



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109666799 A

(43)申请公布日 2019.04.23

(21)申请号 201811639036.9

C01D 15/08(2006.01)

(22)申请日 2018.12.29

H01M 10/54(2006.01)

(71)申请人 武昌首义学院

地址 430064 湖北省武汉市洪山区南李路
22号武昌首义学院

(72)发明人 郑莹 刘建文 赵景瑞 陈秋丽
张思维 凌海 莫文婷

(74)专利代理机构 武汉东喻专利代理事务所
(普通合伙) 42224

代理人 李佑宏

(51)Int.Cl.

G22B 7/00(2006.01)

G22B 26/12(2006.01)

G22B 23/00(2006.01)

G22B 47/00(2006.01)

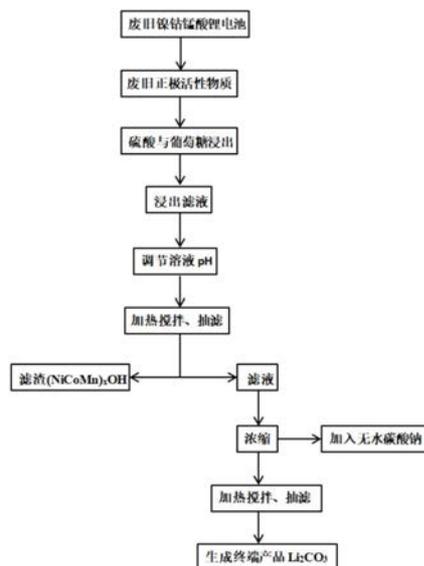
权利要求书1页 说明书8页 附图2页

(54)发明名称

从废旧锂电池材料中分离回收有价金属的方法及其应用

(57)摘要

本发明公开了一种从废旧锂电池材料中分离回收有价金属的方法,包括:将电池正极材料利用硫酸和还原剂进行浸出,并在反应完毕后过滤,得到浸出液;其中还原剂为葡萄糖、蔗糖、维C、葡萄籽、硫代硫酸钠和亚硫酸钠中的一种或多种;向浸出液中加入添加剂以调整其pH值在10~12范围内,使浸出液中的镍、钴和锰离子共沉淀,反应完毕后过滤得到含镍钴锰沉淀物和锂离子溶液;将锂离子溶液浓缩到20~45g/L,向浓缩后的锂离子溶液中加入过量的无水碳酸钠进行反应,得到沉淀物碳酸锂。本发明还公开了利用上述方法所制备的产品在电池生产中的应用。本发明的方法浸出效率高,工艺简单,废液可经处理制得终端产品碳酸锂,能有效降低废旧锂电池给环境带来的污染。



CN 109666799 A

1. 一种从废旧锂电池材料中分离回收有价金属的方法,其特征在于,包括如下步骤:

S1将经放电、拆解并分离集流体后获得的电池正极材料利用硫酸和还原剂进行浸出,浸出过程中进行搅拌,并在反应完毕后过滤,得到浸出液;其中,所述硫酸浓度为 0.5mol/L ~ 2.5mol/L ,浸出时间在 $20\sim 30\text{min}$,浸出温度为 $40\sim 80^\circ\text{C}$,所述还原剂为葡萄糖、蔗糖、维C、葡萄籽、硫代硫酸钠和亚硫酸钠中的一种或多种;

S2向浸出液中加入添加剂以调整其pH值在 $10\sim 12$ 范围内,使浸出液中的镍、钴和锰离子共沉淀,其中,沉淀反应的温度为 $30\sim 70^\circ\text{C}$,反应时间 $10\text{min}\sim 90\text{min}$,反应完毕后过滤得到含镍钴锰沉淀物和锂离子溶液;

S3将所述锂离子溶液浓缩到 $20\sim 45\text{g/L}$,向浓缩后的锂离子溶液中加入过量的无水碳酸钠进行反应,反应温度在 $80\sim 100^\circ\text{C}$ 范围内,反应时间为 $30\sim 120\text{min}$,反应过程中进行搅拌、过滤,得到沉淀物碳酸锂。

2. 如权利要求1所述的从废旧锂电池材料中分离回收有价金属的方法,其特征在于,所述硫酸浓度优选为 $1.0\text{mol/L}\sim 2.5\text{mol/L}$,相应地,浸出时间在 $22\sim 28\text{min}$,浸出温度为 $50\sim 70^\circ\text{C}$;更优选地,所述硫酸浓度为 $2.0\sim 2.5\text{mol/L}$,相应地,浸出时间在 $22\sim 25\text{min}$,浸出温度为 $60\sim 70^\circ\text{C}$ 。

3. 如权利要求1或2所述的从废旧锂电池材料中分离回收有价金属的方法,其特征在于,所述还原剂与待处理的镍钴锰酸锂电池材料的质量比为 $0.2\text{g/g}\sim 0.8\text{g/g}$,优选为 $0.4\text{g/g}\sim 0.8\text{g/g}$,更优选为 0.4g/g 。

