



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104393361 B

(45) 授权公告日 2016. 07. 06

(21) 申请号 201410566793. 3

(22) 申请日 2014. 10. 22

(73) 专利权人 恩力能源科技(南通)有限公司
地址 226012 江苏省南通市港闸区文俊路
15号

(72) 发明人 苏迎东 车勇 王青 方淳 朱用
戴翔

(74) 专利代理机构 北京弘权知识产权代理事务
所(普通合伙) 11363
代理人 荣文英 许伟群

(51) Int. Cl.

H01M 10/54(2006. 01)

H01G 11/86(2013. 01)

(56) 对比文件

EP 1009058 A1, 2000. 06. 14, 全文.

CN 101154757 A, 2008. 04. 02, 全文.

CN 102569941 A, 2012. 07. 11, 全文.

CN 102709621 A, 2012. 10. 03, 全文.

US 8616475 B1, 2013. 12. 31, 全文.

审查员 楚林正

权利要求书3页 说明书6页

(54) 发明名称

一种含活性炭水系化学电源电极的回收方法

(57) 摘要

本发明提供了一种含活性炭水系化学电源电极的回收方法,采用含碱金属离子的水溶液处理分离出活性炭电极,活性炭电极漂浮于液面,下层沉淀为密度较大的金属集流体及部分粘接在上面的活性炭电极。分离出的活性炭电极经进一步处理后,外形完好的活性炭电极可直接再次使用;碎片状活性炭电极经处理后转入球磨机中进行粉碎,可制得活性炭电极粉末。下层沉淀经处理后也可分离出部分活性炭电极和集流体金属材料。本发明无需将活性炭中的导电剂、粘结剂再次分离而直接使用,实现了活性炭电极其它组分的综合回收,可较大幅度降低了储能电池的实际使用成本。采用本发明回收工艺简便,成本低廉,适宜进行规模化工业生产回收。

1. 一种含活性炭水系化学电源电极的回收方法,其包括以下步骤:

1)将含活性炭水系化学电源经物理破碎拆解得到的含活性炭电极放入容器中,倒入含碱金属离子的水溶液中,轻微搅拌使部分活性炭电极与集流体分离并漂浮于液面,下层沉淀为密度较大的金属集流体及部分粘接在上面的活性炭电极,用网格尺寸略小于电极尺寸的大孔筛网分离出液面上形状完好的活性炭电极,再用细筛网分离出液面漂浮的活性炭电极碎块及碎末,

2)将形状完好的活性炭电极首先采用纯水淋洗,再放入密闭容器中用纯水浸泡,并抽真空 $-0.01\sim-0.1\text{MPa}$,浸泡时间 $0.1\sim 48\text{h}$,取出该活性炭电极放入 $50\sim 100^\circ\text{C}$ 纯水中再次浸泡,浸泡时间 $0.1\sim 24\text{h}$,取出该活性炭电极放入真空干燥箱中分多阶段烘干,自然冷却至室温后外形完好的该活性炭电极可直接使用,

3)将第1步骤分离得到的活性炭电极碎块及碎末放在细筛网上用纯水淋洗,再放入密闭容器中用纯水浸泡,并抽真空 $-0.01\sim-0.1\text{MPa}$,浸泡时间 $0.1\sim 48\text{h}$,随后再放入 $50\sim 100^\circ\text{C}$ 纯水中再次浸泡,浸泡时间 $0.1\sim 24\text{h}$,用细筛网将该活性炭电极碎块与碎末过滤,并放入真空干燥箱中分多阶段烘干,烘干后转入球磨机中进行粉碎,控制粒径在 $1\sim 100\mu\text{m}$,制得活性炭电极粉末,

4)将第1步骤得到的沉淀用细筛网过滤分离,并用纯水淋洗,再放入粉碎机切碎成长 $0.5\sim 20\text{mm}$ 颗粒,将该颗粒放入容器中,倒入所述含碱金属离子的水溶液中,快速搅拌使活性炭电极与集流体分离,静置后活性炭电极颗粒漂浮于液面,下层沉淀为密度较大的集流体金属颗粒,过滤后该集流体金属颗粒可直接回收利用;用细筛网分离出液面漂浮的活性炭电极颗粒,并用纯水淋洗,再放入密闭容器中用纯水浸泡,并抽真空 $-0.01\sim-0.1\text{MPa}$,浸泡时间 $0.1\sim 48\text{h}$,随后再放入 $50\sim 100^\circ\text{C}$ 纯水中再次浸泡,浸泡时间 $0.1\sim 24\text{h}$,用细筛网将活性炭电极颗粒过滤,并放入真空干燥箱中分多阶段烘干,最后将其放入球磨机中粉碎,控制粒径在 $1\sim 100\mu\text{m}$,制得活性炭电极粉末。

