



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114277252 A

(43) 申请公布日 2022.04.05

(21) 申请号 202111617702.0

H01M 10/54 (2006.01)

(22) 申请日 2021.12.27

(71) 申请人 南昌航空大学

地址 330063 江西省南昌市丰和南大道696号

(72) 发明人 石慧 张健之 罗旭彪 胡星宇

刘俊杰 戴振茜 杨利明 邵鹏辉

(74) 专利代理机构 哈尔滨市松花江专利商标事务所 23109

代理人 李红媛

(51) Int. Cl.

G22B 7/00 (2006.01)

G22B 26/12 (2006.01)

G22B 23/00 (2006.01)

G22B 47/00 (2006.01)

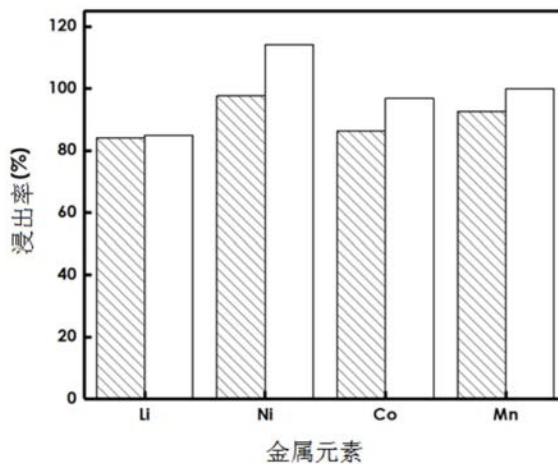
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

一种乙酸/抗坏血酸协同浸出废旧锂离子电池的方法

(57) 摘要

一种乙酸/抗坏血酸协同浸出废旧锂离子电池的方法,涉及一种浸出废旧锂离子电池的方法。本发明是要解决目前废旧锂离子电池的湿法冶金浸出时采用无机酸产生大量的有毒物质的技术问题。本发明采用乙酸/抗坏血酸协同浸出体系,提出了一种清洁湿法冶金工艺,可从废旧锂离子电池阴极材料中一次性回收关键金属。本发明首次将抗坏血酸作为还原剂引入到乙酸浸出中构成协同浸出体系对废旧锂电池阴极材料进行浸出,对废旧锂离子电池阴极材料中的有价金属实现了完全浸出,达到了与传统湿法冶金工艺中所使用的无机酸相同的浸出效果,而且安全环保,同时较其他有机酸有明显的价格优势,具有广阔的应用前景。



1. 一种乙酸/抗坏血酸协同浸出废旧锂离子电池的方法,其特征在于乙酸/抗坏血酸协同浸出废旧锂离子电池的方法是按以下步骤进行的:

将废旧锂离子电池阴极材料加入到浸出液中进行搅拌,反应的温度为 $40^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$,反应的时间为 $10\text{min}\sim 120\text{min}$,废旧锂离子电池阴极材料的质量与浸出液的体积比为 $(10\text{g}\sim 40\text{g}):1\text{L}$;

所述的浸出液为乙酸和抗坏血酸的混合水溶液,其中乙酸的浓度为 $1.2\text{mol/L}\sim 4.8\text{mol/L}$,抗坏血酸的浓度为 $0.2\text{mol/L}\sim 0.8\text{mol/L}$ 。

2. 根据权利要求1所述的一种乙酸/抗坏血酸协同浸出废旧锂离子电池的方法,其特征在于所述的反应的温度为 80°C 。

3. 根据权利要求1所述的一种乙酸/抗坏血酸协同浸出废旧锂离子电池的方法,其特征在于所述的反应的时间为 60min 。

4. 根据权利要求1所述的一种乙酸/抗坏血酸协同浸出废旧锂离子电池的方法,其特征在于所述的废旧锂离子电池阴极材料的质量与浸出液的体积比为 $30\text{g}:1\text{L}$ 。

5. 根据权利要求1所述的一种乙酸/抗坏血酸协同浸出废旧锂离子电池的方法,其特征在于所述的浸出液为乙酸和抗坏血酸的混合水溶液,其中乙酸的浓度为 4.8mol/L ,抗坏血酸的浓度为 0.2mol/L 。

