

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号
特開2022-16471
(P2022-16471A)

(43)公開日 令和4年1月21日(2022.1.21)

(51)国際特許分類		F I			
H 0 1 M	10/54 (2006.01)	H 0 1 M	10/54		
B 0 9 B	3/30 (2022.01)	B 0 9 B	3/00	Z Z A B	
B 0 9 B	3/40 (2022.01)	B 0 9 B	3/00	3 0 3 Z	
C 2 2 B	7/00 (2006.01)	C 2 2 B	7/00	C	
審査請求 有 請求項の数 16 O L 外国語出願 (全22頁)					
(21)出願番号	特願2021-179189(P2021-179189)	(71)出願人	519138494		
(22)出願日	令和3年11月2日(2021.11.2)		デュッセンフェルト・ゲーエムベーハー		
(62)分割の表示	特願2019-521156(P2019-521156)の分割		ドイツ連邦共和国、3 8 1 7 6 ヴェン デブルク、ロスベルクシュトラッセ 8		
原出願日	平成29年10月12日(2017.10.12)	(74)代理人	110001737		
(31)優先権主張番号	102016120046.8		特許業務法人スズエ国際特許事務所		
(32)優先日	平成28年10月20日(2016.10.20)	(72)発明者	ハニッシュ、クリスチャン		
(33)優先権主張国・地域又は機関	ドイツ(DE)		ドイツ連邦共和国、3 8 1 1 8 ブラウ ンシュバイク、マダメンヴェク 1 1 2 ベー		

(54)【発明の名称】 特に充電式バッテリーのような使用済みバッテリーを処理するリサイクル方法およびバッテリー処理設備

(57)【要約】

【課題】本発明は使用済みリチウム電池（10）の処理方法に関する。

【解決手段】本発明は、粉碎材料（24）が得られるようにバッテリー（10）を粉碎する工程、および（b）不活性粉碎材料（42）が得られるように粉碎材料（24）を不活性化する工程を含む使用済みリチウム電池（10）の処理方法である。本発明によれば、乾燥は最大圧力300hPaおよび最大温度80で行われ、失活粉碎材料（42）は輸送容器に充填されない、および/または、前記不活性化粉碎材料は、前記乾燥工程後に直ちにさらに処理される。

【選択図】図1

図 1

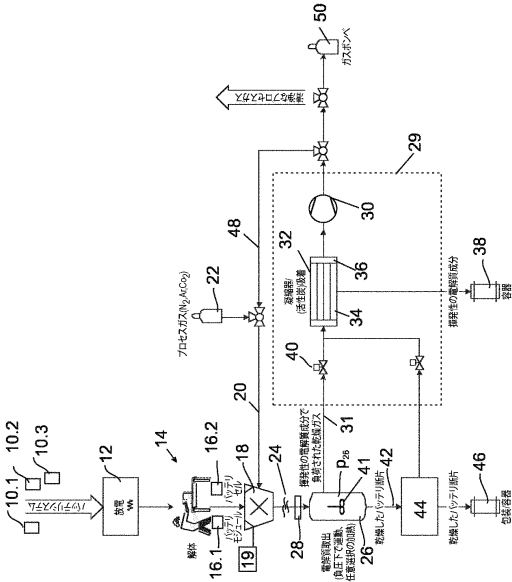


Fig. 1

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

以下の工程を含む使用済みリチウムバッテリー（１０）の処理方法において、

- （ａ）粉碎材料（２４）が得られるようにバッテリー（１０）を粉碎し、
 - （ｂ）不活性化粉碎材料（４２）が得られるように前記粉碎材料（２４）を不活性化し、
 - （ｃ）最高圧力 300 hPa、最高温度 80 で乾燥し、
 - （ｄ）前記不活性化粉碎材料（４２）が輸送容器に充填されていない、および／または前記不活性化粉碎材料が前記乾燥処理後に直ちに更に処理される、
- ことを特徴とする使用済みリチウムバッテリーの処理方法。

【請求項 2】

10

前記バッテリーは、前記バッテリーのバインダーの分解温度より低い温度で乾燥され、
前記粉碎材料（２４）は、電気化学反応ができないように、乾燥によって不活性化されることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記乾燥工程中に発生したガスを、特に大気圧および／または 0 より高く 50 より低い温度で凝縮させることを特徴とする請求項 1 または 2 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 4】

前記乾燥工程中に乾燥装置の雰囲気中の有機炭酸塩濃度を連続的に監視し、
爆発限界の下限を下回るまで前記乾燥工程を終了しないことを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 5】

前記乾燥工程は、乾燥時間の少なくとも 50 % の間に 30 hPa の最大圧力で行われ、
前記乾燥工程中の最低圧力が最大 50 hPa であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

前記粉碎材料（２４，４２）は、特にそれを乾燥装置から取り出すときには、攪拌機によって前記乾燥装置内で移動され、
前記攪拌機を使用して、前記粉碎材料（２４）の乾燥に必要な蒸発熱を少なくとも 50 %、特に少なくとも 80 % 供給する、ことを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

30

【請求項 7】

前記乾燥工程中に発生したガスが吸い出され、
前記攪拌機を用いた移動は、前記粉碎材料（４２）のコーティング材料の少なくとも 50 重量 % が吸引されるように行われる、ことを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

前記粉碎工程と前記乾燥工程は 1 つの容器内でのみ行われることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

バッテリー、特にリチウムバッテリーの処理のためのバッテリー処理設備であって、

40

- （ａ）粉碎材料（２４）が得られるようにバッテリー（１０）を粉碎するための粉碎ユニット（１８）と、
 - （ｂ）前記粉碎材料（２４）を不活性化するための乾燥装置（２６）の形態の不活性化装置（２６）と、
 - （ｃ）前記乾燥装置（２６）内に真空を生じさせることを目的として前記乾燥装置（２６）に接続された真空装置と、
 - （ｄ）最高温度 80、特に 80 未満で乾燥するように前記乾燥装置（２６）が構成されていることと、
- を有することを特徴とするバッテリー処理設備。

【請求項 10】

50

前記粉砕ユニット（１８）は前記乾燥装置内に配置されていることを特徴とする請求項９に記載の設備。

【請求項１１】

前記乾燥装置から吸い出された気体電解質を凝縮するための凝縮器と、材料の流れ方向において前記乾燥装置と前記凝縮器および／または少なくとも１つのポンプとの間に配置される粒子分離器と、をさらに有することを特徴とする請求項９または１０のいずれか１項に記載の設備。

【請求項１２】

前記粉砕装置と前記乾燥装置とを接続する気密および／または防塵コンベア（２６）をさらに有することを特徴とする請求項９乃至１１のいずれか１項に記載の設備。

10

【請求項１３】

バッテリーを供給するために前記粉砕ユニット（１８）の前に配置されるエアロック、および／または、材料の流れ方向において前記乾燥装置と前記凝縮器との間に配置される粒子分離器をさらに有することを特徴とする請求項９乃至１２のいずれか１項に記載の設備。

【請求項１４】

前記乾燥装置は、好ましくは真空ポンプおよび／または前記凝縮器の熱放散からの熱を利用するヒータを含むことを特徴とする請求項９乃至１３のいずれか１項に記載の設備。

【請求項１５】

前記乾燥装置は、少なくとも１つの空冷式ドライ真空ポンプ、特にその体積流量が４００hPaで達成可能な最大最小圧力が異なる少なくとも２つの真空ポンプを備えることを特徴とする請求項９乃至１４のいずれか１項に記載の設備。

20

【請求項１６】

前記粉砕ユニットは、前記粉砕材料の最大サイズを制限するためのボトム篩いを備えることを特徴とする請求項９乃至１５のいずれか１項に記載の設備。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、（ａ）粉砕材料が得られるようにバッテリーを粉砕し、（ｂ）不活性粉砕材料が得られるように粉砕材料を不活性化する工程を有する、特にリチウムイオン電池などの使用済みリチウム電池のような使用済みバッテリーを処理するための方法に関する。

30

【０００２】

第２の態様では、本発明は、（ａ）粉砕材料が得られるようにバッテリーを粉砕する粉砕装置と、（ｂ）粉砕された材料を不活性化するための不活性化装置とを有する、使用済みバッテリーの処理、特に使用済みリチウム電池の処理のためのバッテリー処理設備に関する。

【背景技術】

【０００３】

米国公開２００５／０２４１９４３号公報には、粉砕工程より前にバッテリーを加熱し、それによってバッテリー内のプラスチック成分を分解する使用済み電池の処理方法が記載されている。この種の方法の欠点は、バッテリーの残余の成分がプラスチックの分解生成物で汚染される可能性があることである。

40

【０００４】

ドイツ公開１０２０１２０２４８７６号公報には、先ず不活性ガス下で粉砕し、次いで不活性粉末を散布し、それによって電気化学的に活性な材料が自然燃焼するのを防止する輸送臨界電解質電池を移動させるためのシステムが記載されている。これの不利な点は、得られる材料が依然として比較的高い潜在的危険性を有しており、散布粉末そのものが爆発リスクとなり、輸送容器中での可燃性および爆発性の雰囲気形成を排除することができないことである。

