

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 440038 A1

(12)

Opis zgłoszeniowy wynalazku (z daty zgłoszenia)

(21) Numer zgłoszenia: **440038**(22) Data zgłoszenia: **2021.12.30**(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.07.03 BUP 27/2023**

(51) MKP:

H01M 6/52 (2006.01)**B09B 3/00** (2022.01)**H01M 10/54** (2006.01)

(71) Zgłaszający:

**REGAIN SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Wejherowo, PL**

(72) Twórca(-y):

**JAN HUPKA, Gdańsk, PL
ŁUKASZ HUPKA, Reda, PL**

(74) Pełnomocnik:

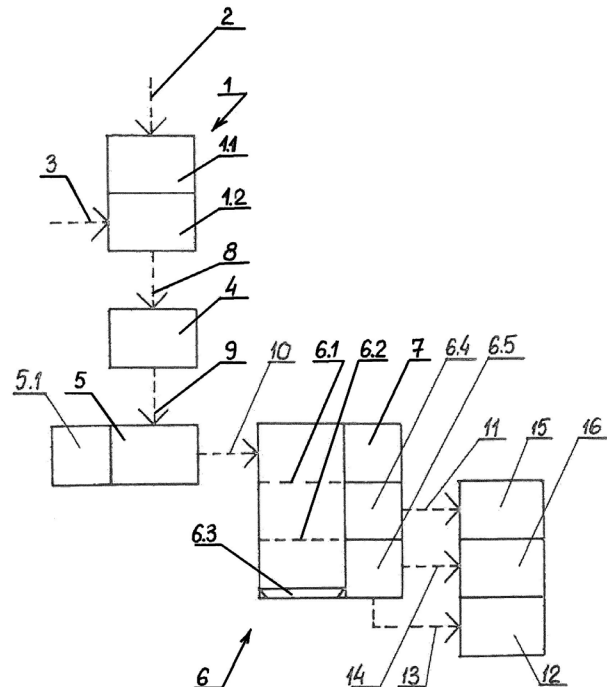
Jacek Czabajski, Gdańsk, PL

(54) Tytuł:

Instalacja do frakcjonowania baterii oraz sposób frakcjonowania baterii

(57) Skróć opisu:

Instalacja do frakcjonowania baterii zawiera zasobnik (1) baterii z pomiarem temperatury, oraz lejem (2) doprowadzenia baterii i lejem (3) doprowadzenia granul suchego lodu do tego zasobnika (1), gdzie wylot ochłodzonych baterii z zasobnika (1) znajduje się komórce roboczej urządzenia tnącego (4). Wylot rozkruszonych baterii z urządzenia tnącego (4) jest połączony z wlotem do młyna impaktowego (5). Lej wylotowy przemiału z młyna impaktowego (5) połączony jest z komorą (6) sit wibracyjnych z wyposażoną w zespół separatora pneumatycznego (7) oddzielania frakcji tworzyw sztucznych zawartych w obudowach baterii. Komora (6) sit wibracyjnych zawiera sito górne (6.1) i sito dolne (6.2), pod którym znajduje się taca (6.3) odsiewu. Zasobnik (1) baterii zawiera komorę ciepłą (1.1) wstępnego chłodzenia baterii w atmosferze gazowego CO₂, oraz komorę zimną (1.2) dozowania granul suchego lodu do oziębionych wstępnie baterii. Zasobnik (1) zawiera lej (8) dozowania mieszanki suchego lodu z bateriami do urządzenia tnącego (4), gdzie wylot lej (9) odbioru rozkruszonych baterii z suchym lodem z urządzenia tnącego (4) znajduje się w komórce młyna impaktowego (5). Sposób frakcjonowania baterii o wysokich gęstościach energii, polega na tym, że baterie sortuje się ze względu na właściwości fizykochemiczne, następnie przekazuje się kolejne wysegregowane rodzaje baterii do zasobnika (1) baterii, gdzie w komórce ciepłej (1.1) zasobnika prowadzi się chłodzenie baterii gazowym CO₂, zaś w komórce zimnej (1.2) chłodzi się baterie suchym lodem i rozdrabnia się baterie, prowadzi się separację cząstek pneumatyczną i magnetyczną oraz przesiewanie materiału w komórce sit wibracyjnych i odzyskuje się proszek elektrodowy zawierający materiał katodowy, anodowy i elektrolit.



Instalacja do frakcjonowania baterii oraz sposób frakcjonowania baterii

Przedmiotem wynalazku jest instalacja do frakcjonowania baterii oraz sposób frakcjonowania baterii. Pod pojęciem baterii w tym opisie patentowym należy rozumieć wszelkiego rodzaju powszechnie używane baterie i ogniwa o wysokich gęstościach energii, w szczególności ogniwa litowo-jonowe stanowiące odpady, po ich wykorzystaniu. Po pojęciem frakcjonowania rozumie się w tym opisie patentowym rozdzielanie całego materiału zużytych baterii na frakcje rozdrobnione do stopnia pozwalającego na poddanie tych frakcji procesom chemicznym, fizykochemicznym lub hydrometalurgicznym.

Niektóre zużyte baterie, takie jak na przykład baterie LPF - lithium iron phosphate poddaje się regeneracji, nie naruszającej struktury poszczególnych ogniw. Recykling materiałowy, polega jednak na rozdrobnieniu i odzyskaniu na drodze fizykomechanicznej i chemicznej surowców składowych, dla wykorzystania ich do wytwarzania nowych baterii. Podczas procesu regeneracji przywracana jest częściowo pierwotna pojemność baterii. Baterie jednak po jednym lub kilku cyklach regeneracji również nadają się do utylizacji poprzez rozdrobnienie, frakcjonowanie i odzyskanie komponentów, podobnie jak zużyte baterie, których nie poddano procesowi regeneracji.

Do produkcji baterii o wysokich gęstościach energii wykorzystuje się deficytowe surowce takie jak. lit, kobalt, nikiel i mangan, stosując szereg znanych technologii odzysku tych materiałów z ogniw nie nadających się do eksploatacji. Przykładowy proces recyklingu akumulatorów litowo-jonowych rozpoczyna się od ich demontażu na pojedyncze ogniwa, a następnie ich rozdrobnieniu. Kolejnym stosowanym rozwiązaniem w technologiach odzysku materiałów jest separacja

materiałów żelaznych. Kolejnym etapem jest oddzielanie roztworu elektrolitu i innych surowców, w tym z wykorzystaniem obróbki chemicznej. W roli elektrolitu ciekłego zastosowanie znajdują przykładowo roztwory siarczanu litu Li_2SO_4 , heksafluorofosforanu litu LiPF_6 lub nadchloranu litu LiClO_4 które są przykładowo rozpuszczone w różnych proporcjach w mieszaninie węglanów etylenu, dietylu, dimetylu czy propylenu.

Jednak te kolejne procesy muszą być poprzedzone frakcjonowaniem baterii na drobiny, które mogą być poddane dalszym procesom chemicznym lub metalurgicznym. Przedmiotem wynalazku jest instalacja i sposób frakcjonowania baterii w ramach procedury recyklingu. Wynalazek dotyczy instalacji i sposobu frakcjonowania zużytych baterii i koncentruje się na pozyskaniu frakcji nadających się do dalszych procesów chemicznych lub fizykochemicznych.

