



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109750155 A

(43)申请公布日 2019.05.14

(21)申请号 201910015471.2

(22)申请日 2019.01.08

(71)申请人 安徽工业大学

地址 243032 安徽省马鞍山市花山区湖东路59号

(72)发明人 姚永林 樊友奇 童碧海 赵卓
傅士威

(74)专利代理机构 安徽知问律师事务所 34134

代理人 郭大美 闫飞

(51) Int. Cl.

C22B 1/02(2006.01)

C22B 5/10(2006.01)

C22B 7/00(2006.01)

C22B 23/00(2006.01)

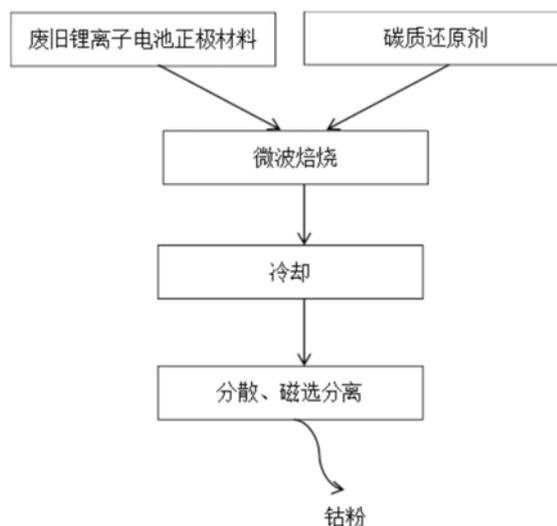
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种从废旧锂离子电池正极材料中回收钴的方法

(57)摘要

本发明公开了一种从废旧锂离子电池正极材料中回收钴的方法,属于废蓄电池有用部件的再生领域。本发明采用微波对钴酸锂正极材料与碳质还原剂的混合料进行焙烧处理,反应速度快、效率高、流程短、过程安全无毒,不需要真空炉及高温电炉,而且还原得到的金属钴可以在磁场作用下方便地分离。



1. 一种从废旧锂离子电池正极材料中回收钴的方法,其特征在于:包括以下步骤:
 - (1) 将废旧锂离子电池正极材料与碳质还原剂混合均匀;
 - (2) 将步骤(1)得到的混合物料放入微波中焙烧;
 - (3) 将焙烧后的物料在真空环境或惰性气氛下冷却至室温;
 - (4) 将冷却后的物料分散于水中,经超声处理,然后在磁场作用下分离得到金属钴粉。
2. 根据权利要求1所述的一种从废旧锂离子电池正极材料中回收钴的方法,其特征在于:步骤(1)中所述的废旧锂离子电池正极材料为废弃锂离子电池拆解后得到的钴酸锂粉末或锂离子电池生产过程中产生的钴酸锂废料。
3. 根据权利要求1或2所述的一种从废旧锂离子电池正极材料中回收钴的方法,其特征在于:步骤(1)中所述的碳质还原剂的质量分数为10%~40%。
4. 根据权利要求3所述的一种从废旧锂离子电池正极材料中回收钴的方法,其特征在于:步骤(1)中所述的碳质还原剂为焦炭粉、煤粉、石墨粉和炭黑中的一种或几种的混合物,且其粒度不超过5mm。
5. 根据权利要求1所述的一种从废旧锂离子电池正极材料中回收钴的方法,其特征在于:步骤(2)中微波的频率为2.45GHz或915MHz,功率为200~1000W。
6. 根据权利要求5所述的一种从废旧锂离子电池正极材料中回收钴的方法,其特征在于:步骤(2)中微波焙烧时间为5~20min。
7. 根据权利要求1所述的一种从废旧锂离子电池正极材料中回收钴的方法,其特征在于:步骤(3)中所述的真空环境真空度小于100Pa。
8. 根据权利要求1所述的一种从废旧锂离子电池正极材料回收钴的方法,其特征在于:步骤(3)中所述的惰性气氛为氮气或氩气气氛。
9. 根据权利要求1所述的一种从废旧锂离子电池正极材料回收钴的方法,其特征在于:步骤(4)中分散时的液固比为5~50g/L。
10. 根据权利要求9所述的一种从废旧锂离子电池正极材料回收钴的方法,其特征在于:步骤(4)中超声波的频率为20~60KHz。

