



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106941199 B

(45)授权公告日 2019.12.27

(21)申请号 201710272148.4

(22)申请日 2017.04.18

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106941199 A

(43)申请公布日 2017.07.11

(73)专利权人 中航锂电(洛阳)有限公司

地址 471003 河南省洛阳市高新技术开发
区滨河北路66号

(72)发明人 李肖肖 郭盛昌 王楠 李新旺

(74)专利代理机构 郑州睿信知识产权代理有限
公司 41119

代理人 张鹏辉

(51)Int.Cl.

H01M 10/54(2006.01)

(56)对比文件

CN 104577246 A, 2015.04.29, 说明书第
0004-0022段.

CN 106532170 A, 2017.03.22, 全文.

WO 2014042136 A1, 2014.03.20, 全文.

CN 105886777 A, 2016.08.24, 全文.

CN 104393361 A, 2015.03.04, 说明书第
0004-0021段.

审查员 徐盛辉

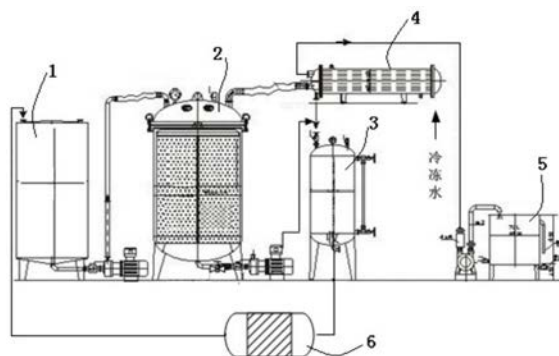
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

一种锂离子电池回收利用前的安全处理装
置

(57)摘要

本发明涉及一种锂离子电池回收利用前的安全处理方法及装置,锂离子电池的安全回收方法。该安全处理方法包括:1)将开口的锂离子电池或电芯置于密封腔体内,对密封腔体进行抽真空;2)向密封腔体内加入浸渍液进行浸渍处理,所述浸渍液为水溶性有机物与水的混合溶液,水溶性有机物与水的质量比为(3~19):1,浸泡后排出浸渍废液。本发明提供安全处理方法,采用水溶性有机物与水的混合溶液作为处理液,降低水与电芯中余锂反应速率,避免了H₂等易燃气体和热量的富集,安全性高;可以同时实现余锂和LiPF₆彻底消除,经处理后的电池或电芯无需在保护气氛中进行拆解或破碎,提高了后续电芯拆解回收过程的安全性和拆解效率。



1. 一种锂离子电池回收利用前的安全处理装置, 其特征在于, 包括浸渍液贮罐、浸渍罐、浸渍废液贮罐、冷凝器及抽真空设备, 浸渍液贮罐的出口与浸渍罐的进口通过第一连接管道相连通, 用于将浸渍液贮罐中的浸渍液通入浸渍罐中; 所述浸渍罐具有排液口, 所述排液口与浸渍废液贮罐的入口通过第二连接管道相连通, 用于将浸渍罐中经浸渍产生的浸渍废液排入浸渍废液贮罐中; 所述浸渍罐还设有出气口, 所述出气口与冷凝器的进口相连通, 冷凝器的出口连接有抽真空设备, 所述冷凝器还设有用于排出冷凝液的排液口, 所述冷凝器的排液口和浸渍废液贮罐的入口相连通。

2. 如权利要求1所述的安全处理装置, 其特征在于, 还包括用于对浸渍废液进行净化的净化系统, 净化系统具有入口和出口, 净化系统的入口与浸渍废液贮罐的出口相连通, 净化系统的出口与浸渍液贮罐的入口相连通用于回收净化处理后的浸渍废液。

一种锂离子电池回收利用前的安全处理装置

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子动力电池的回收技术领域,具体涉及一种锂离子电池回收利用前的安全处理方法及装置,锂离子电池的安全回收方法。