【０００５】

ドイツ公開１０２０１１１１００８３号公報には、ガルバニ電池から活性材料を回収する方法が記載されており、この方法では先ずガルバニ電池を機械的に粉砕し、次いで予備乾

50

燥し、引き続き篩い分けする。最後に、バインダーをオープン内で分解する。この種の装置は、大量のガルバニ成分の効率的なリサイクルに非常によく適合している。しかしながら、部分負荷運転する場合には、この設備の構造は比較的複雑になる。また、毒性の高い有機フッ素化合物とフッ化水素が生成される可能性があることも証明されており、その処理は非常に複雑である。

【 0 0 0 6 】

国際公開 2 0 1 0 / 1 0 2 3 7 7 号公報には、リチウム電池のようなリサイクルされるべきバッテリーがロータリーキルン内で加熱され、発生したガスが吸い出される方法が記載されている。この方法の欠点は、電解質を再利用することが困難であり、大量のフッ化水素および有機フッ素化合物が発生することにある。

10

【 0 0 0 7 】

後公開された刊行物である国際公開 2 0 1 6 / 1 7 4 1 5 6 号公報には、使用済みバッテリーをまず局所的に不活性化し、輸送容器内に収容する方法が記載されている。粉碎された材料が中央処理プラントに輸送され、次いで不活性化されたバッテリー断片がさらに処理される。

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

本発明の課題は、従来技術の欠点を低減することにある。

【 課題を解決するための手段 】

20

【 0 0 0 9 】

本発明は、最大圧力 3 0 0 h P a 、好ましくは少なくとも部分的に 5 0 h P a 、最大 8 0 で乾燥が行われる方法によって課題を解決する。特に、不活性化は、少なくとも粉碎材料を乾燥することによっても行われる。第 2 の態様によれば、本発明は、乾燥装置内に少なくとも 3 0 0 h P a の真空を発生させるために、8 0 の最高温度で乾燥するように構成される前記乾燥装置に真空装置が接続されるバッテリー処理設備によって課題を解決する。

【 0 0 1 0 】

本発明の利点は、粉碎材料から乾燥によって得ることができる電解質の量が、電気化学反応が可能でなくなるか、または無視できるほどごく僅かな程度にしか可能でなくなる程度とすることにある。さらに、低沸点を有する電解質の有機炭酸塩が（バッテリー断片から）除去されているので、可燃性または爆発性の気相がバッテリー断片上に形成されることがない。このため、粉碎材料は、大部分が不活性であり、特にそれが真空中で包装されている場合には、さらに安全に輸送または流通させることができる。

30

【 0 0 1 1 】

さらなる利点は、粉碎材料を不活性化するために追加材料を新たに付加する必要がないことである。これは、バッテリー処理の複雑さを減少させ、不活性化した粉碎材料の重量を減少させ、その後の分離およびリサイクル工程における純度を高める。特に、潜在的な後続プロセスの湿式製錬処理工程では、外来イオンを含まない高度の生産物純度とする利点がある。

40

【 0 0 1 2 】

相当量のフルオロリン酸塩、フッ化水素、一酸化炭素、ポリフッ化ジベンゾジオキシンおよびジベンゾフラン、窒素酸化物、フッ化カルボニルおよび/またはシアン化水素の形成を除外することも有利である。フルオロリン酸塩はしばしば強い神経毒であり、その形成は確実に防止されなければならない。さらに、電解質含有量が低いため、電気化学反応によって引き起こされる自己増幅的で、かつ激しい熱の蓄積が起こり得ないことが保証される。フッ化水素およびフルオロリン酸塩は、8 0 を超える比較的低い温度でかなりの量が生成され得ることが証明されている。

【 0 0 1 3 】

さらに、かなりの量のエネルギーを費やすことなく電解質の除去が可能であるという利点

50

がある。また、除去した電解質も大部分をリサイクル利用することができる。

【 0 0 1 4 】

好ましい実施形態により意図されるように、気化した電解質の凝縮は、リチウム電池の低排出リサイクルをもたらす。

【 0 0 1 5 】

本発明のバッテリー処理設備は、現状の従来設備では不可能である 80 % を超える材料リサイクル率を可能にするものである。

【 0 0 1 6 】

本明細書の範囲内で、乾燥という用語は、特に導電性塩中の少なくとも 1 つの溶媒の除去を意味するものと理解されるべきである。特に、乾燥は、少なくとも 90 重量 % のジメチルカーボネートおよび / またはエチルメチルカーボネートが除去されるように行われる。

【 0 0 1 7 】

リチウムバッテリーは、その電気化学反応がリチウムおよび / またはリチウムイオンおよび / またはリチウム化合物を含む充電式バッテリーを特に意味するものと理解されるべきである。

【 0 0 1 8 】

バッテリー処理設備は、特に充電式バッテリーを処理するための充電式バッテリー処理設備をも意味するものと理解されるべきである。

【 0 0 1 9 】

また、輸送容器は、輸送包装をも意味するものと特に理解されるべきである。輸送包装は、好ましくは真空シールによって封止される。アルミニウム複合箔は輸送用包装として特に適している。

【 0 0 2 0 】

粉砕ユニットは、その動作時においてバッテリーを粉砕する装置を意味するものと特に理解されるべきである。例えば、粉砕ユニット (i) は圧力粉砕ユニットであり、それによってバッテリーは 2 つの工具表面の間で粉砕され、(i i) バッテリーが工具表面上にあり、第 2 の可動工具でバッテリーを叩くことによって粉砕される打撃粉砕ユニット、(i i i) バッテリーが反対方向に動く 2 つの工具表面によって粉砕されるトリミング粉砕ユニット、(i v) 2 つのブレードを用いてバッテリーを 2 つの部分に切断する切断粉砕ユニット、および / または (v) バッテリーを壁に向けて投げつける衝撃粉砕、移動ツールに対する衝撃、または 2 つの粒子の衝突である。もちろん、粉砕ユニットは、2 つ以上の指定された粉砕メカニズムによっても機能し得るものである。好ましい実施形態によれば、粉砕ユニットは、粉砕ユニットが配置されている容器を含む粉砕装置の一部を形成する。

【 0 0 2 1 】

与えられた温度と圧力はそれぞれの装置内の大気温度に常に関係している。このように、乾燥が最大圧力 300 h P a および最高温度 80 で起こるという特性は、特に乾燥機内の雰囲気温度が最大 80 であることを意味するものと理解されるべきである。局所的に気温が高くなることは無関係である。

【 0 0 2 2 】

バッテリー粉砕後に乾燥が起こると有利である。そうすることは確かに可能であり、未粉砕状態にあるときにバッテリーが真空にさらされて、電解質の少なくとも一部が蒸発し、その結果生じるガスが充電式バッテリー内の安全弁を通して逃げるか、またはバッテリーが開放される。外部環境と内部圧力との間の圧力差によって破壊され、蒸発している電解質を逃がすことができる。しかしながら、電解質は、電極およびセパレータの密巻き層または積層層およびプレス層の間およびそれらの細孔内に主に位置しており、それはバッテリーの他の成分に接続されているので、この手順は非常に時間が掛かってしまう。したがって、例えば切断、切り取り、衝撃、切断および / または粉砕によって、バッテリーを機械的に粉砕することがしばしばより有益であり、本発明の好ましい実施形態に表われている。これは、材料の気相への移行のために、より大きな界面が利用可能であることを意味している。

【 0 0 2 3 】

10

20

30

40

50

乾燥工程は、好ましくは、乾燥時間の少なくとも 50 % の期間は 30 hPa の最大圧力で
行われる。代替的に又は付加的に、乾燥工程中の最低圧力は最大 50 hPa である。これ
により、非常に大きな割合の電解質を除去することが可能になる。最低圧力は、少なくと
も 1 分間は維持される乾燥装置内の最低の大気圧を意味するものと特に理解されるべきで
ある。

【0024】

好ましい実施形態によれば、粉碎と同時に乾燥を行うことも可能である。換言すれば、バ
ッテリーを粉碎する粉碎装置に最大圧力 300 hPa の真空が取り付けられるとも言える。
この利点は、バッテリー粉碎中に導入された機械的エネルギーが電解質の蒸発を促進させる
ことである。したがって、電解質を蒸発させるために粉碎材料に追加の熱エネルギーを新
たに導入する必要はない（これは可能であり、本発明に含まれる）。さらに、粉碎中に粉
砕材料を冷却する必要はない（これは可能であり、本発明に含まれる）。粉碎ユニットは
粉碎された材料の循環ももたらし、それは乾燥プロセスを加速させる。

10

【0025】

粉碎材料が攪拌および/または循環されている間に乾燥が発生するのが好ましい。これに
より、陽極、セパレータおよび陰極からなるガルバニック素子が分離される。互いにくっ
付き合う箔による気化プロセスの妨害は防止される。集電箔とコーティングの分離のため
に機械的エネルギーが導入され、その結果生じる摩擦熱が装置内に蒸発熱を供給すること
になる。

