



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110453071 B

(45) 授权公告日 2021.06.11

(21) 申请号 201810886844.9

(22) 申请日 2018.08.06

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 110453071 A

(43) 申请公布日 2019.11.15

(73) 专利权人 南方科技大学

地址 518055 广东省深圳市南山区桃源街
道学苑大道1088号

(72) 发明人 张作泰 王树宾

(74) 专利代理机构 广州德科知识产权代理有限公司 44381

代理人 陈晓妍 林玉旋

(51) Int.Cl.

G22B 7/00 (2006.01)

H01M 10/54 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 106785174 A, 2017.05.31

CN 106785174 A, 2017.05.31

CN 107653378 A, 2018.02.02

CN 201525894 U, 2010.07.14

CN 108270045 A, 2018.07.10

CN 107293820 A, 2017.10.24

CN 107482273 A, 2017.12.15

CN 2464744 Y, 2001.12.12

WO 2016067497 A1, 2016.05.06

审查员 郭洁琼

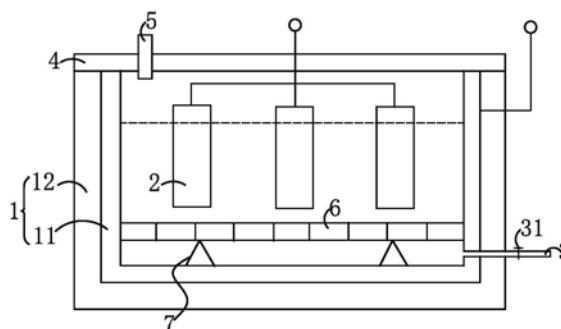
权利要求书2页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

从废旧锂电池中回收金属的方法及其装置

(57) 摘要

本发明涉及能源与材料技术领域,尤其涉及一种从废旧锂电池中回收金属的方法及其装置。该方法包括以下步骤:以废旧锂电池电极材料作为阴极,以惰性电极作为阳极;将所述阴极和所述阳极放入电解液中进行电化学反应,得到含有回收金属离子的混合溶液,所述回收金属离子包括锂离子,所述回收金属离子还包括镍离子、钴离子、锰离子中的至少一种。本发明利用电化学反应,能够从废旧电池电极材料中有效的回收锂、镍、钴、锰等具有高利用价值的金属。



1. 一种从废旧锂电池中回收金属的方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

以废旧锂电池电极材料作为阴极,以惰性电极作为阳极;

将所述阴极和所述阳极放入电解液中进行电化学反应,得到含有回收金属离子的混合溶液,所述回收金属离子包括锂离子,所述回收金属离子还包括镍离子、钴离子、锰离子中的至少一种;

其中,进行电化学反应时,调节施加的电势为0.2~0.5 V,使钴离子和镍离子浸出,调节施加的电势为0.9~1.4 V,使锂离子浸出;

其中,所述电解液为含有 NH_4^+ 的无机盐。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,进行电化学反应施加电势的时间为1.5~8 h。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述阴极的制作方法为:取所述废旧锂电池电极材料,进行拆解、煅烧、洗涤、干燥、研磨、压制成形,得到所述阴极,所述阴极的电极厚度为5~10 mm,所述阴极的压实密度为5~10 g/cm³。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述阴极选自废旧锂电池正极材料和/或废旧锂电池负极材料,所述惰性电极采用石墨类电极或可导电的惰性金属电极。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述电解液中的所述无机盐的浓度为0.1~1.0 mol/L。

6. 根据权利要求1至5任一项所述的方法,其特征在于,所述方法还包括对得到的所述含有回收金属离子的混合溶液进行提纯,所述提纯包括以下步骤:

浓缩:对所述含有回收金属离子的混合溶液进行浓缩,使待提纯的锂离子浓度大于或等于25 g/L;

调pH:调节所述含有回收金属离子的混合溶液至碱性;