2. 根据权利要求1所述的回收方法,其包括以下步骤:

1)将含活性炭水系化学电源经物理破碎拆解得到的含活性炭电极放入容器中,倒入含碱金属离子的水溶液中,轻微搅拌使部分活性炭电极与集流体分离并漂浮于液面,下层沉淀为密度较大的金属集流体及部分粘接在上面的活性炭电极,用网格尺寸略小于电极尺寸的大孔筛网分离出液面上形状完好的活性炭电极,再用细筛网分离出液面漂浮的活性炭电极碎块及碎末,

2)将形状完好的活性炭电极首先采用纯水淋洗,再放入密闭容器中用纯水浸泡,并抽真空 $-0.05\sim-0.1\text{MPa}$,浸泡时间 $1.0\sim 3\text{h}$,取出该活性炭电极放入 $70\sim 100^\circ\text{C}$ 纯水中再次浸泡,浸泡时间 $0.1\sim 3\text{h}$,取出该活性炭电极放入真空干燥箱中分多阶段烘干,自然冷却至室温后外形完好的该活性炭电极可直接使用,

3)将第1步骤分离得到的活性炭电极碎块及碎末放在细筛网上用纯水淋洗,再放入密闭容器中用纯水浸泡,并抽真空 $-0.01\sim-0.09\text{MPa}$,浸泡时间 $1\sim 3\text{h}$,随后再放入 $50\sim 90^\circ\text{C}$ 纯水中再次浸泡,浸泡时间 $0.5\sim 2\text{h}$,用细筛网将该活性炭电极碎块与碎末过滤,并放入真空干燥箱中分多阶段烘干,烘干后转入球磨机中进行粉碎,控制粒径在 $20\sim 100\mu\text{m}$,制得活性炭电极粉末,

4)将第1步骤得到的沉淀用细筛网过滤分离,并用纯水淋洗,再放入粉碎机切碎成长

0.5~20mm颗粒,将该颗粒放入容器中,倒入所述含碱金属离子的水溶液中,快速搅拌使活性炭电极与集流体分离,静置后活性炭电极颗粒漂浮于液面,下层沉淀为密度较大的集流体金属颗粒,过滤后该集流体金属颗粒可直接回收利用;用细筛网分离出液面漂浮的活性炭电极颗粒,并用纯水淋洗,再放入密闭容器中用纯水浸泡,并抽真空-0.01~-0.09Mpa,浸泡时间1~3h,随后再放入50~90℃纯水中再次浸泡,浸泡时间0.5~2h,用细筛网将活性炭电极颗粒过滤,并放入真空干燥箱中分多阶段烘干,最后将其放入球磨机中粉碎,控制粒径在20~100 μm ,制得活性炭电极粉末。

3.如权利要求2所述的回收方法,其包括以下步骤:

1)将含活性炭水系化学电源经物理破碎拆解得到的含活性炭电极放入容器中,倒入含碱金属离子的水溶液中,轻微搅拌使部分活性炭电极与集流体分离并漂浮于液面,下层沉淀为密度较大的金属集流体及部分粘接在上面的活性炭电极,用网格尺寸略小于电极尺寸的大孔筛网分离出液面上形状完好的活性炭电极,再用细筛网分离出液面漂浮的活性炭电极碎块及碎末,

2)将形状完好的活性炭电极首先采用纯水淋洗,再放入密闭容器中用纯水浸泡,并抽真空-0.09MPa,浸泡时间1.2-2.5h,取出该活性炭电极放入70~100℃纯水中再次浸泡,浸泡时间1-1.5h,取出该活性炭电极放入真空干燥箱中分多阶段烘干,自然冷却至室温后外形完好的该活性炭电极可直接使用,

3)将第1步骤分离得到的活性炭电极碎块及碎末放在细筛网上用纯水淋洗,再放入密闭容器中用纯水浸泡,并抽真空-0.07~-0.09MPa,浸泡时间1.5-2.5h,随后再放入80~90℃纯水中再次浸泡,浸泡时间0.5~2h,用细筛网将该活性炭电极碎块与碎末过滤,并放入真空干燥箱中分多阶段烘干,烘干后转入球磨机中进行粉碎,控制粒径在20~100 μm ,制得活性炭电极粉末,

