

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

22 Date de dépôt : 28.11.23. 30 Priorité : 22.12.22 CN 2022117402711.	71 Demandeur(s) : GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. LTD. — CN et HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. LTD. — CN.
43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 28.06.24 Bulletin 24/26.	72 Inventeur(s) : YU Haijun, WANG Tao, XIE Yinghao, LI Aixia, ZHANG Xuemei et LI Changdong.
56 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.	73 Titulaire(s) : GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. LTD., HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. LTD..
60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :	74 Mandataire(s) : JACOBACCI CORALIS HARLE.
○ Demande(s) d'extension :	

54 MASSE NOIRE EXEMPTÉ DE FLUOR À FAIBLE TENEUR EN CUIVRE ET EN ALUMINIUM ET SON PROCÉDÉ DE PRÉPARATION.

57 Il est divulgué une masse noire exempte de fluor à faible teneur en cuivre et en aluminium et un procédé de préparation de celle-ci. Le procédé comprend le broyage et le tamisage d'une batterie usagée pour obtenir une première masse noire et une première taille supérieure, la pyrolyse de la première taille supérieure et le tamisage d'un produit pyrolysé pour obtenir une deuxième masse noire et une seconde taille supérieure, le tri des couleurs de la seconde taille supérieure pour obtenir une feuille de cuivre et une plaque d'électrode contenant de l'aluminium, la mise en réaction de la plaque d'électrode contenant de l'aluminium dans une solution de sel ferrique et le tamisage d'un produit de réaction pour obtenir une feuille d'aluminium et une barbotine, la soumission de la barbotine à une séparation solide-liquide pour obtenir une troisième masse noire, et le grillage de la première masse noire, de la deuxième masse noire et de la troisième masse noire dans de l'air contenant de la vapeur d'eau pour obtenir la masse noire exempte de fluor à faible teneur en cuivre et en aluminium. Selon la présente divulgation, un processus combiné de pyrolyse à basse température, de tri des couleurs et séparation, de lavage et de désorption de sel et de défluoration pyrogénique est employé pour récupérer une feuille de cuivre, une feuille d'aluminium et une masse noire de grande valeur.



Description

Titre de l'invention : MASSE NOIRE EXEMPTÉ DE FLUOR À FAIBLE TENEUR EN CUIVRE ET EN ALUMINIUM ET SON PROCÉDÉ DE PRÉPARATION

Domaine technique

[0001] La présente divulgation appartient au domaine technique du recyclage des batteries au lithium et concerne plus particulièrement une masse noire exempte de fluor à faible teneur en cuivre et en aluminium, ainsi que son procédé de préparation.

CONTEXTE

[0002] Les batteries au lithium-ion présentent les avantages d'une tension élevée, d'une petite taille, d'une densité énergétique élevée, d'une faible autodécharge et d'une grande sécurité, et sont largement utilisées dans divers domaines tels que l'électronique grand public, les batteries de traction et le stockage industriel de l'énergie, etc. Ces dernières années, avec la croissance rapide de la production et de l'utilisation des batteries au lithium-ion, le nombre de batteries au lithium-ion usagées est devenu énorme. À l'heure actuelle, le recyclage et la réutilisation des batteries au lithium-ion suscitent de plus en plus d'intérêt.

[0003] La masse noire de la batterie usagée est une masse noire obtenue à partir des processus dont le démontage, le broyage, le tamisage, la pyrolyse et le tri des batteries au lithium-ion usagées, contenant des métaux tels que le nickel, le cobalt, le manganèse, le cuivre, l'aluminium, le lithium, etc. ainsi que de la poudre de carbone.

[0004] En général, les métaux valorisables contenus dans la masse noire sont recyclés par un procédé de lixiviation par voie humide. Plus précisément, le procédé implique la lixiviation du nickel, du cobalt, du manganèse et du lithium dans un système d'acide sulfurique contenant un agent réducteur ; la soumission du lixiviat à des processus tels que l'élimination des impuretés, l'extraction et l'extraction inverse, afin d'obtenir des solutions de sulfate de nickel, de sulfate de manganèse et de sulfate de cobalt ; enfin, l'évaporation et la concentration d'un liquide d'extraction final, et la précipitation de carbonate de lithium à l'aide d'une solution de carbonate de sodium sursaturée.

