

EXHIBIT 1015



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102496752 A

(43) 申请公布日 2012. 06. 13

(21) 申请号 201110427431. 2

(22) 申请日 2011. 12. 19

(71) 申请人 中国海洋石油总公司

地址 100010 北京市东城区朝阳门北大街
25 号

申请人 中海油天津化工研究设计院

(72) 发明人 周立山 刘红光 叶学海 郭西凤
刘大凡 张洪源

(51) Int. Cl.

H01M 10/54 (2006. 01)

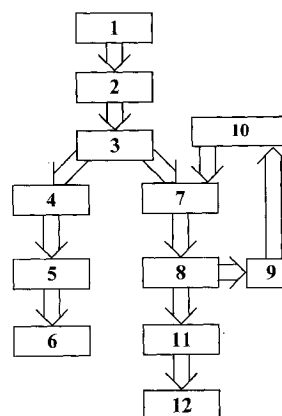
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种回收废旧锂离子电池电解液的方法

(57) 摘要

本发明为一种回收废旧锂离子电池电解液的方法。所述的方法主要包括以下步骤：将收集的锂离子电池清洗干净，放电后放入干燥间或惰性气体保护的手套箱中。把电池打开，将电解液小心取出放入料罐中，高真空减压精馏分离得到电解液所含有机溶剂，精馏纯化后回收。将六氟磷酸锂粗品放入溶解釜中，加入氟化氢溶液溶解回收的六氟磷酸锂。然后将该溶液过滤后放入结晶釜中进行结晶提纯，筛分，干燥，包装，回收得到产品六氟磷酸锂。本方法工艺简单、实用高效、易于控制且清洁环保，实现了经济效益和环境社会效益的紧密结合。



1. 一种回收废旧锂离子电池电解液的方法 ;其特征在於 :

包括以下步骤 :

1) 将收集的各种锂离子电池,包括钴酸锂电池、磷酸亚铁锂电池、锰酸锂电池、三元材料电池 ;以及在锂离子电池生产制造过程中产生的不符合使用标准的残次品锂离子电池 ;都清洁干净 ;使用前将锂离子电池充分放电 ;

2) 把电池和准备好的料罐一起放入干燥间或惰性气体保护的手套箱中 ;将电池打开,将其中的电解液小心取出放入料罐中 ;干燥间水分在 1% -2% 间 ;手套箱中所使用的惰性气体包括 :高纯氮气、高纯氩气、高纯氦气、高纯氙气,其水分含量在 1% -100ppm 之间 ;用于保护电解液,防止发生水解反应和氧化反应 ;

3) 然后高真空减压精馏分离得到电解液所含有机溶剂 ;使用有机溶剂洗涤电池,采用高真空精馏技术处理回收的六氟磷酸锂溶液,有效防止六氟磷酸锂的分解副反应 ;精馏操作的条件 :真空度 0 至 20 千帕,温度在 20 至 120℃ 之间,采用连续精馏或者间歇精馏方法操作 ;回收的有机溶剂为碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、 γ -丁内酯、四氢呋喃、碳酸亚乙烯酯中的一种或几种混合物 ;

4) 将得到固体六氟磷酸锂物料加入六氟磷酸锂溶解釜中,加入氟化氢溶液溶解回收的六氟磷酸锂 ;溶解六氟磷酸锂粗品过程中所使用的氟化氢采用市售、一般级别、蒸馏提纯后的氟化氢或者生产六氟磷酸锂结晶过程中取到的母液 ;在氟化氢溶液中溶解六氟磷酸锂粗品时 ;温度没有特殊要求,在 20℃ 至 -30℃ 之间 ;

5) 将该溶液过滤后放入结晶釜中进行结晶提纯 ;温度 -80℃ 到 10℃ 之间 ;结晶时间在 4 小时到 48 小时之间 ;结晶分离方法采用自然过滤、或加压过滤、或离心过滤方法 ;

