

废旧锂离子电池多组分资源化方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种方法，尤其是一种废旧锂离子电池多组分资源化方法。

背景技术

[0002] 废旧锂离子电池资源化是当前社会热点问题，也是实现“碳达峰、碳中和”国家战略目标实施的关键。当前，废旧锂离子电池资源化过程面临系列问题，具体问题主要有：1）、锂离子电池中的有机粘结剂难以高效脱除，导致电极材料回收效率较低；2）、混合破碎后，正、负极电极材料混合在一起，难以高效分离，降低了后续分离纯化效率；3）、正极材料中的镍、钴、锰等金属以高价态形式存在，浸出过程需要加入大量的还原剂或者进行还原预处理，优先提锂效率较低。

[0003] 综上，现有废旧锂离子电池资源化处理难以满足实际的应用需求。

发明概述

技术问题

[0004] 本发明的目的是克服现有技术中存在的不足，提供一种废旧锂离子电池多组分资源化方法，其有效实现废旧锂离子电池多组分的高效回收，能极大地缩短废旧锂离子电池的资源化流程，工艺流程简单，易于操作，安全可靠。

技术解决方案

[0005] 按照本发明提供的技术方案，一种废旧锂离子电池多组分资源化方法，所述多组分资源化方法包括如下步骤：

[0006] 步骤S1、提供放电处理后的废旧锂离子电池，对所提供的废旧锂离子电池进行机械破碎筛分，在机械破碎筛分后获得细粒级正负电极混合物、中粒级铜铝集流体a以及粗粒级外壳隔膜混合物；

[0007] 步骤S2、对上述获得的细粒级正负电极混合物进行无氧还原焙烧处理，以使得正极材料高效还原并赋磁；

- [0008] 无氧还原焙烧处理后进行水浸提锂并过滤，经过滤，得到含锂水溶液以及水浸提锂渣，其中，
- [0009] 对得到的含锂水溶液浓缩并采用碳酸盐沉锂，以得到碳酸锂；
- [0010] 对得到的水浸提锂渣进行磁选处理，以得到磁性正极材料以及非磁性混合物；
- [0011] 步骤S3、对上述磁选后得到的非磁性混合物进行泡沫浮选处理，以得到石墨以及细粒级铜铝集流体b；
- [0012] 步骤S4、对上述中粒级铜铝集流体a与细粒级铜铝集流体b，基于密度差异，采用风力摇床进行分选提纯，以分别得到铜箔与铝箔。
- [0013] 步骤S1中，机械破碎时，包括依次进行的撕碎破碎以及冲击式破碎，其中，依据所破碎锂离子电池形状及尺寸；
- [0014] 对废旧锂离子电池撕碎破碎后，采用风力分选脱除隔膜物，采用磁电分选脱除外壳料，以得到正负混合电极片，并对混合电极片进行二次冲击破碎；
- [0015] 经冲击式破碎后，采用0.2mm-0.25mm筛网筛分获得细粒级正负电极混合物以及中粒级铜铝集流体a。
- [0016] 步骤S2中，对细粒级正负电极混合物进行无氧焙烧处理时，无氧焙烧处理的条件为：在惰性气体氛围中，采用700℃-750℃无氧焙烧1.5小时-2小时，所采用的惰性气体氛围包括流动氮气；
- [0017] 无氧焙烧时，以负极材料中的石墨作为还原剂，对正极材料进行还原并赋磁，以得到磁选处理物。
- [0018] 步骤S2中，在水浸提锂时，通过加入酸调节pH，以使锂元素转化为水溶性更高的锂盐；
- [0019] 在水浸提锂过程中，采用机械活化增强锂浸出，所述机械活化包括球磨机械活化。
- [0020] 步骤S2中，对水浸提锂渣进行磁选处理时，所采用的磁选处理为湿式磁选；
- [0021] 湿式磁选时，包括依次进行的第一磁选处理段以及第二磁选处理段，其中，第一磁选处理段的磁辊强度小于第二磁选处理段所采用的磁辊强度；
- [0022] 湿式磁选后，基于无还原剂酸浸-萃取工艺，以得到与所采用酸浸相对应镍、钴、锰的浸出液。