【0026】

粉碎前に、使用済みバッテリーは予め解体されるのが好ましい。粉碎前の解体は、より大き
なバッテリー装置がそれらのより小さなサブコンポーネント、モジュールまたはスタックに
分解されること、あるいは電気化学的に活性な材料を含むセルが制御電子機器から分離さ
れることを意味する。制御電子機器は、例えば半導体素子および/またはセンサを含み、
バッテリーの充電制御に関与する。

20

【0027】

乾燥は真空下で行われる。その最も一般的な構成によれば、本発明は、真空は、圧力が 8
0、特に 70 でジメチルカーボネートの蒸気圧より低くなるように大きくなるように
選択される前文に従う方法によって問題を解決する。しかしながら、乾燥が最大圧力 30
0 hPa で、特に最大圧力 100 hPa で発生するならば、それは特に有益なことである
。そのような低い圧力下では、大部分の電解質、特にジメチルカーボネートおよびエチル
メチルカーボネートのかなりの部分が 80 未満の温度で気化する。低い温度の利点は、
フッ化水素およびフルオロ有機化合物の生成が妨げられることである。どちらの化合物
もバッテリー加工の設置や周囲に危険を及ぼす可能性がある。したがって、それらの発達を
防ぐことは有益である。

30

【0028】

乾燥は、分解温度より低い温度で行われるのが好ましい。分解温度は、粉碎材料をこの温
度で 1 時間保持した後に、リチウム電池のバインダーの少なくとも 80 質量% が気体成分
に分解する最低温度を特に意味するものと理解されるべきである。分解温度は、粉碎材料
の温度を連続的に上昇させ、特にバインダーの分解によるガスの蓄積によって質量損失が
生じたときに記録することにより測定することができ、かつ特定の基準が満たされる。必
要であれば、実験は数回行い、毎回、温度を上げて粉碎材料の新しいサンプルを使用する
。

40

【0029】

好ましい実施形態の方法では、乾燥工程から生じるガスの凝縮を含む。ガスの凝縮は好ま
しくは大気圧で発生し、それによって ± 50 hPa の圧力偏差が可能である。凝縮中の温
度が少なくとも 0 であれば有利である。これは必要な冷却能力を低減させ、氷の形成を
防止する。冷却能力は、1 時間当たり 1 トンの処理済みバッテリーに対して、好ましくは少
なくとも 4 キロワット、最大で 40 キロワットである。あるいは、凝縮時の温度は 0 より
も低く、その結果、水が氷の形成を通して大気から除去される。凝縮器は、温度が変化

50

する２つ以上のゾーンを有することが可能である。この場合、２つのゾーンのうちの１つのゾーンの温度は非常に高く、氷は形成されず、そして別のゾーンでは非常に低いので氷は氷として分離される。

【００３０】

凝縮時の最高温度が最大５０、好ましくは最高３０、特に最高２０であると有利である。これは、バッテリー内の有機カーボネートをほぼ完全に回収できることを意味する。さらに、実質的に排出物は発生せず、凝縮に必要なエネルギー量は少ない。

【００３１】

バッテリーの粉砕は、粉砕材料成分の少なくとも９０重量％が５０mm、特に最大３０mm、好ましくは最大２０mmの最大篩サイズを有するように実施するのが好ましい。これは、構成要素の９０重量％が５０mmのメッシュ幅（またはそれぞれの所与の幅）を有する篩いを通してを意味するものと理解されるべきである。この種の粉砕は、微小な短絡回路の形成を回避し、それによって輸送、保管およびさらなる処理の安全性のレベルを高める。

【００３２】

乾燥が、水の分圧が５０Paより低い雰囲気下、特に１０Paより低い雰囲気下で起こるのであれば好ましい。水の分圧が低いと、水酸化リチウムに対するリチウム化合物の反応速度が遅くなるので、水素の蓄積が少なくなる。これは可燃性の水素-酸素混合物の生成を防いで、設備の安全性に寄与する。

【００３３】

さらに、乾燥時の酸素分圧が最大値３０ヘクトパスカル、特に最大値１０ヘクトパスカルであることが好ましい。これは、酸素と電池の酸化可能成分との反応を大幅に抑制する。低圧で乾燥することによって酸素分圧を低くすることが可能である。代替的にまたは付加的に、乾燥を不活性ガス雰囲気中で行うようにしてもよい。

【００３４】

好ましい実施形態によれば、本発明方法は、粉砕および/または乾燥中の水蒸気濃度の連続記録、ならびに所定の閾値を超えたときの水蒸気濃度の減少の工程を含む。水蒸気濃度は、大気成分全体に対する水蒸気の割合を特に意味するものと理解されるべきである。特に、水蒸気濃度は、水蒸気分圧を意味するものとも理解されるべきである。水蒸気濃度の閾値は、閾値未満ではLiPF₆などの導電性塩の分解による著しい量のフッ化水素の形成、および水と金属リチウムとの著しい反応が不可能となるように選択されることが好ましい。これらの基準は、-４０の露点で満たされる。水蒸気濃度を、例えば分光法、特に赤外分光法によって直接測定することは可能であるが、必須ではない。例えば、不活性ガス、酸素および有機化合物の濃度の合計を特定し、残りが水蒸気で構成されていると仮定することも可能である。

【００３５】

好ましい実施形態の方法では、粉砕および/または乾燥中の酸素濃度の連続記録、ならびに所定の閾値を超えたときの酸素濃度の減少の工程を含む。酸素濃度は、大気成分全体に対する酸素の割合を特に意味するものと理解されるべきである。特に、酸素濃度は、酸素分圧を意味するものとも理解されるべきである。酸素濃度の低下は、例えば、圧力の低下および/または不活性ガスの供給を含み得る。酸素濃度の閾値は、酸素濃度が閾値を下回ると爆発することが不可能であるように選択されることが好ましい。酸素濃度を直接測定することは、例えばネルンストプローブ、ラムダプローブ、常磁性センサまたは抵抗性プローブを使用して測定することは可能であるが、必須ではない。例えば、空気中と同じ酸素の混合比が測定ガス中に存在すると仮定することにより、二酸化炭素のような酸素を伴う空気中のガスを測定することにより酸素濃度を決定することも可能である。

【００３６】

特に、本発明方法は、(i)乾燥中に乾燥装置の雰囲気中の有機炭酸塩濃度を連続的に監視し、(ii)下限爆発限界に達しなくなったときに乾燥を完了する、工程を含む。爆発下限は、以下が適用される有機成分の濃度である。すなわち、温度２３、圧力１０１３h

10

20

30

40

50

P a、湿度 80 % のエア中で粉碎材料を容器に充填する場合に、爆発を引き起こさないが、より高い有機成分濃度につながる。それでもこの爆発下限の限界にまだ達しているにもかかわらず、乾燥は続行される。

【 0 0 3 7 】

不活性ガスの濃度は、好ましくは少なくとも 90 重量 %、特に少なくとも 95 重量 %、好ましくは少なくとも 97 重量 % に設定される。濃度の測定は、好ましくは、例えば分光学的に行われる。

【 0 0 3 8 】

代替的または追加的に、乾燥の進行を記述する進行パラメータが記録され、進行パラメータが所定の進行パラメータ閾値に達すると乾燥が完了する。進行パラメータは乾燥の開始時には小さく、乾燥の進行とともに増加する。同等の状況は、乾燥の開始時に進行パラメータが大きく、乾燥の進行とともに減少することである。

10

【 0 0 3 9 】

例えば、進行パラメータは、吸い出されたガス中のガス状電解質の濃度である。この状況では、例えば分光法、特に赤外分光法によって、気体電解質、特に有機炭酸塩の濃度を直接測定することは可能であるが、必須ではない。

代替的または追加的に、進行パラメータは、利用可能な凝縮器内の凝縮ガス成分の凝縮物流（例えば、単位時間当たりの物質の体積、質量、重量または量で測定される）であることが可能である。あるいは、進行パラメータは、乾燥容器内の圧力または乾燥容器から出るガスの流れである。ポンプ出力が一定の場合、圧力は、おおよそ、乾燥の進行と伝達される材料の温度にのみ依存する。電解質がほとんど気化していると、圧力が低下する。ガス流もまた減少する。

20

【 0 0 4 0 】

好ましい実施形態によれば、粉碎材料は乾燥工程後に直ちにさらなる処理が施される。特に、粉碎材料は乾燥後に輸送容器内には収容されない。特に、粉碎材料は、さらなる処理のために連続的または断続的に供給されるコンベア、例えば分離装置によって乾燥された後に輸送される。