[0005] Cependant, bien que le processus de prétraitement par pyrolyse utilisé dans la préparation de la masse noire soit largement utilisé dans la production industrielle existante, il subsiste encore quelques problèmes sensiblement importants, comme suit, par exemple. (1) La température de la pyrolyse classique est de 500 °C ou plus, et en raison de la complexité des types de matériaux, la solution électrolytique et le séparateur brûleront à cette température, ce qui risque fort de provoquer de violentes réactions locales dans le four à pyrolyse, entraînant un emballement de la température ;

et à une température de 600 °C ou plus, le métal aluminium de la batterie subira une réaction aluminothermique, ce qui entraînera une hausse nette et instantanée de la température, amenant le four à pyrolyse à brûler, et posant un risque de sécurité important.

(2) Les métaux cuivre et aluminium de la batterie sont amplement oxydés à cette température, ce qui entraîne une teneur élevée en impuretés dans la poudre de la batterie, et dans le processus de lixiviation acide qui suit, les oxydes seront dissous, produisant une grande quantité de scorie de cuivre et d'aluminium, qui consomment une grande quantité d'acide et d'alcali dans le processus de lixiviation et d'élimination du fer et de l'aluminium, ce qui entraîne une faible valeur ajoutée du produit et alourdit considérablement la purification ultérieure. Bien qu'un gaz inerte puisse être utilisé pour la pyrolyse anaérobie afin de remédier à l'oxydation du cuivre et de l'aluminium, du cuivre et de l'aluminium sont encore partiellement oxydés car l'équipement existant peut difficilement être complètement étanche. (3) Au cours du processus de pyrolyse, le liant polyfluorure de vinylidène (PVDF), de l'hexafluorophosphate de lithium et similaires dans la solution électrolytique, etc. se décomposent et restent, ce qui entraîne une teneur plus élevée en fluorure dans la masse noire, qui pénètre dans les eaux usées après traitement par voie humide, entraînant un rejet d'eaux usées non conforme. La scorie de fluorure de calcium générée après solidification du calcium est également un déchet dangereux, qui nécessite un traitement spécialisé dans des usines de traitement qualifiées. En outre, le fluorure de lithium est un précipité, et une certaine quantité de fluor pénètre dans le liquide d'extraction de lithium, ce qui entraîne une diminution du taux d'extraction de lithium dans le processus ultérieur d'extraction de lithium, une diminution de la pureté du carbonate de lithium et une augmentation de la teneur en impuretés de fluor.

[0006] Par conséquent, afin d'éviter de nombreux problèmes aux fabricants en aval dans le traitement humide de la masse noire, il est urgent d'améliorer les processus en amont pour produire une masse noire à faible teneur en cuivre, en aluminium et en fluor.

RÉsumÉ

[0007] La présente divulgation vise à résoudre au moins l'un des problèmes techniques décrits ci-dessus et existant dans l'art antérieur. En vue de cela, la présente divulgation propose une masse noire exempte de fluor à faible teneur en cuivre et en aluminium et un procédé de préparation de celle-ci, qui récupère des feuilles de cuivre et d'aluminium par pyrolyse à basse température et un traitement de défluoration est effectué pour préparer une masse noire exempte de fluor à faible teneur en cuivre et en aluminium.

[0008] Selon un aspect de la présente divulgation, il est proposé une masse noire exempte de fluor à faible teneur en cuivre et en aluminium, qui a une teneur en eau inférieure ou égale à 1,0 % en poids, une teneur totale en éléments métalliques de nickel, de cobalt

et de manganèse supérieure ou égale à 30,0 % en poids, une teneur en élément lithium supérieure ou égale à 3,3 % en poids, une teneur en élément cuivre inférieure ou égale à 0,8 % en poids, une teneur en aluminium inférieure ou égale à 1,0 % en poids, et une teneur en fluor inférieure ou égale à 0,1 % en poids.

