



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115245875 A

(43) 申请公布日 2022. 10. 28

(21) 申请号 202211027414.4

(22) 申请日 2022.08.25

(71) 申请人 湖南五创循环科技有限公司
地址 410600 湖南省长沙市宁乡金洲新区
金沙西路068号

(72) 发明人 邓华

(74) 专利代理机构 长沙朕扬知识产权代理事务
所(普通合伙) 43213
专利代理师 钱朝辉

(51) Int. Cl.
B03C 1/02 (2006.01)
B03C 1/005 (2006.01)
H01M 10/54 (2006.01)

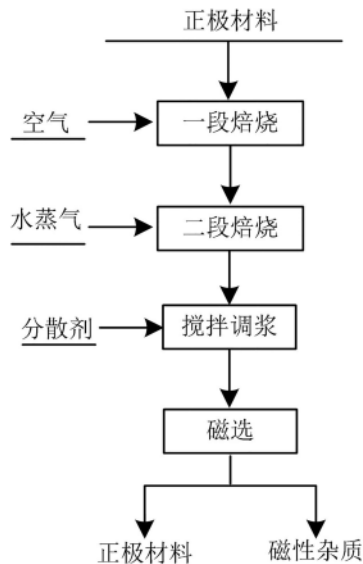
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种废旧锂电池正极材料中磁性物质的去除方法

(57) 摘要

本发明提供一种废旧锂电池正极材料中磁性物质的去除方法,包括以下步骤:(1)将废旧锂电池正极材料进行两段焙烧处理;(2)将焙烧得到的物料中加入分散剂,并加水进行搅拌调浆,得到混合料浆;(3)对混合料浆进行磁选,得到磁性产品和非磁性产品,其中磁性产品为磁性杂质,非磁性产品为正极材料。本发明先通过两段式焙烧处理,使废旧锂电池正极材料中单质铁充分转化成四氧化三铁,而后在通过将焙烧后的物料在水中分散并进行磁选,最终得到去除磁性杂质的具有可再生使用的正极材料。由于在对正极材料进行磁选前进行了焙烧,还可以使电池正极材料结构更加致密,可以提高后续再生修复的电化学性能。



1. 一种废旧锂电池正极材料中磁性物质的去除方法,其特征在于,包括以下步骤:
 - (1) 将废旧锂电池正极材料进行两段焙烧处理;
 - (2) 将焙烧得到的物料中加入分散剂,并加水进行搅拌调浆,得到混合料浆;
 - (3) 对混合料浆进行磁选,得到磁性产品和非磁性产品,其中磁性产品为磁性杂质,非磁性产品为正极材料。
2. 根据权利要求1所述的去除方法,其特征在于,所述步骤(1)中,第一段焙烧的焙烧温度为350~600℃,焙烧时间为1~3h。
3. 根据权利要求2所述的去除方法,其特征在于,所述步骤(1)中,第二段焙烧的焙烧温度为500~1000℃,焙烧的时间为1~5h。
4. 根据权利要求3所述的去除方法,其特征在于,所述第一段焙烧的焙烧气氛为空气气氛,所述第二段焙烧的焙烧气氛为水蒸气气氛。
5. 根据权利要求4所述的去除方法,其特征在于,所述水蒸气气氛的调节方式为在二段焙烧过程中,从管式炉下部进气口持续通入水蒸气以完全置换空气,使过量水蒸气从气氛炉上部出气口排出。
6. 根据权利要求1-5任一项所述的去除方法,其特征在于,所述分散剂为水玻璃、六偏磷酸钠、聚丙烯酸钠、羧甲基纤维素中的一种或几种。
7. 根据权利要求6所述的去除方法,其特征在于,所述分散剂的用量为每吨焙烧后得到的物料中加入5~900克。
8. 根据权利要求7所述的去除方法,其特征在于,所述混合料浆的质量浓度为5%~55%。
9. 根据权利要求1所述的去除方法,其特征在于,所述步骤(2)中,搅拌调浆使用的搅拌设备为机械搅拌器,搅拌转速为100~3000r/min,搅拌调浆的搅拌时间为2~30min。
10. 根据权利要求9所述的去除方法,其特征在于,所述步骤(3)中,磁选选用设备为湿式强磁选机,磁场强度为0.1~1T。