4. 如权利要求1-3中任一项所述的从废旧锂电池材料中分离回收有价金属的方法,其特征在于,所述还原剂为葡萄糖或蔗糖,其添加剂量为其与待处理的镍钴锰酸锂电池材料的质量比为 $0.4\sim 0.8\text{g/g}$ 。

5. 如权利要求1-3中任一项所述的从废旧锂电池材料中分离回收有价金属的方法,其特征在于,所述还原剂为葡萄籽,其添加剂量为其与待处理的镍钴锰酸锂电池材料的质量比为 $0.3\sim 0.9\text{g/g}$ 。

6. 如权利要求1-5中任一项所述的从废旧锂电池材料中分离回收有价金属的方法,其特征在于,所述调整其pH值在 $10\sim 11$ 范围内,相应地沉淀反应的温度优选为 $40\sim 70^\circ\text{C}$,反应时间优选为 $30\sim 60\text{min}$ 。

7. 如权利要求1-6中任一项所述的一种从废旧锂电池材料中分离回收有价金属的方法,其特征在于,所述添加剂为氢氧化钠溶液或者碳酸钠溶液,所述过滤的方法为趁热抽滤。

8. 如权利要求1-7中任一项所述的一种从废旧锂电池材料中分离回收有价金属的方法,其特征在于,所述锂离子溶液浓缩到 $25\sim 45\text{g/L}$,相应地所述反应温度优选在 $80\sim 95^\circ\text{C}$ 范围内,反应时间优选为 $30\sim 60\text{min}$ 。

9. 权利要求1-8中任一项所述的从废旧锂电池材料中分离回收有价金属的方法所获得的产品,所述产品为含镍钴锰沉淀物和/或碳酸锂。

10. 权利要求9所述的产品在电池生产中的应用,其中,所述产品作为电池正极的原料。

从废旧锂电池材料中分离回收有价金属的方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明属于废旧电池回收技术领域,更具体地,涉及一种从锂电池正极材料中回收有价金属的方法及该回收方法获得的产品的应用。

背景技术

[0002] 随着锂离子电池的应用领域不断扩大,特别是作为份额不断增长扩大的电动汽车等新能源装置的动力源,锂离子电池已经越来越被广泛应用。与此同时,废旧锂离子电池的循环利用问题日益凸显,因为废旧锂离子电池正极材料中含有大量的有价金属,若不妥善处理将会产生环境污染和稀有金属资源的浪费。

[0003] 镍钴锰酸锂电池是目前商业应用较为成熟可靠的锂电池,对于镍钴锰酸锂电池,其回收环节的核心手段和关键在于正极金属的浸出。现有技术中存在多种实现镍钴锰酸锂电池正极金属的浸出及回收的技术方案,最为常见的回收方案为浸出沉淀,即通过对粉碎分类后的正极材料采用浸出、过滤、沉淀等工艺,进而回收其中的有价金属。

[0004] 在浸出方案中,浸出工艺所用的酸及还原剂的类型、浓度及配比对浸出效率及对环境是否存在二次污染具有重要影响作用,同时在浸出后的沉淀过程中的沉淀工艺及相应的辅助试剂也对有价金属的沉淀分离效果、工艺简便可实施性、沉淀物的后期处理难易程度以及环境二次污染方面也具有十分重要的作用。不当的酸及还原剂的类型、浓度及配比的选择或者是不合适的沉淀/萃取工艺过程,不但可能使得有价金属浸出效果差、工艺复杂或成本过高,甚至有可能带来较为严重的二次污染问题。

[0005] 目前,对于浸出工艺所用的酸,因为有机酸尽管浸出时间短、温度低、以及污染小,但是其价格较高在工业上难以应用,因此业内一般采用无机酸作为最常使用的浸出剂。而浸出工艺所用的还原剂,业内通常采用过氧化氢,其与硫酸具有较好的匹配性,氧化还原能力强,因此被广泛使用。例如专利文献CN103035977A、CN105441682A、CN107196007A、CN103168107A等均披露了采用硫酸作为浸出剂,过氧化氢作为还原剂的方案,实现对锂离子电池正极材料的回收。

[0006] 但是,上述各方案中,一方面其中的浸出所采用的硫酸其浓度普遍较高使得浸出液中存在过量的酸,从而在纯化和提取中需要大量昂贵的中和剂;另一方面,高浓度的硫酸与还原剂存在匹配上的不对应,往往需要大量的还原剂进行匹配,而大量的过氧化氢不但毒性较强会造成环境二次污染,并且还原剂与高浓度硫酸的使用使得浸出过程的温度极大提高,浸出时间以及浸出效率带来较大影响;同时,上述方案中,对浸出液中镍钴锰三种金属都是采用萃取剂进行分次逐级提取,不但工艺复杂,而且萃取剂价位极高(一瓶500ml的试剂一般在200元左右)且萃取后会产生废水也属于回收过程中的二次污染,若继续再生萃取液的话又需要大量的酸进行反萃,从而导致整个工艺的回收效果不佳,存在较多亟待解决的问题。

