



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104593606 B

(45)授权公告日 2016.08.17

(21)申请号 201510017033.1

JP 特开平9-82339 A,1997.03.28,全文.

(22)申请日 2015.01.14

CN 101054631 A,2007.10.17,全文.

(73)专利权人 上海交通大学

审查员 杨珂

地址 200240 上海市闵行区东川路800号

(72)发明人 李佳 许振明 王光旭 齐婷

(74)专利代理机构 上海新天专利代理有限公司

31213

代理人 张宁展

(51)Int.Cl.

G22B 7/00(2006.01)

G22B 23/00(2006.01)

H01M 10/54(2006.01)

(56)对比文件

CN 101692510 A,2010.04.07,全文.

CN 102637921 A,2012.08.15,全文.

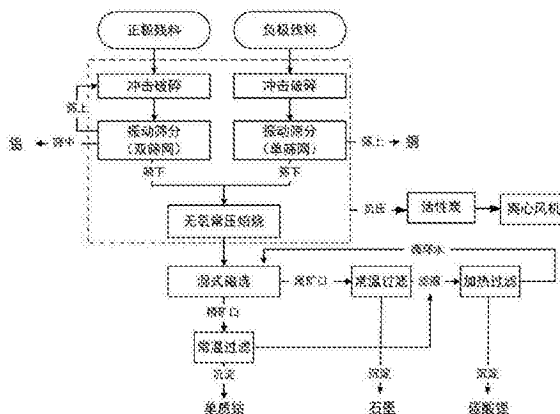
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

废旧钴酸锂锂离子电池正负极残料资源化方法

(57)摘要

本发明公开了一种废旧钴酸锂锂离子电池正、负极残料资源化方法,采用高速冲击破碎、振动筛分、无氧常压焙烧、湿式磁选、变温过滤等工艺相结合利用废旧钴酸锂锂离子电池中正、负极残料制备单质钴、碳酸锂与石墨粉等产品,采用高速冲击破碎、振动筛分、湿式磁选等方式进行材料分离与富集,保持了物料原有的物性,有效的利用了负极石墨材料,实现了资源的原位制备,节约成本,采用无氧常压焙烧,反应条件较宽松,减少石墨材料损失,简化流程,整套工艺无需添加任何化学药剂,无二次污染,利于工业应用实践.本发明解决了电池生产厂家在制造锂离子电池过程中产生的边角残片的无污染处理问题,同时提供了一种二次矿产—钴资源的开采方法。



CN 104593606 B

1. 一种废旧钴酸锂锂离子电池正、负极残料资源化方法,其特征在于,该方法包括:高速冲击破碎-振动筛分、无氧常压焙烧、湿式磁选、变温过滤四个步骤,具体的:

步骤一,将正极残片加入第一冲击式破碎机进行粉碎,粉碎后的物料经第一振动筛分机进行筛分,该第一振动筛分机采用双筛网结构,筛孔分别为0.3mm,2mm;将负极残片加入第二冲击式破碎机进行粉碎,粉碎后的物料经第二振动筛分机进行筛分,该第二振动筛分机采用单筛网结构,筛孔为2mm;

步骤二、将步骤一中第一振动筛分机的筛下粉末和第二振动筛分机的筛下粉末混合后,在保护气氛下进行焙烧,焙烧温度为800~900℃,保温时间为20~40分钟,焙烧过程中发生反应: $4\text{LiCoO}_2+3\text{C}=2\text{Li}_2\text{CO}_3+4\text{Co}+\text{CO}_2$,得到产物为单质钴、碳酸锂粉末、石墨粉末混合物;

步骤三、将步骤二得到的产物通过湿式磁选机粉进行磁选,介质为水,将湿式磁选机的精矿口排出的物料进行常温过滤,得到单质粗钴粉;

步骤四、将步骤三中湿式磁选的尾矿口排出的物料进行常温过滤,得到石墨粉;将步骤三中湿式磁选的滤液加热至80~90℃后进行过滤,得到碳酸锂粉末。

2. 根据权利要求1所述的一种废旧钴酸锂锂离子电池正、负极残料资源化方法,其特征在于,步骤一中,所述的第一振动筛分机采用双筛网结构,用PVDF作粘结剂;第二振动筛分机采用单筛网结构,用水溶性粘合剂丁苯橡胶(SBR)作粘结剂。

