



(12) 实用新型专利

(10) 授权公告号 CN 217536117 U

(45) 授权公告日 2022. 10. 04

(21) 申请号 202121722817.1

(22) 申请日 2021.07.27

(73) 专利权人 川崎重工业株式会社

地址 日本兵库县

专利权人 中国海螺创业控股有限公司

安徽海螺川崎节能设备制造有限公司

(72) 发明人 大泽弘明 高田祥嗣 山下真理子

津泽正树 永井良介 菅田雅裕

安藤文典 李大明 赵峰娃 李洋

唐文芳 宋明俊 杨洪峰

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

公司 11127

专利代理师 褚瑶杨 庞东成

(51) Int. Cl.

G22B 7/00 (2006.01)

G22B 1/02 (2006.01)

G22B 26/12 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/54 (2006.01)

(ESM) 同样的发明创造已同日申请发明专利

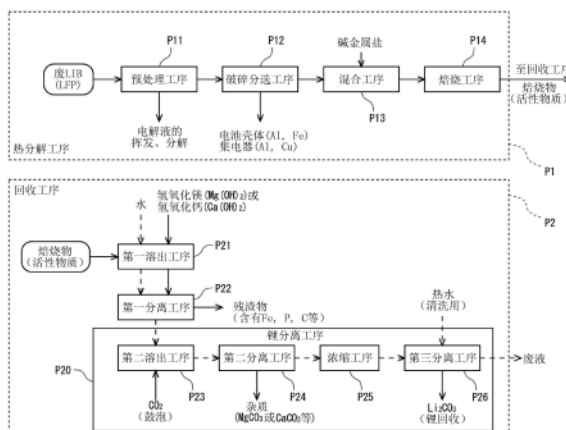
权利要求书2页 说明书6页 附图3页

(54) 实用新型名称

废弃锂离子电池的处理系统

(57) 摘要

本实用新型提供一种废弃锂离子电池的处理系统,其为用于从含有磷作为正极活性物质的废弃锂离子电池中回收锂的废弃锂离子电池的处理系统,其中包括:热分解系统,其通过焙烧将所述废弃锂离子电池热分解,生成含有所述正极活性物质的焙烧物,以及回收系统,其在使生成的所述焙烧物浸渍于水中而使所述锂溶出后,回收所述锂;其中,所述热分解系统包括:焙烧装置,其在规定的温度下焙烧所述废弃锂离子电池,以及混合装置,其在所述焙烧装置中的焙烧前的所述废弃锂离子电池的所述正极活性物质中混合锂以外的碱金属盐。



1. 一种废弃锂离子电池的处理系统,其为用于从含有磷作为正极活性物质的废弃锂离子电池中回收锂的废弃锂离子电池的处理系统,其特征在于,所述处理系统包括:

热分解系统,其通过焙烧将所述废弃锂离子电池热分解,生成含有所述正极活性物质的焙烧物,以及

回收系统,其在使生成的所述焙烧物浸渍于水中而使所述锂溶出后,回收所述锂;

其中,所述热分解系统包括:

焙烧装置,其在规定的第二温度下焙烧所述废弃锂离子电池,以及

混合装置,其在所述焙烧装置中的焙烧前的所述废弃锂离子电池的所述正极活性物质中混合锂以外的碱金属盐。

2. 根据权利要求1所述的废弃锂离子电池的处理系统,其特征在于,所述混合装置在所述正极活性物质中混合碳酸钠、碳酸钾、碳酸铷或碳酸铯。

3. 根据权利要求1或2所述的废弃锂离子电池的处理系统,其特征在于,混合的所述碱金属盐中所含的碱金属的元素量相对于所述正极活性物质中所含的磷的元素量的比率为1.5以上且3.0以下。

4. 根据权利要求1或2所述的废弃锂离子电池的处理系统,其特征在于,所述回收系统在使所述焙烧物浸渍于水时添加氢氧化镁或氢氧化钙。

5. 根据权利要求1或2所述的废弃锂离子电池的处理系统,其特征在于,

所述回收系统包括:

第一溶出机,其将所述焙烧物浸渍于水中,

第一分离机,其对由所述第一溶出机处理后的水溶液进行固液分离,以及

锂分离装置,其从由所述第一分离机分离出的水溶液浓缩锂盐水溶液并进行浆料化,对所述浆料进行固液分离;

其中,所述锂分离装置包括:

第二溶出机,其利用二氧化碳对所述水溶液进行鼓泡,

第二分离机,对由所述第二溶出机处理后的水溶液进行固液分离。

6. 根据权利要求1或2所述的废弃锂离子电池的处理系统,其特征在于,

所述回收系统包括:

第一溶出机,其将所述焙烧物浸渍于水中,

第一分离机,其对由所述第一溶出机处理后的水溶液进行固液分离,以及

锂分离装置,其从由所述第一分离机分离出的水溶液浓缩锂盐水溶液并进行浆料化,对所述浆料进行固液分离;

其中,所述锂分离装置构成为,使用热水对所述浆料进行清洗或对通过对所述浆料进行固液分离而得到的脱水滤饼进行清洗。

7. 根据权利要求1或2所述的废弃锂离子电池的处理系统,其特征在于,

所述热分解系统包括:

预处理装置,其为了分解除去所述废弃锂离子电池所包含的电解液而在比所述第一温度低的第二温度下对所述废弃锂离子电池进行焙烧,以及

破碎分选装置,其对在所述预处理装置中处理后的所述废弃锂离子电池进行破碎,使所述正极活性物质从破碎后的所述废弃锂离子电池的正极集电器分离,分选所述正极活性

物质；

其中,所述混合装置将所述碱金属盐与由所述分选装置分选出的所述正极活性物质混合。

废弃锂离子电池的处理系统

技术领域

[0001] 本实用新型涉及废弃锂离子电池的处理方法及处理系统。

背景技术

[0002] 锂离子电池 (LIB) 大量用于电动汽车、移动电话、笔记本电脑等。锂离子电池由正极活性物质、负极活性物质、电解液、隔膜、集电器等构成。锂离子电池有包含镍、钴、锰、锂作为正极活性物质的 NCM 和包含铁、磷、锂作为正极活性物质的 LFP 等类型。

[0003] 这样的锂离子电池中包含的锂是稀有金属,因此期望从使用后废弃的锂离子电池(废弃锂电池)中回收锂。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] [专利文献1]日本特开2016-191143号公报

[0007] [专利文献2]日本特开2012-229481号公报

实用新型内容

[0008] 实用新型所要解决的技术问题

[0009] 在从废弃锂离子电池回收锂的情况下,可以考虑将通过焙烧等对废弃锂离子电池进行热分解而得到的正极活性物质浸渍于水中而使锂溶出后回收锂。

[0010] 但是,关于LFP,已知难以通过浸渍于水中而使锂溶出。上述专利文献1中,在焙烧锂离子电池而得到的粉粒体中加入碱金属盐水溶液并投入压力容器进行混合后,通过进行加热的水热处理进行锂的提取。该水热处理通过在密闭状态的压力容器内进行加热来进行。因此,存在难以提高处理能力(每单位时间的处理量)、设备复杂化、难以进行运行管理等问题。

[0011] 另外,专利文献2中公开了在焙烧(氧化焙烧)时为了使氟、磷成为固体化合物而添加碱土金属的氢氧化物。但是,与碱金属相比,碱土金属的反应性低,因此作为碱金属的锂有可能与磷酸根离子结合,形成在水中显示不溶性的磷酸锂(Li_3PO_4)。另外,在废弃锂电池使用含有磷的正极活性物质的情况下,若添加碱土类金属,正极活性物质的基于焙烧的分解本身有可能不进行,其结果是,难以使锂溶出到水中。

[0012] 本实用新型是为了解决上述那样的课题而完成的,其目的在于提供一种废弃锂离子电池的处理方法以及处理系统,其能够不经过复杂的工序而使锂从含有磷作为正极活性物质的废弃锂离子电池溶出到水中并回收,能够提高其纯度。

[0013] 解决技术问题的手段

[0014] 为了实现上述目的,本实用新型的一个方式的废弃锂离子电池的处理方法是从含有磷作为正极活性物质的废弃锂离子电池回收锂的废弃锂离子电池的处理方法,包括:热分解工序,通过焙烧将上述废弃锂离子电池热分解,生成含有上述正极活性物质的焙烧物;以及回收工序,使生成的上述焙烧物浸渍于水中而使上述锂溶出后回收上述锂;上述热分

解工序包括：焙烧工序，在规定的第一温度下焙烧上述废弃锂离子电池；以及混合工序，在上述焙烧工序之前向上述废弃锂离子电池的上述正极活性物质混合锂以外的碱金属盐。

[0015] 另外，本实用新型的另一方式所涉及的废弃锂离子电池的处理系统是用于从含有磷作为正极活性物质的废弃锂离子电池回收锂的废弃锂离子电池的处理系统，包括：热分解系统，其通过焙烧来热分解上述废弃锂离子电池，生成含有上述正极活性物质的焙烧物；以及回收系统，其在使生成的上述焙烧物浸渍于水中而使上述锂溶出之后回收上述锂；上述热分解系统包括：焙烧装置，其以规定的的第一温度焙烧上述废弃锂离子电池；以及混合装置，其在上述焙烧装置中的焙烧前的上述废弃锂离子电池的上述正极活性物质中混合锂以外的碱金属盐。

