



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103667723 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 26

(21) 申请号 201310736635. 3

(22) 申请日 2013. 12. 29

(71) 申请人 四川师范大学

地址 610068 四川省成都市锦江区静安路 5  
号

(72) 发明人 龙炳清 林春 李贵

(51) Int. Cl.

*G22B 7/00* (2006. 01)

*G22B 23/00* (2006. 01)

*G22B 15/00* (2006. 01)

*G22B 26/12* (2006. 01)

*G22B 21/00* (2006. 01)

*G22B 47/00* (2006. 01)

*G22B 3/06* (2006. 01)

权利要求书1页 说明书2页

(54) 发明名称

钴酸锂废电池正极材料的浸出方法

(57) 摘要

本发明介绍的钴酸锂废电池正极材料的浸出方法是将 从钴酸锂废电池中分离出的正极材料和磨细的软锰矿放入耐压和耐硝酸腐蚀的容器中，并将硝酸泵入该容器，然后密封容器，进行钴酸锂废电池正极材料的浸出。

1. 一种钴酸锂废电池正极材料的浸出方法,其特征是将从钴酸锂废电池中分离出的正极材料和磨细的软锰矿放入耐压和耐硝酸腐蚀的容器中,并将硝酸泵入该容器,然后密封容器,进行钴酸锂废电池正极材料的浸出,浸出结束后 进行液固分离,得到所需浸出溶液,浸出温度为  $40^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ ,浸出的硝酸初始浓度为  $1\text{mol/L} \sim 6\text{mol/L}$ , 浸出时间为  $1\text{h} \sim 3\text{h}$ ,浸出过程进行搅拌,搅拌速度  $30 \text{ r/min} \sim 100\text{r/min}$ ,硝酸加入量为加入反应容器的正极材料和软锰矿中全部金属浸出的硝酸理论消耗量的  $101 \sim 130\%$ ,所用软锰矿的  $\text{MnO}_2$  含量  $\geq 40\%$ ,粒径  $\leq 180$  目,软锰矿的加入量以  $\text{MnO}_2$  计为氧化正极材料中全部金属态金属所需理论量的  $100\% \sim 110\%$ 。

## 钴酸锂电池正极材料的浸出方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及钴酸锂电池正极材料的一种浸出方法。

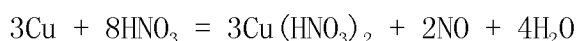
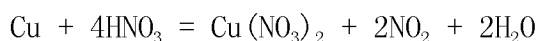
### 背景技术

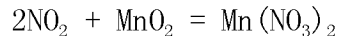
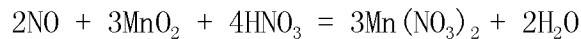
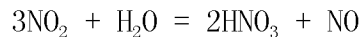
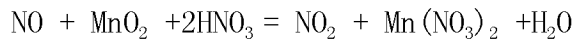
[0002] 钴酸锂电池是一类广泛使用的电池,该电池使用报废后将产生大量废电池。由于这类电池含有大量重金属,若弃入环境,将对环境产生很大的直接和潜在危害。钴酸锂电池正极材料主要含钴、锂、铜和铝,其中钴、锂和铜三者的总含量大于60%,很具回收价值。目前从钴酸锂电池正极材料中回收钴、锂和铜的工艺主要有火法工艺和湿法工艺。火法工艺得到的产品为合金材料,很难获得较纯的钴、锂和铜。湿法工艺比较容易得到较纯的钴、锂和铜。浸出是湿法工艺中必不可少的一个过程。目前钴酸锂电池正极材料的浸出方法主要有盐酸浸出法、硫酸浸出法、硝酸浸出法和混酸(硫酸加硝酸)浸出法。盐酸浸出法,设备腐蚀大,酸雾产生量大而污染环境。硫酸浸出法消耗较昂贵的氧化剂(如双氧水等)。硝酸浸出法的硝酸消耗量大,而且会产生大量氮氧化物,污染环境。所有的湿法工艺都存在如何经济有效地消除此类原料中有机聚合物对金属和金属氧化物的包裹作用,提高金属浸出率的问题。虽然硝酸加工业纯氧浸出法和混酸加工业纯氧浸出法较好地解决了上述问题,但浸出设备较复杂,而且废电池浸出所需工业纯氧量不大,废电池处理企业就地生产工业纯氧自用不经济,工业纯氧的储存、运输和使用比较麻烦。开发设备腐蚀小、浸出率高、成本低、使用方便、基本无环境污染的钴酸锂电池正极材料的浸出方法具有较大实用价值。