4)将第1步骤得到的沉淀用细筛网过滤分离,并用纯水淋洗,再放入粉碎机切碎成长0.5~20mm颗粒,将该颗粒放入容器中,倒入所述含碱金属离子的水溶液中,快速搅拌使活性炭电极与集流体分离,静置后活性炭电极颗粒漂浮于液面,下层沉淀为密度较大的集流体金属颗粒,过滤后该集流体金属颗粒可直接回收利用;用细筛网分离出液面漂浮的活性炭电极颗粒,并用纯水淋洗,再放入密闭容器中用纯水浸泡,并抽真空-0.07~-0.09MPa,浸泡时间1.5-2.5h,随后再放入80~90℃纯水中再次浸泡,浸泡时间0.5~2h,用细筛网将活性炭电极颗粒过滤,并放入真空干燥箱中分多阶段烘干,最后将其放入球磨机中粉碎,控制粒径在20~100 μm ,制得活性炭电极粉末。

4.如权利要求1-3中任一项所述的回收方法,其特征在于所述含碱金属离子的水溶液的碱金属离子为 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 的一种或多种,其阴离子为 NO_3^- 、 OH^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 CH_3COO^- 、 SiO_3^{2-} 、 CO_3^{2-} 的一种或多种。

5.如权利要求1-3中任一项所述的回收方法,其特征在于所回收的活性炭电极主要应用于水系锂离子电池、钠离子电池、水系超级电容器。

6.如权利要求1-3中任一项所述的回收方法,其特征在于所述细筛网为合成纤维筛网或不锈钢筛网,目数为60~2000目。

7.如权利要求6所述的回收方法,其特征在于所述细筛网为合成纤维筛网或不锈钢筛网,目数为100~1000目。

8. 如权利要求1-3中任一项所述的回收方法,其特征在于所述大孔筛网为合成纤维筛网或不锈钢筛网,尺寸为50mm~70mm×50mm~70mm。

9. 如权利要求1-3中任一项所述的回收方法,其特征在于所述分多阶段烘干方法为:将形状完整的或碎状活性炭电极放入真空干燥箱,抽真空-0.01~-0.05MPa,同时加热至40~50℃,保持时间为0.5~3h;再继续提高真空度至-0.06~-0.09MPa,同时加热升高温度至70~90℃,保持时间为0.1~3h;最后提高真空度至-0.08~-0.10MPa,加热至100~300℃,保持时间为0.1~48h,处理结束后自然冷却至室温。

10. 如权利要求9所述的回收方法,其特征在于所述分多阶段烘干方法中所述最后提高真空度至-0.1MPa。

一种含活性炭水系化学电源电极的回收方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种含活性炭水系化学电源电极的回收方法,属于化学电源技术领域。

背景技术

[0002] 活性炭具有原料来源丰富、电化学稳定性高、技术成熟等特点,在水系锂离子电池、钠离子电池、超级电容器等化学电源产品中已得到广泛应用。采用活性炭电极制作的水系离子电池及电容器具有使用寿命长、无环境污染、安全性高等优点,在长寿命储能领域具有重要应用前景。但目前由于制造工艺原因成本较高,应用于该领域的高比表面积活性炭价格较高,也限制了活性炭在化学电源中的应用。

[0003] 废旧电池处理时人们往往只注重回收其中的镍、钴、铁等金属材料,很少研究活性炭电极的回收及再利用。应用在电化学电源中的活性炭电极具有超长的使用寿命,循环寿命达10万次以上,而将其做成电池后,由于电解液干涸、正负极寿命不匹配、集流体腐蚀等原因化学电源失效后,活性炭电极实际使用寿命远未达到理论值,造成较严重的浪费。采用合适的方法回收化学电源中的活性炭,提高资源利用效率,降低活性炭电极的使用成本已经很有必要。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种具有较高回收效率,较低回收成本的活性炭电极综合回收方法,其主要采取以下工艺得以实现。

[0005] 本发明提供了一种含活性炭水系化学电源电极的回收方法,其包括以下步骤:

[0006] 首先将化学电源经物理破碎拆解得到的含活性炭电极放入容器中,倒入含碱金属离子的水溶液中,轻微搅拌使部分活性炭电极与集流体分离并漂浮于液面,下层沉淀为密度较大的金属集流体及部分粘接在上面的活性炭电极。用网格尺寸略小于电极尺寸的大孔筛网分离出液面上形状完好的活性炭电极,再用细筛网分离出液面漂浮的活性炭电极碎块及碎末。

[0007] 然后将形状完好的活性炭电极首先采用纯水淋洗,再放入密闭容器中用纯水浸泡,并抽真空 $-0.01\sim-0.1\text{MPa}$,浸泡时间 $0.1\sim 48\text{h}$ 。取出活性炭电极放入 $50\sim 100^\circ\text{C}$ 纯水中再次浸泡,浸泡时间 $0.1\sim 24\text{h}$,取出活性炭电极放入真空干燥箱中分多阶段烘干,自然冷却至室温后外形完好的活性炭电极可直接使用。

[0008] 将上述分离得到的活性炭电极碎块及粉末放在细筛网上用纯水淋洗,再放入密闭容器中用纯水浸泡,并抽真空 $-0.01\sim-0.1\text{MPa}$,浸泡时间 $0.1\sim 48\text{h}$ 。随后再放入 $50\sim 100^\circ\text{C}$ 纯水中再次浸泡,浸泡时间 $0.1\sim 24\text{h}$ 。用细筛网将活性炭电极碎块与碎末过滤,并放入真空干燥箱中分多阶段烘干,烘干后转入球磨机中进行粉碎,控制粒径在 $1\sim 100\mu\text{m}$ 。

[0009] 将上述得到的沉淀用细筛网过滤分离,并用纯水淋洗,再放入粉碎机切碎成长 $0.5\sim 20\text{mm}$ 颗粒(长径)。将颗粒放入容器中,倒入含碱金属离子的水溶液中,快速机械搅拌使活

性炭电极与集流体分离,静置后活性炭电极颗粒漂浮于液面,下层沉淀为密度较大的集流体金属颗粒,过滤后可该集流体金属颗粒被直接回收利用。用细筛网分离出液面漂浮的活性炭电极颗粒,并用纯水淋洗,再放入密闭容器中用纯水浸泡,并抽真空 $-0.01\sim-0.1\text{MPa}$,浸泡时间 $0.1\sim 48\text{h}$ 。随后再放入 $50\sim 100^\circ\text{C}$ 纯水中再次浸泡,浸泡时间 $0.1\sim 24\text{h}$ 。用细筛网将活性炭电极颗粒过滤,并放入真空干燥箱中分多阶段烘干,最后将其放入球磨机中粉碎,控制粒径在 $1\sim 100\mu\text{m}$ 。

[0010] 前述所采用的细筛网为合成纤维筛网或不锈钢筛网,目数为 $60\sim 2000$ 目。大孔筛网可以为合成纤维筛网或不锈钢筛网,尺寸为 $50\text{mm}\sim 70\text{mm}\times 50\text{mm}\sim 70\text{mm}$ 。

[0011] 含碱金属离子的水溶液中碱金属离子为 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 的一种或多种,其阴离子为 NO_3^- 、 OH^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 CH_3COO^- 、 SiO_3^{2-} 、 CO_3^{2-} 的一种或多种。碱金属离子的选择可与化学电源电解质一致,如水系钠离子电池可采用 Na_2SO_4 、 Na_2CO_3 、 NaOH 等,也可添加少量 LiOH 、 Li_2SO_4 、 LiNO_3 等。通过碱金属离子水溶液的加入使密度较小的多孔活性炭电极上浮于液面而得以分离,金属集流体因密度大沉淀在溶液底部;同时溶液中的碱金属离子也可将长期使用后活性炭表面吸附的杂质离子进行置换,提高活性炭充放电性能。

[0012] 本发明采用多阶段烘干方法,具体为先将形状完整或碎状活性炭电极放入真空干燥箱,抽真空 $-0.01\sim-0.05\text{MPa}$,同时加热至 $40\sim 50^\circ\text{C}$,保持时间为 $0.5\sim 3\text{h}$ 。通过首次中等温度较低真空度下处理,可以较快速的烘干大部分水分,同时避免了直接高真空度下的暴沸现象,防止活性炭电极及颗粒的变形。随后再继续提高真空度至 $-0.06\sim-0.09\text{MPa}$,同时加热升高温度至 $70\sim 90^\circ\text{C}$,保持时间为 $0.1\sim 3\text{h}$;最后提高真空度至 -0.1MPa ,加热至 $100\sim 300^\circ\text{C}$,保持时间为 $0.1\sim 48\text{h}$,处理结束后自然冷却至室温。经过多阶段及最后较高温度处理后可以除去吸附在活性炭表面的水分及长期使用和回收过程吸附的有机物,提高活性炭电极的容量,并接近非回收活性炭性能。