背景技术

[0002] 随着中国政府对新能源汽车大力推广,尤其是锂离子动力电池汽车的鼓励和支持,未来将会产生大量的废旧锂离子动力电池。因为锂离子电池原料中含有大量的镍、钴、紫铜、锂等稀贵金属,另外报废的锂离子电池中含有易燃的电解液和具有剧毒性的 LiPF_6 ,因此对废旧锂离子动力电池的回收处理不当,不但会造成资源浪费,同时也会带来一定的污染问题。

[0003] 虽然,目前国内有一些直接将电池整体破碎后经过磁选、重力分选、风选的方法对废旧电池进行回收分类,但是,由于该处理过程中破碎后的分选过程很难有效的实现各种材料的有效分选,尤其是所得到的电池材料中混入了大量的铜、铝、石墨、塑料。因此,为了降低材料中含有大量的杂质,降低后期处理成本,较为合理的方法是将废旧锂离子动力电池电芯拆解为正极片、负极片、隔膜,再通过后续处理实现各种物质的分类回收利用。

[0004] 授权公告号为CN103825064B的专利公开了一种废旧动力磷酸铁锂电池环保回收工艺方法,其是将电池完全放电后,将电池内的电解液抽出,加入一定量的溶剂或置换液,搁置30min后再抽出电池内部液体;再采用冷切割方法将电池沿顶部切割开,实现壳体、PP板附件、正极、负极、隔膜的分类回收。

[0005] 在锂离子电池电芯拆解过程中,由于电芯中存在因循环过程无法回归到正极材料的不可逆锂(余锂),容易导致起火、爆炸等安全问题;同时,电芯中存在的 LiPF_6 暴露在空气中,容易与水蒸气反应而产生HF等有毒气体,上述因素导致锂离子电池电芯的拆解过程需要在保护气氛中进行,从而保证拆解过程安全,然而这种处理方式在很大程度上影响了电芯拆解的效率和灵活度,也无法从根本上消除起火、有毒有害挥发性有机物危害操作人员等安全隐患。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种锂离子电池回收利用前的安全处理方法,其可有效去除余锂及六氟磷酸锂,从根本上解决电芯拆解时的安全隐患和对环境的影响,经处理后的电池或电芯的拆解无需在保护气氛中进行。

[0007] 本发明的第二个目的是提供一种锂离子电池回收利用前的安全处理装置。

[0008] 本发明的第三个目的是提供一种锂离子电池的安全回收方法。

[0009] 为了实现以上目的,本发明所采用的技术方案是:

[0010] 一种锂离子电池回收利用前的安全处理方法,包括以下步骤:

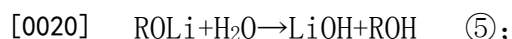
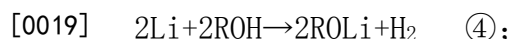
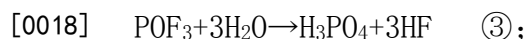
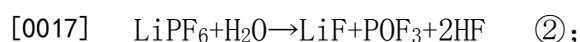
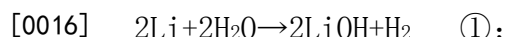
[0011] 1) 将开口的锂离子电池或去除电池壳后的电芯置于密封腔体内,对密封腔体进行抽真空至真空度不高于 -0.095MPa ,保压至少2min;

[0012] 2) 向密封腔体内加入浸渍液进行浸渍处理,浸渍处理期间对密封腔体进行抽真空,保持真空度不高于-0.095MPa;然后排出浸渍处理后的浸渍废液;所述浸渍液为水溶性有机物与水的混合溶液,水溶性有机物与水的质量比为(3~19):1。

[0013] 步骤1) 可视作对密封腔体的初步抽真空,通过初步抽真空过程,可促进后期浸渍液进入开口的电池或去电池壳后的锂离子电池电芯,该处理为浸渍处理做好准备。

[0014] 步骤2) 中,浸渍处理时,保持真空度不高于-0.095MPa的微负压状态,可将密封腔体内产生的氢气及时排除,一方面促进相关反应快速进行,另一方面防止了氢气等易燃、易爆气体的聚集,增加生产过程的安全性。