[0016] 根据上述方法或系统，在焙烧废弃锂离子电池之前，将废弃锂离子电池的正极活性物质与锂以外的碱金属盐混合。由此，通过焙烧正极活性物质，能够分解热稳定的含磷正极活性物质，溶出时，在正极活性物质中所包含的磷酸根离子与锂结合而生成在水中显示不溶性的磷酸锂 (Li_3PO_4) 之前，使磷酸根离子与碱金属离子结合，因此能够防止锂的不溶化。因此，不经过复杂的工序，就能够使锂从含有磷作为正极活性物质的废弃锂离子电池溶出到水中而进行回收。

[0017] 实用新型的效果

[0018] 本实用新型起到如下效果：不经过复杂的工序，就能够使锂从含有磷作为正极活性物质的废弃锂离子电池溶出到水中进行回收，能够提高其纯度。

[0019] 根据参照附图对以下的优选的实施方式的详细说明，可以明确本实用新型的上述目的、其他目的、特征以及优点。

附图说明

[0020] [图1]图1是表示本实用新型的一实施方式中的废弃锂离子电池的处理系统中的处理工序的概略工序图。

[0021] [图2]图2是进行图1所示的热分解工序的热分解系统的概略结构图。

[0022] [图3]图3是进行图1所示的回收工序的回收系统的概略结构图。

具体实施方式

[0023] 下面，参照附图说明本实用新型的优选实施方式。图1是表示本实用新型的一实施方式中的废弃锂离子电池的处理系统中的处理工序的概略工序图。

[0024] 作为本实施方式中的处理系统的处理对象的废弃锂离子电池(废LIB)是在正极活性物质中含有磷的LFP型锂离子电池。更具体而言，LFP是包含磷酸铁 (LiFePO_4) 作为正极活性物质、包含石墨作为负极活性物质、使用铝箔作为正极集电器、使用铜箔作为负极集电器的电池。

[0025] 本处理系统以大型的废LIB、即组合了多个废弃锂离子电池的电池单元的电池模块、以及组合了2个以上电池模块的电池组为对象。电池组例如通过将电连接的2个以上电池模块、控制装置以及冷却装置收纳于壳体内而构成。设想本处理系统例如将搭载于电动汽车、混合动力汽车的废LIB拆下，不将该拆下的状态的废LIB(电池组或电池模块)解体而进行处理。

[0026] 如图1所示,本实施方式中的处理系统在处理工序中包括:热分解工序P1,对废LIB进行热分解,对所得到的包含活性物质的粉体进行焙烧;以及回收工序P2,在使焙烧后的活性物质浸渍于水中而使锂溶出之后回收锂。

[0027] 首先,对热分解工序P1进行说明。热分解工序P1包括预处理工序P11、破碎分选工序P12、混合工序P13和焙烧工序P14。图2是进行图1所示的热分解工序的热分解系统的概略结构图。热分解系统1具备供给装置10、预处理装置11、破碎分选装置12、混合装置13以及焙烧装置14。

[0028] 预处理工序P11中,为了分解除去废LIB中所含的电解液,在比后述的焙烧工序P14中的第一温度低的第二温度下焙烧(预焙烧)废LIB。因此,废LIB从供给装置10供给到预处理装置11。供给装置10例如由带式输送机等构成。预处理装置11 例如由炉排预热器构成。

[0029] 预处理工序P11中的第二温度被设定为能够将废LIB中含有的电解液分解除去的温度。例如第二温度为150℃以上且小于400℃,也可以为150℃以上且250℃以下。

[0030] 破碎分选工序P12将在预处理工序P11中处理后的废LIB破碎,使活性物质从破碎后的废LIB的集电器分离而分选活性物质。为此,破碎分选装置12具备破碎机 12a及分选机12b。破碎机12a例如由辊式破碎机构成。破碎机12a将大型的废LIB(电池组或电池模块)破碎为电池单元程度或比其小的尺寸。

[0031] 分选机12b构成为,对于由破碎机12a破碎后的废LIB,使活性物质从集电器分离而分选并取出活性物质。分选机12b例如由筛振荡器等构成。现实中,通过分选机 12b取出正极活性物质和负极活性物质等(也包含少量活性物质以外的杂质)并向混合装置13供给。这些以外的废LIB的外包装材料、集电器等被送至其他处理设备(未图示)。