3. 根据权利要求1所述的一种废旧钴酸锂锂离子电池正、负极残料资源化方法,其特征在于,步骤一中,所述的第一振动筛分机、第二振动筛分机均为连续进料,筛床倾角为3-5度。

4. 根据权利要求1所述的一种废旧钴酸锂锂离子电池正、负极残料资源化方法,其特征在于,步骤二中,所述的焙烧过程采用间歇式或连续式加料,所述的保护气氛选用氮气或氩气。

5. 根据权利要求1所述的一种废旧钴酸锂锂离子电池正、负极残料资源化方法,其特征在于,将步骤三中湿式磁选的滤液加热至80~90℃后进行过滤得到的滤液水作为步骤三中湿式磁选机的液体介质循环使用。

6. 根据权利要求1所述的一种废旧钴酸锂锂离子电池正、负极残料资源化方法,其特征在于,所述的第一冲击式破碎机、第二冲击式破碎机、第一振动筛分机、第二振动筛分机和无氧常压焙烧设备均采用全密封,并设置排气口,气流由离心风机提供负压经活性炭消除有害物质。

废旧钴酸锂锂离子电池正负极残料资源化方法

技术领域

[0001] 本发明涉及对废旧的锂离子电池有价组分的资源回收,尤其是针对钴酸锂电池生产过程中所产生的正极、负极边角料及残片的有效环保资源化方法,属于环境保护领域中的电子废弃物处理,资源化领域。

背景技术

[0002] 2011年全球锂离子电池出货量约42.98亿只,市场规模达到924亿元人民币,较2010年增长24.16%。预计2012-2020年间,便携类锂离子电池、动力锂离子电池将分别以7.58%、26.84%的复合增长率持续增长,2020年全球锂离子电池市场规模将达到3866亿元。随着锂离子电池的广泛应用,其使用量逐年增大,在锂离子电池的生产和制造过程中产生的边角料及残片也急剧增多,多数厂家对这些边角料残片仅以低价处理给相关单位或者采用酸碱处理得到钴盐、锂盐等。而以废弃的钴酸锂锂离子电池为例,其中有价金属如钴(Co)约占15%,是我国钴矿平均品位0.02%的几百倍,潜在价值约占整个电池的82.40%,铜(Cu)、铝(Al)金属含量达到18.7%,具有显著的资源性。在资源日趋紧张的今天,废旧锂电池的正、负极残料的回收及资源化意义也更加明显。

[0003] 锂离子电池的正极活性物质一般采用插锂化合物,如 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 和 LiFePO_4 等等,将其中的一种掺杂与导电剂(如石墨、乙炔黑)及粘结剂(如聚偏二氟乙PVPDF、聚四氟乙烯PTFE)等按一定比例混合均匀,然后搅拌成糊状,均匀地涂覆在铝箔的两侧,并在惰性气氛下干燥除去有机分散剂,最后通过碾压机压制成型制成电池正极。而负极活性物质一般采用的是无定形碳材料或石墨化碳材料,其与粘结剂混合均匀,匀涂在铜箔两侧,干燥并碾压制成电池负极。

[0004] 目前,国内外的技术偏重于采用物理与化学方法相结合的机械破碎、酸浸、化学沉淀、溶剂萃取等方式对含钴的正极材料进行回收,如中国发明专利《从废旧锂离子电池中回收钴的方法》(李金惠等,专利号200810116297.2),提供了一种从废旧的锂离子电池中回收钴的方法,在对废旧锂离子电池进行放电后,采用粗碎分离出Fe、Al、Cu,塑料及有机薄膜与筛下物质,超声波搅拌清洗以从铝箔上获得 LiCoO_2 粉末,并盐酸浸出金属元素,化学沉淀得到草酸钴并热处理得到 Co_2O_3 。该方法使用大量化学药剂给回收工艺带来了二次污染,在粗碎过程中会造成部分电极材料粉的浪费,大量使用的盐酸对设备耐腐蚀要求高难于工业应用。

