



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110079671 B

(45) 授权公告日 2021.02.02

(21) 申请号 201910327216.1

G22B 1/02 (2006.01)

(22) 申请日 2019.04.23

G22B 15/00 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

G22B 26/12 (2006.01)

申请公布号 CN 110079671 A

G22B 47/00 (2006.01)

G22B 23/00 (2006.01)

(43) 申请公布日 2019.08.02

(56) 对比文件

(73) 专利权人 广东光华科技股份有限公司

CN 107017443 A, 2017.08.04

地址 515061 广东省汕头市大学路295号

CN 107742760 A, 2018.02.27

(72) 发明人 王成彦 揭晓武 邢鹏 马保中

CN 106129511 A, 2016.11.16

杨成 张永禄 陈永强 张文娟

审查员 王敏

(74) 专利代理机构 北京市广友专利事务所有限

责任公司 11237

代理人 张仲波

(51) Int. Cl.

G22B 7/00 (2006.01)

G22B 3/30 (2006.01)

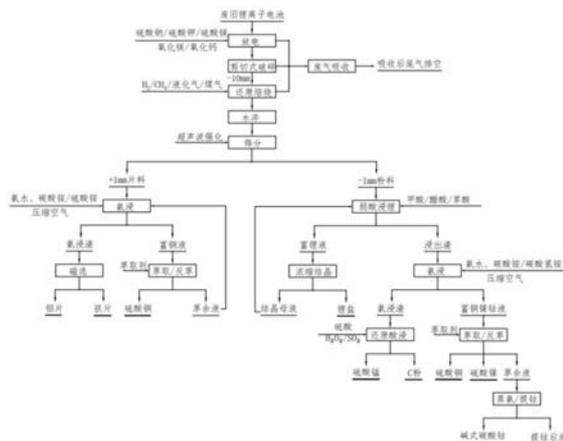
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种废旧锂离子电池有价元素综合回收的方法

(57) 摘要

一种从废旧锂离子电池材料中回收有价金属的方法,属于环境保护和有色金属循环利用技术领域。具体步骤是:将废旧锂离子电池放电后剪切式破碎;破碎料还原焙烧;焙砂水淬、超声强化脱离、高频振动筛分;+1mm片料氨浸脱铜后磁选分离;-1mm粉料选择性提锂后氨浸脱镍钴铜;氨浸渣还原酸浸分离锰和碳粉,实现废旧锂离子电池有价元素的综合高效回收。本发明的方法适应性强,废旧锂离子电池原料无需经分拣,适用于多种废旧锂离子电池混合料的处理;有价元素综合回收效果好,产品产值高;全流程无废水排放,环境友好。本发明为废旧锂离子电池的综合高效利用提供了新的途径,有广阔的应用前景。



1. 一种废旧锂离子电池有价元素综合回收的方法,其特征在于具体步骤包括:

- (1) 废旧锂离子电池放电;
- (2) 电池破碎;
- (3) 还原焙烧;
- (4) 焙砂水淬、超声强化剥离、筛分,获得+1mm集流体片料和-1mm粉料;
- (5) +1mm片料氨浸,氨浸渣磁选分离;
- (6) -1mm粉料选择性提锂,浸出剂是甲酸、乙酸、草酸中的一种或多种;
- (7) 提锂渣氨浸选择性分离镍、铜、钴;
- (8) 氨浸渣选择性提锰的产物为硫酸锰溶液和高纯碳粉;

其步骤(1)的电池放电过程,盐水为硫酸钠、硫酸钾或硫酸镁溶液中的一种或多种,盐水浓度为5~20%;加入的碱性氧化物为氧化钙或氧化镁的一种或两种,控制体系呈弱碱性;

其步骤(3)的还原焙烧过程,充入的气体还原剂为 H_2 、天然气、石油液化气、煤气中的一种或多种,保持炉内还原性气氛,焙烧温度为500~750℃;

