



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115084704 A

(43) 申请公布日 2022. 09. 20

(21) 申请号 202211002478.9

C22B 21/00 (2006.01)

(22) 申请日 2022.08.22

(71) 申请人 湖南五创循环科技有限公司
地址 410600 湖南省长沙市宁乡金洲新区
金沙西路068号

(72) 发明人 张家顺

(74) 专利代理机构 长沙朕扬知识产权代理事务
所(普通合伙) 43213
专利代理师 钱朝辉

(51) Int. Cl.

H01M 10/54 (2006.01)

C01B 32/21 (2017.01)

B03B 9/06 (2006.01)

C22B 7/00 (2006.01)

C22B 15/00 (2006.01)

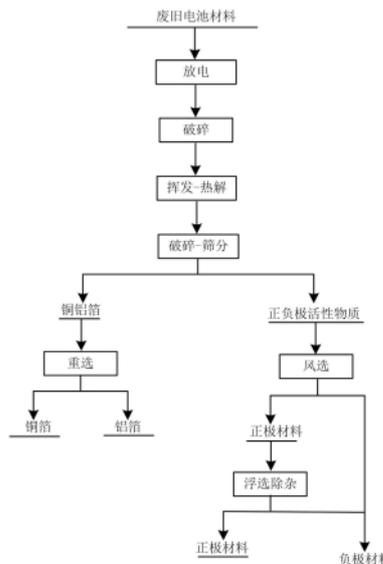
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种分离和回收废旧三元电池有价成分的方法

(57) 摘要

本发明提供一种分离和回收废旧三元电池有价成分的方法,包括以下步骤:(1)将废旧三元电池浸泡在电解液中先进行放电处理,而后进行破碎;(2)对破碎后的电池碎片进行挥发-热解处理;(3)对热解后的产物进行筛分作业,得到含铜箔、铝箔混合物的筛上物料和含正负极活性物质的筛下物料;(4)对筛上物料进行重选作业,得到铜箔和铝箔;对筛下物料进行风选,分别得到正极活性物质和负极石墨产品。通过对废旧三元电池先进行挥发-热解,再根据热解后物料的情况进行物料物理筛选,可有效减少湿法冶金过程中带来的水污染及能源消耗,同时能够有效避免其它化学法处理废旧三元电池所带来的环境污染问题。具有回收成本低、高效环保等优点。



1. 一种分离和回收废旧三元电池有价成分的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将废旧三元电池浸泡在电解液中先进行放电处理,而后进行破碎;

(2) 对破碎后的电池碎片进行挥发-热解处理;

(3) 对热解后的产物进行筛分作业,得到含铜箔、铝箔混合物的筛上物料和含正负极活性物质的筛下物料;

(4) 对筛上物料进行重选作业,得到铜箔和铝箔;对筛下物料进行风选,分别得到正极活性物质和负极石墨产品;

所述挥发-热解是指先在100~200℃温度下进行低温挥发,再在500~700℃温度下进行高温热解;所述低温挥发的处理时间为3~5h,所述高温热解的处理时间为1.5~2.5h;

所述低温挥发为两段式低温挥发,第一段低温挥发的温度为80~150℃,挥发时间为2~3h;第二段低温挥发的温度为150~200℃,挥发时间为1~2h;

所述第一段低温挥发过程中通入保护性气体,所述第二段低温挥发的气氛为空气气氛。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述步骤(1)中,所述电解液为氯化钠、氯化钾、硝酸钾溶液中的一种或几种。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述步骤(3)中,筛分作业前,还具有第二段破碎工序,所述第二段破碎将物料破碎至4mm以下。

4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,所述步骤(3)中,筛分作业所采用筛子目数为100~200目。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,还包括对风选得到的正极活性物质进行浮选除杂的步骤,浮选过程添加抑制剂和起泡剂,浮选得到的石墨产品与风选得到的石墨产品进行合并,为最终石墨产品;正极活性物质经浮选后得到高纯度正极材料。

6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,所述抑制剂为柠檬酸、草酸、单宁酸中的一种或几种,用量为20~120g/t。

7. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,所述起泡剂为三乙氧基丁烷、桉树油、樟脑油中的一种或几种,用量为10~60g/t。