Pod pojęciem baterii w tym opisie patentowym rozumie się podstawowe urządzenie przeznaczone do magazynowania energii, składające się z elektrod, separatora i elektrolitu. W przypadku ogniw ze stałym elektrolitem, sam elektrolit oddziela anodę i katodę, eliminując potrzebę stosowania separatora. Podstawowe baterie łączone są najczęściej w zespoły, często jednak przedmiotowe baterie występują w obrocie pojedynczo i mają kształt cylindryczny, płaski lub mają postać pastylek. Przedmiotowe baterie stosowane są do zasilania aparatury i instrumentów m.in. medycznych, silników elektrycznych w pojazdach, statkach, lub laptopów, smartfonów, elektronarzędzi, pilotów, i innych urządzeń powszechnego użytku. Mają one często postać akumulatorów wielokrotnego ładowania. Termin ich przydatności do użycia jest bardzo długi i liczony w latach. Po okresie używalności stają się one niebezpiecznym dla środowiska odpadem.

Przykładowe ogniwo litowo-jonowe może przybierać różne kształty, najczęściej stanowi formę ogniwa cylindrycznego o wymiarach o średnicy 18 mm i o długości 65 mm znane jako ogniwo 18650, lub o średnicy 21 mm i o długości 70 mm, znane jako ogniwo 2170). Ogniwa tego rodzaju osiągają pojemność ok. 3000 mAh do 6000 mAh, jednak natężenie prądu jaki mogą oddawać może się różnić w zależności od ich budowy. Najpopularniejsze są ogniwa z chemizmem litowo-kobaltowym, jednakże obok kobaltu stosowany może być mangan lub nikiel

w różnych składach jakościowych oraz ilościowych. W tym odniesieniu wyzwaniem technologicznym staje się utylizacja baterii o wysokich gęstościach energii.

Znanych jest szereg rozwiązań prowadzenia procesu utylizacji dla odzyskiwania materiałów do ponownego użycia w tym samym procesie technologicznym wytwarzania ogniw, lub w innych procesach technologicznych. Etapem wstępnym jest mechaniczne frakcjonowanie baterii w rozdziałem na podstawowe komponenty ogniw. Zwykle pierwszym etapem frakcjonowania jest rozkruszenie ogniw w młynach. Do urządzenia kruszącego podaje się ogniwa o obniżonej temperaturze, przy czym do procesu chłodzenia w znanych rozwiązaniach stosuje się ciekły azot lub dwutlenek węgla w postaci suchego lodu. Dostateczne oziębienie baterii przed rozkruszeniem powoduje zestalenie materiału elektrodowego ogniw.

Z uwagi na strukturę i skład chemiczny ogniw o wysokich gęstościach energii muszą one zostać poddane obróbce wstępnej przed odzyskiwaniem wartościowych składników surowcowych do ponownego przetwarzania. Obróbka wstępna zazwyczaj obejmuje rozładowywanie baterii, sortowanie, segregację, demontaż i oddzielanie od opakowania i poprzedza frakcjonowanie elementów składowych ogniwa, jak anoda, katoda, separator, elektrolit, czy lepiszcze. Podstawowymi czynnościami jednostkowymi są: rozdrabnianie baterii poprzez cięcie i kruszenie oraz przesiewanie rozkruszonego materiału. Z uwagi na zawartość toksycznych komponentów istnieje szereg zagrożeń związanych z prowadzeniem tego typu procesów na bateriach o wysokiej gęstości energii. Zagrożenia te wynikają z toksyczności składników baterii, z gwałtowności możliwych reakcji chemicznych i elektro-chemicznych, z łatwopalności, a zarazem z podatności niektórych składników na samozapłon.

W procesie recyklingu znanym z opisu patentowego nr US 7169296 zaproponowano technologię utylizacji opartą na procesie pirolizy. Zaproponowano w tym znanym rozwiązaniu etap wytapiania, podczas którego uzyskuje się metale w postaci stopu kobaltu, miedzi, niklu i żelaza. Pozostałe wartościowe metale takie jak lit, mangan i aluminium nie są odzyskiwane. Proces według tego znanego

rozwiązania wymaga znacznej energii cieplnej i zaawansowanego systemu oczyszczania toksycznych gazów odlotowych.

W rozwiązaniu znanym z chińskiego dokumentu patentowego CN 108525817 na etapie frakcjonowania ujawniono urządzenie do kruszenia w obniżonej temperaturze zużytych akumulatorów litowo-jonowych. Urządzenie zawiera niskotemperaturową jednostkę zamrażającą, jednostkę kruszącą i jednostkę rozładunkową; niskotemperaturowa jednostka zamrażająca zawiera zbiornik ciekłego azotu, zawór elektromagnetyczny, pojemnik zamrażający i płytkę uszczelniającą. Zużyte baterie litowo-jonowe są zamrażane w zamrażalniku w niskiej temperaturze. Urządzenie pozwala zamrozić zużyte baterie litowo-jonowe przed kruszeniem w celu dezaktywacji, i rozkruszyć baterie pod ochroną ciekłego azotu. Azot sprzyja również ugaszeniu materiałów, jeśli w procesie rozładowania wystąpi samozapłon. Następnie frakcjonuje się

W kolejnym rozwiązaniu znanym z dokumentu patentowego CN 108777332 ujawniono obróbkę zużytych baterii litowo-jonowych z wykorzystaniem suchego lodu. Sposób obejmuje następujące etapy: chłodzenie i zamrażanie akumulatora litowo-jonowego z wykorzystaniem sublimacji suchego lodu; następnie przeprowadzanie zabiegu kruszenia i fizycznego sortowania rozkruszonych materiałów. Suchy lód, który nie jest zużyty w trakcie chłodzenia, jest poddawany recyklingowi i wykorzystywany ponownie, a gazowy dwutlenek węgla, który absorbuje ciepło przeznaczone do sublimacji, jest również poddawany recyklingowi. Gazowy dwutlenek węgla jest ponownie sprężany do ciekłego CO₂ a następnie do suchego lodu w celu ponownego wykorzystania. Według tego znanego rozwiązania na początkowym etapie prowadzi się chłodzenie ogni w z wykorzystaniem suchego lodu, a następnie ochłodzone ogniwa przekazuje się do komory urządzenia kruszącego.

