

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710125489.5

[51] Int. Cl.

H01M 10/54 (2006.01)

H01M 6/52 (2006.01)

B09B 3/00 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 5 月 21 日

[11] 公开号 CN 101183740A

[22] 申请日 2007.12.24

[21] 申请号 200710125489.5

[71] 申请人 深圳市格林美高新技术股份有限公司

地址 518104 广东省深圳市宝安区沙井镇沙
一西部工业区 50 号

[72] 发明人 许开华

[74] 专利代理机构 深圳市永杰专利商标事务所
代理人 陈小耕

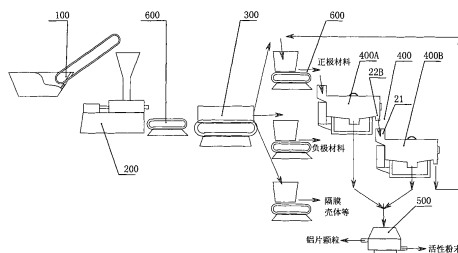
权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 2 页

[54] 发明名称

一种废弃电池的控制破碎回收方法及其系统

[57] 摘要

本发明涉及一种废弃电池的控制破碎回收方法及系统，该方法包括如下步骤：对废弃电池进行分选归类，收集得到废弃锂离子电池；利用废弃电池破壳机对锂离子电池的外壳进行破壳、收集得到锂离子电池的内容物；将收集得到的锂离子电池内容物经过物理分选，收集得到铝质正极片及附着其上的正极活性涂层；将铝质正极片及附着其上的正极活性涂层送入废弃电池的控制破碎装置进行控制破碎，收集得到铝质颗粒和正极粉末的混合物；将铝质颗粒和正极粉末的混合物进行精细过筛分选，分别得到的铝质颗粒和正极粉末。本发明工艺和系统的回收过程的环境污染大幅减少，材料分离耗能较少、回收得到的钴酸锂粉末接近原有的 90% 纯度，便于经济运行。



1、一种废弃电池的控制破碎回收方法，该回收方法包括如下步骤：A)对废弃电池进行分选归类，收集得到废弃锂离子电池；B)利用废弃电池破壳机对锂离子电池的外壳进行破壳、收集得到锂离子电池的内容物，而把金属或塑料外壳另作处理；C)将收集得到的锂离子电池内容物经过物理分选，收集得到铝质正极片及附着其上的正极活性涂层，而铜质的负极片及附着其上的负极活性涂层另作处理；D)将收集得到的铝质正极片及附着其上的正极活性涂层送入废弃电池的控制破碎装置进行控制破碎，收集得到铝质颗粒和正极粉末的混合物；E)将收集得到的铝质颗粒和正极粉末的混合物进行精细过筛分选，分别得到的铝质颗粒和正极粉末，然后分别进行商业销售、或深度提纯或处理回用。

2、如权利要求1所述的废弃电池的控制破碎回收方法，其特征在于：所述步骤A)中，所述分选归类是采用重力、磁力、形状区别、射线透视设备其中一种或一种以上的组合来对不同类型废弃电池混合物来进行的。

3、如权利要求1所述的废弃电池的控制破碎回收方法，其特征在于：在所述步骤B)中，所述废弃电池破壳机包括设在电池轴向模孔中的凸刃、推进电池在轴向模孔中运动的驱动杆。

4、如权利要求1所述的废弃电池的控制破碎回收方法，其特征在于：在所述步骤C)中，所述物理分选采用重力、磁力、风力分选设备其中一种或一种以上的组合。

5、如权利要求1所述的废弃电池的控制破碎回收方法，其特征在于：所述步骤C)中，将得到的铜质负极片及其上附着的碳质负极活性涂层，进行洗脱分离，而后，将碳质干料送炉中回收热能，铜质负极片直接进行商业销售。

6、如权利要求1所述的废弃电池的控制破碎回收方法，其特征在于：所述步骤D)中，所述控制破碎装置中，安装在高速旋转主轴上的多片转动片及

其上的多个外向刀块、相对着刀块外围的筒状框架和包裹的筛网，作高速相对转动，将从机壳前端上部进料口进入筒状框架的正极材料进行破碎，破碎得到的混合粉末从机壳中段下部的粉末出料口过筛收集。