向浓缩和调pH后的所述含有回收金属离子的混合溶液中通入二氧化碳,过滤得到锂盐沉淀和剩余的混合溶液。

7. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,所述方法还包括:对所述锂盐沉淀依次进行结晶、洗涤、干燥,得到提纯的锂盐;所述剩余的混合溶液作为所述电解液循环使用,或者调节所述剩余的混合溶液中所述钴离子、所述镍离子和所述锰离子的摩尔比,使钴镍锰的摩尔比为1:1:1,或者使钴镍锰的摩尔比为5:2:3,或者使钴镍锰的摩尔比为8:1:1;所述方法在通入二氧化碳时,所述二氧化碳经过加压、加热处理。

8. 一种从废旧锂电池中回收金属的装置,用于如权利要求1至7任一项所述的从废旧锂电池中回收金属的方法,其特征在于,所述装置包括:

电解池:所述电解池包括阳极材料层,所述阳极材料层作为阳极使用;

若干阴极,所述阴极为废旧锂电池电极材料。

9. 根据权利要求8所述的装置,其特征在于,所述电解池还包括设于所述阳极材料层外部的结构支撑层,其中所述阳极材料层的厚度为5~12 mm;所述结构支撑层的材料选自混凝土、石材、橡胶或树脂;所述电解池的底壁上或者所述电解池的侧壁底部设有至少一进气孔;所述电解池的上方设有盖板,所述盖板与所述电解池共同围合形成封闭腔体;所述电解池的内部可拆装地安装有网格板,所述网格板为沿水平方向设置的平板,所述平板的任一网格单元的形状为方形或锥台形;或者,所述网格板为具有向上弯曲弧度的弧形板,所述弧

形板的任一网格单元的形状为锥台形;所述网格板底部固设有支架。

从废旧锂电池中回收金属的方法及其装置

技术领域

[0001] 本发明涉及能源与材料技术领域,尤其涉及一种从废旧锂电池中回收金属的方法及其装置。

背景技术

[0002] 随着电子信息技术及新能源汽车技术等快速发展,锂电池已成为多个重要行业领域中应用最为广泛的电池,尤其是锂离子电池,因其具有电压高、质量轻、比能量大、自放电小、循环寿命长、无记忆效应等优点,而被越来越多地应用于通信、电子、新能源动力等领域。

[0003] 由于锂电池受循环次数所限,随着锂电池的大量使用,会产生数量巨大的废旧锂电池,导致废旧锂电池的处理成为锂电行业亟待解决的问题。废旧锂电池的材料中的锂远大于自然界可开发矿物中丰度,如直接处理废弃,会造成资源浪费并且会污染环境,目前已有许多研发人员提出废旧锂电池的回收方法。其中,对于废旧锂电池正极材料的回收方法主要包括机械研磨法、化学沉淀法、盐析法、溶剂萃取法等,然而以上这些方法会存在对废旧锂电池中材料的提取不完全、无法得到纯净产物及对后续提取材料的应用存在限制等问题。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种从废旧锂电池中回收金属的方法、装置以及回收金属后对金属的提纯方法,以解决现有回收废旧锂电池材料的方法所存在的多种弊端。

[0005] 第一个方面,本发明提供一种从废旧锂电池中回收金属的方法,所述方法包括以下步骤:

[0006] 以废旧锂电池电极材料作为阴极,以惰性电极作为阳极;

[0007] 将所述阴极和所述阳极放入电解液中进行电化学反应,得到含有回收金属离子的混合溶液,所述回收金属离子包括锂离子,所述回收金属离子还包括镍离子、钴离子、锰离子中的至少一种。

[0008] 进一步地,进行电化学反应所施加的电势为0.2~1.5V,施加电势的时间为1.5~8h,所述回收金属离子包括所述锂离子、所述镍离子、所述钴离子和所述锰离子,且进行电化学反应时,所述锂离子、所述镍离子、所述钴离子、所述锰离子分步浸出。

[0009] 其中,进行电化学反应所施加的电势为0.2~1.5V包括该电势范围内的任一点值,例如进行电化学反应所施加的电势为0.2V、0.5V、0.8V、0.9V、1.0V、1.2V或1.5V。施加电势的时间为1.5~8h包括该时间范围内的任一点值,例如施加电势的时间为1.5h、2h、2.5h、3h、5h、6h、7h、7.5h或8h。