6) 筛分,干燥,干燥操作过程中的温度在 40℃ 到 140℃ 之间 ;干燥的时间在 4 小时到 48 小时之间 ;然后包装,得到六氟磷酸锂产品。

一种回收废旧锂离子电池电解液的方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池回收技术领域,具体涉及一种从废旧锂离子电池电解液中回收六氟磷酸锂和溶剂的方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池自 1990 年商业化以来,以其电压高、容量大、质量轻等优点逐渐取代传统二次电池成为市场的主流,在手机、数码相机、数码摄像机、笔记本电脑等电子产品中得到广泛地应用。2000 年世界锂离子电池的消费量为 5 亿只,2008 年达到了 28 亿只,随着科技的发展和时代的进步,以及电动汽车行业的迅猛发展,人们对锂离子电池的需求量急剧增加。锂离子电池属于易耗品,预计未来每年将产生 10 万吨以上的废旧锂离子电池。锂离子电池主要由正极、负极、隔膜、电解液组成,含有钴、锰、铝、铜、锂、磷、氟等有用成分,如果不对锂离子电池所含有用成分进行回收,不但造成有用资源的极大浪费,而且将对环境造成严重污染。因此,回收处理锂离子电池成为全社会十分迫切的问题。

[0003] 锂离子电池经拆解得到的外壳、隔膜材料组成单一,易于回收。有关电池的正极、负极材料回收领域的文献专利较多,正极回收方法主要有:1. 湿法冶金;2. 火法冶金;3. 电化学法等。负极回收方法主要有:1. 高温法;2. 比重发;3. 粉碎法;4. 浸泡法等。CN200910017377.7、CN200910040963.3、CN201010262198.2、CN201010295586.0 等专利介绍了锂离子电池中所含有的有用成分回收方法,但并未提及电解液六氟磷酸锂的回收。

[0004] 锂离子电池电解液主要是各种有机溶剂溶解六氟磷酸锂形成的溶液。有关锂离子电池电解液领域回收利用的研究报道很少,我们知道,锂离子电池电解液中含有六氟磷酸锂和小分子有机化合物,如果不加处理将其随意放置,容易污染环境,甚至引起火灾。

[0005] 目前,针对锂离子电池的回收方法已经开展了相关的研究工作。CN201010523257.7 报道了一种从废旧锂离子电池及极片中回收锂的方法,通过将电池和极片破碎,高温去除粘结剂,加入酸、碱反应除杂,最后以氟盐沉淀得到锂化合物。CN201010605151.1 报道了一种废旧电池中锂的回收方法,通过采用有机溶剂处理废旧锂离子电池湿法处理过程中的含锂萃余液,将锂回收。CN201010141128.1 介绍采用酸溶锂离子电池电芯碎片,加碱分别析出金属氢氧化物,最后将含锂滤液中加入碳酸钠生成碳酸锂沉淀,从而回收电极中的锂化合物。这些方法存在着如下缺点:1) 浪费原材料,能耗高、效率低、工艺复杂;2) 有些动力电池体积较大,处理不好容易起火燃烧,比较危险;3) 在回收电极材料过程中同时处理电解液,电解液中含有的六氟磷酸锂被分解,生成氟化物、磷化合物和锂化合物,和其他的金属离子混合在一起,后续处理困难,容易造成环境污染。因此,很有必要开发一种锂离子电池电解液所含有的六氟磷酸锂和溶剂的回收方法来解决这一问题。

[0006] 本专利针对锂离子电池资源化现状,采用环境友好的方法实现了电解液有用成分六氟磷酸锂和溶剂的资源化分离回收。六氟磷酸锂为热敏物料,在温度较高时易于分解,而且它性质非常活泼,很容易和空气、水分等发生副反应,因此本专利采用高真空精馏技术处理回收的六氟磷酸锂溶液。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种工序简单、成本低廉、行之有效的锂离子电池电解液材料的回收方法,以实现对电解液中所含有的六氟磷酸锂和溶剂的回收利用。