【 0 0 4 1 】

乾燥の終了後に、輸送容器内で、またはさらなる処理中に、引火性または爆発性のガス混合物が発生する可能性があることから、充填した断片上に可燃性または爆発性ガス混合物が十分に形成され得ない場合、および / または粉碎材料が乾燥するほど乾燥した場合にのみ粉碎材料の乾燥を終了する方法が好ましい。乾燥プロセスの完了後に、充填された粉碎材料上に可燃性または爆発性ガスの混合物が形成され得ない場合、乾燥が完了するという属性は、特に、以下の空間内であることを意味すると理解されるべきである。50 および 1013 hPa で 1 週間、粉碎材料で（その体積に対して）半分充填された 50 リットル容器の形の可燃性ガス混合物は輸送容器内に形成されない。予備テストは、基準が満たされているかどうかを判断する。可燃性ガス混合物が形成される場合、乾燥はより長い時間および / またはより低い圧力で行われなければならない。予備試験は、乾燥時間および / または乾燥圧力が特定されるまで繰り返され、その時点で、3 つの輸送容器の一連の試験において、前記属性に関する要件が 3 つの輸送容器すべてについて満たされる。

30

40

【 0 0 4 2 】

粉碎材料は、粉碎材料中の電解質含有量が電気化学反応が不可能になるほど低くなるまで乾燥させるのが好ましい。換言すれば、電解質含有量は閾値よりも低く、この閾値が達成されない場合にセル電圧が最大 4 分の 1 まで低下するように閾値が選択される。この閾値は、例えば、電解質含有量に関してバッテリーのセル電圧を定義することによって決定される。閾値に達する直前に、セル電圧は崩壊する、すなわちそれは少なくとも 75 % 減少する。閾値が達成されない場合、バッテリーは非常に少量の電解質しか含まないので、電気化学反応はおおよそ不可能である。

【 0 0 4 3 】

粉碎材料は、50 リットル容量のドラム缶内に圧縮された形で含まれている 50 kg の量

50

の粉碎された材料が熱の蓄積を経ないように、または、熱暴走、すなわち熱的に誘発された連鎖反応は少なくとも２ヶ月間除外される、熱の蓄積が非常に少なくなるまで乾燥するのが好ましい。また、ガスの蓄積も非常に低いため、２週間後に最初に５００hPaの負圧が存在しても過剰な圧力は発生しない。

【００４４】

粉碎材料が５０で揮発性である有機成分の電解質含有量が最大３重量％、特に最大２重量％、特に好ましくは最大１．５重量％を有するまで乾燥されると有利である。

【００４５】

乾燥は、８０で揮発性である電解質からの有機カーボネートの累積含有量が、粉碎材料の上方の雰囲気中で３体積％未満になるまで行われるのが好ましい。

10

【００４６】

特に、ジメチルカーボネート含有量が４体積％未満、特に３体積％、および／またはシクロヘキシルベンゼン含有量が１体積％未満、特に０．５体積％になるまで粉碎材料の乾燥が行われる。

【００４７】

乾燥は好ましくは粉碎直後に行われる。粉碎直後の乾燥は、バッテリーの粉碎の開始と得られた粉碎材料の少なくとも一部が乾燥し始める時点との間の時間が最大５分間、特に最大１分間であることを意味するものと理解されるべきである。粉碎後の急速な乾燥は、潜在的に電気化学反応を経験する可能性がある材料の質量が小さいままであることを意味する。潜在的な発熱反応の電気化学的反応時間もまた小さいままである。これによって設備リスクおよび周辺環境リスクがともに軽減される。

20

【００４８】

好ましい実施形態によれば、粉碎材料は、特にそれを乾燥装置から取り出すときには、攪拌機によって乾燥装置内で移動される。攪拌機は粉碎ユニットを指すことがあるが、これは必要がない。攪拌機は、特に閉塞および／または熱エネルギーが伝達される材料に入るのを防止し、および／または層状の箔を分離するのに役立ち、これは電解質の気化が立体的に妨げられないことを意味する。さらに、機械的エネルギーの入力は、集電体箔からのコーティングの少なくとも部分的な剥離をもたらす。これにより、コーティング断片のより多くの表面が自由になり、これは乾燥工程に有益であり、その後のコーティングと箔の分離を容易にする。攪拌機は、好ましくは、乾燥体積１立方メートル当たり少なくとも１kWの出力を示す。攪拌機が少なくとも１つの攪拌ブレードを有し、それが伝達された材料を上方に動かすように配置されていると有利である。

30

【００４９】

攪拌機は、粉碎材料の乾燥に必要な気化熱を少なくとも３５％、特に少なくとも５０％供給するために使用されるのが好ましい。換言すれば、理想的な状況では、粉碎材料を加熱するために追加のヒータを設ける必要はない。そのようなヒータが設けられている場合には、その電力出力は攪拌機の電力出力よりも小さいほうが好ましい。攪拌機による伝達された材料へのエネルギーの導入は、それが例えばコーティングおよびキャリア箔ならびにバッテリーの他の成分の分離をもたらすため有利である。

【００５０】

40

攪拌機は、好ましくは、乾燥装置の容積１立方メートル当たり少なくとも１キロワットの出力を有する。

【００５１】

乾燥装置は、少なくとも１つの真空ポンプおよび／または凝縮器の熱放散から熱を奪うヒータを有することが好ましい。凝縮器内で電解質が凝縮すると凝縮熱が発生する。結果として、少なくとも６０の温度が凝縮器内に存在し得る。熱は、例えば熱伝導流体、特に気体または液体によって伝達される。例えば、熱伝導流体は乾燥装置の外壁を加熱するために使用される。

【００５２】

本発明の独立した主題は、（a）粉碎材料が得られるように、使用済みリチウムバッテリ

50

を粉碎し、(b) バッテリーの電解質が気化するように粉碎材料を乾燥し、(c) 気化に必要な熱の少なくとも50%を機械的エネルギーによって前記粉碎材料内に導入する、ことによって処理する方法である。特に、機械的エネルギーは、粉碎ユニットおよび/または攪拌機によって粉碎材料のなかに導入される。最大圧力300 hPa、最大80 で乾燥を行うと特に有利であるが、これは必ずしも必要なことではない。説明に提示されている好ましい実施形態は、本発明のこの態様に言及している。

【0053】

粉碎および乾燥は、好ましくは単一の容器内で、特に粉碎ユニット内で行われることが好ましい。換言すれば、粉碎と乾燥は単一容器内の負圧下で同時に起こる。この状況の利点は、粉碎のために供給され、そして熱エネルギーに変換される機械的エネルギーが電解質の蒸発中に吸収され、この形で放出されることにある。これは、一方では、粉碎材料の過度の加熱が防止されることを意味する。また、他方では、乾燥を行うためにヒータを必ずしも必要としないことにもなる。

10

【0054】

ジェットポンプによって最大絶対圧力300 hPaの真空を発生させると特に有利である。ジェットポンプは、特に適切なブラスト媒体が選択されている場合には、汲み上げられることになっている能動的なガスに対して強い耐性がある。流体であるブラスト媒体が少なくともpH8、特に少なくともpH9、例えば少なくともpH12のpH値を有すると有利である。この場合、ポンピングされているガスの不要な成分が分解または反応して損傷の少ない物質になる可能性がある。このようにして、例えばジメチルカーボネートおよび/またはエチルメチルカーボネートは鹼化反応によって分解することができる。ブラスト媒体中に含まれるいかなるフッ化水素も、酸-塩基反応によってアルカリ環境中で無害の塩に変換することができる。

20

【0055】

ジェットポンプ流体は、フッ化物を沈殿させる物質を含むことが好ましい。例えば、ジェットポンプ流体は、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムまたは炭酸カルシウムを含み得る。フッ素化合物、特にフッ化水素との反応から生じる塩は、好ましくは分離され、特に濾過されるかまたは沈降により除去される。これは、フッ化水素または他の有毒なフッ素化合物が周囲に放出されるのを少なくともほとんど防止する。

【0056】

乾燥は好ましくは最高温度80 で起こる。これはフッ化水素をほとんど生成しない。これにより、バッテリー加工設備の耐用年数が長くなり、環境リスクが減少する。

30

【0057】

好ましい実施形態によれば、本方法では、電解質凝縮物が生じるように冷却および/または圧力を増加させることによって電解質の成分を濃縮する工程を含む。例えば、凝縮は、気体の流れに対して乾燥機と真空ポンプとの間に置くポイントで行われる。この場合、乾燥機から出て来るガスは、真空ポンプに到達する前に最初に凝縮器を通過しなければならない。これにより、乾燥中に生成されるガス中のガス状電解質は、残りのガスがポンプに到達する前に凝縮器内で少なくとも大部分分離される。このようにして電解液を回収することができる。さらに、真空ポンプを通るガスの流れが減少し、それによってその[真空ポンプ]の寿命が延び、そのエネルギー消費が減少する。

40

【0058】

好ましい実施形態によれば、本発明方法は、圧縮機ユニットの前方または後方に活性炭フィルタの揮発性有機成分を吸着させることによってガスを精製する工程を代替的に含む。

【0059】

あるいはまたはさらに、本発明の方法は、乾燥中に生成されたガスが真空ポンプに達する前に精製する工程を含むことが好ましい。これはまた、例えば活性炭フィルタおよび/または炭酸カルシウムのようなカルシウム塩または炭酸カリウムのようなカリウム塩のようなフッ化水素と反応する物質を含むフィルタを通過するガスによっても起こり得る。

