



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105206889 B

(45)授权公告日 2018.10.26

(21)申请号 201510453670.3

(22)申请日 2015.07.29

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105206889 A

(43)申请公布日 2015.12.30

(73)专利权人 浙江三晟化工有限公司
地址 324100 浙江省衢州市江山市江山经
济开发区江东区八四路10号

(72)发明人 刘嘉因

(74)专利代理机构 北京华仁联合知识产权代理
有限公司 11588

代理人 苏雪雪

(51)Int.Cl.

H01M 10/54(2006.01)

G22B 7/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 104480317 A,2015.04.01,
JP 特开2014-156649 A,2014.08.28,
CN 102088124 A,2011.06.08,

审查员 苗舒越

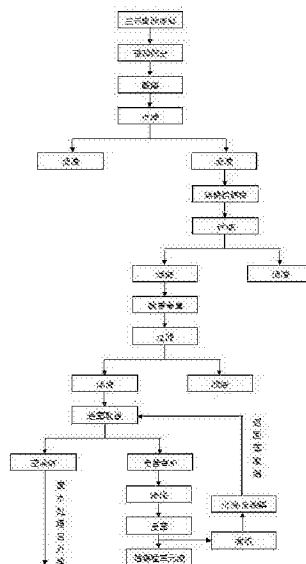
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种废旧镍钴锰酸锂三元电池正极材料的
处理方法

(57)摘要

本发明涉及一种废旧镍钴锰酸锂三元电池
正极材料的处理方法,属于废旧电池处理领域。
其包括以下几个步骤:(1)预处理,(2)化学溶解,
(3)化学除杂,(4)萃取深度除杂和钴镍锰的富
集。本发明提供的一种废旧镍钴锰酸锂三元电
池正极材料的处理方法,能够实现废旧镍钴锰
酸锂三元电池正极材料中镍钴锰的全利用和定
向循环,镍钴锰的综合回收率高,处理成本低。



1. 一种废旧镍钴锰酸锂三元电池正极材料的处理方法,其特征在于,包括以下几个步骤:

(1) 预处理,将废旧镍钴锰酸锂三元电池正极材料经过破碎后过50-100目筛,取筛下物;

(2) 溶解,将筛下物按照固液比1:3-6加入0.5-5mol/L的酸溶液,按照钴镍锰总摩尔数的0.5-3倍加入还原剂,在30-99℃搅拌反应1-10小时,搅拌转速为10-500r/min,然后进行固液分离,得到第一滤液和第一滤渣;

(3) 除杂,将第一滤液用碱液回调pH4-6,同时按照第一滤液中二价铁总摩尔数的1-4倍加入氧化剂,同时按照钙镁摩尔数的2.5-5倍加入氟化物,在70-99℃反应1-5小时,然后进行固液分离,得到第二滤液和第二滤渣,将第二滤液加入酸溶液调节pH为1.0-3.0,然后按照第二滤液中铜、锌、镉、铅重金属总摩尔数的1.1-2.0倍加入硫化物,在30-70℃反应时间0.5-5小时,反应结束后过滤得到第三滤液和第三滤渣,第一滤渣和第三滤渣返回步骤(2)继续溶解;

(4) 深度除杂和钴镍锰的富集,将有机磷酸萃取剂用碱溶液皂化,然后将第三滤液通过6-9级萃取,10-20级洗涤,5-8级反萃,1-2级水洗或反铁铝,反萃后得到的有机相再返回循环使用,得到的反萃液为高纯钴镍锰盐溶液,有机磷酸萃取剂为P204、P507和Cyancx272中的至少一种,碱溶液为氢氧化钾、氢氧化钠、氨水中的至少一种,皂化率为50-75%,萃取剂、第三滤液、洗涤液、反萃液的体积流量比为1:0.2-0.5:0.1-0.2:0.1-0.25,洗涤液为0.25-1.5mol/L的酸溶液,反萃液为1.5-3mol/L的酸溶液。