[0032] 混合工序P13中,于在破碎分选工序P12中分选出的废LIB的活性物质(正极活性物质)中混合碱金属盐。混合装置13构成为在由分选机12b取出的活性物质等中混合碱金属盐。在本实施方式中,作为碱金属盐,将选自由碳酸钠、碳酸钾、碳酸铷和碳酸铯所构成的组中的至少一种以上混合到活性物质中。混合装置13例如由辊磨机、桨式混合机、研碎机等构成。

[0033] 焙烧工序P14将混合后的废LIB(包含废LIB的活性物质和碱金属盐的混合物) 在规定的第二温度下焙烧。焙烧装置14例如由外热式回转窑构成。外热式回转窑具备以中心轴为中心旋转的圆筒体14a和以包围圆筒体14a的外周的方式设置的加热夹套14b。

[0034] 圆筒体14a将一端设为接收口14c,将另一端设为排出口14d,在中心轴具有规定角度的倾斜的状态下被支承为能够绕中心轴旋转,以使从接收口14c朝向排出口 14d向下倾斜。从混合装置13向圆筒体14a的接收口14c供给的废LIB通过圆筒体 14a的旋转而向排出口14d移送(输送)。

[0035] 圆筒体14a的内部为空气气氛。需要说明的是,作为替代,圆筒体14a的内部也可以为还原气氛或低氧气氛(氧浓度10%以下)。通过向包围圆筒体14a的外周的加热套14b供给加热气体,圆筒体14a的外壁被加热,在圆筒体14a的内部输送的废 LIB被加热,从排出口14d作为焙烧物而排出。焙烧工序P14中的焙烧温度即第一温度为400℃以上,例如也可以为700℃。

[0036] 通过在含有锂和磷的废LIB的正极活性物质中混合碱金属盐(碳酸钠、碳酸钾、碳酸铷、碳酸铯中的任一种以上)后进行焙烧,混合物中的碱金属离子与酸根离子结合,形成

磷酸盐。

[0037] 接着,对回收工序P2进行说明。回收工序P2包括第一溶出工序P21、第一分离工序P22以及锂分离工序P20。图3是实施图1所示的回收工序的回收系统的概略结构图。回收系统2具备第一溶出机21、第一分离机22以及锂分离装置20。

[0038] 第一溶出工序P21使焙烧物浸渍于水中。因此,第一溶出机21构成为向贮存水的浸渍槽导入焙烧物。焙烧物经由料斗27每次以规定量向第一溶出机21的浸渍槽供给。第一溶出机21具备对浸渍槽内的水溶液(水与焙烧物的混合物)进行搅拌的搅拌机构(未图示)。

[0039] 在第一溶出工序P21中,在使焙烧物浸渍于水时添加氢氧化镁($Mg(OH)_2$)或氢氧化钙($Ca(OH)_2$)。通过在浸渍槽内的水溶液中加入氢氧化镁或氢氧化钙,水溶液内的铁成分、磷成分和氟成分各自生成不溶于水的化合物。

[0040] 第一分离工序P22对在第二溶出工序P21中处理后的水溶液进行固液分离。因此,第一分离机22由固液分离机构成。通过利用第一分离机22进行固液分离,从水溶液中将上述铁成分、磷成分和氟成分作为固体(残渣物)除去。

[0041] 锂分离工序P20中,从在第一分离工序中分离出的水溶液中浓缩锂盐(Li_2O 、 Li_2CO_3 等)并进行浆料化,将该浆料进行固液分离。锂分离工序P20包括第二溶出工序P23、第二分离工序P24、浓缩工序P25以及第三分离工序P26。锂分离装置20 为了实施各工序而具备第二溶出机23、第二分离机24、浓缩机25以及第三分离机 26。

[0042] 第二溶出机23与第一溶出机21同样地具备浸渍槽以及搅拌机构。向第二溶出机23导入由第一分离机22固液分离后的水溶液。进而,向第二溶出机23的浸渍槽(水溶液)导入二氧化碳气体(二氧化碳)。在第二溶出工序P23中,利用二氧化碳气体对贮存于第二溶出机23的浸渍槽的水溶液进行鼓泡。

[0043] 通过进行利用二氧化碳气体的鼓泡,水溶液的pH被调整为弱碱性。由此,使在第一溶出工序P21中添加的氢氧化镁或氢氧化钙的剩余部分以碳酸镁($MgCO_3$)或碳酸钙($CaCO_3$)的形式析出。

[0044] 第二分离工序P24对在第二溶出工序P23中处理后的水溶液进行固液分离。通过利用第二分离机24进行固液分离,从水溶液中除去在第二溶出工序P23中析出的包含碳酸镁或碳酸钙的杂质(固体)。

