



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117613445 A

(43) 申请公布日 2024. 02. 27

(21) 申请号 202410095933.7

(22) 申请日 2024.01.24

(71) 申请人 湖南顶立科技股份有限公司

地址 410199 湖南省长沙市中国(湖南)自由贸易试验区长沙片区星沙产业基地(长龙街道)凉塘东路1271号

(72) 发明人 周强 戴煜 蒋振宇 龙志斌
蒋岳师 倪俊 黎彦高 李鹏胜

(74) 专利代理机构 长沙智路知识产权代理事务所(普通合伙) 43244

专利代理师 陆姝伶

(51) Int. Cl.

H01M 10/54 (2006.01)

B09B 3/35 (2022.01)

B09B 3/40 (2022.01)

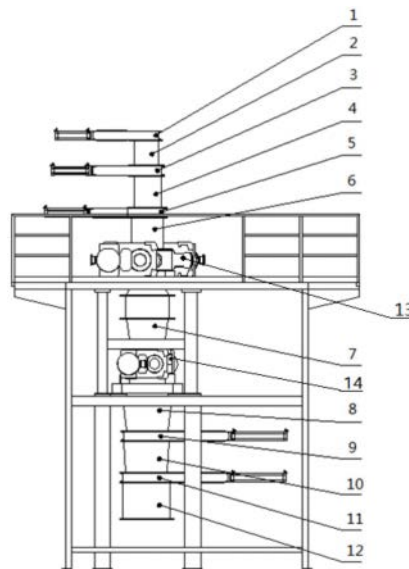
权利要求书2页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种废旧锂离子电池余能利用及回收的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种废旧锂离子电池余能利用及回收的方法,该方法包括以下步骤:S1、将废旧锂离子电池按3C电池、动力电池、储能电池进行分类;S2、将废旧锂离子电池放入撕碎系统的撕碎装置中,抽真空使撕碎装置内氧气浓度低于2%,然后升温至一定温度,机械破碎所述废旧锂离子电池使所述废旧锂离子电池发生短路并进行热解,收集热解尾气和固体产物;S3、将所述热解尾气和固体产物分别进行处理至符合标准后,进行排放或者回收;通过本发明的方法,可以有效高效利用废旧锂离子电池的剩余电能,减少了大量的能源耗费;同时将剩余电能转化为热能,同时减少了热解电池所需热量,进一步减少能源消耗,节约能源。



1. 一种废旧锂离子电池余能利用及回收的方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1、将废旧锂离子电池按3C电池、动力电池、储能电池进行分类;

S2、将废旧锂离子电池放入撕碎系统的撕碎装置中,抽真空使撕碎装置内氧气浓度低于2%,然后升温至温度T1,机械破碎所述废旧锂离子电池使所述废旧锂离子电池发生短路并进行热解,收集热解尾气和固体产物;

S3、将所述热解尾气和固体产物分别进行处理至符合标准后,进行排放或者回收;

其中,T1满足以下条件:

$$Q1+Q2+Q3+Q4+Q5=Q6+Q7;$$

$$Q4=cm\Delta t1;$$

$$Q5=(Q1+Q2+Q3+Q4)*h;$$

$$Q6=\alpha Q*k;$$

$$Q7=cm\Delta t2;$$

$$T1=\Delta t2+T0;$$

其中,Q1为废旧锂离子电池电解液蒸发所需热量;Q2 为废旧锂离子电池隔膜热解所需热量;Q3 为废旧锂离子电池粘结剂热解所需热量;Q4 为废旧锂离子电池温升至热解温度所需热量;Q5 为热解过程中由于热辐射、热传导、热对流造成的热损失;

Q6为电池短路后释放的热量;Q7 为外部补充的热量;c为废旧锂电池的比热容;m为废旧锂电池的质量; $\Delta t1$ 为废旧锂电池升温到热解所需温度的温升;h 为热损失系数,取值0.1; $\Delta t2$ 为外部补充热量需要达到的温升;Q为废旧锂离子电池的标称容量, α 为锂离子电池报废时的剩余容量的百分比,k为电热转化系数,k取值70-90%;T0为室温。