2. 根据权利要求1所述的一种废旧镍钴锰酸锂三元电池正极材料的处理方法,其特征在于,所述步骤(2)中酸溶液为硫酸、盐酸、硝酸、高氯酸、草酸中的至少一种,还原剂为亚硫酸及其盐、双氧水、亚铁盐、铁粉、镍粉、钴粉、锰粉中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的一种废旧镍钴锰酸锂三元电池正极材料的处理方法,其特征在于,所述步骤(3)中碱液为氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化钡、氢氧化镁、氨水中的至少一种,氧化剂为氯酸盐、高锰酸盐、双氧水、氧气中的至少一种,氟化物为氟化钠、氟化钾、氟化铵、氟化氢中的至少一种,酸溶液为硫酸、盐酸、硝酸、高氯酸、草酸中的至少一种,硫化物为硫化氢、硫化钠、硫化钾、硫化铵、硫化锰中的至少一种。

4. 根据权利要求1所述的一种废旧镍钴锰酸锂三元电池正极材料的处理方法,其特征在于,所述有机磷酸萃取剂中加入体积分数为60-80%的磺化煤油溶剂。

一种废旧镍钴锰酸锂三元电池正极材料的处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种废旧镍钴锰酸锂三元电池正极材料的处理方法,属于废旧电池处理领域。

背景技术

[0002] 随着三元电池材料的快速发展,每年的需求量达到几万吨,三元(或掺杂锰酸锂)材料的动力锂电池路线将是纯电动汽车未来5年的发展重心,中国目前基本采用磷酸铁锂路线,但由于磷酸铁锂受能量密度限制,难以达到150wh/kg,未来锂电池技术路线中,只有三元或硅基技术路线有望满足目标,但是硅基锂电池离产业化还很遥远,三元材料是趋势,未来3-5年,高端的、三元体系的动力锂电池,将会呈现供不应求的局面,现在以特斯拉汽车为代表的电动汽车,在采用三元材料的技术已逐步趋于成熟。国内的锂电池和电动汽车企业可通过对磷酸铁锂材料的掌握,在2-3年内形成成熟的电池技术,提高技术水平,然后再过渡到三元材料的锂电池产业化发展的道路。

[0003] 而同时,三元电池废料的处理回收也逐渐得到大家的关注,三元电池废料的产生主要有四个方面:前驱体生产过程中产生的废料、三元材料烧结过程中产生的废料、三元电池生产中产生的废料、三元电池报废产生的废料。由于三元电池废料中含有钴镍等金属,且含量较高,所以其回收具有较高的经济价值,同时还具有较高的社会效益。

[0004] 目前废旧三元正极材料的处理主流方式为将镍钴锰三元素进行萃取分离或者化学沉淀法得到钴盐、镍盐和锰盐,然后再进行深加工,如专利号为201110243034.X的专利,提出了碳酸盐沉淀分离镍锂和锰钴、草酸盐沉淀分离镍、磷酸盐沉淀分离锂、硫化物沉淀分离钴的方式,虽然实现了镍钴锰锂的全回收,但是回收率低,工艺繁琐,得到的产物不纯。

发明内容

[0005] 为了解决现有技术存在的上述问题,本发明提供了一种废旧镍钴锰酸锂三元电池正极材料的处理方法,能够实现废旧镍钴锰酸锂三元电池正极材料中镍钴锰的全利用和定向循环,镍钴锰的综合回收率高,处理成本低。

[0006] 本发明所采用的技术方案为:

[0007] 一种废旧镍钴锰酸锂三元电池正极材料的处理方法,包括以下几个步骤:

[0008] (1) 预处理,将废旧镍钴锰酸锂三元电池正极材料经过破碎后过50-100目筛,取筛下物;

[0009] (2) 溶解,将筛下物按照固液比1:3-6加入0.5-5mol/L的酸溶液,按照钴镍锰总摩尔数的0.5-3倍加入还原剂,在30-99℃搅拌反应1-10小时,搅拌转速为10-500r/min,然后进行固液分离,得到第一滤液和第一滤渣;