【0060】

50

その間にバインダーが分解する高温乾燥は、得られる分解ガスが低温乾燥から生じるガスと混合しないように行うのが好ましい。高温乾燥と低温乾燥は異なる圧力で起こる可能性がある。例えば、常温で高温乾燥することができる。

【 0 0 6 1 】

活物質は、バッテリーの動作中に電気化学的に反応する材料を意味するものと理解されるべきである。活物質用の担体は、特に、活物質が粒子の形態で塗布されている担体箔を意味するものと理解されるべきである。例えば、キャリア箔とは、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる箔をいう。バインダーは活物質を担体と結合する材料である。例えば、バインダーはポリフッ化ビニリデンを含む。

【 0 0 6 2 】

バッテリーを粉砕するときに液体窒素を追加すると効果的である。これにより、粉砕機および粉砕材料が冷却され、また酸素および水蒸気が大気から追い出される。

【 0 0 6 3 】

粉砕が - 4 0 の露点で起こる場合、および / または酸素分圧が最大 4 0 h P a 、特に最大 1 5 h P a の場合に有利である。

【 0 0 6 4 】

好ましい実施形態によれば、本発明方法は、特に第 2 の粉砕段階および / またはエアジェット篩い分けによって、硬質部品を分離すること、および / または活性材料を担体から分離することを含み、これにより、活性材料画分およびキャリア画分を生成し、活物質画分と担体画分を適当な輸送用容器に別々に詰める工程を含む。これらの輸送容器が気密になるように設計されているのであれば有益である。活物質画分と担体画分とを分離することにより、輸送は一般に許可を必要としなくなる。さらなる利点は、このようにして分離された断片が僅かなりスクシカもたらさないことである。

【 0 0 6 5 】

運搬容器からの粉砕材料の除去は、好ましくは真空および / または遮蔽ガス下で行われる。

【 0 0 6 6 】

輸送容器が真空下において伝達物質で満たされることは可能であるが、必須ではない。輸送用容器が真空容器、特に真空にされた真空容器である場合、輸送用容器が封止された後に輸送用容器内に負圧または真空が生じるようになると有利である。あるいは、輸送容器は不活性ガスで満たされるようにしてもよい。

【 0 0 6 7 】

好ましい実施形態によれば、本発明方法は、1 0 0 h P a より低い圧力が少なくとも 1 分間は保持されるように行われる。

【 0 0 6 8 】

乾燥装置は、電気化学反応が不可能になるほどに電解質含有量が低くなるまで粉砕材料を乾燥するように構成される。乾燥装置が好ましい実施態様を表すバッチモードで操作される場合、乾燥は例えば所定の時間行われるべきである。代替的または追加的に、乾燥装置内の雰囲気中の有機炭酸塩などの有機物質の含有量は連続的に測定され、濃度が所定の閾値濃度より低くなると乾燥は停止する。

【 0 0 6 9 】

好ましい実施形態によれば、電池処理設備、特に真空設備は、乾燥機内の雰囲気中の有機成分、特にジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートおよび / またはエチレンカーボネートなどの有機カーボネートを凝縮するように構成された凝縮器を含む。凝縮器は凝縮装置または可塑剤としても記載され得る。凝縮器は、好ましくは真空ポンプの背後の材料の流れの方向に配置され、それによって乾燥機が排気される。凝縮器が、好ましくは最高温度 9 0 、好ましくは最高 8 0 、特に好ましくは最高 7 0 に冷却されると有利である。冷却に必要なエネルギーを低く保つために、凝縮器は、それが冷却される限り、少なくとも - 1 0 、特に少なくとも 1 0 の温度に冷却される。

【 0 0 7 0 】

10

20

30

40

50

乾燥装置が攪拌機、例えばアンカー攪拌機またはロッド攪拌機を含み、それらの攪拌棒を攪拌機シャフトに対して横方向に配置することができると有利である。代替的に又は付加的に、攪拌機は乾燥機全体を動かす外部攪拌機である。

【 0 0 7 1 】

バッテリー処理設備は、乾燥装置内に真空を発生させる目的で乾燥装置に接続された真空設備を有する。真空装置も標準容器内に配置されていると特に有利である。標準容器は、好ましくは I S O 標準 6 6 8 に準拠する容器、好ましくは 4 0 フィート容器または 2 0 フィート容器を指す。

【 0 0 7 2 】

例えば、真空設備は、負圧を発生させるために使用されるプラスト媒体を有するジェットポンプを含む。 10

【 0 0 7 3 】

粉碎ユニットが乾燥装置内に配置されていると有利である。換言すれば、この場合、電池が粉碎され、粉碎された材料が乾燥されている容器が存在する。両方のプロセスは同時にかつ真空下で起こる。この場合、攪拌機は必ずしも必要ではない。

【 0 0 7 4 】

バッテリー処理設備は、活性物質画分および担体画分が生じるように、好ましくは、硬質金属分離装置および / または軽質画分分離装置と、特に第 2 の粉碎段階および / またはエアジェット篩い分けによって担体から活性物質を分離するための分離装置と、特に分級装置と、活性物質画分と担体画分とを別々に充填するための第 2 の充填装置と、を有する。しかしながら、この充填装置が、負圧下および / または不活性ガス下で充填する目的のために少なくとも防塵性であるように設計されていると有利である。 20

【 0 0 7 5 】

硬質金属分離装置は、特に、オペレーティングシステムの周辺部品の断片、バッテリーセルケースおよび電気接点を取り外すための装置を意味するものと理解されるべきである。例えば、硬質金属分離装置は、磁石分離装置および / または分離器、特にクロスフロー分離器および / またはジグザグ分離器を有する。また、分離装置は、特にセパレータ箔を分離するための装置を意味するものと理解されるべきである。

【 0 0 7 6 】

軽質画分分離装置は、ジグザグ分離器および / または空気分離器を有することが好ましく、回路内を空気が流れるのが好ましい。これは有害な粉塵の環境暴露を低減させる。 30

【 0 0 7 7 】

第 2 の充填装置および分離装置は、好ましくは、合同の標準容器、例えば上記の第 1 の標準容器または第 2 の標準容器に配置される。防塵性があるように容器がシールされていると有利である。

【 0 0 7 8 】

バッテリー処理設備は、好ましくは、粉碎装置と不活性装置、特に乾燥装置との間にエアロックを有する。例えば、これはロータリーフィーダまたはフラットスライダを挙げることができる。エアロックは、不活性装置、特に乾燥装置に導入されるガスの量を減らす。エアロックは回転エアロックであるように設計されるのが好ましい。これにより、粉碎ユニットの作動中に不活性化ユニットのなかを空の状態にすることが可能になる。 40

【 0 0 7 9 】

粉碎および乾燥が異なる容器中で行われる場合、バッテリー処理設備は、粉碎装置と乾燥装置とを接続する防塵容器、特に気密容器を有することが好ましい。コンベアは、直径が少なくとも 0 . 1 マイクロメートルの全粒子の最大 5 重量 % がコンベアから大気中に出る場合、特に防塵性があるものとみなされる。

【 0 0 8 0 】

乾燥工程の始めと終わりとの間の乾燥時間を短縮するために、乾燥装置がヒータを有すると有利である。ヒータは、好ましくは圧縮中に発生した熱をポンプに、そして凝縮熱を乾燥器に導入する伝導性または対流式ヒータを挙げることができる。 50

【 0 0 8 1 】

乾燥装置が少なくとも1つの空冷式ドライ真空ポンプ、好ましくは専ら空冷式ドライ真空ポンプを含むとき、回収された電解質の品質は特に高いことが証明されている。

【 0 0 8 2 】

3 0 0 h P a では、真空設備のポンプ出力は、1時間当たり乾燥装置の内部の容積の少なくとも50倍である。これは乾燥時間を短くできることを意味する。乾燥時間は、好ましい実施形態で意図されているように、4 0 0 h P a でのそれらの流量およびそれらの可能な最大最小圧力が異なる少なくとも2つの真空ポンプを有する場合にも短縮することができる。この場合、2つの真空ポンプのうちの1つは、(4 0 0 h P a で毎秒リットルで測定された)高い容積流量を有するが、より低い最小圧力を有することが好ましい。最大可能最小圧力は、ポンプで達成できる最低圧力である。そうすれば、ポンプを最適な運転範囲で使うことができる。材料の流れ方向に配置された第1のポンプは低圧で高い流量を保証するのに対し、下流に配置されたポンプはこれよりも少ない容積流量を周囲の大気圧力に圧縮する。

10

【 0 0 8 3 】

例えば、真空設備は、少なくとも1つの空運転式ルーツポンプおよび/または少なくとも1つの空運転式スクリー真空ポンプを有する。

【 0 0 8 4 】

粉碎装置は、粉碎材料の最大サイズを制限するためのボトム篩を有するのが好ましい。これは、粉碎材料のさらなる処理を容易にし、その後の加熱および断片材料の短絡による粉碎材料の自然発火のリスクを低減する。ボトム篩いは、最大メッシュ幅35mmを有するのが好ましい。