6. 根据权利要求1所述的一种乙酸/抗坏血酸协同浸出废旧锂离子电池的方法,其特征在于所述的浸出液的制备方法为:将 6mol/L 的乙酸水溶液和 1mol/L 的抗坏血酸水溶液均匀混合,乙酸水溶液和抗坏血酸水溶液的体积比为 $(0.25\sim 4):1$ 。

一种乙酸/抗坏血酸协同浸出废旧锂离子电池的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种浸出废旧锂离子电池的方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池具有功率密度高、工作温度范围宽、循环寿命长等优点,已广泛应用于航空航天、电动汽车和电子消费产品等电子系统领域;锂电池的需求正处于由小型消费电池市场向电动汽车和储能动力电池市场转变的发展阶段;预计到2025年,全球锂电池市场需求将达到6942.65亿美元,出货量将达到439.32GWh,巨大的需求导致锂离子电池的产量呈指数级增长,这也将产生大量的废旧锂离子电池。2020年,中国消费电子产品中的废旧锂离子电池数量达到约55亿个。如果处理不当,有毒易燃的含氟有机电解质和镍、钴、铜等重金属将从这些废旧锂电池中渗出。根据报告,4000吨废旧锂电池中含有1100多吨重金属和200吨有毒电解质。如果将废旧锂电池填埋处理,可能会导致有毒重金属渗入地下水,造成严重的环境污染。同样,如果这些废旧锂电池作为一般固体废物燃烧,将产生大量有毒气体,从而污染大气。作为回应,无害化处理废旧锂电池是非常必要的;除此之外,这些废弃的锂离子电池也是潜在的“城市矿山”,可以提供很高的经济价值。它们含有大量有价值的金属,其中有些甚至比天然矿石中的金属品位更高,通过翻新和回收,可以提供大量优质的二次资源。

[0003] 湿法冶金凭借其具有回收率高、功耗低、设备运行成本低、工艺流程简单等优点已成为工业中废旧锂离子电池的主要处理技术和实验室中的主要研究方向。其中在整个处理流程中,浸出主要是针对预处理获得的废旧锂电池阴极材料,通过酸浸使正极材料中有价金属转移到溶液中,为后续分离提供基础。以往的酸浸过程通常是用苛性无机酸(如盐酸、硫酸和硝酸)和还原剂(如 H_2O_2)作为浸出剂进行的;然而,使用无机酸会产生大量的 SO_3 、 Cl_2 和 NO_x ,对人类健康和环境构成威胁。与无机酸相比,有机酸具有很高的安全性和良好的生物降解性,同时,在无机酸浸过程中也发现一些有机还原剂,它们不仅避免了添加一些杂质离子,而且还降低了对人类和环境的危害风险,寻找一种环保型的浸出系统仍然是一个需要解决的关键研究问题。

发明内容

[0004] 本发明是要解决目前废旧锂离子电池的湿法冶金浸出时采用无机酸产生大量的有毒物质的技术问题,而提供一种乙酸/抗坏血酸协同浸出废旧锂离子电池的方法。

[0005] 本发明的乙酸/抗坏血酸协同浸出废旧锂离子电池的方法是按以下步骤进行的:

[0006] 将废旧锂离子电池阴极材料加入到浸出液中进行搅拌,反应的温度为 $40^{\circ}C \sim 120^{\circ}C$,反应的时间为 $10min \sim 120min$,废旧锂离子电池阴极材料的质量与浸出液的体积比为 $(10g \sim 40g) : 1L$;

[0007] 所述的浸出液为乙酸和抗坏血酸的混合水溶液,其中乙酸的浓度为 $1.2mol/L \sim 4.8mol/L$,抗坏血酸的浓度为 $0.2mol/L \sim 0.8mol/L$ 。

[0008] 本发明提供了上述的乙酸/抗坏血酸协同浸出体系,包括主要进行浸出的有机酸乙酸和承担还原剂作用的有机试剂抗坏血酸,其中乙酸作为主要的浸出试剂与锂电池阴极材料中的有价金属离子发生反应形成配合物,使金属离子从固体粉末中浸出到乙酸中;而有机还原剂抗坏血酸的加入使高价态的有价金属离子(Co^{3+} 、 Co^{4+} 、 Mn^{6+} 等)还原为低价态的有价金属离子(Co^{2+} 、 Mn^{2+}),更易与乙酸发生反应浸出到酸溶液中,提高了废旧锂电池阴极粉末中的有价金属离子的浸出效率;同时有机弱酸抗坏血酸也可以作为一种浸出试剂单独对废旧锂离子电池阴极粉末进行浸出;相对浓度更高的乙酸作为主要的浸出试剂,具有还原性的抗坏血酸主要作为还原剂参与浸出过程;同时两种弱酸混合后形成的配位协同体系也促进了废旧锂离子电池阴极材料中的有价金属离子的浸出,提高了浸出率。

