



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 109672002 B

(45) 授权公告日 2020.10.16

(21) 申请号 201811226706.4

H01M 10/0525 (2010.01)

(22) 申请日 2018.10.22

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 103261455 A, 2013.08.21

申请公布号 CN 109672002 A

CN 102856610 A, 2013.01.02

(43) 申请公布日 2019.04.23

CN 105144464 A, 2015.12.09

(73) 专利权人 天齐锂业(江苏)有限公司

CN 105229843 A, 2016.01.06

地址 215699 江苏省苏州市张家港市江苏

CN 102659274 A, 2012.09.12

扬子江国际化学工业园东新路5号

JP 2000106221 A, 2000.04.11

审查员 刘枫

(72) 发明人 肇巍 胡曦 王梦 李超 高洁

杨柳 徐川

(74) 专利代理机构 苏州创元专利商标事务所有

限公司 32103

代理人 马明渡 杨超

(51) Int. Cl.

H01M 10/54 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种电池电芯粉末中六氟磷酸锂的高效去除方法

(57) 摘要

一种电池电芯粉末中六氟磷酸锂的高效去除方法,其特征在于:依次包括下列步骤:将电池电芯粉末在50~100℃温度下加热;混合预处理后电芯粉末与质量分数0.5%~5%的NaOH溶液,充分搅拌反应,过滤浆料即得第一碱洗液和第一滤饼;再用水洗涤第一滤饼,得到第二滤饼与第一混合洗水;按照上一步骤方法用NaOH溶液洗涤第二滤饼至少一次,得到第三滤饼、第二碱洗液以及第二混合洗水;分别向第一碱洗液和第二碱洗液中添加钙盐,充分搅拌反应,过滤,即得含氟固体与回用碱洗液。本发明能够高效去除拆解料中的有机物及含氟物质,具有步骤简单、成本低廉、高效环保的特点,唯一的废弃物为含氟固废,碱洗液、洗水均可经简单处理后回用。

1. 一种电池电芯粉末中六氟磷酸锂的去除方法,其特征在于:依次包括下列步骤:

步骤(1),将电池电芯粉末在50~100℃温度下,加热,加热时间为6~12h,得到预处理后电芯粉末;

步骤(2),混合所述预处理后电芯粉末与质量分数为0.5%~5%的NaOH溶液,用NaOH溶液洗涤预处理后电芯粉末,充分搅拌反应,过滤浆料即得第一碱洗液和第一滤饼;再用水洗涤所述第一滤饼,得到第二滤饼与第一混合洗水;在所述步骤(2)中,所述预处理后电芯粉末与质量分数为0.5%~5%的NaOH溶液的质量比为1:3~1:10;在50~90℃下充分搅拌反应3~12h,过滤浆料即得第一碱洗液和第一滤饼;所述水与所述第一滤饼的液固比为2mL:1g~5mL:1 g;

步骤(3),按照所述步骤(2)的方法,用质量分数为0.5%~5%的NaOH溶液洗涤所述第二滤饼至少一次,得到第三滤饼、第二碱洗液;

步骤(4),根据所述步骤(2)中第一碱洗液和步骤(3)中第二碱洗液的含氟量,分别向第一碱洗液和第二碱洗液中添加氢氧化钙或氧化钙或石灰乳,充分搅拌反应,过滤,即得含氟固体与回用碱洗液,该回用碱洗液能够返回至步骤(2)洗涤预处理后电芯粉末。

2. 根据权利要求1所述的一种电池电芯粉末中六氟磷酸锂的去除方法,其特征在于:在所述步骤(4)中,钙与氟的摩尔比为5:1~5:10,充分搅拌反应2~12h。

一种电池电芯粉末中六氟磷酸锂的高效去除方法

技术领域

[0001] 本发明涉及废旧电池回收领域,具体涉及一种电池电芯粉末中六氟磷酸锂的高效去除方法。

背景技术

[0002] 近年来,随着锂离子电池在电动汽车、3C数码产品等领域的应用快速增长,全球锂离子电池的总体产量和市场规模得到快速提升。2015年,全球锂离子电池总体产量达到100.75GWh,同比增长39.45%。2005年至2015年,全球锂电池市场规模从56亿美元增长到221亿美元,年复合增长率高达14.7%;预计2020年全球锂电池市场规模将达到363亿美元,将继续维持在较高水平。

