



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102569940 B

(45) 授权公告日 2014. 03. 12

(21) 申请号 201210017695. 5

(22) 申请日 2012. 01. 19

(66) 本国优先权数据

201110022862. 0 2011. 01. 20 CN

(73) 专利权人 常州翔宇资源再生科技有限公司

地址 213000 江苏省常州市武进区牛塘工业集中区

专利权人 江苏技术师范学院

(72) 发明人 张硕 周全法 屠远 张锁荣

朱炳龙 王怀栋 张仁俊

(74) 专利代理机构 常州市江海阳光知识产权代

理有限公司 32214

代理人 翁坚刚

(51) Int. Cl.

H01M 10/54 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101185935 A, 2008. 05. 28, 全文.

CN 1563440 A, 2005. 01. 12, 全文.

审查员 付花荣

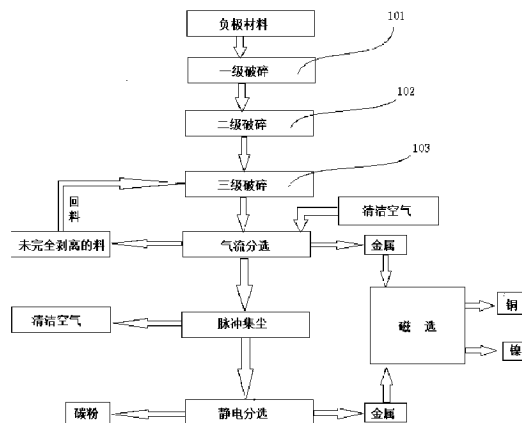
权利要求书1页 说明书6页 附图5页

(54) 发明名称

废旧锂离子电池负极材料的回收方法

(57) 摘要

本发明公开了一种废旧锂离子电池负极材料的回收方法,先将拆解所得的成卷的锂电池负极材料展开成带状的覆碳铜箔,经破碎后送入气流分选器中,重颗粒即铜、镍金属颗粒汇集而得到金属粉料等待进一步的分离,轻颗粒即粉尘则向上端漂移,从而部分实现金属颗粒与碳粉的分离;气流分选器中的粉尘由除尘抽风机输送至脉冲除尘器中,被过滤的粉尘落入下部的集灰斗中;脉冲集尘后得到的含有金属粉末的碳粉送入静电分离机中,从而实现金属与粉尘的完全分离;将气流分选以及静电分选得到的包括铜和镍的金属粉料混合后送入干式磁选机中,在磁场作用下使磁性相对较弱的铜与磁性相对较强的镍完全分开从而实现铜、镍的完全分离。



1. 一种废旧锂离子电池负极材料的回收方法,其特征在于包括以下步骤:

①将拆解所得的成卷的锂电池负极材料展开成带状的覆碳铜箔,覆碳铜箔包括铜、镍和碳;

②将步骤①展开后的负极材料进行破碎,破碎后出料粒度在 30 ~ 50 目;

③气流分选,将经过步骤②粉碎后得到的不同比重的颗粒状混合物料送入气流分选器(2)中,颗粒状混合物料落到振动筛(26)的左端,与由下方从振动筛(26)缝隙吹入的空气混合;在重力、电磁激振力、风力综合作用下颗粒状混合物料中的颗粒群按密度差异产生松散、流化并分层;铜、镍金属颗粒向振动筛(26)的右上端移动,从金属颗粒出料口(25)离开气流分选器(2)并被收集,铜、镍金属颗粒汇集而得到金属粉料,等待进一步的分离;粉尘则向振动筛(26)上端漂移,从碳粉出料口(22)离开气流分选器(2),从而部分实现金属颗粒与碳粉的分离;

④脉冲集尘,将步骤③气流分选后,从气流分选器(2)的碳粉出料口(22)流出的粉尘与气体由除尘抽风机输送至脉冲集尘器(3)中,在布袋(32)中经过筛滤、惯性碰撞、滞留、扩散、重力沉降,最后在震动机(35)的震动下,被过滤的粉尘落入布袋(32)下部的集灰斗(33)中,集灰斗(33)中的粉尘大部分为碳粉,其中还含有少量的金属粉末;而过滤的空气则由布袋(32)之间的间隔空间(39)向上从脉冲集尘器(3)上盖的出风空隙(34)流走;

⑤静电分选,将经过步骤④脉冲集尘后得到的含有金属粉末的碳粉送入静电分离机(4)中,实现金属与粉尘的完全分离,所得金属粉末与步骤③气流分选后得到的金属粉料汇集;

⑥磁选分离,将步骤③气流分选以及步骤⑤静电分选得到的包括铜和镍的金属粉料混合后送入干式磁选机中,利用铜、镍元素磁性的差异,在磁场作用下使磁性相对较弱的铜与磁性相对较强的镍完全分开从而实现铜、镍的完全分离。

2. 根据权利要求1所述的一种废旧锂离子电池负极材料的回收方法,其特征在于:所述步骤③气流分选后,若有碳粉与金属未完全分离,则这些尚未完全分离的物料从气流分选器(2)的未分离金碳粘合物回料口(24)流出,通过一端与未分离金碳粘合物回料口(24)连接的螺旋输送机输送到破碎机内再次粉碎后再进行气流分选。