- [0023] 步骤S3中，泡沫浮选处理时，向浮选料浆中添加所需的捕收剂与起泡剂，其中，捕收剂的用量为300 g/t -350g/t，起泡剂的用量为150g/t -200g/t，调浆时间为10min-15min，捕收剂与起泡剂添加间隔时间为5min-10min。
- [0024] 所添加的捕收剂包括正十二烷或煤油。
- [0025] 所添加的起泡剂包括甲基异丁基甲醇或仲辛醇。
- [0026] 进行无还原剂酸浸-萃取工艺时，采用无机酸进行酸浸并且酸浸过程无需额外添加还原剂。
- [0027] 步骤S2中，对含锂水溶液进行处理时，先进行浓缩处理，然后向含锂水溶液中添加沉锂所需的碳酸盐，以得到碳酸锂。

有益效果

- [0028] 通过无氧焙烧热处理实现了电极材料中的有机质脱除、电极材料解离、磁化特性调控、过渡金属还原等核心环节的高效协同，极大地缩短了废旧锂离子电池的资源化流程。在无氧焙烧时，利用负极材料石墨作为还原剂，即无需外加还原剂便实现了正极材料中高价态过渡金属的还原以及正极材料磁化特性调控，并通过磁选处理优先将磁性正极材料进行分离提纯，避免了杂质金属进入冶金环节，导致后续金属离子分离纯化困难。采用泡沫浮选法脱除负极材料石墨中的金属杂质，实现了负极材料的提纯，为后续高值化再利用奠定了基础，即有效实现废旧锂离子电池的全组分分离回收，工艺流程简单，易于操作，安全可靠。

附图说明

- [0029] 图1为本发明多组分资源化方法的工艺流程图。

本发明的最佳实施方式

- [0030] 下面结合具体附图和实施例对本发明作进一步说明。
- [0031] 如图1所示：为了有效实现废旧锂离子电池多组分的高效回收，本发明废旧锂离子电池多组分资源化方法，具体地，所述多组分资源化方法包括如下步骤：
- [0032] 步骤S1、提供放电处理后的废旧锂离子电池，对所提供的废旧锂离子电池进行机械破碎筛分，以在机械破碎筛分后获得细粒级正负电极混合物、中粒级铜铝

集流体a以及粗粒级外壳隔膜混合物；

- [0033] 具体地，对废旧锂离子电池，采用本技术领域常用的技术手段进行放电处理，具体放电处理的技术手段可以根据需要选择，以能满足对废旧锂离子电池放电处理为准。放电处理后，对废旧锂离子电池进行机械破碎筛分。
- [0034] 具体实施时，机械破碎时，包括依次进行的撕碎破碎以及冲击式破碎，通过调节撕碎与冲击破碎筛相应的网孔径来调节破碎时间，以获得最佳破碎效果，其中，
- [0035] 对废旧锂离子电池撕碎破碎后，采用风力分选脱除质量较轻的隔膜物，针对不同材质外壳采用磁电分选脱除外壳料，钢壳采用磁选，铝壳采用电选，以得到正负混合电极片，并对混合电极片进行二次冲击破碎；
- [0036] 经冲击式破碎后，采用0.2mm-0.25 mm筛网筛分获得细粒级正负电极混合物以及中粒级铜铝集流体a。
- [0037] 具体地，撕碎阶段采用单轴撕碎，冲击破碎阶段采用刀头、刀片混合搭配的冲击破碎机，在机械破碎时，撕碎破碎、冲击式破碎的具体工况可以根据需要选择确定，通过调节破碎机筛网尺寸、破碎转速等关键参数控制破碎效果；具体可采用本技术领域常用的技术手段调节破碎机筛网尺寸、破碎转速等参数，具体与现有相一致，以能满足实际的机械破碎处理为准。冲击式破碎后，经0.2mm-0.25 mm筛网筛分后，即可分别获得细粒级正负电极混合物以及中粒级铜铝集流体a。
- [0038] 在机械破碎后，经过分选能得到细粒级正负电极混合物、中粒级铜铝集流体a以及粗粒级外壳隔膜、外壳；细粒级正负电极混合物即为图1中的正负极混合黑粉。
- [0039] 步骤S2、对上述获得的细粒级正负电极混合物进行无氧还原焙烧处理，以使得正极材料高效还原并赋磁；
- [0040] 无氧还原焙烧处理后进行水浸提锂并过滤，经过滤，得到含锂水溶液以及水浸提锂渣，其中，
- [0041] 对得到的含锂水溶液浓缩并采用碳酸盐沉锂，以得到碳酸锂；
- [0042] 对得到的水浸提锂渣进行磁选处理，以得到磁性正极材料以及非磁性混合物；