20

【 0 0 8 5 】

乾燥装置は、それに不活性ガスを供給するための入口弁(乾燥装置)を有することが好ましい。この入口弁は、乾燥装置の内部に不活性ガスを供給するための不活性ガス供給装置に接続されている。特に、液化不活性ガス、すなわち22 および1013hPaでガス状のガスが供給され、このガスの最高温度は-30 である。代替的に又は付加的に、粉碎装置は同じ目的を果たす供給弁を有する。この供給弁は、粉碎装置の内部に不活性ガスを供給するための不活性ガス供給装置に接続されている。不活性ガス供給装置は、液化不活性ガスを供給するためのものであることが好ましい。

30

【 0 0 8 6 】

酸素濃度を測定するために、特に爆発限界を超えたかどうかを決定するために、粉碎装置は、粉碎装置内の酸素濃度を検出するための酸素検出装置を有する。

【 0 0 8 7 】

バッテリー処理設備は、電解質の気体成分の熱的または触媒的燃焼のための燃焼装置を有することができる。これは、好ましくは凝縮器の後ろで材料の流れの方向に及び/又は排気口の前に配置される。これは、電解液の成分が排気口から大気中に放出されないことを意味する。

【 0 0 8 8 】

バッテリー処理設備は、乾燥装置から引き出されるガス流から粒子を除去するための粒子除去装置を含むことが好ましい。粒子除去装置は、例えば、サイクロンおよび/またはフィルタおよび/または活性炭を含むことができる。

40

【 0 0 8 9 】

以下において、本発明は添付の図面によってより詳細に説明される。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 9 0 】

【 図 1 】 図 1 は、本発明方法のフローチャートである。

【 図 2 】 図 2 は、本発明のバッテリー処理設備の断面図である。

【 図 3 】 図 3 は、本発明のバッテリー処理設備のさらなる任意の構成要素を示す断面図である。

50

【図 4】図 4 は、第 2 の実施形態に係る方法を示すフローチャートである。

【発明を実施するための形態】

【0091】

図 1 に本発明方法のフローチャートを示す。バッテリー 10 . 1、10 . 2、...、特にいくつかのバッテリーモジュールまたはバッテリースタックからなるバッテリー装置は、いくつかのバッテリーセルからなるが、最初に放電ユニット 12 で放電される。幾何学的または重量的な理由からバッテリーシステムを他の方法では粉碎ユニットに送り込むことができないため、これが必要であれば、これに続いて解体ステーション 14 でバッテリー 10 を解体する。これを行うために、モジュール / スタックを個々に取り外すことができるポイントまでバッテリーシステムを開放して分解する。必要に応じて、セル電池をドライブエレクトロニクスから分離することもできる。得られたサブユニット（モジュール / スタック）および / またはセル 16 . 1、16 . 2、... は、粉碎ユニット 18 に供給される。粉碎ユニット 18 は、例えば、回転子を有する回転切断機および固定子もしくは複数の回転子を有する粉碎機、または回転子および複数の回転子を有する切断機を有する。

【0092】

粉碎装置 18 は、例えば遮蔽ガスポンベから抽出された遮蔽ガス 20 の下でバッテリー 10 を粉碎する。代替的に又は追加的に、液体窒素源 19 からの液体窒素を注入することができる。遮蔽ガスは、例えば、窒素、希ガス、二酸化炭素、亜酸化窒素、または好ましくは毒性ではない他のガスを指すことができる。

【0093】

粉碎材料 24 は粉碎中に製造される。材料は乾燥装置 26 の形態の不活性化装置に供給される。エアロック 28 が粉碎ユニット 18 と乾燥装置 26 との間に配置されており、エアロックは非常に気密であるため、圧力装置 26 は粉碎ユニット 18 から気密に分離されている。

【0094】

乾燥装置 26 は、真空ポンプ 30 を含み真空を作り出す真空設備 29 に接続されている。乾燥装置 26 には、50 hPa 未満の時点で、 $p_{26} \blacktriangle \blacktriangledown 100 \text{ hPa}$ からの圧力 p_{26} が存在する。本明細書の範囲内で、真空ポンプは、真空を作り出す装置を意味するように特に一般的に理解されるべきであることに留意する。真空ポンプが圧縮機として同時に作動することが可能であり好ましいが、必須ではない。その結果、大気圧より高い圧力下でガスがそこから放出される。

【0095】

図 1 に示される場合において、真空ポンプは、乾燥装置 26 内に存在するガス 31 を吸い込んで圧縮する圧縮機である。代替的に又は付加的に、真空設備 29 は、ベンチュリノズルを通して高速で導かれる液体の形態のプラスト媒体を使用するジェットポンプを有することができる。プラスト媒体はアルカリ性であり、少なくとも pH 13 の pH 値を有し、例えば 10 % 水酸化カリウム溶液である。

【0096】

真空設備 29 は、乾燥装置 26 と真空ポンプ 30 との間に配置され、この場合は凝縮器 34 および / または活性炭フィルタ 36 を有するガス精製装置 32 を備える。凝縮器は、ジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネートとが凝縮し、凝縮物容器 38 に分配されることができるように -10 の温度で運転される。さらに、存在する水は凍結によって分離される。制御弁 40 は、圧力 p_{26} が大きくなり過ぎたときに開き、ポンプ回路と乾燥容器とが切り離されるとときに閉じるように設計されている。

【0097】

乾燥材料は、乾燥中に移動させるのが好ましい。これは、攪拌機シャフトに対して垂直に配置されたロッドを有するアンカー攪拌機またはロッド攪拌機などの攪拌機 41 で攪拌することによって達成され得る。あるいは、移動させる乾燥容器によってそれを達成することができる。

【0098】

粉碎材料の乾燥は、移し詰め装置 4 4 に供給される不活性化粉碎材料 4 2 をもたらす。次に、輸送容器 4 6 に、真空および / または遮蔽ガス下で不活性化した粉碎材料 4 2 を充填する。輸送容器 4 6 は気密であることが好ましい。輸送容器 4 6 は、輸送前に不活性ガスで充填されて常圧下にあることが可能であるが、必須ではない。あるいは、輸送容器を真空下で封止して輸送することも可能である。輸送容器の代わりに、アルミニウム化合物箔のような真空シール箔を選択することが可能である。

【 0 0 9 9 】

粉碎ユニット 1 8 には、フラッシングライン 4 8 を介して真空ポンプ 3 0 から遮蔽ガス 2 0 が供給される。真空ポンプ 3 0 が、この場合のように、好ましい実施形態を表す圧縮機としても機能する場合、遮蔽ガスを加圧ガスポンプ 5 0 上に引き込むことができる。代替

10

【 0 1 0 0 】

図 2 は、本発明によるバッテリー処理導入部 5 2 の断面を概略的に示す (図 1 参照) 。バッテリー処理導入部 5 2 は、粉碎装置 1 8 、乾燥装置 2 6 および移し詰め装置 4 4 が配置された標準容器 5 4 を有する。粉碎装置 1 8 の背後には、第 1 の気密コンベア 5 6 が配置されている。コンベアは、例えばスクリュコンベアまたはチューブチェーンコンベアを含む。第 1 のコンベア 5 6 は粉碎材料 2 4 を乾燥装置 2 6 に送る。乾燥装置 2 6 は図 2 には示されていない真空発生装置に接続されている。第 2 のコンベア 5 8 が乾燥装置 2 6 の後方に材料の流れの方向に配置されている。好ましくは、コンベアも気密になるように設計され、スクリュコンベアまたはチューブチェーンコンベアを含み得る。第 2 のコンベアは不活性化粉碎材料 4 2 を移し詰め装置 4 4 に送るようになっている。

20

【 0 1 0 1 】

図 3 は、本発明によるバッテリー処理設備 5 2 (図 1 参照) の任意のユニット (本実施形態で利用可能) を示しており、これらは単体分離粉碎機 6 0 と分離機 6 2 とを備えている。単体分離粉碎機 6 0 は輸送容器排出装置 6 4 を含み、それによって不活性化粉碎材料 4 2 を輸送容器 4 6 から除去することができる。単体分離粉碎機 6 0 は単体分離材料 6 6 を生成し、それは分離機 6 2 に供給される。分離機は、例えばジグザグ分離機を挙げることができる。

【 0 1 0 2 】

バッテリー処理設備 5 2 は、分級装置 7 4 の前の材料の流れの中に位置することが好ましく、急速粉碎ツールを含む粉碎機を含むことが好ましい。そのローターの周速度は 1 m / 秒より大きく、好ましくは 1 0 m / 秒より大きい。この粉碎機は粉碎された材料を粉碎しそしてそれを電気化学的に活性な被覆が少なくとも部分的に担体から剥離するような機械的応力にさらす。そのような粉碎機の存在は、本発明による電池処理設備の一般的に好ましい特徴である。

30

【 0 1 0 3 】

セパレータ箔およびファインコーティング材料を有する軽い断片と、易接着コーティングされたキャリア箔 (アルミニウムと銅) による重い材料断片とが分離機内に発生する。両方の画分をそれぞれ篩いにかけて、コーティング箔とセパレータ箔とにさらに分離し、またはコーティング箔と金属箔とにさらに分離する。得られた画分のさらなる処理は別々に行われる。