- [0009] Dans certains modes de réalisation de la présente divulgation, la masse noire exempte de fluor à faible teneur en cuivre et en aluminium a une taille de particule inférieure ou égale à 0,25 mm.
- [0010] La présente divulgation propose en outre un procédé de préparation de masse noire exempte de fluor à faible teneur en cuivre et en aluminium, comprenant les étapes suivantes :
- [0011] S1 : soumission d'une batterie au lithium-ion usagée à une décharge, un démontage, un broyage et un premier tamisage pour obtenir une première masse noire et une première taille supérieure ;
- [0012] S2 : pyrolyse de la première taille supérieure sous une atmosphère inerte entre 300 °C et 400 °C, deuxième tamisage d'un matériau pyrolysé pour obtenir une deuxième masse noire et une seconde taille supérieure, tri des couleurs et séparation de la seconde taille supérieure pour obtenir une feuille de cuivre et une plaque d'électrode contenant de l'aluminium ;
- [0013] S3 : placement de la plaque d'électrode contenant de l'aluminium dans une solution de sel ferrique pour réaction, troisième tamisage d'un matériau résultant après la réaction pour obtenir une feuille d'aluminium et une barbotine, soumission de la barbotine à une séparation solide-liquide, et séchage d'un solide résultant pour obtenir une troisième masse noire ; et
- [0014] S4 : soufflage d'air dans la première masse noire, la deuxième masse noire et la troisième masse noire à 500 °C à 1000 °C pour grillage, afin d'obtenir la masse noire exempte de fluor à faible teneur en cuivre et en aluminium, où la teneur en volume de vapeur d'eau dans l'air est de 10 % à 40 %.
- [0015] Dans certains modes de réalisation de la présente divulgation, à l'étape S1, un matériau broyé obtenu après le broyage a une taille de particule inférieure ou égale à 5 cm.
- [0016] Dans certains modes de réalisation de la présente divulgation, à l'étape S1, la batterie au lithium-ion usagée est au moins l'une parmi une batterie au lithium-ion ternaire, une batterie au cobaltate de lithium, une batterie au manganate de lithium, ou une batterie au nickélate de lithium.
- [0017] Dans certains modes de réalisation de la présente divulgation, une taille de maille pour chacun du premier tamisage, du deuxième tamisage et du troisième tamisage est indépendamment de 0,2 mm à 0,3 mm.
- [0018] Dans certains modes de réalisation de la présente divulgation, à l'étape S2, la

pyrolyse est effectuée dans un four de pyrolyse, et un taux de remplissage de la première taille inférieure dans le four de pyrolyse est de 5 % à 15 %.

- [0019] Dans certains modes de réalisation de la présente divulgation, à l'étape S2, une durée pour le pyrolyse est de 3 h à 5 h.
- [0020] Dans certains modes de réalisation de la présente divulgation, à l'étape S3, un rapport solide/liquide entre la plaque d'électrode contenant de l'aluminium et la solution de sel ferrique est de 0,5 g/mL à 2,0 g/mL, et une concentration d'ion ferrique dans la solution de sel ferrique est de 0,1 mol/L à 0,5 mol/L.
- [0021] Dans certains modes de réalisation de la présente divulgation, à l'étape S3, une température pour la réaction est de 40 °C à 90 °C. En outre, une durée pour la réaction est de 0,5 h à 1,0 h.
- [0022] Dans certains modes de réalisation de la présente divulgation, à l'étape S3, la solution de sel ferrique est au moins l'une parmi une solution de sulfate ferrique, une solution de nitrate ferrique, ou une solution de chlorure ferrique.
- [0023] Dans certains modes de réalisation de la présente divulgation, à l'étape S3, une température pour le séchage est de 100 °C à 120 °C, et une durée pour le séchage de 1 h à 2 h.
- [0024] Dans certains modes de réalisation de la présente divulgation, à l'étape S4, un débit d'air est de 8 Nm³/min à 15 Nm³/min.
- [0025] Dans certains modes de réalisation de la présente divulgation, à l'étape S4, une durée pour le grillage est de 0,5 à 1,0 h.
- [0026] Selon un mode de réalisation préféré de la présente divulgation, la présente divulgation a au moins les effets bénéfiques suivants.
- [0027] 1. Selon la présente divulgation, compte tenu des problèmes de vulnérabilité élevée aux risques de sécurité, d'oxydation étendue du cuivre et de l'aluminium, et de fluor résiduel dans la masse noire à une température de pyrolyse plus élevée pour une batterie au lithium-ion usagée, un processus combiné de pyrolyse à basse température, de tri des couleurs et séparation, de lavage et de désorption de sel, et de défluoration pyrogénique est employé pour récupérer une feuille de cuivre, une feuille d'aluminium et de la masse noire de grande valeur.
- [0028] 2. La batterie est d'abord broyée grossièrement, et une portion de la masse noire détachée pendant le processus de broyage est tamisée, laquelle est ensuite soumise à une pyrolyse à basse température et la température de l'ensemble du processus est contrôlée pour être inférieure ou égale à 400 °C, et la pyrolyse est effectuée dans des conditions anaérobies pour éviter une combustion de la solution électrolytique et du séparateur dans le matériau broyé et pour éviter un emballement de température amené par la réaction aluminothermique, protégeant ainsi le four de pyrolyse et réduisant le degré d'oxydation du cuivre et de l'aluminium. Dans le même temps, le liant est