一种废旧锂电池正极材料中磁性物质的去除方法

技术领域

[0001] 本发明属于废旧电池资源化利用技术领域,尤其涉及一种废旧锂电池正极材料中磁性物质的去除方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池由于其较高的能量密度和工作电压、长循环寿命、低自放电率、宽工作温度范围以及较小的环境污染等优势而成为众多移动设备的动力来源。由于锂离子电池存在一定的使用寿命,因此,锂离子电池的大量使用必将带来大量电池的报废,若废旧锂离子电池无法得到妥善处置,不仅会带来严重的环境问题,也会造成资源的浪费,因此,经济高效地回收废旧锂离子电池中的有价成分具有重要意义。

[0003] 锂离子电池一般由正极材料、负极材料、电解液、隔膜、集流体、外壳等组成,其中正极材料具有较高的经济价值,因此,锂离子电池正极材料的回收利用越来越受到科研工作者的关注。目前,废旧锂离子电池正极材料的回收利用主要包括金属元素的富集与纯化、混合电极材料的分离与富集以及电池材料的再生修复三个方面。目前,金属元素的富集与提纯主要采用传统化学、冶金方法回收正极材料中的有价金属成分,但该工艺存在生产成本低、易产生二次污染等缺点,同时破坏了电池材料结构,降低了材料的回收价值。混合电极材料的分离与富集主要是在不破坏电极材料功能完整性的前提下,将混合的正负极材料进行分离提纯,从而获得纯度较高的电极材料产品。目前,混合电极材料的分离与富集通常采用物理方法进行,通常采用浮选、重选、色选等方式。物理分选方法分离正负极混合材料可以最大程度保证电极材料的完整性,有利于后续再生修复,实现较高的经济价值,因此是当前锂电池回收领域的研究热点。

[0004] 然而,由于混合电极材料成分较为复杂,通过分离与富集得到的正极材料中仍含有一定的磁性杂质(主要为单质Fe),倘若这些磁性杂质不能有效去除,会严重影响再生修复电极材料的电化学性能,引起电池自放电,存在巨大安全隐患。因此,开发一种经济、环保、简单高效的针对回收得到的正极材料中磁性物质的去除方法具有重要意义。

发明内容

[0005] 本发明的目的是针对现有废旧电池回收过程存在的上述问题,提供一种废旧锂电池正极材料中磁性物质的去除方法,以解决目前废旧锂电池电极材料磁性杂质含量高的问题,该方法工艺简单、操作方便、生产成本低、清洁高效。

[0006] 本发明采取的技术方案如下:

一种废旧锂电池正极材料中磁性物质的去除方法,包括以下步骤:

- (1) 将废旧锂电池正极材料进行两段焙烧处理;
- (2) 将焙烧得到的物料中加入分散剂,并加水进行搅拌调浆,得到混合料浆;
- (3) 对混合料浆进行磁选,得到磁性产品和非磁性产品,其中磁性产品为磁性杂质,非磁性产品为正极材料。

[0007] 本发明先通过两段式焙烧处理,使废旧锂电池正极材料中单质铁充分转化成四氧化三铁,而后在通过将焙烧后的物料在水中分散并进行磁选,最终得到去除磁性杂质的具有可再生使用的正极材料。本发明由于在对正极材料进行磁选前进行了焙烧步骤,使得正极材料可以将未脱除的少量单质铁进行氧化;同时还可以使电池正极材料结构更加致密,可以提高后续再生修复的电化学性能,提高后续修复电极材料的使用安全性。