3. 根据权利要求1所述的一种废旧锂离子电池负极材料的回收方法,其特征在于所述破碎过程包括一级破碎(101)、二级破碎(102)以及三级破碎(103):一级破碎(101)时,将条状的覆碳铜箔破碎后得到粒度在 20mm ~ 40mm 之间的碎块;经一级破碎(101)后得到的铜箔碎块传送至二级粉碎机中,通过剪切和冲击的方式进行二级破碎(102),破碎后出料粒度在 10mm ~ 15mm;经二级破碎(102)后得到的物料再输送至三级粉碎室内,通过剪切和冲击的方式再次破碎,三级破碎(103)后出料粒度在 30 ~ 50 目。

废旧锂离子电池负极材料的回收方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种废弃物的资源化回收处理方法,具体涉及一种从废旧锂离子电池中回收电极负极材料的方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池是一种充电电池,它主要依靠锂离子在正极和负极之间移动来工作。我国是锂离子电池生产大国,也是锂离子电池消费大国;据我国信息产业部统计,我国平均每3~4人拥有一部手机,手机拥有量居世界之最,而其中90%以上的手机使用锂离子电池,为此每年报废的锂离子电池高达数亿只。

[0003] 废旧锂离子电池中含有大量可利用的资源,例如锂、钴、铜、镍、铝等有价金属以及碳基材料等;如果这些废旧锂电池处置不当,浪费资源的同时对环境造成严重危害。

[0004] 关于废旧锂离子电池负极材料的回收,中国专利文献CN101692510A(申请号200910197213.7)公开了一种废锂电池电极组成材料的资源化分离工艺,其中对废锂电池负极组成材料的分离包括以下操作:将拆解所得的废锂电池负极材料剪切成片状,然后放入锤式破碎机中对粘附于负极铜箔表面的碳粉和乙炔黑粉末进行锤击振动剥离;在锤式破碎机转子下部设置10~20目的筛板,经锤击破碎小于筛板孔径的负极颗粒通过筛板小孔落入下方的筛分设备;尺寸大于筛板孔径的负极材料被循环破碎至尺寸小于筛板孔径;落入筛分设备的破碎颗粒利用颗粒间的尺寸差和形状差经振动过筛实现锤振剥离后金属铜与非金属碳粉和乙炔黑粉末的分离。

[0005] 但是上述分离方法仅适用于铜与碳粉、乙炔黑粉末的分离,如果负极材料还包括少量其它金属如镍的话,金属镍与铜粉混合在一起,回收的铜粉不纯,回收无法达到效益最大化;另外,由于整个工艺过程不用水,而铜粉与碳粉颗粒小,分离时必会造成粉尘飞扬,不仅影响回收的铜、镍、碳的品质,而且对环境造成严重的破坏,而上述分离方法也未提出回收过程中粉尘的处理方法。

发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题是提供一种分离效果好、生产过程中粉尘零排放的废旧锂离子电池负极材料的回收方法。

[0007] 实现本发明目的的技术方案是一种废旧锂离子电池负极材料的回收方法,包括以下步骤:①将拆解所得的成卷的锂电池负极材料展开成带状的覆碳铜箔。

[0008] ②将步骤①展开后的负极材料进行破碎,破碎后出料粒度在30~50目。

[0009] ③气流分选,将经过步骤②粉碎后得到的不同比重的颗粒状混合物料送入气流分选器中,重颗粒向振动筛的右上端移动,从金属颗粒出料口离开气流分选器并被收集,等待进一步的分离,轻颗粒则向振动筛上端漂移,从碳粉出料口离开气流分选器,从而部分实现金属颗粒与碳粉的分离。

[0010] ④脉冲集尘,将步骤③气流分选后,从气流分选器的碳粉出料口流出的含尘气体

由除尘抽风机输送至脉冲集尘器中,在布袋中经过筛滤、惯性碰撞、滞留、扩散、重力沉降,最后在震动器的震动下,被过滤的粉尘落入布袋下部的集灰斗中,而过滤的空气则由布袋之间的间隔空间向上从脉冲集尘器上盖的出风空隙流走。

[0011] ⑤静电分选,将经过步骤④脉冲集尘后得到的含有金属粉末的碳粉送入静电分离机中,实现金属与粉尘的完全分离,所得金属粉末与步骤③气流分选后得到的金属粉末汇集。

[0012] ⑥磁选分离,将步骤③气流分选以及步骤⑤静电分选得到的包括铜和镍的金属粉料混合后送入干式磁选机中,利用铜、镍元素磁性的差异,在磁场作用下使磁性相对较弱的铜与磁性相对较强的镍完全分开从而实现铜、镍的完全分离。

[0013] 上述步骤③气流分选后,若有碳粉与金属未完全分离,则这些尚未完全分离的物料从气流分选器的未分离金碳粘合物回料口流出,通过一端与未分离金碳粘合物回料口连接的螺旋输送机输送到破碎机内再次粉碎后再进行气流分选。

[0014] 上述破碎过程包括一级破碎、二级破碎以及三级破碎:一级破碎时,将条状的覆碳铜箔破碎后得到粒度在 20mm ~ 40mm 之间的碎块;经一级破碎后得到的铜箔碎块传送至二级粉碎机中,通过剪切和冲击的方式进行二级破碎,破碎后出料粒度在 10mm ~ 15mm;经二级破碎后得到的物料再输送至三级粉碎室内,通过剪切和冲击的方式再次破碎,三级破碎后出料粒度在 30 ~ 50 目。