7、如权利要求1所述的废弃电池的控制破碎回收方法，其特征在于：所述控制破碎装置包括目数为80目的筛网，所述步骤E)中，采用100目的振动分选筛，将收集得到的铝质颗粒和正极粉末的混合物进行精细过筛分选，分离得到纯度很高的铝质颗粒和正极粉末。

8、一种用于如权利要求1-7之一所述回收方法的废弃电池控制破碎回收系统，其包括利用物理性质分选的废弃电池分类设备，其特征在于：所述回收系统还包括电池破壳机、物理分选设备、废弃电池的控制破碎装置、振动分选筛；所述废弃电池分类设备、电池破壳机、物理分选设备、所述控制破碎装置和振动分选筛各自的主要进/出料口依序而直接或间接地相互衔接；所述振动分选筛采用比所述控制破碎装置更多目数的筛网。

9、如权利要求8所述废弃电池回收系统，其特征在于：所述废弃电池分类设备、电池破壳机、物理分选设备、所述控制破碎装置和振动分选筛之间设有重力、振动输送机构，以保持相互之间的工艺衔接；所述控制破碎装置包括目数为80目的筛网，所述振动分选筛采用100目数的筛网。

10、如权利要求8所述废弃电池回收系统，其特征在于：所述控制破碎装置的粗料出料口与进料口之间设有动力输送机构，或者，所述回收系统包括两级或以上的控制破碎装置，前级控制破碎装置的粗料出料口与后级控制破碎装置进料口之间设有重力或动力输送机构。

一种废弃电池的控制破碎回收方法及其系统

技术领域

本发明涉及一种环境保护和回收设备，更具体地说，本发明涉及一种含铝废弃电池的回收生产技术和设备。

背景技术

锂离子二次电池，自1990年实现商业化生产应用以来，由于具有体积小、重量轻、贮电能力大、充电速度快、使用温度范围宽、工作时间和长循环使用寿命等诸多优点，因而被广泛应用于摄像机、移动电话、笔记本电脑以及便携式测量仪器等。

锂离子二次电池，包括金属或塑料的外壳和内容的电芯，电芯包括正极、负极、隔离膜，一般，正极活性材料由约90%钴酸锂粉末、7-8%碳黑导电剂、3-4%有机粘合剂组成，正极活性材料涂附在铝片集电体上；负极活性材料由约94%的碳素粉末、5-6%有机粘合剂组成，负极活性材料涂附在铜片集电体上。锂离子电池经过一定次数的充放电后，会因为电极膨胀、容量下降而报废；在生产过程中也会有大量的材料报废。

随着技术和经济的发展，锂离子电池的使用量逐年不断增长，报废的锂离子电池也将逐年大幅度增加。以常见的手机锂离子电池为例，其中钴含量约为15%，锂含量约为0.1%，而钴是重金属元素，会对环境造成较大的危害。对废旧锂离子电池或生产废料进行回收，不仅可以消除有害物质对环境的污染，而且还可以充分利用资源，因而具有重要的环境意义和潜在的经济价值。现在，随着整个社会的环保意识逐渐加强，以及自然资源的日益紧缺，回收利用废弃锂离子二次电池中的资源物质、减少废弃电池对环境的污染已经日益引起业界的关注。

在将锂离子二次电池破壳后，其中的金属、塑料外壳和内容的隔离膜，很容易采用重力、风力、磁力等物理分离方法加以分离回收或处理；而其中的正、负极活性材料和铝片、铜片集电体中：铜片集电体的比重、机械韧性等物理性能乃至商业利用价值与其上的碳素粉末、有机粘合剂差别较大，因而相对容易分离处理；与此相比，铝片集电体的比重乃至商业利用价值与其上的正极活性材料钴酸锂粉末的差别均较小，随着资源日益紧张，正极材料具有越来越高的市场价格和利用价值，因此，对正极材料的分离回收的要求相对较高。

在此方面，有申请号为 200510018601.6 的中国专利申请文件公开了一种从废旧锂离子电池中分离回收钴的方法，其特征是：在废旧钴酸锂电池放电后进行物理拆解，得到含有钴酸锂的正极材料，将该正极材料进行煅烧或经有机溶剂浸泡后剥离正极材料上的铝片，得到含钴酸锂的黑色固体物料，将含钴酸锂的黑色固体物料置于酸性条件下用 H_2O_2 或 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 作为还原剂，加热溶解得到含有 Co^{2+} 和 Li^+ 的溶液，再以 NaOH 溶液为沉淀剂，将溶液中的 Co^{2+} 离子转化成 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 沉淀，静置后过滤。据称该方法操作简单、方便、节能，对环境不造成影响；且该方法钴的纯度和回收率都较高。