[0015] 本发明中,水溶性有机物与水的混合溶液与锂、LiPF₆的反应式如下,由于水溶性有机物很大程度上稀释了水的浓度,因此如下的反应速度较为缓慢,若水溶性有机物为低分子醇,则同时存在④和⑤中的反应:



[0021] 以上反应过程中,水与水溶性有机物的配比对余锂及六氟磷酸锂的消除程度至关重要,如水量过大,由于水与锂、LiPF₆的反应速度快,反应速度过快,会使热量,易燃、易爆气体同时富集,不利于安全生产。如水溶性有机物用量过大,则会导致反应活性降低、反应速度减慢,同样使余锂及LiPF₆难以彻底清除。

[0022] 本发明提供的锂离子电池回收利用前的安全处理方法,采用一定浓度的水溶性有机物与水的混合溶液作为处理液,反应速率适宜,避免了H₂等易燃气体和热量的富集,安全性高;避免了反应过快或过慢导致的锂、LiPF₆的消除不彻底的现象,经处理后的电池或电芯无需在保护气氛中进行拆解,提高了后续电芯拆解回收过程的安全性和拆解效率。

[0023] 步骤2) 中,浸渍处理的时间为0.1h以上。

[0024] 优选的,还包括步骤3):对密封腔体抽真空,保持真空度不高于-0.095MPa,待体系有浸渍废液产生时,停止抽真空,将浸渍废液排出。该步骤中,保持真空度不高于-0.095MPa,可将锂离子电池电芯内的浸渍废液充分排出,极大程度消除后续回收过程的有机物释放。

[0025] 进一步优选的,可重复进行步骤3) 1~20次,以使浸渍废液充分排出。浸渍废液经氢氧化钙净化后循环用于浸渍处理。

[0026] 步骤2) 和/或步骤3) 中,抽真空得到的挥发性物质经冷凝回收合并到浸渍废液中。

[0027] 所述水溶性有机物为低分子醇或丙酮。低分子醇为甲醇、乙醇或丙醇。

[0028] 经过氢氧化钙悬浊液或者熟石灰对浸渍液的净化处理可快速的实现氟的去除,得到的浸渍液可以直接循环利用。

[0029] 进一步的,采用上述锂离子电池回收利用前的安全处理方法,浸渍处理在密封罐体中进行,通过抽真空、排液过程的优化设置,在消除锂离子电池电芯内的余锂和六氟磷酸锂的基础上,使浸渍废液充分脱离,后续电芯拆解为正极片和负极片的过程无需在保护气氛中进行。同时,该安全处理方法合理处理了浸泡过程中产生的氢气、乙醇等易燃气体,安

全性高;浸渍液可经回收后重复利用,有利于降低企业生产成本,实现绿色生产。

[0030] 一种锂离子电池回收利用前的安全处理装置,包括浸渍液贮罐、浸渍罐、浸渍废液贮罐、冷凝器、抽真空设备,浸渍液贮罐的出口与浸渍罐的进口通过第一连接管道相连通,用于将浸渍液贮罐中的浸渍液通入浸渍罐中;所述浸渍罐具有排液口,所述排液口与浸渍废液贮罐的入口通过第二连接管道相连通,用于将浸渍罐中经浸渍产生的浸渍废液排入浸渍废液贮罐中;所述浸渍罐还设有出气口,所述出气口与冷凝器的进口相连通,冷凝器的出口连接有抽真空设备,所述冷凝器还设有用于排出冷凝液的排液口,所述冷凝器的排液口和浸渍废液贮罐的入口相连通。

[0031] 优选的,还包括用于对浸渍废液进行净化的净化系统,净化系统具有入口和出口,净化系统的入口与浸渍废液贮罐的出口相连通,净化系统的出口与浸渍液贮罐的入口相连通用于回收净化处理后的浸渍废液。

[0032] 本发明提供的锂离子电池回收利用前的安全处理装置,结构简单,设计合理,可以对废旧锂离子电池的拆解回收进行连续化、安全化、无害化处理,提高后续锂离子电池拆解回收的效率和安全性。