[0015] 本发明具有积极的效果:(1)本发明实现了废旧锂离子电池负极材料铜、镍和碳完全分离,铜的回收率达到了 95% 以上。(2)本发明通过静电分选使得碳粉的含铜量小于 2%,碳粉的品质较高,可以重新投入锂电池负极的制备。(3)气流分选后的粉尘由于经过脉冲集尘处理,因此提高了碳粉的回收率,并且整个回收过程实现了粉尘零排放。

附图说明

[0016] 图 1 为本发明的工艺流程图;

[0017] 图 2 为气流分选器的结构示意图;

[0018] 图 3 为脉冲集尘器的结构示意图;

[0019] 图 4 为静电分离机的工作过程示意图;

[0020] 图 5 为干式磁选机的工作过程示意图;

[0021] 上述附图中的标记如下:

[0022] 一级破碎 101,二级破碎 102,三级破碎 103;

[0023] 气流分选器 2,壳体 20,上盖 20-1,下壳体 20-2,进料口 21,碳粉出料口 22,筛网 23,未分离金碳粘合物回料口 24,金属颗粒出料口 25,振动筛 26,风室 27,进风口 28;

[0024] 脉冲集尘器 3,上壳体 31,布袋 32,集灰斗 33,出风空隙 34,震动器 35,关风机 36,进料口 37,出料口 38,间隔空间 39;

[0025] 静电分离机 4,分选滚筒 41,卸料毛刷 42,隔板 43,金属区 44,非金属区 45,挡板 46,静电架 47,混合区 48;

[0026] 干式磁选机 5,料斗 51,振动电机 52,输送带 53,上磁辊 54,托辊 55,隔矿板 56,镍粉出口 57,铜粉出口 58,

[0027] 粉料 100。

具体实施方式

[0028] (实施例 1)

[0029] 本实施例废旧锂离子电池负极材料回收所用的回收系统包括粉碎机、气流分选器 2、脉冲集尘器 3、静电分离机 4 和干式磁选机 5, 所述粉碎机包括一级粉碎机、二级粉碎机和三级粉碎机, 各级粉碎机间通过出料绞龙相连, 所述出料绞龙为螺旋输送机; 三级粉碎机的出料口通过螺旋输送机与气流分选器 2 的进料口 21 相连, 气流分选器 2 的未分离金碳粘合物回料口 24 与回料绞龙的进料口连接, 回料绞龙的出料口与三级粉碎机 13 的第二进料口相连, 所述回料绞龙为螺旋输送机; 气流分选器 2 的碳粉出料口 22 通过除尘抽风机与脉冲集尘器 3 的进料口 31 相连; 脉冲集尘器 3 的出料口 38 依次经过送料绞龙和提升机与静电分离机 4 的静电分选料仓相连。

[0030] 见图 1, 废旧锂离子电池负极材料的回收方法包括以下步骤:

[0031] ①将拆解所得的成卷的锂电池负极材料展开成带状的覆碳铜箔。

[0032] ②将步骤①展开后的负极材料进行破碎, 所述破碎过程包括一级破碎 101、二级破碎 102 以及三级破碎 103: 一级破碎 101 时, 将条状的覆碳铜箔通过传送带送至一级粉碎机的进料口, 经一级破碎后得到粒度在 20mm ~ 40mm 之间的碎块, 以便进行后续粉碎, 所述粉碎机采用四轴对辊设计, 主要包括料斗、集体、轧辊、底架等部件, 机器的传动是由两台不同速滑比的减速电机经联轴器传动至轧辊, 四轧辊相对方向回转破碎物料。

[0033] 经一级破碎 101 后得到的铜箔碎块传送至二级粉碎机中, 通过剪切和冲击的方式进行二级破碎 102, 破碎后出料粒度在 10mm ~ 15mm; 本实施例所述的二级粉碎机是冲击式粉碎机, 由刀片在破碎室内高速旋转, 对待碎物料产生冲击和剪切作用力, 从而使待碎物料得到粉碎。

[0034] 经二级破碎 102 后得到的物料由螺旋输送机输送至三级粉碎机的粉碎室内, 在冲击式粉碎机中再次破碎, 三级破碎后出料粒度在 30 ~ 50 目。

[0035] 上述一级、二级和三级破碎时所用的破碎机的配置、参数及各级破碎前、后的粒度如下表 1:

[0036] 表 1

[0037]

破碎机	一级破碎	二级破碎	三级破碎
外形尺寸 (mm*mm*mm)	3200*2200*3400	1800*1300*1500	1800*1300*1500
进料口尺寸 (mm*mm)	850*950	620*300	620*300
破碎仓尺寸 (mm*mm)	950*680	960*400	960*400
破碎能力 (t/h)	0.8~1	0.8~1	0.8~1
整机重量 (t)	4	3	3
刀头数	40	24	24
电机功率 (KW)	15*2	55	75
转速 (r/min)	18~30	3200	3200
输入原料规格 (mm)	-----	20*40	10-15
出料粒度	20mm*40mm	10-15mm	30-50 目