[0009] 本发明提供了一种清洁湿法冶金工艺方法,可从废旧锂离子电池阴极材料中一次性回收关键金属。本发明首次将抗坏血酸作为还原剂引入到乙酸浸出中构成协同浸出体系对废旧锂电池阴极材料进行浸出,并在 80°C 、60min和30g/L固液比的较为优良条件下,对废旧锂离子电池阴极材料中的有价金属(Li、Ni、Co、Mn)实现了完全浸出,达到了与传统湿法冶金工艺中所使用的无机酸相同的浸出效果,而且安全环保,同时较其他有机酸有明显的价格优势,对于废旧锂离子电池阴极材料中的有价金属离子的浸出,具有广阔的应用前景。

附图说明

- [0010] 图1为试验一中各有价金属离子的浸出率数据图;
[0011] 图2为试验二各有价金属离子的浸出率数据图;
[0012] 图3为试验三中各有价金属离子的浸出率数据图;
[0013] 图4为试验四中各有价金属离子的浸出率数据图;
[0014] 图5为试验五中各有价金属离子的浸出率数据图。

具体实施方式

[0015] 具体实施方式一:本实施方式为一种乙酸/抗坏血酸协同浸出废旧锂离子电池的方法,具体是按以下步骤进行的:

[0016] 将废旧锂离子电池阴极材料加入到浸出液中进行搅拌,反应的温度为 $40^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$,反应的时间为10min~120min,废旧锂离子电池阴极材料的质量与浸出液的体积比为(10g~40g):1L;

[0017] 所述的浸出液为乙酸和抗坏血酸的混合水溶液,其中乙酸的浓度为 $1.2\text{mol/L}\sim 4.8\text{mol/L}$,抗坏血酸的浓度为 $0.2\text{mol/L}\sim 0.8\text{mol/L}$ 。

[0018] 具体实施方式二:本实施方式与具体实施方式一不同的是:所述的反应的温度为 80°C 。其他与具体实施方式一相同。

[0019] 具体实施方式三:本实施方式与具体实施方式一或二不同的是:所述的反应的时间为60min。其他与具体实施方式一或二相同。

[0020] 具体实施方式四:本实施方式与具体实施方式一至三之一不同的是:所述的废旧锂离子电池阴极材料的质量与浸出液的体积比为30g:1L。其他与具体实施方式一至三之一相同。

[0021] 具体实施方式五：本实施方式与具体实施方式四不同的是：所述的浸出液为乙酸和抗坏血酸的混合水溶液，其中乙酸的浓度为4.8mol/L，抗坏血酸的浓度为0.2mol/L。其他与具体实施方式四相同。

[0022] 具体实施方式六：本实施方式与具体实施方式一不同的是：所述的浸出液的制备方法为：将6mol/L的乙酸水溶液和1mol/L的抗坏血酸水溶液均匀混合，乙酸水溶液和抗坏血酸水溶液的体积比为(0.25~4):1。其他与具体实施方式一相同。

[0023] 用以下试验对本发明进行验证：

[0024] 试验一：本试验为一种乙酸/抗坏血酸协同浸出废旧锂离子电池的方法，具体是按以下步骤进行的：

[0025] 实验组：取12.5mL浓度为6mol/L的乙酸水溶液和12.5mL浓度为1mol/L的抗坏血酸水溶液置于100mL单颈圆底烧瓶中充分混合，得到浸出液；

[0026] 对照组：另取25mL浓度为3mol/L的乙酸水溶液和1.875mL的H₂O₂溶液(质量分数30%)置于100mL单颈圆底烧瓶中充分混合，得到浸出液；

