



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111908438 B

(45) 授权公告日 2021.11.02

(21) 申请号 202010629142.X

C01B 25/30 (2006.01)

(22) 申请日 2020.07.02

H01M 10/0525 (2010.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

H01M 10/54 (2006.01)

申请公布号 CN 111908438 A

审查员 孙晓妍

(43) 申请公布日 2020.11.10

(73) 专利权人 曲靖市华祥科技有限公司

地址 655000 云南省曲靖市麒麟区曲靖经济技术开发区西城工业园区龙街标准
厂房3栋2层

(72) 发明人 徐浩 史靖辉

(74) 专利代理机构 广州三环专利商标代理有限公司

公司 44202

代理人 熊永强

(51) Int. Cl.

C01B 25/37 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种废旧锂离子电池电解液的处理方法

(57) 摘要

本发明提供了一种废旧锂离子电池电解液的处理方法,包括:(1)从废旧锂离子电池获取电解液,将所述电解液与稳定剂混合后进行烧结,获得灰分;(2)将所述灰分加酸溶解,并加入铁源,调节pH至1-2,在60-90℃下加热反应1-4h,经过滤得到第一滤渣和含锂滤液;对所述第一滤渣进行多次水洗,得到高纯磷酸铁;(3)向所述含锂滤液中补加磷酸,加氨水调节体系pH至8-12,在70-100℃下进行加热处理,经过滤得到第二滤渣;对所述第二滤渣进行多次水洗,得到高纯磷酸锂。该方法操作简便,合理易行,环境友好。

1. 一种废旧锂离子电池电解液的处理方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 从废旧锂离子电池获取电解液,将所述电解液与稳定剂混合后进行烧结,获得灰分;其中,所述稳定剂选自氟化钠和氟化钾中的至少一种;

(2) 将所述灰分加酸溶解,并加入铁源,调节pH至1-2,在60-90℃下加热反应1-4h,经过滤得到第一滤渣和含锂滤液;对所述第一滤渣进行多次水洗,得到高纯磷酸铁;

(3) 向所述含锂滤液中补加磷酸,加氨水调节体系pH至8-12,在70-100℃下进行加热处理,经过滤得到第二滤渣;对所述第二滤渣进行多次水洗,得到高纯磷酸锂。

2. 如权利要求1所述的处理方法,其特征在于,步骤(1)中,所述从废旧锂离子电池获取电解液,包括:拆解废旧锂离子电池,分离正极片、负极片和隔膜,置于离心机中离心,获得电解液。

3. 如权利要求1所述的处理方法,其特征在于,步骤(2)中,所述铁源选自硫酸铁、硝酸铁、氧化铁红、氯化铁和碳酸铁中的至少一种。

4. 如权利要求1所述的处理方法,其特征在于,步骤(2)中,溶解所述灰分用的酸包括磷酸、硝酸、硫酸、盐酸和草酸中的至少一种。

5. 如权利要求1所述的处理方法,其特征在于,步骤(2)中,所述加热反应在60-80℃下进行。

6. 如权利要求1所述的处理方法,其特征在于,步骤(3)中,所述加热处理在70-90℃下进行2-4h。

7. 如权利要求1所述的处理方法,其特征在于,步骤(3)中,所述磷酸的加入量为所述含锂滤液中锂元素摩尔量的1/3-1/4。

8. 如权利要求1-7任一项所述的处理方法,其特征在于,所述第一滤渣及所述第二滤渣的水洗是采用剪切乳化泵进行。

9. 如权利要求8所述的处理方法,其特征在于,所述采用剪切乳化泵进行水洗包括:将各滤渣与水的浆料置于剪切乳化泵的进料管中,在所述进料管与所述剪切乳化泵的转子所处的工作腔体的压力差下,所述混合浆料被吸入所述工作腔体进行均质化处理,其中,所述剪切乳化泵的转子转速为1000-2935rpm,所述压力差为0.1-0.2MPa。