[0038] ③气流分选,将经过步骤②破碎后得到的不同比重的颗粒状混合物料送入气流分选器 2 中。

[0039] 见图 2,所述气流分选器 2 包括壳体 20、进料口 21、碳粉出料口 22、筛网 23、未分离金碳粘合物回料口 24、金属颗粒出料口 25、振动筛 26、风室 27 和进风口 28;壳体 20 包括上盖 20-1 和下壳体 20-2,进料口 21 和碳粉出料口 22 设置在上盖 20-1 上;筛网 23 按照左低右高设置在上盖 20-1 的下方,且进料口 21 位于筛网 23 的右上方,碳粉出料口 22 设置在筛网 23 的左上方。振动筛 26 位于筛网 23 的下方,按照左低右高、可左右振动地连接在下壳体 20-2 上方;所述未分离金碳粘合物回料口 24 设置在振动筛 26 的左端,金属颗粒出料口 25 设置在振动筛 26 的右端。所述风室 27 和进风口 28 位于下壳体 20-2 内,风室 27 位于振动筛 26 的下方并且与进风口 28 相通。

[0040] 颗粒状混合物料从进料口 21 进入气流分选器 2,落到筛网 23 上,由于筛网 23 左低右高,混合物料落到振动筛 26 的左端,与由下方从振动筛 26 缝隙吹入的空气混合,在重力、电磁激振力、风力等综合作用下颗粒群按密度差异产生松散、流化并分层,重颗粒即铜、镍金属颗粒随着振动筛 26 的左右振动向振动筛 26 的右上端移动,然后从金属颗粒出料口 25 离开气流分选器 2 并被收集;轻颗粒即粉尘则向振动筛 26 上端漂移,从碳粉出料口 22 离开气流分选器 2,从而部分实现金属颗粒与碳粉的分离;所述铜、镍金属颗粒汇集而得到金属粉料,等待进一步的分离。

[0041] 本实施例所用的气流分选器 2 为台州韦博环保设备科技有限公司生产的 JZ- 干式型号的气流分选器,其参数如下:最大进气量为 17700m³/h,风机转速为 3000r/min,震动筛面面积为 1600mm×1200mm,振源功率为 1.5kw,振动频率 400 ~ 1000Hz,偏心调节量 3 ~ 8mm。

[0042] 在上述气流分选过程中,若有少量碳粉与金属未完全分离,则这些尚未完全分离的物料从气流分选器 2 的未分离金碳粘合物回料口 24 流出,通过一端与未分离金碳粘合物回料口 24 连接的螺旋输送机输送到三级粉碎室内再次粉碎后再进行气流分选。

[0043] ④脉冲集尘,经步骤③气流分选后,从碳粉出料口 22 离开气流分选器 2 的含尘气体由除尘抽风机输送至脉冲集尘器 3 中。

[0044] 见图 3, 所述脉冲集尘器 3 包括上壳体 31、布袋 32、集灰斗 33、出风空隙 34、震动器 35 和关风机 36; 出风空隙 34 设置在上壳体 31 的上盖上; 各布袋 32 平行地固定在上壳体 31 内, 各布袋 32 开口向下, 与位于下方的集灰斗 33 相连通, 且各布袋 32 之间的间隔空间 39 与上盖上的出风空隙 34 相连通。震动器 35 从上方固定设置在上壳体 31 的上盖上。所述集灰斗 33 的上端口与上壳体 31 的下端口相连, 进料口 37 设置在集灰斗 33 的侧部上, 且位于集灰斗 33 的上部; 集灰斗 33 的出料口与关风机 36 的进料口相连, 关风机 36 的出料口也是脉冲集尘器 3 的出料口 38。

[0045] 含尘气体由除尘抽风机由脉冲集尘器 3 的进料口 37 送入集灰斗 33 中, 含尘气体再从下向上进入各只布袋 32 中, 含尘气体从布袋 32 的内表面穿过布袋 32 中而被过滤, 并在布袋 32 的内表面形成一层稠密的灰层, 滞留在布袋 32 中的含尘气体则发生惯性碰撞、扩散和重力沉降等过程, 最后在震动器 35 的震动下, 布袋 32 的内表面的稠密的灰层则变为粉尘落入下部的集灰斗 33 中, 过滤后的空气则由布袋 32 之间的间隔空间 39 向上流至上盖的出风空隙 34 后而流走; 集灰斗 33 中的粉尘大部分为碳粉, 其中还含有少量的金属粉末。

[0046] ⑤静电分选, 将经过步骤④脉冲集尘后得到的含有金属粉末的碳粉通过送料绞龙送至提升机, 提升机将上述粉料 100 送到静电分离机 4 的静电分选料仓。

[0047] 见图 4, 静电分选料仓中的含有金属粉末的碳粉 100 在经过高压电极形成的静电场后分别带上电荷, 静电分选料仓下方设有上下 2 层、每层 2 个分选装置, 每个分选装置均包括分选滚筒 41、卸料毛刷 42、隔板 43、挡板 46 和静电架 47。各分选装置的分选滚筒 41 与静电架 47 之间分别形成相应的静电场, 分选滚筒 41 接地。含有金属粉末的碳粉 100 (以下简称粉料) 从上方进入静电分选料仓后, 由于粉料还未经过静电场, 故在转动的分选滚筒 41 的离心作用下, 向下经过上层静电场落在位于下层的转动的分选滚筒 41 的光滑表面上, 由于粉料经过上层静电场而带电, 从而成为带电的粉料, 这些带电的粉料与下层的分选滚筒 41 相接触时, 由于两种不同物料 (金属粉末和碳粉) 的静电性能有差异, 金属的导电性强, 在与下层分选滚筒 41 接触后电荷经地线流走而呈中性, 在离心力作用下越过隔板 43 进入金属区 44 中; 而碳粉由于导电性能差, 在与下层分选滚筒 41 接触后则被吸附在分选滚筒 41 的表面上, 经下层卸料毛刷 42 刷下后, 落到下层挡板 46 上再落入非金属区 45 中从而实现金属与粉尘的分离。也有许多未能与下层分选滚筒 41 相接触仍带静电的金属粉末和碳粉则在重力作用下而落入下层分选滚筒 41 下方的混合区 48 中, 这些位于下层隔板 43 和下层挡板 46 之间的金属和碳粉混合物, 则进行再一次的静电分选。粉料 100 在经过上层静电区时, 直接落在上层分选滚筒 41 的表面的粉料中的碳粉因静电场的影响而带电从而被吸引在上层分选滚筒 41 的表面, 这些碳粉经上层卸料毛刷 42 刷下后, 落到上层挡板 46 上再落入非金属区 45 中。