[0033] 一种锂离子电池的安全回收方法,包括以下步骤:

[0034] a) 将锂离子电池开口或去除电池壳后得到电芯;

[0035] b) 将开口的锂离子电池或电芯置于密封腔体内,对密封腔体进行抽真空至真空度不高于 -0.095MPa ,保压至少 2min ;

[0036] c) 向密封腔体内加入浸渍液进行浸渍处理,浸渍处理期间对密封腔体进行抽真空,保持真空度不高于 -0.095MPa ;然后排出浸渍处理后的浸渍废液;所述浸渍液为水溶性有机物与水的混合溶液,水溶性有机物与水的质量比为 $(3\sim 19):1$;

[0037] d) 对密封腔体抽真空,保持真空度不高于 -0.095MPa ,待体系有浸渍废液产生时,停止抽真空,将浸渍废液排出;

[0038] e) 重复进行步骤d) $1\sim 20$ 次后,取出锂离子电池或电芯,拆解或破碎分选即可。

[0039] 本发明的锂离子电池的安全回收方法,电池中的余锂及六氟磷酸锂消除彻底,浸渍废液经过充分脱除后,可以从根本上解决电芯拆解时的安全隐患和对环境影响,后续拆解过程无需在保护气氛中进行,很大程度上提高了电芯拆解的效率和灵活性。

附图说明

[0040] 图1为本发明的安全处理方法的工艺流程图;

[0041] 图2为本发明的安全处理装置的结构示意图,其中1-浸渍液贮罐、2-浸渍罐、3-浸渍废液贮罐、4-冷凝器、5-抽真空设备、6-净化系统。

具体实施方式

[0042] 下面结合附图和具体实施例对本发明作进一步说明。

[0043] 实施例1

[0044] 本实施例的锂离子电池回收利用前的安全处理装置,如图2所示,包括浸渍液贮罐1、浸渍罐2、浸渍废液贮罐3、冷凝器4、抽真空设备5及净化系统6,浸渍液贮罐的出口与浸渍罐的进口通过第一连接管道相连通,用于将浸渍液贮罐中的浸渍液通入浸渍罐中;所述浸

渍罐具有排液口,所述排液口与浸渍废液贮罐的入口通过第二连接管道相连通,用于将浸渍罐中经浸渍产生的浸渍废液排入浸渍废液贮罐中;所述浸渍罐还设有出气口,所述出气口与冷凝器的进口相连通,冷凝器的出口连接有抽真空设备,所述冷凝器还设有用于排出冷凝液的排液口,所述冷凝器的排液口和浸渍废液贮罐的入口相连通;浸渍废液贮罐的出口连接有净化系统6用于对浸渍废液进行净化,净化系统的出口与浸渍液贮罐的入口相连通用于回收净化后的浸渍废液。浸渍罐的排液口通过排液阀控制开闭;第一连接管道上设有第一抽液泵,第二连接管道上设有第二抽液泵。

[0045] 实施例2

[0046] 本发明的锂离子电池回收利用前的安全处理方法,工艺流程图如图1所示,所采用的安全处理装置如图2所示,包括以下步骤:

[0047] 1) 将去电池壳的电芯放入浸渍罐中,对罐体抽真空至 -0.08MPa ,然后再向浸渍罐中加入足量浸渍液进行浸渍处理,所述浸渍液为质量比为95:5的乙醇和水的混合物;对浸渍罐进行抽真空,保持真空度为 -0.095MPa ,浸泡2h后,打开浸渍罐的排液阀,通过第二抽液泵将浸渍处理后的浸渍废液排出,关闭排液阀;

[0048] 2) 对浸渍罐进行抽真空,保持真空度为 -0.05MPa ,待体系有流动的浸渍废液产生时,停止抽真空,打开浸渍罐的排液阀,通过第二抽液泵将浸渍废液排出;该步骤重复4次后,打开浸渍罐上的泄压阀,待罐体内压力恢复常压后,打开盖体,将电芯取出,即可进行安全拆解。