发明内容

[0007] 针对现有技术的以上缺陷或改进需求,本发明提供一种从废旧电池材料中分离回收有价金属的方法,其回收效率高,废液可经处理制得终端产品碳酸锂,能有效降低废旧锂电池给环境带来的污染,可以至少部分解决上述存在的技术问题。本发明还提供了一种利用上述从废旧电池材料中分离回收有价金属的方法制备的产品在电池生产中的应用。

[0008] 为实现上述目的,按照本发明,提供一种从废旧锂电池材料中分离回收有价金属的方法,包括如下步骤:

[0009] S1将经放电、拆解并分离后获得的电池正极材料利用硫酸和还原剂进行浸出,浸出过程中进行搅拌,并在反应完毕后过滤,得到浸出液;其中,所述硫酸浓度为 0.5mol/L ~ 2.5mol/L ,浸出时间在 $20\sim 30\text{min}$,浸出温度为 $40\sim 80^\circ\text{C}$,所述还原剂为葡萄糖、蔗糖、维C、葡萄籽、硫代硫酸钠和亚硫酸钠中的一种或多种;

[0010] S2向浸出液中加入添加剂以调整其pH值在 $10\sim 12$ 范围内,使浸出液中的镍、钴和锰离子共沉淀,其中,沉淀反应的温度为 $30\sim 70^\circ\text{C}$,反应时间 $10\text{min}\sim 90\text{min}$,反应完毕后过滤得到含镍钴锰沉淀物和锂离子溶液;

[0011] S3将所述锂离子溶液浓缩到 $20\sim 45\text{g/L}$,向浓缩后的锂离子溶液中加入过量的无水碳酸钠进行反应,反应温度在 $80\sim 100^\circ\text{C}$ 范围内,反应时间为 $30\sim 120\text{min}$,反应过程中进行搅拌、过滤,得到沉淀物碳酸锂。

[0012] 本发明的上述方案中,采用 $0.5\text{mol/L}\sim 2.5\text{mol/L}$ 低浓度的硫酸与葡萄糖、蔗糖、维C、葡萄籽、硫代硫酸钠和亚硫酸钠中的一种或多种进行匹配分别作为浸出工艺的酸和还原剂,一方面该浓度的硫酸与上述还原剂能够具有十分契合的匹配效果,使得整个浸出工艺十分高效,大大节约酸和还原剂的使用量,而且还原剂无毒无副作用,特别是使得浸出的温度和时间可以控制到 $20\sim 30\text{min}$ 及 $40\sim 80^\circ\text{C}$ 范围内,无需高温及长时间即可高效浸出,极大提高工作效率和可操作性。另一方面,本方案中,采用共沉淀方式进行三种有价金属的一起沉淀,无需使用萃取剂对镍、钴和锰三种金属进行逐一萃取,不但回收产品后期便于处理或应用、提取效率较高,而且不会产生二次污染、成本也足够低;同时,本方案中,还可以通过适当的反应过程高效提取碳酸锂,其通过对共沉淀后的溶液的浓缩至适当浓度并采用无水碳酸钠经过特定的反应温度和反应时间的匹配,可以高效制备出碳酸锂。

[0013] 作为本发明的进一步改进,所述硫酸浓度优选为 $0.8\text{mol/L}\sim 2.0\text{mol/L}$,相应地,浸出时间在 $22\sim 28\text{min}$,浸出温度为 $50\sim 70^\circ\text{C}$;更优选地,所述硫酸浓度为 $1.2\text{mol/L}\sim 1.6\text{mol/L}$,相应地,浸出时间在 $24\sim 26\text{min}$,浸出温度为 $50\sim 60^\circ\text{C}$ 。

[0014] 本发明的上述方案中,硫酸浓度是本方案的关键因素之一,其通过上述更优化的硫酸浓度,并精确匹配浸出温度和浸出时间,可以极为高效地实现浸出过程。本方案中经过大量的理论研究和试验验证,得出硫酸浓度与浸出温度、浸出时间之间的关系,从而将其限定为硫酸浓度为 $0.8\text{mol/L}\sim 2.0\text{mol/L}$,相应地浸出时间在 $22\sim 28\text{min}$,浸出温度为 $50\sim 70^\circ\text{C}$,更优选地是硫酸浓度为 $1.2\text{mol/L}\sim 1.6\text{mol/L}$,相应地浸出时间在 $24\sim 26\text{min}$,浸出温度为 $50\sim 60^\circ\text{C}$,实现对浸出过程的剂量节约、浸出高效和较低温度和较短时间的浸出效果。