[0005] 中国发明专利《一种从废旧锂电池回收有价金属的方法》(张永祥,专利号201010262198.2),公开了一种从废旧锂电池回收有价金属的方法,是将机械破碎后的废旧锂电池经过火法高温 350°C - 400°C 煅烧,得到含钴、铜和铝的物料,之后加入碱液除铝,再利用硫酸与萃取剂除铜。碱液除铝过程中释放大量气体对操作人员产生危害,将破碎的废旧锂电池直接进行高温煅烧,浪费了负极石墨材料,大量商业萃取剂的使用增加了工艺成本投入。

[0006] 中国发明专利《一种从废旧锂电池处理的工艺方法》(方伟清,专利号

201010295586.0),将废旧锂电池初级分离后采用NMP溶剂进行溶解,钴酸锂渣通过水洗、过滤、干燥、浸出等得到钴液再进一步络合沉淀后得到 $B-Co(OH)_2$ 。该处理工艺得到的终产物为沉淀 $B-Co(OH)_2$,并非钴单质,不利于产物的进一步循环利用,投入工业应用的价值较低。

[0007] 中国发明专利《锂离子二次电池正极残料的回收方法》(魏进平等,专利号200410019542X),将制备锂离子二次电池时所产生的正极边角料及残片进行热处理,除去粘合剂,采用机械方法将铝箔基体与正极材料脱离;或者利用超声波震荡或机械搅拌等方法将铝箔基体上与正极材料脱离,再将正极材料分离出来,干燥处理后得到可直接使用的性能优良的正极材料。在破碎或者震荡过程中引入杂质,还需进一步处理才能再次应用于电池的生产制造,而负极残片没有得到合理利用。

[0008] 当前的锂离子电池的资源化回收工艺主要为酸浸和溶剂萃取联用的湿法冶金工艺,在处理钴酸锂电池电极材料的过程中,需要进行钴的浸出与化学深度处理,产生大量高浓度的化学酸碱废液,带来二次污染,商用萃取剂造成处理成本的提高。且集中正极材料中有价金属钴和锂的提取,忽视了其他资源的回收利用。

发明内容

[0009] 针对现有技术中的缺陷,本发明的目的是提供一种废旧钴酸锂锂离子电池正、负极残料资源化方法,采用高速冲击破碎、振动筛分、无氧常压焙烧、湿式磁选、变温过滤等工艺相结合利用废旧钴酸锂锂离子电池中正、负极残料制备单质钴、碳酸锂与石墨粉等产品。

[0010] 本发明包括高速冲击破碎-振动筛分、无氧常压焙烧、湿式磁选、变温过滤等四个步骤,具体步骤如下:

[0011] 步骤一,将正极残片加入第一冲击式破碎机进行粉碎,粉碎后的物料经第一振动筛分机进行筛分,该第一振动筛分机采用双筛网结构,筛孔分别为0.3mm,2mm;将负极残片加入第二冲击式破碎机进行粉碎,粉碎后的物料经第二振动筛分机进行筛分,该第二振动筛分机采用单筛网结构,筛孔为2mm。破碎机中高速旋转的锤头使 $LiCoO_2$ 粉末从铝箔上剥离、石墨粉末从铜箔上剥离。正极残片筛上为未完全剥离的含 $LiCoO_2$ 粉末的铜箔通过物料输送装置加入破碎机再破碎,筛中为含少量电极粉末的铝箔,实现铝的资源化。筛下为破碎过程中产生的电极粉混合材料,主要成分为 $LiCoO_2$ 粉末、石墨粉末与粘结剂的混合物。负极残片筛上为含少量电极粉末的铜箔,实现铜的资源化。筛下为破碎过程中产生的电极粉混合材料,主要成分为石墨粉末与粘结剂的混合物。

[0012] 步骤二、将步骤一中筛下粉末混合,在保护气氛下进行焙烧,焙烧温度为850~900℃,保温时间为20~40分钟。焙烧过程中发生反应: $4LiCoO_2+3C=2Li_2CO_3+4Co+CO_2$,产物为单质钴、碳酸锂粉末、石墨粉末混合物。

[0013] 步骤三、将步骤二种的产物粉湿式磁选,介质为水。磁选机为通用湿式磁选机,从磁选机精矿口排出物料常温过滤得到产品为单质粗钴粉(Co)纯度达到97%,实现了高附加值钴的资源化。