[0003] 作为锂离子电池主要的四大组成材料(正极、负极、隔膜、电解液)之一的电解液,对于锂电池的各项性能(如能力密度、循环性能、倍率性能、储存性能等)起着至关重要的作用。电解液作为电池中锂离子传输的媒介,连接电池的正负极,不仅要具备较高的锂离子电导率,还要有极好的电子绝缘性。

[0004] 电解液一般由高纯度的有机溶剂、溶质以及必要的功能添加剂等原材料在一定的条件下,按照一定比例配置而成。在用于锂离子电池等的电解液中含有氟化合物,如LiPF₆、LiBF₄等,以及挥发性有机溶剂。目前市场上常用的有机溶剂有碳酸二甲酯(DMC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸乙烯酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)等。若LiPF₆与水或水蒸气接触会发生水解,产生有毒的氟化氢。在电池回收过程中,尤其是浸出过程中。若氟离子进入浸出液,则会对正极材料前驱体的一致性产生一定影响。

[0005] 专利CN105594056A公开了一种含氟电解液的处理方法,对含氟电解液中所含的挥发成分进行加热而气化后的气化残留液中,添加碱而进行中和的处理方法。但处理过程中需要使用温度促进挥发与分解,产生大量毒害物质,具有明显缺陷。专利CN106684487A公开了一种废旧锂离子电池的安全拆解及内部电解液绿色回收的方法。主要步骤包括:(1)对废旧电池短路放电;(2)在负压空间内对电池进行拆解和粉碎;(3)向负压空间内粉碎后的电池碎片吹入干燥的热气体,使电解液挥发;(4)对挥发组分进行冷凝、过滤和加碱除氟,获得较纯的有机溶剂,同时对剩余的气体和固态颗粒进行无害化处理。该专利使用碱性液体吸收含氟物质,但仅仅用于吸收含氟废气,并不涉及拆解料中含氟物质的洗脱。此外,此过程产生的大量碱性液体以及洗水并未有效回用,具有明显的局限性。

发明内容

[0006] 本发明提供一种电池电芯粉末中六氟磷酸锂的高效去除方法,解决以往在处理电池拆解过程中产生的氟化物时易产生毒害物质以及工艺中使用高浓度碱性溶液不环保、生产成本低的问题。

[0007] 为达到上述目的,本发明采用的技术方案是:一种电池电芯粉末中六氟磷酸锂的高效去除方法,依次包括下列步骤:

[0008] 步骤(1),将电池电芯粉末在50~100℃温度下,加热,得到预处理后电芯粉末;

[0009] 步骤(2),混合所述预处理后电芯粉末与质量分数为0.5%~5%的NaOH溶液,用NaOH溶液洗涤预处理后电芯粉末,充分搅拌反应,过滤浆料即得第一碱洗液和第一滤饼;再用水洗涤所述第一滤饼,得到第二滤饼与第一混合洗水;

[0010] 步骤(3),按照所述步骤(2)的方法,用质量分数为0.5%~5%的NaOH溶液洗涤所述第二滤饼至少一次,得到第三滤饼、第二碱洗液以及第二混合洗水;

[0011] 步骤(4),根据所述步骤(2)中第一碱洗液和第二碱洗液的含氟量,分别向第一碱洗液和第二碱洗液中添加氢氧化钙或氧化钙或石灰乳,充分搅拌反应,过滤,即得含氟固体与回用碱洗液,该回用碱洗液能够返回至步骤(2)洗涤预处理后电芯粉末。

[0012] 上述技术方案中的有关内容解释如下:

[0013] 1、上述方案中,在所述步骤(1)中,加热时间为6~12h。

[0014] 2、上述方案中,在所述步骤(2)中,所述预处理后电芯粉末与质量分数为0.5%~5%的NaOH溶液的质量比为1:3~1:10;在50~90℃下充分搅拌反应3~12h,过滤浆料即得第一碱洗液和第一滤饼;所述水与所述第一滤饼的液固比为2mL:1g~5 mL:1 g。

[0015] 3、上述方案中,在所述步骤(4)中,钙与氟的摩尔比为5:1~5:10,充分搅拌反应2~12h。

[0016] 4、上述方案中,所述高效去除方法还包括步骤(5),即根据所述第一混合洗水和第二混合洗水的含氟量,分别向第一混合洗水和第二混合洗水中添加氢氧化钙或氧化钙或石灰乳,钙与氟的摩尔比为2:1~10:1,常温充分搅拌反应2~12h,过滤即得含氟固体与回用洗水,该回用洗水能够返回至步骤(2)洗涤第一滤饼。此处的“常温”一般指15~25℃的温度。