一种从废旧锂离子电池正极材料中回收钴的方法

技术领域

[0001] 本发明属于废蓄电池有用部件的再生领域,具体地说,涉及一种从废旧锂离子电池正极材料中回收钴的方法。

背景技术

[0002] 钴是一种资源稀有但价值非常高的重金属,广泛应用于硬质合金、磁性材料,耐蚀合金、锂离子电池等领域。尤其是近几十年来,随着锂离子电池在手机、笔记本电脑、相机以及电动汽车等领域的广泛应用,钴资源被大量消耗。而锂离子电池具有一定的使用寿命,当其报废以后若不对其中的钴进行回收,将导致极大的资源浪费;并且钴具有较强的毒性,若流失将会造成严重污染,危害生态环境和人类健康。因此,从废旧锂离子电池中回收钴具有重要的经济价值和社会意义。

[0003] 目前从废旧锂离子电池中回收钴主要有湿法和火法两种方式。在湿法回收中通常首先将废旧锂离子电池拆解分离得到正极材料,然后通过无机酸、有机酸或微生物浸出得到浸出液,再通过萃取、沉淀、电沉积等方法自浸出液中回收钴。

[0004] 例如,中国专利公开号为CN1324758C的专利文献,公开了一种从废旧锂离子电池中分离回收钴的方法,其将钴酸锂正极材料浸出后,以NaOH为沉淀剂,使钴以 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的形式被回收;中国专利公开号为CN101381817A的专利文献,公开了一种从废旧锂离子电池中直接回收、生产电积钴的方法,其将钴酸锂正极材料浸出后通过电沉积的方法得到了金属钴;中国专利公开号为CN101318712B的专利文献,公开了一种从废旧锂离子电池中回收钴的方法,其将拆解得到的正极材料采用盐酸浸出、净化除Fe和Cu后,采用草酸铵沉钴得到草酸钴沉淀,草酸钴沉淀经过滤、洗涤、烘干后进行热分解可得到 Co_3O_4 ;中国专利公开号为CN104577247A的专利文献,公开了一种从废旧锂离子电池中回收氯化钴的工艺,其采用P507对正极材料浸出后的含钴溶液进行萃取,经反萃后得到纯钴溶液,然后经结晶得到氯化钴。

[0005] 但是湿法回收钴过程中,首先要对正极材料进行浸出,然后再从浸出液中回收钴,流程较长;此外浸出过程可能产生 Cl_2 、 SO_2 和 NO_x 等有毒气体,而且浸出过程需在较高的温度和较强的酸度下进行,对设备的抗腐蚀能力要求高;最后产生的酸性废水也对环境具有潜在的危害,必须进行进一步的处理。

[0006] 火法回收过程通常将废旧锂离子电池的破碎料或分离得到的正极材料与一定的碳质还原剂进行混合,然后在高温下进行焙烧或熔炼得到金属钴。例如,中国专利公开号为CN101170204A的专利文献,公开了一种废旧锂离子电池真空碳热回收工艺,其将拆解得到钴酸锂粉末、碳质还原剂和粘结剂造粒后在真空炉内进行还原处理得到金属钴,该过程在温度 $1000\sim 1200^\circ\text{C}$,真空度为 $10\sim 1000\text{Pa}$ 下进行反应4h;中国专利公开号为CN102637921B的专利文献,公开了一种新型高效废旧锂离子电池资源化综合利用方法,其将从废旧锂离子电池分选得到的钴酸锂正极材料与乙炔黑置于温度 1000°C ,真空度 10Pa 的真空炉中反应4h,得到金属钴;中国专利公开号为CN104611566B的专利文献,公开了一种废旧锂离子电池

中有价金属回收的方法,其将废旧锂离子电池与碳粉混合后先在500~800℃回转窑中进行焙烧,然后将焙烧产物与造渣剂混合后在1400~1650℃电炉中熔炼得到含钴合金。

[0007] 但是火法过程需在高温下进行,能耗很高,而且真空还原和高温熔炼都对设备有着极高的要求,增大了处理成本。

发明内容

[0008] 1. 要解决的问题

[0009] 针对现有从废旧锂离子电池正极材料中回收钴方法中,湿法回收过程存在流程长、可能产生有毒气体、设备抗腐蚀能力要求高以及酸性废水需进一步处理;火法过程存在能耗高、真空及高温设备要求高,成本高的问题,本发明提供一种从废旧锂离子电池正极材料中回收钴的方法,该方法采用微波对钴酸锂正极材料与碳质还原剂的混合料进行焙烧处理,反应速度快、效率高、流程短、过程安全无毒,不需要真空炉及高温电炉,而且还原得到的金属钴可以在磁场作用下方便地分离。