一种废旧锂离子电池电解液的处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及废旧资源的综合利用技术领域,尤其涉及一种废旧锂离子电池电解液的处理方法。

背景技术

[0002] 以磷酸铁锂、三元正极材料(如镍钴锰酸锂)等为正极材料的锂离子电池被大量用作电动汽车等电动工具的动力电池,随之而来的废旧锂离子电池的数量也越来越多。因此,对废旧锂离子电池进行有效回收处理及再利用具有经济价值和社会效益双重意义。

[0003] 目前,对废旧锂离子电池的回收利用方法主要是针对正极材料进行,针对电解液的回收利用较少。而六氟磷酸锂是目前锂离子电池电解液的重要组成部分,约占到电解液总成本的43%。因此,针对含六氟磷酸锂的废旧锂离子电池电解液的回收显得尤为重要。现有技术中对废旧锂离子电池的电解液中六氟磷酸锂的回收主要是通过高温高压下的精馏进行,但六氟磷酸锂的性质活泼,存在回收难度大、回收所得的六氟磷酸锂纯度低等问题。

发明内容

[0004] 鉴于此,本发明旨在提供一种废旧锂离子电池电解液的处理方法,以解决目前废旧锂离子电池电解液的回收难度大、回收成本高等问题。

[0005] 具体地,本发明提供了一种废旧锂离子电池电解液的处理方法,包括以下步骤:

[0006] (1) 从废旧锂离子电池获取电解液,将所述电解液与稳定剂混合后进行烧结,获得灰分;

[0007] (2) 将所述灰分加酸溶解,并加入铁源,调节pH至1-2,在60-90℃下加热反应1-4h,经过滤得到第一滤渣和含锂滤液;对所述第一滤渣进行多次水洗,得到高纯磷酸铁;

[0008] (3) 向所述含锂滤液中补加磷酸,加氨水调节体系pH至8-12,在70-100℃下进行加热处理,经过滤得到第二滤渣;对所述第二滤渣进行多次水洗,得到高纯磷酸锂。

[0009] 其中,步骤(1)中,所述从废旧锂离子电池获取电解液,包括:拆解废旧锂离子电池,分离出正极片、负极片和隔膜,置于离心机中离心,获得电解液。可选地,所述离心的转速为1000-2000rpm。例如为1200-1800rpm。

[0010] 其中,所述废旧锂离子电池的电解液含有六氟磷酸锂。可选地,所述废旧锂离子电池包括废旧磷酸铁锂电池、废旧三元材料电池等。

[0011] 废旧锂离子电池的电解液的主要成分是六氟磷酸锂及有机溶剂(如二甲氧基乙烷(DME)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)等),还可能有添加剂。步骤(1)中,对所述电解液进行烧结,可以除去电解液中的DME、PC、EC、DEC等有机物,并使主要成分六氟磷酸锂(LiPF_6)在所述稳定剂的存在下烧结生成氟化锂及六氟磷酸盐。

[0012] 可选地,所述稳定剂选自氟化钠和氟化钾中的至少一种。所述稳定剂的存在,可避免在步骤(1)的烧结过程中电解液中磷源的挥发损失。

[0013] 可选地,步骤(1)中,所述烧结的温度为500-800℃,所述烧结的时间为1-2h。

[0014] 可选地,步骤(2)中,溶解所述灰分用的酸包括磷酸、硝酸、硫酸、盐酸和草酸中的至少一种。优选地,所述酸为磷酸,以避免引入其他阴离子杂质。

[0015] 步骤(2)中,灰分加酸溶解后,加入铁源、调节pH至1-2后的加热反应是为了加速磷酸铁沉淀的形成。可选地,步骤(2)中,所述加热反应的温度可以为60-80℃、70-90℃。可选地,所述加热反应的温度为65-85℃,优选为70-80℃。所述加热反应的时间可以为1-3h、2-4h或1-2h。