carbonisé au cours de ce processus, et une autre portion de la masse noire détachée au cours du processus de pyrolyse est à nouveau tamisée. En raison de la réaction à basse température, la poudre de cathode n'est pas complètement désorbée, tandis que le liant de l'anode se décompose à une température légèrement plus élevée, ce qui facilite son détachement, de sorte que la feuille de cuivre peut être séparée par un processus de tri des couleurs, tandis que la plaque d'électrode contenant de l'aluminium est soumise au processus de lavage de sel. Pendant le processus de lavage de sel, le principe de la réaction entre les ions ferriques et l'aluminium métallique est appliqué pour corroder l'aluminium et obtenir le détachement de la masse noire, et l'équation de la réaction est la suivante :



[0030] 3. La masse noire obtenue est soumise à une défluoration à haute température. D'une part, le liant fixé est complètement carbonisé et décomposé à haute température, et le fluor est dissocié sous forme de gaz ; d'autre part, pendant la décomposition du liant, le fluor se combinera avec des éléments métalliques pour générer du fluorure, qui peut être remplacé et éliminé par de la vapeur d'eau à haute température, et l'équation de la réaction est la suivante :



Brève description des dessins

[0033] La présente divulgation sera décrite plus en détail ci-dessous en liaison avec les dessins qui l'accompagnent et exemples, dans lesquels :

[0034] [Fig.1] est un diagramme schématique d'un flux de processus de l'exemple 1 de la présente divulgation.

DESCRIPTION détaillée des modes de réalisation

[0035] Les concepts et les effets techniques de la présente divulgation seront clairement et complètement décrits ci-dessous en conjonction avec des exemples, afin de permettre une compréhension complète des objectifs, des particularités et des effets de la présente divulgation. Il est évident que les exemples décrits ne constituent qu'une partie des exemples de la présente divulgation, et non pas tous les exemples. Sur la base des exemples de la présente divulgation, d'autres exemples obtenus par l'homme du métier sans travail créatif entrent dans la portée de la protection de la présente divulgation.

Exemple 1

[0036] Un procédé de réduction des teneurs en cuivre, en aluminium et en fluor dans la masse noire de batterie comprenait spécifiquement les étapes suivantes :

[0037] Étape 1 : décharge et démontage d'une batterie au lithium-ion ternaire usagée, puis

son broyage pour obtenir un matériau broyé dont la taille de particule est inférieure ou égale à 5 cm ;