[0013] 本发明主要应用于水系锂离子电池、钠离子电池、水系超级电容器等电化学电源,该类型化学电源负极或正负极均采用活性炭储能,作为主要活性物质其使用量很大,因而回收的价值也更高。本发明无需将活性炭中的导电剂、粘结剂再次分离而直接使用,简化了回收工艺路线,同时实现了活性炭电极其它组分的回收,提高了资源回收整体效率。

[0014] 采用本发明回收方法工艺简便,成本低廉,适宜进行规模化工业生产回收。通过本回收方法获得了较高的水系化学电源用活性炭电极资源使用效率,较大幅度降低了储能电池的实际使用成本,便于实现采用活性炭储能的水系化学电源在光伏、风电等大规模储能领域的应用。

具体实施方式

[0015] 实施例一

[0016] 首先将 10Ah 水系钠离子电池采用物理方法破碎拆解,将得到的含活性炭电极放入塑料容器中,倒入含质量百分比 $15\%\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $1\%\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $2\%\text{NaOH}$ 、 $0.5\%\text{LiNO}_3$ 的碱金属离子的水溶液中,轻微搅拌使部分活性炭电极与集流体分离漂浮于液面。用网格尺寸 $50\text{mm}\times 50\text{mm}$ 的大孔筛网分离出液面上形状完好的活性炭电极,再用 100 目不锈钢筛网分离出液面漂浮的活性炭电极碎块及碎末,将下层沉淀用 100 目不锈钢筛网过滤待用。

[0017] 将形状完好的活性炭电极首先采用纯水淋洗,再放入密闭容器中用纯水浸泡,并

抽真空 -0.09MPa ,浸泡时间2h。取出活性炭电极放入 80°C 纯水中再次浸泡,浸泡时间1h,取出活性炭电极放入真空干燥箱中分多阶段烘干,自然冷却至室温后制得回收的活性炭电极。这里的真空指相对真空度,指被测对象的压强与大气压的差值。

[0018] 将活性炭电极碎块及粉末放在100目不锈钢筛网上用纯水淋洗,再放入密闭容器中用纯水浸泡,并抽真空 -0.09MPa ,浸泡时间2h。随后再放入 80°C 纯水中再次浸泡,浸泡时间1h。用100目筛网将活性炭电极碎块与碎末过滤,并放入真空干燥箱中分多阶段烘干,烘干后转入球磨机中进行粉碎,控制粒径为 $100\mu\text{m}$,得到活性炭电极粉末。

[0019] 将下层沉淀用100目不锈钢筛网过滤分离,并用纯水淋洗,再放入粉碎机切碎成长 20mm 颗粒。将颗粒放入容器中,倒入上述含碱金属离子的水溶液(含质量百分比 $15\%\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $1\%\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $2\%\text{NaOH}$ 、 $0.5\%\text{LiNO}_3$)中,快速搅拌使活性炭电极与集流体分离,静置后活性炭漂浮于液面,下层沉淀为密度较大的集流体铁、镍等金属颗粒,过滤后可直接回收利用。用100目不锈钢筛网分离出液面漂浮的活性炭电极颗粒,与前面步骤活性炭电极碎块及粉末处理方法相同,并可合并处理,最后经球磨机中粉碎,控制粒径 $100\mu\text{m}$,得到活性炭电极粉末。

[0020] 本实施例采用的多阶段烘干方法为先将形状完整的或碎状活性炭电极放入真空干燥箱,以较低的抽气速度使真空度缓慢达到 -0.05MPa ,同时加热至 50°C ,保持时间为 0.5h 。随后再继续提高真空度至 0.09MPa ,同时加热升高温度至 90°C ,保持时间为 3h ;最后提高真空度至 -0.1MPa ,加热至 300°C ,保持时间为 18h ,处理结束后自然冷却至室温。

[0021] 将回收处理外形完整的活性炭电极片按正常生产工艺组装成 10Ah 水系锂离子电池,放在蓄电池充放电测试系统进行检测,产品以 1C 放电,放电容量为 10.2Ah ,达到设计容量要求。