40

【 0 1 0 4 】

単体分離材料 6 6 は、第 3 のコンベア 6 8 によってセパレータ 6 2 に供給される。第 4 のコンベア 7 0 は、選別された材料 7 2 、特に分離器 6 2 を出る軽質画分の材料および重質画分の材料を 1 つまたは 2 つの分級装置 7 4 に案内する。分級装置 7 4 は好ましくはエアジェット篩を有し、それは同時に活物質を担体から分離するための重質留分の場合に分離装置として機能する。軽質画分の場合、活物質は分離機によって分離されている。分離により活物質画分 7 6 が生じ、これに輸送容器 7 8 が充填される。

【 0 1 0 5 】

50

さらに、キャリア断片（重質材料）80およびセパレータ断片（軽質材料）が生成され、これらは、本実施形態では、第5のコンベア82を使用して充填ユニット84に供給される。充填ユニットは、容器86をキャリア画分80で充填する。充填ユニット84は第2の充填ユニットの一部を形成するために第2の移し詰めユニット88と一緒にいる。

【0106】

図4に2つの乾燥装置26.1、26.2を有する本発明の第2のバッテリー処理設備52のフローチャートを示す。各乾燥装置26.1、26.2は、攪拌機41.1または41.2を有する。エアロック27は、材料の流れ方向において粉碎ユニット18の前方に配置されている。エアロック27は回転エアロックとして設計され、粉碎機内のガス雰囲気は周囲の空気と混合することなく粉碎ユニット18を満たすのに使用することができる。エアロック28は、粉碎ユニット18の材料の流れ方向の後方に配置されている。エアロック28は回転式エアロックとして設計され、乾燥装置26.1、26.2に1つずつまたは同時に供給するために使用することができる。

10

【0107】

各攪拌機41.1、41.2は、乾燥体積1立方メートル当たり少なくとも4kW、この場合は5kWの出力を有する。導入された機械的エネルギーは、それぞれの乾燥装置26.1、26.2に含まれる粉碎材料24に伝達される。機械的エネルギーの一部は、粉碎された材料の成分の分離、例えばキャリア箔からのコーティング材料の分離をもたらす。しかしながら、機械的出力は主に熱エネルギーに変換される。この熱エネルギーは、依然として粉碎材料24の成分である気化電解質によって吸収される。

20

【0108】

乾燥装置26.1 ($i = 1, 2$) 内で発生するガスは、最初に拾い上げられた粒子を除去される。これは粒子除去装置90によって行われる。粒子は容器92に集められるかまたは直ちにさらに処理される。粒子除去装置90は、例えば、フィルタおよび/またはサイクロンを挙げることができる。

【0109】

真空ポンプ30は、粒子除去装置90の流れ方向後方に配置されている。異なる設計の少なくとも第2のポンプがガス流の方向で真空ポンプ30の後ろにまたは平行に配置されていると有利である。

【0110】

圧力 p_{34} が存在する凝縮器34は、真空ポンプ30の後方に配置されている。大部分において、圧力 p_{34} は大気圧に対応し、すなわちそれは大気圧から例えば最大100hPaだけ逸脱する。圧力 p_{34} が乾燥装置26.1、26.2内の圧力 p_{26} よりかなり大きいと仮定すると、カルボン酸、特にジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、エチレンカーボネートおよびエチルメチルカーボネートが凝縮する。発生した凝縮熱は冷却によって放出される。この状況では、凝縮器は、大気温度 T_{umg} と20ケルビン未満だけ異なる温度 T_{34} まで冷却されることが可能である。これは、粉碎材料24を乾燥させるのに必要なエネルギー量が比較的少なく、同時に多くの電解質を回収することができるという利点を有する。

30

【0111】

活性炭フィルタ36は、材料の流れ方向において凝縮器34の後ろに配置されてもよい。ただし、活性炭フィルタは必ずしも必要なものではない。酸化装置94を凝縮器34の流れ方向後方に配置することも可能であり、それによって、特に電解質の有機成分からの残りの酸化可能な材料は、触媒的または熱的に酸化されてガスが出る。酸化装置94はガスを安全に大気中に放散させることができる。

40

【0112】

バッテリー処理設備52が移し詰め装置44を備えることが可能であり、それによって輸送容器46を乾燥粉碎材料24で不活性粉碎材料42の形態で充填することができる。しかしながら、バッテリー処理設備52がそのような移し詰め装置44を有さないことも可能である。

50

【 0 1 1 3 】

乾燥装置 2 6 . 1、2 6 . 2（この実施形態では、電池処理設置が 1 つの乾燥装置 2 6 のみを有することも可能である）はそれぞれ、回転および偏向エアロックの形態の出口エアロック 9 6 . 1、9 6 . 2 を備える。不活性粉碎材料 4 2 は、例えばサイロ 9 8 内に一時的に貯蔵されるか、または重質材料分離器 1 0 0 に直接供給される。重質材料分離器 1 0 0 は、立方センチメートル当たり少なくとも 2 . 6 グラムの密度を有する材料、特にアルミニウムおよび / または鉄成分を分離するように設計されている。

【 0 1 1 4 】

残りの材料は続いて粉碎機 1 0 2 でさらに粉碎され、次に分離機 6 2 で軽い材料 1 0 8（分離機および被覆材料）および重い材料 1 1 0（キャリア箔および被覆材料）に分類される。両方の断片 7 4 . 1、7 4 . 2 を篩いにかける。これにより、容器 8 8 . 3 内のリサイクル可能なアルミニウムおよび銅箔、容器 8 8 . 1 内のセパレータ画分、ならびに容器 8 8 . 4 および 8 8 . 2 内の純粋な被覆材料が開発される。その高い純度のために、この材料はその後の製錬プロセス工程でさらに加工することができる。

【 符号の説明 】

【 0 1 1 5 】

1 0 ; バッテリ、1 2 ; 放電ユニット、1 4 ; 解体ステーション、1 6 ; 電池、
 1 8 ; 粉碎ユニット、1 9 ; 液体窒素源、2 0 ; 保護ガス、2 2 ; 保護ガスポンベ、
 2 4 ; 粉碎物、2 6 ; 乾燥装置、2 7 ; 粉碎前のエアロック、2 8 ; エアロック、
 2 9 ; 真空設備、3 0 ; 真空ポンプ、3 1 ; ガス、3 2 ; ガス浄化装置、3 4 ; 凝縮器、
 3 6 ; 活性炭フィルタ、3 8 ; 凝縮物容器、4 0 ; 制御弁、4 1 ; 攪拌装置、
 4 2 ; 不活性の粉碎物、4 4 ; 移し詰め装置、4 6 ; 輸送容器、
 4 8 ; 洗浄配管、5 0 ; 圧縮ガスポンベ、5 2 ; バッテリ処理設備、
 5 4 ; 標準コンテナ、5 6 ; 第 1 のコンベア、5 8 ; 第 2 のコンベア、
 6 0 ; 単体分離粉碎機、6 2 ; シフタ、6 4 ; 輸送容器取出装置、
 6 6 ; 単体分離材料、6 8 ; 第 3 のコンベア、7 0 ; 第 4 のコンベア、
 7 2 ; 篩い分けされた材料、7 4 ; 分別装置、7 6 ; 活性材料画分、7 8 ; 輸送容器、
 8 0 ; 支持体画分、8 2 ; 第 5 のコンベア、8 4 ; 移し詰めユニット、
 8 6 ; 容器、8 8 ; 他の移し詰めユニット、9 0 ; 粒子除去装置、
 9 2 ; 容器、9 4 ; 酸化装置、9 6 ; 出力エアロック、9 8 ; サイロ、
 1 0 0 ; 重量物分離機、1 0 2 ; 粉碎機、1 0 8 ; 軽量物、1 1 0 ; 重量物、
 p ; 圧力

【手続補正書】

【提出日】令和3年11月25日(2021.11.25)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

以下の工程を含む使用済みリチウムバッテリー(10)の処理方法において、 10

(a) 粉碎材料(24)が得られるようにバッテリー(10)を粉碎し、

(b) 不活性化粉碎材料(42)が得られるように前記粉碎材料(24)を不活性化し、

(c) 最高圧力300hPa、最高温度80 で乾燥し、

(d) 前記不活性化粉碎材料(42)が輸送容器に充填されていない、および/または前記不活性化粉碎材料が前記乾燥処理後に直ちに更に処理され、

(e) 気化した電解液が凝縮される、

ことを特徴とする使用済みリチウムバッテリーの処理方法。

【請求項2】

前記バッテリーは、前記バッテリーのバインダーの分解温度より低い温度で乾燥され、および
/または、 20

前記粉碎材料(24)は、乾燥により電気化学反応ができないように不活性化されること
を特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記乾燥工程中に発生したガスを大気圧および/または0 より高く50 より低い温度
で凝縮させることを特徴とする請求項1または2のいずれか1項に記載の方法。