[0015] 作为本发明的进一步改进,所述还原剂与镍钴锰酸锂正极粉末的质量比为 $0.2\sim 0.8\text{g/g}$,优选为 $0.4\sim 0.8\text{g/g}$,更优选为 0.4g/g 。

[0016] 本发明的上述方案中,浸出过程中镍钴锰酸锂与还原剂的配比至关重要,特别是

本方案中采用上述浓度范围内的硫酸与上述类型的还原剂,其配合使用的含量配比关系是影响浸出效果的关键之一。本方案中,因为镍钴锰酸锂中钴和锰以高价态存在,且在酸中溶解度低的原因,将镍钴锰酸锂与还原剂的配比限定为质量比为0.2-0.8g/g,使得还原剂中游离的醛基恰好可以高效地将钴和锰还原为+2价,并同时能够匹配地在硫酸中溶解,从而以此方式大大提高钴和锰离子的浸出效率。

[0017] 作为本发明的进一步改进,所述还原剂为葡萄糖或蔗糖,其添加剂量为0.4-0.8g/g。

[0018] 本发明的上述方案中,还原剂为葡萄糖或蔗糖,其中上述镍钴锰酸锂与还原剂的配比为0.4-0.8g/g剂量下的葡萄糖或蔗糖中具有的自由醛基成分,可以很好地与0.5mol/L~2.5mol/L这种低浓度硫酸匹配,在进行浸出操作时葡萄糖或蔗糖可以与高价态的金属钴和锰反应,使得金属钴和锰还原为低价态,以此方式大大提高钴和锰离子的浸出效率。

[0019] 作为本发明的进一步改进,所述调整其pH值在10~11范围内,相应地沉淀反应的温度优选为40~70℃,反应时间优选为30min~60min。

[0020] 本发明的上述方案中,在进行浸出后的沉淀工艺时,是采用镍钴锰三种有价金属的共沉淀反应,其中为了完成上述共沉淀反应,并有利于三种金属后期使用,本方案中将其pH值调整在10~11范围内,更优选是11,同时相应地将沉淀反应的温度设置在40~70℃,反应时间设置为30~60min。本方案一方面基于金属镍、钴和锰离子开始沉淀及沉淀完全过程中pH值的特殊要求,另外为了三种金属在适宜的温度和时间条件下逐一高效沉淀的需要,基于pH值、沉淀反应温度及反应时间三个沉淀因素的协调匹配,确定三种金属共同沉淀的pH值设置在10-11范围内,并将沉淀反应温度设置为40~70℃,反应时间设置为30min~60min,从而可以实现三个沉淀因素良好地匹配,更好地实现三者一起沉淀,而且沉淀工序后期三种金属便于分离,方便后续生产。

[0021] 作为本发明的进一步改进,所述添加剂为氢氧化钠溶液或者碳酸钠溶液,所述过滤的方法为趁热抽滤。

[0022] 作为本发明的进一步改进,锂离子溶液浓缩到25~45g/L,相应地所述反应温度优选在80~95℃范围内,反应时间优选为30~60min。

[0023] 本方案中,将锂离子溶液浓缩到25~45g/L,相应地反应温度设置在80~95℃范围内,反应时间设置在30~60min。不同浓度的锂离子对后续制备碳酸锂的收益有显著的影响,而且浓度与反应温度及时间息息相关并影响碳酸锂的生成效率,本方案中在无水碳酸钠反应之前将锂离子溶液浓缩到上述25~45g/L的浓度范围,同时结合80~95℃的反应温度及30~60min的反应时间,可以使得碳酸锂的反应制备过程的工艺及生成收益达到最高效。

[0024] 按照本发明的另一方面,提供一种从废旧锂电池材料中分离回收有价金属的方法所获得的产品,所述产品为含镍钴锰沉淀物和/或碳酸锂。

[0025] 按照本发明的又一方面,提供一种前述从废旧锂电池材料中分离回收有价金属的方法所获得的产品在电池生产中的应用,其中,所述产品作为电池正极的原料。

[0026] 总体而言,通过本发明所构思的以上技术方案与现有技术相比,具有以下有益效果:

[0027] (1) 本发明采用低浓度的硫酸与葡萄糖、蔗糖、维C、葡萄籽、硫代硫酸钠和亚硫酸

钠中的一种或多种进行匹配分别作为浸出工艺的酸和还原剂,一方面该浓度的硫酸与上述还原剂能够具有十分契合的匹配效果,使得整个浸出工艺十分高效,大大节约酸和还原剂的使用量,而且还原剂无毒无副作用,特别是可以使得浸出的温度和时间可以控制到20~30min及40~80℃范围内,可以无需高温及长时间即可高效浸出,极大提高工作效率和可操作性;