Kolejne znane rozwiązanie przedstawiono w opisie patentowym CH 681401. Według tego rozwiązania, w pierwszym etapie ogniwa są rozdzielane według ich wielkości. Ogniwa chłodzi się do temperatury od -100°C do -190°C za pomocą ciekłego azotu lub innych skroplonych gazów. W tych temperaturach są one kruche i mogą być łatwiej rozdrobnione. Po rozdrobnieniu wstępnym ogniwa są dalej rozdrabniane i rozdzielane na frakcje. Jedna frakcja zawiera powłoki lub osłonki,

druga frakcja zawiera zawartość wnętrza ogniw. Frakcja osłonek jest rozdzielana magnetycznie na złom magnetyczny i na frakcję niemagnetyczną, w tym tworzywa sztuczne. Pozostałą część stanowi niemagnetyczny złom zawierający cynk, molibden, miedź i ołów. Następnie przechodzi się do następnego etapu roztwarzania w kwasie siarkowym. Do roztworu przechodzą substancje rozpuszczalne w kwasie siarkowym, zaś substancje nierozpuszczalne stanowią pozostałość. Do roztworu kwasu siarkowego przechodzą mangan (Mn^{2+}), nikiel (Ni^{2+}), cynk (Zn^{2+}), kadm (Cd^{2+}), rtęć (Hg^{2+}), lit (Li^+), potas (K^+) i sód (Na^+) w postaci jonowej. Pozostałość zawiera węgiel, częściowo w postaci grafitu, dwutlenek manganu (MnO_2), dwutlenek krzemu (SiO_2), trójtlenek aluminium (Al_2O_3) oraz związki kadmu, rtęci, miedzi i ołowiu. Z roztworu kwasu siarkowego za pomocą wymienniczy jonowych, działających selektywnie, wydziela się poszczególne pierwiastki. Uzyskany eluat poddaje się elektrolizie. Mangan wydziela się na anodzie, zaś reszta metali na katodzie. Kwas siarkowy jest regenerowany. Pozostałość nierozpuszczalną w kwasie siarkowym roztwarza się kwasem azotowym, ponownie oddzielając grawitacyjnie pozostałość, z której wyodrębnia się trzy frakcje. Pierwsza frakcja zawiera dwutlenek manganu, druga frakcja zawiera węgiel, częściowo w postaci grafitu, a trzecia frakcja zawiera dwutlenek krzemu (SiO_2) i trójtlenek aluminium (Al_2O_3). Kwas azotowy jest regenerowany.

W kolejnym rozwiązaniu znanym ze zgłoszenia międzynarodowego WO 2020/145829 przedstawiono sposób rozdrabniania ogniw galwanicznych o wysokich gęstościach energii polegający na tym, że mieszaninę zużytych ogniw umieszcza się w izolowanym pojemniku i do tej mieszaniny dodaje się dwutlenek węgla w postaci suchego lodu jako czynnika chłodzącego. Suchy lód dodaje się do mieszaniny zużytych ogniw galwanicznych w stosunku objętościowym od 0,5 : 1 do 2 : 1, i doprowadza się mieszaninę zużytych ogniw z suchym lodem do temperatury od -20°C do -50°C, po czym mieszaninę zużytych ogniw z suchym lodem przekazuje się do urządzenia rozdrabniającego i poddaje się operacji rozdrabniania. Suchy lód korzystnie stanowi granulację o rozmiarze granulek od 14mm do 18mm. Do izolowanego pojemnika urządzenia rozdrabniającego korzystnie wprowadza się jednocześnie strumień zużytych ogniw galwanicznych oraz strumień granulek suchego lodu i tę

mieszaninę podaje się do zespołu roboczego urządzenia rozdrabniającego. Po operacji rozdrabniania ogniów galwanicznych mieszaninę powietrza z gazowym dwutlenkiem węgla zawraca się do izolowanego pojemnika urządzenia rozdrabniającego. W tym rozwiązaniu zaproponowano wprowadzenie do komory urządzenia kruszącego mieszaniny ochłodzonych ogniów wraz z granulami suchego lodu.

Celem wynalazku jest rozwiązanie problemu uzyskania materiału elektrodowego bez utraty komponentów masy elektrodowej, a także frakcji ferromagnetycznej, frakcji metali nieżelaznych oraz frakcji polimerowej, w sposób przyjazny dla środowiska, tak aby w kolejnym kroku możliwa była pełna recyrkulacja wszystkich składników baterii.

Według wynalazku instalacja do frakcjonowania baterii zawiera zasobnik baterii z pomiarem temperatury oraz składu fazy gazowej, z lejem doprowadzenia baterii i lejem doprowadzenia granul suchego lodu do tego zasobnika, gdzie wylot ochłodzonych baterii z zasobnika znajduje się w komorze roboczej urządzenia tnącego, zaś wylot rozkruszonych baterii z urządzenia tnącego jest połączony z wlotem do młyna impaktowego, zawierającego zespół separatora pneumatycznego. Lej wylotowy przemiału z młyna impaktowego połączony jest z komorą sit wibracyjnych wyposażoną w zespół separatora pneumatycznego do oddzielania frakcji tworzyw sztucznych zawartych w obudowach baterii. Komora sit wibracyjnych zawiera sito górne i sito dolne, pod którym znajduje się taca przesiewu, gdzie sito górne wyposażone jest dodatkowo w separator magnetyczny I, zaś sito dolne wyposażone jest w separator magnetyczny II i oba separatory magnetyczne oddzielają na sitach części magnetyczne z odsiewu.

Instalacja według wynalazku charakteryzuje się tym, że zasobnik baterii zawiera komorę ciepłą wstępnego chłodzenia baterii w atmosferze gazowego CO₂ oraz komorę zimną dozowania granul suchego lodu do oziębionych wstępnie baterii, przy czym zasobnik zawiera lej dozowania mieszaniny suchego lodu z bateriami do urządzenia tnącego, gdzie wylot leja odbioru rozkruszonych baterii z suchym lodem z

urządzenia tnącego znajduje się w komorze młyna impaktowego, zaś wylot leja przemiału z młyna impaktowego znajduje się w komorze zespołu sit wibracyjnych. Komora sita górnego zawiera wbudowany przewód nawiewu i wywiewu separatora pneumatycznego, natomiast sito dolne zawiera zespół separatora magnetycznego I, zaś taca przesiewu zawiera zespół separatora magnetycznego II. Wylot odbioru materiału z sita dolnego połączony jest z zasobnikiem metali nieżelaznych, zaś wylot materiału z tacy przesiewu połączony jest z wlotem materiału elektrodowego do zbiornika magazynowego, przy czym lej materiału magnetycznego jest połączony z lejem wlotowym do zbiornika magazynowego materiału ferromagnetycznego.

W korzystnej wersji rozwiązania według wynalazku, urządzenie tnące zawiera dwa rzędy znanych zazębiających się noży tnących o szerokości od 7mm do 12mm.

Według wynalazku sposób frakcjonowania baterii o wysokich gęstościach energii, polega na tym, że baterie segreguje się ze względu na właściwości fizykochemiczne, a następnie przekazuje się do zasobnika baterii, gdzie w komorze ciepłej zasobnika prowadzi się chłodzenie baterii gazowym CO₂, zaś w komorze zimnej prowadzi się chłodzenie suchym lodem i po osiągnięciu przez baterie temperatury poniżej - 34°C rozdrabnia się je, po czym prowadzi się separację cząstek pneumatyczną frakcji polimerowej i magnetyczną fragmentów obudowy baterii przesiewa się przemiał w komorze sit wibracyjnych i odzyskuje się proszek elektrodowy do dalszej obróbki.