还有申请号为 200580020560.2 的中国专利申请文件公开了一种锂电池处理方法在该处理方法中，将具有设置在正极集电体上的正极活性材料的片状正极浸入草酸溶液中。由于该草酸处理可以将正极活性材料中包含的所有锂元素溶解至草酸溶液中，利用由正极活性材料与草酸之间的反应生成的氧气，可以使附着物如正极活性材料从正极集电体自分离。正极活性材料中所含的过渡金属元素通过草酸处理转化成不溶性过渡金属化合物(草酸盐、氧化物等)。据称，经过简单方法如过滤就可以容易地将溶解出的锂元素与不溶性过渡金属元素分离。

上述处理方法采用干法或湿法将钴酸锂与铝片分离，分离过程耗能较大、

或仍会对环境造成一定污染，而且无论干法、湿法耗费较大却都只能将 90%钴酸锂粉末提纯几个百分点，难以保证经济运行。

发明内容

针对现有技术的上述缺点，本发明的目的是要提供一种废弃电池的控制破碎回收方法及其设备系统，该工艺和设备系统具有如下优点：回收过程的环境污染大幅减少，材料分离耗能较少、回收得到的钴酸锂粉末接近原有的 90%纯度，便于经济运行。

为此，本发明的技术方案之一是一种废弃电池的控制破碎回收方法，该回收方法包括如下步骤：A)对废弃电池进行分选归类，收集得到废弃锂离子电池；B)利用废弃电池破壳机对锂离子电池的外壳进行破壳、收集得到锂离子电池的内容物，而把金属或塑料外壳另作处理；C)将收集得到的锂离子电池内容物经过物理分选，收集得到铝质正极片及附着其上的正极活性涂层，而铜质的负极片及附着其上的负极活性涂层另作处理；D)将收集得到的铝质正极片及附着其上的正极活性涂层送入废弃电池的控制破碎装置进行控制破碎，收集得到铝质颗粒和正极粉末的混合物；E)将收集得到的铝质颗粒和正极粉末的混合物进行精细过筛分选，分别得到的铝质颗粒和正极粉末，然后分别进行商业销售、或深度提纯或处理回用。

本发明的工艺，采用一系列物理原理为主的工艺方法，针对锂离子电池中最具商业价值和污染性质的正极活性材料，进行分离处理，其中，利用铝片集电体在机械韧性上与正极活性材料钴酸锂粉末的差别较大这一特点，采用了特色物理破碎机械：在主轴上安装有多片矩形框架式转动片、在该转动框架的过渡梁上固定多个外向刀块，刀块的外缘与所述筒状框架的内壁保持适当、固定的间距；当过渡梁及其上的多个外向刀块高速旋转时，在筛网和筒状框架内的铝片和正极活性材料就会在离心力作用下，运动到外向刀块与筒状框架内壁之

间的空隙中，由于铝片具有较大的韧性但仍易于撕裂、而正极活性粉末在铝片撕裂过程中容易分崩离析恢复成为更细的粉末，这样一来，在高速旋转的剪切力、磨擦力、冲击力、风力等的联合作用下，正极材料就被破碎成为粒度差别较大的粉末混合物，从包裹筛网的孔眼中一起落下，被一同收集为筛下物。这种筛下物虽然为混合粉末物，但是，经过实验证实，这种混合粉末物的粒度差别更适应于作进一步精细彻底的粒度分离。而且，实验证实：经过本发明装置及其系统分离得到的铝片颗粒、正极活性材料粉末，最终可以分别达到筛上铝含量为 88-90%、正极活性材料粉末的比例为 10-12%，而筛下铝含量为 0.1-1.0%，筛下正极活性材料粉末的比例为 99.0-99.9%。

