

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10) **PL 245349 B1**

(12)

## Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **428517**

(22) Data zgłoszenia: **2019.01.08**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2020.07.13 BUP 15/2020**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.07.01 WUP 27/2024**

(51) MKP:

**H01M 10/54** (2006.01)

**H01M 6/52** (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**HUPKA JAN, Gdańsk, PL**

**HUPKA ŁUKASZ, Reda, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**JAN HUPKA, Gdańsk, PL**

**ŁUKASZ HUPKA, Reda, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Jacek Czabajski, Gdańsk, PL**

(54) Tytuł:

**Sposób rozdrabniania ogniw galwanicznych o wysokich gęstościach energii**

**PL 245349 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób rozdrabniania ogniw galwanicznych o wysokich gęstościach energii, używanych powszechnie do zasilania urządzeń elektrycznych i elektronicznych.

Pod pojęciem ogniwo w tym opisie patentowym rozumie się podstawowe urządzenie przeznaczone do magazynowania energii, składające się z elektrod, separatora i elektrolitu. Podstawowe ogniwa łączone są najczęściej w baterie ogniw, zazwyczaj jednak przedmiotowe ogniwa występują w obrocie pojedynczo o kształcie cylindrycznym, płaskim lub w postaci pastylek i stosowane są do zasilania aparatury i instrumentów m.in. medycznych, silników elektrycznych w pojazdach, statkach, laptopów, smartfonów, elektronarzędzi, pilotów, i innych urządzeń powszechnego użytku. Mają one najczęściej postać akumulatorów wielokrotnego ładowania. Termin ich przydatności do użycia jest bardzo długi i liczony w latach. Ogniwa tego rodzaju stanowią w większości ogniwa litowe.

Przykładowe ogniwo litowo-jonowe może przybierać różne kształty, najczęściej stanowi formę ogniwa cylindrycznego o wymiarach około 18 mm średnicy i 65 mm długości (tzw. ogniwo 18650) lub 21 mm średnicy i 70 mm długości (tzw. ogniwo 2170). Ogniwa tego rodzaju osiągają pojemność ok. 3000 mAh – 6000 mAh, jednak prąd jaki mogą oddawać może się różnić w zależności od ich budowy. Najpopularniejszą wersją tego rodzaju ogniwa jest konstrukcja litowo-kobaltowa, jednakże mogą tu zamiast kobaltu być użyte mangan lub nikiel w różnych składach jakościowych ilościowych. Problemem staje się utylizacja zużytych wyrobów tego rodzaju. Z uwagi na budowę ogniw o wysokich gęstościach energii muszą one zostać poddane obróbce wstępnej przed odzyskiwaniem wartościowych składników surowcowych do ponownego przetwarzania. Obróbka wstępna zazwyczaj obejmuje szereg etapów, takich jak rozładowywanie ogniw, demontaż i oddzielanie od opakowania oraz oddzielanie elementów składowych ogniwa takich jak anoda, katoda, separator, elektrolit, czy lepiszcze. Wykonuje się to na drodze rozdrabniania ogniw na drodze cięcia, kruszenia, rozdrabniania i/lub przesiewania rozkruszonego materiału. Z uwagi na zawartość toksycznych materiałów istnieje szereg niebezpieczeństw związanych z otwieraniem tego typu ogniw o wysokich gęstościach energii. Wynikają one przede wszystkim z toksyczności składników ogniwa, oraz z gwałtownością możliwych reakcji chemicznych i elektro-chemicznych, z łatwopalnością i samozapłonem szeregu składników.

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 kolejnych dokumentach patentowych EP 1041649, WO 2005/101564 i US 7833646 zaproponowano wstępny demontaż ogniw i zastąpienie środowiska powietrznego gazami inertnymi lub próżnią. Te rozwiązania wymagają jednak gazoszczelnej izolacji i ścisłego kontrolowania jakościowego i ilościowego składu gazów inertnych w komorze reakcyjnej. Przekłada się to często na bardziej skomplikowany proces, większe koszty i bardziej złożony załadunek i rozładunek komory reakcyjnej.

