



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104037468 B

(45) 授权公告日 2016. 06. 22

(21) 申请号 201410246379. 4

CN 102347521 A, 2012. 02. 08,

(22) 申请日 2014. 06. 05

CN 103682510 A, 2014. 03. 26,

EP 1148571 A1, 2001. 10. 24,

(73) 专利权人 浙江工业大学

审查员 王臻

地址 310014 浙江省杭州市下城区朝晖六区

(72) 发明人 高云芳 蒋力 徐新

(74) 专利代理机构 杭州赛科专利代理事务所

(普通合伙) 33230

代理人 曹绍文

(51) Int. Cl.

H01M 10/54(2006. 01)

C22B 7/00(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101538655 A, 2009. 09. 23,

CN 102956937 A, 2013. 03. 06,

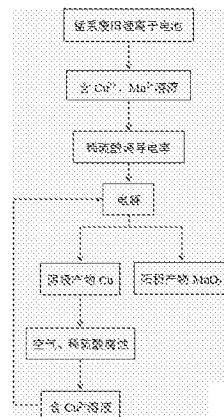
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

一种从废旧锂离子电池中回收锰和铜资源的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种从废旧锂离子电池中回收锰和铜资源的方法:(1)取锰系废旧锂离子电池,首先回收Co、Ni、Li、Al等元素,然后分离得到主要含Cu²⁺、Mn²⁺两种离子的溶液,在该溶液中加入适量稀硫酸调节溶液pH值及导电率,调节后溶液中稀硫酸的浓度为0.1mol/L~5mol/L;(2)以铜片或钛片为阴极,以石墨片或钛基二氧化锰为阳极,以(1)中调节好的溶液为电解液,调节阳极电流密度为0.5mA/cm²~50mA/cm²,进行电解;(3)电解后,阳极析出MnO₂,阴极析出Cu,将阳极析出的MnO₂作为产品回收,将阴极析出的Cu置于空气中用稀硫酸喷淋腐蚀,腐蚀后以含Cu²⁺溶液的形式返回到电解槽中循环利用,电解完成后,所有Cu资源以金属铜的形式回收。本发明的方法大降低了电解过程的槽电压,大幅降低了能耗。



1. 一种从废旧锂离子电池中回收锰和铜资源的方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

(1)取锰系废旧锂离子电池,首先回收Co、Ni、Li和Al元素,然后分离得到主要含 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 两种离子的溶液,在该溶液中加入适量稀硫酸调节溶液pH值及导电率,调节后溶液中稀硫酸的浓度为 $0.1\text{mol/L}\sim 5\text{mol/L}$; (2)以铜片或钛片为阴极,以石墨片或钛基二氧化锰为阳极,以步骤(1)中调节好的溶液为电解液,调节阳极电流密度为 $0.5\sim 50\text{mA/cm}^2$,进行电解;

(3)电解后,阳极析出 MnO_2 ,阴极析出Cu,将阳极析出的 MnO_2 作为产品回收,将阴极析出的Cu置于空气中用稀硫酸喷淋腐蚀,腐蚀后以含 Cu^{2+} 溶液的形式返回到步骤(2)的电解槽中循环利用,电解完成后,将剩余阴极产物Cu以金属铜的形式回收。

2. 根据权利要求1所述的从废旧锂离子电池中回收锰和铜资源的方法,其特征在于,步骤(1)中回收Co、Ni、Li和Al元素的方法为酸溶法、碱溶法、沉淀法、振动筛分法、浮选分离法或超声振荡法。

一种从废旧锂离子电池中回收锰和铜资源的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及废旧锂离子电池的回收处理领域,具体涉及一种从废旧锂离子电池中回收锰和铜资源的方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池自20世纪末实现商业化以来,其以具有能量密度大、质量轻、寿命长且无记忆性等诸多优点,被广泛应用于移动电话、笔记本电脑、照相机等便携式电子设备及电动汽车中。废旧锂离子电池中通常含锰、铜等有价值材料,具有较高的回收再利用价值;若处理不善,锰、铜等金属也会通过生物放大危害人类自身。随着锂离子电池应用日趋广泛,回收锂离子电池中的Mn、Cu等有价值材料对于减少对环境造成的污染、缓解资源匮乏等问题具有重要的社会和经济意义。