[0049] 步骤1)和步骤2)中,抽真空得到的挥发性物质经冷凝回收合并到浸渍废液中;浸渍废液经氢氧化钙净化后循环用于浸渍处理。

[0050] 本实施例的锂离子电池的安全回收方法,是将本实施例的安全处理方法得到的电芯进行后续拆解回收,分别得到正极片、负极片、隔膜。该回收过程无需在保护气氛下进行,无起火风险,无有毒有害气体产生。

[0051] 实施例3

[0052] 本实施例的锂离子电池回收利用前的安全处理方法,工艺流程图如图1所示,所采用的安全处理装置如图2所示,包括以下步骤:

[0053] 1) 将开口的电池放入浸渍罐中,对浸渍罐进行抽真空使真空度为 -0.05MPa ,保压5min;

[0054] 2) 向浸渍罐中加入足量浸渍液进行浸渍处理,所述浸渍液为质量比为75:25的乙醇和水的混合物;对浸渍罐进行抽真空,保持真空度不高于 -0.09MPa ,浸泡0.5h后,将浸渍处理后的浸渍废液排出;

[0055] 3) 对浸渍罐进行抽真空,保持真空度不高于 -0.09MPa ,待体系有流动的浸渍废液产生时,停止抽真空,排出浸渍废液;该步骤重复5次后,打开浸渍罐上的泄压阀,待罐体内压力恢复常压后,打开盖体,将电芯取出,即可进行安全拆解。

[0056] 步骤2)和步骤3)中,抽真空得到的挥发性物质经冷凝回收合并到浸渍废液中;浸渍废液经氢氧化钙净化后循环用于浸渍处理。

[0057] 本实施例的锂离子电池的安全回收方法,是将本实施例的安全处理方法得到的电池进行后续破碎分选回收。该回收过程无需在保护气氛下进行,无起火风险,无有毒有害气体产生。

[0058] 实施例4

[0059] 本实施例的锂离子电池回收利用前的安全处理方法, 工艺流程图如图1所示, 所采用的设备如图2所示, 包括以下步骤:

[0060] 1) 将开口的电池放入浸渍罐中, 对浸渍罐进行抽真空使真空度至 -0.095MPa , 保压 2min ;

[0061] 2) 向浸渍罐中加入足量浸渍液进行浸渍处理, 所述浸渍液为质量比为 $19:1$ 的乙醇和水的混合物; 对浸渍罐进行抽真空, 保持真空度为 -0.095MPa , 浸泡 6h 后, 将浸渍处理后的浸渍废液排出;

[0062] 3) 对浸渍罐进行抽真空, 保持真空度为 -0.095MPa , 待体系有流动的浸渍废液产生时, 停止抽真空, 排出浸渍废液; 该步骤重复 5 次后, 打开浸渍罐上的泄压阀, 待罐体内压力恢复常压后, 打开盖体, 将电芯取出, 即可进行安全拆解。

[0063] 步骤2) 和步骤3) 中, 抽真空得到的挥发性物质经冷凝回收合并到浸渍废液中; 浸渍废液经氢氧化钙净化后循环用于浸渍处理。

[0064] 本实施例的锂离子电池的安全回收方法, 是将本实施例的安全处理方法得到的电池进行后续破碎分选回收。该回收过程无需在保护气氛下进行, 无起火风险, 无有毒有害气体产生。

[0065] 实施例5

[0066] 本实施例的锂离子电池回收利用前的安全处理方法, 包括以下步骤:

[0067] 1) 将去电池壳的电芯放入浸渍罐中, 对浸渍罐进行抽真空使真空度为 -0.095MPa , 保压 5min ;

[0068] 2) 向浸渍罐中加入足量浸渍液进行浸泡处理, 所述浸渍液为丙酮和水的混合物; 两者的质量比为 $9:1$. 对浸渍罐进行抽真空, 保持真空度为 -0.095MPa , 浸泡 1h 后, 将浸泡处理后的浸渍废液排出;