- [0038] Étape 2 : premier tamisage du matériau broyé à travers un tamis d'une taille de maille de 0,25 mm pour obtenir une taille inférieure de la première masse noire et une première taille supérieure ;
- [0039] Étape 3 : ajout de la première taille supérieure dans un four à pyrolyse, contrôle d'un taux de remplissage du four à pyrolyse à 5 %, introduction continue d'azote et hausse d'une température à 300 °C pendant 5 h ;
- [0040] Étape 4 : deuxième tamisage du matériau pyrolysé à travers un tamis d'une taille de maille de 0,25 mm pour obtenir une taille inférieure de la deuxième masse noire et une seconde taille supérieure ;
- [0041] Étape 5 : tri des couleurs et séparation de la seconde taille supérieure à travers un trieur de couleur pour obtenir une feuille de cuivre et une plaque d'électrode contenant de l'aluminium ;
- [0042] Étape 6 : ajout de la plaque d'électrode contenant de l'aluminium à une solution de sulfate ferrique de concentration en ion ferrique de 0,1 mol/L selon un rapport solide/liquide de 0,5 g/mL, et réalisation de la réaction à 90 °C pendant 0,5 h ;
- [0043] Étape 7 : troisième tamisage du matériau mélangé après la réaction à travers un tamis d'une taille de maille de 0,25 mm pour obtenir une feuille d'aluminium et une barbotine ;
- [0044] Étape 8 : pressage sur filtre de la barbotine obtenue et séchage à 100 °C pendant 2 h pour obtenir une troisième masse noire ;
- [0045] Étape 9 : placement des première, deuxième et troisième masses noires obtenues dans un four de grillage à lit fluidisé et soufflage d'air à 500 °C pendant 1 h, avec une teneur en vapeur d'eau de 40 % dans l'air et un débit d'air de 15 Nm³/min ; et
- [0046] Étape 10 : collecte de poussière en sortie du four de grillage à lit fluidisé pour obtenir une masse noire à faible teneur en cuivre, en aluminium et en fluor.
- [0047] Il a été vérifié qu'il n'y avait pas d'étincelle manifeste dans le four de pyrolyse.

Exemple 2

- [0048] Un procédé de réduction des teneurs en cuivre, en aluminium et en fluor dans la masse noire de batterie comprenait spécifiquement les étapes suivantes :
- [0049] Étape 1 : décharge et démontage d'une batterie au cobaltate de lithium usagée, puis son broyage pour obtenir un matériau broyé d'une taille de particule inférieure ou égale à 5 cm ;
- [0050] Étape 2 : premier tamisage du matériau broyé à travers un tamis d'une taille de maille de 0,25 mm pour obtenir une taille inférieure de la première masse noire et une première taille supérieure ;
- [0051] Étape 3 : ajout de la première taille inférieure dans un four à pyrolyse, contrôle d'un

taux de remplissage du four à pyrolyse à 10 %, introduction continue d'azote et hausse d'une température à 350 °C pendant 4 h ;

- [0052] Étape 4 : deuxième tamisage du matériau pyrolysé à travers un tamis d'une taille de maille de 0,25 mm pour obtenir une taille inférieure de la deuxième masse noire et une seconde taille supérieure ;
- [0053] Étape 5 : tri des couleurs et séparation de la seconde taille supérieure à travers un trieur de couleur pour obtenir une feuille de cuivre et une plaque d'électrode contenant de l'aluminium ;
- [0054] Étape 6 : ajout de la plaque d'électrode contenant de l'aluminium à une solution de nitrate ferrique de concentration en ion ferrique de 0,3 mol/L selon un rapport solide/liquide de 1,0 g/mL, et réalisation d'une réaction à 60 °C pendant 1,0 h ;
- [0055] Étape 7 : troisième tamisage du matériau mélangé après la réaction à travers un tamis d'une taille de 0,25 mm pour obtenir une feuille d'aluminium et une barbotine ;
- [0056] Étape 8 : pressage sur filtre de la barbotine obtenue et séchage à 110 °C pendant 1,5 h pour obtenir une troisième masse noire ;
- [0057] Étape 9 : placement des première, deuxième et troisième masses noires obtenues dans un four de grillage à lit fluidisé, et soufflage d'air à 800 °C pendant 1 h, avec une teneur en vapeur d'eau de 20 % dans l'air et un débit d'air de 12 Nm³/min ; et
- [0058] Étape 10 : collecte de poussière en sortie du four de grillage à lit fluidisé pour obtenir une masse noire à faible teneur en cuivre, en aluminium et en fluor.
- [0059] Il a été vérifié qu'il n'y avait pas d'étincelle manifeste dans le four de pyrolyse.