[0003] 锂离子电池一般包括以下部件:正极、负极、电解质、隔膜、正极耳、负极耳、绝缘片、安全阀、中心端子、电池壳等,正负极用隔膜分开后卷绕而成。正极含约88%(质量分数,下同)的正极活性物质,7%~8%的乙炔黑导电剂,3%~4%的有机粘结剂,主要成分是聚偏氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)等。正极材料涂布于20 μ m厚的铝箔集流体上。负极含约90%的负极活性物质碳素材料,4%~5%的乙炔黑导电剂,6%~7%的粘结剂,涂布于厚15 μ m的铜箔集流体上。隔膜材料为多孔聚乙烯或聚丙烯薄膜。电解液由电解质和有机溶剂组成,电解质一般为1mol/L六氟磷酸锂,有机溶剂为碳酸酯类。

[0004] 目前,LiMnO₂和LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O₂正极材料已获得广泛应用,并已取代LiCoO₂而成为主流正极材料。对于废旧锂离子电池的回收处理,特别是从废旧锂离子电池中回收锰资源的方法,已进行了较深入的研究。如申请公布号为CN201310089509、CN201210230857、CN201210017163、CN201210001160、CN201110298498、CN201010209830等专利所涉及的从废旧锂离子电池中回收锰资源的方法,主要有三类:(1)通过酸溶、除杂等处理后再加入锰源、锂源等材料,最后通过电解沉积、煅烧等方法以制备锂离子电池一元或多元正极材料的形式回收锰资源,该类方法虽能制备出锂离子电池一元或多元正极材料,但制备的材料性能较差、且不稳定,较难制成高品质的正极材料;(2)将废旧锂离子电池与其它锰系废旧电池一起,经破碎、筛分、还原熔炼等方法以锰铁或其它合金的形式回收锰资源,该类方法不仅能耗大,容易产生废气、废渣等污染物,而且制得的产品纯度不高;(3)经酸与还原剂溶解后,以石墨片为工作电极、石墨片为对电极电解,最终以二氧化锰的形式回收锰资源,该法属于普通电解法,槽压高,能耗大。

发明内容

[0005] 本发明提供了一种从废旧锂离子电池中回收锰和铜资源的方法,本回收方法不仅能通过成对电合成的方法以二氧化锰的形式回收锰资源,以金属铜的形式回收铜资源,而且由于电解液中Cu²⁺的存在,阴极发生Cu²⁺得到电子转化为金属铜的反应,与现有技术中阴极采用析氢反应完全不同。Cu²⁺阴极还原反应的标准电极电势为+0.335V,析氢反应的标准

电极电势为0V,况且析氢反应的过电位更大,因此采用 Cu^{2+} 阴极还原情况对应的总槽压要比以析氢反应为阴极反应情况所对应的总槽压低很多,即较大幅度地降低了电解过程的槽电压及直流能耗。本发明中,为了实现阴极 Cu^{2+} 还原反应的持续进行,采用将阴极沉积一定时间后析出的铜移出电解槽,转入稀硫酸喷淋腐蚀反应器,使铜重新溶解,转化成铜离子,获得较高铜离子浓度的电解液,供电解槽使用。

[0006] 本发明采用如下技术方案:

[0007] 一种从废旧锂离子电池中回收锰和铜资源的方法,包括以下步骤:

[0008] (1)取锰系废旧锂离子电池,首先回收Co、Ni、Li、Al等元素,然后分离得到主要含 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 两种离子的溶液,在该溶液中加入适量稀硫酸调节溶液pH值及导电率,调节后溶液中稀硫酸的浓度为 $0.1\text{mol/L}\sim 5\text{mol/L}$;

[0009] (2)以铜片或钛片为阴极,以石墨片或钛基二氧化锰为阳极,以(1)中调节好的溶液为电解液,调节阳极电流密度为 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2\sim 50\text{mA}/\text{cm}^2$,进行电解;