[0048] 上述静电分离机 4 的非金属区 45 收集的粉末为本实施例收集的碳粉, 碳粉中含铜量 < 2%。

[0049] 上述静电分离机 4 的金属区 44 收集的粉末与步骤③气流分选后得到的金属粉末汇集, 以进行进一步的分离。

[0050] 本实施例所用的静电分离机 4 为滑县道口北斗星静电分离设备厂生产的 HL1000 型号的节能环保型干式静电分离机, 其参数如下: 分选量 $0.7 \text{ m}^3/\text{h}$, 分选主轴功率为 4kw, 出料功率为 3kw。 ,

[0051] ⑥磁选分离,将步骤③气流分选以及步骤⑤静电分选得到的包括铜和镍的金属粉料混合后送入中国机械工业建设机器制造公司生产的 9018 干式磁选机中,利用铜、镍元素磁性的差异,在磁场作用下使磁性相对较弱的铜与磁性相对较强的镍完全分开从而实现铜、镍的完全分离。

[0052] 见图 5,所述干式磁选机 5 包括料斗 51、振动电机 52、输送带 53、上磁辊 54、托辊 55、隔矿板 56、镍粉出口 57 和铜粉出口 58。振动电机 52 设置在料斗 51 的外壁上,料斗 51 的出料口位于输送带 53 的右上方;所述输送带 53 由左端的上磁辊 54 和右端的托辊 55 定位,并用托辊 55 左右移动调节松紧。隔矿板 56 设置在上磁辊 54 的下方,隔矿板 56 的左端为镍粉出口 57,右端为铜粉出口 58。

[0053] 铜和镍的金属粉料在振动电机 52 的振动下从料斗 51 的出料口均匀落到输送带 53 上,粉料从右向左输送至上磁辊 54 后,在磁场的作用下,磁性较强的镍粉由于脱磁,立即从输送带 53 脱落,并从隔矿板 56 左端的镍粉出口 57 输出;由于磁场对磁性较弱的铜粉不起作用,因此铜粉进一步由输送带 53 输送至隔矿板 56 的上方后,在重力作用下沿着隔矿板 56 向下运动而从隔矿板 56 右端的铜粉出口 58 流出。

[0054] 本实施例实现了废旧锂离子电池负极材料铜、镍和碳完全分离,铜的回收率达到了 95% 以上;通过步骤⑤静电分选使得碳粉的含铜量小于 2%,碳粉的品质较高,可以重新投入锂电池负极的制备;步骤③气流分选后的粉尘由于经过步骤④脉冲集尘处理,因此整个回收过程在实现了粉尘零排放的同时,亦提高了碳粉的回收率。