试验证实：由本工艺方法分离得到钴酸锂粉末非常接近其原始的 90%纯度，可以直接作为商业销售产品卖给电池厂家，或者作很少量的加工恢复成为更纯的正极活性材料粉末再行利用或销售。铝片颗粒的纯度也较高，都可以进行商业销售，也可以进行难度较小的深度提纯。亦即：本发明的工艺分离过程耗能较少、回收过程解不采用酸碱化学品，从而能大幅减少环境污染，回收产物容易实现经济效益，便于经济运行。

本发明的工艺还包括如下具体改进：

所述步骤 A) 中，所述分选归类是采用重力、磁力、形状区别、射线透视设备其中一种或一种以上的组合来对不同类型废弃电池混合物来进行的。

在所述步骤 B) 中，所述废弃电池破壳机包括设在电池轴向模孔中的凸刃、推进电池在轴向模孔中运动的驱动杆。

在所述步骤 C) 中，所述物理分选采用重力、磁力、风力分选设备其中一种或一种以上的组合。

所述步骤 C) 中，将得到的铜质负极片及其上附着的碳质负极活性涂层，进行洗脱分离，而后，将碳质干料送炉中回收热能，铜质负极片直接进行商业销

售。

所述步骤 D 中, 所述控制破碎装置中, 安装在高速旋转主轴上的多片转动片及其上的多个外向刀块、相对着刀块外围的筒状框架和包裹的筛网, 作高速相对转动, 将从机壳前端上部进料口进入筒状框架的正极材料进行破碎, 破碎得到的混合粉末从机壳中段下部的粉末出料口过筛收集。

所述控制破碎装置包括目数为 80 目的筛网, 所述步骤 E) 中, 采用 100 目的振动分选筛, 将收集得到的铝质颗粒和正极粉末的混合物进行精细过筛分选, 分离得到纯度很高的铝质颗粒和正极粉末。

相应地, 本发明的另一相关技术解决方案是一种用于如上所述废弃电池的控制破碎回收方法的生产系统, 所述生产系统包括。

一种用于如权利要求 1-7 之一所述回收方法的废弃电池控制破碎回收系统, 其包括利用物理性质分选的废弃电池分类设备, 其特征在于: 所述回收系统还包括电池破壳机、物理分选设备、废弃电池的控制破碎装置、振动分选筛; 所述废弃电池分类设备、电池破壳机、物理分选设备、所述控制破碎装置和振动分选筛各自的主要进/出料口依序而直接或间接地相互衔接; 所述振动分选筛采用比所述控制破碎装置更多目数的筛网。

由上可见, 本发明系统基本采用物理分离方法, 但是由于分离机理和结构组成比较独到, 基本不采用酸碱化学品, 因此, 回收过程能大幅减少环境污染, 分离过程耗能较少、最终回收得到的钴酸锂粉末接近原有 90% 纯度, 因而更利于经济运行。

为了提高分离回收自动化程度和分离效率, 所述废弃电池分类设备、电池破壳机、物理分选设备、所述控制破碎装置和振动分选筛之间设有重力、振动输送机构, 以保持相互之间的工艺衔接; 所述控制破碎装置包括目数为 80 目的筛网, 所述振动分选筛采用 100 目数的筛网。

为了进一步提高分离回收自动化程度和分离效率，所述控制破碎装置的粗料出料口与进料口之间设有动力输送机构，或者，所述回收系统包括两级或以上的控制破碎装置，前级控制破碎装置的粗料出料口与后级控制破碎装置进料口之间设有重力或动力输送机构。

以下结合附图和具体实施例对本发明作进一步说明。

附图说明

图1为本发明的控制破碎装置实施例的结构示意图。

图2为本发明控制破碎回收系统实施例的结构示意图。

具体实施方式

控制破碎回收方法实施例：

为本发明废弃电池控制破碎回收方法实施例包括如下步骤：

A) 对废弃电池进行分选归类，所述分选归类是采用重力、磁力、形状区别、射线透视四种设备的组合来对不同类型废弃电池混合物来进行分选归类。收集得到废弃锂离子电池；

B) 利用废弃电池破壳机对锂离子电池的外壳进行破壳，所述废弃电池破壳机包括设在电池轴向模孔中的凸刃、推进电池在轴向模孔中运动的驱动杆。破壳后收集得到锂离子电池的内容物，而把金属或塑料外壳另作处理；