Exemple 3

- [0060] Un procédé de réduction des teneurs en cuivre, en aluminium et en fluor dans la masse noire de batterie comprenait les étapes suivantes :
- [0061] Étape 1 : décharge et démontage d'une batterie au lithium-ion ternaire usagée, puis son broyage pour obtenir un matériau broyé dont la taille de particule est inférieure ou égale à 5 cm ;
- [0062] Étape 2 : premier tamisage du matériau broyé à travers un tamis d'une taille de maille de 0,25 mm pour obtenir une taille inférieure de la première masse noire et une première taille supérieure ;
- [0063] Étape 3 : ajout de la première taille inférieure dans un four à pyrolyse, contrôle d'un taux de remplissage du four à pyrolyse à 15 %, introduction continue d'azote et hausse d'une température à 400 °C pendant 3 h ;
- [0064] Étape 4 : deuxième tamisage du matériau pyrolysé à travers un tamis d'une taille de maille de 0,25 mm pour obtenir une taille inférieure de la deuxième masse noire et une seconde taille supérieure ;
- [0065] Étape 5 : tri des couleurs et séparation de la seconde taille supérieure à travers un trieur de couleur pour obtenir une feuille de cuivre et une plaque d'électrode contenant

de l'aluminium ;

- [0066] Étape 6 : ajout de la plaque d'électrode contenant de l'aluminium à une solution de chlorure ferrique de concentration en ion ferrique de 0,5 mol/L selon un rapport solide/liquide de 2,0 g/mL, et réalisation d'une réaction à 40 °C pendant 1,0 h ;
- [0067] Étape 7 : troisième tamisage du matériau mélangé après la réaction à travers un tamis d'une taille de maille de 0,25 mm pour obtenir une feuille d'aluminium et une barbotine ;
- [0068] Étape 8 : pressage sur filtre de la barbotine obtenue et séchage à 120 °C pendant 1 h pour obtenir une troisième masse noire ;
- [0069] Étape 9 : placement des première, deuxième et troisième masses noires obtenues dans un four de grillage à lit fluidisé et soufflage d'air à 1000 °C pendant 0,5 h, avec une teneur en volume en vapeur d'eau de 10 % dans l'air et un débit d'air de 8 Nm³/min ; et
- [0070] Étape 10 : collecte de poussière en sortie du four de grillage à lit fluidisé pour obtenir une masse noire à faible teneur en cuivre, en aluminium et en fluor.
- [0071] Il a été vérifié qu'il n'y avait pas d'étincelle manifeste dans le four de pyrolyse.

Exemple comparatif 1

- [0072] Un procédé de préparation de masse noire, qui différait de l'exemple 1 en ce que le matériau broyé était directement soumis à une pyrolyse à basse température et à un tamisage, comprenait spécifiquement les étapes suivantes :
- [0073] Étape 1 : décharge et démontage d'une batterie ternaire au lithium-ion usagée, puis son broyage pour obtenir un matériau broyé dont la taille de particule est inférieure ou égale à 5 cm ;
- [0074] Étape 2 : ajout du matériau broyé dans un four à pyrolyse, contrôle du taux de remplissage du four à pyrolyse à 5 %, introduction continue d'azote et hausse d'une température à 300 °C pendant 5 h ;
- [0075] Étape 3 : tamisage d'un matériau pyrolysé à travers un tamis d'une taille de maille de 0,25 mm afin d'obtenir une taille inférieure de masse noire et une taille supérieure de feuilles de cuivre et d'aluminium ; et
- [0076] Étape 4 : tri des couleurs et séparation des feuilles de cuivre et d'aluminium pour obtenir une feuille de cuivre et une feuille d'aluminium séparées.
- [0077] Il a été vérifié qu'il n'y avait pas d'étincelle manifeste dans le four de pyrolyse.