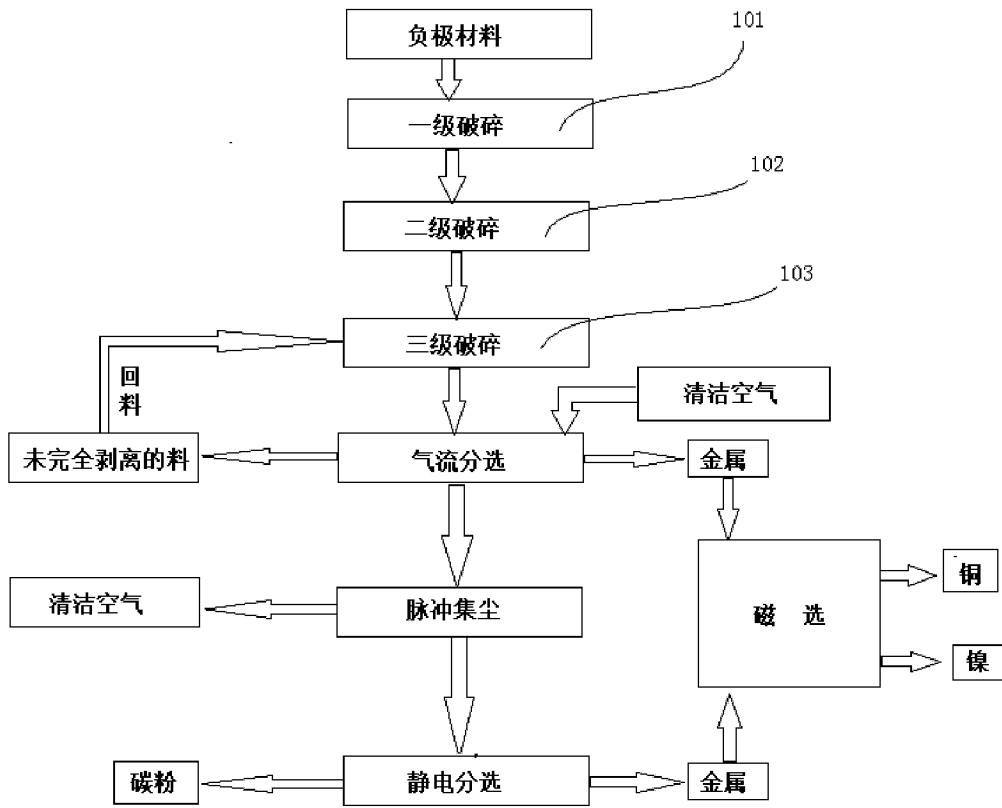


图 1

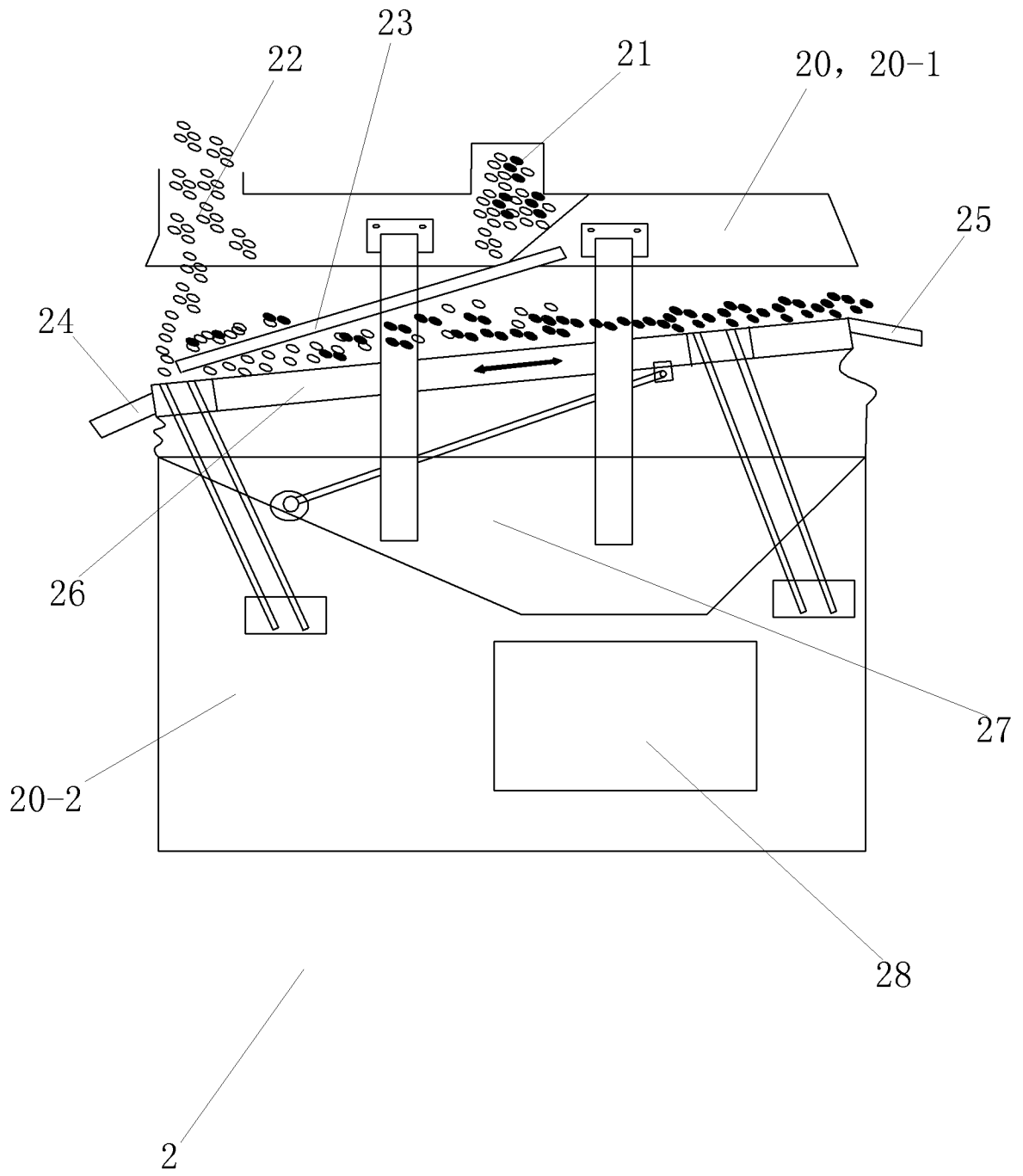