[0022] 实施例二

[0023] 将 50000F (法拉)水系超级电容器采用物理方法破碎拆解,将得到的含活性炭电极放入塑料容器中,倒入含质量百分比 $10\%\text{K}_2\text{SO}_4$ 、 $1\%\text{K}_2\text{SiO}_3$ 、 $10\%\text{KOH}$ 、 $15\%\text{KNO}_3$ 的碱金属离子的水溶液中,轻微搅拌使部分活性炭电极与集流体分离漂浮于液面。用网格尺寸 $60\text{mm}\times 60\text{mm}$ 的大孔筛网分离出液面上形状完好的活性炭电极,再用1000目不锈钢筛网分离出液面漂浮的活性炭电极碎块及碎末,将下层沉淀用1000不锈钢目筛网过滤待用。

[0024] 将形状完好的活性炭电极首先采用常温纯水淋洗,再放入密闭容器中用常温纯水浸泡,并抽真空 -0.09MPa ,浸泡时间 2.5h 。取出活性炭电极放入 70°C 纯水中再次浸泡,浸泡时间 1.5h ,取出活性炭电极放入真空干燥箱中分多阶段烘干,自然冷却至室温后制得回收的活性炭电极。

[0025] 将活性炭电极碎块及粉末放在1000目不锈钢筛网上用纯水淋洗,再放入密闭容器中用常温纯水浸泡,并抽真空 -0.07MPa ,浸泡时间 2.5h 。随后再放入 90°C 纯水中再次浸泡,浸泡时间 2h 。用1000目不锈钢筛网将活性炭电极碎块与碎末过滤,并放入真空干燥箱中分多阶段烘干,烘干后转入球磨机中进行粉碎,控制粒径为 $20\mu\text{m}$,得到活性炭电极粉末。

[0026] 将下层沉淀用1000目不锈钢筛网过滤分离,并用纯水淋洗,再放入粉碎机切碎成长 0.5mm 颗粒。将颗粒放入容器中,倒入含碱金属离子的水溶液(含质量百分比 $10\%\text{K}_2\text{SO}_4$ 、 $1\%\text{K}_2\text{SiO}_3$ 、 $10\%\text{KOH}$ 、 $15\%\text{KNO}_3$)中,快速搅拌使活性炭电极与集流体分离,静置后活性炭漂浮于液面,下层沉淀为密度较大的镍集流体金属颗粒,过滤后可直接回收利用。

[0027] 用1000目不锈钢筛网分离出液面漂浮的活性炭电极颗粒,与前面步骤活性炭电极碎块及粉末处理方法相同,并可合并处理,最后经球磨机中粉碎,控制粒径 $20\mu\text{m}$,得到活性炭电极粉末。

[0028] 本实施例采用的多阶段烘干步骤为先将形状完整或碎状活性炭电极放入真空干燥箱,以较低的抽气速度使真空度缓慢达到 -0.03MPa ,同时加热至 45°C ,保持时间为 0.5h 。随后再继续提高真空度至 -0.06MPa ,同时加热升高温度至 70°C ,保持时间为 2h ;最后提高真空度至 -0.1MPa ,加热至 200°C ,保持时间为 6h ,处理结束后自然冷却至室温。

[0029] 将回收处理得到 $20\mu\text{m}$ 活性炭电极粉末按正常操作步骤进行生产制作 50000F 水系超级电容器,只在混料配方上减少一半粘结剂用量,制作得到的超级电容器放在蓄电池充放电测试系统进行检测。产品以 50A 充放电,测得平均容量为 50600F ,达到设计容量要求。

[0030] 实施例三

[0031] 将 30Ah 水系锂离子电池采用物理方法破碎拆解,将得到的含活性炭电极放入塑料容器中,倒入含质量百分比 $2\%\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $1\%\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 、 $12\%\text{KCl}$ 、 $15\%\text{LiNO}_3$ 的碱金属离子的水溶液中,轻微搅拌使部分活性炭电极与集流体分离漂浮于液面。用网格尺寸 $65\text{mm}\times 65\text{mm}$ 的大孔筛网分离出液面上形状完好的活性炭电极,再用200目合成纤维筛网分离出液面漂浮的活性炭电极碎块及碎末,将下层沉淀用200目合成纤维筛网过滤待用。