Zadaniem wynalazku jest opracowanie przyjaznego środowiska, ekonomicznego, energooszczędnego, niehermetycznego i bezpiecznego sposobu otwierania i rozdrabniania wymienionych ogniw o wysokich gęstościach energii i ułatwienia późniejszej utylizacji składników ogniw. Przykładem zastosowania powszechnie wykorzystywanych ogniw litowo-jonowych typu 18650 jest ich wykorzystanie do napędu samochodów elektrycznych, gdzie z tysięcy tego rodzaju ogniw tworzy się akumulator zasilający pojazd.

W rozwiązaniu znanym z opisu patentowego US 5345033 zaproponowano neutralizację wymienionych materiałów niebezpiecznych w niskich i kriogenicznych temperaturach.

W dalszym rozwiązaniu znanym z opisu patentowego US5888463 przewidziano jako pierwszy etap mielenie ogniw litowych w niskiej temperaturze. Według tego znanego rozwiązania ogniwa przed rozdrobnieniem zamraża się w ciekłym azocie w temperaturze  $-196^{\circ}\text{C}$ . Mieszaninę zbiera się w roztworze zasadowym, aby zneutralizować wydzielone w wyniku rozdrabniania kwasy i zhydrolizować rozpuszczalniki organiczne. Sole litowe takie jak siarczan czy chlorek litu są oddzielane od pozostałości metalowych i plastikowych w operacji przesiewania poprzez dodanie roztworów węglanu sodu w celu wytrącenia litu jako węglanu przed oczyszczeniem i rekrytalizacją.

W innym rozwiązaniu znanym z opisu zgłoszenia międzynarodowego WO 2005/101564 przewidziano obróbkę wszystkich rodzajów ogniw anodowych i ogniw litowych w procesie hydrometalurgicznym w temperaturze pokojowej. Technologia ta obejmuje kruszenie na sucho w temperaturze pokojowej

w obojętnej atmosferze, a następnie rozdział magnetyczny i sortowanie densymetryczne oraz hydrolizę, w celu odzyskania co najmniej litu w postaci węglanu lub litofosforanu, anionu wspomnianej soli i koncentratu opartego na co najmniej jednym metalu wspomnianej katody. Rozdrabnianie według tego znanego rozwiązania przeprowadza się za pomocą dwóch następujących po sobie młynów, z których pierwszy obraca się z maksymalną prędkością 11 obr./min, a drugi z prędkością do 90 obr./min. Pierwszy młyn w tym znanym rozwiązaniu jest obrotowym młynem ścinającym, podczas gdy drugi młyn jest młynem wirnikowym. Mieszaninę powstałą w wyniku operacji kruszenia obrabia się za pomocą urządzenia, które łączy przesiewanie do 3 mm, z kolejnym przesiewaniem do 500 mikrometrów i magnetyzacją separacyjną o wysokiej indukcji. Oddziela się tą drogą poszczególne frakcje z mieszaniny.

Kolejne znane rozwiązanie przedstawiono w opisie patentowym CH 681401. Według tego znanego rozwiązania, w pierwszym etapie ogniwa są rozdzielane według ich wielkości za pomocą optoelektronicznej identyfikacji i separacji oraz automatycznego sortowania według masy. Ogniwa są separowane co do wielkości. Ogniwa chłodzi się do temperatury od  $-100^{\circ}\text{C}$  do  $-190^{\circ}\text{C}$  za pomocą ciekłego azotu lub innych skroplonych gazów. W tych temperaturach są one zmrożone i kruche i mogą być łatwiej rozdrobnione. Po rozdrobnieniu wstępnym ogniwa są dalej rozdrabniane w młynie udarowym lub młynie innego rodzaju i rozdzielane na frakcje. Jedna frakcja zawiera powłoki lub osłonki, druga część zawiera zawartość wnętrza ogniwa. Frakcja otoczki jest rozdzielana przez rozdział magnetyczny na złom magnetyczny i na frakcję niemagnetyczną. Złom magnetyczny zawiera części zawierające żelazo. Składniki frakcji niemagnetycznej są dalej rozdzielane przez klasyfikację powietrzną według ich gęstości. Dzięki temu można oddzielić tworzywa sztuczne. Pozostaje 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 ( $\text{Mn}^{2+}$ ), nikiel ( $\text{Ni}^{2+}$ ), cynk ( $\text{Zn}^{2+}$ ), kadm ( $\text{Cd}^{2+}$ ), rtęć ( $\text{Hg}^{2+}$ ), lit ( $\text{Li}^{+}$ ), potas ( $\text{K}^{+}$ ) i sód ( $\text{Na}^{+}$ ) w postaci jonowej. Pozostałość zawiera węgiel, częściowo w postaci grafitu, dwutlenek manganu ( $\text{MnO}_2$ ), dwutlenek krzemu ( $\text{SiO}_2$ ), trójtlenek dialuminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 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 ( $\text{SiO}_2$ ) i trójtlenek aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Kwas azotowy jest regenerowany.