[0008] 因此,针对上述技术问题,本发明提供一种从废旧锂离子电池中有效回收六氟磷酸锂和溶剂的方法,以简化传统回收工艺,减轻对外界自然环境造成的污染。

[0009] 本发明为一种回收废旧锂离子电池电解液的方法;其特征在于:

[0010] 包括以下步骤:

[0011] 1) 将收集的各种锂离子电池,包括钴酸锂电池、磷酸亚铁锂电池、锰酸锂电池、三元材料电池;以及在锂离子电池生产制造过程中产生的不符合使用标准的残次品锂离子电池;都清洗干净;使用前将锂离子电池充分放电;

[0012] 2) 把电池和准备好的料罐一起放入干燥间或惰性气体保护的手套箱中;将电池打开,将其中的电解液小心取出放入料罐中;干燥间水分在 1% -2% 间;手套箱中所使用的惰性气体包括:高纯氮气、高纯氩气、高纯氦气、高纯氙气,其水分含量在 1% -100ppm 之间;用于保护电解液,防止发生水解反应和氧化反应;

[0013] 3) 然后高真空减压精馏分离得到电解液所含有机溶剂;使用有机溶剂洗涤电池,采用高真空精馏技术处理回收的六氟磷酸锂溶液,有效防止六氟磷酸锂的分解副反应;精馏操作的条件:真空度 0 至 20 千帕,温度在 20 至 120 度之间,采用连续精馏或者间歇精馏方法操作;回收的有机溶剂为碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、 γ -丁内酯、四氢呋喃、碳酸亚乙烯酯中的一种或几种混合物;

[0014] 4) 将得到固体六氟磷酸锂物料加入六氟磷酸锂溶解釜中,加入氟化氢溶液溶解回收的六氟磷酸锂;溶解六氟磷酸锂粗品过程中所使用的氟化氢采用市售、一般级别、蒸馏提纯后的氟化氢或者生产六氟磷酸锂结晶过程中取到的母液;在氟化氢溶液中溶解六氟磷酸锂粗品时;温度没有特殊要求,在 20℃ 至 -30℃ 之间;

[0015] 5) 将该溶液过滤后放入结晶釜中进行结晶提纯;温度 -80℃ 到 10℃ 之间;结晶时间在 4 小时到 48 小时之间;结晶分离方法采用自然过滤、加压过滤、离心过滤方法;

[0016] 6) 筛分,干燥,干燥操作过程中的温度在 40℃ 到 140℃ 之间;干燥的时间在 4 小时到 48 小时之间;然后包装,得到六氟磷酸锂产品。

[0017] 同现有技术相比较,本发明的优点在于:

[0018] 1. 本发明实现了对锂离子电池电解液的简单处理,不需要复杂的化学过程。整个工艺简单、高效、易于控制且清洁环保。

[0019] 2 本工艺回收的六氟磷酸锂经过纯化后可以直接使用。

[0020] 3 本工艺回收的有机溶剂经过纯化后可以直接使用。

[0021] 本发明所提及的废旧锂离子电池回收电解液有效成分的方法,分别得到电解质盐六氟磷酸锂和各种有机溶剂,经上述方法获得的化合物,可以直接作为锂离子电池材料加以利用,有效地实现了电解质盐、有机溶剂资源的回收利用。这种方法工艺简单,设备投入少,生产周期短、回收成本低,回收效率高,回收过程不会造成二次污染。对于降低电池生产成本、节约资源、保护环境都可起到积极的作用。

具体实施方式

[0022] 下面通过具体的实施方式,对本发明所述回收废旧锂离子电池电解液有效成分六氟磷酸锂和溶剂的方法进行进一步的详细说明。

[0023] 所述的废旧锂离子电池包括钴酸锂、磷酸亚铁锂、锰酸锂、三元材料等种类的锂离子电池。

[0024] 所述的有机溶剂回收过程包括间歇或者连续的减压精馏、高真空精馏等方式。

[0025] 所述的方法回收的溶剂包括如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、 γ -丁内酯、四氢呋喃、碳酸乙烯酯等。

