

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 014 731**

51 Int. Cl.:

H01M 10/54

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.12.2020** **E 20211167 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.01.2025** **EP 3836289**

54 Título: **Método de descomposición de dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica y dispositivo de tratamiento térmico**

30 Prioridad:

11.12.2019 DE 102019133914

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.04.2025

73 Titular/es:

ACCUREC-RECYCLING GESELLSCHAFT MBH
(100.00%)
Bataverstr. 21
47809 Krefeld, DE

72 Inventor/es:

SOJKA, REINER y
MELBER, ALBRECHT

74 Agente/Representante:

SÁNCHEZ SILVA, Jesús Eladio

ES 3 014 731 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método de descomposición de dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica y dispositivo de tratamiento térmico

5

La invención se refiere a un método para digerir dispositivos electrotequímicos de almacenamiento de energía en relación con una recuperación posterior de materiales valiosos contenidos en ellos como materias primas secundarias, en cuyo método los dispositivos de almacenamiento de energía se digieren mediante un tratamiento térmico para eliminar el electrolito y las sustancias reactivas antes de que, en un proceso posterior, el material tratado térmicamente se someta a un tratamiento mediante el cual las materias primas secundarias presentes en el material tratado térmicamente se separen unas de otras.

10

Los dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica son las baterías recargables, como las baterías de iones de litio, las baterías de níquel e hidruro metálico y los condensadores electrolíticos. Estos dispositivos de almacenamiento de energía, en particular las baterías de iones de litio se utilizan como las denominadas baterías autónomas, pero en mayor medida también en forma de módulos de batería para el funcionamiento de consumidores eléctricos como ordenadores portátiles, teléfonos móviles, herramientas eléctricas y, cada vez más, en relación con la electromovilidad, en particular en relación con los vehículos de motor. Los dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica utilizados en los vehículos de motor deben tener una alta densidad de almacenamiento y ser capaces de almacenar la potencia requerida. En muchos casos, estos dispositivos de almacenamiento de energía son baterías de alto voltaje.

15

20

El creciente uso de este tipo de dispositivos electroquímicos de almacenamiento de energía en todo el mundo, principalmente en relación con el aumento de la electromovilidad, está dando lugar a un número cada vez mayor de dispositivos de almacenamiento de energía en desuso, las denominadas baterías o módulos de baterías al final de su vida útil. Las mayores tasas de producción necesarias para satisfacer la mayor demanda también dan lugar a un aumento de la cantidad de residuos de producción. Además, los recursos naturales de los que se obtienen los elementos necesarios para producir dichos dispositivos de almacenamiento de energía son limitados. En este contexto, se han propuesto diversos enfoques para recuperar las materias primas contenidas en los dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica que ya no pueden utilizarse (tanto baterías o módulos de baterías al final de su vida útil como residuos de producción) como materias primas secundarias. Dicho proceso debe ser manejable y factible a costes razonables para establecerse en el mercado. Además, dicho proceso debe ser adecuado para tratar cantidades mayores, varios miles de toneladas al año.

25

30

La reactividad térmica de estos dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica, en particular cuando se trata de baterías de iones de litio, no está exenta de problemas. Cualquier daño a un dispositivo de almacenamiento de energía de este tipo puede provocar fácilmente que se incendie. Debido a su diseño, estos dispositivos de almacenamiento de energía pueden contener una carga residual relativamente alta. Para que los pasos de trituración posteriores se realicen de forma segura, los dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica deben inactivarse primero mediante descarga. Esto se realiza mediante un proceso de descarga inducida activamente. Para ello, los acumuladores de energía se colocan, por ejemplo, en un líquido de descarga o en un granulado de descarga. Para garantizar la descarga en líquido de descarga, los dispositivos de almacenamiento de energía deben abrirse primero mecánicamente para que el líquido de descarga pueda penetrar en la carcasa, ya que los contactos de la batería o del módulo de la batería se oxidan en el líquido de descarga e impiden el proceso de descarga deseado al cabo de poco tiempo. También se conoce el uso de la reactividad térmica de los dispositivos de almacenamiento de energía junto con un tratamiento térmico de los mismos. De esta manera, al menos parte de la energía necesaria para el tratamiento térmico (pirolítico) de los dispositivos de almacenamiento de energía puede obtenerse de ellos.

35

40

45

Para el tratamiento térmico de los dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica, puede utilizarse un horno de vacío en el que tiene lugar la digestión térmica. La operación sólo es posible por lotes. Para la digestión térmica de los dispositivos de almacenamiento de energía se utilizan en ocasiones hornos rotatorios calentados directamente a través de los cuales se transportan los dispositivos de almacenamiento de energía que se van a digerir. El rendimiento con el que puede funcionar un horno rotatorio de este tipo depende de la cantidad de dispositivos de almacenamiento de energía suministrados debido a la reactividad térmica de los dispositivos de almacenamiento de energía a digerir. El rendimiento es limitado si el tratamiento térmico sólo debe realizarse hasta una determinada temperatura máxima, por ejemplo para que no se fundan los metales a recuperar (entre los que también se encuentran los metales de transición), lo que es preferible para el tratamiento posterior de los dispositivos de almacenamiento de energía digeridos pirolíticamente. Las materias primas secundarias a recuperar, en particular los metales de transición como el hierro, el níquel y el cobalto, están presentes en su mayoría en forma de óxido al final del tratamiento térmico y se utilizan en esta forma para el tratamiento posterior.

50

55

60

A partir del documento JP 2016-22395 A se conoce un método y un dispositivo para reciclar baterías de iones de litio usadas, en el que las baterías usadas sin abrir se colocan en un contenedor ignífugo y se introducen en un horno de tratamiento térmico junto con el contenedor ignífugo. En el horno de tratamiento térmico, las baterías usadas se calientan y las soluciones electrolíticas volátiles escapan del recipiente ignífugo al horno de tratamiento térmico. La formación de gases volátiles en el recipiente ignífugo y su escape al horno de calentamiento crea una atmósfera

65

reductora en el recipiente ignífugo, que contrarresta una explosión de las baterías de iones de litio usadas en el horno. Además de la solución electrolítica de las baterías viejas, también se descomponen térmicamente materiales combustibles como los plásticos y se transfieren al horno. Estos se pueden quemar en el horno y ayudar a calentarlo. La temperatura del horno se regula controlando la cantidad de oxígeno suministrado. Para controlar la temperatura y la presión en el horno, dispone de un sensor de temperatura y un sensor de presión y un controlador de temperatura y un controlador de presión asociados.