Według wynalazku sposób frakcjonowania baterii charakteryzuje się tym, że baterie w zasobniku chłodzi się w atmosferze CO₂ w komorze ciepłej zasobnika, do której zawraca się gazowy CO₂ z obiegu, a następnie wstępnie ochłodzone baterie przekazuje się do komory zimnej zasobnika do której równolegle doprowadza się lejem granule suchego lodu, przy czym czas składowania ogniwi w komorze zimnej wraz z granulami suchego lodu wynosi co najmniej 10 minut, przy czym do komory zimnej doprowadza się granule suchego lodu o średnicy od 3mm do 16mm, zaś w pierwszym etapie rozdrabniania, tnie się baterie z dodatkiem granul suchego lodu na plastry o grubości od 7 do 12 mm. Schłodzony materiał z pierwszego etapu rozdrabniania pocięty na plastry, w mieszaninie z suchym lodem, rozdrabnia się w drugim etapie rozdrabniania w młynie impaktowym, przy czym w młynie impaktowym

proceeds to pneumatic separation of artificial particles, where grinding in an impact mill takes place with dry ice particles, where as a product one obtains a mixture of particles of electrode material and foil contained in batteries, and the gaseous CO_2 returns to the warmer chamber of the battery. Material obtained during grinding in an impact mill with pneumatic separation of artificial particles, goes to a vibrating sieve chamber where a sieve with a mesh size $>5\text{mm}$ at a temperature of -35°C is used for pneumatic separation, separating polymer fragments, and then the residue goes to a magnetic separator I, where the ferrous parts are separated, and at the same time a sieve with a mesh size $>1\text{mm}$ from the bottom sieve, where again the ferrous particles are separated from the residue consisting of electrode material, containing cathode and anode powder together with the electrolyte at the same temperature.

In the solution according to the invention, to the cold chamber one introduces dry ice particles simultaneously with the batteries and granules of dry ice with a diameter from 3 mm to 16 mm, where in the cutting device one cuts the mixture of batteries with the addition of dry ice granules into plates with a thickness from 7 to 12 mm.

The speed of rotation of the shafts of the cutting device with intermeshing knives in this device is used to be from 7 to 13 revolutions/minute.

On the other hand, the speed of rotation of the mill shaft is used to be from 1000 to 2000 revolutions/minute.

In the solution according to the invention one proposes the application of a technologically friendly cooling agent in the form of carbon dioxide in the form of dry ice. One proposes the course of grinding of the material in the direction of the breakdown of the components, which thanks to this are prepared in one process to mechanical and physicochemical separation. The process is conducted at a temperature below -35°C , which allows for the obtaining of the appropriate consolidation and brittleness of the electrode material, and at the same time prevents the loss of the solvent and its emission into the environment. Conducting the grinding process in mills: cutting and

impaktywnym w obniżonej temperaturze poniżej - 35st.C, przy obecności suchego lodu obniża zużycie ostrzy roboczych, zaś na urządzeniach rozdrabniających, przesiewających i separujących zapobiega odkładaniu się depozytów. Redukcja kosztów procesowych w tym zakresie wynosi o ok. 20%.

W przeciwieństwie do rozwiązań znanych ze stanu techniki zmierzających do recyklingu surowcowego, w tym rozwiązań w zakresie pirometalurgii i hydrometalurgii, technologia według wynalazku stanowi bezpośredni recykling materiałowy. Wykorzystanie materiałów bateryjnych według wynalazku w recyklingu bezpośrednim pozwala obniżyć koszt produkcji baterii o 15% do 25%. Rozwiązanie pozwoliło obniżyć zużycie energii o ok. 30%. Obniżono ślad węglowy 2,5 krotnie licząc w g/kg baterii, niż w metodzie pirometalurgicznej oraz 1,4 krotnie niż w metodzie hydrometalurgicznej.

Rozwiązanie stanowi innowacyjną technologię odzysku deficytowych w Polsce i EU materiałów. Polska importuje blisko 100% pierwiastków składowych materiału katodowego do produkcji baterii, według Polityka Surowcowa Państwa, Ministerstwo Środowiska, Warszawa 2018, ISBN 978-83-7863-778-3). Tlenek litu i wodorotlenek litu pochodzą w 100% z importu, a zużycie ich szacuje się na około 100 ton. Węglan litu również pochodzi w 100% z importu, zużycie ok. 150 ton. Kobalt import 100%, zużycie ok. 30 ton. Aluminium import 94,2% zużycie ok. 140 tys. ton. Materiały te są głęboko deficytowe w EU jako całości według Raportu Komisji Europejskiej, Bruksela, 22.11.2018 SWD (2018) 245/2.

Proces według wynalazku może być realizowany w mobilnej instalacji, która może być zainstalowana na platformie, bądź przewożona i ustawiana w miejscach gromadzenia odpadów, na przykład w Punktach Selektywnej Zbiórki Odpadów Komunalnych (PSZOK). Rozwiązanie pozwala na budowę kompaktowej instalacji modułowej. Gabaryty pojedynczego modułu wyniosą 3.5m x 2m x 2m (D x W x Sz) i moduł może być zainstalowany wewnątrz typowego kontenera.

Proces prowadzony jest przy optymalnym schłodzeniu obrabianego materiału i efektywnych energetycznie metodach separacji, co skutecznie zapobiega emisjom zanieczyszczeń. Zastosowanie dwutlenku węgla w postaci suchego lodu sublimującego do postaci gazowej w obiegu zamkniętym, eliminuje zagrożenie

samozapłonu. Otrzymano wskazane frakcje produktów przejściowych dla ich późniejszej rafinacji w kierunku pełnego odzysku materiałów o jakości zbliżonej do materiałów stosowanych w produkcji nowych baterii.

Przedmiot wynalazku przedstawiono w przykładzie wykonania na rysunku, na którym poszczególne figury rysunku przedstawiają:

Fig. 1 – schemat instalacji do frakcjonowania baterii,

Fig. 2 – schemat procesu technologicznego frakcjonowania baterii.

Na rysunku fig. 1 przedstawiono w przykładzie wykonania schemat instalacji do frakcjonowania baterii. Instalacja zawiera zasobnik 1 baterii ze znanym pomiarem temperatury, oraz schematycznie pokazany lej 2 doprowadzenia baterii do komory cieplej 1.1 zasobnika 1. Do komory cieplej 1.1 zasobnika 1 doprowadzony jest przewodem CO₂ gazowy dwutlenek węgla powstały po sublimacji granul suchego lodu w trakcie frakcjonowania baterii. Baterie w komorze cieplej są ochładzane wstępnie do temperatury około 0°C. Komora ciepła 1.1 zasobnika 1 połączona jest z komorą zimną 1.2 tego zasobnika 1, co schematycznie pokazano na rysunku fig. 1. Pokazano na tym rysunku, że komora 1.2 zawiera lej 3 doprowadzenia granul suchego lodu do zasobnika 1. Wylot leja 8 mieszanki ochłodzonych baterii z zasobnika 1 wraz z granulami suchego lodu znajduje się w komorze roboczej urządzenia tnącego 4. W znanym urządzeniu tnącym 4, określanym w technice jako rozdrabniacz wielowalowy, następuje pocięcie mieszanki baterii z granulami suchego lodu SL na plastry. W korzystnej wersji rozwiązania według wynalazku, urządzenie tnące 4 zawiera dwa rzędy znanych zazębających się noży tnących o szerokości 10mm.