附图说明

[0026] 图 1 是本发明的流程示意图：

[0027] 1、锂离子电池清洗放电；2、打开电池，取出电解液；3、减压精馏；4、有机溶剂；5 精馏；6、纯化回收利用；7、溶解六氟磷酸锂；8、结晶、过滤；9、母液回用；10、结晶母液；11、粉碎、筛分、干燥；12、成品。

具体实施方式

[0028] 实施例一、

[0029] 将锂离子电池清洗干净，进行完全放电处理。把电池和准备好的料罐一起放入高纯氮气保护的手套箱中，将电池打开，小心取出电解液放入料罐中；然后减压精馏分离得到电解液所含有机溶剂，回收利用。得到 2.9 公斤固体物料移出手套箱，放入六氟磷酸锂溶解釜中，加入 16 公斤生产六氟磷酸锂结晶过程中取到的母液溶解回收的六氟磷酸锂；将该溶液过滤后放入结晶釜中在零下 50 度 24 小时内进行结晶提纯；粉碎筛分，高纯氮气保护下 120 度在干燥机中干燥 8 小时，包装，得到产品六氟磷酸锂 2.4 公斤，回收率 82.7%。

[0030] 实施例二、

[0031] 将锂离子电池清洗干净，进行完全放电处理。把电池在干燥间打开，小心取出电解液放入料罐中；然后减压分离得到电解液所含有机溶剂，回收利用。得到 3.1 公斤固体物料放入六氟磷酸锂溶解釜中，加入 17 公斤例 1 操作中得到的氟化氢母液，溶解回收的六氟磷酸锂；将该溶液过滤后放入结晶釜中在零下 65 度 36 小时内进行结晶提纯；粉碎筛分，高纯氮气保护下 130 度在干燥机中干燥 12 小时，包装，得到产品六氟磷酸锂 2.5 公斤，回收率 80.6%。

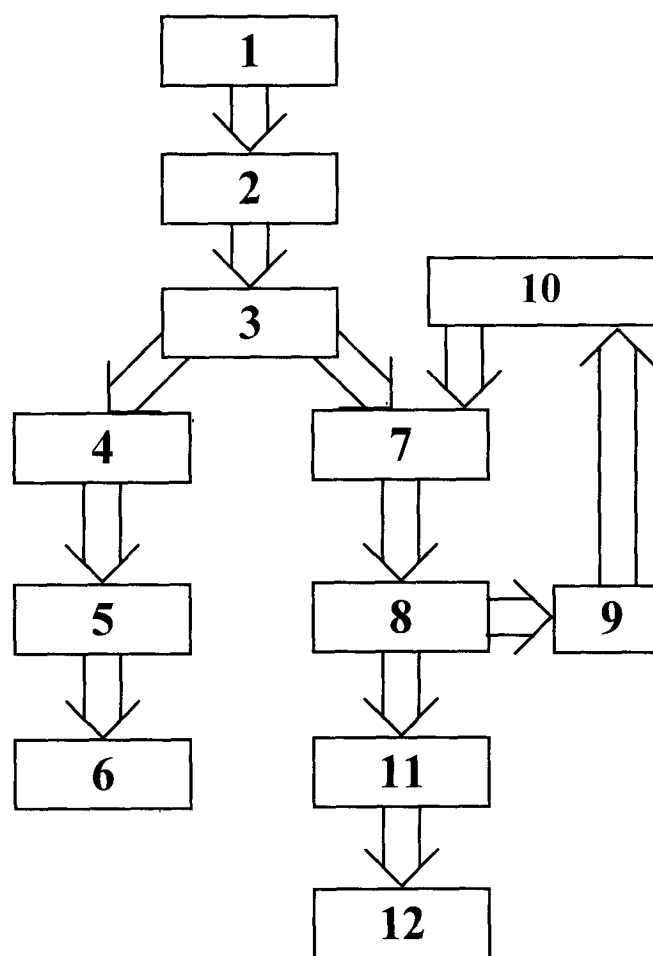


图 1