图 2

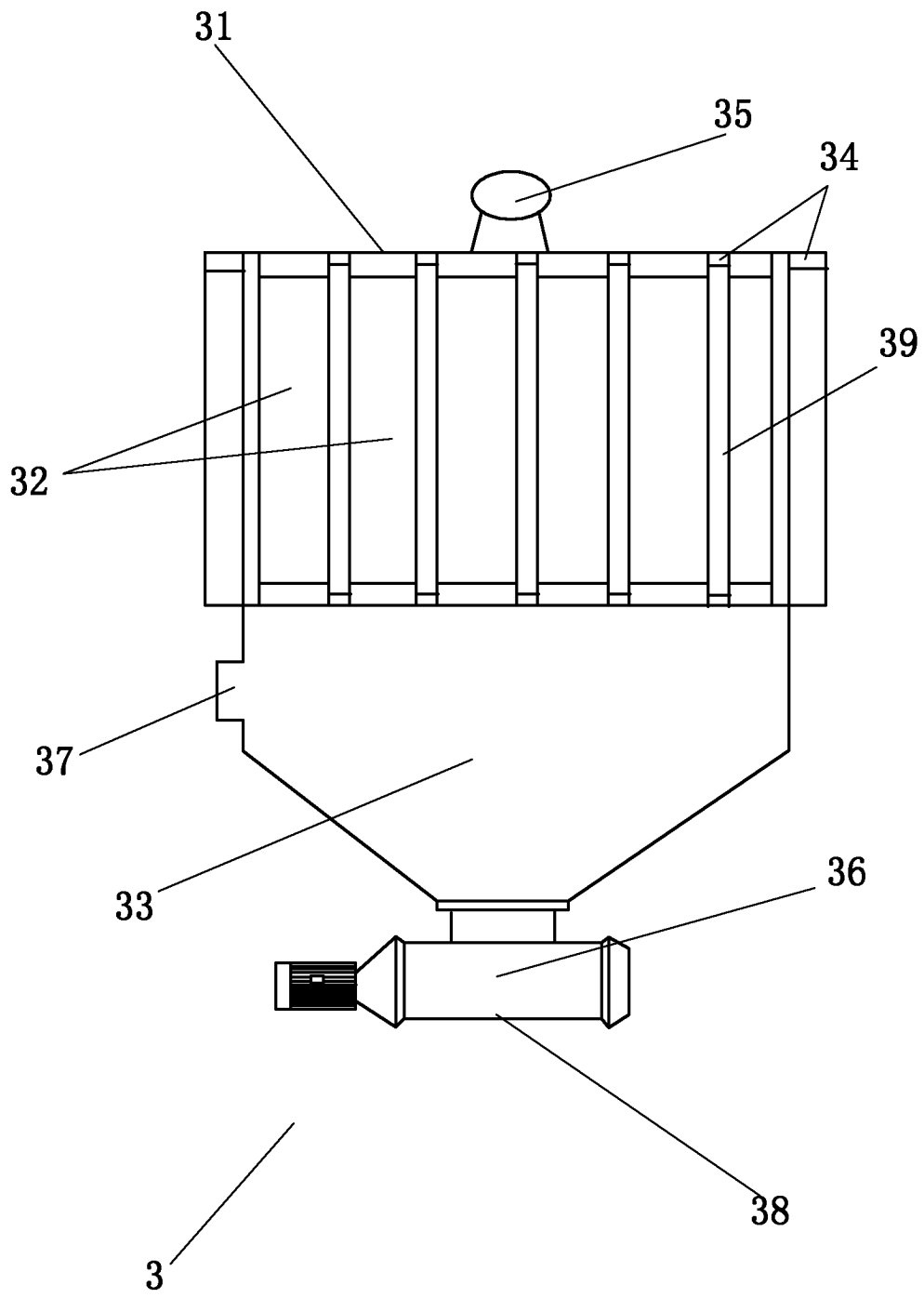


图 3