[0010] (3) 除杂,将第一滤液用碱液回调pH4-6,同时按照第一滤液中二价铁总摩尔数的1-4倍加入氧化剂,同时按照钙镁摩尔数的2.5-5倍加入氟化物,在70-99摄氏度反应1-5小时,然后进行固液分离,得到第二滤液和第二滤渣,将第二滤液加入酸溶液调节pH为1.0-

3.0, 然后按照第二滤液中铜、锌、镉、铅重金属总摩尔数的1.1-2.0倍加入硫化物, 在30-70℃反应时间0.5-5小时, 反应结束后过滤得到第三滤液和第三滤渣;

[0011] (4)深度除杂和钴镍锰的富集, 将有机磷酸萃取剂用碱溶液皂化, 然后将第三滤液通过6-9级萃取, 10-20级洗涤, 5-8级反萃, 1-2级水洗或反铁铝, 反萃后得到的有机相再返回循环使用, 得到的反萃液为高纯镍钴锰盐溶液。

[0012] 步骤(2)中酸溶液为硫酸、盐酸、硝酸、高氯酸、草酸中的至少一种, 还原剂为亚硫酸及其盐、双氧水、亚铁盐、铁粉、镍粉、钴粉、锰粉中的至少一种。

[0013] 步骤(3)中碱液为氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化钡、氢氧化镁、氨水中的至少一种, 氧化剂为氯酸盐、高锰酸盐、双氧水、氧气中的至少一种, 氟化物为氟化钠、氟化钾、氟化铵、氟化氢中的至少一种, 酸溶液为硫酸、盐酸、硝酸、高氯酸、草酸中的至少一种, 硫化物为硫化氢、硫化钠、硫化钾、硫化铵、硫化锰中的至少一种。

[0014] 步骤(4)中有机磷酸萃取剂为P204、P507和Cyancx272中的至少一种, 碱溶液为氢氧化钾、氢氧化钠、氨水中的至少一种, 皂化率为50-75%, 萃取剂、第三滤液、洗涤液、反萃液的体积流量比为1:0.2-0.5:0.1-0.2:0.1-0.25, 洗涤液为0.25-1.5mol/L的酸溶液, 反萃液为1.5-3mol/L的酸溶液。

[0015] 有机磷酸萃取剂中加入体积分数为60-80%的磺化煤油溶剂。

[0016] 第一滤渣和第三滤渣返回步骤(2)继续溶解。

[0017] 本发明的有益效果为:

[0018] (1)采用化学除杂和萃取除杂相结合的方法来处理废旧镍钴锰酸锂三元电池正极材料, 即可将杂质深度除掉, 又可富集镍钴锰三元液, 工艺简单, 得到的钴镍锰三元液可直接用于生产镍钴锰酸锂正极材料前驱体。

[0019] (2)将废旧镍钴锰酸锂三元电池正极材料直接制备成高纯度钴镍锰三元液, 可实现废旧镍钴锰酸锂三元电池正极材料的定向循环, 同时避免了镍钴锰分离, 成本大大降低, 镍钴锰的回收率提高, 得到的三元液纯度也大大提高。

附图说明

[0020] 附图是本发明申请所述方法的工艺流程框图。

具体实施方式

[0021] 以下结合附图和具体的实例, 对本发明申请所述的一种废旧镍钴锰酸锂三元电池正极材料的处理方法进行描述和说明, 目的是为了公众更好的理解本发明的技术内容, 而不是对所述技术内容的限制, 在相同或近似的原理下, 对所述工艺步骤进行的改进, 包括反应条件、所用试剂改进和替换, 达到相同的目的, 则都在本发明申请所要求保护的技术方案之内。

[0022] 实施例一

[0023] 一种废旧镍钴锰酸锂三元电池正极材料的处理方法, 包括以下几个步骤:

[0024] (1)预处理, 将废旧镍钴锰酸锂三元电池正极材料经过破碎后过80目筛, 取筛下物;