[0027] 向上述两个浸出液中各加入0.5g三元锂离子电池阴极粉末，将反应器浸在油浴中，并安装磁力搅拌器和回流冷凝器以减少液体损失，设置搅拌速度为200r/min，两组反应器设定油浴温度为70℃，进行浸出反应40min，保持装置密封；反应结束后，自然冷却至室温，将浸出料浆过滤得到滤液和固体残渣，用火焰原子吸收分光光度检测滤液中Li⁺、Ni²⁺、Co²⁺和Mn²⁺的浓度，根据下述公式可以得到金属的浸出效率：

[0028] $\eta = c \times v / (m \times \text{wt} \%) \times 100\%$

[0029] 式中： η —有价金属离子(Li、Ni、Co、Mn)的浸出率，

[0030] c —滤液中的金属离子的浓度(g/L)，

[0031] v —滤液的体积(L)，

[0032] m (g)和 $\text{wt}\%$ 分别是三元锂离子电池阴极粉末的质量和不同金属元素的质量分数。

[0033] 图1为试验一中各有价金属离子的浸出率数据图，带剖面线的是对照组，空白的是实验组，可以很直观的看出乙酸/抗坏血酸协同浸出体系对废旧锂离子电池阴极材料中的有价金属离子的浸出相较于乙酸单独浸出的效果了有很明显的提升。

[0034] 试验二：将12.5mL浓度为6mol/L的乙酸水溶液和12.5mL浓度为1mol/L的抗坏血酸水溶液置于100mL单颈圆底烧瓶中充分混合，一共准备六份相同的，各加入0.5g三元锂离子电池阴极粉末；将反应器浸在油浴中，并安装磁力搅拌器和回流冷凝器以减少液体损失，设置搅拌速度为200r/min，六组反应器分别设定油浴温度为25℃、40℃、60℃、80℃、100℃和120℃，进行浸出反应40min，保持装置密封；反应结束后用试验一相同的方法测试金属的浸出效率。

[0035] 图2为试验二各有价金属离子的浸出率数据图，1为Ni，2为Mn，3为Co，4为Li，如图2所述在乙酸/抗坏血酸协同浸出体系中，温度对废旧锂离子电池阴极材料中的有价金属离子的浸出有很明显的影响；随着反应温度的升高，四种有价金属离子的浸出率都有不同程度的增大，但温度达到80℃后，后续温度的升高对反应的浸出率几乎没有太大影响，所以确定其浸出反应温度最优选为80.℃

[0036] 试验三：将12.5mL浓度为6mol/L的乙酸水溶液和12.5mL浓度为1mol/L的抗坏血酸水溶液置于100mL单颈圆底烧瓶中充分混合，一共准备六份相同的，各加入0.5g三元锂离子

电池阴极粉末;将反应器浸在油浴中,并安装磁力搅拌器和回流冷凝器以减少液体损失,设置搅拌速度为200r/min,反应温度均为80℃,六组分别进行浸出反应10min、20min、40min、60min、90min和120min,保持装置密封;反应结束后用试验一相同的方法测试金属的浸出效率。

[0037] 图3为试验三中各有价金属离子的浸出率数据图,1为Co,2为Mn,3为Ni,4为Li,如图3所示在乙酸/抗坏血酸协同浸出体系中,反应时间对废旧锂离子电池阴极材料中的有价金属离子的影响很有限;在本试验中乙酸/抗坏血酸协同浸出体系可以极为迅速得浸出废旧锂离子电池阴极粉末中的有价金属离子,10min可达到大部分浸出,这也是本发明较其它有机浸出试剂对于废旧锂离子电池阴极材料浸出的优势所在。

[0038] 试验四:本试验为测试在乙酸/抗坏血酸协同浸出体系中,乙酸和抗坏血酸的浓度对废旧锂离子电池阴极材料中的有价金属离子的浸出的影响,共分为6组:第一组中乙酸的浓度为0,抗坏血酸的浓度为1mol/L;第二组中乙酸的浓度为1.2mol/L,抗坏血酸的浓度为0.8mol/L;第三组中乙酸的浓度为2.4mol/L,抗坏血酸的浓度为0.6mol/L;第四组中乙酸的浓度为3.6mol/L,抗坏血酸的浓度为0.4mol/L;第五组中乙酸的浓度为4.8mol/L,抗坏血酸的浓度为0.2mol/L;第六组中乙酸的浓度为6mol/L,抗坏血酸的浓度为0;6组设置搅拌速度均为200r/min,反应温度均为80℃,进行浸出反应60min,废旧锂离子电池阴极材料的质量与浸出液的体积比为30g:1L;用试验一相同的方法测试金属的浸出效率。