- [0043] 具体实施时，对细粒级正负电极混合物进行无氧焙烧处理时，无氧焙烧处理的其他条件为：惰性气体氛围为流动的氮气或其他惰性保护气体，采用700℃-750℃下无氧焙烧1.5小时-2小时；
- [0044] 无氧焙烧时，以负极材料中的石墨作为还原剂，对正极材料进行赋磁，以得到磁选处理物。
- [0045] 本发明实施例中，惰性气体氛围中，惰性气体流动过程可将有机质热解产物带走，避免影响还原过程。焙烧过程中，无需外加还原剂即可实现高价态过渡金属还原、锂元素转化为水溶性锂盐，并对正极材料高效赋磁。
- [0046] 为了提高水浸提锂的效率，本发明实施例中，在水浸提锂时通过加入酸调节pH，以使锂元素转化为水溶性更高的锂盐，在水浸提锂过程中，采用机械活化增强锂浸出，所述机械活化包括球磨机械活化。具体地，机械活化过程采用耐磨、耐腐蚀性研磨球，并可通过调节不同大小研磨介质球的比例、固液比、研磨线速度、研磨时间等参数以获得最佳机械活化效果；具体实施时，可以采用本技术领域常用的技术手段实现机械活化过程的调节，具体调节方式可根据需要选择，以能满足实际的应用需求为准。
- [0047] 本发明实施例中，对含锂水溶液进行处理时，先对含锂水溶液蒸发浓缩，再向含锂水溶液中添加沉锂所需的碳酸盐，以得到碳酸锂。此外，还可加入硫酸等无机酸，以将碳酸锂转化为水溶性更强的锂盐，以减少水用量。
- [0048] 对水浸提锂渣进行磁选处理，通过磁选方法可实现正极材料中石墨以及铜铝的高效脱除；水浸提锂渣进行磁选处理时，所采用的磁选处理为转棍式湿式磁选。转棍式湿式磁选的具体情况与现有相一致，具体可以根据需要选择。在进行转棍式湿式磁选时，磁辊强度、转速等关键参数可调，湿式磁选后，基于无还原剂酸浸-萃取工艺，以得到与所采用酸浸相对应镍、钴、锰的浸出液。
- [0049] 具体实施时，通过磁选实现了磁性正极材料的优先回收提纯，冶金提纯之前脱除了石墨以及残留的铜、铝，避免了后续杂质金属进入冶金过程，造成后续金属离子分离纯化困难，磁选过程采用湿式磁选，并采用“弱+强”磁辊组合，一段磁选针对物料密度较大、夹带严重的问题，首先采用弱磁选，二段采用强磁选，以实现磁性正极材料的高效回收，其强弱磁选组合可根据料浆浓度及处理