2. 根据权利要求1所述的废旧锂离子电池余能利用及回收的方法,其特征在于,T1为170-450℃。

3. 根据权利要求1所述的废旧锂离子电池余能利用及回收的方法,其特征在于,步骤S1中,在撕碎装置中通过撕碎机对所述废旧锂离子电池进行机械破碎。

4. 根据权利要求1所述的废旧锂离子电池余能利用及回收的方法,其特征在于,步骤S1中,抽真空后,向所述撕碎装置中通入惰性气体并保持容器内氧气浓度在2%以下。

5. 根据权利要求1所述的废旧锂离子电池余能利用及回收的方法,其特征在于,所述废旧锂离子电池为未经放电处理的退役锂离子电池。

6. 根据权利要求1所述的废旧锂离子电池余能利用及回收的方法,其特征在于,所述废旧锂离子电池剩余电量低于标称容量的80%。

7. 根据权利要求1-6任一项所述的废旧锂离子电池余能利用及回收的方法,其特征在于,步骤S2中,将所述热解尾气进行处理的方法为:使所述热解尾气依次经过二燃室、换热器、急冷塔、干式反应器、布袋除尘器、碱液喷淋塔和静电除尘器进行处理。

8. 根据权利要求1-6任一项所述的废旧锂离子电池余能利用及回收的方法,其特征在于,所述固体产物进行进一步烘干热解处理后,进入破碎系统进一步破碎和分选,得到有价成分;经烘干热解分解的分解气体与所述热解尾气混合进行处理。

9. 根据权利要求1-6任一项所述的废旧锂离子电池余能利用及回收的方法,其特征在于,所述撕碎系统包括依次连接的进料过渡仓、撕碎装置和出料过渡仓;所述进料过渡仓的入口和所述出料过渡仓的出口分别设有阀门,所述进料过渡仓和所述撕碎装置之间、所述

撕碎装置和所述出料过渡仓之间分别设有阀门。

10. 根据权利要求9所述的废旧锂离子电池余能利用及回收的方法, 其特征在于, 所述进料过渡仓包括依次连接的第一进料过渡仓、第二进料过渡仓和第三进料过渡仓, 第一进料过渡仓和第二进料过渡仓之间、第二进料过渡仓和第三进料过渡仓之间分别设有阀门; 所述出料过渡仓包括依次连接的第一出料过渡仓、第二出料过渡仓和出料波纹管, 所述第一出料过渡仓和第二出料过渡仓之间、所述第二出料过渡仓和出料波纹管之间分别设有阀门。

一种废旧锂离子电池余能利用及回收的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电池回收技术领域,更具体地,涉及一种废旧锂离子电池余能利用及回收的方法。

背景技术

[0002] 当车用动力电池剩余容量下降到其标称容量的80%时,已不能满足电动汽车的要求,动力电池从电动汽车上报废后,因含有过高的剩余电量,资源再生利用过程中不规范的放电操作,容易发生安全、环保事故。因此,在保证操作人员财产安全的前提下,确保安全、环保、高效地实现退役车用动力蓄电池的放电很有必要。

[0003] 《车用动力电池回收利用 再生利用 第3部分:放电规范》(GB/T 33598.3-2021)标准推荐了外接电路放电法和浸泡放电法。放电前应对退役锂离子电池进行外观检查、电压和绝缘电阻检查,并根据检查和检测结果制定放电方案。外部结构完整、功能完好,无冒烟、过火、漏电、浸水等现象的电池,宜选择外接电路放电法;外观存在破损、鼓胀、扭曲变形、冒烟、过火、漏电、漏液、浸水等一种或多种情况的电池,应选择浸泡放电法;电池短路、绝缘失效,以及做过破坏性试验但外观良好的电池,应选择浸泡放电法;无法连接放电设备或外接电路放电法失效时,应选择浸泡放电法。外接电路放电法流程包括:预处理、外接电路放电和电压复检。电池单体的截止电压应不高于1.0V,复检电压应不高于1.5V,否则应重新放电或更换放电方式。浸泡放电法流程包括:预处理、配置放电液、浸泡放电和电压复检。放电时间不宜少于24h,放电后,应沥干电池残留的放电溶液。应对浸泡放电法产生的废气做好安全防护,收集后达标排放。放电过程产生的废液和废水应经过处理后达标排放。