[0010] 进一步地,进行电化学反应时,调节施加的电势为0.2~0.5V,使所述钴离子和所述镍离子浸出,调节施加的电势为0.9~1.4V,使所述锂离子浸出。

[0011] 进一步地,所述阴极的制作方法为:取所述废旧锂电池电极材料,进行拆解、煅烧、

洗涤、干燥、研磨、压制成形,得到所述阴极,所述阴极的电极厚度为5~10mm,所述阴极的压实密度为5~10g/cm³。

[0012] 其中,所述阴极的电极厚度为5~10mm包括该厚度范围内的任一点值,例如所述阴极的电极厚度为5mm、6mm、7mm、7.5mm、8mm、9mm或10mm。所述阴极的压实密度为5~10g/cm³包括该压实密度范围内的任一点值,例如所述阴极的压实密度为5g/cm³、6g/cm³、7g/cm³、7.5g/cm³、8g/cm³、9g/cm³或10g/cm³。

[0013] 进一步地,所述阴极选自废旧锂电池正极材料和/或废旧锂电池负极材料,所述惰性电极采用石墨电极或可导电的惰性金属电极。

[0014] 优选地,所述可导电的惰性金属电极为铂电极。

[0015] 可选地,所述电解液为含有Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Li⁺、Fe²⁺、Mn²⁺、Ni²⁺、Co²⁺、Co³⁺、Al³⁺等离子中至少一种阳离子的无机盐,且所述电解液中的所述无机盐的浓度为0.1~1.0mol/L。

[0016] 其中,所述电解液中的所述无机盐的浓度为0.1~1.0mol/L包括该浓度范围内的任一点值,例如所述电解液中的所述无机盐的浓度为0.1mol/L、0.2mol/L、0.5mol/L、0.75mol/L、0.8mol/L或1.0mol/L。

[0017] 优选地,所述电解液选自碳酸铵电解液、磷酸钠电解液或硫酸铵电解液。

[0018] 进一步地,所述方法还包括对得到的所述含有回收金属离子的混合溶液进行提纯,所述提纯包括以下步骤:

[0019] 浓缩:对所述含有回收金属离子的混合溶液进行浓缩,使待提纯的锂离子浓度大于或等于25g/L;

[0020] 调pH:调节所述含有回收金属离子的混合溶液至碱性;

[0021] 向浓缩和/或调pH后的所述含有回收金属离子的混合溶液中通入二氧化碳,过滤得到锂盐沉淀和剩余的混合溶液。

[0022] 进一步地,所述方法还包括:对锂盐沉淀依次进行结晶、洗涤、干燥,得到提纯的锂盐;所述剩余的混合溶液作为所述电解液循环使用。

[0023] 进一步地,所述方法还包括:调节所述剩余的混合溶液中所述钴离子、所述镍离子和所述锰离子的摩尔比,使钴镍锰的摩尔比为1:1:1,或者使钴镍锰的摩尔比为5:2:3,或者使钴镍锰的摩尔比为8:1:1。

[0024] 进一步地,所述方法在通入二氧化碳时,所述二氧化碳经过加压、加热处理。

[0025] 第二个方面,本发明还提供一种如上所述的从废旧锂电池中回收金属的方法所使用的装置,所述装置包括:

[0026] 电解池:所述电解池包括阳极材料层,所述阳极材料层作为阳极使用;

[0027] 若干阴极,所述阴极为废旧锂电池电极材料。

[0028] 进一步地,所述电解池还包括设于所述阳极材料层外部的结构支撑层,其中所述阳极材料层的厚度为5~12mm。

[0029] 可选地,所述结构支撑层的材料选自混凝土、石材、橡胶或树脂。

[0030] 进一步地,所述电解池的底壁上或者所述电解池的侧壁底部设有至少一进气孔。

[0031] 进一步地,所述电解池的上方设有盖板,所述盖板与所述电解池共同围合形成封闭腔体。

[0032] 进一步地,所述电解池的内部可拆装地安装有大致沿水平方向设置的网格板。

[0033] 进一步地,所述网格板为沿水平方向设置的平板,所述平板的任一网格单元的形状为方形,或者为底面开孔大、顶面开孔小的锥台形;或者,所述网格板为具有向上弯曲弧度的弧形板,所述弧形板的任一网格单元的形状为底面开孔大、顶面开孔小的锥台形。

