

T/CASME

团 体 标 准

T/CASME XXXX—2024

废旧锂离子电池中石墨回收技术规范

Technical specification for graphite recovery from waste lithium-ion
batteries

(征求意见稿)

2024 - XX - XX 发布

2024 - XX - XX 实施

中国中小商业企业协会 发 布

目 次

前 言 II

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 基本原则 1

5 一般要求 2

6 制造工艺流程 2

7 技术要求 4

8 试验方法 5

9 回收利用评价 6

10 环境保护和安全性能 6

前 言

本文件依据GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件的某些内容可能涉及专利，本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由东莞市三墨材料有限公司提出。

本文件由中国中小商业企业协会归口。

本文件起草单位：东莞三墨、湖南省三墨新材料有限公司、东莞菲讯。

本文件主要起草人：奉平、夏振宇、黄湘平、何伟、黄亮、李元。

废旧锂离子电池中石墨回收技术规范

1 范围

本文件规定了废旧锂离子电池中石墨回收技术规范的术语和定义、基本原则、一般要求、制造工艺流程、技术要求、试验方法、回收利用评价、环境保护和安全性能。

本文件适用于对废旧锂离子电池中石墨类负极材料及生产过程中报废的含大量石墨负极的废极片、废浆料等回收技术的规范。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

- GB 12348—2008 工业企业厂界环境噪声排放标准
- GB 13271—2014 锅炉大气污染物排放标准
- GB 16297—1996 大气污染物综合排放标准
- GB 18597 危险废物贮存污染控制标准
- GB 18599 一般工业固体废物贮存和填埋污染控制标准
- GB/T 19587 气体吸附BET法测定固态物质比表面积
- GB/T 24533—2019 锂离子电池石墨类负极材料
- GB/T 26125 电子电气产品 六种限用物质（铅、汞、镉、六价铬、多溴联苯和多溴二苯醚）的测定
- GB/T 3521 石墨化学分析方法
- GB/T 34695 废弃电池化学品处理处置术语
- GB 5085.7 危险废物鉴别标准 通则
- GB 50057 建筑物防雷设计规范
- GB 50058 爆炸危险环境电力装置设计规范
- GB 8978—1996 污水综合排放标准
- GB 9078 工业炉窑大气污染物排放标准
- HJ 2025 危险废物收集、贮存、运输技术规范
- HJ 810-2016 水质 挥发性有机物的测定 顶空/气相色谱-质谱法

3 术语和定义

GB/T 34695界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

再生石墨材料 recycled graphite material

以废旧锂离子电池中石墨类负极材料及生产过程中报废的含大量石墨负极的废极片、废浆料等为原料进行提纯分离后得到的纯度较高的石墨材料。

4 基本原则

4.1 安全性原则

废旧锂离子电池中石墨回收利用过程中应确保人和物的安全。

4.2 绿色低碳原则

废旧锂离子电池中石墨回收利用过程应防止或减少对环境的二次污染和生态破坏，控制与降低温室气体的排放。

4.3 再利用原则

应优先对废旧锂离子电池中石墨回收利用过程产生的物质进行再利用，无法再利用的物质应进行无害化处理。

5 一般要求

5.1 检验检测

5.1.1 应配有粒度仪、振实密度仪、比表面积、场发射电镜、ICP 微量元素、拉曼、扣电测试柜等设备，并开展检测。

5.1.2 应对关键工序进行过程检验。

5.2 人员要求

5.2.1 生产设备和检验设备等重要设备，应配备专业的操作人员。

5.2.2 企业应设有专职环保管理人员和完善的安全环保制度，建立环境保护监测制度。

5.2.3 应建立完善人员管理制度，定期对人员进行基础知识、专业技能、服务意识、安全意识、危害识别等相关知识技能进行培训。

6 制造工艺流程

6.1 回收方法

废旧锂离子电池进行预处理后得到含有石墨的负极材料，对含有石墨的负极材料使用绿色剥离技术、高性能原位分离提纯技术，经过异物控制、包覆或碳化、改性、粉碎整形、过筛包装等生产工序得到再生石墨材料。

6.2 石墨负极材料回收工艺流程

6.2.1 工艺流程

对含有石墨的负极材料中石墨回收工艺流程如图 1。

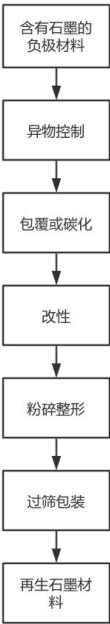


图 1 石墨负极材料回收工艺流程图

6.2.2 关键工序控制

6.2.2.1 异物控制

对石墨负极材料使用绿色剥离技术、高性能原位分离提纯技术，将石墨负极材料表面的粘结剂等高分子分离出去，再使用酸去除其中的铜、铁、铝等金属杂质，得到较为纯净的石墨材料。

6.2.2.2 干燥

将含有水分的石墨材料利用闪蒸干燥机进行干燥。

6.2.2.3 包覆或碳化

将干燥后的石墨材料和沥青置于高混机中充分混合，然后按一定比例加入粘结剂使得沥青均匀粘附在石墨材料表层，再通过梯度升温保温工艺，在石墨材料表面形成一层致密完整的包覆层。