A partir del documento CN 10 9888 370 A se conoce otro método para reciclar baterías de iones de litio usadas. En un primer paso se enfrían las baterías de iones de litio. A continuación se retira la carcasa de la batería bajo una atmósfera de gas protector. En un paso posterior, el interior de los dispositivos de almacenamiento de energía a digerir se trata pirolíticamente antes de reciclar los residuos de pirólisis.

Otro método y un dispositivo de tratamiento para un paquete de baterías, que permiten la realización de un proceso de reciclaje seguro, se divulga en el documento US 2014/0017624 A1. El dispositivo de tratamiento anteriormente conocido tiene un horno para calentar la batería, una unidad de suministro para proporcionar un gas de sustitución que se introduce en una cámara del horno y sustituye a la atmósfera allí presente, y un condensador. Se puede añadir vapor de agua o un gas inerte como gas de sustitución, por ejemplo, creando una atmósfera reductora en el horno. Los productos de termólisis resultantes se conducen desde el horno a través de un sistema de tuberías hasta el condensador y se condensan allí. El líquido condensado resultante se transfiere a un depósito de líquido residual y, si es necesario, se sigue tratando o se incinera allí.

En el documento CN 109193058 A se describe un método de pirólisis de múltiples etapas para el tratamiento de baterías de iones de litio. En este método, las baterías de iones de litio desmontadas se colocan en un horno continuo y se precalientan a baja temperatura. Luego se realiza la pirólisis a temperaturas entre 250 °C y 500 °C, seguida de un enfriamiento de las baterías a 100 °C. Los pasos individuales de pirólisis se llevan a cabo bajo presión negativa y en un entorno sin oxígeno. Los gases de combustión producidos durante la pirólisis se recogen y se alimentan a la combustión secundaria. A continuación, los gases de combustión se tratan para eliminar los ácidos, los contaminantes y el polvo presentes en ellos.

También se describen en el documento US 5 735 933 A un método y un dispositivo para el tratamiento térmico de baterías usadas. Las sustancias metálicas se pueden recuperar de las baterías y convertirlas en residuos no nocivos. El documento US 5 735 933 A divulga dos dispositivos diferentes destinados a tratar baterías usadas en un horno de vacío en el que la temperatura del horno puede aumentarse gradualmente para evaporar las estructuras metálicas de revestimiento contenidas en la batería y los no metales que forman las estructuras selladas de las baterías. Los gases resultantes de la evaporación de los materiales, que se producen por etapas con cada nivel de temperatura alcanzado, se aspiran del horno mediante vacío y luego se recogen y separan. Para ello, el dispositivo dispone de un horno de tratamiento térmico, una bomba de vacío para extraer el vapor metálico o los gases no metálicos del horno, medios de evacuación, medios de suministro de gas no oxidante, medios de almacenamiento de gas a alta temperatura no oxidante, medios de recogida y medios de condensación para el vapor metálico, y medios de recogida y medios de absorción para los vapores no metálicos.

Basándose en el estado de la técnica discutido al principio, la invención se plantea como objetivo optimizar el proceso de digestión de dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica, en particular baterías de ion-litio, con vistas a mejorar la relación coste-beneficio.

Este objeto se consigue, según la invención, mediante un procedimiento genérico como el mencionado al principio, en el que el tratamiento térmico se lleva a cabo en un horno calentado indirectamente en condiciones de presión atmosférica o una ligera sobrepresión en comparación con la presión ambiente de hasta 20 mbar y en una atmósfera reductora y en el que el curso del proceso de tratamiento térmico se ve influenciado a través de la atmósfera reductora como variable de control.

Un método de este tipo puede llevarse a cabo, por ejemplo, en una planta de tratamiento térmico para eliminar electrolitos y sustancias reactivas en dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica, que comprende las siguientes características:

- un horno calentado indirectamente con al menos una cámara de tratamiento térmico separada atmosféricamente del entorno del horno,
- al menos una esclusa para cargar la cámara de tratamiento y para extraer el material tratado térmicamente,
- un dispositivo de calentamiento para suministrar indirectamente calor a la cámara de tratamiento,
- un dispositivo de succión para eliminar por succión los productos gaseosos de evaporación y descomposición producidos durante el tratamiento térmico de los dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica en la cámara de tratamiento,

- una postcombustión térmica para limpiar los gases extraídos por succión de la cámara de tratamiento por el dispositivo de succión con un sistema de recuperación de calor, en donde el calor recuperado se utiliza para calentar la cámara de tratamiento, y

- 5 • un dispositivo para monitorear la atmósfera que prevalece en la cámara de tratamiento con respecto a las condiciones atmosféricas reductoras deseadas en la misma.

En este proceso, la digestión térmica de los dispositivos electroquímicos de almacenamiento de energía tiene lugar en un horno calentado indirectamente y, al menos en gran parte, en condiciones de presión atmosférica y en una atmósfera reductora. Para ello, se puede utilizar un horno en el que el tratamiento térmico de los dispositivos de almacenamiento de energía se lleva a cabo por lotes, así como un horno continuo a través del cual se transportan los dispositivos de almacenamiento de energía que se van a digerir, normalmente una pluralidad de ellos situados en un contenedor. Una característica especial de este método es que el tratamiento térmico se realiza en una atmósfera reductora. Esto no significa que todo el proceso de tratamiento térmico deba realizarse en una atmósfera reductora en la cámara de tratamiento del horno, sino que una atmósfera reductora está presente a aquellas temperaturas de tratamiento a las que se evaporan o descomponen los compuestos electrolíticos. Como consecuencia de la atmósfera reductora, se procura que la mayoría de los metales contenidos en los dispositivos de almacenamiento de energía, como el aluminio, el hierro, el níquel y el cobalto, no formen compuestos de óxido, al menos en términos de cantidad. Al menos el hierro, el níquel y el cobalto, si no están presentes como óxidos, se pueden extraer fácilmente mediante separación magnética del material triturado durante el tratamiento como parte del tratamiento posterior para separar las fracciones de material valioso. Esto significa que una etapa del proceso de digestión de los óxidos metálicos, que de otro modo sería necesaria en el tratamiento posterior, ya no es necesaria o sólo lo es para una fracción más pequeña de los metales, lo que tiene un efecto de reducción de costes en el proceso de reciclaje.