[0010] 2. 技术方案

[0011] 为了解决上述问题,本发明所采用的技术方案如下:

[0012] 一种从废旧锂离子电池正极材料中回收钴的方法,包括以下步骤:

[0013] (1) 将废旧锂离子电池正极材料与碳质还原剂混合均匀;

[0014] (2) 将步骤(1)得到的混合物料放入微波中焙烧;

[0015] (3) 将焙烧后的物料在真空环境或惰性气氛下冷却至室温;

[0016] (4) 将冷却后的物料分散于水中,经超声处理,然后在磁场作用下分离得到金属钴粉。

[0017] 优选地,步骤(1)中所述的废旧锂离子电池正极材料为废弃锂离子电池拆解后得到的钴酸锂粉末或锂离子电池生产过程中产生的钴酸锂废料。

[0018] 优选地,步骤(1)中所述的碳质还原剂的质量分数为10%~40%。

[0019] 优选地,步骤(1)中所述的碳质还原剂为焦炭粉、煤粉、石墨粉和炭黑中的一种或几种的混合物,且其粒度不超过5mm。

[0020] 优选地,步骤(2)中微波的频率为2.45GHz或915MHz,功率为200~1000W。

[0021] 优选地,步骤(2)中微波焙烧时间为5~20min。

[0022] 优选地,步骤(3)中所述的真空环境真空度小于100Pa。

[0023] 优选地,步骤(3)中所述的惰性气氛为氮气或氩气气氛。

[0024] 优选地,步骤(4)中分散时的液固比为5~50g/L。

[0025] 优选地,步骤(4)中超声波的频率为20~60KHz。

[0026] 与传统的火法回收钴相对比:专利CN104611566B以碳为还原剂,采用还原熔炼的方法得到含钴合金,反应需添加造渣剂,并在1400~1650℃的极高温下进行,还原产物为液态,最后经冷却得到块状金属。而本发明采用的为还原焙烧的方法,整个过程无液相出现,因此机理上并不相同,而且最后所得产物为粉末状,可直接应用于硬质合金、粉末冶金等领域。专利CN 101170204A和CN102637921B虽然也采用了还原焙烧的方法,但其机理与本发明也存在本质不同。上述两个专利皆是在真空条件下进行碳热还原,表明反应中无气相存在,也即是说钴的产生是依靠碳和钴酸锂之间的固固反应实现的。而本发明在常压下进

行,反应体系中存在CO和CO₂等气氛,由于布多尔反应(CO₂+C=2CO)的存在,反应体系中将以CO形式存在的还原性气氛为主。由于气固反应的速率一般远远大于固固反应,因此本发明中钴的产生是依靠CO对钴酸锂的还原实现的。为了提高固固反应的速率,专利CN101170204A采用了造粒的方法,以使钴酸锂和碳结合的更加紧密;专利CN102637921B则使用了比表面积很大但价格昂贵的乙炔黑做还原剂,以增大还原剂和钴酸锂的接触面积。但即便如此,还原过程仍长达4h。本发明以微波加热,快速升温的同时营造CO的还原性气氛,在气固反应条件下,还原过程可在20min内完成,极大提高了生产效率。除此之外,专利CN101170204A和CN102637921B皆提到采用磁选的方法将生产的钴粉进行分离,但并未具体说明磁选的方法。由于还原焙烧中,碳质还原剂在高温下可能会与还原产生的钴粉发生镶嵌结合,从而影响最后钴粉的纯度。本发明通过将焙烧产物在水相中进行超声分散,可以有效将碳质还原剂与钴粉进行分离,最后经磁分离的钴粉能够获得更高的纯度。

[0027] 3.有益效果

[0028] 相比于现有技术,本发明的有益效果为:

[0029] (1) 本发明从废旧锂离子电池正极材料中回收钴的方法,在常压下进行,反应体系中存在CO和CO₂等气氛,由于布多尔反应(CO₂+C=2CO)的存在,反应体系中将以CO形式存在的还原性气氛为主,由于气固反应的速率一般远远大于固固反应,因此本发明中钴的产生是依靠CO对钴酸锂的还原实现的,采用微波对钴酸锂正极材料与碳质还原剂的混合料进行还原焙烧处理,反应速率快,可在20min内反应完全,而传统的真空还原焙烧时间长达4h;