[0045] 浓缩工序P25对在第二分离工序P24中固液分离后的水溶液进行浓缩。为此目的的浓缩机25例如由将水溶液加热至 $80^{\circ}C$ 左右、使水溶液的水分蒸发的蒸发浓缩装置或结晶装置等构成。通过浓缩水溶液,水溶液中所含的锂的浓度上升,生成含有碳酸锂(Li_2CO_3)的浆料。

[0046] 第三分离工序P26对浆料进行固液分离。通过利用第三分离机26进行固液分离,使碳酸锂从浆料析出。由此,锂以碳酸锂的形式被回收。剩余的水溶液进行废液处理。需要说明的是,也可以使剩余的水溶液再次返回至第一溶出机21或第二溶出机23。

[0047] 如上所述,根据上述方法,在焙烧废LIB之前,将废LIB的包含磷和锂的正极活性物质与锂以外的碱金属盐混合。不混合碱金属盐时,即使焙烧废LIB,由于含磷的正极活性物质是热稳定的,因此也不会分解。

[0048] 因此,如本实施方式那样,在焙烧废LIB之前,通过将废LIB的包含磷和锂的正极活性物质与锂以外的碱金属盐混合,在焙烧正极活性物质时,能够在生成磷酸锂之前使磷酸

根离子与碱金属离子结合,能够防止锂的不溶化。因此,不需要使用酸性溶液或碱性溶液或者经过其他复杂的工序,就能够使锂从含有磷和锂作为正极活性物质的废LIB溶出到水中而进行回收。

[0049] 进而,对废LIB进行用于分解除去电解液的预处理,将预处理后的废LIB破碎,分选出正极活性物质后,在该正极活性物质中混合碱金属盐。由此,容易进行正极活性物质与碱金属盐的混合,能够容易促进正极活性物质中所含的磷与碱金属的结合。

[0050] 另外,正极活性物质和碱金属盐的混合作为与预处理工序P11、破碎分选工序P12或焙烧工序P14不同的独立的工序进行。由此,能够充分地进行正极活性物质与碱金属盐的混合,能够有效地防止焙烧时的锂与磷的结合。

[0051] 进而,在本实施方式中,将碱金属盐作为碳酸盐投入到混合装置13中。碳酸盐容易获得,并且与氢氧化物等相比危险性低,容易操作。因此,在热分解工序中能够廉价且容易地导入混合工序P13。

[0052] 例如,碱金属盐中所含的碱金属的元素量(A)相对于正极活性物质中所含的磷的元素量(P)的比率(A/P比)为1.5以上且3.0以下。在实验中,在焙烧工序P14中,在空气气氛下和700℃的焙烧温度下焙烧2小时。另外,将第一溶出工序P21中的焙烧物和水的重量比设为焙烧物:水=1:100。第一溶出工序P21在室温下进行。

[0053] 如上所述,A/P比是以碱金属的元素量与磷的元素量的比率(摩尔比)表示碱金属盐相对于正极活性物质的混合比的值。在实验中,A/P比为1.5以上且3.0以下时,能够实现良好的锂溶出率。

[0054] 另外,在本实施方式中,在回收工序P2(第一溶出工序P21)中使焙烧物浸渍于水时添加氢氧化镁或氢氧化钙。由此,使含有锂的焙烧物浸渍于水中,使锂溶出到水中后,能够使焙烧物中所含的铁、磷、氟作为不溶性的化合物沉淀。因此,能够容易地将铁、磷、氟从含有锂的水溶液中以固体的形式分离。

[0055] 另外,为了从通过添加氢氧化镁或氢氧化钙而成为碱性的水溶液中除去剩余的镁或钙,在锂分离工序P20内的第二溶出工序P23中对该水溶液鼓泡二氧化碳气体。由此,水溶液的pH被调整为弱碱性,形成碳酸盐,能够将剩余的镁或钙从水溶液中除去。另外,通过使二氧化碳鼓泡,能够向水溶液供给用于使锂析出的碳酸源。

[0056] 进而,在锂分离工序P20内的第三分离工序P26中,使用热水清洗含有碳酸锂的浆料。热水使用例如加热至80℃以上的水。

[0057] 在浓缩工序P25中水溶液的浓缩时,不仅作为回收对象的碳酸锂析出,而且混合的碱金属盐有可能析出。在浓缩工序P25中,如上所述,水溶液被加热至80℃左右。已知混合的碱金属盐(碳酸钠、碳酸钾、碳酸铷、碳酸铯中的任一种以上)在80℃的水中的溶解度比碳酸锂在80℃的水中的溶解度高(容易溶解)。因此,一般认为,在浓缩工序P25中,将含有碳酸锂和混合的碱金属盐的水溶液(第二分离工序P24中的处理后的水溶液)加热至80℃左右进行浓缩时,碳酸锂先析出,能够与容易溶解的混合的碱金属盐分离。