Wylot rozkruszonych baterii z urządzenia tnącego 4 jest połączony z wlotem 9 do młyna impaktowego 5. Młyn impaktowy 5 stanowi znany młyn młotkowy pozwalający na drodze regulacji obrotów regulować stopień rozdrobnienia materiału. Na rysunku fig. 1 pokazano, że młyn impaktowy 5 zawiera zespół separatora pneumatycznego 5.1, który stanowi znane urządzenie nawiewu i odbioru dwutlenku węgla z odbiorem

na sicie materiałów lekkich takich jak papier lub tworzywa sztuczne zawarte w bateriach.

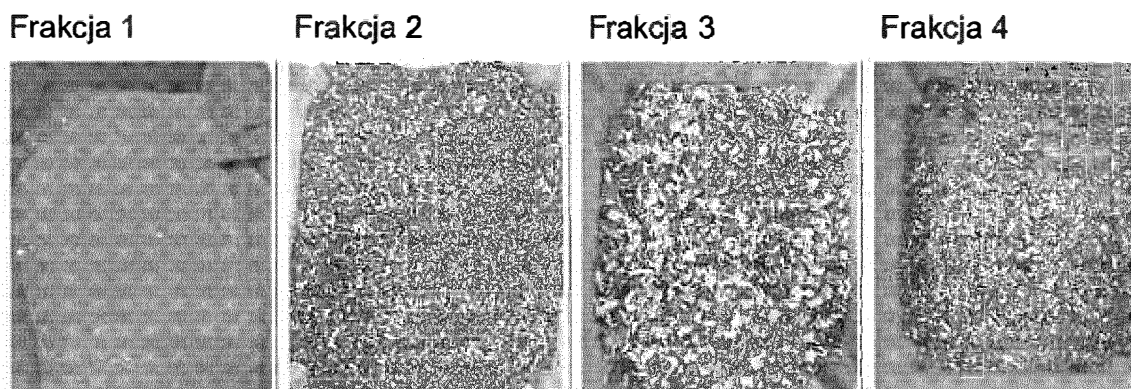
Lej wylotowy 10 przemiału z młyna impaktowego 5 połączony jest z komorą 6 sit wibracyjnych wyposażoną w zespół kolejnego separatora pneumatycznego 7, oddzielania pozostałych frakcji tworzyw sztucznych zawartych w obudowach baterii. Komora 6 sit wibracyjnych zawiera sito górne 6.1 i sito dolne 6.2, pod którym znajduje się taca 6.3 odsiewu. Sito górne 6.1 wyposażone jest dodatkowo w separator magnetyczny I oznaczony jako 6.4, zaś sito dolne 6.2 wyposażone jest w separator magnetyczny II oznaczony jako 6.5. Oba znane separatory magnetyczne 6.4,6.5 oddzielają na sitach 6.1,6.2 części magnetyczne z przesiewu.

Wylot leja 10 przemiału z młyna impaktowego 5 znajduje się w komorze 6 zespołu sit wibracyjnych. Komora sita górnego 6.1 zawiera wbudowany przewód nawiewu i wywiewu kolejnego znanego separatora pneumatycznego 7. Wylot 11 odbioru materiału z sita dolnego 6.2 połączony jest z zasobnikiem frakcji metali nieżelaznych 15, zaś wylot materiału z tacy 6.3 przesiewu połączony jest z wlotem 13 materiału elektrodowego do zbiornika magazynowego 12, przy czym lej 14 materiału magnetycznego jest połączony z lejem wlotowym do zbiornika magazynowego 16 na materiał ferromagnetyczny. Na rysunku fig. 1 pokazano zbiornik 15 odbioru frakcji metali nieżelaznych, zbiornik 16 odbioru frakcji materiału ferromagnetycznego oraz zbiornik 12 odbioru frakcji materiału elektrodowego.

W korzystnej wersji rozwiązania według wynalazku, urządzenie tnące 4 zawiera dwa rzędy znanych zazębiających się noży tnących o szerokości od 7mm do 12mm.

Poszczególne moduły: chłodzenia baterii, rozdrabniania, separacji i wzbogacania sitowego, separacji i wzbogacania magnetycznego, współpracują ze sobą i stanowią integralną część instalacji. Moduły przymocowane są na stałe do platformy i zintegrowane, połączone między sobą znanymi przenośnikami taśmowym oraz śrubowym.

Na rysunku poniżej przedstawiono cztery frakcje materiałowe uzyskane w tym przykładzie wykonania rozwiązania według wynalazku.



Frakcja 1 – proszek elektrodowy z tacy odsiewu 6.3.

Frakcja 2 – folia Cu oraz Al w rozmiarze od 0,5mm do 5mm ze zbiornika 15 metali nieżelaznych.

Frakcja 3 – tworzywa sztuczne w rozmiarze >5mm z obudowy baterii i membrany z separatora pneumatycznego 7.

Frakcja 4 – materiał ferromagnetyczny w rozmiarze od 0,5mm do 5 mm ze zbiornika 16.

Najbardziej cenny materiał stanowi proszek elektrodowy zawierający związki Co, Ni, Li, C, Mn stanowiący frakcję 1.

Na rysunku fig. 2 pokazano w przykładzie wykonania sposób frakcjonowania baterii o wysokich gęstościach energii. Rozwiązanie w tym przykładzie wykonania polega na tym, że baterie sortuje się ze względu na skład fizykochemiczny, następnie przekazuje się kolejne wysegregowane rodzaje baterii do zasobnika 1 baterii gdzie w komorze cieplej 1.1 zasobnika prowadzi się chłodzenie baterii gazowym CO₂, z obiegu procesowego, do temperatury 0°C zaś w komorze zimnej 1.2 prowadzi się chłodzenie baterii suchym lodem. Po osiągnięciu przez mieszaninę baterii z suchym lodem temperatury -35°C rozdrabnia się baterie z suchym lodem, prowadzi się separację cząstek pneumatyczną i magnetyczną oraz przesiewa się materiał w komorze sit wibracyjnych i odzyskuje się roztwór elektrolitu i materiał katodowy oraz materiał anodowy.

W tym przykładzie wykonania baterie w zasobniku 1 chłodzi się w atmosferze CO₂ w komorze cieplej 1.1 zasobnika 1, do której zawraca się gazowy CO₂ z obiegu,

a następnie wstępnie ochłodzone baterie przekazuje się do komory zimnej 1.2 zasobnika 1 do której równolegle doprowadza się lejem 3 granule suchego lodu. Czas składowania ogniów w komorze zimnej 1.2 wraz z granulami suchego lodu SL wynosi co najmniej 10 min, przy czym do komory zimnej 1.2 doprowadza się granule suchego lodu o średnicy od 3 mm do 16 mm.

W pierwszym etapie rozdrabniania, tnie się baterie z dodatkiem granul suchego lodu na plastry o grubości od 7 do 12 mm w urządzeniu tnącym 4. Schłodzony materiał z pierwszego etapu rozdrabniania pocięty na plastry, w mieszaninie z suchym lodem SL, rozdrabnia się w drugim etapie rozdrabniania w młynie impaktowym 5, przy czym w młynie impaktowym 5 prowadzi się równolegle separację pneumatyczną cząstek tworzyw sztucznych. Rozdrabnianie w młynie impaktowym 5 odbywa się z cząstkami suchego lodu. Jako przemiał w tego etapu procesu uzyskuje się mieszaninę ziaren materiału elektrodowego i folii separującej z ogniów, zaś gazowy CO₂ zawraca się do komory ciepłej 1.1 zasobnika ogniów 1.