[0008] 相比于常规的对正极材料的焙烧处理方式,本发明先进行了第一段焙烧,使废旧锂电池正极材料中包含的可挥发的其它杂质被去除,同时使部分单质铁生成四氧化三铁,而后再进行第二段的焙烧,使单质铁能够在较为温和的反应状态下尽可能的转化为具有较高磁性的四氧化三铁,避免了反应剧烈而破坏正极材料的可利用性能。两段式焙烧也避免了单一一段焙烧可能会造成部分单质铁无法生成四氧化三铁的问题。

[0009] 进一步优选的,上述步骤(1)中,第一段焙烧的焙烧温度为350~600℃,焙烧时间为1~3h。

[0010] 进一步优选的,上述步骤(1)中,第二段焙烧的焙烧温度为500~1000℃,焙烧的时间为1~5h。温度过低、过高、时间过短、过长会造成单质铁氧化不足或过度氧化,生成其他成分,最终磁性杂质去除效果。

[0011] 进一步优选的,上述第一段焙烧的焙烧气氛为空气气氛,所述第二段焙烧的焙烧气氛为水蒸气气氛。第一段焙烧的焙烧气氛为空气气氛,目的是使正极材料中的挥发性杂质被排出,同时使少部分的铁单质先反应生成四氧化三铁,而第二段焙烧的焙烧气氛为水蒸气气氛则是使正极材料中的铁单质先反应生成四氧化三铁的主反应。

[0012] 进一步优选的,上述水蒸气气氛的调节方式为在二段焙烧过程中,从管式炉下部进气口持续通入水蒸气以完全置换空气,使过量水蒸气从气氛炉上部出气口排出。

[0013] 进一步优选的,上述分散剂为水玻璃、六偏磷酸钠、聚丙烯酸钠、羧甲基纤维素中的一种或几种。选用这几种的分散剂可以防止正极材料在分离出磁性物质后不至于在正极材料中又引入影响材料性能发挥的物质。

[0014] 进一步优选的,上述分散剂的用量为每吨焙烧后得到的物料中加入5~900克。分散剂是为了使正负极材料被充分分散到水体中;分散剂用量过低无法达到分散效果,影响后续磁选效果;用量过大一方面会增加成本和资源浪费,同时还会影响后续过滤,造成过滤困难,过滤时间过长。

[0015] 进一步优选的,上述混合料浆的质量浓度为5%~55%。

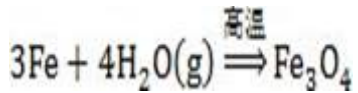
[0016] 进一步优选的,上述步骤(2)中,搅拌调浆使用的搅拌设备为机械搅拌器,搅拌转速为100~3000r/min,搅拌调浆的搅拌时间为2~30min。控制合适的搅拌转速跟时间是为了是磁性杂质跟正极材料充分分散,速度过低或时间过短会造成分散不均匀,影响后续磁选效果,速度过高或时间过长会造成浪费。

[0017] 进一步优选的,上述步骤(3)中,磁选选用设备为湿式强磁选机,磁场强度为0.1~1T。

[0018] 本发明主要技术原理如下:

在步骤(1)中,单质铁通过焙烧处理生成磁性更强的四氧化三铁,其化学反应方程

式如下:
$$3\text{Fe} + 2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{加热}} \text{Fe}_3\text{O}_4$$



与现有技术相比,本发明的有益效果为:

本发明的优点在于可以使单质铁生成磁性更强的四氧化三铁,从而可以提高磁选分离效率,本发明将废旧锂电池正极材料通过焙烧处理以使单质铁生成磁性更强的四氧化三铁,并向焙烧处理后的混合物料中加入分散剂得到相对均匀的混合料浆,提高细粒磁性杂质的去除效率,最大程度脱除磁性杂质。本发明主要针对细粒废旧锂电池正极材料因夹带等原因造成的磁性杂质脱除困难这一难题,具有脱除效率高,经济环保,操作简单,容易大规模生产等优点。此外,由于在对正极材料进行磁选前进行了焙烧步骤,使得正极材料可以同时可以将未脱除的少量单质铁进行氧化,提高后续修复电极材料的安全性。