[0034] 进一步地,所述网格板底部固设有支架。

[0035] 与现有技术相比,本发明具备以下有益效果:

[0036] 1) 本发明利用电化学反应,能够从废旧电池电极材料中有效的回收锂、镍、钴、锰等具有高利用价值的金属。不仅如此,还能够通过控制电化学反应的电势,来控制使上述回收金属锂、镍、钴、锰的分步浸出,从而简化了回收的不同金属离子的分离程序、降低了分离不同金属离子所需能耗。

[0037] 2) 本发明还能够以简便、环保地方法得到提纯的锂盐。由于电化学反应得到的含有回收金属离子的混合溶液中,锂离子仍为离子状态,且该混合溶液中还可能掺有其他杂质,故实有必要对其进行提纯。本发明仅需通入二氧化碳,即可得到碳酸锂这种锂盐沉淀,再分别通过结晶、洗涤、干燥最终得到提纯的锂盐。采用该方法提纯锂盐时,无需额外加入任何试剂,而除锂盐沉淀外的剩余的混合溶液则可以作为电解液循环使用,从而使得整个方法更加绿色、环保,不会产生新的待处理废液。不仅如此,本发明还通过在通过二氧化碳之前,对含有回收金属离子的混合溶液进行浓缩、先调节所述含有回收金属离子的混合溶液至碱性等方式,来提高二氧化碳转变为碳酸根离子的效果,达到更好的沉淀、提纯效果。

[0038] 3) 本发明针对从废旧锂电池中回收金属的方法,还设计了一种高效能的装置,该装置将阳极材料作为电解池,且可在电解池中设置多个阴极,从而在一次电化学反应中,可实现较高浓度的电极材料中的金属回收,大幅提高回收效率,有利于上述从废旧锂电池中回收金属的方法在工业方面的应用。不仅如此,本发明还针对上述装置进行优化,使其不仅能实现高效回收金属的作用,而且还能够进一步对所得到的含有回收金属离子的混合溶液进行提纯,以得到较高纯度的锂盐,利于后续应用。

附图说明

[0039] 图1是实施例一从废旧锂电池中回收金属的装置的结构示意图。

[0040] 图2是实施例一中网格板的结构示意图。

[0041] 图3是实施例一中网格板的变形结构之一。

具体实施方式

[0042] 下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0043] 需要说明的是,本发明实施例的术语“包括”和“具有”以及它们的任何变形,意图在于覆盖不排他的包含,例如,包含了一系列步骤或单元的过程、方法、系统、产品或设备不必限于清楚地列出的那些步骤或单元,而是可包括没有清楚地列出的或对于这些过程、方法、产品或设备固有的其它步骤或单元。

[0044] 实施例一

[0045] 本实施例提供一种从废旧锂电池中回收金属的方法,该方法包括以下步骤:

[0046] 以废旧锂电池正极材料作为阴极,以石墨电极作为阳极;其中,阴极的制作方法为:取废旧锂电池正极材料,进行拆解、煅烧、洗涤、干燥、研磨、压制成形,得到阴极,阴极的电极厚度为5mm,阴极的压实密度为 $5\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0047] 将阴极和阳极放入到浓度为 $0.1\text{mol}/\text{L}$ 的碳酸铵电解液中进行电化学反应,电化学反应所施加的电势为 $0.2\sim 1.5\text{V}$,且由大到小调节施加的电势值,施加电势的时间为2h,得到含有回收金属离子的混合溶液,且其中的回收金属离子分步浸出,浸出的回收金属离子分别为:锂离子、镍离子、钴离子、锰离子。