[0004] 外接电路放电法和浸泡放电法虽然都能安全放电,但电池的剩余电量都被浪费了,放电路程长,浸泡放电法的放电时间超过24小时,产生大量废气、废液和废水容易造成环境污染。因而,放电方法的创新成为行业技术研发的一个方向,如中国专利申请CN201610702184.5公开了一种动力废旧电池带电破碎装置及破碎方法:在破碎的同时喷水装置启动,把水喷到报废动力电池上,5-8秒钟电池破碎完成,碎料落入消防水池,通过出料输送机把碎料送到下个工序。该方法虽然可以带电破碎,但是缺乏废气收集和净化装置,破碎过程中产生的HF、PF₅和PF₃O等有害气体危害工人身体健康,污染环境;喷淋的水和消防水池的水溶解了一些电解液成分、正极材料和负极材料,处理复杂,容易污染水体;专利CN201920516381.7公开了一种废旧动力锂电池液下带电破碎装置,其提供了液下带电破碎方法:破碎机浸泡在溶液中,电池破碎时由于短路等所产生的热量可以及时被溶液带走,同时电池浸泡在溶液中可以隔绝氧气,有效避免破碎过程中电池的燃烧和爆炸。但该方法虽然可以带电破碎,但容易污染水体;后续烘干过程也导致能耗上升;中国专利申请CN202010328883.4公开了一种废旧锂离子电池带电破碎预处理的装置,其公开了带电破碎方法:采用氮气和液氮降温保护对电池进行直接带电破碎。该方法虽然能带电破碎,但制备液氮需要消耗大量能量,电解液冷冻后不方便去除。

发明内容

[0005] 基于现有技术中存在的上述技术问题,本发明提供了废旧锂离子电池余能利用及回收的方法,该方法可有效利用废旧锂离子电池中的余能,并且在电池破碎的同时实现对电池进行热解,实现低成本、低能耗热解废旧锂离子电池的目的。

[0006] 为了实现上述目的,本发明的技术方案如下:

一种废旧锂离子电池余能利用及回收的方法,包括以下步骤:

S1、将废旧锂离子电池按3C电池、动力电池、储能电池进行分类;

S2、将废旧锂离子电池放入撕碎系统的撕碎装置中,抽真空使撕碎装置内氧气浓度低于2%,然后升温至温度T1,机械破碎所述废旧锂离子电池使所述废旧锂离子电池发生短路并进行热解,收集热解尾气和固体产物;

S3、将所述热解尾气和固体产物分别进行处理至符合标准后,进行排放或者回收;

其中,T1满足以下条件:

$$Q1+Q2+Q3+Q4+Q5=Q6+Q7;$$

$$Q4=cm\Delta t1;$$

$$Q5=(Q1+Q2+Q3+Q4)*h;$$

$$Q6=\alpha Q*k;$$

$$Q7=cm\Delta t2;$$

$$T1=\Delta t2+T0;$$

其中,Q1为废旧锂离子电池电解液蒸发所需热量;Q2 为废旧锂离子电池隔膜热解所需热量;Q3 为废旧锂离子电池粘结剂热解所需热量;Q4 为废旧锂离子电池温升至热解温度所需热量;Q5 为热解过程中由于热辐射、热传导、热对流造成的热损失;

Q6为电池短路后释放的热量;Q7 为外部补充的热量;c为废旧锂电池的比热容;m为废旧锂电池的质量; $\Delta t1$ 为废旧锂电池升温到热解所需温度的温升;h 为热损失系数,取值0.1; $\Delta t2$ 为外部补充热量需要达到的温升;Q为废旧锂离子电池的标称容量, α 为锂离子电池报废时的剩余容量的百分比,k为电热转化系数,k取值70-90%;T0为室温。