La atmósfera reductora en la cámara de tratamiento del horno es proporcionada por los productos gaseosos de evaporación, pero principalmente por los productos gaseosos de descomposición resultantes de una temperatura más elevada tras la fase de evaporación. Se tiene cuidado de garantizar que durante el tratamiento térmico no entre ninguna cantidad de aire ambiente o que ésta sea insignificante. Además, se tiene cuidado de garantizar que sólo se extraiga a través del sistema de succión la cantidad de gas necesaria para mantener la atmósfera reductora deseada en la cámara de tratamiento. La atmósfera reductora en la cámara de tratamiento también limita la reactividad térmica de los dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica. Esto se utiliza para influir en el curso del tratamiento térmico de los dispositivos de almacenamiento de energía ajustando la atmósfera reductora. Cuanto más reductora sea la atmósfera en la cámara de tratamiento del horno, menor será la reactividad térmica de los dispositivos de almacenamiento de energía debido al contenido reducido de oxígeno. Por lo tanto, el rendimiento posible de este proceso no está limitado por la cantidad de dispositivos de almacenamiento de energía introducidos en el horno. Esto significa que este método puede llevarse a cabo con un rendimiento significativamente mayor de los dispositivos de almacenamiento de energía a tratar, a pesar de utilizar la carga residual contenida en los dispositivos de almacenamiento de energía como fuente de energía para llevar a cabo el tratamiento térmico. Gracias al control de la reactividad térmica de los dispositivos de almacenamiento de energía descrito anteriormente, el tratamiento térmico puede llevarse a cabo en condiciones de presión atmosférica y, por tanto, también en un horno continuo. Esto puede reducir los tiempos del proceso.

La cámara de tratamiento del horno está conectada a un sistema de aspiración para eliminar los gases producidos por el tratamiento térmico. El sistema de aspiración se acciona de forma que se mantenga una atmósfera reductora dentro de la cámara de tratamiento. Teniendo en cuenta que los componentes gaseosos necesarios para establecer la atmósfera reductora se generan en su totalidad, o al menos en gran parte, mediante el tratamiento térmico de los propios dispositivos de almacenamiento de energía, el grado de la atmósfera reductora puede ajustarse ajustando el caudal volumétrico extraído por succión de la cámara de tratamiento del horno. Si los gases reductores producidos por el tratamiento térmico de los dispositivos de almacenamiento de energía en la cámara de tratamiento no son suficientes para crear el entorno reductor deseado dentro de la cámara de tratamiento, se puede introducir un agente reductor, normalmente en forma gaseosa, en la cámara de tratamiento desde el exterior.

Para garantizar que las posibles fugas en la cámara de tratamiento del horno no tengan un efecto perjudicial en el ajuste de la atmósfera reductora, el tratamiento térmico se lleva a cabo normalmente a una ligera sobrepresión dentro de la cámara de tratamiento en comparación con la presión ambiente. Se considera suficiente una sobrepresión de unos pocos mbar, en particular entre 1 y 10 mbar. La ligera sobrepresión en comparación con las condiciones ambientales proporcionada en la cámara de tratamiento en un diseño de este tipo se limita, por tanto, a un máximo de 20 mbar y preferiblemente a un máximo de 10 mbar, de modo que la atmósfera reducida establecida en la cámara de tratamiento no pueda escapar a través de las fugas que puedan existir, al menos no en una medida significativa. La sobrepresión en la cámara de tratamiento se ajusta mediante el sistema de aspiración, que, como se ha indicado anteriormente, también ajusta la atmósfera. Para ello, hay al menos un sensor de presión en el interior de la cámara de tratamiento. La sobrepresión antes mencionada de 20 mbar, preferiblemente un máximo de 10 mbar en comparación con la presión ambiente se entiende en el contexto de estas afirmaciones bajo el término "condiciones de presión atmosférica". Según un ejemplo de realización, dentro de la cámara de tratamiento se establece una presión 5 mbar superior a la presión ambiente.

El tratamiento térmico de los dispositivos de almacenamiento de energía a digerir se realiza preferentemente a múltiples niveles sucesivos de temperatura dentro de la cámara de tratamiento del horno. Se pretende que los dispositivos de almacenamiento de energía permanezcan en cada nivel de temperatura durante un cierto período de tiempo antes de que el tratamiento térmico continúe en el siguiente nivel de temperatura, normalmente a una temperatura más alta. Esto se puede conseguir mediante un control adecuado de la temperatura, tanto en un horno de funcionamiento discontinuo como en un horno continuo. En un horno continuo, los niveles de temperatura individuales están dispuestos uno detrás de otro en la dirección de transporte de los dispositivos de almacenamiento de energía transportados a través del horno. Para acortar la sección del horno, una realización ejemplar prevé que los dispositivos de almacenamiento de energía se transporten a través del horno de forma cíclica, en donde los dispositivos de almacenamiento de energía, que normalmente se transportan en un contenedor, como una caja de rejilla, permanecen en un nivel de temperatura durante un cierto tiempo antes de que este contenedor se alimente al siguiente nivel de temperatura como resultado del transporte cíclico. En los sucesivos niveles de temperatura, los dispositivos de almacenamiento de energía se calientan gradualmente hasta su temperatura máxima.