W rozwiązaniu znanym z dokumentu patentowego CN 108777332A ujawniono zastosowanie suchego lodu od obniżenia temperatury ogniwa przed przekazaniem ogniwa do operacji rozkruszania. Po ochłodzeniu odsiewa się pozostałości suchego lodu i tak oziębione ogniwa przekazuje się do rozdrobnienia.

W innym rozwiązaniu według CN 108525817A przedstawiono inne znane rozwiązanie, gdzie dla oziębienia dodaje się do mieszaniny ogniwa ciekły azot, który doprowadza się także do urządzenia rozdrabniającego ogniwa.

Zadaniem wynalazku jest usprawnienie etapu bezpiecznego rozdrabniania opisanych ogniwa przy jednoczesnym stworzeniu warunków korzystnych dla prowadzenia dalszych operacji na rozdrobnionych ogniwach, oraz zabezpieczeniu przed możliwością zaistnienia zapłonu.

Zadanie to rozwiązano zgodnie z zastrzeżeniem patentowym nr 1 i dalszymi zastrzeżeniami patentowymi.

Według wynalazku, sposób rozdrabniania ogniwa galwanicznych o wysokich gęstościach energii polega na tym, że zużyte baterie magazynuje się i rozdrabnia w mieszaninie ze stałym dwutlenkiem węgla czyli z suchym lodem. Mieszaninę zużytych ogniwa umieszcza się w izolowanym zasobniku i do tej mieszaniny dodaje się czynnik chłodzący i obniża się tą drogą temperaturę zużytych ogniwa. Następnie schłodzoną mieszaninę zużytych ogniwa oraz czynnika chłodzącego przekazuje się do urządzenia rozdrabniającego zawierającego pojemnik izolowany termicznie.

Według wynalazku, sposób rozdrabniania ogniwa galwanicznych charakteryzuje się tym, że czynnik chłodzący stanowi dwutlenek węgla w postaci suchego lodu, który dodaje się do mieszaniny zużytych ogniwa galwanicznych w stosunku objętościowym od 0,1 : 1 do 2 : 1, i doprowadza się mieszaninę zużytych ogniwa z suchym lodem do temperatury od  $-20^{\circ}\text{C}$  do  $-50^{\circ}\text{C}$ , po czym mieszaninę zużytych ogniwa z suchym lodem przekazuje się do urządzenia rozdrabniającego.

Suchy lód według wynalazku korzystnie stanowi granulację o rozmiarze granulek od 5 mm do 100 mm.

W korzystnej wersji wynalazku suchy lód może charakteryzować się granulacją od 14 mm do 18 mm.

W trakcie układania warstw zużytych ogniw galwanicznych w izolowanym pojemniku urządzenia rozdrabniającego w korzystnej wersji rozwiązania według wynalazku układa się na przemian warstwy suchego lodu oraz warstwy zużytych ogniw.

W innej korzystnej wersji rozwiązania według wynalazku do izolowanego pojemnika urządzenia rozdrabniającego wprowadza się jednocześnie strumień zużytych ogniw galwanicznych oraz strumień granulek suchego lodu, które przekazują się do części roboczej urządzenia rozdrabniającego.