其步骤(3)所述的还原焙烧过程,是将-10mm废电池料采用外热式回转窑、钢带炉、隧道窑的一种进行还原焙烧;

其步骤(7)提锂渣氨浸过程,富钴萃余液采用直接浓缩蒸氨沉钴,蒸氨温度为80~100℃。

2. 如权利要求1所述的一种废旧锂离子电池有价元素综合回收的方法,其特征在于其步骤(4)的焙砂水淬、超声强化剥离、筛分过程,焙砂水淬后矿浆在超声波场下震荡5~30min,促使废旧电池正负极材料与集流体片脱离,然后采用1mm高频振动筛进行筛分处理。

3. 如权利要求1所述的一种废旧锂离子电池有价元素综合回收的方法,其特征在于其步骤(6)选择性浸锂过程,浸出液固比为8~20:1,浸出控制终点pH值为2~5,浸出时间为1~4h,浸出温度为20~60℃。

4. 如权利要求1所述的一种废旧锂离子电池有价元素综合回收的方法,其特征在于其步骤(8)氨浸渣选择性提锰过程,还原浸出过程添加的还原剂是 H_2O_2 、 SO_2 中的一种或两种,控制浸出终点电位400~1200mV。

一种废旧锂离子电池有价元素综合回收的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及废旧锂离子电池的处理及有价元素回收的方法,属于环境保护和有色金属循环利用技术领域。尤其涉及废旧锂离子电池有价元素综合回收的方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池自20世纪90年代实现商业化以来,逐步取代其它电池,广泛应用于移动通讯、笔记本电脑、便携式工具、电动自行车等领域。据统计锂离子电池使用寿命一般约为3年,其充放电循环周期约500~1000次后,电池性能大幅下降。

[0003] 近年来,在绿色环保的时代背景下,我国新能源汽车行业迅猛发展,带动锂离子电池产能的不断提高,废旧锂离子电池日益增多,由此引发的环境问题日益严峻。

[0004] 废旧锂离子电池内部由正极、电解液、负极等主要部分组成,外包金属铝壳,有些表面最外层包有塑料外壳。电池的正极由正极活性物质(钴酸锂、镍酸锂、锰酸锂、镍钴锰酸锂等)、乙炔黑导电剂、有机粘接剂混匀后涂覆在铝箔集流体上;电池的负极由碳素材料、乙炔黑导电剂、粘接剂混匀后涂覆在铜箔集流体上。各类型的废旧锂离子电池主要含5~23%的钴、0~10%的镍、2~7%的锂、5~11%的铜、3~10%的铝、3~15%的有机物、1~7%的塑料、20~40%的碳及锰等,是重要的二次资源。

[0005] 专利CN103526035B将废旧锂离子电池或其材料、冶金焦炭、熔剂、含Cu、Co、Ni的废料混合,在1400℃~1600℃的温度下还原熔炼,控制熔渣碱度 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 \geq 1$ 或 $(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2 \geq 1$,得到含有价金属的合金和炉渣。该方法实现了废旧锂离子电池中有价金属的高效捕集,但火法处理能耗高,且产出合金后续的分选提纯工序繁琐。

[0006] 专利CN1688065A将废旧钴酸锂电池放电后物理拆解,得到含有钴酸锂的正极材料,将该正极材料进行煅烧或经有机溶剂浸泡后剥离正极材料上的铝片,得到含钴酸锂的黑色固体物料,含钴酸锂的黑色固体物料还原酸浸,得到含有 Co^{2+} 和 Li^+ 的溶液,再经化学沉淀分离,获得氢氧化钴和碳酸锂产品,实现Co、Li的回收,但物理拆解夹带损失严重,造成整个工艺过程综合回收率低。

[0007] 废旧锂离子电池的回收处理大多采用火法还原熔炼捕集成合金,或物理拆解获得正极材料,合金/正极材料采用浸出—净化—萃取/化学分离的工艺,实现部分有价金属的回收,但多未实现废旧电池有价元素的综合高效回收。