[0016] 可选地,步骤(2)中,所述铁源可以选自硫酸铁、硝酸铁、氧化铁红、氯化铁、碳酸铁中的至少一种。

[0017] 本申请的步骤(2)中,对所得第一滤渣进行水洗,可以除去磷酸铁沉淀表面吸附的少量 Li^+ 、 PO_4^{3-} 、 F^- 及溶解灰分用酸的阴离子,得到纯度极高的高纯磷酸铁。所得含锂滤液中含有 Li^+ 、 PO_4^{3-} 、 F^- 及加除磷酸外的酸所引入的阴离子。

[0018] 步骤(1)中在对电解液进行烧结过程中会造成部分磷损失,以及在步骤(2)中形成磷酸铁的过程中会消耗溶液中磷元素,因此,在本申请的步骤(3)中,需要补充适量的磷酸作磷源。可选地,步骤(3)中,所述磷酸的加入量为所述含锂滤液中锂元素摩尔量的1/3-1/4。

[0019] 可选地,步骤(3)中,所述加热处理的温度可以为70-90℃。例如为80-90℃。

[0020] 可选地,步骤(3)中,所述加热处理的时间可以为2-4h。

[0021] 本申请的步骤(3)中,对所得第二滤渣进行水洗,可以除去吸附在磷酸锂沉淀表面及包覆在磷酸锂中的少量溶解灰分用酸的阴离子等。

[0022] 本发明中,上述第一滤渣及第二滤渣的水洗是采用剪切乳化泵进行,可以实现较好的除杂、纯化效果,即,很好除去吸附在相应滤渣表面或包覆在滤渣中的杂质离子。其中,采用剪切乳化泵进行洗涤,可以将各滤渣的含水浆料内的杂质充分释放出来,具有处理量大、无分散剪切死角,可实现大批量、自动化生产的特性,适合工业化生产。

[0023] 具体地,所述采用剪切乳化泵进行水洗包括:将各滤渣与水的浆料置于剪切乳化泵的进料管中,在所述进料管与所述剪切乳化泵的转子所处的工作腔体的压力差下,所述混合浆料被吸入所述工作腔体进行均质化处理,其中,所述剪切乳化泵的转子转速为1000-2935rpm,所述压力差为0.1-0.2MPa。可选地,所述剪切乳化泵的转子转速为1500-2900rpm,优选为2000-2900rpm。其中,所述剪切乳化泵的转子所处的工作腔体的压力小于所述进料管中的压力。

[0024] 本发明提供的上述处理方法,工艺简单且安全,通过环环相扣的各步骤设计,可将废旧磷酸铁锂电池电解液中的磷、锂元素转变为高纯度的磷酸铁和磷酸锂产品,解决了目前废旧磷酸铁锂电池电解液的回收难度大、回收成本高等问题。该处理方法操作简捷,合理易行,成本低廉,环境友好,能够工业化应用。

具体实施方式

[0025] 以下所述是本发明的示例性实施方式,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,这些改进和润饰也视为本发明的保护范围。

[0026] 下面通过具体的实施例对本发明进行进一步的说明。

[0027] 实施例1

[0028] 一种废旧磷酸铁锂电池电解液的处理方法,包括:

[0029] (1) 去除废旧磷酸铁锂电池的外壳,拆解分离出正极片、负极片和隔膜,置于离心机中离心(离心转速为1500rpm),分离获得电解液;取150mL的上述电解液,加入0.1mol的氟化钠后,在700℃下进行高温烧结1.5h,收集灰分;

[0030] (2) 将上述灰分加40mL、30wt%的硝酸溶解,加入24g的硝酸铁,加氨水调节溶液pH至2,在76℃下加热反应2h,经过滤得到第一滤渣和含锂滤液;

[0031] 采用剪切乳化泵对第一滤渣进行3次水洗,得到高纯磷酸铁(纯度高达99.95%,杂质离子含量仅为15ppm),过程如下:将第一滤渣与水配制成混合浆料后,置于剪切乳化泵的进料管中,控制进料管与剪切乳化泵的转子所处的工作腔体的压力差为0.2MPa,所述混合浆料在压力差下被吸入含转子的工作腔体内,在转子转速为2900rpm进行均质化处理,将均质化处理后的物料过滤,收集固形物,再重复上述操作2次,得到高纯磷酸铁;