Uzyskany z procesu rozdrabniania w młynie impaktowym 5 z separacją pneumatyczną tworzyw sztucznych materiał, podaje się do komory sit wibracyjnych 6 gdzie na górnym sicie 6.1 zatrzymuje się w temperaturze nie przekraczającej 0°C frakcję ziaren w rozmiarze przekraczającym 5mm i poddaje się ją separacji pneumatycznej 7 oddzielając drobiny tworzyw sztucznych. Pozostałość następnie kieruje się na separator magnetyczny I oznaczony na rysunku fig. 1 jako 6.4 gdzie oddziela się części metalowe magnetyczne. Do separatora magnetycznego I oznaczonego jako 6.4 przekazuje się również odsiew z sita dolnego 6.2 gdzie zatrzymana frakcja zawiera materiał o rozmiarze od 1 mm do 5mm. Tu także oddziela się drobiny magnetyczne od pozostałości, zawierającej drobiny materiału katodowego niemagnetycznego wraz z roztworem elektrolitu. Do komory zimnej 1.2 zasobnika baterii 1 doprowadza się korzystnie równocześnie baterie oraz granule suchego lodu o średnicy od 3 mm do 16 mm, przy czym w urządzeniu tnącym 4 o konstrukcji rozdrabniacza wielowałowego tnie się mieszaninę baterii z dodatkiem granul suchego lodu na plastry o grubości od 7 do 12 mm. Liczba obrotów wałów urządzenia tnącego 4 z zazębiającymi się nożami w tym urządzeniu wynosi korzystnie 10 obrotów/minutę. Dalej podaje się rozdrobnione baterie zmieszane z

rozdrobnionymi granulami suchego lodu do mlyna impaktowego 5. W tym przykładzie wykonania młyn impaktowy 5 stanowi znany młyn młotkowy. Prędkość obrotów noży mlyna impaktowego 5 wynosi w tym przykładzie wykonania 1500 obrotów/minutę.

Przebieg procesów technologicznych w przykładowym wykonaniu pokazano w układzie blokowym na rysunku fig. 2. Po operacji 20 magazynowania baterii w zasobniku 1 następuje dozowanie 21 baterii wraz z dozowaniem 22 suchego lodu SL do operacji rozdrabniania I oznaczonego na rysunku fig. 2 jako 23 w urządzeniu tnącym 4. Rozdrabnianie I prowadzi się w temperaturze poniżej -45°C . Uzyskaną mieszaninę przekazuje się do rozdrabniania II oznaczonego jako 24, gdzie prowadzi się drugi etap rozdrabniania w temperaturze poniżej -45°C . Rozdrobniony materiał poddaje się separacji pneumatycznej oznaczonej jako 25 dla odbioru polimerów lekkich A₁. Pozostałość poddaje się przesiewaniu I oznaczonemu jako 26 na fig. 2, a następnie przesiewaniu II oznaczonemu na rysunku fig. 2 jako poz. 27. W trakcie przesiewania II oznaczonego jako 27 prowadzi się separację magnetyczną 28 dla odzyskania frakcji materiałów żelaznych C. Na tacy odbiorczej 6.3 odbierana jest frakcja materiałów nieżelaznych D. Odprowadzane są równolegle polimery ciężkie A₂. Jednocześnie odbiera się do magazynowania 30 przesiew z sita II, stanowiący proszek elektrodowy do dalszej obróbki.

Wykaz oznaczeń na rysunku.

1. Zasobnik baterii
- 1.1. Komora ciepła
- 1.2. Komora zimna
2. Lej doprowadzenia baterii
3. Lej doprowadzenia suchego lodu
4. Urządzenie tnące
5. Młyn impaktowy
- 5.1. Separator pneumatyczny
6. Komora sit wibracyjnych
- 6.1. Sito górne
- 6.2. Sito dolne
- 6.3. Taca odsiewu
- 6.4. Separator magnetyczny I
- 6.5. Separator magnetyczny II
7. Separator pneumatyczny
8. Lej mieszanki baterii z suchym lodem
9. Lej odbioru z urządzenia tnącego
10. Lej przemiału
11. Wylot odbioru materiału z sita dolnego
12. Zbiornik flotacyjny materiału anodowego
13. Wylot odsiewu materiału anodowego
14. Lej elektrolitu i materiału katodowego
15. Zbiornik metali nieżelaznych Cu, Al
16. Zbiornik elektrolitu i materiałów katodowych
20. Magazynowanie baterii.
21. Dozowanie baterii
22. Dozowanie suchego lodu
23. Rozdrabnianie I (< - 45°C)
24. Rozdrabnianie II (< - 40°C)
25. Separacja pneumatyczna
26. Przesiewanie I (< - 35°C)
27. Przesiewanie II (< - 35°C)
28. Separacja magnetyczna
29. Sedymentacja prądami wirowymi
30. Magazynowanie (< - 40°C)
- A1. Polimery lekkie
- A2. Polimery ciężkie
- B. Proszek elektrodowy
- C. Materiały żelazne
- D. Materiały nieżelazne
- SL. Suchy lód
- CO₂. Dwutlenek węgla gazowy

Zastrzeżenia patentowe

1. Instalacja do frakcjonowania baterii zawierająca zasobnik (1) baterii z pomiarem temperatury i składu fazy gazowej, oraz z lejem (2) doprowadzenia baterii i lejem (3) doprowadzenia granul suchego lodu do tego zasobnika (1), gdzie wylot ochłodzonych baterii z zasobnika (1) znajduje się w komorze roboczej urządzenia tnącego (4), zaś wylot rozkruszonych baterii z urządzenia tnącego (4) jest połączony z wlotem do młyna impaktowego (5) zawierającego zespół separatora pneumatycznego (5.1), gdzie lej wylotowy przemiału z młyna impaktowego (5) połączony jest z komorą (6) sit wibracyjnych, wyposażoną w zespół separatora pneumatycznego (7) oddzielania frakcji tworzyw sztucznych zawartych w obudowach baterii, zaś komora (6) sit wibracyjnych zawiera sito górne (6.1) i sito dolne (6.2), pod którym znajduje się taca (6.3) odsiewu, oraz czujniki temperatury i składu fazy gazowej, **znamienna tym, że** zasobnik (1) baterii zawiera komorę ciepłą (1.1) wstępnego chłodzenia baterii w atmosferze gazowego CO₂, oraz komorę zimną (1.2) dozowania granul suchego lodu do oziębionych wstępnie baterii, przy czym zasobnik (1) zawiera lej (8) dozowania mieszaniny suchego lodu z bateriami do urządzenia tnącego (4), gdzie wylot leja (9) odbioru rozkruszonych baterii z suchym lodem z urządzenia tnącego (4) znajduje się w komorze młyna impaktowego (5), zaś wylot leja (10) przemiału z młyna impaktowego (5) znajduje się w komorze (6) zespołu sit wibracyjnych, przy czym komora sita górnego (6.1) zawiera wbudowany przewód nawiewu i wywiewu separatora pneumatycznego (7), natomiast sito dolne (6.2) zawiera zespół separatora magnetycznego I (6.4), zaś taca (6.3) przesiewu zawiera zespół separatora magnetycznego II (6.5), przy czym wylot (11) odbioru materiału z sita

dolnego (6.2) połączony jest z zasobnikiem metali nieżelaznych (15), zaś wylot materiału z tacy (6.3) przesiewu połączony jest z wlotem (13) materiału do zbiornika magazynowego materiału elektrodowego do dalszej obróbki (12), zaś lej (14) materiału magnetycznego jest połączony z lejem wlotowym do zbiornika magazynowego (16) materiału ferromagnetyczny.