[0007] 在一些实施方式中,T1为170-450℃;更优选的,T1为170-400℃。

[0008] 在一些实施方式中,步骤S1中,在反应容器中通过撕碎机对所述废旧锂离子电池进行机械破碎。

[0009] 在一些实施方式中,步骤S1中,抽真空后,向所述容器中通入惰性气体并保持容器内氧气浓度在2%以下。

[0010] 在一些实施方式中,所述废旧锂离子电池为未经放电处理的退役锂离子电池。

[0011] 在一些实施方式中,所述废旧锂离子电池剩余电量低于标称容量的80%。

[0012] 在一些实施方式中,步骤S2中,将所述热解尾气进行处理的方法为:使所述热解尾气依次经过二燃室、换热器、急冷塔、干式反应器、布袋除尘器、碱液喷淋塔和静电除尘器进行处理。

[0013] 在一些实施方式中,所述固体产物进行进一步烘干热解处理后,进入破碎系统进一步破碎和分选,得到有价值成分;经烘干热解分解的分解气体与所述热解尾气混合进行处理。

[0014] 在一些实施方式中,所述撕碎系统包括依次连接的进料过渡仓、撕碎装置和出料

过渡仓;所述进料过渡仓的入口和所述出料过渡仓的出口分别设有阀门,所述进料过渡仓和所述撕碎装置之间、所述撕碎装置和所述出料过渡仓之间分别设有阀门。

[0015] 在一些实施方式中,所述进料过渡仓包括依次连接的第一进料过渡仓、第二进料过渡仓和第三进料过渡仓,第一进料过渡仓和第二进料过渡仓之间、第二进料过渡仓和第三进料过渡仓之间分别设有阀门;所述出料过渡仓包括依次连接的第一出料过渡仓、第二出料过渡仓和出料波纹管,所述第一出料过渡仓和第二出料过渡仓之间、所述第二出料过渡仓和出料波纹管之间分别设有阀门。

[0016] 相较于现有技术,本发明的有益效果如下:

本发明的方案中,通过直接将未经放电处理的废旧锂离子电池在氧气浓度2%以内、一定温度的条件下进行机械破碎,利用破碎时电池发生短路产生的热量对电池进行热解,从带电破碎升级到放电破碎,将放电工艺和破碎工艺集成在一起,不论剩余电量多大,都无需对电池进行单独放电,大大提高了回收效率;同时,本发明的方法使电池余能得到充分利用,变废为宝,减少了大量的能源浪费,同时将电能转化为热能,进一步减少了热解电池所需的热量,减少了能源消耗,有效节约能源。

附图说明

[0017] 图1为撕碎系统的结构示意图;

其中,1-进料气动插板阀,2-第一进料过渡仓,3-二层进料气动插板阀,4-第二进料过渡仓,5-下料气动插板阀,6-第三进料过渡仓,7-反应容器,8-第一出料过渡仓,9-出料气动插板阀,10-第二出料过渡仓,11-二层出料气动插板阀,12-出料波纹管,13-第一撕碎机,14-第二撕碎机。

具体实施方式

[0018] 在下面的描述中阐述了很多具体细节以便于充分理解本发明。但是本发明能够以很多不同于在此描述的其它方式来实施,本领域技术人员可以在不违背本发明内涵的情况下做类似改进,因此本发明不受下面公开的具体实施的限制。

[0019] 除非另有定义,本文所使用的所有的技术和科学术语与属于本发明的技术领域的技术人员通常理解的含义相同。本文中在本发明的说明书中所使用的术语只是为了描述具体的实施例的目的,不是旨在于限制本发明。

[0020] 下述实施方式以废旧锂离子电池为3C电池、动力电池、储能电池中的至少一种组成为例。

[0021] 各电池的理论计算如下:

3C电池标称容量为260-295Wh/kg;动力电池标称容量为240-250 Wh/kg;储能电池标称容量为140~200 Wh/kg;