[0048] 对通过上述电化学反应得到的含有回收金属离子的混合溶液进行浓缩,以便后续对锂离子进行提纯,使待提纯的锂离子浓度大于或等于 $25\text{g}/\text{L}$;然后,调节浓缩后的含有回收金属离子的混合溶液至碱性;接着,向调节至碱性的含有回收金属离子的混合溶液中通入经加压、加热处理的二氧化碳,利用加压喷气、加热二氧化碳的处理方式来提高二氧化碳的溶解度,以及通过加热二氧化碳的处理方式来促进含有回收金属离子的混合溶液的浓缩,过滤得到锂盐沉淀和剩余的混合溶液;对锂盐沉淀依次进行结晶、洗涤、干燥,得到提纯的锂盐;剩余的混合溶液则作为电解液循环使用。

[0049] 此外,为了提高从废旧锂电池中回收金属的效率,本实施例还提供一种从废旧锂电池中回收金属的装置,该装置用于上述从废旧锂电池中回收金属的方法。

[0050] 如图1所示,该装置包括电解池1和三个串联的阴极2。其中,电解池1包括设于内层且厚度为10mm的阳极材料层11和设于外层的结构支撑层12,阳极材料层11作为阳极使用,阳极材料层11为石墨,也即阳极为石墨电极,结构支撑层12为水泥层,用于其道支撑装置结构强度的作用。由于本实施例巧妙地将阳极的结构与电解池的结构合二为一,故在相同的电解池体积下,能够省去原本需设置阳极的空间,使电解池中可同时放置更多阴极2,从而提高电化学反应的效率,使得到的含有回收金属离子的混合溶液中的回收金属离子具有较高的浓度。其中,阴极2为废旧锂电池正极材料。向电解池1中加入碳酸铵电解液,进行上述从废旧锂电池中回收金属的方法中电化学反应的步骤,即可得到含有回收金属离子的混合溶液。

[0051] 由于含有回收金属离子的混合溶液需要进一步提纯,因此该装置还在电解池1的侧壁底部设有带控制阀门31的进气孔3,用于通入二氧化碳。在本实施例中,为了提高二氧化碳在混合溶液中的溶解率,可以在电解池1的侧壁底部设置多个进气孔3。另外,为了提高二氧化碳在混合溶液中的溶解率,使其更多地转化为碳酸根离子,该装置还包括设于电解池1上方的盖板4,盖板4与电解池1共同围合形成封闭腔体,故可通过向封闭腔体中加压来提高二氧化碳的溶解率。此外,在盖板4上还设有试剂加入口5,该试剂加入口5用于向含有回收金属离子的混合溶液中加入酸性试剂或碱性试剂,以调节含有回收金属离子的混合溶液呈碱性,使二氧化碳更容易转换为碳酸根。

[0052] 进一步地,为提高二氧化碳与含有回收金属离子的混合溶液的气液接触面积,本实施例还在电解池1中可拆卸地安装有网格板6,结合图2所示,本实施例中的网格板6为沿水平方向设置的平板,且该平板的任一网格单元的形状为方形,通过设置网格板能够将原本较大的二氧化碳气泡切分为更多的小气泡。本实施例的网格板可有多种变形方式,例如图3所示,该网格板6为沿水平方向设置的平板,且该平板的任一网格单元的形状为底面开

孔大、顶面开孔小的锥台形。当网格板中任一网格单元的形状为底面开孔大、顶面开孔小的锥台形时,能够使二氧化碳气泡变得更小,可有效提高汽液接触面积。为了方便安装与取出,在网格板6的底部固设有支架7,通过支架7将网格板6支设在电解池1中。

[0053] 本实施例的装置具有高效能的特点,该装置巧妙地将阳极材料作为电解池,且可在电解池中设置多个阴极,从而在一次电化学反应中,可实现较高浓度的电极材料中的金属回收,大幅提高回收效率,有利于上述从废旧锂电池中回收金属的方法在工业方面的应用。不仅如此,本发明还针对上述装置进行优化,使其不仅能实现高效回收金属的作用,而且还能够进一步对所得到的含有回收金属离子的混合溶液进行提纯,以得到较高纯度的锂盐,利于后续应用。