[0028] (2) 本方案中采用共沉淀方式进行三种有价金属的一起沉淀,无需使用萃取剂进行逐一萃取,不但回收产品后期便于处理或应用、提取效率较高,而且不会产生二次污染、成本也足够低;

[0029] (3) 本方案中通过适当的反应过程高效提取碳酸锂,其通过对共沉淀后的溶液的浓缩至适当浓度并采用无水碳酸钠经过特定的反应温度和反应时间的匹配,可以高效制备碳酸锂;

[0030] (4) 本发明方案镍、钴、锰和锂的浸出率高达99.9%,镍、钴和锰的回收率在99%以上,锂的回收率在95%以上,并且再生的碳酸锂纯度高,此外,浸出所得废液经处理制得终端产品碳酸锂,不产生二次污染,减少或消除了废旧电池正极材料中的有价金属对环境产生的不良影响,而且回收成本低,容易操作,设备简单。

附图说明

[0031] 图1为按照本发明一个优选实施例的方法的工艺流程图;

[0032] 图2为按照本发明一个优选实施例的方法所制备的碳酸锂的XRD图谱。

具体实施方式

[0033] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合附图及实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0034] 本发明一个优选实施例的一种从废旧锂电池材料中分离回收有价金属的方法,用于对废旧锂电池,特别优选是镍钴锰酸锂电池,进行分离回收其中的有价金属,更优选是从其中的正极材料中进行回收有价金属,特别优选是镍钴锰以及锂。

[0035] 本发明优选实施例的一种从废旧锂电池材料中分离回收有价金属的方法,其优选先对回收的正极材料进行预处理,可以但不限于先对电池材料进行放电、拆解以及分离,获得电池正极材料,还可以对正极材料进行粉碎、研磨等工序,优选是得到电池正极材料粉末,总之以有利于后续浸出工序中对正极材料的处理为宜的相关工序步骤都可以包括。

[0036] 获得相应的可以用于制备的电池正极材料后,本发明实施例的分离回收方法具体可以包括:

[0037] S1将废旧锂离子电池的正极材料利用硫酸和还原剂进行浸出,浸出过程中进行搅拌,并在反应完毕后过滤,得到浸出液。

[0038] 锂电池在本方案中优选是镍钴锰酸锂电池,比如作为动力电池的镍钴锰酸锂电池,或者其他应用领域的镍钴锰酸锂电池。镍钴锰酸锂电池的正极材料优先预处理为粉末状。

[0039] 本方案中,硫酸浓度为0.5mol/L~2.5mol/L,浸出时间在20~30min,浸出温度为

40~80℃。浸出体系中,硫酸为无机强酸作为浸出剂,可为浸出反应提供H⁺;还原剂使钴从Co³⁺还原为Co²⁺,使Mn⁴⁺还原为Mn²⁺,破坏了高价态钴、锰氧化物的晶格,而二价的钴和锰在水溶液中更加稳定。镍钴锰酸锂其微观结构为六方晶系的α-NaFeO₂型层状岩结构,每个镍、钴、锰离子周围由6个氧原子包围构成MO₆八面体结构,故在浸出过程中0.5mol/L~2.5mol/L浓度范围的硫酸其提供的H⁺与还原剂的配合使用,可以使得钴、锰的晶格被破坏,从而使得八面体结构坍塌,促进四种金属离子在溶液中的溶解,特别是上述浸出时间和浸出温度的设置,可以使得八面体结构坍塌更彻底,四种金属离子溶解更为完全。即此浓度的硫酸与还原剂能够具有十分契合的匹配效果,使得整个浸出工艺十分高效,大大节约酸和还原剂的使用量。另外,浸出的温度和时间控制到20~30min及40~80℃范围内,可以无需高温及长时间即可高效浸出,极大提高工作效率和可操作性。

[0040] 在一个较佳的实施方案中,硫酸浓度优选为1.0mol/L~2.5mol/L,相应地,浸出时间在22~28min,浸出温度为50~70℃。

[0041] 在一个更佳的实施方案中,硫酸浓度为2.0mol/L~2.5mol/L,相应地,浸出时间在22~25min,浸出温度为60~70℃。

[0042] 通过上述更优化的硫酸浓度,并精确匹配浸出温度和浸出时间,可以极为高效地实现浸出过程。本方案中经过大量的理论推导研究和试验验证,得出硫酸浓度与浸出温度、浸出时间之间的关系,从而将其限定为硫酸浓度为1.0mol/L~2.5mol/L,相应地浸出时间在22~28min,浸出温度为50~70℃,更优选地是为硫酸浓度为2.0mol/L~2.5mol/L,相应地浸出时间在22~25min,浸出温度为60~70℃,实现对浸出过程的剂量节约、浸出高效和较低温度和较短时间的浸出效果。