[0017] 5、上述方案中,上述各个步骤中,各阶段碱洗液、混合洗水均可分类混合后统一处理。若回用碱洗液中NaOH浓度降低,可视具体情况补充碱,维持预定的质量分数0.5%~5%的碱浓度。

[0018] 6、上述方案中,所述电池电芯粉末具体为三元锂离子电池电芯粉末,原料来源为废旧电池,或者电池生产厂家的不合格电池。

[0019] 本发明设计构思:现阶段实验结果表明,现有技术直接对电芯粉末进行碱洗,不利于氟元素固定。本发明公开了一种电池电芯粉末中六氟磷酸锂的高效去除方法,详细描述了以电池拆解料为主要除氟对象的工艺条件和工艺参数。

[0020] 在步骤(1)中,先采用中低温加热工艺对电芯粉末进行预处理,转换六氟磷酸锂中氟化物的形态,此步骤低温过程有利后期氟化物的洗脱与固定,即有助于将氟元素固定于后续步骤中的碱洗液中。

[0021] 在步骤(2)、(3)中,利用低浓度的NaOH溶液多次洗脱第二滤饼(第二滤饼的实际成分为电池电芯粉末)中残留的氟化物,使得拆解料中氟化物达到一定限度,最大限度的降低第二滤饼中的氟残留量。同时,避免使用高浓度NaOH溶液,可有利于设备及后续除氟过程。本发明特选择质量分数为0.5%~5%的NaOH溶液,该浓度的NaOH溶液既能够固定氟离子,也能充分去除铝元素,而且在后期也不会影响钙盐除氟的效果。

[0022] 在步骤(4)、(5)中,向洗脱的碱洗液和混合洗水中添加钙盐,可有效降液体中的氟含量,达标的碱液、洗水得以再生回用,形成闭环的循环利用过程。

[0023] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

- [0024] (1) 本发明在经过多次碱洗的除氟工艺后,电池电芯粉末中残氟含量极低;
- [0025] (2) 本发明的碱洗液经过简单回收即可重复利用;
- [0026] (3) 本发明最后产生的废弃物仅为含氟固废,无挥发性有毒物质,该法属环境友好型,高效环保,环保压力小;
- [0027] (4) 本发明在去除含氟物质的同时能够同步去除铝元素;
- [0028] (5) 经过本发明工艺处理后,电芯粉末中氟的去除率达99.5%以上,铝去除率达95%以上,碱洗液、洗水中氟去除率达99%以上。
- [0029] 总之,本发明的方法为典型湿法工艺,能够高效去除拆解料中的有机物及含氟物质,具有步骤简单、成本低廉、高效环保的特点,唯一的废弃物为含氟固废,碱洗液、洗水均可经简单处理后回用。

具体实施方式

[0030] 下面结合实施例对本发明作进一步描述:

[0031] 实施例1:一种电池电芯粉末中六氟磷酸锂的高效去除方法

[0032] 依次包括下列步骤:

[0033] 步骤(1),将100g电池电芯粉末在80℃温度下,加热12h,得到预处理后电芯粉末;

[0034] 步骤(2),混合所述预处理后电芯粉末与质量分数为0.5%的NaOH溶液,用NaOH溶液洗涤预处理后电芯粉末,电芯粉末与NaOH溶液的质量比为1:10,90℃下充分搅拌反应12h,过滤浆料即得第一碱洗液和第一滤饼;再用纯水或再生洗水,以固液比1 g:2 mL洗涤所述第一滤饼,得到第二滤饼与第一混合洗水;

[0035] 步骤(3),按照所述步骤(2)的方法,用质量分数为0.5%的NaOH溶液洗涤所述第二滤饼三次,得到第三滤饼、第二碱洗液以及第二混合洗水;

[0036] 步骤(4),根据所述步骤(2)中第一碱洗液和第二碱洗液的含氟量,分别向第一碱洗液和第二碱洗液中添加氢氧化钙或氧化钙或石灰乳,钙与氟的摩尔比为5:5常温充分搅拌反应12h,过滤,即得含氟固体与回用碱洗液,该回用碱洗液能够返回至步骤(2)洗涤预处理后电芯粉末。