附图说明

[0019] 图1为废旧锂电池正极材料中磁性物质的去除工艺流程图。

具体实施方式

[0020] 为了便于理解本发明,下文将本发明做更全面、细致地描述,但本发明的保护范围并不限于以下具体实施例。

[0021] 除非另有定义,下文中所使用的所有专业术语与本领域技术人员通常理解含义相同。本文中所使用的专业术语只是为了描述具体实施例的目的,并不是旨在限制本发明的保护范围。

[0022] 除非另有特别说明,本发明中用到的各种原材料、试剂、仪器和设备等均可通过市场购买得到或者可通过现有方法制备得到。

[0023] 实施例1

参照图1,本发明实施例中,一种废旧锂电池正极材料中磁性物质的去除方法,包括以下步骤:

(1)将200g回收得到的废旧锂电池正极材料通入反应室进行焙烧处理,一段焙烧为空气气氛,焙烧温度为480℃,焙烧时间为1.5h;二段焙烧为水蒸气气氛,焙烧温度为600℃,时间为2h,以得到焙烧产物;

(2)将焙烧得到的物料置于烧杯中,并按照每吨焙烧后物料添加100克分散剂的方式添加羧甲基纤维素,加水定容至1000mL并使用电动机械搅拌器进行搅拌调浆,其中搅拌转速为500r/min,搅拌时间为20min,使磁性杂质四氧化三铁与正极材料充分分散;

(3)将搅拌后的混合料浆使用湿式强磁选机进行磁选处理,背景磁场强度为0.1T,以得到磁性产品和非磁性产品,其中磁性产品为磁性杂质(四氧化三铁),非磁性产品为正极材料。

[0024] 经检测,最终得到的正极材料产品中磁性杂质Fe的去除率为99.35%。

[0025] 实施例2

本发明实施例中,一种废旧锂电池正极材料中磁性物质的去除方法,包括以下步骤:

(1)将200g回收得到的废旧锂电池正极材料通入反应室进行焙烧处理,一段焙烧

为空气气氛,焙烧温度为500℃,焙烧时间为1.4h;二段焙烧为水蒸气气氛,焙烧温度为650℃,时间为1.8h,以得到焙烧产物;

(2)将焙烧得到的物料置于烧杯中,并按照每吨焙烧后物料添加100克分散剂的方式添加六偏磷酸钠,加水定容至1000mL并使用电动机械搅拌器进行搅拌调浆,其中搅拌转速为600r/min,搅拌时间为18min,使磁性杂质四氧化三铁与正极材料充分分散;

(3)将搅拌后的混合料浆使用湿式强磁选机进行磁选处理,背景磁场强度为0.15T,以得到磁性产品和非磁性产品,其中磁性产品为磁性杂质(四氧化三铁),非磁性产品为正极材料。

[0026] 经检测,最终得到的正极材料产品中磁性杂质Fe的去除率为99.41%。

[0027] 实施例3

本发明实施例中,一种废旧锂电池正极材料中磁性物质的去除方法,包括以下步骤:

(1)将200g回收得到的废旧锂电池正极材料通入反应室进行焙烧处理,一段焙烧为空气气氛,焙烧温度为520℃,焙烧时间为1.3h;二段焙烧为水蒸气气氛,焙烧温度为680℃,时间为1.7h,以得到焙烧产物;

(2)将焙烧得到的物料置于烧杯中,并按照每吨焙烧后物料添加100克分散剂的方式添加聚丙烯酸钠,加水定容至1000mL并使用电动机械搅拌器进行搅拌调浆,其中搅拌转速为800r/min,搅拌时间为15min,使磁性杂质四氧化三铁与正极材料充分分散;

(3)将搅拌后的混合料浆使用湿式强磁选机进行磁选处理,背景磁场强度为0.13T,以得到磁性产品和非磁性产品,其中磁性产品为磁性杂质(四氧化三铁),非磁性产品为正极材料。