[0032] (3) 向上述含锂滤液中补加10mL、85%的磷酸,加氨水调节体系pH至10,在90℃下进行加热处理2h,经过滤得到第二滤渣;

[0033] 按照与步骤(2)类似的方式,采用剪切乳化泵对第二滤渣进行多次水洗,得到高纯磷酸锂(纯度为98.53%,杂质离子含量仅为30ppm)。

[0034] 实施例2

[0035] 一种废旧磷酸铁锂电池电解液的处理方法,包括:

[0036] (1) 去除废旧磷酸铁锂电池的外壳,拆解分离出正极片、负极片和隔膜,置于离心机中离心(离心转速为1200rpm),分离获得电解液;取80mL的上述电解液,加入0.05mol的氟化钠后,在600℃下进行高温烧结2h,收集灰分;

[0037] (2) 将上述灰分加30mL、50wt%的硫酸溶解,加入35g的硫酸铁,加氨水调节溶液pH至1,在60℃下加热反应1h,经过滤得到第一滤渣和含锂滤液;采用剪切乳化泵对第一滤渣进行多次水洗,得到高纯磷酸铁(纯度高达99.82%,杂质离子含量仅为10ppm);

[0038] (3) 向上述含锂滤液中补加18mL、60wt%的磷酸,加氨水调节体系pH至8,在80℃下进行加热处理4h,经过滤得到第二滤渣;采用剪切乳化泵对第二滤渣进行多次水洗,得到高纯磷酸锂(纯度为98.17%,杂质离子含量仅为36ppm)。

[0039] 实施例3

[0040] 一种废旧磷酸铁锂电池电解液的处理方法,包括:

[0041] (1) 去除废旧磷酸铁锂电池的外壳,拆解分离出正极片、负极片和隔膜,置于离心机中离心(离心转速为2000rpm),分离获得电解液;取100mL的上述电解液,加入0.1mol的氟化钾后,在800℃下进行高温烧结1h,收集灰分;

[0042] (2) 将上述灰分加40mL、30wt%的磷酸溶解,加入40g的氧化铁红,加氨水调节溶液pH至1.5,在80℃下加热反应3h,经过滤得到第一滤渣和含锂滤液;采用剪切乳化泵对第一滤渣进行多次水洗,得到高纯磷酸铁(纯度高达99.96%,杂质离子含量仅为7ppm);

[0043] (3) 向上述含锂滤液中补加25mL、30wt%的磷酸,加氨水调节体系pH至12,在70℃下进行加热处理3h,经过滤得到第二滤渣;采用剪切乳化泵对第二滤渣进行多次水洗,得到高纯磷酸锂(纯度为98.33%,杂质离子含量仅为32ppm)。

[0044] 对比例1

[0045] 一种废旧磷酸铁锂电池电解液的处理方法,包括如下步骤:

[0046] (1) 按实施例1的方式提取废旧磷酸铁锂电池的废旧电解液,取50mL的废旧电解液于精馏装置中,在高温高压条件下(10kPa、100℃)回收有机溶剂,精馏后的残余物为六氟磷酸锂粗品;

[0047] (2) 取上述六氟磷酸锂粗品5g,加10mL氢氟酸溶解,在-10℃下进行重结晶10h获得六氟磷酸锂。

[0048] 结果发现,对比例1获得的六氟磷酸锂的纯度较低,仅为80%,不能直接进行使用,需要进行繁琐的除杂工作。

[0049] 由上对比可知,本发明提供的废旧磷酸铁锂电池电解液的处理方法,无需经历高温高压的危险操作,安全性高,通过简单的操作即可得到纯度极高的含P和Fe产品(高纯磷酸铁)及含P和Li产品(高纯磷酸锂),可以直接使用。

[0050] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。因此,本发明的保护范围应以所附权利要求为准。