[0030] (2) 本发明从废旧锂离子电池正极材料中回收钴的方法,采用微波对钴酸锂正极材料与碳质还原剂的混合料进行还原焙烧处理,还原焙烧过程中不需要真空环境或者特殊气氛,也不需要高温电炉,对设备要求低;

[0031] (3) 本发明从废旧锂离子电池正极材料中回收钴的方法,采用微波对钴酸锂正极材料与碳质还原剂的混合料进行还原焙烧处理,可经一步还原得到金属钴,得到的金属钴为粉末状,能够很容易地在磁场作用下分离,整个过程流程短,无毒无污染,而且分离产物可直接应用于硬质合金、粉末冶金等领域,;

[0032] (4) 本发明的从废旧锂离子电池正极材料中回收钴的方法,正极材料经微波还原焙烧后,其中的锂以碳酸锂形式存在,可以通过溶解-结晶回收,避免锂资源的浪费。

附图说明

[0033] 图1为本发明从废旧锂离子电池正极材料中回收钴的方法的流程图;

[0034] 图2为本发明实施例1中所得金属钴粉的XRD图谱。

具体实施方式

[0035] 下面结合具体实施例对本发明进一步进行描述。

[0036] 实施例1

[0037] 一种从废旧锂离子电池正极材料中回收钴的方法,如图1的流程图所示,具体包括如下步骤:以废旧锂离子电池拆解分离后得到的钴酸锂粉体为原料,加入质量分数为10%的炭黑,将两者混合均匀;混合料置于加盖的坩埚内,然后在功率200W、频率2.45GHz的微波炉中焙烧20min;焙烧样在真空环境下冷却至室温后分散于水中(液固比5g/L),在20KHz的

超声波下超声20min,然后在磁场作用下分离,得到金属钴粉。金属钴粉的纯度为98.7%,回收率为97.5%。如图2所示为所得金属钴粉的XRD图谱,由图可知,其中没有杂质相的存在。

[0038] 实施例2

[0039] 一种从废旧锂离子电池正极材料中回收钴的方法,如图1的流程图所示,具体包括如下步骤:以废旧锂离子电池拆解分离后得到的钴酸锂粉体为原料,加入质量分数为40%的煤粉,将两者混合均匀;混合料置于加盖的坩埚内,然后在功率1000W、频率915MHz的微波炉中焙烧5min;焙烧样在氮气气氛下冷却至室温后分散于水中(液固比40g/L),在60KHz的超声波下超声20min,然后在磁场作用下分离,得到金属钴粉。金属钴粉的纯度为99.2%,回收率为98.4%。

[0040] 实施例3

[0041] 一种从废旧锂离子电池正极材料中回收钴的方法,如图1的流程图所示,具体包括如下步骤:以锂离子电池生产过程中的钴酸锂废料为原料,加入质量分数为20%的焦炭粉,将两者混合均匀;混合料置于加盖的坩埚内,然后在功率1000W、频率2.45GHz的微波炉中焙烧5min;焙烧样在氩气气氛下冷却至室温后分散于水中(液固比50g/L),在60KHz的超声波下超声20min,然后在磁场作用下分离,得到金属钴粉。金属钴粉的纯度为98.3%,回收率为98.1%。

[0042] 实施例4

[0043] 一种从废旧锂离子电池正极材料中回收钴的方法,如图1的流程图所示,具体包括如下步骤:以锂离子电池生产过程中的钴酸锂废料为原料,加入质量分数为30%的石墨粉,将两者混合均匀;混合料置于加盖的坩埚内,然后在功率500W、频率915MHz的微波炉中焙烧15min;焙烧样在真空环境下冷却至室温后分散于水中(液固比30g/L),在40KHz的超声波下超声20min,然后在磁场作用下分离,得到金属钴粉。金属钴粉的纯度为97.7%,回收率为97.9%。

[0044] 实施例5

[0045] 一种从废旧锂离子电池正极材料中回收钴的方法,如图1的流程图所示,具体包括如下步骤:以废旧锂离子电池拆解分离后得到的钴酸锂粉体为原料,加入质量分数为15%的炭黑,将两者混合均匀;混合料置于加盖的坩埚内,然后在功率600W、频率2.45GHz的微波炉中焙烧10min;焙烧样在真空环境下冷却至室温后分散于水中(液固比15g/L),在30KHz的超声波下超声20min,然后在磁场作用下分离,得到金属钴粉。金属钴粉的纯度为99.2%,回收率为98.9%。