根据《车用动力电池回收利用 再生利用 第3部分:放电规范》(GB/T 33598.3-2021)标准,锂离子电池的报废标准为剩余电量低于标称容量的80%,也即,3C电池废旧电池剩余电量为208-236 Wh/kg,动力电池废旧电池剩余电量为192-200Wh/kg,储能电池废旧电池剩余电量为112-160 Wh/kg;按电热转化系数k为80%计算,1Wh=3.6kJ,3C电池废旧电池可转化的热量为599.04-679.68(kJ/kg);动力电池废旧电池可转化的热量为552.96-576(kJ/

kg); 储能电池废旧电池可转化的热量为322.56-460.8(kJ/kg)。

[0022] 而废旧锂离子电池热解过程中, 包括电解液的蒸发、隔膜的热解、粘结剂PVDF的热解, 各物质热解所需热量具体如下:

(1) 电解液的蒸发热量: 电解液的平均蒸发热约为430kJ/kg, 电池中电解液重量占比约为15%, 则电池电解液蒸发所需热量 Q_1 为 $430 \times 0.15 = 64.5$ (kJ/kg);

(2) 隔膜的热解热量: 隔膜的热解热约为3300 kJ/kg, 电池中隔膜重量占比约为5%, 则电池隔膜热解所需热量 Q_2 为 $3300 \times 0.05 = 165$ (kJ/kg);

(3) 粘结剂PVDF的热解热量: PVDF的热解热约为2900 kJ/kg, 电池中PVDF重量占比约为2%, 则电池PVDF热解所需热量 Q_3 为 $2900 \times 0.02 = 58$ (kJ/kg);

(4) 电池升温至400℃的吸收热量: 电池的比热容约为1.4kJ/kg℃, 电池升高到400℃需吸收的热量 Q_4 为 $(400 - 25) \times 1.4 = 525$ kJ/kg;

因此, 电池充分热解的总需热量为: $64.5 + 165 + 58 + 525 = 812.5$ kJ/kg。

[0023] 经计算, 电池剩余电量的产热量 < 812.5 kJ/kg, 而电池充分热解总的需热量至少812.5kJ/kg, 由于反应容器中充满氮气(氧气含量低于2%), 若废旧电池在常温下破碎, 在电池短路产热过程中, 造成一部分热量的消耗, 其消耗量 Q_5 为总热量*热损失系数0.1; 经计算, 电池充分热解所需热量为 $812.5 + 81.25 = 893.75$ kJ/kg, 因此电池剩余电量的产热量不足以对废旧电池进行充分热解。因此, 需要外部加热, 使反应体系内的热量达到充分热解废旧电池的要求。当破碎3C电池废旧电池, 还需补充214.07-294.71kJ/kg的热量, 反应容器的温升 Δt_2 为152.9-210.5℃, 则需将反应容器加热至 $\Delta t_2 + T_0$, T_0 为室温, 假设室温为25℃, 则需将反应容器升温至177.9-235.5℃; 当破碎动力电池废旧电池, 还需补充317.75-340.79kJ/kg的热量, 反应容器的温升 Δt_2 为227.0-243.4℃, 则需将反应容器加热至252.0-268.4℃; 当破碎储能电池废旧电池, 还需补充热量432.95-571.19kJ/kg, 反应容器温升 Δt_2 为309.3-407℃, 由于可在400℃下进行电池热解, 因此, 当破碎储能电池废旧电池时, 需将反应容器加热至334.3-400℃; 以保证废旧电池的充分热解的同时保证系统的使用安全。

实施例1

[0024] 一种废旧锂离子电池余能利用及回收的方法, 包括以下步骤:

S1、将废旧锂离子电池按3C电池、动力电池、储能电池进行分类;

S2、当破碎3C电池废旧锂离子电池时, 将3C电池废旧锂离子电池放入撕碎系统的撕碎装置中, 抽真空使撕碎装置内氧气浓度低于2%, 通入氮气保护, 然后将撕碎装置升温至180-185℃, 机械破碎所述废旧锂离子电池使所述废旧锂离子电池发生短路并进行热解, 收集热解尾气和固体产物;

当破碎动力电池废旧锂离子电池时, 将撕碎装置升温至255-260℃;

当破碎储能电池废旧锂离子电池时, 将撕碎装置升温至340-345℃;

撕碎过程中, 同时实时监控撕碎装置中的温度, 当温度 < 400 ℃时, 对撕碎装置加热升温; 当温度 > 450 ℃时, 对撕碎装置降温, 使撕碎装置内温度保持在400-450℃之间;