[0032] 将形状完好的活性炭电极首先采用纯水淋洗,再放入密闭容器中用纯水浸泡,并抽真空 -0.09MPa ,浸泡时间 1.2h 。取出活性炭电极放入 85°C 纯水中再次浸泡,浸泡时间 1.5h ,取出活性炭电极放入真空干燥箱中分多阶段烘干,自然冷却至室温后制得回收的活性炭电极。

[0033] 将活性炭电极碎块及粉末放在200目合成纤维筛网上用纯水淋洗,再放入密闭容器中用纯水浸泡,并抽真空 -0.07MPa ,浸泡时间 1.5h 。随后再放入 90°C 纯水中再次浸泡,浸泡时间 0.5h 。用200目合成纤维筛网将活性炭电极碎块与碎末过滤,并放入真空干燥箱中分多阶段烘干,烘干后转入球磨机中进行粉碎,控制粒径为 $80\mu\text{m}$,得到活性炭电极粉末。

[0034] 将下层沉淀用200目合成纤维筛网过滤分离,并用纯水淋洗,再放入粉碎机切碎成长 1.5mm 颗粒。将颗粒放入容器中,倒入含碱金属离子的水溶液(含质量百分比 $2\%\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $1\%\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 、 $12\%\text{KCl}$ 、 $15\%\text{LiNO}_3$)中,快速搅拌使活性炭电极与集流体分离,静置后活性炭漂浮于液面,下层沉淀为密度较大的集流体铁、镍等金属颗粒,过滤后可直接回收利用。用200目合成纤维筛网分离出液面漂浮的活性炭电极颗粒,与前面步骤活性炭电极碎块及粉末处理方法相同,并可合并处理,最后经球磨机中粉碎,控制粒径 $80\mu\text{m}$,得到活性炭电极粉末。

[0035] 本实施例采用的多阶段烘干方法为先将形状完整或碎状活性炭电极放入真空干燥箱,以较低的抽气速度使真空度缓慢达到 -0.05MPa ,同时加热至 40°C ,保持时间为 0.6h 。随后再继续提高真空度至 -0.07MPa ,同时加热升高温度至 75°C ,保持时间为 0.1h ;最后提高真空度至 -0.1MPa ,加热至 150°C ,保持时间为 48h ,处理结束后自然冷却至室温。

[0036] 将回收处理得到 $80\mu\text{m}$ 活性炭电极粉末按正常操作步骤进行生产制作 30Ah 水系锂离子电池,在混料工艺配方上减少一半粘结剂用量,制作得到的水系锂离子电池放在蓄电池充放电测试系统进行检测。产品以 30A 充放电,测得平均容量为 29.8Ah ,基本达到设计容量要求。

[0037] 实施例四

[0038] 首先将10Ah水系钠离子电池采用物理方法破碎拆解,将得到的含活性炭电极放入塑料容器中,倒入含质量百分比15%Na₂SO₄、1%Na₂CO₃、2%NaOH、0.5%LiNO₃的碱金属离子的水溶液中,轻微搅拌使部分活性炭电极与集流体分离漂浮于液面。用网格尺寸50mm×50mm的大孔筛网分离出液面上形状完好的活性炭电极,再用100目不锈钢筛网分离出液面漂浮的活性炭电极碎块及碎末,将下层沉淀用100目不锈钢筛网过滤待用。

[0039] 将形状完好的活性炭电极首先采用纯水淋洗,再放入密闭容器中用纯水浸泡,并抽真空-0.01MPa,浸泡时间0.1h。取出活性炭电极放入50℃纯水中再次浸泡,浸泡时间0.1h,取出活性炭电极放入真空干燥箱中分多阶段烘干,自然冷却至室温后外形完好的活性炭电极可直接使用。

[0040] 将活性炭电极碎块及粉末放在100目不锈钢细筛网上用纯水淋洗,再放入密闭容器中用纯水浸泡,并抽真空-0.01MPa,浸泡时间0.1h。随后再放入50℃纯水中再次浸泡,浸泡时间0.1h。用100目筛网将活性炭电极碎块与碎末过滤,并放入真空干燥箱中分多阶段烘干,烘干后转入球磨机中进行粉碎,控制粒径为1μm,得到活性炭电极粉末。

