



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115259184 A

(43) 申请公布日 2022. 11. 01

(21) 申请号 202211196578.X

(22) 申请日 2022.09.29

(71) 申请人 广州天赐高新材料股份有限公司
地址 510760 广东省广州市黄埔区云埔工
业区东诚片康达路8号

(72) 发明人 吴宇鹏 魏文添 林海强 刘雅婷
陈传林 韩恒 苏俊

(74) 专利代理机构 广州市科丰知识产权代理事
务所(普通合伙) 44467
专利代理师 罗啸秋

(51) Int. Cl.

C01D 15/08 (2006.01)

C01C 1/00 (2006.01)

H01M 10/54 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

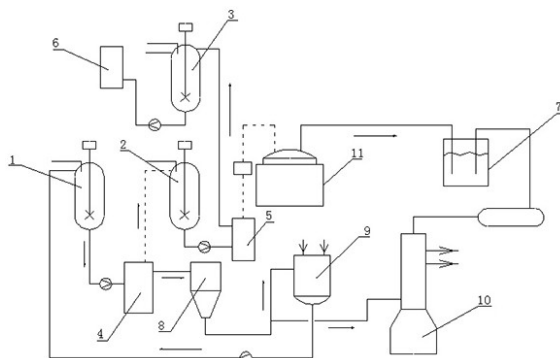
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

废旧锂离子电池电解液中回收高纯度六氟磷酸盐和碳酸锂的方法

(57) 摘要

本发明属于锂离子电池领域,公开了一种废旧锂离子电池电解液中回收高纯度六氟磷酸盐和碳酸锂的方法,包括如下步骤:步骤1:将废旧电解液和含硫酸镍、碳酸铵的氨水溶液混合并持续搅拌;步骤2:分离沉淀、水相、油相;所述沉淀为碳酸锂和六氟磷酸六铵合镍;步骤3:将沉淀洗涤后加入稀酸中,反应至沉淀总量不再降低,过滤得到沉淀和滤液;沉淀为六氟磷酸六铵合镍,滤液为含锂离子的滤液;步骤4:将六氟磷酸六铵合镍加入水中,并采用沸水浴,反应结束,过滤得到的滤液为六氟磷酸铵溶液。该方法可在普通反应釜中进行,可将六氟磷酸根、锂离子以沉淀的形式分离出来,然后分离沉淀中的六氟磷酸根、锂离子,实现六氟磷酸根、锂离子的高纯度回收。



1. 一种废旧锂离子电池电解液中回收高纯度六氟磷酸盐和碳酸锂的方法,其特征在于,包括如下步骤:

步骤1:将废旧电解液加入到反应釜中,所述反应釜中含有过量的含硫酸镍、碳酸铵的氨水溶液,持续搅拌,反应时间为6-12h;反应温度为常温至80℃;所述氨水溶液中,氨水中氨浓度为10-15wt%;硫酸镍为0.1-0.5mol/L;碳酸铵为0.1-0.5mol/L;

步骤2:分离沉淀、水相、油相;所述沉淀为碳酸锂和六氟磷酸六铵合镍;

步骤3:将沉淀洗涤后加入稀酸中,反应至沉淀总量不再降低,过滤得到沉淀和滤液;沉淀为六氟磷酸六铵合镍,滤液为含锂离子的滤液;

步骤4:将六氟磷酸六铵合镍加入水中,并采用沸水浴,反应结束,过滤得到的滤液为六氟磷酸铵溶液;

步骤5:调整含锂离子的滤液的pH值为中性,加入碳酸盐,形成碳酸锂沉淀。

2. 根据权利要求1所述的废旧锂离子电池电解液中回收高纯度六氟磷酸盐和碳酸锂的方法,其特征在于,所述氨水溶液中,氨水中氨浓度为11-14wt%;硫酸镍为0.2-0.5mol/L;碳酸铵为0.1-0.3mol/L。

3. 根据权利要求1所述的废旧锂离子电池电解液中回收高纯度六氟磷酸盐和碳酸锂的方法,其特征在于,所述步骤3中的稀酸为稀盐酸或稀硫酸;所述稀酸的浓度为5-10wt%。