发明内容

[0008] 本发明的目的是为了提供一种废旧锂离子电池中有价元素Li、Ni、Co、Cu、Al、Fe、Mn、C等有价元素综合高效回收的冶炼方法。

[0009] 本发明的方法是通过以下技术方案实现的:

[0010] 一种废旧锂离子电池有价元素综合回收的方法,其特征在于具体步骤包括:

[0011] (1) 废旧锂离子电池放电;

[0012] (2) 电池破碎;

[0013] (3) 还原焙烧;

[0014] (4) 焙砂水淬、超声强化剥离、筛分;

[0015] (5) +1mm片料氨浸,氨浸渣磁选分离;

[0016] (6) -1mm粉料选择性提锂;

[0017] (7) 提锂渣氨浸选择性分离镍、铜、钴;

[0018] (8) 氨浸渣选择性提锰。

[0019] 进一步地,步骤(1)所述的电池放电过程,是将废旧锂离子电池打孔后放入5~20%的硫酸钠、硫酸钾或硫酸镁溶液中浸泡24~120h,放出电池中的残余电量,并间断加入氧化钙或氧化镁,控制体系呈弱碱性,中和废电池中的电解质。

[0020] 进一步地,步骤(2)所述的电池破碎过程,是将放电后的废旧锂离子电池60~80℃烘干,然后采用剪切式四轴撕碎机破碎至-10mm。

[0021] 进一步地,步骤(3)所述的还原焙烧过程,是将-10mm废电池料采用外热式回转窑、钢带炉、隧道窑的一种进行还原焙烧,并充入H₂、天然气、石油液化气、煤气中的一种作为还原剂及保护性气体,保持炉内还原性气氛,在500~750℃下恒温还原0.5~4h。

[0022] 进一步地,步骤(4)所述的焙砂水淬、超声强化剥离、筛分过程,是将还原焙砂400~500℃下直接水淬急冷,水淬矿浆在超声波场下震荡5~30min,促使废旧电池正负极材料与集流体片脱离,然后采用高频振动筛进行筛分处理,并用清水冲洗,获得+1mm集流体片料和-1mm粉料。

[0023] 进一步地,步骤(5)所述的+1mm片料氨浸、磁选过程,是将+1mm片料采用不锈钢网箱(孔径0.5mm)浸没于氨浸槽内,浸出剂采用碳酸铵、碳酸氢氨、硫酸铵、硫酸氢铵的一种或多种与氨水配置,控制游离氨浓度30~60g/L,铵盐浓度90~150g/L,矿浆液固比5~20:1,鼓入压缩空气或富氧做氧化剂,进行氨浸脱铜,浸出2~8h后,取出网箱并洗涤,产出富铜浸出液及脱铜集流体。富铜氨浸液采用LIX984N-磺化煤油萃取,产出萃余液及富铜有机相;萃余液返回氨浸循环使用;富铜有机相180~230g/L硫酸溶液反萃,获得硫酸铜溶液,经浓缩结晶产出硫酸铜。脱铜片料采用磁选分离,控制场强100~300mT,获得无磁铝片及铁富集物。

[0024] 进一步地,步骤(6)所述的选择性浸锂过程,是将-1mm粉料进行弱酸浸锂,采用甲酸、乙酸、草酸中的一种作为浸出剂,液固比8~20:1,终点pH值2~5,浸出时间1~4h,浸出温度20~60℃,浸出终了固液分离,产出富锂浸出液及脱锂渣。富锂浸出液经浓缩结晶产出锂盐,结晶母液返回浸锂配液。