[0028] 经检测,最终得到的正极材料产品中磁性杂质Fe的去除率为99.49%。

[0029] 对比例1

(1)将200g回收得到的废旧锂电池正极材料通入反应室进行焙烧处理,一段焙烧为空气气氛,焙烧温度为800℃,焙烧时间为1.5h;二段焙烧为水蒸气气氛,焙烧温度为1200℃,时间为2h,以得到焙烧产物;

(2)将焙烧得到的物料置于烧杯中,并按照每吨焙烧后物料添加100克分散剂的方式添加羧甲基纤维素,加水定容至1000mL并使用电动机械搅拌器进行搅拌调浆,其中搅拌转速为500r/min,搅拌时间为20min,使磁性杂质四氧化三铁与正极材料充分分散;

(3)将搅拌后的混合料浆使用湿式强磁选机进行磁选处理,背景磁场强度为0.1T,以得到磁性产品和非磁性产品,其中磁性产品为磁性杂质(四氧化三铁),非磁性产品为正极材料。

[0030] 经检测,最终得到的正极材料产品中磁性杂质Fe的去除率为43.19%。

[0031] 对比例2

(1)将200g回收得到的废旧锂电池正极材料通入反应室进行焙烧处理,一段焙烧为空气气氛,焙烧温度为500℃,焙烧时间为1.4h;二段焙烧为氮气气氛,焙烧温度为650℃,时间为1.8h,以得到焙烧产物;

(2)将焙烧得到的物料置于烧杯中,并按照每吨焙烧后物料添加100克分散剂的方式添加六偏磷酸钠,加水定容至1000mL并使用电动机械搅拌器进行搅拌调浆,其中搅拌转

速为600r/min,搅拌时间为18min,使磁性杂质四氧化三铁与正极材料充分分散;

(3)将搅拌后的混合料浆使用湿式强磁选机进行磁选处理,背景磁场强度为0.15T,以得到磁性产品和非磁性产品,其中磁性产品为磁性杂质(四氧化三铁),非磁性产品为正极材料。

[0032] 经检测,最终得到的正极材料产品中磁性杂质Fe的去除率为63.78%。

[0033] 对比例3

(1)将200g回收得到的废旧锂电池正极材料通入反应室进行焙烧处理,一段焙烧为空气气氛,焙烧温度为520℃,焙烧时间为1.3h;二段焙烧为水蒸气气氛,焙烧温度为680℃,时间为1.7h,以得到焙烧产物;

(2)将焙烧得到的物料置于烧杯中,并按照每吨焙烧后物料添加100克分散剂的方式添加聚丙烯酸钠,加水定容至1000mL并使用电动机械搅拌器进行搅拌调浆,其中搅拌转速为800r/min,搅拌时间为15min,使磁性杂质四氧化三铁与正极材料充分分散;

(3)将搅拌后的混合料浆使用湿式强磁选机进行磁选处理,背景磁场强度为0.13T,以得到磁性产品和非磁性产品,其中磁性产品为磁性杂质(四氧化三铁),非磁性产品为正极材料。

[0034] 经检测,最终得到的正极材料产品中磁性杂质Fe的去除率为84.18%。

[0035] 对比例4

(1)将200g回收得到的废旧锂电池正极材料通入反应室进行焙烧处理,采用一段式焙烧,焙烧为空气气氛,焙烧温度为480℃,焙烧时间为1.5h以得到焙烧产物。

[0036] (2)将焙烧得到的物料置于烧杯中,并并按照每吨焙烧后物料添加100克分散剂的方式添加羧甲基纤维素,加水定容至1000mL并使用电动机械搅拌器进行搅拌调浆,其中搅拌转速为500r/min,搅拌时间为20min,使磁性杂质四氧化三铁与正极材料充分分散。

[0037] (3)将搅拌后的混合料浆使用湿式强磁选机进行磁选处理,背景磁场强度为0.1T,以得到磁性产品和非磁性产品,其中磁性产品为磁性杂质(四氧化三铁),非磁性产品为正极材料。