La ventaja de tal diseño del método es que los productos gaseosos de evaporación y descomposición de las sustancias de los dispositivos de almacenamiento de energía no se generan más o menos simultáneamente o en un período de tiempo muy corto, sino uno después del otro en diferentes momentos. Esto tiene ventajas para el funcionamiento de una postcombustión térmica, ya que los hidrocarburos utilizados como portadores de energía para hacer funcionar la postcombustión térmica se alimentan a ésta durante el periodo de tratamiento térmico. Además, dicho tratamiento térmico permite abrir los dispositivos de almacenamiento de energía en un primer nivel de temperatura mediante una presión de vapor correspondientemente alta de los electrolitos que se desintegran en ellos y dejarlos salir como fase gaseosa. Esto tiene lugar a una temperatura de entre 160 y 200 °C. La evaporación del material electrolítico, como el etilmetilcarbonato, el etilcarbonato y/o el dimetilcarbonato, antes de un tratamiento térmico posterior a mayor temperatura para descomponer el material existente permite recuperar los productos de evaporación o partes de los mismos si se desea, por ejemplo mediante condensación, normalmente en un condensador de superficie. De este modo, estas sustancias también pueden recuperarse, al menos parcialmente, de los dispositivos de almacenamiento de energía para reciclarse antes de que los gases de escape se introduzcan en el proceso térmico de postcombustión.

En el segundo nivel de temperatura que sigue al primer nivel de temperatura, cuya segunda etapa comienza aproximadamente a 200 °C, los separadores de plástico hechos en su mayoría de PP o PE se disuelven. La descomposición pirolítica inicial de estos productos produce a su vez gases de proceso que tienen propiedades químicamente reductoras. Éstos también se eliminan por succión y se alimentan a la postcombustión térmica. Si los separadores se descomponen lo suficiente, las celdas de almacenamiento de energía de los dispositivos de almacenamiento de energía se cortocircuitan. Este proceso de descarga desencadena una reacción exotérmica, en donde el calor resultante puede utilizarse energéticamente para calentar la cámara de tratamiento del horno y, por tanto, el dispositivo de almacenamiento de energía situado en ella. La digestión pirolítica en esta segunda zona de temperatura en condiciones reductoras hace que los metales a recuperar como materias primas secundarias no formen ningún compuesto de óxido, al menos en sus respectivas proporciones. Esto simplifica el proceso de tratamiento posterior.

Debido al ambiente atmosférico dentro de la cámara de tratamiento, el calor generado por la descarga residual se hace circular en el contenedor que contiene los dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica, intensificando así el calentamiento. Esto reduce el tiempo de proceso requerido.

El tratamiento térmico se lleva a cabo preferiblemente hasta una temperatura máxima de calentamiento que está por debajo de la temperatura de fusión del elemento de fusión más bajo que se va a recuperar del grupo de metales y metales de transición contenidos en los dispositivos de almacenamiento de energía. Normalmente, estos dispositivos de almacenamiento de energía contienen aluminio. Del grupo de metales que se pueden recuperar (Al, Ni, Fe, Co), el aluminio es el metal con el punto de fusión más bajo. Por lo tanto, la temperatura máxima de calentamiento de los dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica en la cámara de tratamiento estará limitada a una temperatura inferior a la temperatura de fusión del aluminio. En un ejemplo de realización del procedimiento, los dispositivos de almacenamiento de energía que se van a digerir térmicamente solo se llevan a una temperatura máxima de aproximadamente 600 °C.

En un desarrollo posterior de dicha planta de tratamiento térmico que tiene múltiples zonas de temperatura consecutivas, la eliminación por aspiración en cada zona de temperatura puede funcionar independientemente de la de las zonas de temperatura adyacentes. De esta manera se puede influir en la atmósfera reductora en cada zona de temperatura. También es posible que un alimentador de material para suministrar un reactivo se abra en cada zona de temperatura con el fin de influir en el tratamiento térmico y/o aglutinar materias primas secundarias para ser recuperadas de una manera específica.

Se puede disponer una pared del horno entre los niveles de temperatura individuales. Esto no tiene por qué ser una esclusa.

Si la planta de tratamiento térmico es un horno continuo, una zona de temperatura puede dividirse en múltiples zonas de calentamiento en las que los dispositivos de almacenamiento de energía a tratar térmicamente se calientan

sucesivamente hasta la temperatura máxima de esta zona de calentamiento.

Es conveniente que, tras calentar los dispositivos de almacenamiento de energía hasta la temperatura máxima de calentamiento, se enfrien posteriormente antes de sacarlos del horno. Este proceso de enfriamiento puede utilizarse para suministrar un fluido al material digerido pirolíticamente que se está enfriando, por ejemplo para provocar una conversión de los compuestos ya en relación con la digestión pirolítica, aliviando así el tratamiento posterior. Una medida de este tipo podría ser adecuada, por ejemplo, en lo que respecta a los compuestos de litio. Al introducir CO₂ en el horno durante el proceso de enfriamiento, el litio se une al carbonato de litio.

Preferentemente, también se introduce CO₂ en la cámara de tratamiento para unir el litio liberado como carbonato de litio en la cámara de tratamiento.

La invención se describe en lo sucesivo con referencia a la Figura 1 adjunta sobre la base de una realización ejemplar. La Figura 1 muestra, en forma de diagrama de bloques, una planta de tratamiento térmico 1 para la eliminación de electrolitos y sustancias reactivas en dispositivos electroquímicos de almacenamiento de energía, y por tanto para la digestión pirolítica de los mismos. La planta de tratamiento térmico 1 se utiliza para digerir pirolíticamente dispositivos electroquímicos de almacenamiento de energía como residuos de producción o como dispositivos de almacenamiento de energía al final de su vida útil, en particular baterías de iones de litio, con el fin de recuperar materias primas secundarias, por ejemplo metales, posiblemente carbono y electrolitos u otras sustancias, de estos dispositivos de almacenamiento de energía. La planta de tratamiento térmico 1 sólo sirve para la digestión pirolítica de los dispositivos de almacenamiento de energía. La separación de las materias primas que se van a recuperar tiene lugar aguas abajo, en una planta de tratamiento especialmente diseñada. En la planta de tratamiento posterior, las materias primas secundarias se recuperan del material digerido pirolíticamente utilizando métodos conocidos. El tratamiento posterior no se muestra en la figura.