[0025] (2)溶解, 将筛下物按照固液比1:4加入2mol/L的酸溶液, 按照钴镍锰总摩尔数的1

倍加入还原剂,在80℃搅拌反应5小时,搅拌转速为200r/min,然后进行固液分离,得到第一滤液和第一滤渣;

[0026] (3)除杂,将第一滤液用碱液回调pH4.5,同时按照第一滤液中二价铁总摩尔数的2倍加入氧化剂,同时按照钙镁摩尔数的4倍加入氟化物,在89摄氏度反应3小时,然后进行固液分离,得到第二滤液和第二滤渣,将第二滤液加入酸溶液调节pH为2,然后按照第二滤液中铜、锌、镉、铅重金属总摩尔数的1.3倍加入硫化物,在50℃反应时间2小时,反应结束后过滤得到第三滤液和第三滤渣;

[0027] (4)深度除杂和钴镍锰的富集,将有机磷酸萃取剂用碱溶液皂化,然后将第三滤液通过7级萃取,12级洗涤,7级反萃,1级水洗,反萃后得到的有机相再返回循环使用,得到的反萃液为高纯钴镍锰盐溶液。

[0028] 步骤(2)中酸溶液为硫酸,还原剂为亚硫酸钠。

[0029] 步骤(3)中碱液为氢氧化钾,氧化剂为双氧水,氟化物为氟化钠,酸溶液为硫酸,硫化物为硫化钠。

[0030] 步骤(4)中有机磷酸萃取剂为P507,碱溶液为氢氧化钠,皂化率为70%,萃取剂、第三滤液、洗涤液、反萃液的体积流量比为1:0.35:0.15:0.15,洗涤液为1.2mol/L的酸溶液,反萃液为2.2mol/L的酸溶液。

[0031] 有机磷酸萃取剂中加入体积分数为75%的磺化煤油溶剂。

[0032] 第一滤渣和第三滤渣返回步骤(2)继续溶解。

[0033] 最终得到的钴镍锰三元液组分如下:

[0034]

| | | | | | |
|----|----------|---------|---------|---------|---------|
| 组分 | CotNi+Mn | Fe | Al | Cr | Ca |
| 含量 | 112g/l | 0.8mg/L | 1.5mg/L | 0.3mg/L | 1.2mg/L |
| 组分 | Mg | Zn | Cu | Cd | Pb |
| 含量 | 1.5mg/L | 0.8mg/L | 0.5mg/L | 0.5mg/L | 1.2mg/L |

[0035] 本方法得到的钴镍锰三元液纯度满足镍钴锰酸锂正极材料的制备要求,钴镍锰的综合收率率可达98.5%。

[0036] 实施例二

[0037] 一种废旧镍钴锰酸锂三元电池正极材料的处理方法,包括以下几个步骤:

[0038] (1)预处理,将废旧镍钴锰酸锂三元电池正极材料经过破碎后过60目筛,取筛下物;

[0039] (2)溶解,将筛下物按照固液比1:5加入3mol/L的酸溶液,按照钴镍锰总摩尔数的2倍加入还原剂,在90℃搅拌反应5小时,搅拌转速为100r/min,然后进行固液分离,得到第一滤液和第一滤渣;

[0040] (3)除杂,将第一滤液用碱液回调pH5,同时按照第一滤液中二价铁总摩尔数的1.5倍加入氧化剂,同时按照钙镁摩尔数的3倍加入氟化物,在90摄氏度反应2小时,然后进行固液分离,得到第二滤液和第二滤渣,将第二滤液加入酸溶液调节pH为2,然后按照第二滤液

中铜、锌、镉、铅重金属总摩尔数的1.3倍加入硫化物,在55℃反应时间1小时,反应结束后过滤得到第三滤液和第三滤渣;

[0041] (4)深度除杂和钴镍锰的富集,将有机磷酸萃取剂用碱溶液皂化,然后将第三滤液通过8级萃取,18级洗涤,8级反萃,2级反铁铝,反萃后得到的有机相再返回循环使用,得到的反萃液为高纯镍钴锰盐溶液。