[0038] 经检测,最终得到的正极材料产品中磁性杂质Fe的去除率为75.88%。

[0039] 上述仅是本发明的优选实施方式,本发明的保护范围并不局限于上述实施例。对于本技术领域的技术人员来说,在不脱离本发明技术构思前提下所得到的改进和变换也应视为本发明的保护范围。

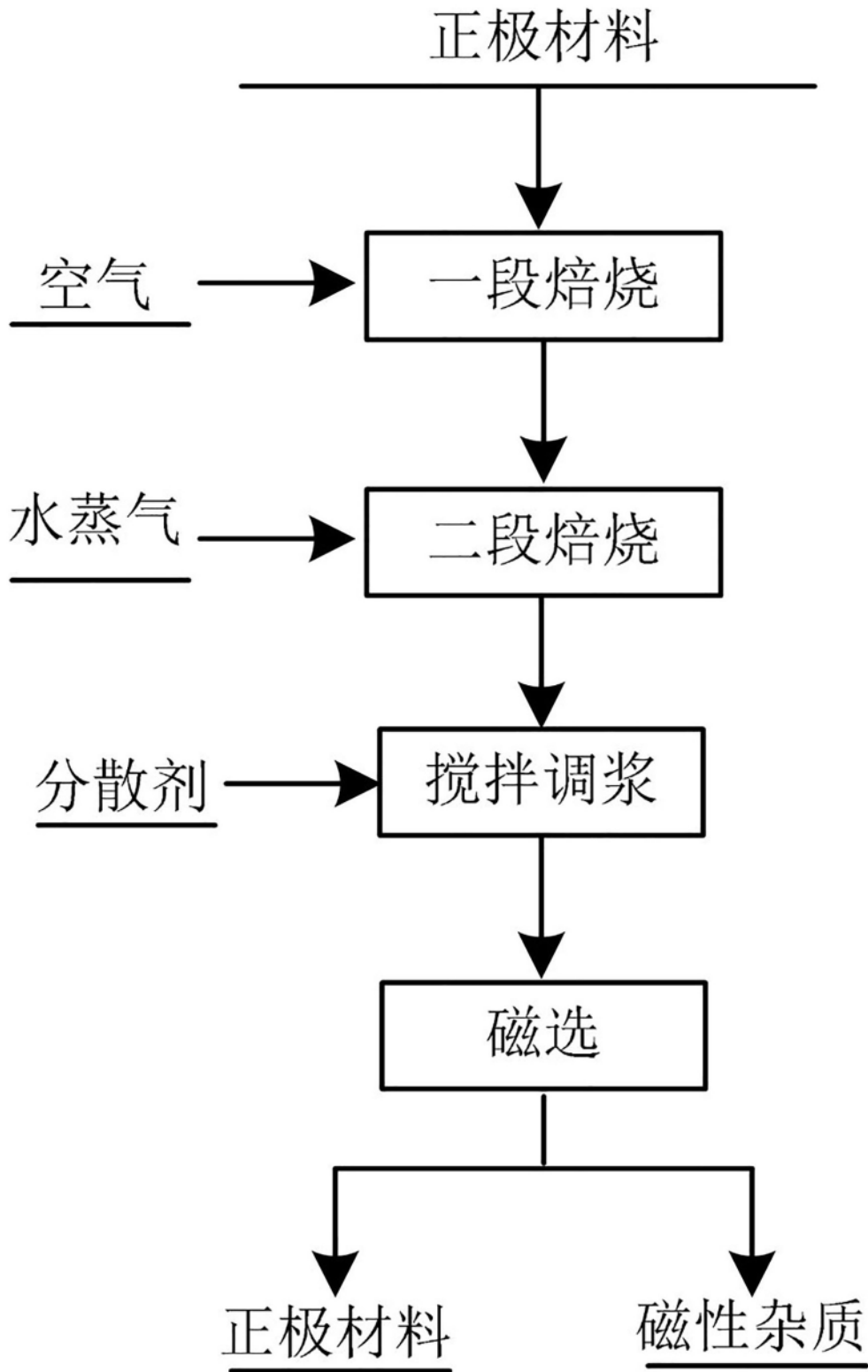


图1