2. Instalacja frakcjonowania baterii według zastrz. 1, **znamienna tym, że** urządzenie tnące (4) zawiera dwa rzędy zazębiających się noży tnących o szerokości od 7mm do 12mm.
3. Sposób frakcjonowania baterii o wysokich gęstościach energii, polegający na tym, że baterie segreguje się ze względu na właściwości fizykochemiczne, następnie przekazuje się kolejne wysegregowane rodzaje baterii do zasobnika (1) baterii gdzie w komorze ciepłej (1.1) zasobnika prowadzi się chłodzenie baterii gazowym CO₂, zaś w komorze zimnej (1.2) prowadzi się chłodzenie baterii suchym lodem, i po osiągnięciu przez baterie temperatury poniżej -34°C rozdrabnia się baterie, prowadzi się separację pneumatyczną folii polimerowej i separację magnetyczną fragmentów obudowy baterii oraz przesiewanie przemiału w komorze sit wibracyjnych i odzyskuje się proszek elektrodowy do dalszej obróbki, **znamienny tym, że** w zasobniku (1) baterii chłodzi się ogniwa w atmosferze CO₂ w komorze ciepłej (1.1) zasobnika (1) do której zawraca się gazowy CO₂ z obiegu, a następnie wstępnie ochłodzone baterie przekazuje się do komory zimnej (1.2) zasobnika (1) do której doprowadza się lejem (3) granule suchego lodu, przy czym czas składowania ogniw w komorze zimnej wraz z granulami suchego lodu wynosi co najmniej 10 min, gdzie do komory zimnej (1.2) doprowadza się granule suchego lodu o średnicy od 3 mm do 16 mm, przy czym w pierwszym etapie rozdrabniania, w urządzeniu tnącym (4), tnie się baterie z dodatkiem granul suchego lodu na plastry o grubości od 7 do 12 mm, i schłodzony materiał z pierwszego etapu rozdrabniania pocięty na plastry, w mieszaninie z suchym lodem, rozdrabnia się w drugim etapie rozdrabniania w młynie impaktowym (5), przy czym w młynie impaktowym (5) prowadzi się separację pneumatyczną cząstek tworzyw sztucznych, zaś rozdrabnianie w młynie impaktowym odbywa się z drobinami suchego lodu, gdzie jako przemiał uzyskuje się mieszaninę drobin

materiału elektrodowego i folii zawartych w bateriach, natomiast gazowy CO₂ zawraca się do komory cieplej (1.1) zasobnika ogniwi (1), a uzyskany z procesu rozdrabniania w młynie impaktowym (5) z separacją pneumatyczną tworzyw sztucznych materiał, podaje się do komory sit wibracyjnych (6) gdzie na górnym sicie (6.1) zatrzymuje się w temperaturze nie przekraczającej 0°C frakcję drobin w rozmiarze przekraczającym 5mm i poddaje się ją separacji pneumatycznej (7) oddzielając drobiny tworzyw polimerowych, i kieruje się pozostałość na separator magnetyczny (6.4) gdzie oddziela się części metalowe magnetyczne, a następnie do separatora magnetycznego (6.4) przekazuje się pozostałość zatrzymaną na sicie dolnym (6.2) gdzie zatrzymana frakcja zawiera drobiny o rozmiarze od 1 mm do 5 mm, gdzie następnie ponownie oddziela się drobiny magnetyczne od pozostałości, zawierającej drobiny materiału katodowego i anodowego wraz z zestalonym roztworem elektrolitu,

4. Sposób frakcjonowania baterii, według zastrz. 3, **znamienny tym, że** do komory zimnej (1.2) doprowadza się równocześnie baterie oraz granule suchego lodu o średnicy od 3 mm do 16 mm, przy czym w urządzeniu tnącym (4) tnie się mieszaninę baterii z dodatkiem granul suchego lodu na plastry o grubości od 7 do 12 mm.
5. Sposób frakcjonowania baterii, według zastrz. 3, **znamienny tym, że** prędkość obrotów wałów urządzenia tnącego (4) z zazębiającymi się nożami w tym urządzeniu wynosi od 7 do 13 obrotów/minutę.
6. Sposób frakcjonowania baterii, według zastrz. 3, **znamienny tym, że** prędkość obrotów noży młyna impaktowego (5) wynosi od 1000 do 2000 obrotów/minutę.