[0069] 3) 对浸渍罐进行抽真空, 保持真空度 -0.075MPa , 待体系有流动的浸渍废液产生时, 停止抽真空, 排出浸渍废液; 该步骤重复 5 次后, 打开浸渍罐上的泄压阀, 待罐体内压力恢复常压后, 打开盖体, 将电芯取出, 即可进行安全回收。

[0070] 该实施例中, 水与电池内的温和反应, 生成氢气有序排出, 产生的热量及时扩散。

[0071] 本实施例的锂离子电池的安全回收方法, 是将本实施例的安全处理方法得到的电芯进行后续拆解, 分别得到正极片、负极片、隔膜, 该回收过程无需在保护气氛下进行, 无起火风险, 无有毒有害气体产生。

[0072] 对比例1

[0073] 对比例1的锂离子电池回收利用前的安全处理方法, 采用以下步骤:

[0074] 1) 将去电池壳的电芯放入浸渍罐中, 对浸渍罐进行抽真空使真空度达 -0.03MPa , 保压 5min ;

[0075] 2) 向浸渍罐中加入足量浸渍液进行浸渍处理, 所述浸渍液为水; 对浸渍罐进行抽真空, 保持真空度 -0.095MPa , 浸泡 1h 后, 将浸渍处理后的浸渍废液排出;

[0076] 3) 对浸渍罐进行抽真空, 保持真空度 -0.09MPa , 待体系有流动的浸渍废液产生时, 停止抽真空, 排出浸渍废液。

[0077] 对比例1中, 水与电池内的余锂快速反应, 生成大量的氢气, 并产生大量的热量, 难

以短时间排出,而此时浸渍罐内有较多的氢气,有一定的危险性;同时由于水较乙醇难挥发,通过抽真空蒸发难以快速实现电芯中水的排出,步骤3)需重复至少10次,电芯表面残留的水方对电芯后期处理影响较小。

[0078] 对比例2

[0079] 对比例2的锂离子电池回收利用前的安全处理方法,采用以下步骤:

[0080] 1) 将去电池壳的电芯放入浸渍罐中,对浸渍罐进行抽真空使真空度达-0.09MPa,保压5min;

[0081] 2) 向浸渍罐中加入足量浸渍液进行浸渍处理,所述浸渍液为乙醇;对浸渍罐进行抽真空,保持真空度-0.01MPa,浸泡3h后,将浸渍处理后的浸渍废液排出;

[0082] 3) 对浸渍罐进行抽真空,保持真空度-0.095MPa,待体系有流动的浸渍废液产生时,停止抽真空,排出浸渍废液;重复该步骤3次后,打开浸渍罐上的泄压阀,待罐体内压力恢复常压后,打开盖体,将电芯取出进行后续回收。

[0083] 对比例2中,乙醇与电池内的余锂彻底消除,该过程产生的氢气缓慢排除,持续产生的热量缓慢散发;电池内的 LiPF_6 部分溶于乙醇浸渍液中,部分残留在电芯内部,溶于乙醇的 LiPF_6 同时被带出。由于乙醇对 LiPF_6 的溶解度有限,电芯内的 LiPF_6 并没有较为完全的处理,后期拆解回收过程仍有较多的环境污染物氟化物气体产生。