4. 根据权利要求1所述的废旧锂离子电池电解液中回收高纯度六氟磷酸盐和碳酸锂的方法,其特征在于,所述步骤4中,反应终点为:沉淀全部变为氢氧化镍所具备的浅绿色。

5. 根据权利要求1所述的废旧锂离子电池电解液中回收高纯度六氟磷酸盐和碳酸锂的方法,其特征在于,所述步骤4得到的滤液加入到离子树脂中脱除杂质。

废旧锂离子电池电解液中回收高纯度六氟磷酸盐和碳酸锂的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池技术领域,具体为一种废旧锂离子电池电解液中回收高纯度六氟磷酸盐和碳酸锂的方法。

背景技术

[0002] 在锂离子电池电解液是锂离子电池中离子传输的载体,在锂离子电池正、负极之间起到传导离子的作用,是锂离子电池获得高电压高比能等优点的保证。锂离子电池电解液一般由高纯度的有机溶剂、电解质锂盐、必要的添加剂等原料,在一定条件下按一定比例配置而成。近年来,随着锂离子电池相关产业的飞速发展,锂离子电池电解液的需求量和退役量也与日俱增。而锂离子电池电解液一般含有毒性物质和挥发性的有机物质,不得随意丢弃,否则对环境和人体都具有严重的危害性。另一方面,电解液中含有价值较高的锂和六氟磷酸根,通过有效的回收可取得较好的收益。因此,锂离子电池电解液的回收利用具有重要的社会意义和经济价值。

[0003] 现有的电解液回收工艺中,通常先采用高温蒸馏对电解液中的溶剂进行回收,再加入碳酸盐进行沉锂反应得到碳酸锂。这样只回收了电解质中高价值的锂,未回收其中的六氟磷酸根,综合回收利用效率较低。另外,该方法在高温蒸馏过程中六氟磷酸锂容易受热分解为有害的HF和PF₅气体,提高三废处理成本以及对设备材质的要求。

[0004] 为了解决上述问题,CN202210601906.3公开了一种锂离子电池废旧电解液的回收方法,所述废旧电解液中含有六氟磷酸锂,包括以下步骤:S1:向收集到的废旧电解液中加入含盐水溶液作为萃取剂进行萃取,分离下层有机溶液和上层水溶液,回收所述下层有机溶液得到有机溶剂;S2:向步骤S1中的上层水溶液中加入水溶性碳酸盐和/或水溶性磷酸盐,过滤,分离得到锂沉淀。该方案需要经过多次萃取才能得到较高的回收率和纯度。

[0005] 本案解决的技术问题是:如何实现锂离子、六氟磷酸根简单的分离和提取,降低分离物中所含杂质。

发明内容

[0006] 在本发明的目的在于提供一种废旧锂离子电池电解液中回收高纯度六氟磷酸盐和碳酸锂的方法,该方法可在普通反应釜中进行,可将六氟磷酸根、锂离子以沉淀的形式分离出来,在后处理过程中,分离沉淀中的六氟磷酸根、锂离子,实现六氟磷酸根、锂离子的高纯度回收。

[0007] 为实现上述目的,本发明提供如下技术方案:一种废旧锂离子电池电解液中回收高纯度六氟磷酸盐和碳酸锂的方法,包括如下步骤:

步骤1:将废旧电解液和含硫酸镍、碳酸铵的氨水溶液混合并持续搅拌;

步骤2:分离沉淀、水相、油相;所述沉淀为碳酸锂和六氟磷酸六铵合镍;

步骤3:将沉淀洗涤后加入稀酸中,反应至沉淀总量不再降低,过滤得到沉淀和滤

液;沉淀为六氟磷酸六铵合镍,滤液为含锂离子的滤液;

步骤4:将六氟磷酸六铵合镍加入水中,并采用沸水浴,反应结束,过滤得到的滤液为六氟磷酸铵溶液。

[0008] 在上述的废旧锂离子电池电解液中回收高纯度六氟磷酸盐和碳酸锂的方法中,所述步骤1具体为:将废旧电解液加入到反应釜中,所述反应釜中含有过量的含硫酸镍、碳酸铵的氨水溶液,持续搅拌,反应时间为6-12h;反应温度为常温至80℃。