【請求項4】

前記乾燥工程中に乾燥装置の雰囲気中の有機炭酸塩濃度を連続的に監視し、
爆発限界の下限を下回るまで前記乾燥工程を終了しないことを特徴とする請求項1乃至3
のいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】

前記乾燥工程は、乾燥時間の少なくとも50%の間に30hPaの最大圧力で行われ、
前記乾燥工程中の最低圧力が最大50hPaであることを特徴とする請求項1乃至4のい
ずれか1項に記載の方法。 30

【請求項6】

前記粉碎材料(24, 42)は、特にそれを乾燥装置から取り出すときには、攪拌機によ
って前記乾燥装置内で移動され、
前記攪拌機を使用して、前記粉碎材料(24)の乾燥に必要な蒸発熱を少なくとも50%
、特に少なくとも80%供給する、ことを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項に記
載の方法。

【請求項7】

前記乾燥工程中に発生したガスが吸い出され、 40
前記攪拌機を用いた移動は、前記粉碎材料(42)のコーティング材料の少なくとも50
重量%が吸引されるように行われる、ことを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項に
記載の方法。

【請求項8】

前記粉碎工程と前記乾燥工程は1つの容器内でのみ行われることを特徴とする請求項1乃
至7のいずれか1項に記載の方法。

【請求項9】

バッテリー、特にリチウムバッテリーの処理のためのバッテリー処理設備であって、

(a) 粉碎材料(24)が得られるようにバッテリー(10)を粉碎するための粉碎ユニッ 50

ト(18)と、

(b) 前記粉碎材料(24)を不活性化するための乾燥装置(26)の形態の不活性化装置(26)と、

(c) 前記乾燥装置(26)内に真空を生じさせることを目的として前記乾燥装置(26)に接続された真空装置と、

(d) 最高温度80、特に80未満で乾燥するように前記乾燥装置(26)が構成されていることと、

(e) 前記バッテリー処理設備は、前記乾燥装置から吸い出されたガス状電解質を凝縮するための凝縮器(34)を有することを特徴とするバッテリー処理設備。

【請求項10】

前記粉碎ユニット(18)は前記乾燥装置内に配置されていることを特徴とする請求項9に記載の設備。

【請求項11】

材料の流れ方向において前記乾燥装置と前記凝縮器および/または少なくとも1つのポンプとの間に配置される粒子分離器をさらに有することを特徴とする請求項9または10のいずれか1項に記載の設備。

【請求項12】

前記粉碎装置と前記乾燥装置とを接続する気密および/または防塵コンベア(56, 58, 68, 70, 82)をさらに有することを特徴とする請求項9乃至11のいずれか1項に記載の設備。

【請求項13】

バッテリーを供給するために前記粉碎ユニット(18)の前方に配置されるエアロック、および/または、材料の流れ方向において前記乾燥装置と前記凝縮器との間に配置される粒子分離器をさらに有することを特徴とする請求項9乃至12のいずれか1項に記載の設備。

【請求項14】

前記乾燥装置は、好ましくは真空ポンプおよび/または前記凝縮器の熱放散からの熱を利用するヒータを含むことを特徴とする請求項9乃至13のいずれか1項に記載の設備。

【請求項15】

前記乾燥装置は、少なくとも1つの空冷式ドライ真空ポンプ、特にその体積流量が400hPaで達成可能な最大最小圧力が異なる少なくとも2つの真空ポンプを備えることを特徴とする請求項9乃至14のいずれか1項に記載の設備。

【請求項16】

前記粉碎ユニットは、前記粉碎材料の最大サイズを制限するためのボトム篩いを備えることを特徴とする請求項9乃至15のいずれか1項に記載の設備。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0114

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0114】

残りの材料は続いて粉碎機102でさらに粉碎され、次に分離機62で軽い材料108(分離機および被覆材料)および重い材料110(キャリア箔および被覆材料)に分類される。両方の断片74.1、74.2を篩いにかける。これにより、容器88.3内のリサイクル可能なアルミニウムおよび銅箔、容器88.1内のセパレータ画分、ならびに容器88.4および88.2内の純粋な被覆材料が開発される。その高い純度のために、この材料はその後の製錬プロセス工程でさらに加工することができる。

以下に、本願出願の当初の特許請求の範囲に記載された発明を付記する。

[1] 以下の工程を含む使用済みリチウムバッテリー(10)の処理方法において、

(a) 粉碎材料(24)が得られるようにバッテリー(10)を粉碎し、

10

20

30

40

50

(b) 不活性化粉碎材料(42)が得られるように前記粉碎材料(24)を不活性化し、
(c) 最高圧力300 hPa、最高温度80 で乾燥し、
(d) 前記不活性化粉碎材料(42)が輸送容器に充填されていない、および/または
前記不活性化粉碎材料が前記乾燥処理後に直ちに更に処理される、
ことを特徴とする使用済みリチウムバッテリーの処理方法。

[2] 前記バッテリーは、前記バッテリーのバインダーの分解温度より低い温度で乾燥され、
前記粉碎材料(24)は、電気化学反応ができないように、乾燥によって不活性化され
ることを特徴とする[1]に記載の方法。

[3] 前記乾燥工程中に発生したガスを、特に大気圧および/または0 より高く50
より低い温度で凝縮させることを特徴とする[1]または[2]のいずれか1に記載の
方法。

[4] 前記乾燥工程中に乾燥装置の雰囲気中の有機炭酸塩濃度を連続的に監視し、
爆発限界の下限を下回るまで前記乾燥工程を終了しないことを特徴とする[1]乃至[3]
のいずれか1に記載の方法。

[5] 前記乾燥工程は、乾燥時間の少なくとも50%の間に30 hPaの最大圧力で行
われ、

前記乾燥工程中の最低圧力が最大50 hPaであることを特徴とする[1]乃至[4]
のいずれか1に記載の方法。

[6] 前記粉碎材料(24, 42)は、特にそれを乾燥装置から取り出すときには、攪
拌機によって前記乾燥装置内で移動され、

前記攪拌機を使用して、前記粉碎材料(24)の乾燥に必要な蒸発熱を少なくとも50
%、特に少なくとも80%供給する、ことを特徴とする[1]乃至[5]のいずれか1に
記載の方法。

[7] 前記乾燥工程中に発生したガスが吸い出され、

前記攪拌機を用いた移動は、前記粉碎材料(42)のコーティング材料の少なくとも5
0重量%が吸引されるように行われる、ことを特徴とする[1]乃至[6]のいずれか1
に記載の方法。

[8] 前記粉碎工程と前記乾燥工程は1つの容器内でのみ行われることを特徴とする[1]
乃至[7]のいずれか1に記載の方法。

[9] バッテリー、特にリチウムバッテリーの処理のためのバッテリー処理設備であって、
(a) 粉碎材料(24)が得られるようにバッテリー(10)を粉碎するための粉碎ユニ
ット(18)と、

(b) 前記粉碎材料(24)を不活性化するための乾燥装置(26)の形態の不活性化
装置(26)と、

(c) 前記乾燥装置(26)内に真空を生じさせることを目的として前記乾燥装置(2
6)に接続された真空装置と、

(d) 最高温度80 、特に80 未満で乾燥するように前記乾燥装置(26)が構成
されていることと、

を有することを特徴とするバッテリー処理設備。

[10] 前記粉碎ユニット(18)は前記乾燥装置内に配置されていることを特徴とす
る[9]に記載の設備。

[11] 前記乾燥装置から吸い出された気体電解質を凝縮するための凝縮器と、
材料の流れ方向において前記乾燥装置と前記凝縮器および/または少なくとも1つのポン
プとの間に配置される粒子分離器と、

をさらに有することを特徴とする[9]または[10]のいずれか1に記載の設備。

[12] 前記粉碎装置と前記乾燥装置とを接続する気密および/または防塵コンベア(2
6)をさらに有することを特徴とする[9]乃至[11]のいずれか1に記載の設備。

[13] バッテリーを供給するために前記粉碎ユニット(18)の前に配置されるエアロ
ック、および/または、材料の流れ方向において前記乾燥装置と前記凝縮器との間に配置
される粒子分離器をさらに有することを特徴とする[9]乃至[12]のいずれか1に記

10

20

30

40

50

載の設備。

[1 4] 前記乾燥装置は、好ましくは真空ポンプおよび／または前記凝縮器の熱放散からの熱を利用するヒータを含むことを特徴とする [9] 乃至 [1 3] のいずれか 1 に記載の設備。

[1 5] 前記乾燥装置は、少なくとも 1 つの空冷式ドライ真空ポンプ、特にその体積流量が 4 0 0 h P a で達成可能な最大最小圧力が異なる少なくとも 2 つの真空ポンプを備えることを特徴とする [9] 乃至 [1 4] のいずれか 1 に記載の設備。

[1 6] 前記粉砕ユニットは、前記粉砕材料の最大サイズを制限するためのボトム篩いを備えることを特徴とする [9] 乃至 [1 5] のいずれか 1 に記載の設備。

【外国語明細書】

10

2022016471000006.pdf

20

30

40

50