Po operacji rozdrabniania ogniw galwanicznych mieszaninę powietrza z dwutlenkiem węgla korzystnie zwraca się do izolowanego pojemnika urządzenia rozdrabniającego.

Mieszaninę powietrza z dwutlenkiem węgla zwraca się do pojemnika izolowanego z ogniwami galwanicznymi i z suchym lodem urządzenia rozdrabniającego, korzystnie ze średnią liniową prędkością od 10 m/h do 36 m/h.

W rozwiązaniu według wynalazku zaproponowano obniżenie temperatury mieszaniny zużytych ogniw galwanicznych poddawanych rozdrabnianiu poprzez dodatek granulek suchego lodu czyli zestalonego dwutlenku węgla. Dla składników rozdrobnionych ogniw tego rodzaju dodatek jest dodatkiem chemicznie obojętnym. Jednocześnie suchy lód sublimując jest zdolny utrzymać przez dłuższy czas właściwą, jednolicie obniżoną temperaturę, doprowadzając do głębokiego obniżenia temperatury ogniw poddawanych rozdrobnieniu. Przy operacji rozdrabniania ogniw wydzielają się czynniki chemiczne, które mogą w niektórych przypadkach doprowadzić do powstania mieszanin palnych, bądź toksycznych. Środowisko gazowe dwutlenku węgla powstałego z sublimacji suchego lodu zapobiega powstaniu warunków sprzyjających zapłonowi mieszaniny gazów w tych warunkach. Dodatkowo w rozwiązaniu według wynalazku zaproponowano zwrócenie chłodnej mieszaniny dwutlenku węgla z powietrzem do izolowanego zasobnika urządzenia rozdrabniającego, co powoduje wstępne obniżenie temperatury w tym zasobniku przy doprowadzaniu do niego kolejnych partii zużytych ogniw galwanicznych do rozdrobnienia. Zaproponowany dodatek suchego lodu spowodował więc obniżenie temperatury w izolowanym zasobniku urządzenia do rozkruszania ogniw, utrzymanie przez czas sublimacji jednakowo niskiej temperatury, zmniejszenie zagrożenia pożarowego, zapobiegł emisji do powietrza szkodliwych związków chemicznych oraz umożliwił skierowanie chłodnego, gazowego dwutlenku węgla do izolowanego zasobnika baterii, urządzenia rozdrabniającego i dalszych etapów obróbki materiału, mających na celu wyodrębnienie pożądanych frakcji. Obniżenie temperatury przez dodatek bryłek suchego lodu w mieszaninie razem z ogniwami do etapu rozkruszania, następuje przez określony czas, równomiernie w całej masie mieszaniny dzięki temu, że bryłki suchego lodu sublimują znacznie wolniej niż następuje parowanie ciekłego azotu, znanego ze stanu techniki. Parowanie ciekłego azotu zwykle przebiega na powierzchni, a nie wewnątrz masy ogniw przeznaczonych do rozkruszania.

Przedmiot wynalazku przedstawiono poniżej w przykładzie wykonania.

Mieszaninę zużytych ogniw umieszcza się w izolowanym zasobniku maszyny rozdrabniającej, w tym przykładzie wykonania w zasobniku znanego rozdrabniacza dwuwiałowego, wolnoobrotowego typu „shredder” z dyskami tnącymi o średnicy 260–360 mm i grubości od 3 do 15 mm. Jednocześnie mieszaninę zużytych ogniw typu 18650 i/lub 2170 w wymienionym zasobniku chłodzi się recykulowaną mieszaniną zimnego dwutlenku węgla i powietrza, i/lub przez dodatek suchego lodu. W tym przykładzie wykonania dodaje się suchy lód rozdrobniony do wielkości granulek o średnicy od 14 mm do 18 mm w stosunku do ilości objętościowej zużytych ogniw od 1 : 100 do 1 : 10. W mieszaninie z suchym lodem następuje obniżenie temperatury ogniw poddawanych recyklingowi. Mieszaninę zużytych ogniw i suchego lodu przetrzymuje się w zasobniku izolowanym termicznie urządzenia rozdrabniającego przez czas wymagany technologicznie, z reguły nie więcej niż 15 minut dla obniżenia temperatury ogniw do minimum  $-20^{\circ}\text{C}$ . Następnie otwiera się lej prowadzący z izolowanego zasobnika do zespołu wykonawczego urządzenia rozdrabniającego. W zespole wykonawczym rozdrabniacza dwuwiałowego wstępnie schłodzona mieszanina zużytych ogniw jest rozdrabniana do wielkości cząstek od 2 mm do 8 mm wraz z dodatkową ilością suchego lodu, przy czym temperatura materiału osiąga od  $(-20)$  do  $(-50)^{\circ}\text{C}$ . Tak rozdrobnione ogniwa kieruje się do separacji i ewentualnego dalszego rozdrabniania, gdzie następuje znany proces sortowania na poszczególne frakcje jakościowe, możliwe do odzysku.