[0037] 步骤(5),根据所述第一混合洗水和第二混合洗水的含氟量,分别向第一混合洗水和第二混合洗水中添加氢氧化钙或氧化钙或石灰乳,钙与氟的摩尔比为4:1,常温充分搅拌反应12h,过滤即得含氟固体与回用洗水,该回用洗水能够返回至步骤(2)洗涤第一滤饼。

[0038] 所得第三滤饼中,含氟量为0.2‰,回用碱洗液和回用洗水中氟去除量为99%,铝去除率为95%。

[0039] 实施例2:一种电池电芯粉末中六氟磷酸锂的高效去除方法

[0040] 依次包括下列步骤:

[0041] 步骤(1),将100g电池电芯粉末在50℃温度下,加热12h,得到预处理后电芯粉末;

[0042] 步骤(2),混合所述预处理后电芯粉末与质量分数为5%的NaOH溶液,用NaOH溶液洗涤预处理后电芯粉末,电芯粉末与NaOH溶液的质量比为1:3,50℃下充分搅拌反应3.5h,过滤浆料即得第一碱洗液和第一滤饼;再用纯水或再生洗水,以固液比1 g:5 mL洗涤所述第一滤饼,得到第二滤饼与第一混合洗水;

[0043] 步骤(3),按照所述步骤(2)的方法,用质量分数为5%的NaOH溶液洗涤所述第二滤

饼一次,得到第三滤饼、第二碱洗液以及第二混合洗水;

[0044] 步骤(4),根据所述步骤(2)中第一碱洗液和第二碱洗液的含氟量,分别向第一碱洗液和第二碱洗液中添加氢氧化钙或氧化钙或石灰乳,钙与氟的摩尔比为5:1常温充分搅拌反应2h,过滤,即得含氟固体与回用碱洗液,该回用碱洗液能够返回至步骤(2)洗涤预处理后电芯粉末。

[0045] 步骤(5),根据所述第一混合洗水和第二混合洗水的含氟量,分别向第一混合洗水和第二混合洗水中添加氢氧化钙或氧化钙或石灰乳,钙与氟的摩尔比为3:1,常温充分搅拌反应2h,过滤即得含氟固体与回用洗水,该回用洗水能够返回至步骤(2)洗涤第一滤饼。

[0046] 所得第三滤饼中,含氟量为0.15‰,回用碱洗液和回用洗水中氟去除量为99%,铝去除率为95%。

[0047] 实施例3:一种电池电芯粉末中六氟磷酸锂的高效去除方法

[0048] 依次包括下列步骤:

[0049] 步骤(1),将100g电池电芯粉末在100℃温度下,加热9h,得到预处理后电芯粉末;

[0050] 步骤(2),混合所述预处理后电芯粉末与质量分数为3%的NaOH溶液,用NaOH溶液洗涤预处理后电芯粉末,电芯粉末与NaOH溶液的质量比为1:7,70℃下充分搅拌反应8h,过滤浆料即得第一碱洗液和第一滤饼;再用纯水或再生洗水,以固液比1 g:3 mL洗涤所述第一滤饼,得到第二滤饼与第一混合洗水;

[0051] 步骤(3),按照所述步骤(2)的方法,用质量分数为3%的NaOH溶液洗涤所述第二滤饼两次,得到第三滤饼、第二碱洗液以及第二混合洗水;

[0052] 步骤(4),根据所述步骤(2)中第一碱洗液和第二碱洗液的含氟量,分别向第一碱洗液和第二碱洗液中添加氢氧化钙或氧化钙或石灰乳,钙与氟的摩尔比为5:10常温充分搅拌反应8h,过滤,即得含氟固体与回用碱洗液,该回用碱洗液能够返回至步骤(2)洗涤预处理后电芯粉末。

[0053] 步骤(5),根据所述第一混合洗水和第二混合洗水的含氟量,分别向第一混合洗水和第二混合洗水中添加氢氧化钙或氧化钙或石灰乳,钙与氟的摩尔比为5:1,常温充分搅拌反应8h,过滤即得含氟固体与回用洗水,该回用洗水能够返回至步骤(2)洗涤第一滤饼。

[0054] 所得第三滤饼中,含氟量为0.1‰,回用碱洗液和回用洗水中氟去除量为99%,铝去除率为95%。

[0055] 上述实施例只为说明本发明的技术构思及特点,其目的在于让熟悉此项技术的人士能够了解本发明的内容并据以实施,并不能以此限制本发明的保护范围。凡根据本发明精神实质所作的等效变化或修饰,都应涵盖在本发明的保护范围之内。