[0054] 实施例二

[0055] 本实施例提供一种从废旧锂电池中回收金属的方法,该方法包括以下步骤:

[0056] 以废旧锂电池正极材料作为阴极,以铂电极作为阳极;其中,阴极的制作方法为:取废旧锂电池正极材料,依次进行拆解、煅烧、洗涤、干燥、研磨、压制成形,得到阴极,阴极的电极厚度为10mm,阴极的压实密度为 $10\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0057] 将阴极和阳极放入到浓度为 $1.0\text{mol}/\text{L}$ 的硫酸铵电解液中进行电化学反应,电化学反应所施加的电势为 $0.2\sim 1.4\text{V}$,施加电势的时间为8h,得到含有回收金属离子的混合溶液,且其中的回收金属离子分步浸出。具体是由大到小调节施加的电势值,先调节施加的电势为 $0.9\sim 1.4\text{V}$,使锂离子浸出,再调节施加的电势为 $0.2\sim 0.5\text{V}$,使钴离子和镍离子浸出。

[0058] 对通过上述电化学反应得到的含有回收金属离子的混合溶液进行加热浓缩,以便提高后续对锂离子进行提纯的效率,使待提纯的锂离子浓度大于或等于 $30\text{g}/\text{L}$;然后,调节浓缩后的含有回收金属离子的混合溶液至碱性;接着,向调节至碱性的含有回收金属离子的混合溶液中通入经加压、加热处理的二氧化碳,利用加压喷气、加热二氧化碳的处理方式来提高二氧化碳的溶解度,过滤得到锂盐沉淀和剩余的混合溶液;对锂盐沉淀依次进行结晶、洗涤、干燥,得到提纯的锂盐;剩余的混合溶液则作为电解液循环使用。

[0059] 此外,为了提高从废旧锂电池中回收金属的效率,本实施例还提供一种从废旧锂电池中回收金属的装置,该装置用于上述从废旧锂电池中回收金属的方法。本实施例的装置与实施例一的装置的不同之处仅在于,本实施例中电解池的阳极材料层选用金属铂。

[0060] 实施例三

[0061] 本实施例提供一种从废旧锂电池中回收金属的方法,该方法包括以下步骤:

[0062] 以废旧锂电池正极材料作为阴极,以石墨电极作为阳极;其中,阴极的制作方法为:取废旧锂电池正极材料,依次进行拆解、煅烧、洗涤、干燥、研磨、压制成形,得到阴极,阴极的电极厚度为7mm,阴极的压实密度为 $7\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0063] 将阴极和阳极放入到浓度为 $0.5\text{mol}/\text{L}$ 的氯化铵电解液中进行电化学反应,电化学反应所施加的电势为 $0.2\sim 1.5\text{V}$,且由大到小调节施加的电势值,施加电势的时间为4h,得到含有回收金属离子的混合溶液,且其中的回收金属离子分步浸出,浸出的回收金属离子分别为:锂离子、镍离子、钴离子、锰离子。

[0064] 对通过上述电化学反应得到的含有回收金属离子的混合溶液进行浓缩,以便提高后续对锂离子进行提纯,使待提纯的锂离子浓度大于或等于 $25\text{g}/\text{L}$;然后,调节浓缩后的含有回收金属离子的混合溶液至碱性;接着,向调节至碱性的含有回收金属离子的混合溶液

中通入经加压、加热处理的二氧化碳,利用加压喷气、加热二氧化碳的处理方式来提高二氧化碳的溶解度,过滤得到锂盐沉淀和剩余的混合溶液;对锂盐沉淀依次进行结晶、洗涤、干燥,得到提纯的锂盐;剩余的混合溶液则作为电解液循环使用。

[0065] 此外,为了提高从废旧锂电池中回收金属的效率,本实施例还提供一种从废旧锂电池中回收金属的装置,该装置用于上述从废旧锂电池中回收金属的方法。本实施例的装置与实施例一的装置的不同之处仅在于,本实施例中网格板为具有向上弯曲弧度的弧形板,且弧形板的任一网格单元的形状为底面开孔大、顶面开孔小的锥台形。该弧形板的弯曲程度并不大,故总体上仍大致沿水平方向安装在电解池中。