[0025] 进一步地,步骤(7)所述的提锂渣氨浸过程,是将提锂渣采用氨性浸出,浸出剂采用碳酸铵、碳酸氢氨的一种或多种与氨水配置,控制游离氨浓度30~60g/L,铵盐浓度90~150g/L,矿浆液固比10~25:1,鼓入压缩空气或富氧做氧化剂,浸出温度25~60℃,浸出时间2~8h,浸出终了固液分离,产出氨浸渣及氨浸液。氨浸液采用LIX984N-磺化煤油萃取,产出富镍铜有机相及富钴萃余液;富镍铜有机相先采用60~90g/L硫酸溶液反萃镍,然后采用180~230g/L硫酸溶液反萃铜,分别获得硫酸镍和硫酸铜溶液,经浓缩结晶产出硫酸镍和硫酸铜;富钴萃余液80~100℃下浓缩蒸氨,蒸氨后矿浆离心分离产出碱式碳酸钴。

[0026] 进一步地,步骤(8)所述的氨浸渣选择性提锰过程,是将氨浸尾渣采用稀硫酸还原浸出,浸出液固比8~16:1,添加少量H₂O₂或SO₂调节矿浆电位,浸出时间1~3h,控制终点pH

值1~2, 终点电位400~1200mV, 浸出终了固液分离, 产出硫酸锰溶液和高纯碳粉。

[0027] 本发明的一种废旧锂离子电池有价元素综合回收的方法, 采用物理分选、湿法浸取和化学定向分离相结合, 实现废旧锂离子电池有价元素的综合高效回收。

[0028] 本发明的方法与现有技术相比, 具有如下优点: 原料适用性强, 各类废旧锂离子电池均可处理; 各工序选择性强, 避免有价元素的夹杂损失; 可实现有价元素的综合高效回收, 产品附加值高。

附图说明

[0029] 图1是本发明一种废旧锂离子电池有价元素综合回收的方法的工艺流程图。

具体实施方式

[0030] 为了便于理解本发明, 下文将结合部分实施例对本发明作直观地描述, 但本发明的保护范围并不限于以下具体的实施例。应当指出的是, 对本领域的普通技术人员来说, 在不脱离本发明构思的前提下, 还可以做出若干变形和改进, 但这些都属于本发明的保护范围。

[0031] 实施例采用混合电池为原料, 原料主要成分见表1。

[0032] 表1混合电池料主要成分

元素	Mn	Co	Ni	Li	Al	Cu	Fe	C	其它
含量/wt%	6.96	5.18	12.20	2.85	7.55	13.76	2.32	24.57	24.61

[0034] 实施例1

[0035] ①将1000g废旧锂离子电池打孔后置于浓度10%硫酸钠的溶液浸泡48h, 加入MgO粉控制盐水pH值~9.0, 之后将电池捞出, 用清水淋洗后70℃烘干, 采用四轴撕碎机破碎至-10mm, 破碎机顶部设吸风罩, 尾气用MgO浆液吸收; ②破碎后物料采用电热回转窑进行还原焙烧, 在480℃下通入H₂还原焙烧2h, H₂流量3L/min, 窑尾设置二次燃烧室, 吸入空气进行二次燃烧, 二燃室尾气经收尘后采用石灰乳浆液吸收处理; ③窑头焙砂出料直接水淬, 水淬矿浆在超声波场下震荡15min, 后采用孔径1mm的高频振动筛筛分, 筛上+1mm片料加清水冲洗后装入+0.5mm的不锈钢网箱, 筛下-1mm粉料过滤产出滤渣; ④+1mm片料不锈钢网箱浸没于氨浸槽内, 采用氨水-碳酸铵体系浸出, 游离氨浓度30g/L, 铵盐浓度90g/L, 矿浆液固比16:1, 温度25℃, 鼓入空气做氧化剂, 浸出8h后取出网箱并洗涤, 产出富铜浸出液及脱铜片料。富铜浸出液采用LIX984N-磺化煤油萃取, 产出萃余液及富铜有机相; 萃余液返回氨浸循环使用; 富铜有机相180g/L硫酸溶液反萃, 获得硫酸铜溶液, 经浓缩结晶产出硫酸铜。脱铜片料采用磁选分离, 控制场强150mT, 获得无磁铝片及铁富集物; ⑤将-1mm粉料进行弱酸浸锂, 采用草酸作为浸出剂, 液固比10:1, 终点pH值2.5, 浸出时间2h, 浸出终了固液分离, 产出富锂浸出液及脱锂渣; 富锂浸出液经浓缩结晶产出锂盐, 结晶母液返回浸锂配液; ⑥将提锂渣采用氨性浸出, 浸出剂采用碳酸铵与氨水配置, 控制游离氨浓度50g/L, 碳酸铵浓度120g/L, 矿浆液固比20:1, 鼓入空气做氧化剂, 浸出温度45℃, 浸出时间6h, 浸出终了固液分离, 产出氨浸渣及氨浸液; 氨浸液采用LIX984N-磺化煤油萃取, 产出富镍铜有机相及富钴萃余液; 富镍铜有机相先采用65g/L硫酸溶液反萃镍, 然后采用180g/L硫酸溶液反萃铜, 分别获得硫酸镍和硫酸铜溶液, 可经浓缩结晶产出硫酸镍和硫酸铜; 富钴萃余液98℃下浓缩蒸氨, 蒸氨后