量进行磁辊强度的选择。

- [0050] 综上，湿式磁选时，包括依次进行的第一磁选处理段以及第二磁选处理段，其中，第一磁选处理段的磁辊强度小于第二磁选处理段所采用的磁辊强度。
- [0051] 对磁选获得的纯净正极材料粉末进行酸浸，实现镍、钴、锰等有价金属的离子化提纯，并通过多级萃取获得镍、钴、锰电极材料浸出液，由于磁化焙烧过程可同步实现磁性电极材料中高价态金属的还原，因此，酸浸过程无需外加还原剂。
- [0052] 本发明实施例中，进行无还原剂酸浸-萃取工艺时，采用无机酸进行酸浸。图1中示出了采用硫酸进行酸浸时的情况，此时，得到酸液分别为硫酸镍、硫酸钴以及硫酸锰。
- [0053] 步骤S3、对上述磁选后得到的非磁性混合物进行泡沫浮选处理，以得到石墨以及铜铝集流体b；
- [0054] 具体地，泡沫浮选处理时，向浮选料浆中添加所需的捕收剂与起泡剂，其中，捕收剂的用量为300 g/t -350g/t，起泡剂的用量为150g/t -200g/t，调浆时间为10min-15min，捕收剂与起泡剂添加间隔时间为5min-10min。
- [0055] 具体实施时，所添加的捕收剂包括正十二烷或煤油。所添加的起泡剂包括甲基异丁基甲醇或仲辛醇。所添加使用的捕收剂与起泡剂均为分析纯浓度，具体为本技术领域人员所熟知，此处不再赘述。
- [0056] 步骤S4、对上述中粒级铜铝集流体a与细粒级铜铝集流体b，基于密度差异，采用风力摇床进行分选提纯，以分别得到铜箔与铝箔。
- [0057] 具体地，采用风力摇床方法，根据密度差异实现了铜箔、铝箔的高效分离，并且可针对破碎筛分获得的粗粒级铜箔、铝箔以及浮选获得的细粒级铜箔、铝箔采用不同的风力摇床参数，以实现铜、铝高效分离。
- [0058] 具体实施时，风力摇床可以采用现有常用的设备，但针对不同粒级的铜铝集流体a与铜铝集流体b设置不同的风量、振幅、入料量等关键参数，以提高不同粒级铜、铝集流体的分选效率。对风力摇床的风量、振幅等参数，可以采用本技术领域常用的技术手段实现设置，具体参数的设置方式以及过程可与现有相一致，具体以能满足实际的分离为准。

[0059] 综上，本发明通过无氧焙烧热处理实现了电极材料中的有机质脱除、电极材料解离、磁化特性调控、过渡金属还原等核心环节的高效协同，极大地缩短了废旧锂离子电池的资源化流程。在无氧焙烧时，利用负极材料中的石墨作为还原剂，即无需外加还原剂便实现了正极材料中高价态过渡金属的还原以及正极材料磁化特性调控，并通过磁选处理优先将磁性正极材料进行分离提纯，避免了杂质金属进入冶金环节，导致后续金属离子分离纯化困难。采用泡沫浮选法脱除负极材料石墨中的金属杂质，实现了负极材料的提纯，为后续高值化再利用奠定了基础，即有效实现废旧锂离子电池的全组分分离回收。