C) 将收集得到的锂离子电池内容物经过物理分选，所述物理分选采用重力、磁力、风力分选设备其中一种或一种以上的组合。物理分选收集得到铝质正极片及附着其上的正极活性涂层，而铜质的负极片及附着其上的负极活性涂层另作处理；将得到的铜质负极片及其上附着的碳质负极活性涂层，进行洗脱分离，而后，将碳质干料送炉中回收热能，铜质负极片直接进行商业销售；

D) 将收集得到的铝质正极片及附着其上的正极活性涂层送入废弃电池的控制破碎装置进行控制破碎，所述控制破碎装置中，安装在高速旋转主轴上的

多片转动片及其上的多个外向刀块、相对着刀块外围的筒状框架和包裹的筛网，作高速相对转动，将从机壳前端上部进料口进入筒状框架的正极材料进行破碎，破碎得到的混合粉末从机壳中段下部的粉末出料口过筛收集。控制破碎收集得到铝质颗粒和正极粉末的混合物；所述控制破碎装置包括目数为 80 目的筛网；

E)采用 100 目的振动分选筛，将收集得到的铝质颗粒和正极粉末的混合物进行精细过筛分选，分离得到纯度很高的铝质颗粒和正极粉末。然后分别进行商业销售、或深度提纯或处理回用。

控制破碎装置实施例：

如图 1，所示为本发明的控制破碎装置实施例的结构示意图。该破碎装置包括机座 10 和卧式安装在机座 10 上的筒状机壳 20，所述机壳 20 上开设有进料口 21、出料口 22，在机壳 20 上部还开设有检修用的、铰链连接的可密封门扇 23，在机壳 20 内部、通过轴承 33 安装有可高速旋转的主轴 30，在该主轴 30 上和安装有 3 片顺着所述主轴 30 纵向固定安装的矩形框架的转动片 40，在筒状机壳 20 内部、环绕所述转动片 40 的外围安装有圆筒状的框架 50，而在所述筒状框架 50 外周上包裹有筛网 51，在该转动框架 40 的过渡梁 41 上固定有多个外向的刀块 42，所述刀块 42 的外缘与所述筒状框架 50 的内壁保持合适的固定间距；所述进料口 21 设在机壳 20 前端上部，所述机壳 20 中段的下部开设有粉末出料口 22A。所述机壳末端的下部还开设有粗料出料口 22B。

在所述过渡梁 41 上固定安装的刀块 42 相互之间具有气流间隙。

在每一转动片 40 的过渡梁 41 上，沿其纵向、按照一定间距规律开设有一排气流孔（不予详示）。

在靠近所述进料口 21 的主轴 30 上安装有进料抽吸风扇 43。

每排所述刀块 42，按照相邻关系分成多组，每组刀块 42 相互之间直线排列，相邻两组刀块 42 相互之间错开一定距离。

所述筛网 51 的目数为 80 目；所述破碎装置包括电机 31 和变速箱 32，所述主轴 30 的转速不低于 2000 转/每秒。

控制破碎回收系统实施例：

如图 2，所示为本发明控制破碎回收系统实施例的结构示意图。其包括利用物理性质分选的废弃电池分类设备 100，其包括重力、磁力、形状区别、射线透视四种设备的组合；

而所述回收系统还包括电池破壳机 200，其包括设在电池轴向模孔中的凸刃、推进电池在轴向模孔中运动的驱动杆。破壳后收集得到锂离子电池的内容物，而把金属或塑料外壳另作处理；

物理分选设备 300，其采用重力、风力分选设备的组合。

废弃电池的控制破碎装置 400、振动分选筛 500；所述废弃电池分类设备 100、电池破壳机 200、物理分选设备 300、所述控制破碎装置 400 和振动分选筛 500 各自的主要进/出料口依序而直接或间接地相互衔接；所述振动分选筛 500 采用比所述控制破碎装置 400 更多目数的筛网。

所述回收系统包括两级或以上的控制破碎装置 400A、400B，前级控制破碎装置 400A 的粗料出料口 22B 与后级控制破碎装置 400B 进料口 21 之间设有重力或动力输送机构 600（此处未示出）。后级控制破碎装置 400B 的粗料出料口 22B 仍有少量未破碎物送回前级控制破碎装置 400A 进料口 21。