[0009] 在实际生产过程中,反应时间可以超过12h;反应温度可选择20℃、30℃、40℃、50℃、60℃、70℃、80℃。

[0010] 在上述的废旧锂离子电池电解液中回收高纯度六氟磷酸盐和碳酸锂的方法中,所述氨水溶液中,氨水中氨浓度为10-15wt%;硫酸镍为0.1-0.5mol/L;碳酸铵为0.1-0.5mol/L。

[0011] 优选地,所述氨水溶液中,氨水中氨浓度为11-14wt%;硫酸镍为0.2-0.5mol/L;碳酸铵为0.1-0.3mol/L;

优选地,氨水中氨浓度为11wt%、12wt%、13wt%、14wt%;如果采用其他的碳酸盐,则可以考虑进一步加大氨水的浓度;在本实施例中,不能采用浓氨水,一方面其刺激性较强,另外一方面无法溶碳酸铵。

[0012] 硫酸镍为0.1mol/L、0.2mol/L、0.3mol/L、0.4mol/L或0.5mol/L;碳酸铵为0.1mol/L、0.2mol/L、0.3mol/L、0.4mol/L或0.5mol/L。

[0013] 在上述的废旧锂离子电池电解液中回收高纯度六氟磷酸盐和碳酸锂的方法中,所述步骤3中的稀酸为稀盐酸或稀硫酸;所述稀酸的浓度为5-10wt%。

[0014] 在实际应用中,稀酸浓度也可以超过10wt%;

如果选择为盐酸,则优选浓度为5-10wt%,如7wt%、9wt%、10wt%。

[0015] 如果选择为硫酸,浓度可适当高,比如8wt%、10wt%、15wt%或20wt%。

[0016] 在上述的废旧锂离子电池电解液中回收高纯度六氟磷酸盐和碳酸锂的方法中,所述含锂离子的滤液的后处理方式为:调整体系的pH值为中性,加入碳酸盐,形成碳酸锂沉淀。

[0017] 在上述的废旧锂离子电池电解液中回收高纯度六氟磷酸盐和碳酸锂的方法中,所述步骤4中,反应终点为:沉淀全部变为氢氧化镍所具备的浅绿色。

[0018] 在上述的废旧锂离子电池电解液中回收高纯度六氟磷酸盐和碳酸锂的方法中,所述步骤4得到的滤液加入到离子树脂中脱除杂质。

[0019] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

本发明利用硫酸六氨合镍作为六氟磷酸根的络合剂,同时采用硫酸六氨合镍、碳酸铵作为沉淀剂沉淀六氟磷酸根和锂离子,沉淀剂中的镍在氨水中形成的碳酸镍是可溶于氨水的,因此只要保持水相为氨水相,沉淀中不含碳酸镍,沉淀仅以碳酸锂和六氟磷酸六铵合镍的形式存在,六氟磷酸六铵合镍不溶于稀酸,因此可通过酸溶的方式将碳酸锂溶解,分离得到六氟磷酸六铵合镍沉淀和锂离子溶液;锂离子溶液后期通过调pH值并加入沉淀剂,再度生成碳酸锂;六氟磷酸六铵合镍经过水浴后可得到仅含六氟磷酸铵的溶液,利于后期利用。

[0020] 本发明的另外一个优势在于,通过以六氟磷酸六铵合镍的形式固定六氟磷酸根,

在反应釜中,六氟磷酸根不易分解为HF,虽然在后续的沸水浴中会产生一些HF,但是该反应是在受控的专门的容器中进行,设备的制造难度、环境控制都容易很多。

附图说明

[0021] 图1为本发明的实施例的管道流程图。

具体实施方式

[0022] 下面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。

[0023] 实施例1

一种废旧锂离子电池电解液中回收高纯度六氟磷酸盐和碳酸锂的方法,本发明涉及的生产设备参考图1,包括:

第一反应釜1、第二反应釜2、第三反应釜3、第一过滤器4、第二过滤器5、第三过滤器6、尾气吸收罐7、分液器8、调配罐9、蒸馏塔10、水浴设备11;

第一反应釜1连接有电解液进料管、氨水溶液进料管,反应釜的底部连接有排料泵,排料泵、过滤器、分液器依次连接,分液器的底部通过两根独立的管道分别连接至调配罐和蒸馏塔;调配罐和第一反应釜之间设有回流泵;

过滤器的滤渣先进入到第二反应釜中和酸反应,然后经第二过滤器过滤得到的沉淀进入到水浴设备进行反应,滤液进入第三反应釜,再调pH后加沉淀剂进行沉淀,经过第三过滤器,即可得到碳酸锂。

[0024] 本发明的方法包括如下步骤:

步骤1:将废旧电解液加入到含硫酸镍、碳酸铵的氨水溶液的第一反应釜中,常温混合并持续搅拌;废旧电解液可以采用滴加、分批加入等方式加入到第一反应釜中;废旧电解液的量不应超过氨水溶液的1/10-1/20体积。在本实施例中,每1立方米的氨水溶液中,加入50L电解液;一般的电解液中六氟磷酸锂的浓度为1mol/L左右;

氨水溶液的中氨浓度为15wt%;硫酸镍为0.3mol/L;碳酸铵为0.2mol/L;整个过程要保证硫酸镍、碳酸铵是过量的;

整个反应时间控制在6h以上,在本实施例中为12h;

步骤2:分离沉淀、水相、油相;所述沉淀为碳酸锂和六氟磷酸六铵合镍;

将第一反应釜的溶液泵入第一过滤器中进行过滤,过滤后进入到分液器中进行分液,水相回到工厂的调配罐中调氨水浓度和硫酸镍以及碳酸铵的浓度,回用到步骤1中;油相进入蒸馏塔中进行蒸馏分离不同馏分;

步骤3:将沉淀洗涤后加入第二反应釜的稀酸中,反应至沉淀总量不再降低,第二过滤器过滤得到沉淀和滤液;沉淀为六氟磷酸六铵合镍,滤液为含锂离子的滤液;

稀酸是过量的,在本实施例中使用的稀酸为10wt%左右的稀盐酸;

稀盐酸可溶碳酸锂,但是不可溶六氟磷酸六铵合镍;

当反应到沉淀重量不再降低时,分离滤液和沉淀;

步骤4:将步骤3的沉淀六氟磷酸六铵合镍水洗后加入水中,并采用沸水浴,当沉淀全部变为氢氧化镍所具备的浅绿色,反应结束,过滤得到的滤液为六氟磷酸铵溶液,沉淀为氢氧化镍;

步骤5:将六氟磷酸铵溶液采用离子树脂进行除杂纯化;

步骤6:将步骤3得到的含锂离子的稀酸加入到第三反应釜中并加碱液,调整pH为6-7,然后加入碳酸盐如碳酸铵、碳酸钠、碳酸钾,经第三过滤器过滤得到碳酸锂沉淀;碳酸锂沉淀水洗即可。

[0025] 通过步骤1-6,可得到有机溶剂、六氟磷酸铵溶液、碳酸锂沉淀。

[0026] 实施例2

一种废旧锂离子电池电解液中回收高纯度六氟磷酸盐和碳酸锂的方法,包括如下步骤:

步骤1:将废旧电解液加入到含硫酸镍、碳酸铵的氨水溶液的反应釜中,常温混合并持续搅拌;废旧电解液采用分批加入等方式加入到反应釜中;在本实施例中,每1立方米的氨水溶液中,加入70L电解液;电解液中六氟磷酸锂的浓度为1mol/L左右;

氨水溶液的中氨浓度为12wt%;硫酸镍为0.2mol/L;碳酸铵为0.4mol/L;

整个反应时间控制在10h;

步骤2:分离沉淀、水相、油相;所述沉淀为碳酸锂和六氟磷酸六铵合镍;