[0043] 本方案中,还原剂可以为葡萄糖、蔗糖、维C、葡萄籽、硫代硫酸钠和亚硫酸钠中的一种或多种。

[0044] 在本方案的一个优选实施例中,还原剂为葡萄糖或蔗糖,其添加剂量为0.4-0.8g/g,葡萄糖首先作为潜在的还原物质,它可降解并氧化为不同的羧基化合物,这些羧基化合物可充当还原剂,最终羧基化合物氧化为二氧化碳和水。葡萄糖的降解过程可生成乳酸、或5羟甲基,最终生成甲酸或生成左旋丙酸。而蔗糖可先降解为葡萄糖和果糖,然后再继续降解为羧基化合物。以葡萄糖或蔗糖作为还原剂,其与上述浓度的硫酸及相应的浸出时间和温度的匹配,能够最大程度地使得乳酸、5羟甲基生成效率达到最高,或者羧基化合物的降解效率最高,从而最大化其还原效果。

[0045] S2向浸出液中加入添加剂以调整其pH值在10~12范围内,使浸出液中的镍、钴和锰离子共沉淀,其中,沉淀反应的温度为30~70℃,反应时间10min~90min,反应完毕后过滤得到含镍钴锰沉淀物和锂离子溶液。

[0046] 进行浸出后的沉淀工艺时,是采用镍钴锰三种有价金属的共沉淀反应,其中为了完成上述共沉淀反应,并有利于三种金属后期使用,本方案中特地将其pH值调整在11~12范围内,更优选是11,同时,将沉淀反应的温度在40~70℃,反应时间设置为30min~60min。对于废旧镍钴锰酸锂电池材料浸出后的溶液中,主要含有镍、钴、锰和锂离子,采用氢氧化钠为沉淀剂回收金属离子,镍、钴和锰由于溶度积相似,难于单独沉出。本方案中采用氢氧化钠溶液作为共沉淀剂,并经过大量研究发现,当pH值大于10.4时,近100%的镍、钴和锰金属离子可以共沉淀,且发现温度对于镍、钴离子的沉淀影响并不明显,在温度为50℃时,镍

和钴离子的去除率在99.9%以上,但是温度对锰离子的去除效率有显著的变化,其中在20℃-50℃时,去除效率随温度增加而增加,50℃以后去除率基本稳定在93%以上。其次,沉淀时间对于三种金属离子的去除率都有明显的影响,沉淀10min,镍和钴离子的去除率增速快,可达80%以上,到30min时,可稳定在100%;锰离子的去除率增速快出现在10-30min,直到45min时稳定在99%以上。因此,本方案中将pH值设置在10~12范围内,使浸出液中的镍、钴和锰离子共沉淀,其中,沉淀反应的温度为30~70℃,反应时间10min~90min,更优选的是调整其pH值在10~11范围内,相应地沉淀反应的温度优选为40~70℃,反应时间优选为30-60min,从而实现最大效率的共沉淀,而且使得沉淀后更容易分离和便于后续生产应用。

[0047] S3将所述锂离子溶液浓缩到20~45g/L,向浓缩后的锂离子溶液中加入过量的无水碳酸钠进行反应,反应温度在80~100℃范围内,反应时间为30~120min,反应过程中进行搅拌、过滤,得到沉淀物碳酸锂。更优选地,可以将锂离子溶液浓缩到25~45g/L,相应地反应温度设置在80~95℃范围内,反应时间设置在30~60min,可以使得碳酸锂的制备最为高效,生成的碳酸锂纯度最高。

[0048] 下面结合具体实施例对本发明的方案进行进一步描述。

[0049] 实施例1

[0050] 一种从废旧电池材料中分离回收有价金属并制备碳酸锂的方法,步骤如下:

[0051] (1) 将所述电池材料进行放电、拆解以及分离获得电池正极材料;

[0052] (2) 将步骤(1)获得的电池正极材料用2.5mol/L的硫酸和0.4g/g葡萄糖浸出,其中,浸出时间为30min,浸出温度为80℃,固液比为25g/L,浸出过程中进行搅拌,反应完毕后过滤,得到浸出液;

[0053] (3) 向步骤(2)得到的浸出液中加入添加剂调整浸出液的pH值为11,使浸出液中的镍、钴和锰离子沉淀,沉淀反应的温度为30℃,反应时间为90min,反应完毕后过滤,得到含镍钴锰沉淀物和锂离子溶液;

[0054] (4) 将步骤(3)得到的锂离子溶液浓缩到45g/L,向浓缩后的锂离子溶液中加入过量的无水碳酸钠进行反应,反应温度为90℃,反应时间为30min,反应过程中进行搅拌,过滤,得到沉淀物碳酸锂;