S3、将所述热解尾气和固体产物分别进行处理至符合标准后, 进行排放或者回收。

[0025] 本实施例所使用的废旧锂离子电池为未经放电处理的退役锂离子电池, 其剩余电

量低于标称容量的80%。

[0026] 具体的,步骤S1中,通过本申请提供的撕碎系统进行操作。如图1所示,所述撕碎系统包括进料过渡仓、撕碎装置和出料过渡仓;所述进料过渡仓包括依次连接的第一进料过渡仓2、第二进料过渡仓4和第三进料过渡仓6,第一进料过渡仓2的入口设有进料气动插板阀1,第一进料过渡仓2和第二进料过渡仓4之间设有二层进料气动插板阀3,第二进料过渡仓4和第三进料过渡仓6之间设有下料气动插板阀5;所述撕碎装置包括反应容器7,所述反应容器的入口端设有第一撕碎机13,出口端设有第二撕碎机14;所述出料过渡仓包括依次连接的第一出料过渡仓8和第二出料过渡仓10,所述第一出料过渡仓8和第二出料过渡仓10之间设有出料气动插板阀9,第二出料过渡仓10下方设有出料波纹管12,第二出料过渡仓10和出料波纹管12之间设有二层出料气动插板阀11。使用该撕碎系统时,排出撕碎系统中的氧气至氧气浓度2%以下并加热使反应容器7和第一出料过渡仓8温度达到90-140℃,然后通入氮气保护气体,接着将物料从第一进料过渡仓2的入口进入第一进料过渡仓2,然后关闭进料气动插板阀1,去除第一进料过渡仓2中的氧气至浓度2%以下,持续通入氮气保护,然后打开二层进料气动插板阀3,物料进入第二进料过渡仓4中,持续通入氮气保护,保持第二进料过渡仓4中的氧气浓度在2%以下,接着打开下料气动插板阀5,使物料进入第三进料过渡仓6中,启动第一撕碎机13和第二撕碎机14,经第一撕碎机13撕碎后在反应容器7中进行热解反应,然后经过第二撕碎机14进行撕碎进一步反应,使物料反应更充分,反应完成后,打开出料气动插板阀9使产物进入第二出料过渡仓10中,然后分别收集固体产物和热解气体进行下一步处理。

[0027] 具体的,本实施例中,所述第一进料过渡仓2、第二进料过渡仓4、第三进料过渡仓6、反应容器7、第一出料过渡仓8、第二出料过渡仓10分别设有氮气入口和氮气出口,保证系统使用过程各容器内的氧气浓度在2%以下;并且所述第二进料过渡仓4、第三进料过渡仓6、反应容器7、第一出料过渡仓8和第二出料过渡仓10的内部还分别设有氧气含量报警仪、温度传感器、火焰探测装置以及超限报警装置,外部分别设有应急水喷淋装置;当容器内氧气浓度超过2%氧气含量报警仪即发生警报,当温度传感器超过一定的温度,则对容器外部采取降温措施,以保证系统的使用安全。

[0028] 本实施例中,可通过铸铜加热板对反应容器7和第一出料过渡仓8进行加热。

[0029] 进一步地,第一进料过渡仓2、第二进料过渡仓4、第一出料过渡仓8分别通过氮气出口与尾气处理系统连接;第二出料过渡仓10通过出料波纹管12分别与输送机构和尾气处理系统连接,得到的热解尾气集中抽吸到尾气处理系统中,进行下一步处理;而固体产物经输送机构输送至筛分系统中,得到电池黑粉、铜粒、铝粒、铁块、铝块等有价值成分。

[0030] 进一步地,尾气处理系统包括二燃室、换热器、急冷塔、干式反应器、布袋除尘器、碱液喷淋塔、静电除尘器和引风机;热解尾气经在二燃室中点火燃烧后,燃烧产生的气体经换热器进行换热,回收高温气体的热能,而换热后的气体依次经干式反应器、布袋除尘器、碱液喷淋塔和静电除尘器消除尾气中的氟化物、磷化物和粉尘等有害气体后,安全环保达标排放。