将反应釜的溶液泵入过滤器中进行过滤,过滤后进入到分液器中进行分液,水相回到工厂中调氨水浓度和硫酸镍以及碳酸铵的浓度,回用到步骤1中;油相进入蒸馏塔中进行蒸馏分离不同馏分;

步骤3:将沉淀洗涤后加入稀酸中,反应至沉淀总量不再降低,过滤得到沉淀和滤液;沉淀为六氟磷酸六铵合镍,滤液为含锂离子的滤液;

稀酸是过量的,在本实施例中使用的稀酸为8wt%左右的稀盐酸;

稀盐酸可溶碳酸锂,但是不可溶六氟磷酸六铵合镍;

当反应到沉淀重量不再降低时,分离滤液和沉淀;

步骤4:将步骤3的沉淀六氟磷酸六铵合镍水洗后加入水中,并采用沸水浴,当沉淀全部变为氢氧化镍所具备的浅绿色,反应结束,过滤得到的滤液为六氟磷酸铵溶液,沉淀为氢氧化镍;

步骤5:将六氟磷酸铵溶液采用离子树脂进行除杂纯化;

步骤6:将步骤3得到的含锂离子的稀酸加入碱液,调整pH为6-7,然后加入碳酸盐如碳酸铵、碳酸钠、碳酸钾,得到碳酸锂沉淀;碳酸锂沉淀水洗即可。

[0027] 实施例3

与实施例1大体相同,不同的是,氨水溶液的中氨浓度为13wt%;硫酸镍为0.4mol/L;碳酸铵为0.2mol/L;每1立方米的氨水溶液中,加入90L电解液。

[0028] 实施例4

与实施例1大体相同,不同的是,氨水溶液的中氨浓度为14wt%;硫酸镍为0.1mol/L;碳酸铵为0.1mol/L;每1立方米的氨水溶液中,加入40L电解液。

[0029] 实施例5

与实施例1大体相同,不同的是,反应温度为50℃。

[0030] 实施例6

与实施例1大体相同,不同的是,反应温度为80℃。

[0031] 对比例1

一种废旧锂离子电池电解液中回收六氟磷酸根和锂离子的方法,包括如下步骤:

步骤1:将废旧电解液加入到碳酸钠的水溶液的反应釜中,常温混合并持续搅拌;废旧电解液可以采用滴加、分批加入等方式加入到反应釜中;每1立方米的水溶液中,加入50L电解液;电解液中六氟磷酸锂的浓度为1mol/L;

水溶液的中碳酸钠的浓度为0.5mol/L;

反应时间为12h;

步骤2:分离沉淀、水相、油相;所述沉淀为碳酸锂;

将反应釜的溶液泵入过滤器中进行过滤,过滤后进入到分液器中进行分液;

水相进入步骤4,进行结晶分离六氟磷酸钠;

油相进入蒸馏塔中进行蒸馏分离不同馏分;

沉淀进入步骤3;

步骤3:将沉淀洗涤得到碳酸锂;

步骤4:水相进行减压蒸馏,使得六氟磷酸盐析出,回收得到六氟磷酸盐粉末,可应用至锂电池领域中;实现对电解质中六氟磷酸根的回收。

[0032] 结果分析

将各实施例的步骤6、对比例的步骤3得到的滤饼干燥称量,并计算锂的收率;

对各实施例的步骤5纯化后的六氟磷酸铵采用色谱法分析六氟磷酸铵的浓度,计算六氟磷酸根的收率;

针对对比例1的六氟磷酸钠干燥称重。

[0033] 结果如下表1

表1 实施例和对比例的收率结果

	锂离子收率	六氟磷酸根收率
实施例 1	93.22%	93.13%
实施例 2	92.74%	93.04%
实施例 3	92.31%	92.59%
实施例 4	92.83%	91.97%
实施例 5	94.69%	94.28%
实施例 6	95.34%	94.54%
对比例 1	81.07%	79.95%