[0014] 步骤四、步骤三中湿式磁选的尾矿口排除物料常温过滤得到产品为石墨粉,实现了石墨粉的资源化。

[0015] 步骤五,步骤三中湿式磁选的滤液加热至80~90℃,过滤得到产品为碳酸锂(Li_2CO_3)粉末,实现了高附加值碳酸锂的资源化。

[0016] 优选地,步骤一中,处理破碎后正极残片与负极残片振动筛不同筛网结构的选用,基于正、负材料极制备过程中粘结剂性能的差异。正极采用PVDF作粘结剂,在N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂中具有较高粘度与粘结性,该粘结剂的有机溶剂用量大且结合方式比较牢固。而负极采用水溶性粘合剂丁苯橡胶(SBR)等,结合方式较易破坏。

[0017] 优选地,步骤二与步骤三中,振动筛分机为连续进料,筛床倾角为3-5度。

[0018] 优选地,步骤四中,所述的焙烧过程可采用间歇式与连续式加料,保护气氛可选用氮气或氩气等惰性气体。

[0019] 优选地,步骤三中,所述的湿式磁选机的选用,基于步骤二中产物粉的物理性能差异。步骤二中产物粉为单质钴、碳酸锂粉末、石墨粉末混合物,单质钴是磁性金属,碳酸锂微溶于水,石墨粉末不溶于水。

[0020] 优选地,步骤五中滤液无需排放,直接作为步骤三中湿式磁选机的液体介质循环使用,实现了无废液排放。

[0021] 优选地,工艺所述的冲击破碎、振动筛分、无氧常压焙烧工艺设备采用全密封,并设置排气口,气流由离心风机提供负压经活性炭消除有害物质。

[0022] 本发明的工作原理:利用机械破碎与振动筛分实现附着在正、负极残片上的电极材料粉末的脱落;经无氧常压高温焙烧,促使反应 $4\text{LiCoO}_2+3\text{C}=2\text{Li}_2\text{CO}_3+4\text{Co}+\text{CO}_2$ 进行;根据产物的磁性与溶解度差异,利用湿式磁选与加温过滤方式得到最终产品,实现了废旧钴酸锂锂离子电池正、负极残料的高附加值资源化。

[0023] 与现有技术相比,本发明具有如下的有益效果:

[0024] (1)利用冲击破碎、振动筛分、磁选、无氧常压焙烧等工艺相结合实现废旧钴酸锂锂离子电池正、负极残料中有价组分的完全资源化,与无机酸浸出、化学沉淀、萃取剂萃取相比具有成本低、高效、无二次污染等特点。

[0025] (2)将电极材料的正、负极粉末协同处理,有效的利用了负极石墨材料,实现了资源原位制备,节约成本。

[0026] (3)采用无氧常压焙烧,反应条件较宽松,减少石墨材料损失,简化流程,整套工艺无需添加任何化学药剂,无二次污染,利于工业应用实践。

[0027] (4)解决了电池生产厂家在制造锂离子电池过程中产生的边角残片的无污染处理问题,同时提供了一种二次矿产—钴资源的开采方法。

附图说明

[0028] 通过阅读参照以下附图对非限制性实施例所作的详细描述,本发明的其它特征、目的和优点将会变得更明显:

[0029] 图1为本发明方法的流程图;

[0030] 图2为本发明步骤四无氧常压焙烧后混合粉末的X射线衍射(XRD)图。

具体实施方式

[0031] 下面结合具体实施例对本发明进行详细说明。以下实施例将有助于本领域的技术人员进一步理解本发明,但不以任何形式限制本发明。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。这些都属于本发明

的保护范围。

[0032] 如图1所示,废旧钴酸锂锂离子电池正、负极残料资源化方法,该方法采用高速冲击破碎、振动筛分、无氧常压焙烧、湿式磁选、变温过滤等工艺相结合利用废旧钴酸锂锂离子电池中正、负极残料制备单质钴、碳酸锂与石墨粉等产品。包括高速冲击破碎-振动筛分、无氧常压焙烧、湿式磁选、变温过滤等四个步骤,具体的:

[0033] 步骤一、正极残片与负极残片分别加入冲击式破碎机进行粉碎,粉碎后的物料经振动筛筛分。正极残片筛分机采用双筛网结构,筛孔分别为0.3mm,2mm;负极残片筛分机采用单筛网结构,筛孔为2mm。破碎机中高速旋转的锤头使LiCoO₂粉末从铝箔上剥离、石墨粉末从铜箔上剥离。正极残片筛上为未完全剥离的含LiCoO₂粉末的铜箔通过物料输送装置加入破碎机再破碎,筛中为含少量电极粉末的铝箔,实现铝的资源化。筛下为破碎过程中产生的电极粉混合材料,主要成分为LiCoO₂粉末、石墨粉末与粘结剂的混合物。负极残片筛上为含少量电极粉末的铜箔,实现铜的资源化。筛下为破碎过程中产生的电极粉混合材料,主要成分为石墨粉末与粘结剂的混合物。

[0034] 步骤二、将步骤一中筛下粉末混合,在保护气氛下进行焙烧,焙烧温度为850~900℃,保温时间为20~40分钟。焙烧过程中发生反应: $4\text{LiCoO}_2+3\text{C}=2\text{Li}_2\text{CO}_3+4\text{Co}+\text{CO}_2$,焙烧后产物经X射线衍射(XRD)(如图2所示)检测为单质钴、碳酸锂粉末、石墨粉末混合物。

[0035] 步骤三、将步骤二种的产物粉湿式磁选,介质为水。磁选机为通用湿式磁选机,从磁选机精矿口排出物料常温过滤得到产品经X射线衍射(XRD)(如图2所示)检测为单质钴粉(Co),经电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)检测,结果如表1所示,产品Co纯度达到97%,实现了高附加值钴的资源化。

[0036] 表1产品粗Co粉成分ICP分析(%)

	Co	Al	Li	单位
[0037]	97.68	0.0247	0.0598	%

[0038] 步骤四、步骤三中湿式磁选的尾矿口排除物料常温过滤得到产品为石墨粉,实现了负极材料的资源化。步骤五中湿式磁选的滤液加热至80~90℃,过滤得到产品为碳酸锂(Li₂CO₃)粉末,实现了高附加值碳酸锂的资源化。

[0039] 本实施例中,处理破碎后正极残片与负极残片振动筛不同筛网结构的选用,基于正、负材料极制备过程中粘结剂性能的差异。正极采用PVDF作粘结剂,在N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂中具有较高粘度与粘结性,该粘结剂的有机溶剂用量大且结合方式比较牢固。而负极采用水溶性粘合剂丁苯橡胶(SBR)等,结合方式较易破坏。

[0040] 本实施例中,振动筛分机为连续进料,筛床倾角为3-5度。

[0041] 本实施例中,焙烧过程可采用间歇式与连续式加料,保护气氛可选用氮气或氩气等惰性气体。

[0042] 本实施例中,湿式磁选机的选用,基于步骤三中产物粉的物理性能差异。步骤二中产物粉为单质钴、碳酸锂粉末、石墨粉末混合物,单质钴是磁性金属,碳酸锂微溶于水,石墨粉末不溶于水。如图2所示,湿式磁选机精矿口排料为单质钴。

[0043] 本实施例采用冲击破碎、振动筛分、无氧常压焙烧、湿式磁选、变温过滤等工艺相结合实现废旧钴酸锂锂离子电池正、负极残片中有价组分资源化方法,具有成本低、高效、

结构简单、无污染等特点；本实施例将电极材料的正、负极粉末协同处理，有效的利用了负极石墨材料，实现了资源的原位制备。采用无氧常压焙烧，反应条件较宽松，减少石墨材料损失，简化流程，整套工艺无需添加任何化学药剂，无二次污染，利于工业应用实践。

[0044] 以上对本发明的具体实施例进行了描述。需要理解的是，本发明并不局限于上述特定实施方式，本领域技术人员可以在权利要求的范围内做出各种变形或修改，这并不影响本发明的实质内容。