6.2.2.4 粗破碎

将干燥后的块状石墨材料投入破碎机中破碎，用振动筛进行筛分，得到粒径较小的石墨粉料。石墨粉料的粒径D50应控制在50 μm以内。

6.2.2.5 细破碎

将石墨粉料进行细粉碎、筛分，得到的石墨粉料的粒径D50 应控制在20 μm 以内。

6.2.2.6 粉碎整形

将部分不规则的石墨晶体打磨修复，在微量改变石墨粒度等条件下得到粒度范围更窄，比表面积更小的石墨材料。

6.2.2.7 石墨化改性

将成型后的石墨块状材料或颗粒状物料采用高温石墨化炉进行石墨化处理，石墨化改性的温度宜控制在 2500℃~3000℃，最终形成石墨晶体。

6.2.2.8 过筛除磁

将指定物料进行混批后，在一定条件下经过指定孔径的标准筛进行筛分，同时进行多次除磁，保证石墨产品在目标粒径范围内，磁性物质含量在 10 ppm 以内，得到再生石墨材料。

6.2.2.9 包装

再生石墨材料的标志、包装等由供需双方协商。

7 技术要求

7.1 外观

颜色灰黑或钢灰，无结块，无杂物，有金属光泽的粉末。

7.2 理化性能

再生石墨材料的理化性能应符合表 1 的规定，若有特殊要求由供需双方协商确定。

表 1 理化性能

检验项目	技术要求
固定碳/%	≥99
粒度分布/μm	D10: 6.0±2.0;
	D50: 13.0±3.0;
	D90<30.0;
振实密度/（g/ml）	1.05±0.15
比表面积/（m²/g）	<4.0
水份/%	<0.02
粉末压实密度/（g/cm³）	≥1.60

7.3 电化学性能

再生石墨材料的电化学性能应符合表 2 的规定，若有特殊要求由供需双方协商确定。

表 2 电化学性能

检验项目	技术要求
首次放电效率/%	>92
放电容量/（mAh/g）	>345

7.4 微量金属元素

再生石墨材料的微量金属元素应符合表 3 的规定，若有特殊要求由供需双方协商确定。

表 3 微量金属元素

检验项目	技术要求
铁/ppm	≤30
铬/ppm	≤10
铜/ppm	≤10
镍/ppm	≤10
铝/ppm	≤10
钼/ppm	≤10

7.5 磁性物质

再生石墨材料磁性物质含量应≤10 ppm以内。

7.6 阴离子

再生石墨材料的阴离子应符合表 5 的规定，若有特殊要求由供需双方协商确定。

表 4 阴离子

检验项目	技术要求
F /ppm	≤30
Cl ⁻ /ppm	≤30
Br ⁻ /ppm	≤10
NO ₃ ²⁻ /ppm	≤10
SO ₄ ²⁻ /ppm	≤50

8 试验方法

8.1 外观

自然光条件下目视观察。

8.2 理化性能

8.2.1 固定碳

按GB/T 3521的规定进行。

8.2.2 粒度分布

应采用激光粒度分析仪检测。

8.2.3 振实密度

按GB/T 24533—2019中的附录M的规定进行。

8.2.4 比表面积

按GB/T 19587的规定进行。

8.2.5 水份

按GB/T 3521的规定进行。

8.2.6 粉末压实密度

按GB/T 24533—2019中的附录L的规定进行。

8.3 电化学性能

8.3.1 首次放电效率

按GB/T 24533—2019中的附录G的规定进行。

8.3.2 放电容量

按GB/T 24533—2019中的附录G的规定进行。

8.4 微量金属元素

按GB/T 24533—2019中的附录H的规定进行。

8.5 磁性物质

按GB/T 24533—2019中的附录K的规定进行。

8.6 阴离子

按GB/T 24533—2019中的附录I的规定进行。

9 回收利用评价

9.1 回收率

锂离子电池石墨类负极材料的回收率以 R_c 计，按公式(1)计算：

$$R_c = \frac{M_c}{M_t} \times 100\% \dots\dots\dots (1)$$

式中：

M_c ——废旧锂离子电池回收的石墨类负极材料重量，单位为吨(t)；

M_t ——投入锂离子电池中对应石墨类负极材料重量，单位为吨(t)。

9.2 再生利用率

锂离子电池石墨类负极材料的再生利用率以 R_u 计，按公式(2)计算：

$$R_u = \frac{M_u}{M_c} \times 100\% \dots\dots\dots (2)$$

式中：

M_u ——按照一定生产工序得到的再生石墨负极材料重量，单位为吨(t)；

M_c ——废旧锂离子电池回收的石墨类负极材料重量，单位为吨(t)。

10 环境保护和安全性能

- 10.1 企业在回收利用过程中产生的废水经处理后，离子排放浓度应符合 GB 8978—1996 的三级标准的要求。
 - 10.2 回收利用过程中产生的固体废弃物应按 GB 5085.7 的规定进行鉴别，并符合下列要求：
 - a) 属于危险废物，应按 GB 18597 和 HJ 2025 的要求进行收集、贮存、运输，并交由有危险废弃物处理资质的单位进行处理；
 - b) 属于一般固体废弃物，应按 GB 18599 的要求。
 - 10.3 回收利用过程中产生的废气和粉尘经处理后，应符合 GB 9078、GB 16297—1996 表 2 中二级标准的要求以及 GB 13271—2014 中的表 2 中燃气锅排放标准。
 - 10.4 回收处理企业厂界噪声应符合 GB 12348—2008 中 3 类标准的要求。
 - 10.5 回收处理作业区应在配备通风管道、排气、吸尘和贮存装置的厂房内进行。
 - 10.6 处理设备和容器应具有安全防护措施，对于大型压力容器等设备做好定期检查。
 - 10.7 电气设计按 GB 50058 的规定执行，电气设备应选用隔爆型。
 - 10.8 防雷设计按 GB 50057 的规定执行。
 - 10.9 应对易燃易爆场所的工艺设备及管道设静电接地措施。
 - 10.10 应完善雨污分流，厂区废水收集系统，并配套建设 1 应急事故池（有效容积不低于 300 m³），场外四周应设置雨水沟。
-