[0066] 实施例四

[0067] 本实施例提供一种从废旧锂电池中回收金属的方法,该方法包括以下步骤:

[0068] 以废旧锂电池正极材料作为阴极,以石墨电极作为阳极;其中,阴极的制作方法为:取废旧锂电池正极材料,进行拆解、煅烧、洗涤、干燥、研磨、压制成形,得到阴极,阴极的电极厚度为5mm,阴极的压实密度为 $5\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0069] 将阴极和阳极放入到浓度为 $0.1\text{mol}/\text{L}$ 的碳酸铵电解液中进行电化学反应,电化学反应所施加的电势为 $0.2\sim 1.5\text{V}$,且由大到小调节施加的电势值,施加电势的时间为2h,得到含有回收金属离子的混合溶液,且其中的回收金属离子分步浸出,浸出的回收金属离子分别为:锂离子、镍离子、钴离子、锰离子。

[0070] 对通过上述电化学反应得到的含有回收金属离子的混合溶液进行浓缩,以便后续对锂离子进行提纯,使待提纯的锂离子浓度大于或等于 $25\text{g}/\text{L}$;然后,调节浓缩后的含有回收金属离子的混合溶液至碱性;接着,向调节至碱性的含有回收金属离子的混合溶液中通入经加压、加热处理的二氧化碳,利用加压喷气、加热二氧化碳的处理方式来提高二氧化碳的溶解度,过滤得到锂盐沉淀和剩余的混合溶液;对锂盐沉淀依次进行结晶、洗涤、干燥,得到提纯的锂盐;剩余的混合溶液则回收其中的钴离子、镍离子和锰离子,使三者方便地用于后续锂电电极材料的生产。

[0071] 具体是:调节剩余的混合溶液中的钴离子、镍离子和锰离子的摩尔比,使钴镍锰的摩尔比为 $1:1:1$,该摩尔比的钴镍锰可直接用于制备相应的电池原材料。比起分别提取钴、镍、锰,然后再调节三者的配比,以符合相应的电池电极材料制作,采用本实施例的方法,直接在不含锂离子的剩余的混合溶液中调节钴镍锰的摩尔比,使其可直接用于电池电极材料的生产,该方法更为简洁,同时由于整个过程中无需额外添加其他化学试剂,因此使得整个方法也更为环保。

[0072] 可以理解的是,本实施例中,还可以调节使钴镍锰的摩尔比为 $5:2:3$ 或钴镍锰的摩尔比为 $8:1:1$,这两种比例的钴镍锰也可直接用于制备相应的电池原材料。

[0073] 此外,为了提高从废旧锂电池中回收金属的效率,本实施例还提供一种从废旧锂电池中回收金属的装置,该装置与实施例一中的装置相同,在此不再赘述。

[0074] 在上述实施例一至四中,本发明利用电化学反应,能够从废旧电池电极材料中有效的回收锂、镍、钴、锰等具有高利用价值的金属。不仅如此,还能够通过控制电化学反应的电势由大至小逐渐递减,来控制使上述回收金属按照锂、镍、钴、锰的顺序分步浸出,从而简化了回收的不同金属离子的分离程序、降低了分离不同金属离子所需能耗。进一步地,上述实施例的方法中,还对阴极的电极厚度进行了限定,由于电极过厚会影响离子传输效率,因