[0055] (5) 含镍钴锰沉淀物经过常规处理用作生产电池的原料。

[0056] 本实施例通过硫酸与葡萄糖浸出镍、钴、锰和锂的浸出效率分别达到98%、97%、97%和100%,浸出液中镍、钴、锰的去除率分别为99.97%、99.95%、99%,锂的回收率为95%。

[0057] 实施例2

[0058] 一种从废旧电池材料中分离回收有价金属并制备碳酸锂的方法,步骤如下:

[0059] (1) 将所述电池材料进行放电、拆解以及分离获得电池正极材料;

[0060] (2) 将步骤(1)获得的电池正极材料用2mol/L的硫酸和0.4g/g葡萄糖浸出,其中,浸出时间为30min,浸出温度为80℃,固液比为30g/L,浸出过程中进行搅拌,反应完毕后过滤,得到浸出液;

[0061] (3) 向步骤(2)得到的浸出液中加入添加剂调整浸出液的pH值为11,使浸出液中的镍、钴和锰离子沉淀,沉淀反应的温度为50℃,反应时间为45min,反应完毕后过滤,得到含镍钴锰沉淀物和锂离子溶液;

[0062] (4) 将步骤(3)得到的锂离子溶液浓缩到35g/L,向浓缩后的锂离子溶液中加入过量的无水碳酸钠进行反应,反应温度为90℃,反应时间为40min,反应过程中进行搅拌,过滤,得到沉淀物碳酸锂;

[0063] (5) 含镍钴锰沉淀物经过常规处理用作生产电池的原料。

[0064] 本实施例通过硫酸与过氧化氢浸出镍、钴、锰和锂的浸出效率分别达到95%、92%、92%和97%,浸出液中镍、钴、锰的去除率分别为99%、99%、99%,锂的回收率为95%。

[0065] 实施例3

[0066] 一种从废旧电池材料中分离回收有价金属并制备碳酸锂的方法,步骤如下:

[0067] (1) 将所述电池材料进行放电、拆解以及分离获得电池正极材料;

[0068] (2) 将步骤(1)获得的电池正极材料用1.5mol/L的硫酸和0.4g/g葡萄糖浸出,其中,浸出时间为30min,浸出温度为80℃,固液比为25g/L,浸出过程中进行搅拌,反应完毕后过滤,得到浸出液;

[0069] (3) 向步骤(2)得到的浸出液中加入添加剂调整浸出液的pH值为11,使浸出液中的镍、钴和锰离子沉淀,沉淀反应的温度为70℃,反应时间为90min,反应完毕后过滤,得到含镍钴锰沉淀物和锂离子溶液;

[0070] (4) 将步骤(3)得到的锂离子溶液浓缩到45g/L,向浓缩后的锂离子溶液中加入过量的无水碳酸钠进行反应,反应温度为90℃,反应时间为40min,反应过程中进行搅拌,过滤,得到沉淀物碳酸锂;

[0071] (5) 含镍钴锰沉淀物经过常规处理用作生产电池的原料。

[0072] 本实施例通过硫酸与过氧化氢浸出镍、钴、锰和锂的浸出效率分别达到93%、90%、90%和95%,浸出液中镍、钴、锰的去除率分别为99%、99%、91%,锂的回收率为92%。

[0073] 为了更进一步描述本方案,下面表中给出更多实施例以对本方案进行详细介绍。

[0074]

	硫酸浓度	还原剂用量	固液比	浸出时间	浸出温度	浸出率
实施例 1	2.5mol/L	0.4g/g	25g/L	30min	80	Li100% Ni98% Co97% Mn97%
实施例 2	2mol/L	0.4g/g	30g/L	30min	80	Li97% Ni95% Co92% Mn92%
实施例 3	1.5 mol/L	0.4g/g	25g/L	30	70	Li95% -Ni93% Co90% Mn90%
实施例 4	1.0mol/L	0.4g/g	25g/L	30min	80	Li93% Ni90% Co87% Mn88%
实施例 5	0.5mol/L	0.4g/g	25g/L	30min	80	Li78% Ni77% Co75% Mn74%

[0075] 以上实施例中,所列出的具体参数和数值仅是示例性的,并不代表是对本方案的限定,实际上本方案各步骤中具体参数及数值范围并不局限于此,各参数及其数值凡是在本发明所概况的范围内的均是可行的。