[0060] 以上所述仅是本发明的优选实施方式，应当指出：对于本技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明原理的前提下，还可以做出若干改进和润饰，这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种废旧锂离子电池多组分资源化方法，其特征是，所述多组分资源化方法包括如下步骤：
- 步骤S1、提供放电处理后的废旧锂离子电池，对所提供的废旧锂离子电池进行机械破碎筛分，在机械破碎筛分后获得细粒级正负电极混合物、中粒级铜铝集流体a以及粗粒级外壳隔膜混合物；
- 步骤S2、对上述获得的细粒级正负电极混合物进行无氧还原焙烧处理，以使得正极材料高效还原并赋磁；
- 无氧还原焙烧处理后进行水浸提锂并过滤，经过滤，得到含锂水溶液以及水浸提锂渣，其中，
- 对得到的含锂水溶液浓缩并采用碳酸盐沉锂，以得到碳酸锂；
- 对得到的水浸提锂渣进行磁选处理，以得到磁性正极材料以及非磁性混合物；
- 步骤S3、对上述磁选后得到的非磁性混合物进行泡沫浮选处理，以得到石墨以及细粒级铜铝集流体b；
- 步骤S4、对上述中粒级铜铝集流体a与细粒级铜铝集流体b，基于密度差异，采用风力摇床进行分选提纯，以分别得到铜箔与铝箔。
- [权利要求 2] 根据权利要求1所述的废旧锂离子电池多组分资源化方法，其特征是：
- 步骤S1中，机械破碎时，包括依次进行的撕碎破碎以及冲击式破碎，其中，依据所破碎锂离子电池形状及尺寸；
- 对废旧锂离子电池撕碎破碎后，采用风力分选脱除隔膜物，采用磁电分选脱除外壳料，以得到正负混合电极片，并对混合电极片进行二次冲击破碎；
- 经冲击式破碎后，采用0.2mm-0.25mm筛网筛分获得细粒级正负电极混合物以及中粒级铜铝集流体a。
- [权利要求 3] 根据权利要求1所述的废旧锂离子电池多组分资源化方法，其特征是，
- 步骤S2中，对细粒级正负电极混合物进行无氧焙烧处理时，无氧焙烧处理的条件为：在惰性气体氛围中，采用700℃-750℃无氧焙烧1.5

小时-2小时，所采用的惰性气体氛围包括流动氮气；
无氧焙烧时，以负极材料中的石墨作为还原剂，对正极材料进行还原并赋磁，以得到磁选处理物。

[权利要求 4] 根据权利要求1所述的废旧锂离子电池多组分资源化方法，其特征是，步骤S2中，在水浸提锂时，通过加入酸调节pH，以使锂元素转化为水溶性更高的锂盐；

在水浸提锂过程中，采用机械活化增强锂浸出，所述机械活化包括球磨机械活化。

[权利要求 5] 根据权利要求1所述的废旧锂离子电池多组分资源化方法，其特征是，步骤S2中，对水浸提锂渣进行磁选处理时，所采用的磁选处理为湿式磁选；

湿式磁选时，包括依次进行的第一磁选处理段以及第二磁选处理段，其中，第一磁选处理段的磁辊强度小于第二磁选处理段所采用的磁辊强度；

湿式磁选后，基于无还原剂酸浸-萃取工艺，以得到与所采用酸浸相对应镍、钴、锰的浸出液。

[权利要求 6] 根据权利要求1所述的废旧锂离子电池多组分资源化方法，其特征是，步骤S3中，泡沫浮选处理时，向浮选料浆中添加所需的捕收剂与起泡剂，其中，捕收剂的用量为300g/t

-350g/t，起泡剂的用量为150g/t -200g/t，调浆时间为10min-15min，捕收剂与起泡剂添加间隔时间为5min-10min。

[权利要求 7] 根据权利要求6所述的废旧锂离子电池多组分资源化方法，其特征是，所添加的捕收剂包括正十二烷或煤油。

[权利要求 8] 根据权利要求6所述的废旧锂离子电池多组分资源化方法，其特征是，所添加的起泡剂包括甲基异丁基甲醇或仲辛醇。

[权利要求 9] 根据权利要求5所述的废旧锂离子电池多组分资源化方法，其特征是，进行无还原剂酸浸-萃取工艺时，采用无机酸进行酸浸并且酸浸过程无需额外添加还原剂。

- [权利要求 10] 根据权利要求1至9任一项所述的废旧锂离子电池多组分资源化方法，其特征是：步骤S2中，对含锂水溶液进行处理时，先进行浓缩处理，然后向含锂水溶液中添加沉锂所需的碳酸盐，以得到碳酸锂。