[0084] 使用对比例2的方法对电池电芯进行后续破碎回收,虽无需在保护气氛下进行,无起火风险,但会有少量的有毒有害气体产生。

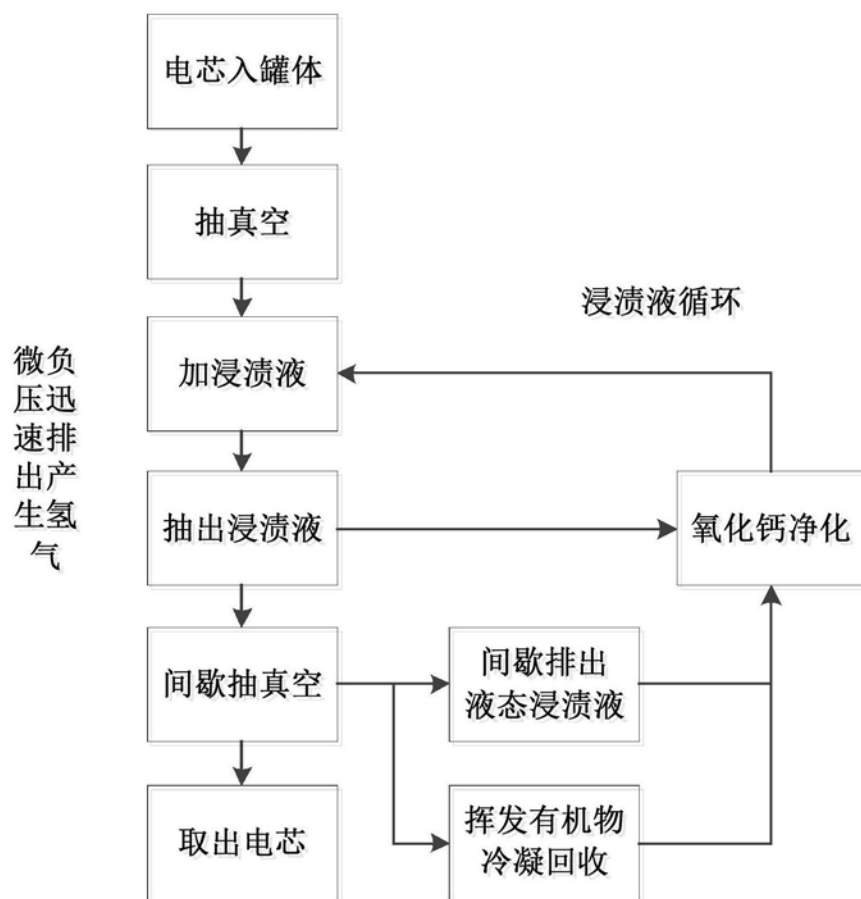


图1

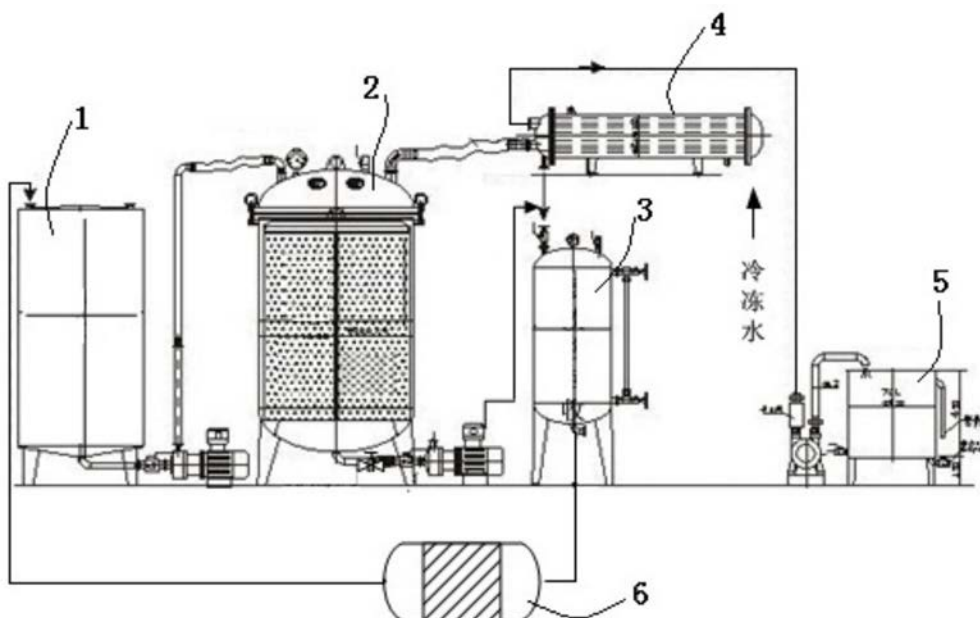


图2