[0076] 本领域的技术人员容易理解,以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

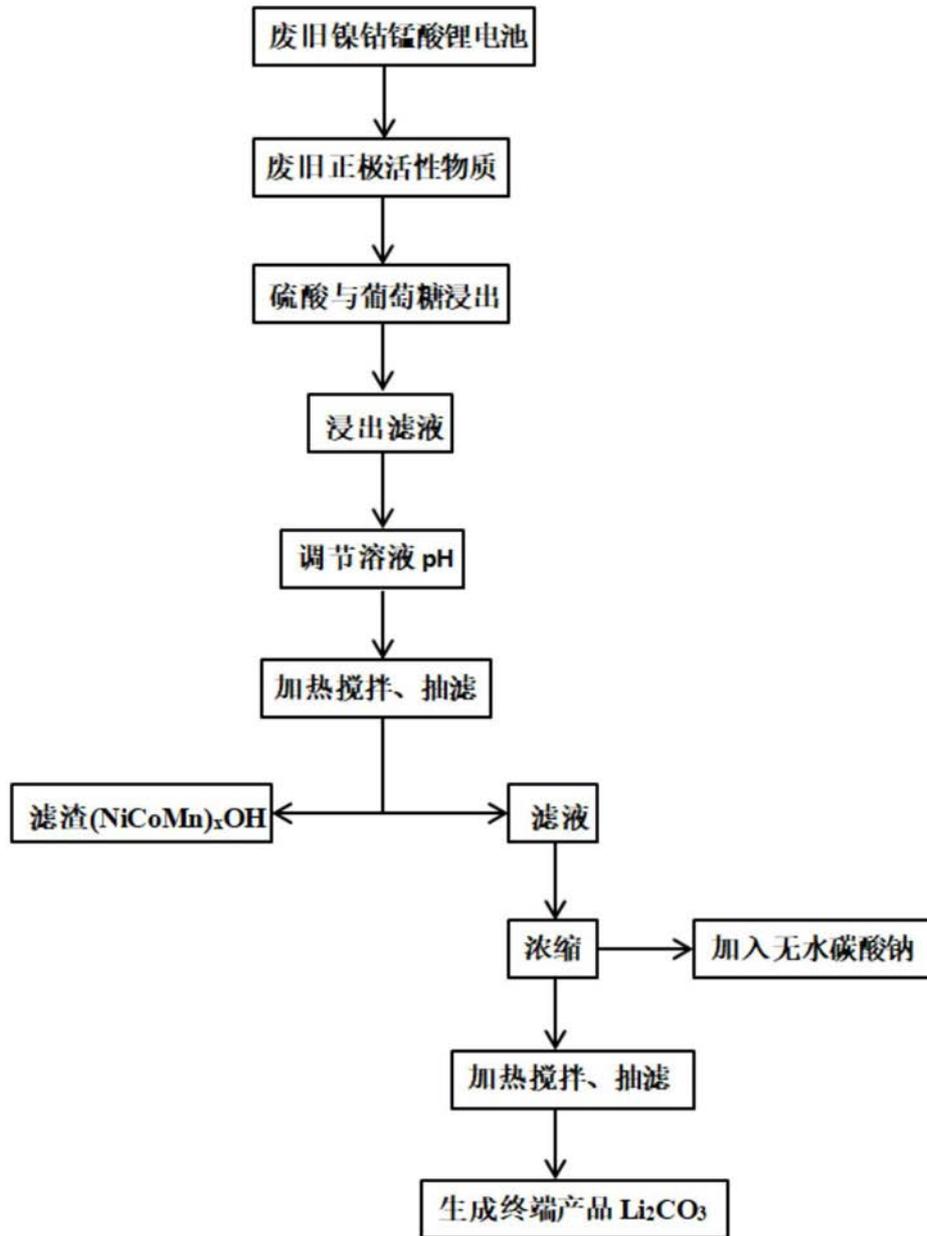


图1

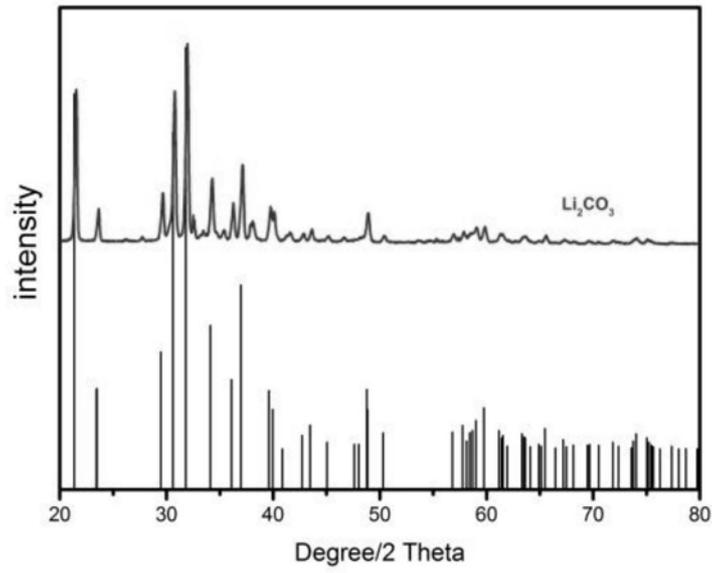


图2