[0042] 步骤(2)中酸溶液为盐酸,还原剂为镍粉。

[0043] 步骤(3)中碱液为氨水,氧化剂为氯酸钠,氟化物为氟化钠,酸溶液为硫酸,硫化物为硫化氢。

[0044] 步骤(4)中有机磷酸萃取剂为Cyancx272,碱溶液为氨水,皂化率为70%,萃取剂、第三滤液、洗涤液、反萃液的体积流量比为1:0.4:0.2:0.2,洗涤液为0.5mol/L的酸溶液,反萃液为2.7mol/L的酸溶液。

[0045] 有机磷酸萃取剂中加入体积分数为70%的磺化煤油溶剂。

[0046] 第一滤渣和第三滤渣返回步骤(2)继续溶解。

[0047] 最终得到的钴镍锰三元液组分如下:

[0048]

| | | | | | |
|----|----------|---------|---------|---------|---------|
| 组分 | Co+Ni+Mn | Fe | Al | Cr | Ca |
| 含量 | 115g/l | 0.9mg/L | 1.2mg/L | 0.9mg/L | 1.2mg/L |
| 组分 | Mg | Zn | Cu | Cd | Pb |
| 含量 | 1.5mg/L | 0.9mg/L | 0.8mg/L | 0.5mg/L | 1.3mg/L |

[0049] 本方法得到的钴镍锰三元液纯度满足镍钴锰酸锂正极材料的制备要求,钴镍锰的综合收率率可达98.2%。

[0050] 实施例三

[0051] 一种废旧镍钴锰酸锂三元电池正极材料的处理方法,包括以下几个步骤:

[0052] (1)预处理,将废旧镍钴锰酸锂三元电池正极材料经过破碎后过60目筛,取筛下物;

[0053] (2)溶解,将筛下物按照固液比1:6加入3mol/L的酸溶液,按照钴镍锰总摩尔数的2倍加入还原剂,在90℃搅拌反应5小时,搅拌转速为200r/min,然后进行固液分离,得到第一滤液和第一滤渣;

[0054] (3)除杂,将第一滤液用碱液回调pH5,同时按照第一滤液中二价铁总摩尔数的1.25倍加入氧化剂,同时按照钙镁摩尔数的2.7倍加入氟化物,在90摄氏度反应2小时,然后进行固液分离,得到第二滤液和第二滤渣,将第二滤液加入酸溶液调节pH为2,然后按照第二滤液中铜、锌、镉、铅重金属总摩尔数的1.15倍加入硫化物,在55℃反应时间1小时,反应结束后过滤得到第三滤液和第三滤渣;

[0055] (4)深度除杂和钴镍锰的富集,将有机磷酸萃取剂用碱溶液皂化,然后将第三滤液通过8级萃取,16级洗涤,7级反萃,1级反铁铝,反萃后得到的有机相再返回循环使用,得到的反萃液为高纯镍钴锰盐溶液。

[0056] 步骤(2)中酸溶液为盐酸,还原剂为锰粉。

[0057] 步骤(3)中碱液为氨水,氧化剂为氯酸钠,氟化物为氟化铵,酸溶液为硫酸,硫化物为硫化铵。

[0058] 步骤(4)中有机磷酸萃取剂为Cyancx272,碱溶液为氨水,皂化率为73%,萃取剂、第三滤液、洗涤液、反萃液的体积流量比为1:0.4:0.2:0.15,洗涤液为0.7mol/L的酸溶液,反萃液为2.5mol/L的酸溶液。

[0059] 有机磷酸萃取剂中加入体积分数为70%的磺化煤油溶剂。

[0060] 第一滤渣和第三滤渣返回步骤(2)继续溶解。

[0061] 最终得到的钴镍锰三元液组分如下:

[0062]

| | | | | | |
|----|----------|---------|---------|---------|---------|
| 组分 | Co+Ni+Mn | Fe | Al | Cr | Ca |
| 含量 | 110g/l | 0.9mg/L | 1.5mg/L | 0.9mg/L | 1.2mg/L |
| 组分 | Mg | Zn | Cu | Cd | Pb |
| 含量 | 2.1mg/L | 0.9mg/L | 0.9mg/L | 1.5mg/L | 1.3mg/L |