La planta de tratamiento térmico 1 comprende un horno 2 calentado indirectamente al que está conectada una sección de enfriamiento 3 o que se funde con la sección de enfriamiento 3 en la realización ejemplar mostrada. El horno 2 está diseñado como un horno de túnel y la sección de enfriamiento 3 como una sección de enfriamiento de túnel. Un dispositivo de transporte (no representado en la figura) transporta los dispositivos de almacenamiento de energía introducidos en el horno 2 para ser digeridos pirolíticamente a través del horno 2 y de la sección de enfriamiento 3. Este dispositivo puede ser, por ejemplo, un transportador de cadena. En última instancia, cualquier dispositivo de transporte que pueda soportar las temperaturas que se producen en el horno y los gases que en él se producen puede utilizarse para este fin. Una esclusa de entrada 4 está situada a la entrada del horno 2. Una esclusa de salida 5 está situada a la salida de la sección de enfriamiento 3. El dispositivo de transporte se extiende a través del túnel de tratamiento térmico formado por el horno 2 y la sección de enfriamiento 3 desde la esclusa de entrada 4 hasta la esclusa de salida 5. Entre la esclusa de entrada 4 y el horno 2 se encuentra una trampilla de cierre 6, a través de la cual el interior del horno (la cámara de tratamiento térmico) se cierra herméticamente al gas contra la esclusa 4 en su posición cerrada. Una puerta de entrada 7 se cierra herméticamente con la esclusa 4 en su posición cerrada. Del mismo modo, la esclusa de salida 5 a la salida de la sección de refrigeración 3 también está sellada herméticamente contra el gas con una solapa de cierre 8 y contra el entorno con una puerta de salida 9. En el caso de las esclusas 4, 5, la solapa de cierre 6, 8 o la puerta 7, 9 sólo pueden abrirse si el otro cuerpo de cierre de la respectiva esclusa 4 o 5 está en posición cerrada.

El calentamiento indirecto del horno 2 se consigue calentando desde el exterior la mufla del horno, cuya pared interior encierra la cámara de tratamiento. El calor emitido por la mufla del horno es entonces calor radiante. La mufla del horno sirve también para distribuir homogéneamente el calor introducido sobre la circunferencia de la mufla del horno; al menos el calentamiento indirecto de la mufla del horno favorece la distribución del calor. La mufla del horno se puede calentar de diferentes maneras. En la realización ejemplar mostrada, los calentadores eléctricos se dirigen hacia el exterior de la mufla del horno o se fijan directamente a ella. Además, en la mufla del horno hay pasajes de fluido a través de los cuales puede pasar gas calentado, gas que puede utilizarse para calentar la mufla del horno y así introducir en ella el calor necesario para la radiación térmica. El gas caliente se genera en una postcombustión térmica. De este modo, la postcombustión térmica calienta simultáneamente el horno 2. El dispositivo de calentamiento eléctrico sirve para calentar el horno 2 hasta su temperatura de funcionamiento. Esta temperatura se puede mantener gracias a la energía térmica obtenida mediante una postcombustión térmica. Las fluctuaciones de temperatura en el gas de calefacción resultantes de la postcombustión térmica también se pueden compensar con el dispositivo de calentamiento eléctrico.

La cámara de tratamiento del horno 2 está dividida en dos zonas de temperatura 10, 11. Las dos zonas de temperatura 10, 11 están separadas entre sí por una puerta 12. Esta puerta no necesita ser hermética al gas. En el ejemplo de realización mostrado, la puerta 12 sirve para separar las dos zonas de temperatura 10, 11 entre sí. La zona de temperatura 10 se divide a su vez en tres zonas de calentamiento 10.1, 10.2, 10.3. En la realización ejemplar mostrada, la zona de temperatura 11 también está dividida en tres zonas de calentamiento 11.1, 11.2, 11.3. La temperatura en el horno 2 es más baja en la zona de temperatura 10 que en la zona de temperatura 11. Por consiguiente, la zona de temperatura 10 también sólo necesita calentarse a una temperatura inferior, lo que significa que la temperatura prevista para la zona de temperatura 10 puede mantenerse mediante los gases calientes generados durante la postcombustión térmica con una cantidad de calor inferior a la de la zona de temperatura 11.

El tratamiento térmico 1 comprende además un dispositivo de succión 13, mediante el cual se eliminan por succión los gases generados durante el calentamiento de los dispositivos de almacenamiento de energía transportados a través del horno 2. En el ejemplo de realización mostrado, la succión en cada zona de temperatura 10, 11 no se subdivide de nuevo con respecto a las zonas de calentamiento individuales 10.1 - 10.3 o 11.1 - 11.3. Esto también es posible. En el dispositivo de succión, designado globalmente por el número de referencia 13, los gases procedentes de la parte de la cámara de tratamiento asociada a la zona de calentamiento 10 se extraen en un primer ramal de extracción 14. La segunda rama de succión 15 sirve para eliminar gases por succión de la parte de la cámara de tratamiento formada por la zona de temperatura 11. Ambas ramas de succión 14, 15 están conectadas a una postcombustión térmica 16 a través de líneas de succión. La rama de succión 14 puede funcionar de tal manera que los gases de escape extraídos por succión se introduzcan directamente en la postcombustión térmica 16. En otro modo de funcionamiento, el gas extraído a través del ramal de succión 14 se hace pasar a través de un condensador de superficie 17 para recuperar las sustancias contenidas en el gas, en este caso electrolitos, por condensación antes de que el gas de escape se alimente posteriormente a la postcombustión térmica 16. Asociado a la postcombustión térmica 16 hay un intercambiador de calor 18 a través del cual se recupera el calor generado por la postcombustión térmica 16. El calor recuperado se utiliza, como se ha indicado anteriormente, para calentar el horno 2. El calentamiento indirecto del horno 2 se lleva a cabo por tanto mediante el calor recuperado, que se conduce como gas caliente a través de los correspondientes caminos de calentamiento en la mufla del horno alrededor de la cámara de tratamiento del horno 2.

Para mayor claridad, otras unidades utilizadas para operar la planta de tratamiento térmico 1, por ejemplo un condensador de ácido fluorhídrico o similar, no se muestran en la figura.