[0010] (3)电解后,阳极析出 MnO_2 ,阴极析出Cu,将阳极析出的 MnO_2 作为产品回收,将阴极析出的Cu置于空气中用稀硫酸喷淋腐蚀,腐蚀后以含 Cu^{2+} 溶液的形式返回到电解槽中循环利用,电解完成后,所有Cu资源以金属铜的形式回收。

[0011] 作为优选,步骤(1)中回收Co、Ni、Li、Al等元素的方法为酸溶法、碱溶法、沉淀法、振动筛分法、浮选分离法或超声振荡。

[0012] 本发明的有益效果:本发明的回收方法不仅能通过成对电合成的方法以二氧化锰的形式回收锰资源,同时能以金属铜的形式回收铜资源,而且大大降低了电解过程的槽电压,大幅降低了能耗。

附图说明

[0013] 图1是本发明回收方法的工艺流程图。

[0014] 图2是实施例2中采用本发明回收方法电解过程中槽电压的变化图。

[0015] 图3是实施例2中采用本发明回收方法所得产物的XRD图谱。

[0016] 图4是实施例4中采用本发明回收方法电解1小时内槽电压的变化图。

[0017] 图5是对比例1中采用现有技术回收方法电解1小时内槽电压的变化图。

具体实施方式

[0018] 下面通过具体实施例对本发明的技术方案做进一步的说明。

[0019] 实施例1:

[0020] 取锰系废旧锂离子电池,首先用酸溶法回收Co、Ni、Li和Al元素,然后分离得到主要含 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 两种离子的溶液,在该溶液中加入适量稀硫酸调节溶液导电率,调节后溶液中稀硫酸的浓度为 0.1mol/L ;以铜片为阴极(有效电极面积 $2\times 32.0\text{cm}^2$)、石墨片为阳极(有效电极面积 $2\times 32.2\text{cm}^2$),以上述调节好的溶液为电解液,调节电流为 34.5mA (阳极电流密度为 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$)进行电解,电解过程槽电压的变化范围为 $1.25\sim 1.76\text{V}$,电解1小时后,将阳极析出的产物采用XRD进行分析,经分析,阳极产物为 MnO_2 ,将阳极产物 MnO_2 作为产品回收,将阴极析出的Cu在空气中用稀硫酸喷淋腐蚀,腐蚀后以含 Cu^{2+} 溶液的形式返回到电解槽中作电解液循环利用,持续电解10分钟,槽电压略有下降,直至溶液中 Mn^{2+} 全部转化为阳极产

物 MnO_2 ,将剩余阴极产物Cu以金属铜的形式回收。

[0021] 实施例2:

[0022] 取锰系废旧锂离子电池,首先用酸溶法回收Co、Ni、Li和Al元素,然后分离得到主要含 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 两种离子的溶液,在该溶液中加入适量稀硫酸调节溶液导电率,调节后溶液中稀硫酸的浓度为 $0.5mol/L$;以铜片为阴极(有效电极面积 $2 \times 32.0cm^2$)、石墨片为阳极(有效电极面积 $2 \times 32.2cm^2$),以上述调节好的溶液为电解液,调节电流为 $400mA$ (阳极电流密度为 $5.8mA/cm^2$)进行电解,电解过程槽电压的变化如图2所示,电解槽槽电压为 $1.28 \sim 2.20V$;电解1小时后,阳极析出产物 $0.749g$,阴极析出铜 $0.453g$;将阳极析出的产物采用XRD进行分析,所得XRD图谱如图3所示,经分析,阳极产物为 MnO_2 ,将阳极产物 MnO_2 作为产品回收,将阴极析出的Cu在空气中用稀硫酸喷淋腐蚀,腐蚀后以含 Cu^{2+} 溶液的形式返回到电解槽中作电解液循环利用,持续电解10分钟,槽电压略有下降,直至溶液中 Mn^{2+} 全部转化为阳极产物 MnO_2 ,将剩余阴极产物Cu以金属铜的形式回收。

[0023] 实施例3:

[0024] 取锰系废旧锂离子电池,首先用酸溶法回收Co、Ni、Li和Al元素,然后分离得到主要含 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 两种离子的溶液,在该溶液中加入适量稀硫酸调节溶液导电率,调节后溶液中稀硫酸的浓度为 $5.0mol/L$;以铜片为阴极(有效电极面积 $2 \times 32.0cm^2$)、石墨片为阳极(有效电极面积 $2 \times 32.2cm^2$),以上述调节好的溶液为电解液,调节电流为 $3450mA$ (阳极电流密度为 $50mA/cm^2$)进行电解,电解过程槽电压的变化范围为 $1.31 \sim 2.23V$,电解1小时后,将阳极析出的产物采用XRD进行分析,经分析,阳极产物为 MnO_2 ,将阳极产物 MnO_2 作为产品回收,将阴极析出的Cu在空气中用稀硫酸喷淋腐蚀,腐蚀后以含 Cu^{2+} 溶液的形式返回到电解槽中作电解液循环利用,持续电解10分钟,槽电压略有下降,直至溶液中 Mn^{2+} 全部转化为阳极产物 MnO_2 ,将剩余阴极产物Cu以金属铜的形式回收。

[0025] 实施例4:

[0026] 取锰系废旧锂离子电池,首先用碱溶法回收Co、Ni、Li和Al元素,然后分离得到主要含 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 两种离子的溶液,在该溶液中加入适量稀硫酸调节溶液导电率,调节后溶液中稀硫酸的浓度为 $0.5mol/L$;以铜片为阴极(有效电极面积 $2 \times 32.0cm^2$)、石墨片为阳极(有效电极面积 $2 \times 32.2cm^2$),以上述调节好的溶液为电解液,调节电流为 $400mA$ (阳极电流密度为 $5.8mA/cm^2$)进行电解,电解过程中将阴极析出的Cu置于空气中用稀硫酸喷淋腐蚀,腐蚀后以含 Cu^{2+} 溶液的形式返回到电解槽中作电解液循环利用,持续电解,电解1小时内槽电压的变化如图4所示,电解槽槽电压为 $1.28 \sim 1.73V$;电解1小时后,阳极析出产物 $0.756g$,将阳极析出的产物采用XRD进行分析,阳极产物为 MnO_2 ,将阳极产物 MnO_2 作为产品回收,持续电解,直至溶液中 Mn^{2+} 全部转化为阳极产物 MnO_2 ,将剩余阴极产物Cu以金属铜的形式回收。

[0027] 对比例1:

[0028] 取锰系废旧锂离子电池,首先用酸溶法回收Co、Ni、Li和Al元素,然后分离得到主要含 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 两种离子的溶液,在该溶液中加入适量稀硫酸调节溶液导电率,调节后溶液中稀硫酸的浓度为 $0.5mol/L$;以石墨片为阴极(有效电极面积 $2 \times 32.0cm^2$)、石墨片为阳极(有效电极面积 $2 \times 32.2cm^2$),以上述调节好的溶液为电解液,调节电流为 $400mA$ (阳极电流密度为 $5.8mA/cm^2$)进行电解,电解1小时内槽电压的变化如图5所示,电解槽槽电压为 $2.07 \sim 3.00V$ 。

[0029] 由实施例和对比例对比可知,本发明的回收方法较大幅度地降低了电解过程的槽电压及直流能耗,具有突出的实质性特点和显著的进步。

[0030] 本说明书实施例所述的内容仅仅是对发明构思的实现形式的列举,本发明的保护范围的不应当被视为仅限于实施例所陈述的具体形式,本发明的保护范围也及于本领域技术人员根据本发明构思所能够想到的等同技术手段。