矿浆离心分离产出碱式碳酸钴；⑦将氨浸尾渣采用稀硫酸还原浸出，浸出液固比10:1，加入少量 H_2O_2 调节矿浆电位，浸出时间2h，终点pH值1.2，终点电位800mV，浸出终了固液分离，产出硫酸锰溶液和高纯碳粉。⑧分析结果表明，全流程回收率铝99.2%，铁99.1%；锂98.8%，铜99.5%，钴99.6%，Mn98.3%，碳92.1%。

[0036] 实施例2

[0037] ①将1000g废旧锂离子电池打孔后置于浓度8%硫酸镁的溶液浸泡36h，加入MgO粉控制盐水pH值~9.5，之后将电池捞出，用清水淋洗后70℃烘干，采用四轴撕碎机破碎至-10mm，破碎机顶部设吸风罩，尾气用MgO浆液吸收；②破碎后物料采用电热回转窑进行还原焙烧，在520℃下通入 CH_4 还原焙烧1h， CH_4 流量4L/min，窑尾设置二次燃烧室，吸入空气进行二次燃烧，二燃室尾气经收尘后采用石灰乳浆液吸收处理；③窑头焙砂出料直接水淬，水淬矿浆在超声波场下震荡20min，后采用孔径1mm的高频振动筛筛分，筛上+1mm片料加清水冲洗后装入+0.5mm的不锈钢网箱，筛下-1mm粉料过滤产出滤渣；④+1mm片料不锈钢网箱浸没于氨浸槽内，采用氨水-硫酸铵体系浸出，游离氨浓度45g/L，硫酸铵浓度150g/L，矿浆液固比18:1，温度35℃，鼓入空气做氧化剂，浸出6h后取出网箱并洗涤，产出富铜浸出液及脱铜片料。富铜浸出液采用LIX984N-磺化煤油萃取，产出萃余液及富铜有机相；萃余液返回氨浸循环使用；富铜有机相200g/L硫酸溶液反萃，获得硫酸铜溶液，经浓缩结晶产出硫酸铜。脱铜片料采用磁选分离，控制场强180mT，获得无磁铝片及铁富集物；⑤将-1mm粉料进行弱酸浸锂，采用乙酸作为浸出剂，液固比12:1，终点pH值3.0，浸出时间1.5h，浸出终了固液分离，产出富锂浸出液及脱锂渣；富锂浸出液经浓缩结晶产出锂盐，结晶母液返回浸锂配液；⑥将提锂渣采用氨性浸出，浸出剂采用碳酸氢铵与氨水配置，控制游离氨浓度60g/L，碳酸铵浓度120g/L，矿浆液固比18:1，鼓入空气做氧化剂，浸出温度35℃，浸出时间8h，浸出终了固液分离，产出氨浸渣及氨浸液；氨浸液采用LIX984N-磺化煤油萃取，产出富镍铜有机相及富钴萃余液；富镍铜有机相先采用65g/L硫酸溶液反萃镍，然后采用200g/L硫酸溶液反萃铜，分别获得硫酸镍和硫酸铜溶液，可经浓缩结晶产出硫酸镍和硫酸铜；富钴萃余液95℃下浓缩蒸氨，蒸氨后矿浆离心分离产出碱式碳酸钴；⑦将氨浸尾渣采用稀硫酸还原浸出，浸出液固比10:1，通入 SO_2 调节矿浆电位，浸出时间3h，终点pH值1.0，终点电位600mV，浸出终了固液分离，产出硫酸锰溶液和高纯碳粉。⑧分析结果表明，全流程回收率铝99.3%，铁99.2%；锂98.9%，铜99.4%，钴99.8%，Mn98.1%，碳92.6%。