Exemple comparatif 2

- [0078] Un procédé de préparation de masse noire, qui différait de l'exemple 2 en ce que le matériau broyé était directement soumis à une pyrolyse à basse température et à un tamisage, comprenait spécifiquement les étapes suivantes :
- [0079] Étape 1 : décharge et démontage d'une batterie au cobaltate de lithium usagée, puis

son broyage pour obtenir un matériau broyé dont la taille de particule est inférieure ou égale à 5 cm ;

[0080] Étape 2 : ajout du matériau broyé dans un four à pyrolyse, contrôle du taux de remplissage du four à pyrolyse à 10 %, introduction continue d'azote et hausse d'une température à 350 °C pendant 4 h ;

[0081] Étape 3 : tamisage d'un matériau pyrolysé à travers un tamis d'une taille de maille de 0,25 mm afin d'obtenir une taille inférieure de masse noire et une taille supérieure de feuilles de cuivre et d'aluminium ; et

[0082] Étape 4 : tri des couleurs et séparation des feuilles de cuivre et d'aluminium pour obtenir une feuille de cuivre et une feuille d'aluminium séparées.

[0083] Il a été vérifié qu'il n'y avait pas d'étincelle manifeste dans le four de pyrolyse.

Exemple comparatif 3

[0084] Un procédé de préparation de masse noire, qui différait de l'exemple 3 en ce que le matériau broyé était directement soumis à une pyrolyse à basse température et à un tamisage, comprenait spécifiquement les étapes suivantes :

[0085] Étape 1 : décharge et démontage d'une batterie ternaire au lithium-ion usagée, puis son broyage pour obtenir un matériau broyé dont la taille de particule est inférieure ou égale à 5 cm ;

[0086] Étape 2 : ajout du matériau broyé dans un four à pyrolyse, contrôle du taux de remplissage du four à pyrolyse à 15 %, introduction continue d'azote et hausse d'une température à 400 °C pendant 3 h ;

[0087] Étape 3 : tamisage d'un matériau pyrolysé à travers un tamis d'une taille de maille de 0,25 mm pour obtenir une taille inférieure de masse noire et une taille supérieure de feuilles de cuivre et d'aluminium, respectivement ; et

[0088] Étape 4 : tri des couleurs et séparation des feuilles de cuivre et d'aluminium pour obtenir une feuille de cuivre et une feuille d'aluminium séparées.

[0089] Il a été vérifié qu'il n'y avait pas d'étincelle manifeste dans le four de pyrolyse.

[0090] Les masses noires obtenues dans les exemples 1 à 3 et les exemples comparatifs 1 à 3 ont été mises à l'essai. Les résultats sont montrés dans le tableau 1.

[0091] [Tableaux1]

	Teneur en Al des masses noires (% en poids)	Teneur en Cu des masses noires (% en poids)	Teneur en F des masses noires (% en poids)	Teneur totale en Ni, Co, Mg des masses noires (% en poids)	Teneur en Li des masses noires (% en poids)	Teneur en eau des masses noires (% en poids)
Exemple 1	0,39	0,27	0,068	33,8	3,68	0,012
Exemple 2	0,36	0,30	0,022	34,6	3,62	0,008
Exemple 3	0,41	0,31	0,004	34,9	3,57	0,005
Exemple comparatif 1	0,40	0,31	0,78	23,7	2,36	0,026
Exemple comparatif 2	0,43	0,32	0,81	25,6	2,51	0,023
Exemple comparatif 3	0,46	0,41	0,93	26,1	2,54	0,022

[0092] On peut voir dans le tableau 1 que dans les exemples comparatifs 1 à 3, les teneurs en fluor (teneur en F) des masses noires sont relativement élevées, ce qui indique qu'il y a plus de résidus de fluor. La température de pyrolyse n'étant pas assez élevée dans les exemples comparatifs 1 à 3, la réaction de pyrolyse est à peine complète et la teneur totale en nickel, cobalt et manganèse est faible, ce qui indique un faible taux de désorption de la poudre de cathode.

[0093] Les exemples de la présente divulgation ont été illustrés en détail ci-dessus en conjonction avec les dessins qui l'accompagnent, mais la présente divulgation n'est pas limitée aux exemples décrits ci-dessus. Dans la portée des connaissances de l'homme du métier, diverses variations peuvent être apportées sans s'écarter de l'objectif de la présente divulgation. En outre, les exemples de la présente divulgation et des particularités dans les exemples peuvent être combinés les uns avec les autres s'ils n'entrent pas en conflit.