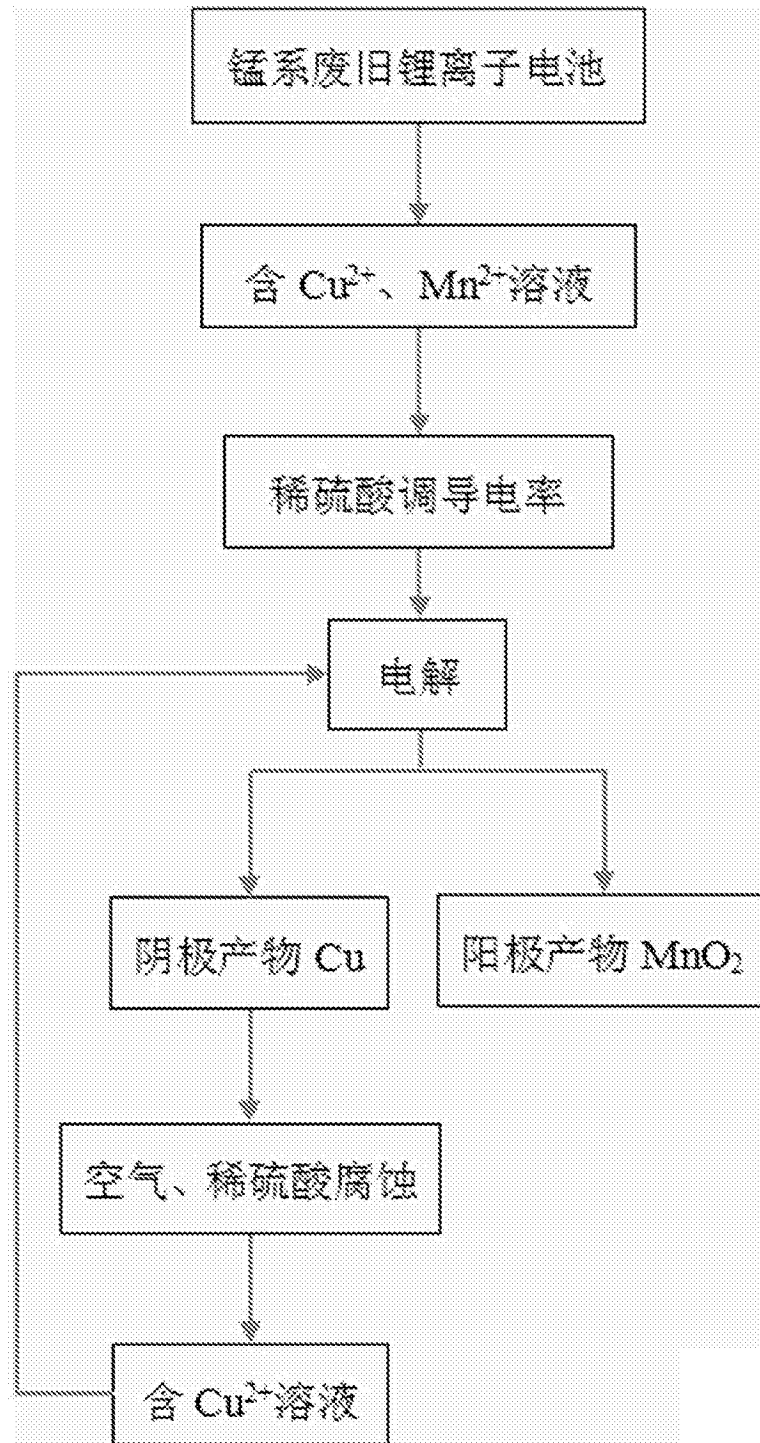


图1

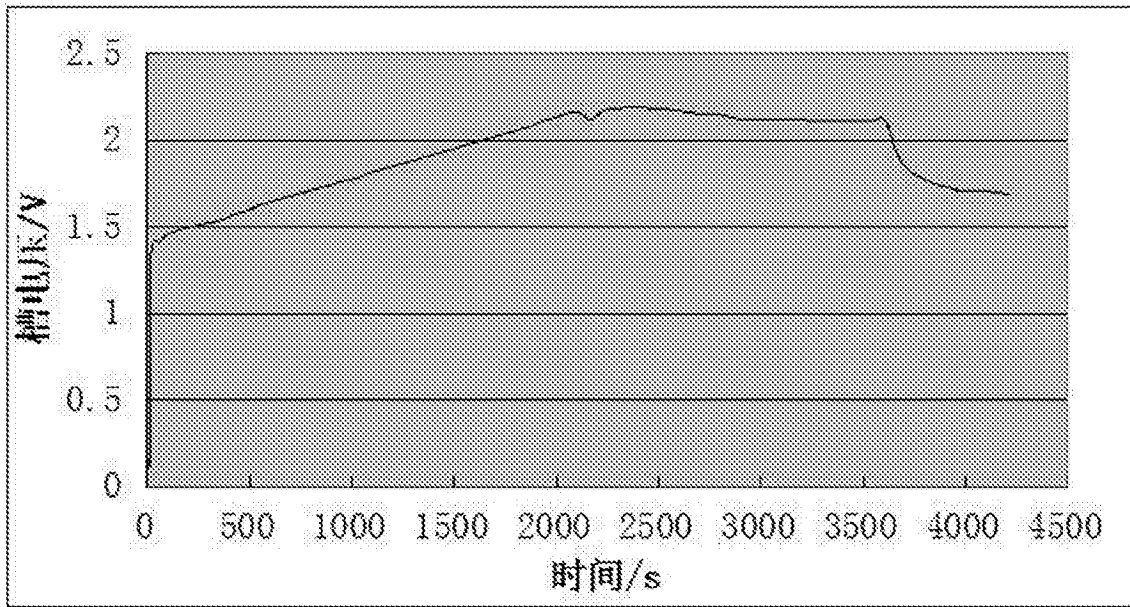