一种分离和回收废旧三元电池有价成分的方法

技术领域

[0001] 本发明属于废旧电池资源化利用技术领域,尤其涉及一种三元电池废旧物料的分
离回收方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池由于具有高能量密度、高工作电压、循环性能好、寿命长、自放电小、环
境友好等优点而被广泛应用于手机、电脑、新能源汽车等领域。大量锂离子电池的使用必将
带来大量的废旧锂电池(主要包括磷酸铁锂以及三元电池)。三元电池中不仅含有金属锂,
还含有镍、钴等重金属,倘若废旧三元电池不能得到合理处置,不仅造成资源的浪费,同时
会污染环境,危害人体健康。此外,随着矿产资源的不断开采利用,能源金属价格的迅速升
高,造成锂电池下游生产成本压力,因此,经济高效地回收锂电池中的有价成分,不仅能够
缓解资源紧缺压力,同时能够减少环境污染,具有重要的经济意义与社会价值。

[0003] 目前,电池回收主要通过预处理过程将电池材料拆解,然后通过一定方法进行
有价成分的回收,主要的回收方法主要包括物理方法、化学方法。

[0004] 物理回收方法:物理法回收再利用废旧锂离子电池主要是利用废旧锂离子电池中
各种有价成分的物理性质(颜色、密度、表面物理性质等)对废旧锂离子电池中有价成分进
行分离的方法。物理分选方法具有成本低廉,分选效率高等优点,但采用物理分选法分选有
价金属后,活性物质及极片的回收率都不会太高。因此物理法在废旧锂离子电池回收利用
方面大多作为辅助流程。

[0005] 化学回收方法:化学法是利用废旧锂离子电池中的有价成分的化学性质对废旧电
池进行无机酸浸、有机酸浸、焙烧或热解使得有价成分得以分离回收,然后再对有价元素进
行回收再利用或是对正负极活性物质进行再生利用。化学法适用的废旧锂离子电池种类多
且回收得到的物质较为纯净,因此受到众多科研工作者的广泛关注。

发明内容

[0006] 本发明的目的是针对现有废旧电池回收过程存在的上述问题,提供一种物理化学
联合回收工艺,可以实现废旧三元电池中铜、铝以及正负极材料的有效分离与回收。该流程
有望简化现行废旧锂电池的回收流程,消除废旧锂电池给环境带来的污染,高效循环再
利用废旧锂电池中的有价成分。

[0007] 本发明采取的技术方案如下:

一种分离和回收废旧三元电池有价成分的方法,包括以下步骤:

- (1) 将废旧三元电池浸泡在电解液中先进行放电处理,而后进行破碎;
- (2) 对破碎后的电池碎片进行挥发-热解处理;
- (3) 对热解后的产物进行筛分作业,得到含铜箔、铝箔混合物的筛上物料和含正负
极活性物质的筛下物料;
- (4) 对筛上物料进行重选作业,得到铜箔和铝箔;对筛下物料进行风选,分别得到

正极活性物质和负极石墨产品。

[0008] 经过挥发后,废旧电池中大部分的电解液就会被无害化处理。无害化处理后,热解过程一是可以去除残留在挥发后的废旧电池中的电解液;二是可以彻底去除废旧电池中的污染类物质,如隔膜、残留的含氟锂盐、残留的有机物质等,为废旧三元电池热解渣的物理分选提供较为良好的原料;三是,在氮气气氛下的热解过程可以保证正负极活性物质的晶体结构不被氧化有利于后续的活性物质的修复。

[0009] 进一步优选的,上述挥发-热解是指先在100~200℃温度下进行低温挥发,再在500~700℃温度下进行高温热解;所述低温挥发的处理时间为3~5h,所述高温热解的处理时间为1.5~2.5h。

[0010] 进一步优选的,上述低温挥发为两段式低温挥发,第一段低温挥发的温度为80~150℃,挥发时间为2~3h;第二段低温挥发的温度为100~200℃,挥发时间为1~2h。破碎后的废旧电池经过第一次低温挥发除去电解液有机溶剂后,再经过第二次低温挥发除去电解液中含有的锂盐类污染物质。通过两段式挥发工艺的配合,可以较好的去除废旧电池中的污染类物质,为废旧三元电池热解渣的物理分选提供较为良好的原料。

[0011] 进一步优选的,上述第一段低温挥发过程中通入保护性气体,所述第二段低温挥发的气氛为空气气氛。设置不同的挥发气氛也是为了便于不同物质的挥发过程进行。

[0012] 进一步优选的,上述步骤(1)中,所述电解液为氯化钠、氯化钾、硝酸钾溶液中的一种或几种。通过优选几种电解液,既达到了放电处理的目的,又不至于引入新的杂质。