[0058] 但是,发明人实际使用LFP试剂进行了实验时,得知在浓缩时,不仅碳酸锂,而且混合的碱金属盐也有可能析出。若混合的碱金属盐在浓缩工序P25中析出,则难以使在锂分离工序P20(第三分离工序P26)中回收的锂为高纯度(例如电池级的99.5%以上)。还可知,若为了提高碳酸锂的纯度而降低浓缩率,则碳酸锂的析出也变少,碳酸锂的回收率降低。

[0059] 因此,发明人对这样的问题进行了深入研究,得到了如下见解:如上所述,通过使用热水对包含碳酸锂的浆料进行清洗,能够进行碳酸锂与混合的碱金属盐的分离。即,利用水溶液的温度越高则碳酸锂越难以溶解的性质,通过对浆料一边使用热水清洗一边进行固液分离,能够使混合的碱金属盐溶解并且使碳酸锂析出。其结果,能够实现高纯度的碳酸锂的回收。

[0060] 需要说明的是,也可以使用热水对通过固液分离而得到的包含碳酸锂的脱水滤饼进行清洗,代替向第三分离机26导入热水而在固液分离中对浓缩后的浆料进行清洗。即,也可以用热水清洗在第三分离机26中固液分离后的脱水滤饼。另外,加入的热水的量可以根据在固液分离中进行清洗或在固液分离后进行清洗等条件而设定为规定的量。

[0061] 对本领域的技术人员来说,从上述说明可以了解本实用新型的许多改良和其他实施形态。因而,上述说明应理解为仅仅是例示,是以教导本领域技术人员执行本实用新型的最优方式为目的而提供的说明。在不脱离本实用新型的主旨的范围内,能够实质性变更其构造和/或功能的详细内容。

[0062] 例如,在上述实施方式中,例示了一个或2个以上装置或设备与各工序对应的处理系统,但也可以由一个装置或设备实现2个以上工序的方式构成处理系统。

[0063] 另外,在上述实施方式中,例示了在废LIB的正极活性物质中混合锂以外的碱金属的碳酸盐(碳酸钠、碳酸钾、碳酸铷、碳酸铯的任一种以上)的方式,但也可以混合锂以外的碱金属的氢氧化物。