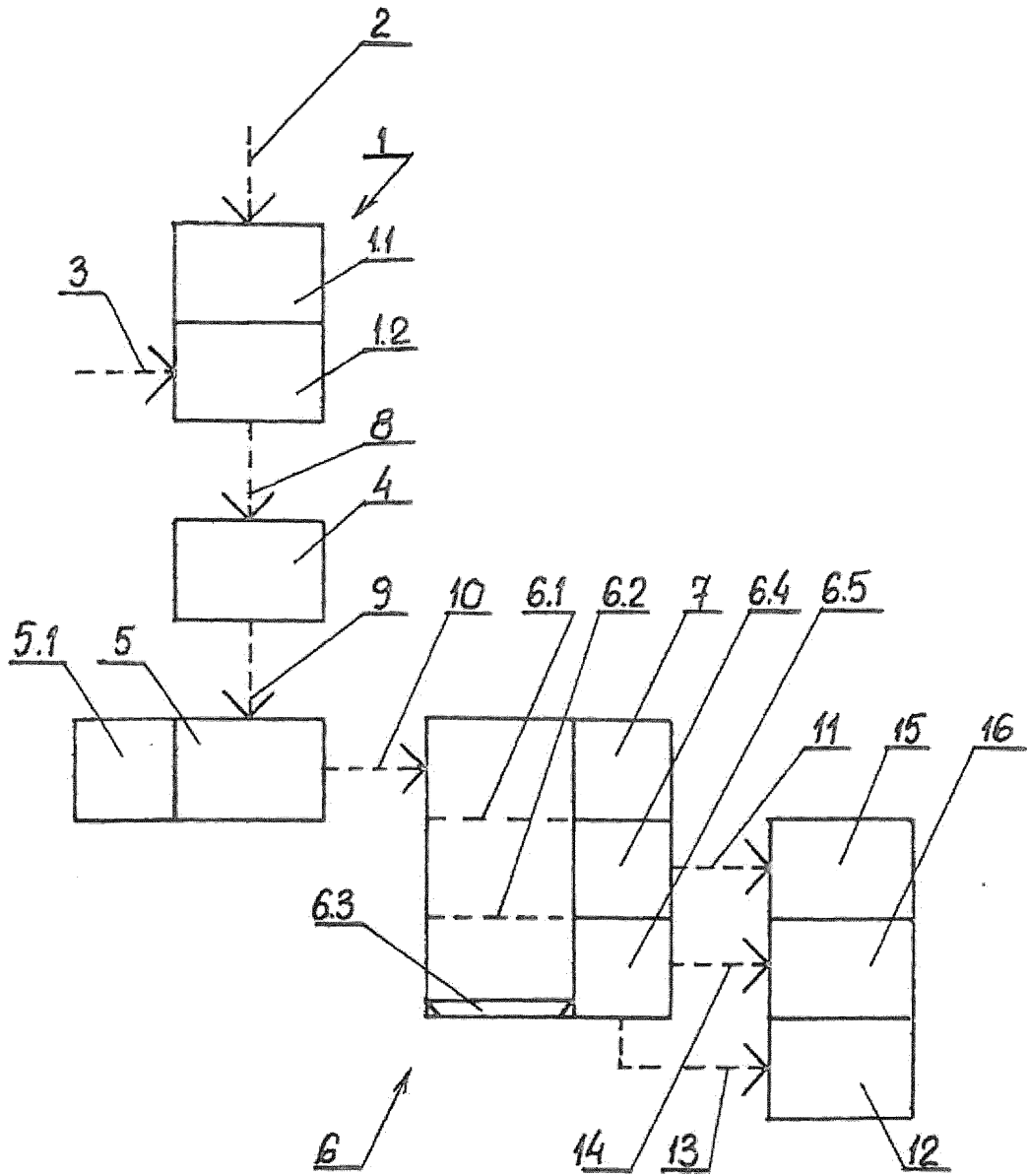


Fig. 1

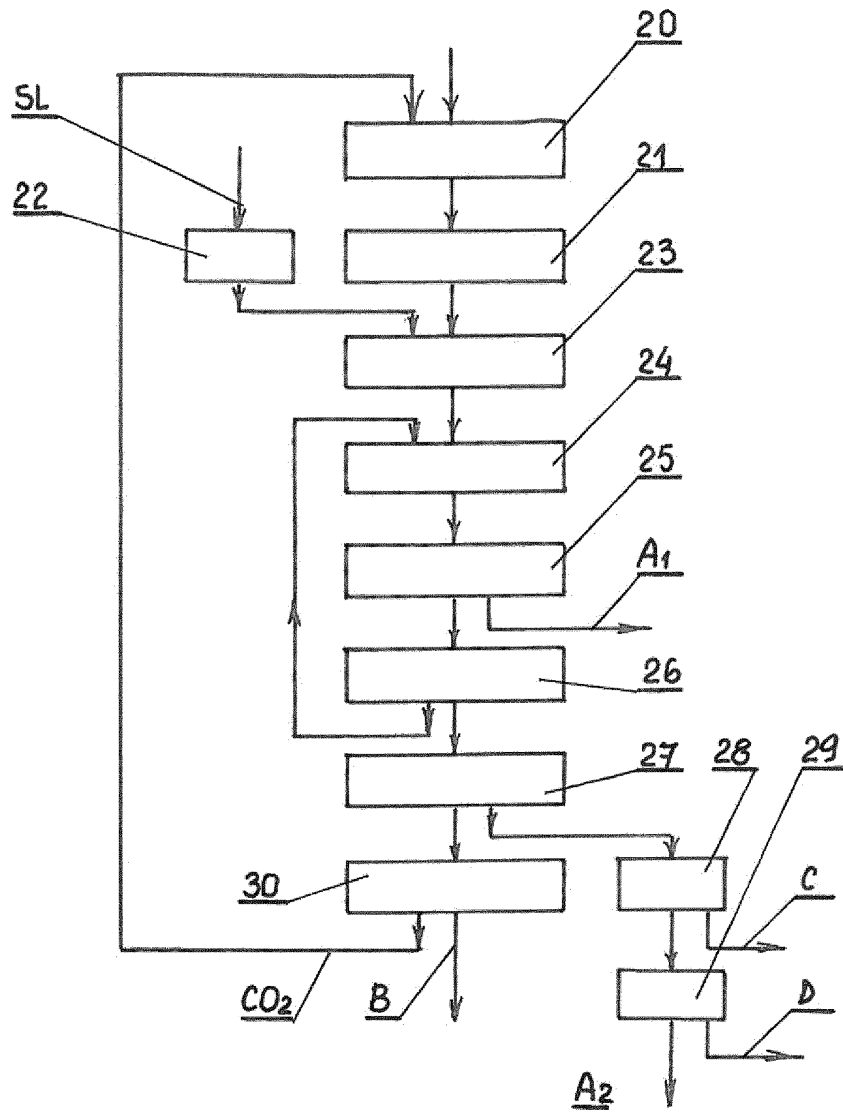
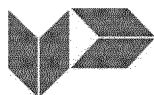


Fig. 2


Departament Elektroniki i Mechaniki
SPRAWOZDANIE O STANIE TECHNIKI ZGŁOSZENIA NR P.440038

Klasyfikacja zgłoszenia: H01M6/52 (2006.01); B09B3/00 (2006.01); H01M10/54 (2006.01);		
Poszukiwania prowadzone w klasach: H01M6/52 (2006.01); B09B3/00 (2006.01); H01M10/54 (2006.01);		
Bazy komputerowe, w których prowadzono poszukiwania: UPRP, ESPACENET,		
Kategoria dokumentu	Dokumenty - z podaną identyfikacją	Odniesienie do zastrz.
A	BG3080 U1; EVRO STIYL TREYD OOD [BG]; 2018-12-31	1-6
A	US2003180604 A1; BATREC IND AG [CH]; 2003-09-25	1-6
A	BG112746 A; EVRO STIYL TREYD OOD [BG]; 2019-12-31	1-6
<p>A - dokument określający ogólny stan techniki, który nie jest uważany za posiadający szczególne znaczenie, E - dokument stanowiący wcześniejsze zgłoszenie lub patent, ale opublikowany w lub po dacie zgłoszenia, L - dokument, który może poddawać w wątpliwość zastrzegane pierwszeństwo(-wa), lub przytoczony w celu ustalenia daty publikacji innego cytowanego dokumentu lub z innego szczególnego powodu, O - dokument odnoszący się do ujawnienia ustnego przez zastosowanie, wystawienie lub ujawnienie w inny sposób, P - dokument opublikowany przed datą zgłoszenia, ale później niż zastrzegana data pierwszeństwa, T - dokument późniejszy, opublikowany po dacie zgłoszenia lub w dacie pierwszeństwa i niebędący w konflikcie ze zgłoszeniem, ale cytowany w celu zrozumienia zasad lub teorii leżących u podstaw wynalazku, X - dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za nowy lub nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument brany jest pod uwagę samodzielnie, Y - dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument zostanie połączony z jednym lub kilkoma tego typu dokumentami, a takie połączenie będzie oczywiste dla znawcy, & - dokument należący do tej samej rodziny patentowej.</p>		

Sprawozdanie wykonał: mgr inż. Mikołaj Aptacy

data: 09.06.2022 r.

/-podpisano kwalifikowanym podpisem elektronicznym-/

Uwagi do zgłoszenia

Mikołaj Aptacy
 aplikant ekspercki
 tel. 22 579 06 97 lub 789 026 942
 Mikołaj.Aptacy@uprp.gov.pl

Pismo wydane w formie dokumentu elektronicznego