[0038] 实施例3

[0039] ①将1000g废旧锂离子电池打孔后置于浓度10%硫酸钾的溶液浸泡72h，加入CaO粉控制盐水pH值~9.0，之后将电池捞出，用清水淋洗后70℃烘干，采用四轴撕碎机破碎至-10mm，破碎机顶部设吸风罩，尾气用CaO浆液吸收；②破碎后物料采用电热回转窑进行还原焙烧，在600℃下通入 H_2 还原焙烧0.5h， H_2 流量3L/min，窑尾设置二次燃烧室，吸入空气进行二次燃烧，二燃室尾气经收尘后采用石灰乳浆液吸收处理；③窑头焙砂出料直接水淬，水淬矿浆在超声波场下震荡25min，后采用孔径1mm的高频振动筛筛分，筛上+1mm片料加清水冲洗后装入+0.5mm的不锈钢网箱，筛下-1mm粉料过滤产出滤渣；④+1mm片料不锈钢网箱浸没于氨浸槽内，采用氨水-碳酸铵体系浸出，游离氨浓度45g/L，铵盐浓度120g/L，矿浆液固比18:1，温度50℃，鼓入空气做氧化剂，浸出6h后取出网箱并洗涤，产出富铜浸出液及脱铜片料。富铜浸出液采用LIX984N-磺化煤油萃取，产出萃余液及富铜有机相；萃余液返回氨浸循

环使用;富铜有机相220g/L硫酸溶液反萃,获得硫酸铜溶液,经浓缩结晶产出硫酸铜。脱铜片料采用磁选分离,控制场强120mT,获得无磁铝片及铁富集物;⑤将-1mm粉料进行弱酸浸锂,采用甲酸作为浸出剂,液固比15:1,终点pH值2.8,浸出时间3h,浸出终了固液分离,产出富锂浸出液及脱锂渣;富锂浸出液经浓缩结晶产出锂盐,结晶母液返回浸锂配液;⑥将提锂渣采用氨性浸出,浸出剂采用碳酸铵与氨水配置,控制游离氨浓度60g/L,碳酸铵浓度90g/L,矿浆液固比22:1,鼓入空气做氧化剂,浸出温度35℃,浸出时间5h,浸出终了固液分离,产出氨浸渣及氨浸液;氨浸液采用LIX984N-磺化煤油萃取,产出富镍铜有机相及富钴萃余液;富镍铜有机相先采用70g/L硫酸溶液反萃镍,然后采用220g/L硫酸溶液反萃铜,分别获得硫酸镍和硫酸铜溶液,可经浓缩结晶产出硫酸镍和硫酸铜;富钴萃余液95℃下浓缩蒸氨,蒸氨后矿浆离心分离产出碱式碳酸钴;⑦将氨浸尾渣采用稀硫酸还原浸出,浸出液固比10:1,通入SO₂调节矿浆电位,浸出时间1h,终点pH值1.5,终点电位650mV,浸出终了固液分离,产出硫酸锰溶液和高纯碳粉。⑧分析结果表明,全流程回收率铝99.4%,铁99.2%;锂99.0%,铜99.6%,钴99.7%,Mn98.4%,碳92.5%。