Los dispositivos de almacenamiento de energía que se van a digerir pirolíticamente en la planta de tratamiento térmico se introducen por lotes en un contenedor, por ejemplo una caja de celosía, en el que están contenidos una pluralidad de tales dispositivos de almacenamiento de energía, a través de la puerta de entrada 7 en la esclusa de entrada 4. La trampilla de cierre 6 se cierra cuando la puerta de entrada 7 está abierta, como lo muestra la flecha de bloque en la puerta de entrada 7. Una vez que tal contenedor se ha colocado en la esclusa 4, se inunda con un gas inerte, como nitrógeno. La planta de tratamiento térmico 1 funciona en ciclos, de tal manera que los contenedores ubicados en el transportador o conectados a él son transportados en un ciclo predeterminado sobre la distancia de una zona de calentamiento 10.1 - 10.3, 11.1 - 11.3, independientemente de su posición dentro de la planta de tratamiento térmico. La dirección de transporte se indica en la figura mediante una flecha de bloque T. Dado que el horno 2 mostrado en el ejemplo de realización tiene seis zonas de calentamiento 10.1 - 10.3, 11.1 - 11.3, se requieren seis ciclos de transporte para que un recipiente lleno de dispositivos de almacenamiento de energía que se van a digerir pirolíticamente pase a través de la cámara de tratamiento del horno 2.

En la primera zona de temperatura 10, los dispositivos de almacenamiento de energía en la realización ejemplar mostrada se calientan a una temperatura de aproximadamente 200 °C. Durante el paso de un contenedor lleno de dispositivos de almacenamiento de energía a través de las zonas de calentamiento 10.1, 10.2 y 10.3, permaneciendo el contenedor en cada zona de calentamiento durante un tiempo determinado según el ciclo de transporte o calentamiento especificado, estos se calientan sucesivamente hasta la temperatura especificada. A aproximadamente 160-180 °C, temperatura que se alcanza en la segunda zona de calentamiento 10.2, las celdas del dispositivo de almacenamiento de energía se abren debido a la presión de vapor ya bastante alta del electrolito a esta temperatura. En la tercera zona de calentamiento 10.3, los dispositivos de almacenamiento de energía alcanzan una temperatura de aproximadamente 200 °C. En la primera zona de temperatura 10 se evaporan principalmente las sustancias contenidas en los dispositivos de almacenamiento de energía. Entre ellos se encuentran, en particular, los electrolitos etilmetilcarbonato, etilcarbonato y/o dimetilcarbonato. Estos se extraen de la cámara de tratamiento a través de la rama de succión 14 y, cuando la rama de succión 14 está en funcionamiento, se recuperan al menos parcialmente a través del condensador 17. El proceso de evaporación se lleva a cabo en esta parte de la cámara de tratamiento del horno 2 (en la zona de temperatura 10) bajo una sobrepresión ligeramente mayor en comparación con la presión ambiente, es decir 5 mbar en el ejemplo de realización mostrado, de modo que ningún gas, en particular oxígeno, pueda entrar en la cámara de tratamiento desde el exterior. Esto se lleva a cabo en un contexto en el que el proceso de evaporación se lleva a cabo en condiciones atmosféricas reductoras dentro de la cámara de tratamiento. Los gases reductores son proporcionados por los propios productos de evaporación. También es totalmente posible introducir un gas o precursor de gas correspondiente en la primera zona de temperatura de la cámara de tratamiento a través de un alimentador de sustancias para establecer la atmósfera reductora deseada. En la cámara de tratamiento hay un sensor de presión para controlar la sobrepresión. La presión proporcionada en la cámara de tratamiento se ajusta accionando los dispositivos de succión 13 a través de su rama de succión 14.

En la parte de la cámara de tratamiento en la que se encuentra la segunda zona de temperatura 11, que funciona también con una ligera sobrepresión de unos pocos mbar, en el ejemplo de realización descrito de 5 mbar, se requiere además una atmósfera reductora. Después de la fase de evaporación, sigue la fase de descomposición pirolítica de los componentes restantes del dispositivo de almacenamiento de energía a digerir. Esto tiene lugar en la segunda zona de temperatura 11, cuya zona de calentamiento 11.1 calienta los dispositivos de almacenamiento de energía a una temperatura de aproximadamente 300 a 350 °C. Entre otras cosas, se descomponen los plásticos contenidos en dicho dispositivo de almacenamiento de energía, normalmente PP y/o PE. Además, las sustancias activas se descomponen. Debido a la descomposición de los plásticos utilizados como separadores, si los dispositivos de

almacenamiento de energía no se han descargado completamente de antemano, se descargarán completamente debido a los cortocircuitos resultantes. La energía térmica resultante se utiliza para calentar esta y las zonas de calentamiento posteriores 11.1, 11.2, 11.3.

5 Como resultado de la descomposición pirolítica, se producen gases como monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno, metano, etano y gases craqueados a partir de la descomposición de PP/PE. El metano, el etano y los gases craqueados son compuestos de hidrocarburos que se alimentan a través de la rama de succión 15 a la postcombustión térmica 16 y se queman allí para generar calor para el calentamiento del horno. Los gases de escape se limpian mediante el proceso de combustión en la postcombustión térmica 16. La atmósfera reductora en la segunda zona de temperatura 11, que también es generada por los propios productos de descomposición, se mantiene de manera que los metales liberados por el proceso de descomposición no formen compuestos oxidicos en la medida de lo posible. Los estudios han demostrado que esta medida reduce significativamente la proporción de óxidos metálicos en el material digerido pirolíticamente en comparación con otros procesos de digestión. En el tratamiento posterior, los compuestos metálicos no oxidados se pueden separar, al menos la mayoría de ellos, de forma sencilla del material digerido mediante un separador magnético después de un proceso de trituración previo.

Para ajustar la atmósfera reductora en la cámara de tratamiento del horno 2, se hace funcionar en consecuencia el dispositivo de succión 13 con sus ramas de succión 14, 15. Esto significa que de la parte correspondiente de la cámara de tratamiento del horno 2 se extrae únicamente un caudal de gas de escape tal que la atmósfera reductora y la ligera sobrepresión se mantienen en el grado deseado. Para ello se instalan sensores en las zonas de temperatura 10, 11, que controlan el ajuste de la atmósfera reductora (no mostrada en la figura). Estos pueden ser sensores de oxígeno, por ejemplo. Estos están conectados a un dispositivo de control central a través del cual se controla la planta de tratamiento térmico. Al mismo tiempo, la atmósfera reductora controla los vertidos residuales, principalmente en la zona de temperatura 10. Los dispositivos de almacenamiento de energía que se van a digerir en la segunda zona de temperatura 11 se calientan a una temperatura de aproximadamente 600 °C. Esta temperatura es significativamente inferior a la temperatura de fusión del aluminio (aprox. 660 °C), un metal de baja fusión del grupo de los metales y metales de transición en los dispositivos de almacenamiento de energía que se van a digerir térmicamente. Esto significa que no se funde durante la digestión pirolítica, lo que supone una ventaja para el tratamiento posterior.