[0013] 进一步优选的,上述步骤(1)中,破碎采用剪切式破碎机,破碎过程中通入氮气。破碎过程中通入氮气可以起到保护作用。

[0014] 进一步优选的,上述步骤(3)中,筛分作业前,还具有第二段破碎工序,所述第二段破碎将物料破碎至4mm以下。由于前期破碎后的物料体积更适宜挥发和热解,有利于不同物料之间的解离,而后进行的第二段破碎是为了解决热解后物料重新粘结到一起的问题;这样才更利于后续的分选。

[0015] 进一步优选的,上述步骤(3)中,筛分作业所采用筛子目数为100~200目。

[0016] 进一步优选的,上述步骤(4)中重选选用设备为跳汰、摇床或螺旋溜槽的一种。

[0017] 进一步优选的,上述方法还包括对风选得到的正极活性物质进行浮选除杂的步骤,浮选过程添加抑制剂和起泡剂,浮选得到的石墨产品与风选得到的石墨产品进行合并,为最终石墨产品;正极活性物质经浮选后得到高纯度正极材料。

[0018] 进一步优选的,上述抑制剂为柠檬酸、草酸、单宁酸中的一种或几种,用量为20~120g/t。

[0019] 进一步优选的,上述起泡剂为三乙氧基丁烷、桉树油、樟脑油中的一种或几种,用量为10~60g/t。抑制剂和起泡剂的用量均为按照每吨浮选池中液体重量加入相应克数的药品。

[0020] 本发明的技术原理:为保证安全先对废旧锂电池进行放电,放电后的废旧电池经过密闭的旋风式剪切式破碎机破碎后,废旧三元电池中隔膜、集流体、电解液等成分可以完全解离开来,破碎后的废旧电池经过第一次低温挥发除去电解液有机溶剂后,再经过第二次低温挥发除去电解液中含有的锂盐类污染物质,经过两次低温挥发后,废旧电池中大部分的电解液就会被无害化处理。无害化处理后,将低温挥发后的废旧电池送入热解设备中,

热解过程一是可以去除残留在低温挥发后的废旧电池中的电解液；二是可以彻底去除废旧电池中的污染类物质，如隔膜、残留的含氟锂盐、残留的有机物质等，为废旧三元电池热解渣的物理分选提供较为良好的原料；三是，在氮气气氛下的热解过程可以保证正负极活性物质的晶体结构不被氧化有利于后续的活性物质的修复。热解完成后，废旧三元电池里的有价成分大部分以热解渣的形式留在热解产物中（包括活性物质、极片、外壳等），可以利用剪切式破碎机加高压水冲洗将极片上的活性物质完全脱落下来，活性物质脱落后用色选回收铜、铝极片。最后风选以及浮选回收得到正负极材料。

[0021] 与现有技术相比，本发明的有益效果为：

(1) 本发明通过对废旧三元电池先进行挥发-热解，再根据热解后物料的情况进行物料物理筛选，使得有效减少湿法冶金过程中带来的水污染及能源消耗，同时能够有效避免其它化学法处理废旧三元电池所带来的环境污染问题。具有回收成本低、高效环保等优点。

[0022] (2) 本发明通过优选控制挥发-热解的工艺步骤与温度等工艺参数，使得废旧三元电池可以解离出适用于筛分、重选、风选等物理除杂的正极材料，较大的提高了分选便利性。

附图说明

[0023] 图1为废旧三元电池有价成分回收工艺流程图。

具体实施方式

[0024] 为了便于理解本发明，下文将本发明做更全面、细致地描述，但本发明的保护范围并不限于以下具体实施例。

[0025] 除非另有定义，下文中所使用的所有专业术语与本领域技术人员通常理解含义相同。本文中所使用的专业术语只是为了描述具体实施例的目的，并不是旨在限制本发明的保护范围。

[0026] 除非另有特别说明，本发明中用到的各种原材料、试剂、仪器和设备等均可通过市场购买得到或者可通过现有方法制备得到。

[0027] 实施例1

参照图1，本发明实施例中，一种分离和回收废旧三元电池有价成分的方法，包括以下步骤：

(1) 将废旧三元电池放入氯化钾溶液中进行放电处理。

[0028] (2) 对放电后的电池采用旋风式剪切式破碎机进行破碎处理至1.5cm。

[0029] (3) 对破碎后的电池碎片进行两段低温挥发，其中一段挥发通入氮气，挥发温度为120℃，挥发时间为2h，二段挥发气氛为空气，挥发温度为150℃，挥发时间为1.5h，之后进行高温热解，热解温度为600℃，时间为2h。