Mieszaninę zużytych ogniw z suchym lodem doprowadza się do temperatury rozdrabniania dwuetapowo: w izolowanym zasobniku przez czas do 15 minut do temperatury  $-20^{\circ}\text{C}$ , i podczas samego rozdrabniania do temperatury od  $-30^{\circ}\text{C}$  do  $-50^{\circ}\text{C}$ .

W innym przykładzie realizacji wynalazku warstwy zużytych ogniów galwanicznych w izolowanym pojemniku urządzenia rozdrabniającego układa się luźno upakowane na przemian z warstwami suchego lodu, w początkowej proporcji objętościowej odpowiednio 7 : 1.

Po przeprowadzonej w młynie dwuwałowym typu „shredder” operacji rozdrabniania ogniów galwanicznych do wymienionych w tym przykładzie frakcji, mieszaninę powietrza z dwutlenkiem węgla zawraca się z przestrzeni dysków tnących rozdrabniacza dwuwałowego do izolowanego zasobnika urządzenia rozdrabniającego oraz do kolejnych operacji lub procesów jednostkowych recyklingu baterii. Mieszaninę tę kieruje się z przestrzeni tarcz tnących młyna tarczowego do izolowanego pojemnika ze średnią liniową prędkością 20 m/h.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób rozdrabniania ogniów galwanicznych o wysokich gęstościach energii polegający na tym, że mieszaninę zużytych ogniów umieszcza się w izolowanym pojemniku i do tej mieszaniny dodaje się czynnik chłodzący i obniża się temperaturę zużytych ogniów, a następnie schłodzoną mieszaninę zużytych ogniów oraz czynnika chłodzącego przekazuje się do zespołu roboczego urządzenia rozdrabniającego, **znamienny tym**, że czynnik chłodzący stanowi dwutlenek węgla w postaci suchego lodu, który dodaje się do mieszaniny zużytych ogniów galwanicznych w stosunku objętościowym od 0,5 : 1 do 2 : 1, i doprowadza się mieszaninę zużytych ogniów z suchym lodem do temperatury od  $-20^{\circ}\text{C}$  do  $-50^{\circ}\text{C}$ , po czym mieszaninę zużytych ogniów z suchym lodem przekazuje się do zespołu roboczego urządzenia rozdrabniającego.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że suchy lód stanowi granulę o rozmiarze granul od 1 mm do 100 mm.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że suchy lód stanowi granulę o rozmiarze granul od 14 mm do 18 mm.
4. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że w trakcie umieszczania zużytych ogniów galwanicznych w izolowanym pojemniku urządzenia rozdrabniającego, układa się na przemian warstwy suchego lodu oraz warstwy zużytych ogniów.
5. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że do izolowanego pojemnika urządzenia rozdrabniającego wprowadza się jednocześnie strumień zużytych ogniów galwanicznych oraz strumień granul suchego lodu.
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że po operacji rozdrabniania ogniów galwanicznych mieszaninę powietrza z dwutlenkiem węgla zawraca się do izolowanego pojemnika urządzenia rozdrabniającego.
7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że mieszaninę powietrza z dwutlenkiem węgla zawraca się ze średnią liniową prędkością od 10 m/h do 36 m/h.