图2

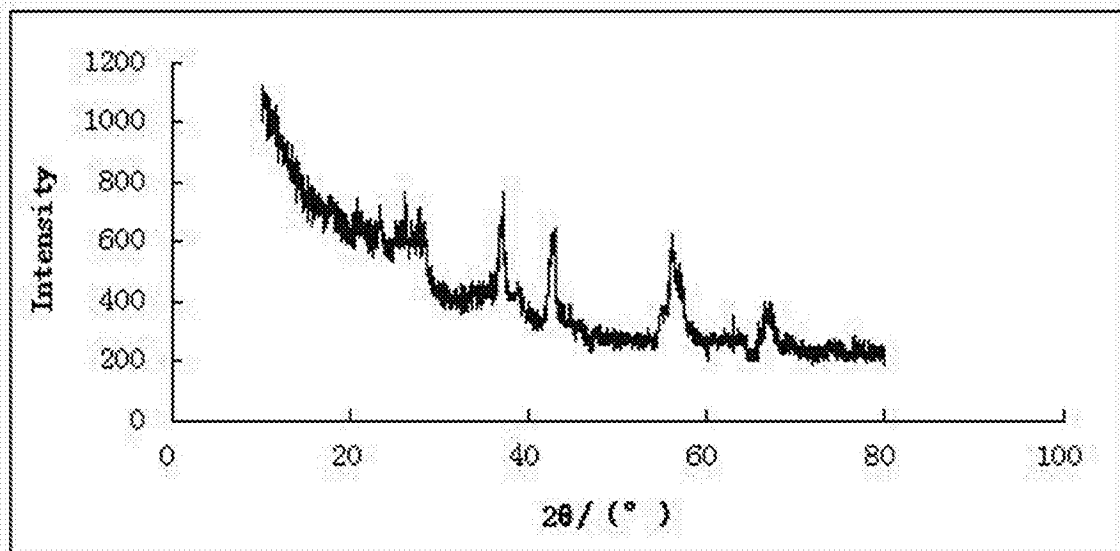


图3