[0030] (4) 对热解后的产物进行剪切破碎，并选用150目的筛子进行筛分作业，以得到筛上物料和筛下物料。

[0031] (5) 筛上主要为铜箔铝箔混合物，对筛上物料进行摇床分选，以得到铜箔和铝箔。

[0032] (6) 筛下主要为正负极活性物质，将筛下物料送入风选机进行风选预处理，分别得

到正极活性物质和负极石墨产品。

[0033] (7)将风选得到的正极材料置于浮选机进行浮选除杂,浮选条件为不添加捕收剂,抑制剂选用柠檬酸,用量为80g/t,起泡剂选用三乙氧基丁烷,用量为30g/t,浮选尾矿为正极材料,浮选得到的精矿(石墨产品)与风选得到的石墨产品进行合并,为最终石墨产品。

[0034] 经检测,最终得到的铜箔、铝箔、正极粉、负极粉的回收率分别为99.38%、97.16%、98.21%、95.76%,品位分别为96.78%、96.65%、96.12%、96.54%。

[0035] 实施例2

本发明实施例中,一种分离和回收废旧三元电池有价成分的方法,包括以下步骤:

(1)将废旧三元电池放入氯化钾溶液中进行放电处理。

[0036] (2)对放电后的电池采用旋风式剪切式破碎机进行破碎处理至1.5cm。

[0037] (3)对破碎后的电池碎片进行两段低温挥发,其中一段挥发通入氮气,挥发温度为100℃,挥发时间为2.5h,二段挥发气氛为空气,挥发温度为180℃,挥发时间为1.2h,之后进行高温热解,热解温度为650℃,时间为1.8h。

[0038] (4)对热解后的产物进行剪切破碎,并选用150目的筛子进行筛分作业,以得到筛上物料和筛下物料。

[0039] (5)筛上主要为铜箔铝箔混合物,对筛上物料进行螺旋溜槽分选,以得到铜箔和铝箔。

[0040] (6)筛下主要为正负极活性物质,将筛下物料送入风选机进行风选预处理,分别得到正极活性物质和负极石墨产品。

[0041] (7)将风选得到的正极材料置于浮选机进行浮选除杂,浮选条件为不添加捕收剂,抑制剂选用草酸,用量为90g/t,起泡剂选用桉树油,用量为25g/t,浮选尾矿为正极材料,浮选得到的精矿(石墨产品)与风选得到的石墨产品进行合并,为最终石墨产品。

[0042] 经检测,最终得到的铜箔、铝箔、正极粉、负极粉的回收率分别为99.31%、97.28%、97.21%、96.76%,品位分别为96.78%、96.65%、97.12%、96.14%。

[0043] 实施例3

本发明实施例中,一种分离和回收废旧三元电池有价成分的方法,包括以下步骤:

(1)将废旧三元电池放入氯化钾溶液中进行放电处理。

[0044] (2)对放电后的电池采用旋风式剪切式破碎机进行破碎处理至1.5cm。

[0045] (3)对破碎后的电池碎片进行两段低温挥发,其中一段挥发通入氮气,挥发温度为80℃,挥发时间为3h,二段挥发气氛为空气,挥发温度为200℃,挥发时间为1h,之后进行高温热解,热解温度为680℃,时间为1.8h。

[0046] (4)对热解后的产物进行剪切破碎,并选用150目的筛子进行筛分作业,以得到筛上物料和筛下物料。

[0047] (5)筛上主要为铜箔铝箔混合物,对筛上物料进行跳汰分选,以得到铜箔和铝箔。

[0048] (6)筛下主要为正负极活性物质,将筛下物料送入风选机进行风选预处理,分别得到正极活性物质和负极石墨产品。

[0049] (7)将风选得到的正极材料置于浮选机进行浮选除杂,浮选条件为不添加捕收剂,抑制剂选用单宁酸,用量为90g/t,起泡剂选用樟脑油,用量为25g/t,浮选尾矿为正极材料,浮选得到的精矿(石墨产品)与风选得到的石墨产品进行合并,为最终石墨产品。