此上述实施例中阴极的电极厚度为5~10mm。

[0075] 另外,由于电化学反应得到的含有回收金属离子的混合溶液中,锂离子仍为离子状态,且该混合溶液中还可能掺有其他杂质,故实有必要对其进行提纯。因此,上述实施例的方法中,还进一步优化了回收金属离子的提纯方案,具体是仅需通入二氧化碳,即可得到碳酸锂这种锂盐沉淀,再分别通过结晶、洗涤、干燥最终得到提纯的锂盐。采用该方法提纯锂盐时,无需额外加入任何试剂,而除锂盐沉淀外的剩余的混合溶液则可以作为电解液循环使用,从而使得整个方法更加绿色、环保,不会产生新的待处理废液。不仅如此,本发明还通过在通过二氧化碳之前,对含有回收金属离子的混合溶液进行浓缩以提高碳酸根与锂离子的反应效率、先调节所述含有回收金属离子的混合溶液至碱性以提高二氧化碳转变为碳酸根离子的效果,在通入二氧化碳时通过加压、加热二氧化碳的方式等多种技术手段的综合使用达到更好的沉淀、提纯效果。

[0076] 更进一步地,在实施例四中,还通过调节剩余的混合溶液中的钴镍锰之间的摩尔比,使具有特定比例的钴镍锰可直接用于相关电池原材料的制备,无需分别提取钴镍锰,再重新调节配比,省去多个环节,使整个方法更加便捷、更加环保。

[0077] 以上对本发明实施例公开的一种从废旧锂电池中回收金属的方法及其装置进行了详细介绍,本文中应用了具体个例对本发明的原理及实施方式进行了阐述,以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想;同时,对于本领域的一般技术人员,依据本发明的思想,在具体实施方式及应用范围上均会有改变之处,综上所述,本说明书内容不应理解为对本发明的限制。

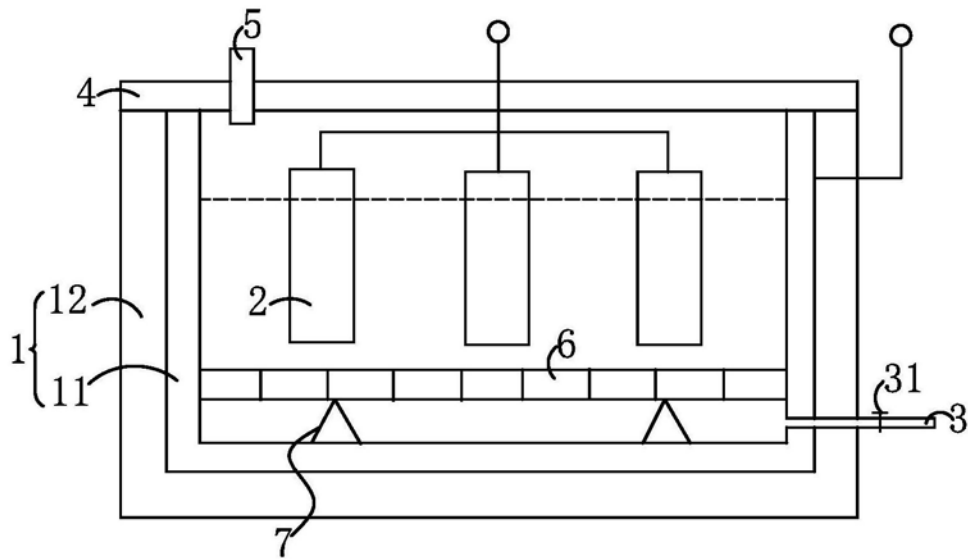


图1

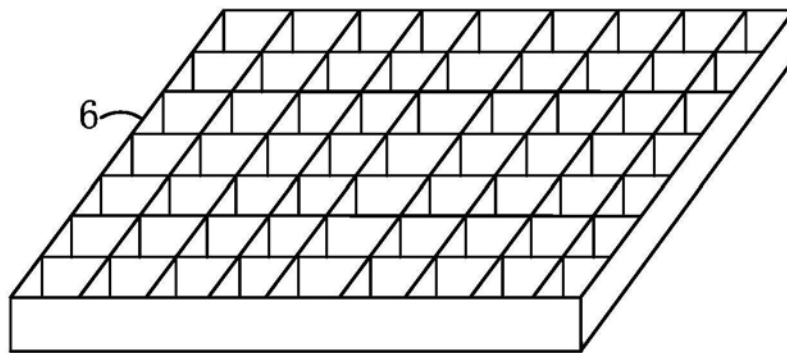


图2



图3