[0031] 以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合,为使描述简洁,未对上述实施例中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述,然而,只要这些技术特征的组合不存在矛盾,都应当认为是本说明书记载的范围。

[0032] 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。

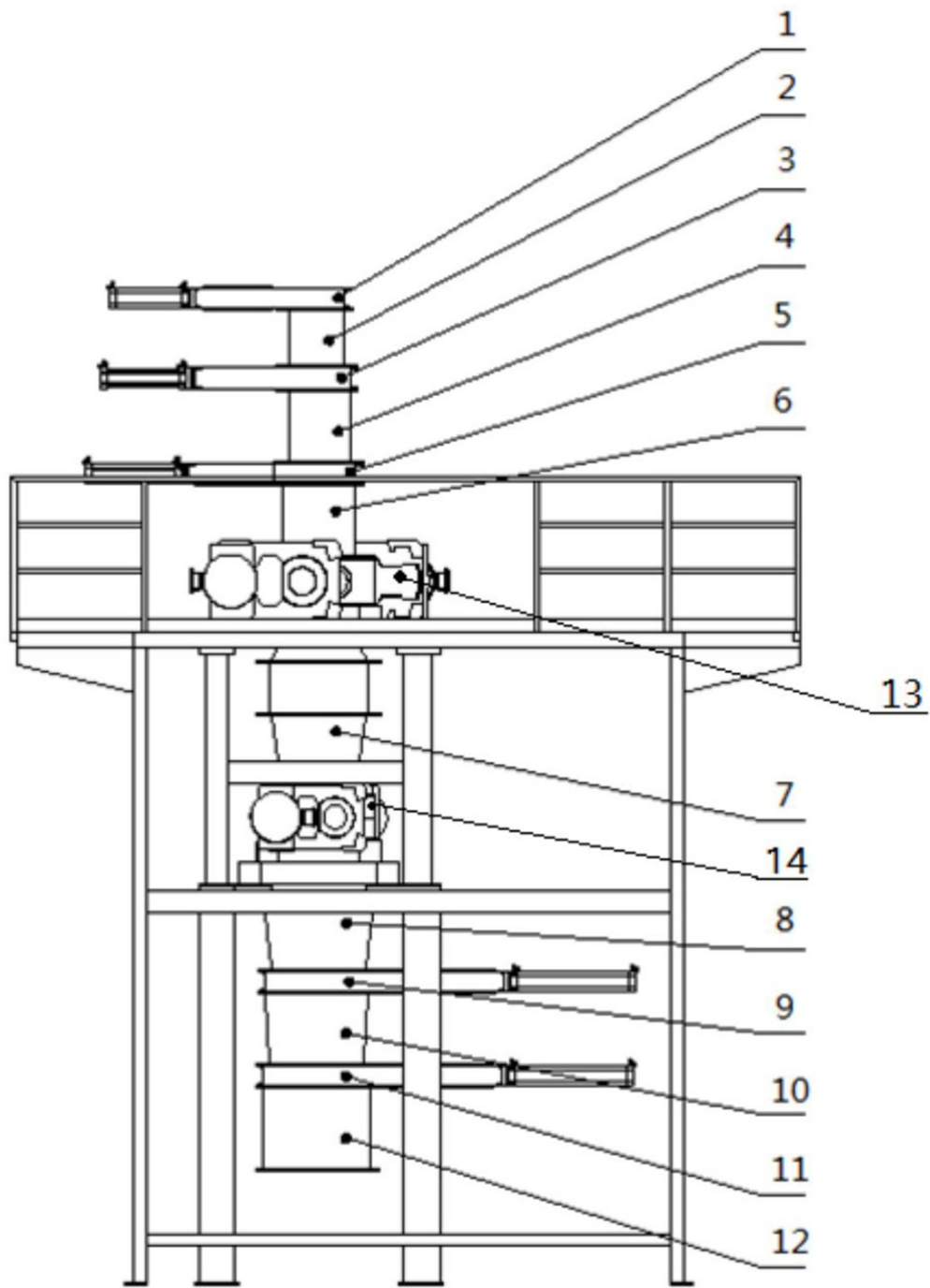


图 1