[0039] 图4为试验四中各有价金属离子的浸出率数据图,1为Co,2为Mn,3为Ni,4为Li,可以很明显得看出当协同体系中乙酸的浓度逐渐增大时,废旧锂离子电池阴极材料中的有价金属离子的浸出率也随之一起升高,这也是在本发明中判断乙酸作为主要浸出试剂的主要因素,最终确定浓度最优选为:乙酸浓度为4.8mol/L,抗坏血酸浓度为0.2mol/L。

[0040] 试验五:本试验为测试在乙酸/抗坏血酸协同浸出体系中,固液比(废旧锂离子电池阴极材料的质量与浸出液的体积比)对废旧锂离子电池阴极材料中的有价金属离子的浸出的影响,共分为4组:第一组为10g/L,第二组20g/L;第三组30g/L,第四组40g/L。4组设置搅拌速度均为200r/min,反应温度均为80℃,进行浸出反应60min,乙酸/抗坏血酸浸出液中乙酸浓度为4.8mol/L,抗坏血酸浓度为0.2mol/L。用试验一相同的方法测试金属的浸出效率。

[0041] 图5为试验五中各有价金属离子的浸出率数据图,1为Mn,2为Co,3为Ni,4为Li,可以看出固液比对废旧锂离子电池阴极材料中的有价金属离子的浸出的影响不大,在保证相对较高的浸出率的条件下,固液比越大其在工程应用中的效益便越好;这也是本发明较其它有机浸出试剂对于废旧锂离子电池阴极材料浸出的优势之一所在。