30 Se introduce CO₂ en la segunda zona de temperatura 11 de la cámara de tratamiento de manera que al menos partes de los metales a recuperar, como el litio, se unen como carbonatos, por ejemplo carbonato de litio.

La cámara de tratamiento del horno 2 está separada de la sección de enfriamiento 3 por una puerta hermética al gas 19. Debido al funcionamiento a sobrepresión del horno 2 en su cámara de tratamiento, se procura que apenas se introduzca aire frío y tampoco oxígeno en la cámara de tratamiento cuando se abre brevemente la puerta 19 para dejar pasar un recipiente. En la sección de refrigeración 3, los dispositivos de almacenamiento de energía digeridos pirolíticamente se enfrían a temperatura ambiente. En principio se trata de una medida de seguridad. Sin embargo, esta medida permite que los dispositivos de almacenamiento de energía digeridos pirolíticamente salgan de la esclusa de salida 5 de la planta de tratamiento térmico 1 para ser alimentados inmediatamente a un tratamiento posterior. Esto es inofensivo debido a la digestión pirolítica y la inactivación resultante de los electrolitos y sustancias reactivas.

En el ejemplo de realización mostrado, una tercera rama de succión 20 del dispositivo de succión 13 está conectada a la sección de refrigeración 3. Además, en la sección de refrigeración 3 desemboca un alimentador de material 21, a través del cual se puede suministrar una sustancia para influir en el material digerido pirolíticamente. Si se desea, se puede añadir un refrigerante adicional, como agua. Se entiende que múltiples alimentadores de material pueden abrirse en la sección de enfriamiento 3. En una realización, se suministra CO₂ a través de dicho alimentador de material 21 para convertir los metales que deben recuperarse en el material digerido pirolíticamente, en particular el litio presente, en un compuesto metaestable, en el caso del litio en un compuesto metaestable de litio. Esto facilita la separación del litio en el proceso de tratamiento posterior.

50 También se pueden prever alimentadores de material en las zonas de temperatura 10, 11 de la cámara de tratamiento del horno 2 si se desea influir en la atmósfera y/o en el proceso de evaporación o descomposición.

Durante el tratamiento térmico de los dispositivos de almacenamiento de energía a digerir, se aprovecha su descarga residual en la primera zona de temperatura 10 para calentarlos. Para conseguir un suministro de energía térmica similar en un proceso de digestión pirolítica continua a través de la descarga residual en los contenedores sucesivos, los dispositivos de almacenamiento de energía en dicho contenedor son de diferente naturaleza, es decir, contienen dispositivos de almacenamiento de energía diseñados de forma diferente con respecto a su densidad de almacenamiento eléctrico y su carga residual. Se entiende que la planta de tratamiento térmico 1 también puede utilizarse para digerir pirolíticamente recipientes que contengan dispositivos de almacenamiento de energía de una sola variedad.

La planta de tratamiento térmico 1 funciona con respecto a su control de temperatura de tal manera que la cámara de tratamiento del horno 2, la sección de enfriamiento 3 y las esclusas 4, 5 se mantienen por encima del punto de rocío del ácido fluorhídrico. El ácido fluorhídrico producido se extrae de la cámara de tratamiento a través del dispositivo de aspiración 13 y se separa de los gases de escape en un absorbedor situado después de la postcombustión térmica.

En la realización ejemplar descrita, se utiliza para este fin un lecho de carbonato cálcico, en el que el ácido fluorhídrico condensado se convierte en sales.

5 La invención se ha descrito utilizando una realización ejemplar con referencia a las figuras adjuntas. Sin apartarse del alcance de las reivindicaciones actuales, existen otras numerosas opciones para que un experto en la materia las ponga en práctica sin que esto tenga que explicarse con más detalle en el contexto de la presente descripción.

Lista de números de referencia

10	1	planta de tratamiento térmico
	2	horno
	3	sección de enfriamiento
15	4	esclusa de entrada
	5	esclusa de salida
20	6	solapa de cierre
	7	puerta de entrada
	8	solapa de cierre
25	9	puerta de salida
	10	primera zona de temperatura
30	10.1, 10.2, 10.3	zona de calentamiento
	11	segunda zona de temperatura
	11.1, 11.2, 11.3	zona de calentamiento
35	12	puerta
	13	dispositivo de succión
40	14	rama de succión
	15	rama de succión
	16	postcombustión térmica
45	17	condensador
	18	intercambiador de calor
50	19	puerta
	20	rama de succión
	21	alimentador de material
55	T	bloque de dirección de transporte flecha

