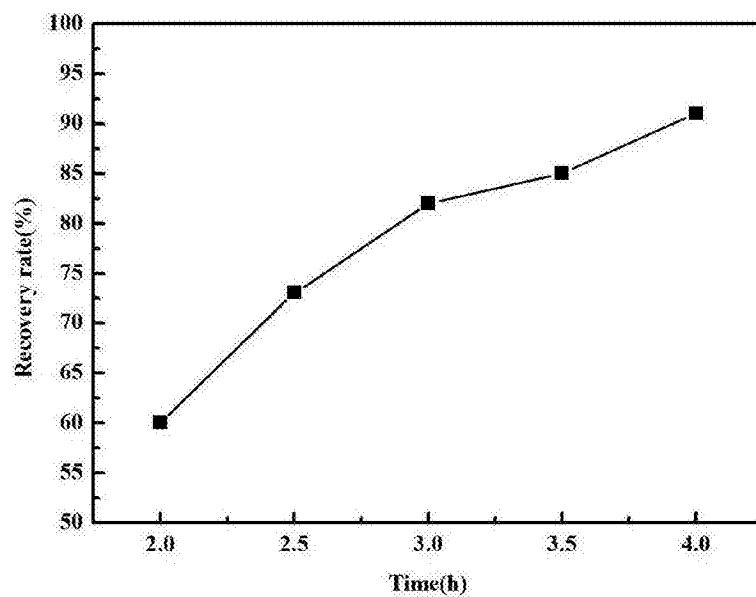


图2

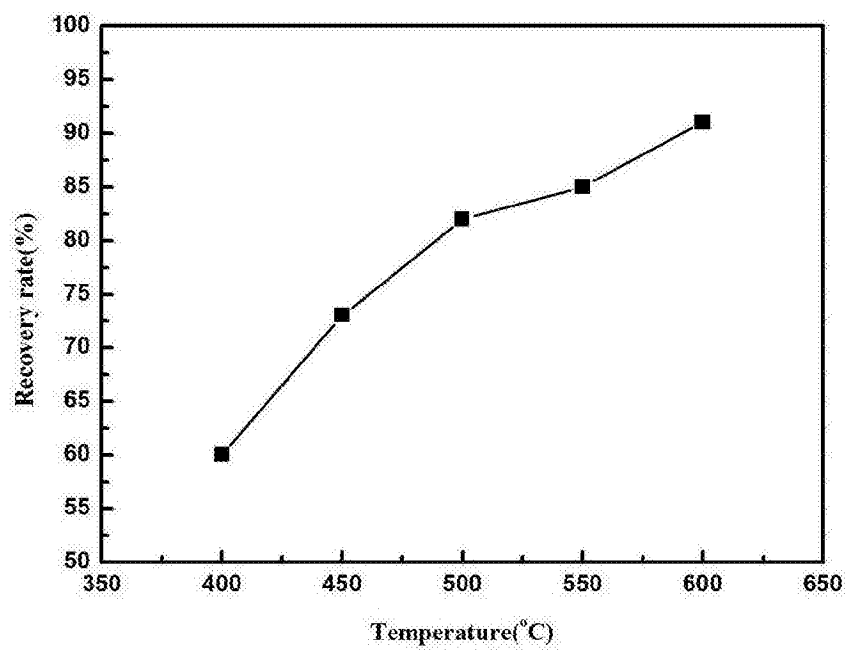


图3