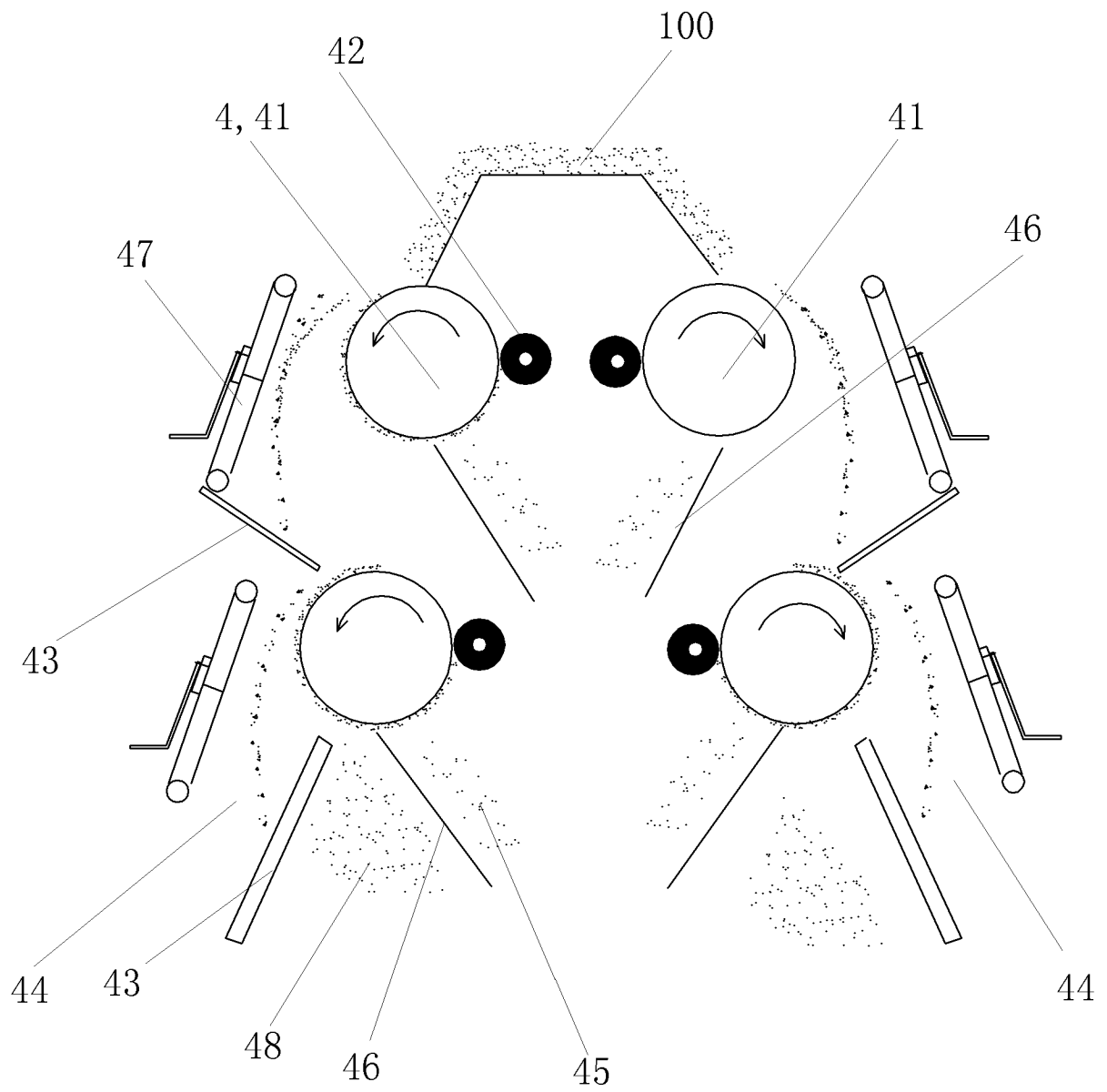


图 4

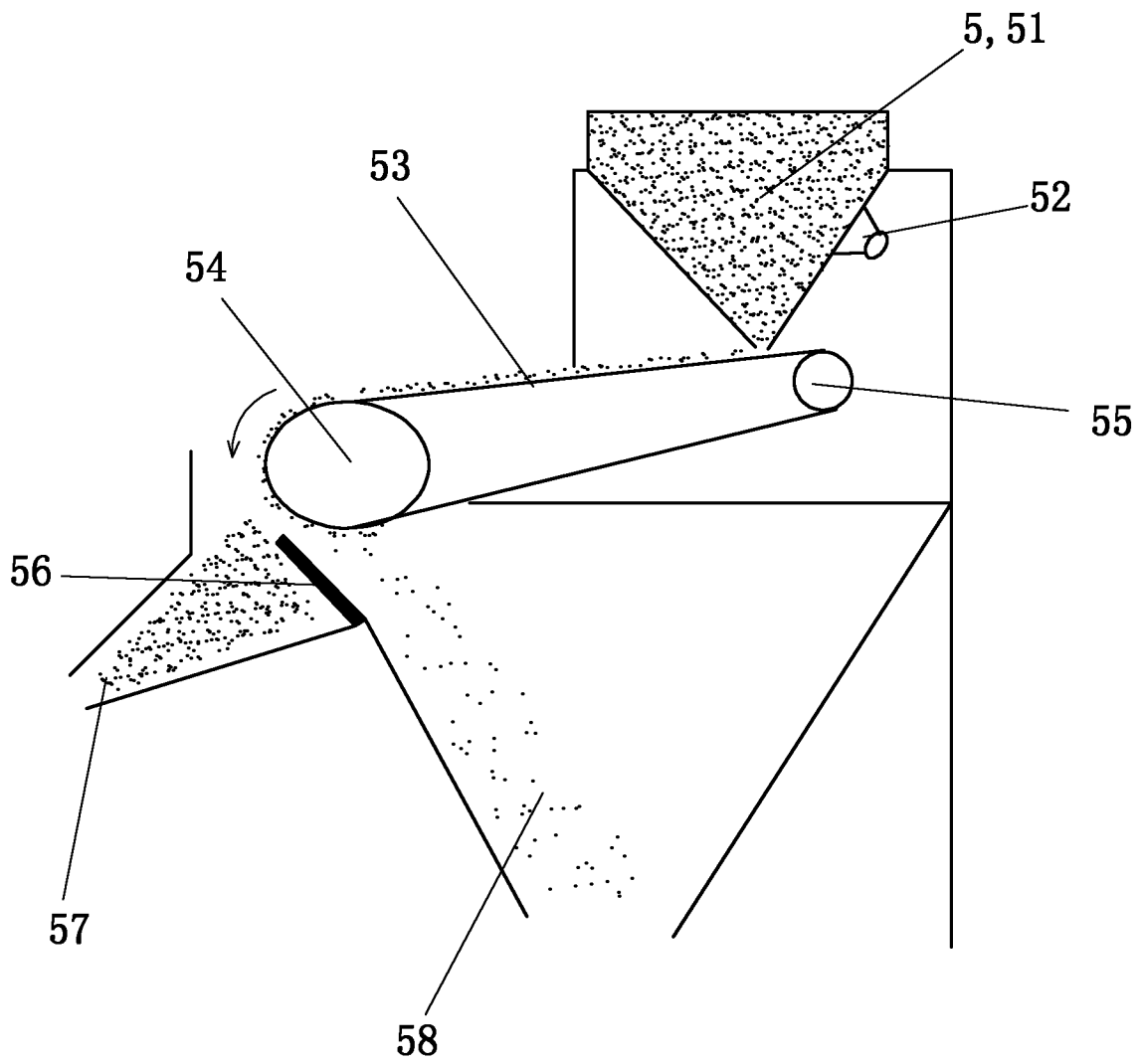


图 5