所述废弃电池分类设备 100、电池破壳机 200、物理分选设备 300、所述控制破碎装置 400 和振动分选筛 500 之间设有重力、振动输送机构 600、保持相互之间的工艺衔接；所述控制破碎装置 400 包括目数为 80 目的筛网，所述振动分选筛 500 采用 100 目数的筛网。从振动分选筛 500 分别得到筛上的铝片颗粒和筛下的钴酸锂接近原始纯度的正极活性材料粉末。其他分离物如负极材料、壳体更为容易分离，另作处理。

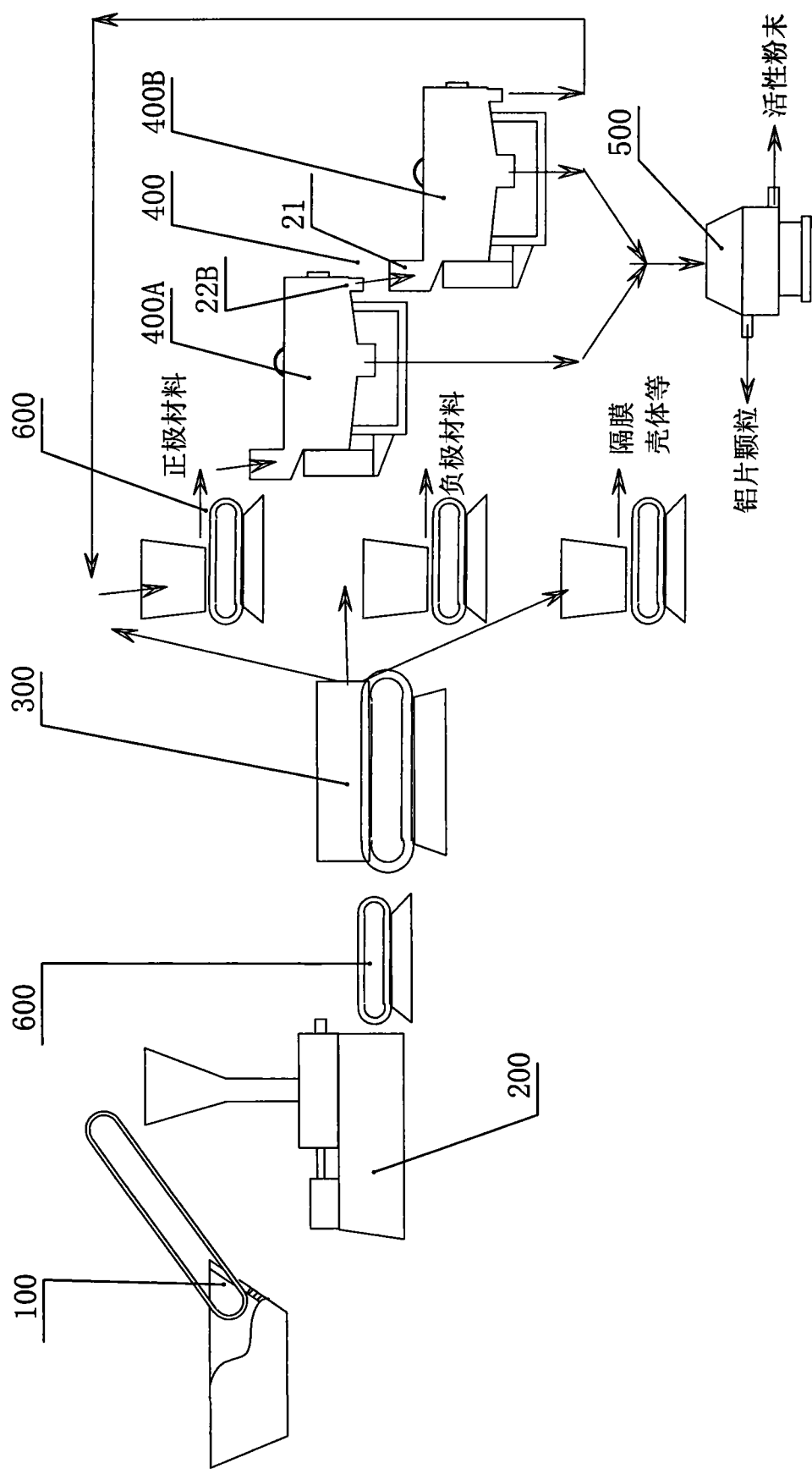


图2