REIVINDICACIONES

1. Un método para digerir dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica en relación con una recuperación posterior de materiales valiosos contenidos en los mismos como materias primas secundarias, en cuyo método los dispositivos de almacenamiento de energía se digieren mediante un tratamiento térmico para eliminar el electrolito y las sustancias reactivas antes de que, en un proceso posterior, el material tratado térmicamente se someta a un tratamiento mediante el cual se separen entre sí las materias primas secundarias presentes en el material tratado térmicamente, caracterizado por que el tratamiento térmico se realiza en un horno (2) calentado indirectamente en condiciones de presión atmosférica o de una ligera sobrepresión con respecto a la presión ambiente de hasta 20 mbar y en una atmósfera reductora, y el curso del proceso de tratamiento térmico se ve influido a través de la atmósfera reductora como variable de control.
2. El método según la reivindicación 1, caracterizado por que la atmósfera reductora en el horno (2) se controla mediante un dispositivo de succión (13) para extraer los gases producidos por el tratamiento térmico.
3. El método según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el tratamiento térmico se lleva a cabo en una pluralidad de zonas de temperatura sucesivas (10, 11) y los dispositivos de almacenamiento de energía que deben descomponerse permanecen en cada zona de temperatura (10, 11) durante un cierto período de tiempo antes de que el tratamiento continúe en la siguiente zona de temperatura (10, 11).
4. El método según la reivindicación 2 o 3, caracterizado por que los gases extraídos del horno (2) por succión se conducen a una postcombustión térmica (16) y el calor así producido se utiliza a través de un intercambiador de calor (18) para calentar el horno (2).
5. El método según las reivindicaciones 3 y 4, caracterizado por que en una primera zona de temperatura (10), se calientan los dispositivos de almacenamiento de energía que se van a digerir para vaporizar el material electrolítico orgánico que contienen, y por que en una zona de temperatura posterior (11), se lleva a cabo una digestión térmica adicional a una temperatura superior a la temperatura de la primera zona de temperatura (10) para descomponer los productos de vaporización y/o los residuos de producto producidos en la primera zona de temperatura (10) y también los plásticos presentes.
6. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, caracterizado por que tras la zona de temperatura (11) en la que los dispositivos de almacenamiento de energía a digerir se calientan hasta su temperatura máxima, los dispositivos de almacenamiento de energía digeridos térmicamente se enfrían.
7. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que los gases producidos por la digestión térmica de los dispositivos de almacenamiento de energía durante el proceso de tratamiento térmico en el interior del horno (2) se retiran por succión mediante un dispositivo de succión (13) y los productos de vaporización y/o descomposición, en particular los electrolitos, contenidos en ellos se recuperan por condensación a partir del gas retirado por succión.
8. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que para influir en el tratamiento térmico, se introducen reactivos en una cámara de tratamiento del horno (2) o en las de una sección de enfriamiento (3).
9. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que el horno (2) utilizado es un horno de túnel diseñado como horno continuo, a través del cual los dispositivos de almacenamiento de energía que se van a digerir térmicamente se transportan en contenedores mediante un dispositivo de transporte
10. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que con el fin de recuperar las materias primas secundarias contenidas en los dispositivos de almacenamiento de energía digeridos térmicamente, tras el proceso de digestión térmica, se lleva a cabo el procesamiento de los dispositivos de almacenamiento de energía inactivados y digeridos térmicamente.

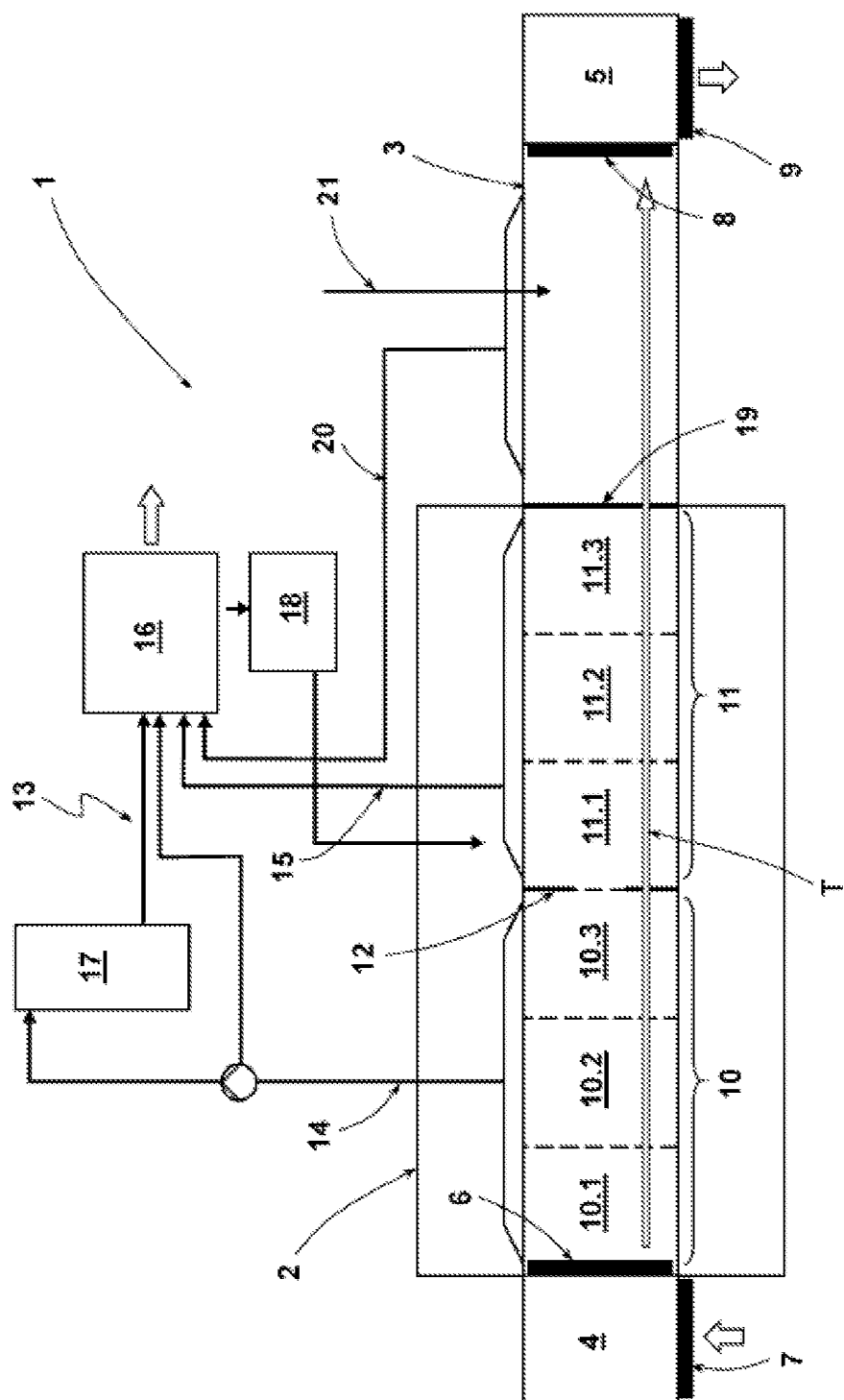


Fig. 1