### 发明内容

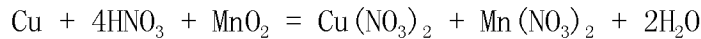
[0003] 针对目前钴酸锂电池正极材料浸出的问题,本发明的目的是寻找一种硝酸消耗量低,基本无氮氧化物污染的钴酸锂电池正极材料的浸出方法,其特征在于将从钴酸锂电池中分离出的正极材料(包括通过人工或机械分离出的初级正极材料、初级正极材料经破碎和球磨或棒磨得到的正极粉体材料、初级正极材料或正极粉体材料经焙烧等预处理得到的较纯净的正极材料)和磨细的软锰矿放入耐压和耐硝酸腐蚀的容器中,并将硝酸泵入该容器,然后密封容器,进行钴酸锂电池正极材料的浸出,浸出结束后进行液固分离,得到所需浸出溶液。浸出温度为40℃~80℃,浸出的硝酸初始浓度为1mol/L~6mol/L,浸出时间为1h~3h,浸出过程进行搅拌,搅拌速度30 r/min~100r/min。硝酸加入量为加入反应容器的正极材料和软锰矿中全部金属浸出的硝酸理论消耗量的101~130%。所用软锰矿的MnO<sub>2</sub>含量≥40%,粒径≤180目。软锰矿的加入量以MnO<sub>2</sub>计为氧化正极材料中全部金属态金属所需理论量的100%~110%。

[0004] 本发明的目的是这样实现的:在密闭和软锰矿存在的条件下,硝酸浸出了钴酸锂电池正极材料(材料中的钴和锂以钴酸锂形式存在,铜和铝主要呈金属形态)时,金属铜生成硝酸铜的过程发生如下化学反应:

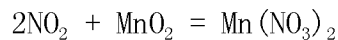
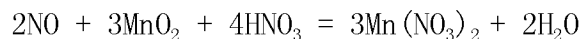
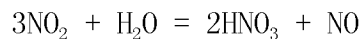




总反应为：



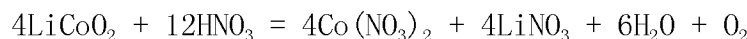
在密闭和软锰矿存在的条件下，硝酸浸出了钴酸锂废电池正极材料时，金属铝生成硝酸铝的过程发生如下化学反应：



总反应为：



硝酸浸出钴酸锂废电池正极材料时，钴酸锂发生如下化学反应：



产生的  $\text{O}_2$  与前述反应产生的  $\text{NO}$  反应生成  $\text{NO}_2$ ，最终生成硝酸。

[0005] 利用  $\text{NO}_2$  对有机聚合物的强烈腐蚀作用，消除钴酸锂废电池正极材料中有机聚合物对金属和金属氧化物的包裹作用，使其能与硝酸充分反应，提高了金属浸出率。

[0006] 经过上述一系列反应，最终使钴酸锂废电池正极材料和软锰矿同时浸出，省去了软锰矿浸出需要还原焙烧（还原率约为 85%，未还原的  $\text{MnO}_2$  在硝酸中不能浸出）等预处理过程，提高了金属浸出率和硝酸的利用率，基本避免了氮氧化物污染物的产生，实现了工艺的清洁化。浸出过程产生的  $\text{NO}$  和  $\text{NO}_2$  基本在浆料中再生成硝酸，少量溢出的  $\text{NO}$  和  $\text{NO}_2$  通过搅拌返回浆料中再生成硝酸，整个浸出过程在微正压下进行，易于工程应用。

[0007] 具体实施方法

实施例 1：将 100g 钴酸锂废电池正极材料（含钴 53.6%，锂 5.3%、铜 8.2%、铝 3.4%）和磨细的软锰矿（粒径 200 目， $\text{MnO}_2$  含量 55%，加入量为理论量的 105%）加入容积为 2L 的不锈钢压力反应釜中，加入 5.0mol/L 的硝酸 1800ml，在 40～50℃ 下搅拌（搅拌速度 80r/min）浸出 2.5 小时，浸出结束后进行液固分离，得到 1750ml 浸出溶液（不含浸出渣洗涤水）。反应尾气约 200ml，氮氧化物浓度为 6.3mg/m<sup>3</sup>。钴、锂、铜、铝和锰的浸出率分别为 98.5%、98.9%、98.1%、98.2% 和 98.3%（按进入浸出溶液和浸出渣洗涤液中的钴、锂、铜、铝和锰计算）。

[0008] 实施例 2：将 400g 钴酸锂废电池正极材料（含钴 53.6%，锂 5.3%、铜 8.2%、铝 3.4%）和磨细的软锰矿（粒径 180 目， $\text{MnO}_2$  含量 45%，加入量为理论量的 103%）加入容积为 10L 的不锈钢压力反应釜中，加入 3.5mol/L 的硝酸 9.0L，在 50～60℃ 下搅拌（搅拌速度 70r/min）浸出 3 小时，浸出结束后进行液固分离，得到 8.7L 浸出溶液（不含浸出渣洗涤水），反应尾气约 1.3L，氮氧化物浓度为 4.7 mg/m<sup>3</sup>。钴、锂、铜、铝和锰的浸出率分别为 98.7%、98.8%、98.3%、98.4% 和 98.9%（按进入浸出溶液和浸出渣洗涤液中的钴、锂、铜、铝和锰计算）。