[0063] 本方法得到的钴镍锰三元液纯度满足镍钴锰酸锂正极材料的制备要求,钴镍锰的综合收率率可达99.1%。

[0064] 本发明不局限于上述最佳实施方式,任何人在本发明的启示下都可得出其他各种形式的产品,但不论在其形状或结构上作任何变化,凡是具有与本申请相同或相近似的技术方案,均落在本发明的保护范围之内。

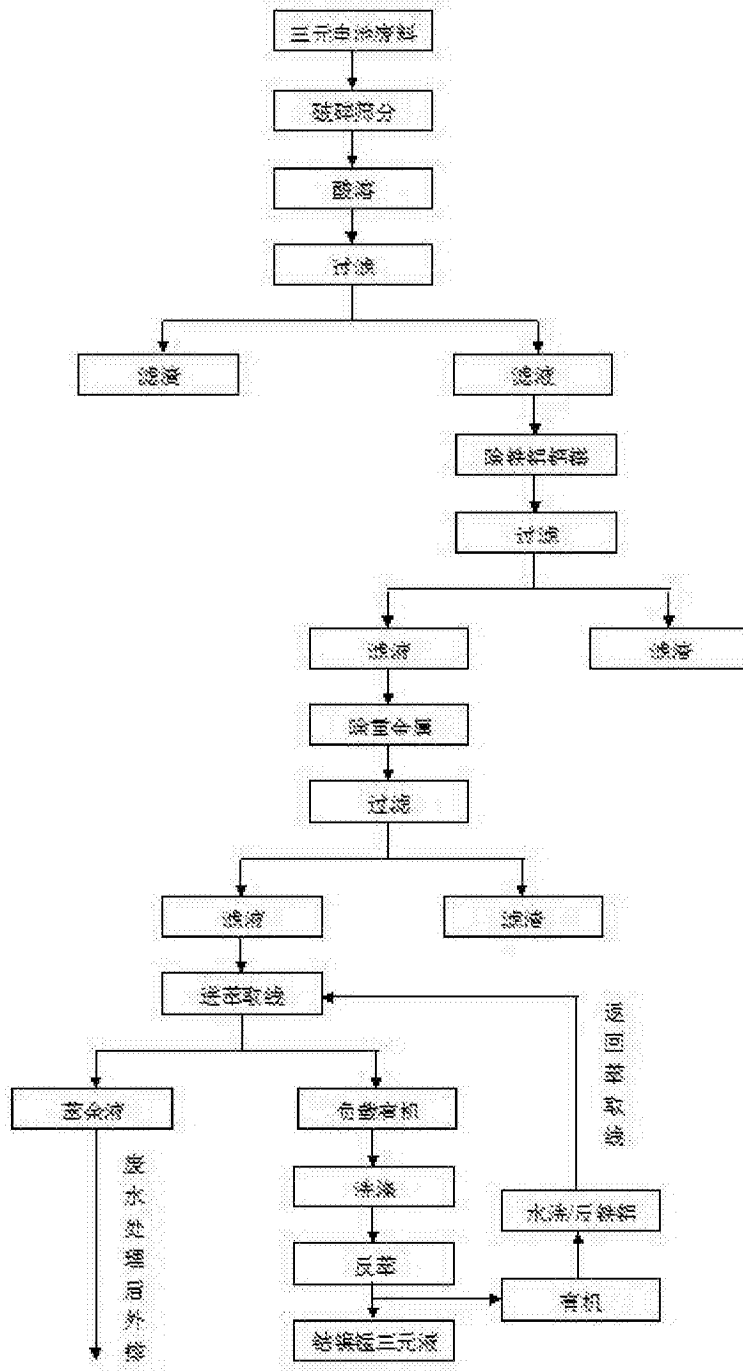


图1