[0041] 将下层沉淀用100目不锈钢筛网过滤分离,并用纯水淋洗,再放入粉碎机切碎成长0.5mm颗粒。将颗粒放入容器中,倒入含碱金属离子的水溶液(含质量百分比15%Na₂SO₄、1%Na₂CO₃、2%NaOH、0.5%LiNO₃)中,快速搅拌使活性炭电极与集流体分离,静置后活性炭漂浮于液面,下层沉淀为密度较大的集流体铁、镍等金属颗粒,过滤后该金属颗粒可直接回收利用。用100目不锈钢筛网分离出液面漂浮的活性炭电极颗粒,与前面步骤活性炭电极碎块及粉末处理方法相同,并可合并处理,最后经球磨机中粉碎,控制粒径1μm,得到活性炭电极粉末。

[0042] 本实施例采用的多阶段烘干方法为先将形状完整的或碎状活性炭电极放入真空干燥箱,以较低的抽气速度使真空度缓慢达到-0.01MPa,同时加热至40℃,保持时间为0.5h。随后再继续提高真空度至-0.06MPa,同时加热升高温度至70℃,保持时间为0.1h;最后提高真空度至-0.1MPa,加热至100℃,保持时间为0.1h,处理结束后自然冷却至室温。

[0043] 将回收处理外形完整的活性炭电极片按正常生产工艺组装成10Ah水系锂离子电池,放在蓄电池充放电测试系统进行检测,产品以1C放电,放电容量为10.6Ah,达到设计容量要求。

[0044] 实施例五

[0045] 首先将20Ah水系钠离子电池采用物理方法破碎拆解,将得到的含活性炭电极放入塑料容器中,倒入含质量百分比15%Na₂SO₄、1%Na₂CO₃、2%NaOH、0.5%LiNO₃的碱金属离子的水溶液中,轻微搅拌使部分活性炭电极与集流体分离漂浮于液面。用网格尺寸50mm×50mm的大孔筛网分离出液面上形状完好的活性炭电极,再用100目不锈钢筛网分离出液面漂浮的活性炭电极碎块及碎末,将下层沉淀用100目不锈钢筛网过滤待用。

[0046] 将形状完好的活性炭电极首先采用纯水淋洗,再放入密闭容器中用纯水浸泡,并抽真空-0.1MPa,浸泡时间48h。取出活性炭电极放入95℃纯水中再次浸泡,浸泡时间24h,取出活性炭电极放入真空干燥箱中分多阶段烘干,自然冷却至室温后制得回收的活性炭电极。

[0047] 将活性炭电极碎块及粉末放在100目不锈钢筛网上用纯水淋洗,再放入密闭容器

中用纯水浸泡,并抽真空 -0.1MPa ,浸泡时间48h。随后再放入 95°C 纯水中再次浸泡,浸泡时间24h。用100目筛网将活性炭电极碎块与碎末过滤,并放入真空干燥箱中分多阶段烘干,烘干后转入球磨机中进行粉碎,控制粒径为 $100\mu\text{m}$,得到活性炭电极粉末。

[0048] 将下层沉淀用100目不锈钢筛网过滤分离,并用纯水淋洗,再放入粉碎机切碎成长20mm颗粒。将颗粒放入容器中,倒入上述含碱金属离子的水溶液(含质量百分比15% Na_2SO_4 、1% Na_2CO_3 、2% NaOH 、0.5% LiNO_3)中,快速搅拌使活性炭电极与集流体分离,静置后活性炭漂浮于液面,下层沉淀为密度较大的集流体铁、镍等金属颗粒,过滤后该金属颗粒可直接回收利用。用100目不锈钢筛网分离出液面漂浮的活性炭电极颗粒,与前面步骤活性炭电极碎块及粉末处理方法相同,并可合并处理,最后经球磨机中粉碎,控制粒径 $100\mu\text{m}$,得到活性炭电极粉末。

[0049] 本实施例采用的多阶段烘干方法为先将形状完整的或碎状活性炭电极放入真空干燥箱,以较低的抽气速度使真空度缓慢达到 -0.05MPa ,同时加热至 50°C ,保持时间为3h。随后再继续提高真空度至 -0.09MPa ,同时加热升高温度至 90°C ,保持时间为3h;最后提高真空度至 -0.1MPa ,加热至 300°C ,保持时间为48h,处理结束后自然冷却至室温。

[0050] 将回收处理外形完整的活性炭电极片按正常生产工艺组装成20Ah水系锂离子电池,放在蓄电池充放电测试系统进行检测,产品以1C放电,放电容量为20.9Ah,达到设计容量要求。

[0051] 本发明未涉及部分可以与现有技术相同或可采用现有技术加以实现。本发明不局限于上述的具体实施方式,对本发明的一些修改和变更也应当落入本发明的权利保护要求范围。