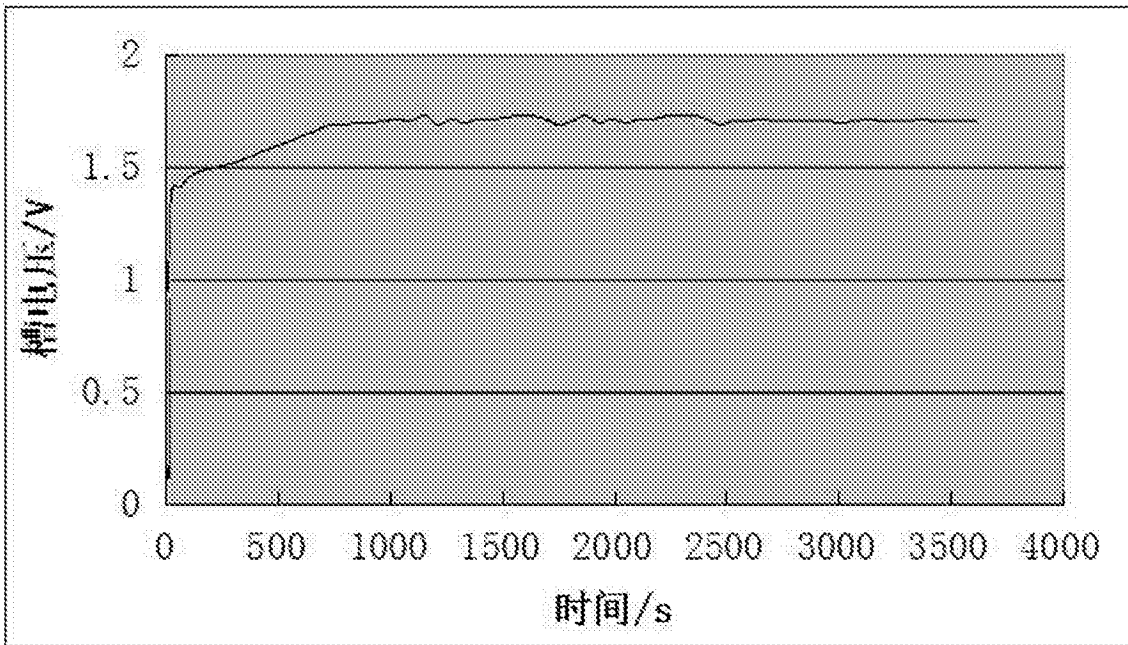


图4

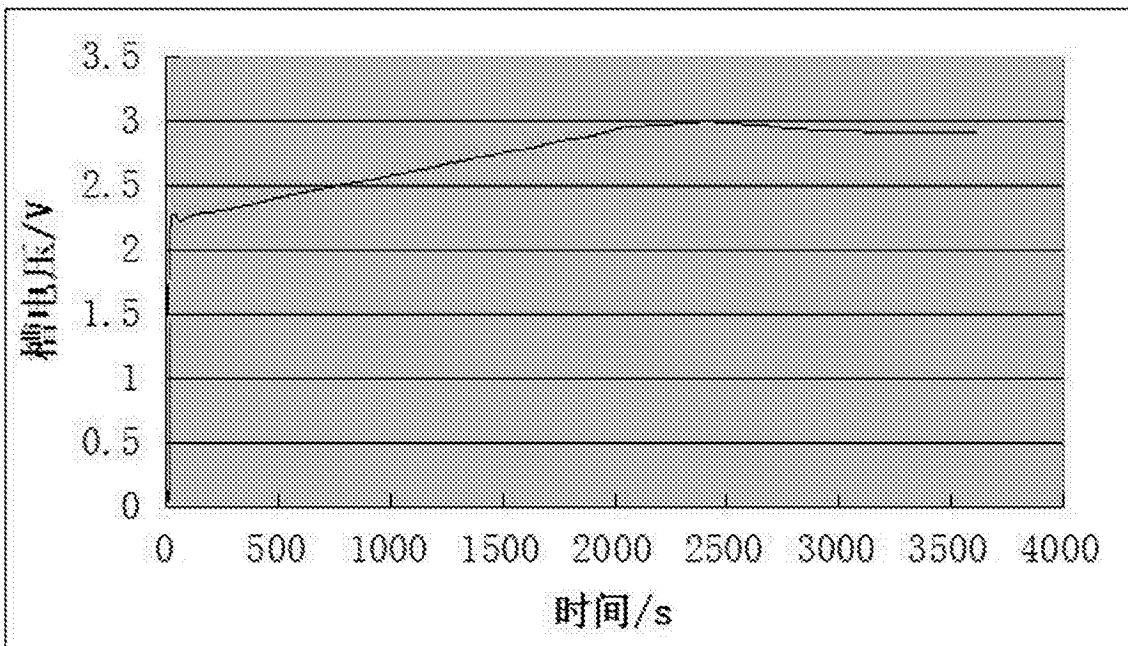


图5