通过以上分析可以得知：

1. 同时加入六氟磷酸根沉淀剂和碳酸根沉淀剂，可加速电解液中的六氟磷酸锂从油相中转移到氨水中，无需经过多次萃取，也无需采用连续流反应器，反应系统简单；

2. 整个过程(除了六氟磷酸六铵合镍的分解需要在水浴中进行)虽然可选在常温或低于80℃的温度下进行，但是由于六氟磷酸根可以以六氟磷酸六铵合镍的形式固定，可显著降低氟化氢的生成；六氟磷酸六铵合镍分解过程中，在单独的容器中反应，容器可以多批次的六氟磷酸六铵合镍集中处理，相比在电解液中产生HF，在单独的体积有限的容器中产生HF是可以接受并容易控制的，并且通过本发明的步骤4的监测来看，其产生的HF也是有限的。

[0034] 3. 本发明可制备得到纯度高的六氟磷酸铵和碳酸锂，六氟磷酸铵不含钠离子、钾离子，利于回用重新生成六氟磷酸锂；碳酸锂纯度高，可达到99.9%。

[0035] 4. 本发明的沉淀中不含碳酸镍，保证了碳酸锂的纯度。

[0036] 5. 本发明的反应温度控制在50℃以上更好，低温情况下，碳酸锂溶解度虽会增加，但是，增加的幅度并不大，但是从降低溶剂回收难度和提高锂回收率的角度来说，优选采用80℃的反应温度。

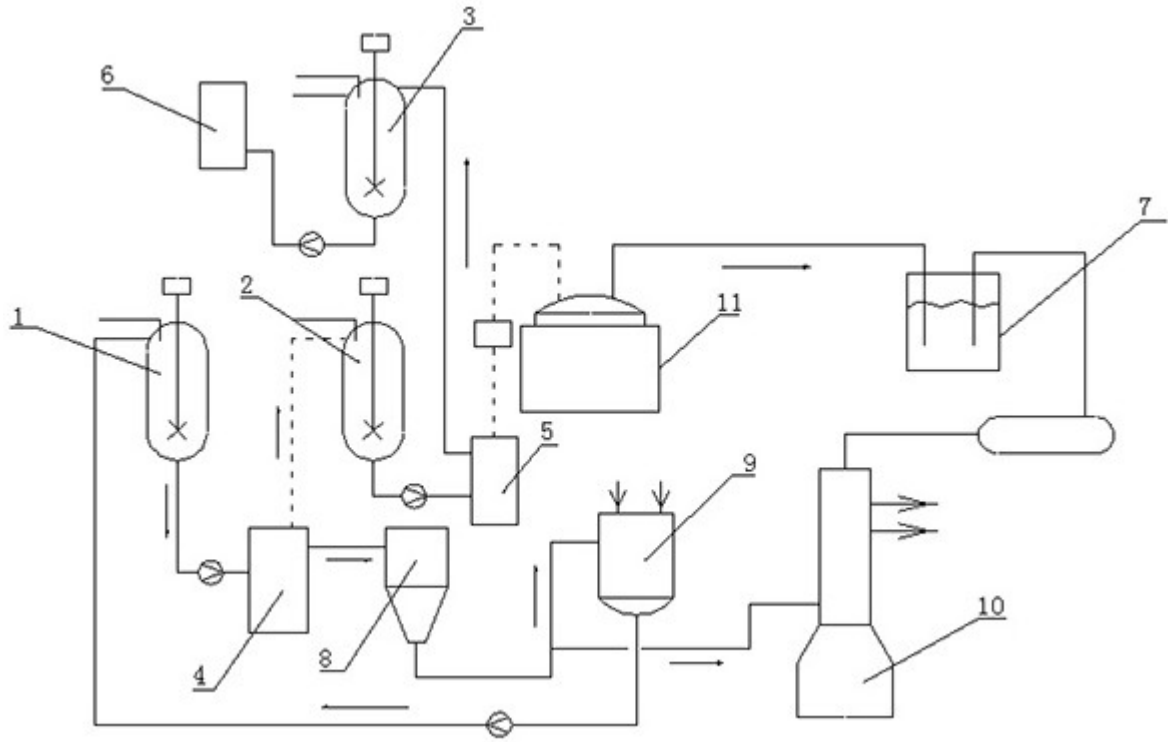


图1