Revendications

- [Revendication 1] Masse noire exempte de fluor, à faible teneur en cuivre et en aluminium, ayant une teneur en eau inférieure ou égale à 1,0 % en poids, une teneur totale en éléments métalliques de nickel, cobalt et manganèse supérieure ou égale à 30,0 % en poids, une teneur en élément lithium supérieure ou égale à 3,3 % en poids, une teneur en élément cuivre inférieure ou égale à 0,8 % en poids, une teneur en aluminium inférieure ou égale à 1,0 % en poids, et une teneur en fluor inférieure ou égale à 0,1 % en poids.
- [Revendication 2] Procédé de préparation de masse noire exempte de fluor à faible teneur en cuivre et en aluminium de la revendication 1, comprenant les étapes suivantes :
- S1 : soumission d'une batterie au lithium-ion usagée à une décharge, un démontage, un broyage et un premier tamisage pour obtenir une première masse noire et une première taille supérieure ;
- S2 : pyrolyse de la première taille supérieure sous une atmosphère inerte entre 300 °C et 400 °C, deuxième tamisage d'un matériau pyrolysé pour obtenir une deuxième masse noire et une seconde taille supérieure, tri des couleurs et séparation de la seconde taille supérieure pour obtenir une feuille de cuivre et une plaque d'électrode contenant de l'aluminium ;
- S3 : placement de la plaque d'électrode contenant de l'aluminium dans une solution de sel ferrique pour réaction, troisième tamisage d'un matériau résultant après la réaction pour obtenir une feuille d'aluminium et une barbotine, soumission de la barbotine à une séparation solide-liquide, et séchage d'un solide résultant pour obtenir une troisième masse noire ; et
- S4 : soufflage d'air dans la première masse noire, la deuxième masse noire et la troisième masse noire à 500 °C à 1000 °C pour grillage, afin d'obtenir la masse noire exempte de fluor à faible teneur en cuivre et en aluminium, où la teneur en volume de la vapeur d'eau dans l'air est de 10 % à 40 %.
- [Revendication 3] Procédé de préparation selon la revendication 2, dans lequel, à l'étape S1, un matériau broyé obtenu après le broyage présente une taille de particule inférieure ou égale à 5 cm.
- [Revendication 4] Procédé de préparation selon la revendication 2, dans lequel, à l'étape S1, la batterie au lithium-ion usagée est au moins l'une parmi une batterie au lithium-ion ternaire, une batterie au cobaltate de lithium, une

batterie au manganate de lithium, ou une batterie au nickélate de lithium.

- [Revendication 5] Procédé de préparation selon la revendication 2, dans lequel une taille de maille pour chacun du premier tamisage, du deuxième tamisage et du troisième tamisage est indépendamment de 0,2 mm à 0,3 mm.
- [Revendication 6] Procédé de préparation selon la revendication 2, dans lequel, à l'étape S2, une durée pour la pyrolyse est de 3 h à 5 h.
- [Revendication 7] Procédé de préparation selon la revendication 2, dans lequel, à l'étape S3, un rapport solide/liquide entre la plaque d'électrode contenant de l'aluminium et la solution de sel ferrique est de 0,5 g/mL à 2,0 g/mL, et une concentration en ion ferrique dans la solution de sel ferrique est de 0,1 mol/L à 0,5 mol/L.
- [Revendication 8] Procédé de préparation selon la revendication 2, dans lequel, à l'étape S3, une température pour la réaction est de 40 °C à 90 °C.
- [Revendication 9] Procédé de préparation selon la revendication 2, dans lequel, à l'étape S3, la solution de sel ferrique est au moins l'une parmi une solution de sulfate ferrique, une solution de nitrate ferrique, ou une solution de chlorure ferrique.
- [Revendication 10] Procédé de préparation selon la revendication 2, dans lequel, à l'étape S4, un débit d'air est de 8 Nm³/min à 15 Nm³/min.

[Fig. 1]