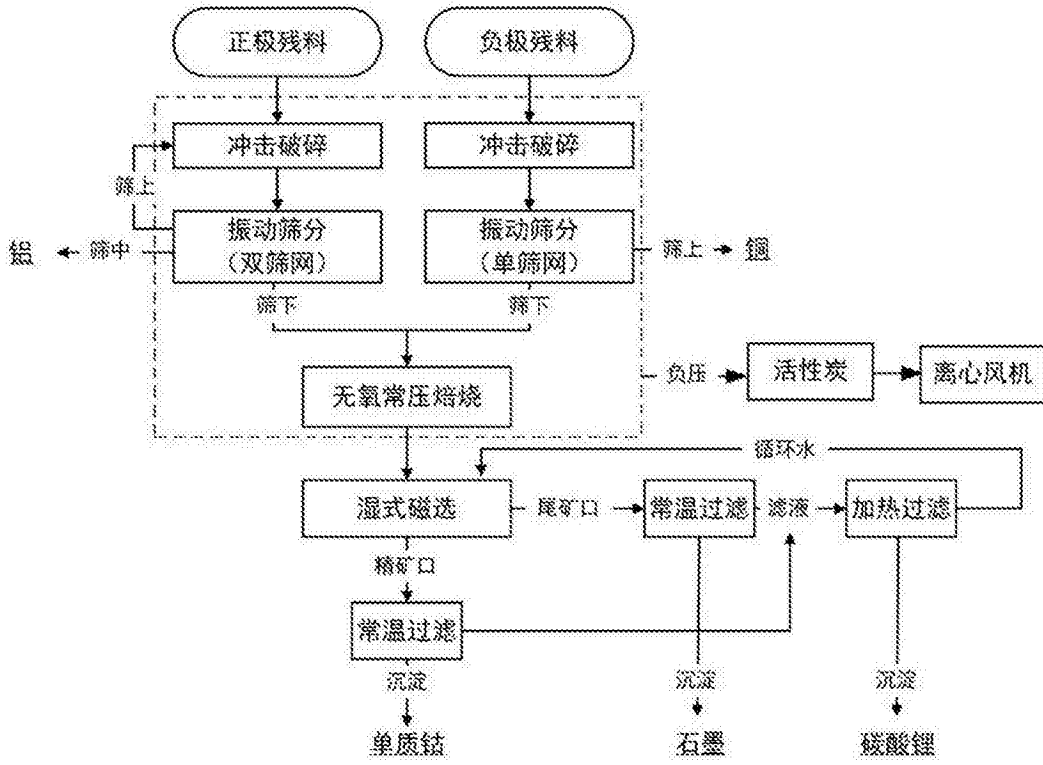


图1

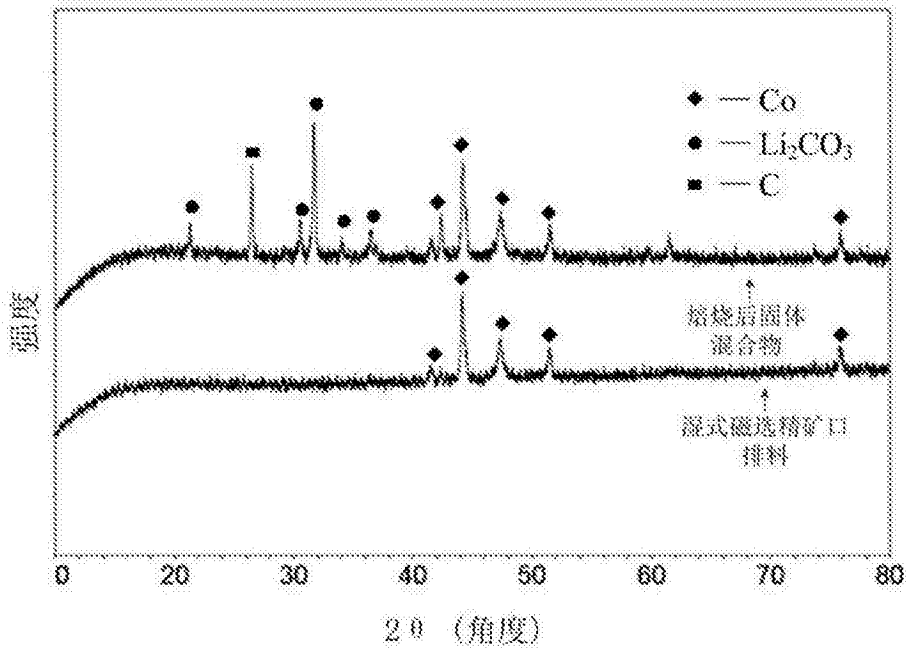


图2