[0064] 工业实用性

[0065] 不经过复杂的工序,就能够使锂从含有磷作为正极活性物质的废弃锂离子电池中溶出到水中而进行回收,对于提高其回收率是有用的。

[0066] 符号说明

[0067] 1热分解系统

[0068] 2回收系统

[0069] 11预处理装置

[0070] 12破碎分选装置

[0071] 13混合装置

[0072] 14焙烧装置

[0073] 20锂分离装置

[0074] 21第一溶出机

[0075] 22第一分离机

[0076] 23第二溶出机

[0077] 24第二分离机。

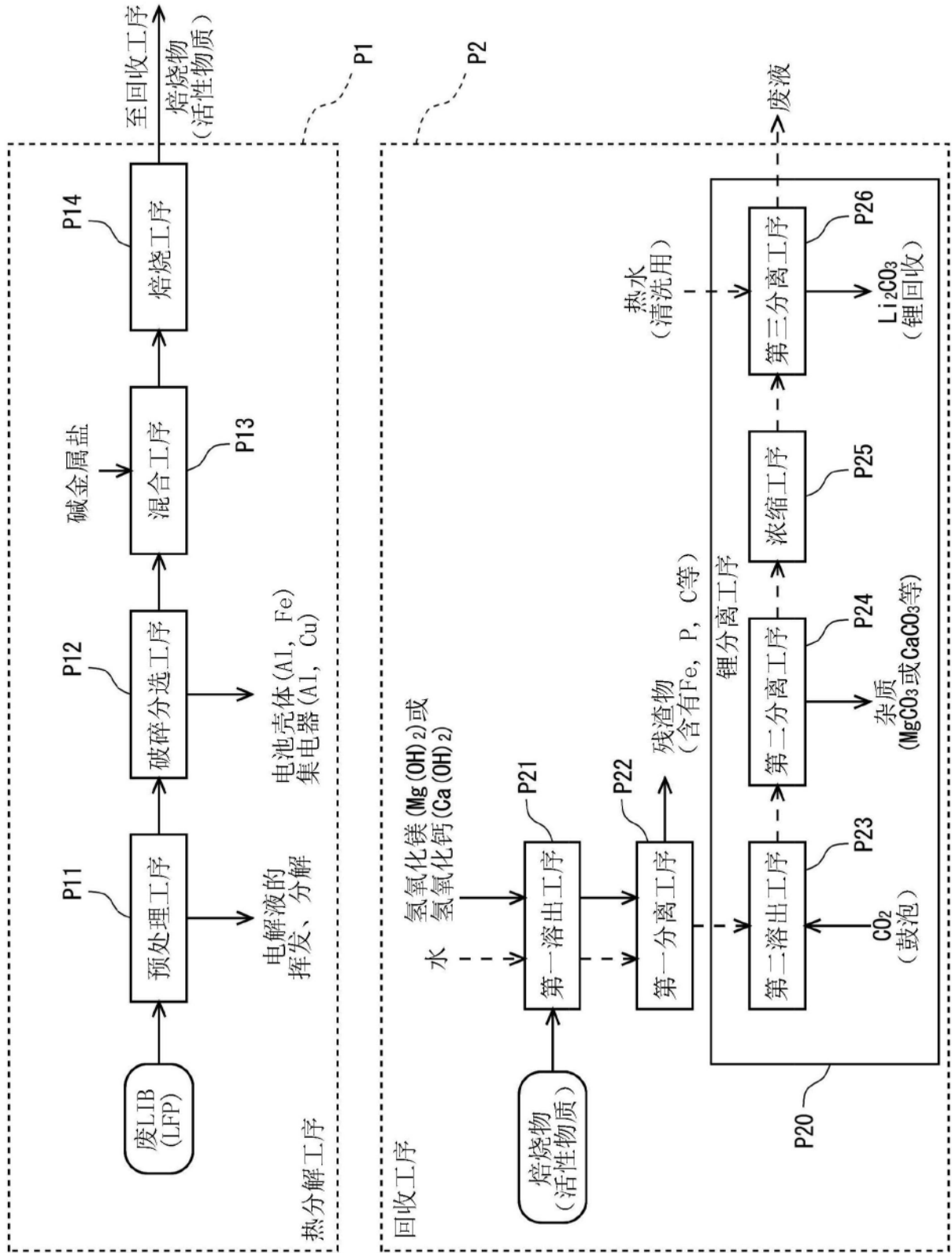


图1

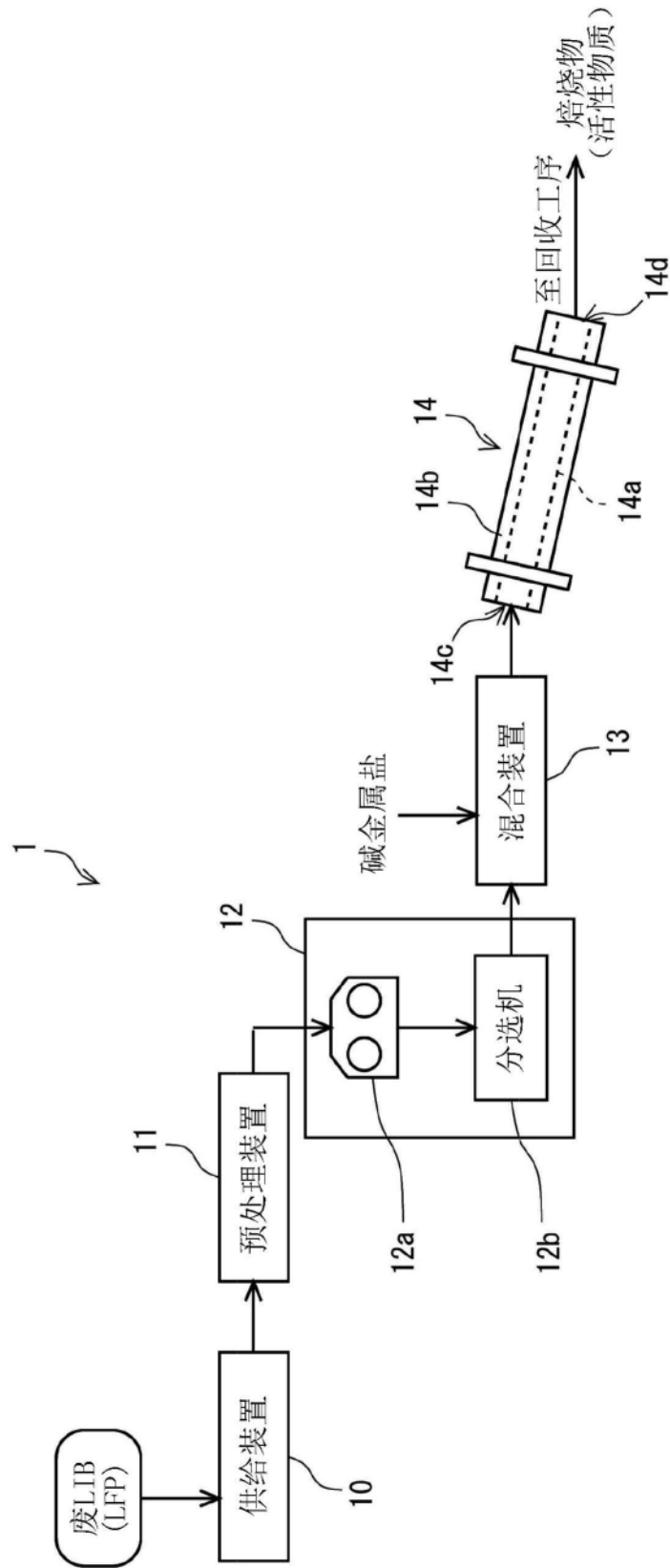


图2

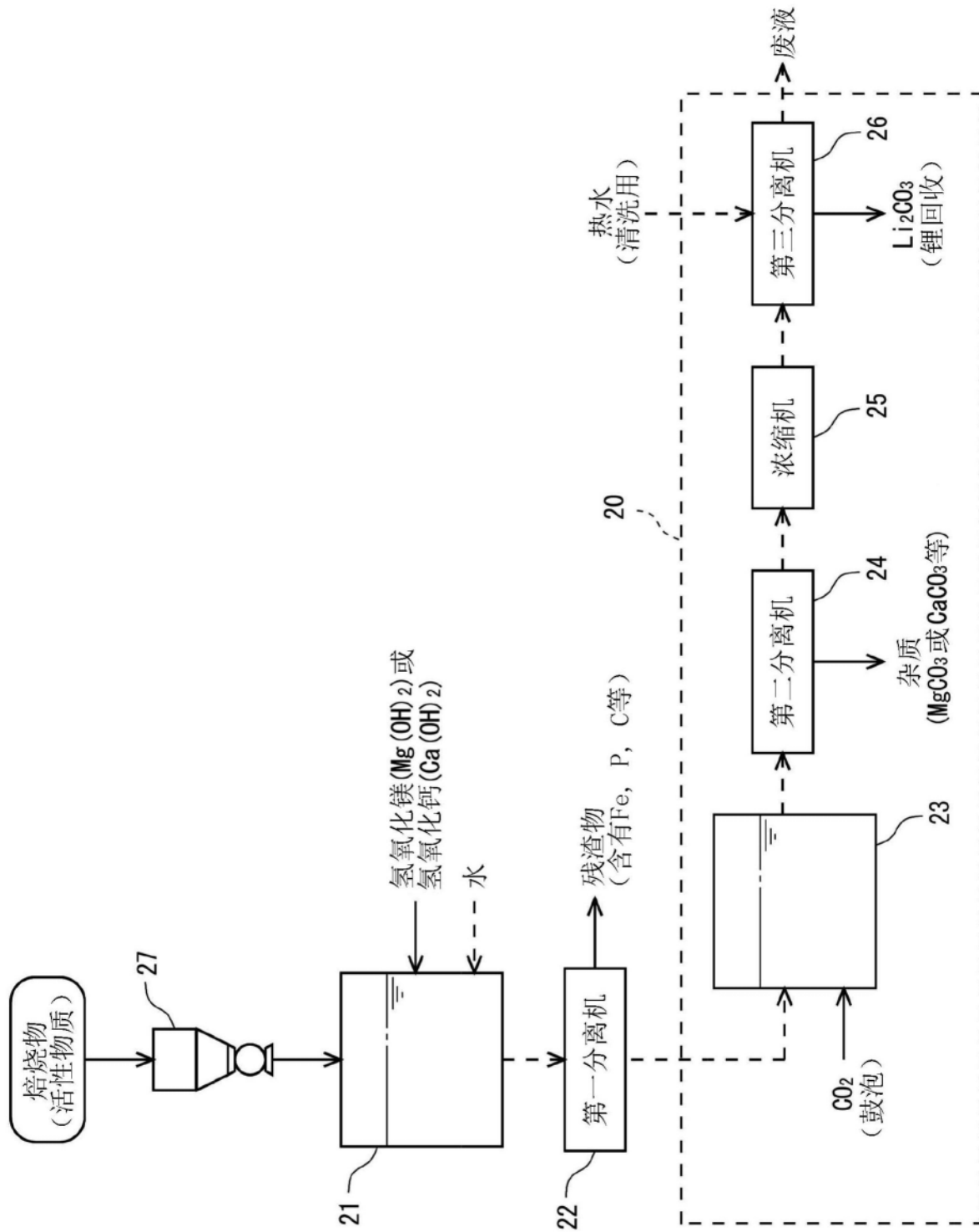


图3