[0050] 经检测,最终得到的铜箔、铝箔、正极粉、负极粉的回收率分别为99.21%、97.66%、96.71%、95.96%,品位分别为96.18%、96.39%、97.28、96.37%。

[0051] 上述仅是本发明的优选实施方式,本发明的保护范围并不仅限于上述实施例。对于本技术领域的技术人员来说,在不脱离本发明技术构思前提下所得到的改进和变换也应视为本发明的保护范围。

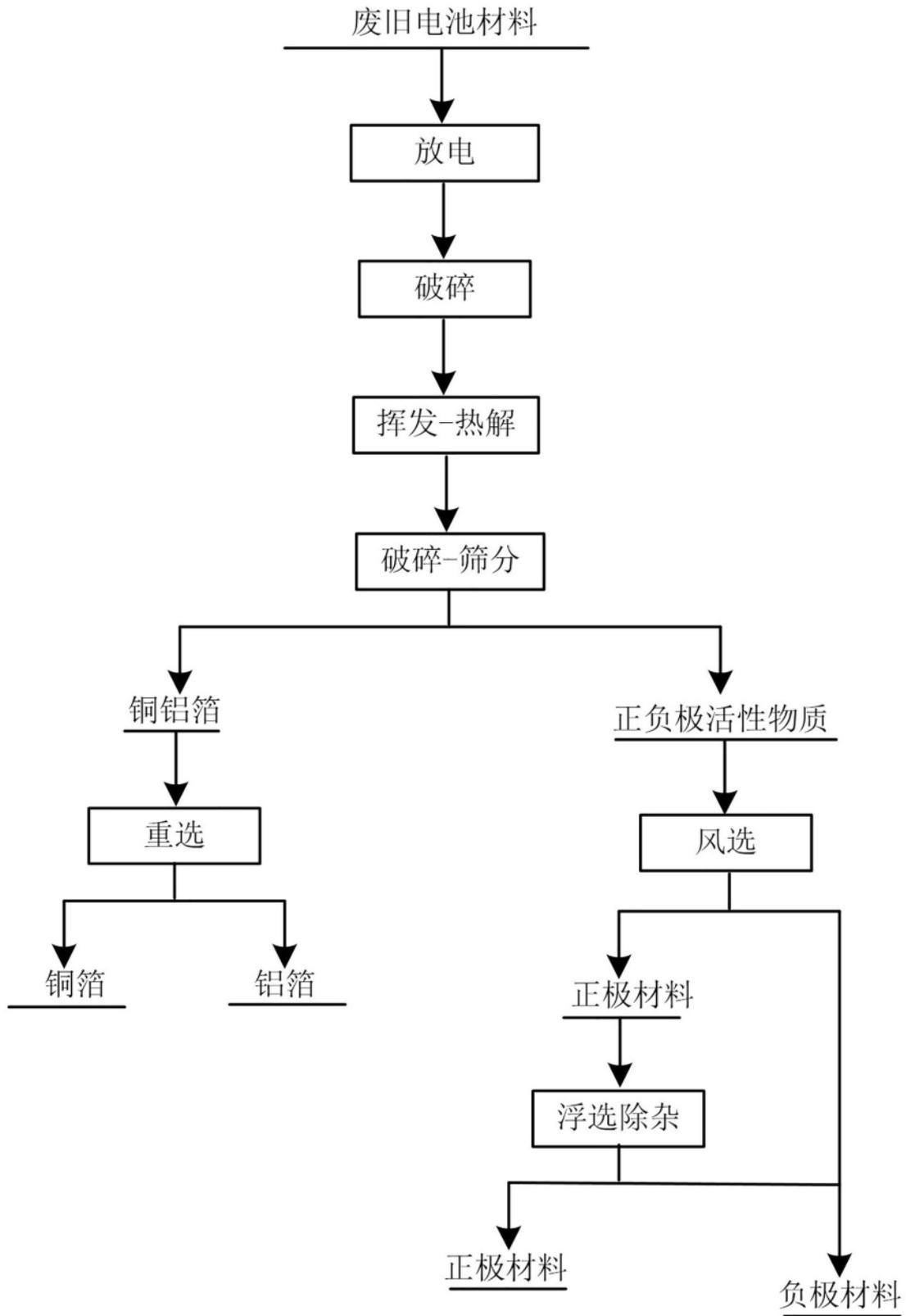


图1