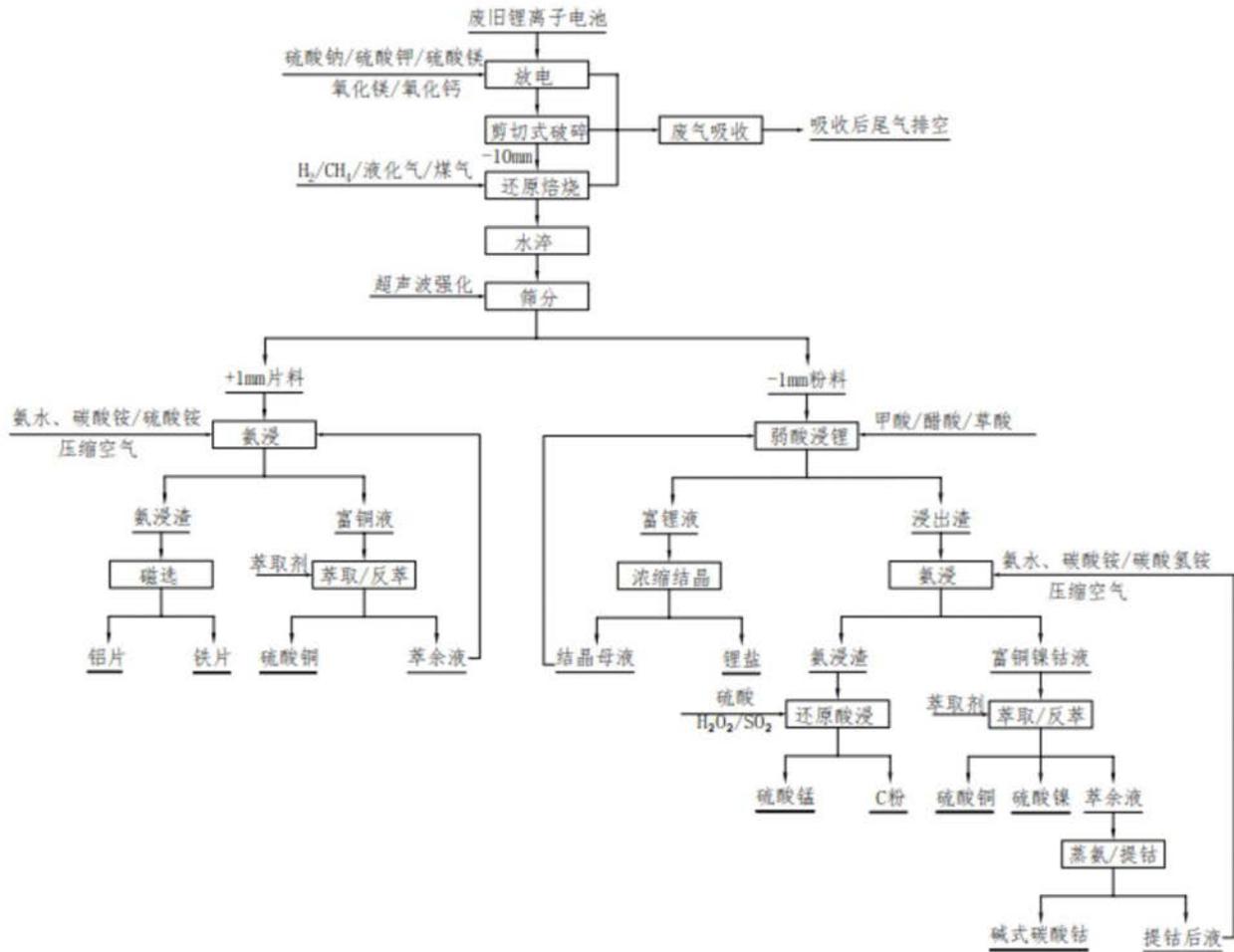


图1