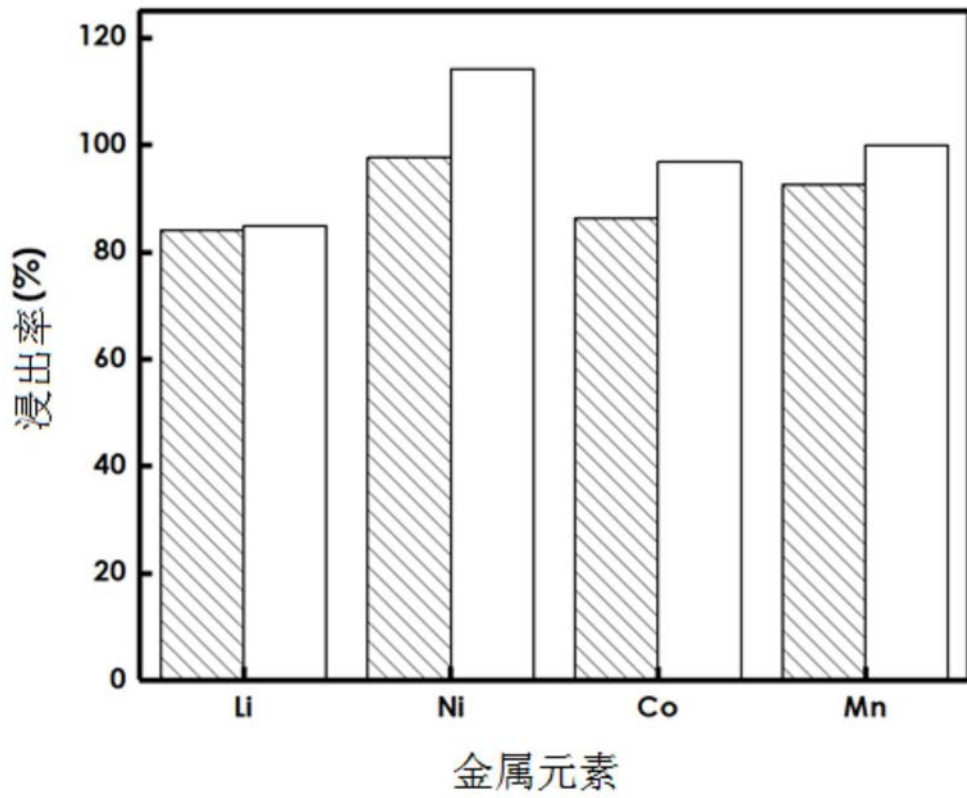


图1

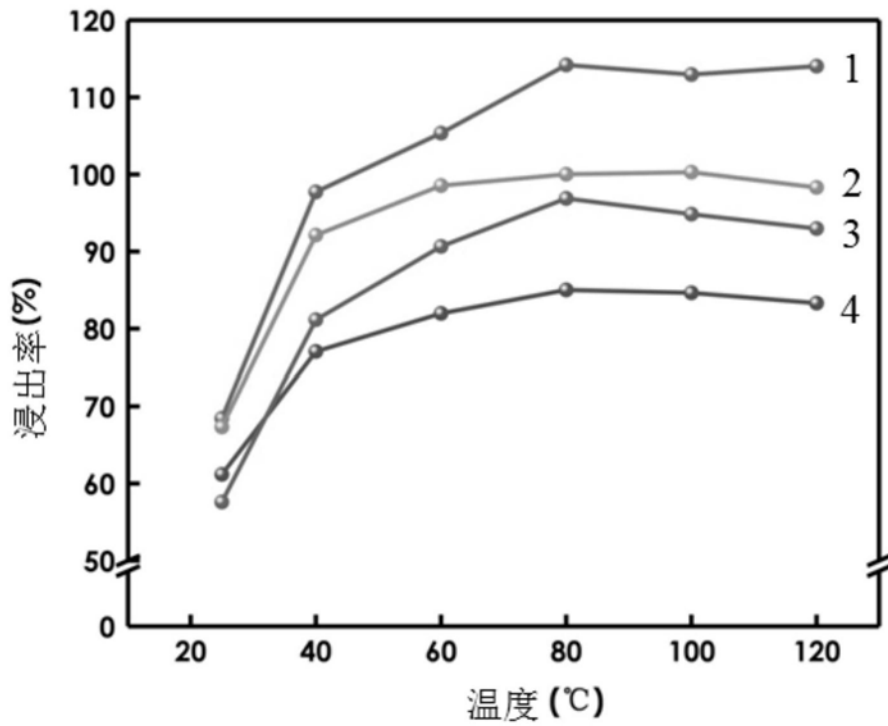


图2

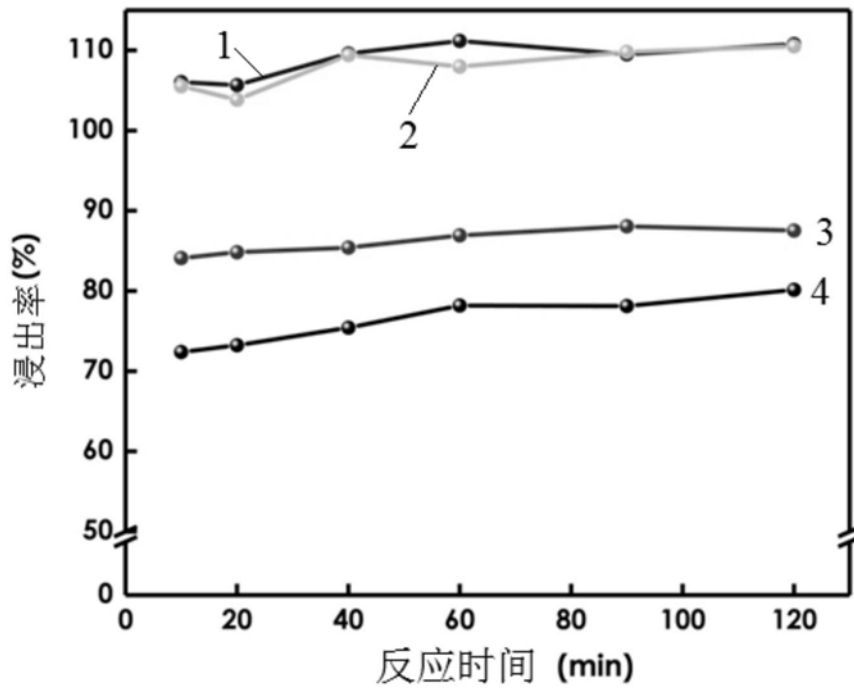