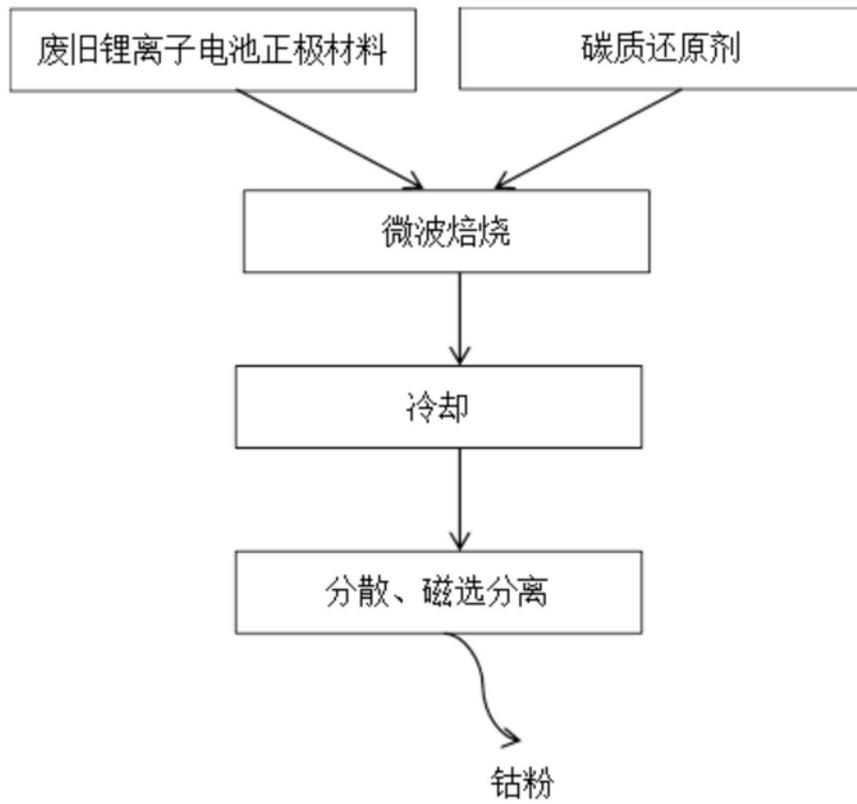


图1

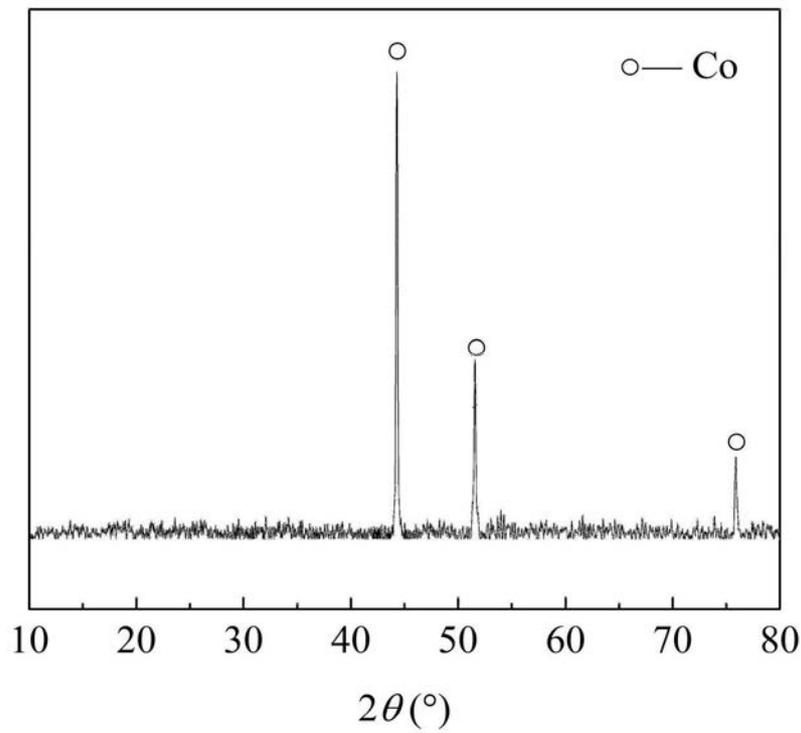


图2