图3

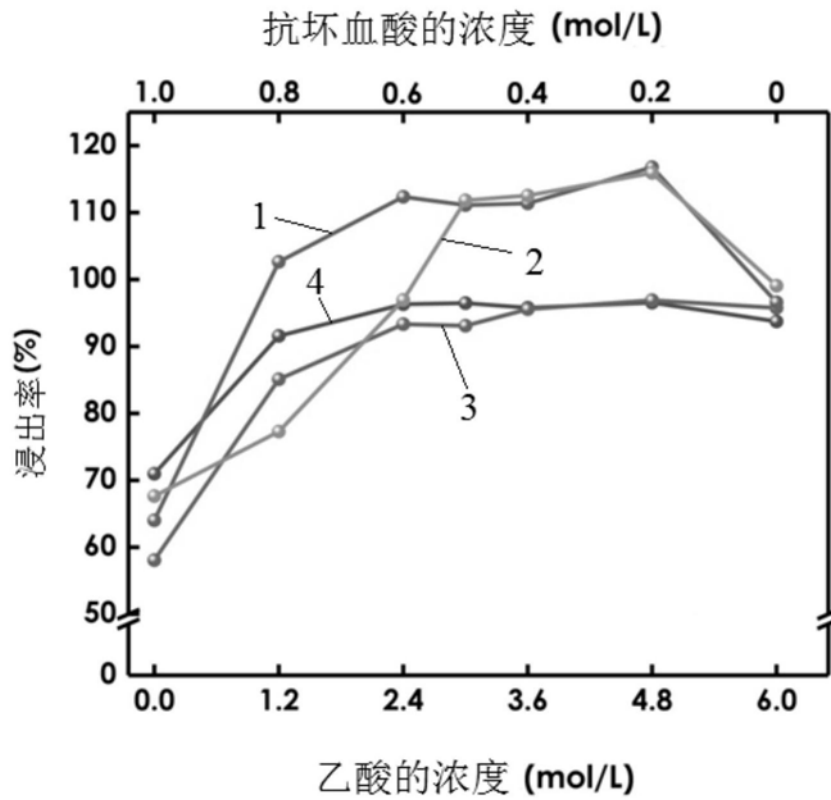


图4

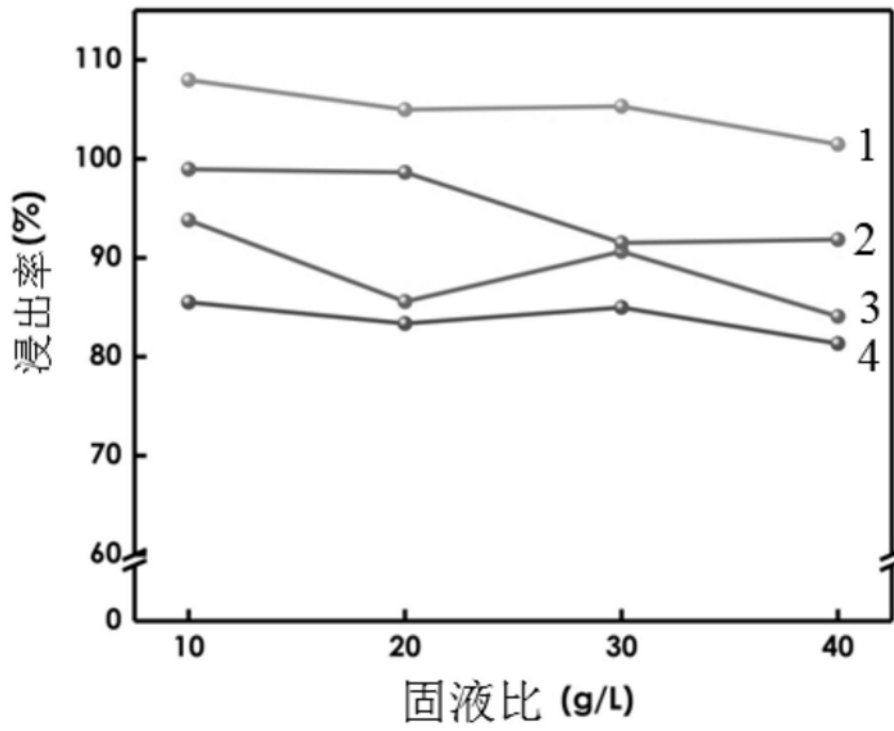


图5