



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103959553 A

(43) 申请公布日 2014. 07. 30

(21) 申请号 201280044326. 3

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司  
72002

(22) 申请日 2012. 08. 10

代理人 侯鸣慧

(30) 优先权数据

102011110083. 4 2011. 08. 12 DE

(51) Int. Cl.

H01M 10/54(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

B07B 4/08(2006. 01)

2014. 03. 12

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/DE2012/000811 2012. 08. 10

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/023640 DE 2013. 02. 21

(71) 申请人 莱昂工程公司

地址 德国不伦瑞克

(72) 发明人 C·哈尼施 W·哈泽尔里德

A·夸德

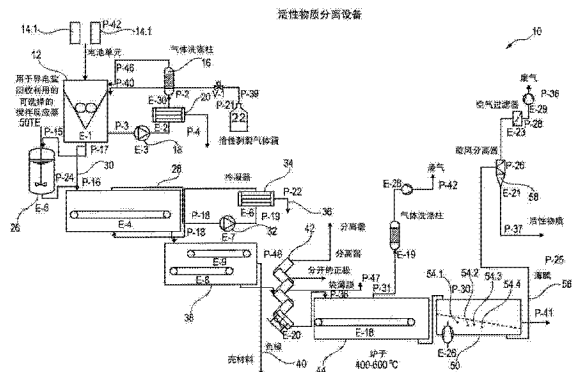
权利要求书2页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

用于从伽伐尼电池回收活性材料的方法和活性材料分离设备、尤其活性金属分离设备

(57) 摘要

本发明涉及一种用于回收伽伐尼电池的活性材料的方法，所述电池包括活性材料、用于所述活性材料的载体和用于连接所述活性材料和所述载体的粘合剂，所述方法具有以下步骤：(a) 尤其在惰性气体下或在真空中粉碎所述电池，从而至少也产生固体的电池碎片，(b) 加热所述固体的电池碎片到分解温度(T<sub>z</sub>)，所述分解温度选择得如此高，使得所述粘合剂分解和/或蒸发，优选在惰性气体下或在真空中，从而产生已热处理的电池碎片，和(c) 对已热处理的电池碎片分类，其中，(d) 所述分类包括空气喷气筛子并且(e) 所述空气喷气筛子如此实施，使得活性材料从所述载体分离。



1. 用于回收伽伐尼电池的活性材料的方法,所述电池包括活性材料、用于所述活性材料的载体和用于连接所述活性材料和所述载体的粘合剂,所述方法具有以下步骤:

(a) 尤其在惰性气体下或在真空中粉碎所述电池,从而至少也产生固体的电池碎片,

(b) 加热所述固体的电池碎片到分解温度( $T_z$ ),所述分解温度选择得如此高,使得所述粘合剂分解和/或蒸发,优选在惰性气体下或在真空中,从而产生已热处理的电池碎片,和

(c) 对已热处理的电池碎片分类,

其特征在于,

(d) 所述分类包括空气喷气筛选,

(e) 其中,所述空气喷气筛选如此实施,使得活性材料从所述载体分离。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,

- 使用伽伐尼电池(14),所述电池的活性材料由颗粒构成,

- 所述颗粒具有颗粒直径分布,其中,所述颗粒直径分布具有90%直径,所述90%直径相当于大于全部颗粒的90%的直径并且小于全部颗粒的10%的直径的那个直径,和

- 空气喷气筛选通过筛子进行,所述筛子的筛孔径最大相当于所述90%直径的200倍。

3. 根据上述权利要求之一所述的方法,其特征在于,所述筛子的筛孔径为最大200微米。

4. 根据上述权利要求之一所述的方法,其特征在于,所述伽伐尼电池(14)每个包括至少一个正极和至少一个负极并且所述正极和负极共同被加热,并且,产生的热处理过的电池碎片在一共同的空气喷气筛子(50)中被分类。

5. 根据上述权利要求之一所述的方法,其特征在于以下步骤,

(a2) 在加热所述电池碎片到所述分解温度( $T_z$ )之前

- 在干燥温度( $T_t$ )下干燥所述电池碎片,从而产生干燥的电池碎片和干燥蒸汽并且

- 所述干燥蒸汽的至少一部分出于回收所述电解质溶液介质的目的被冷凝。

6. 根据上述权利要求之一所述的方法,其特征在于,加热所述电池碎片到所述分解温度( $T_z$ )在惰性气体下或在真空中实施。

7. 根据上述权利要求之一所述的方法,其特征在于以下步骤,

(a3) 借助于磁性分离器处理所述干燥的电池碎片,从而产生不含铁的电池碎片,和

(a4) 风力风选所述不含铁的电池碎片。

8. 根据上述权利要求之一所述的方法,其特征在于,所述伽伐尼的电池(14)具有电解质和/或当在惰性气体下粉碎所述电池时至少也排出所述电解质。

9. 根据上述权利要求之一所述的方法,其特征在于,所述电池的粉碎如此实施,使得产生的薄膜碎片的最长直径的平均值不低于200微米。

10. 活性材料分离设备、尤其活性金属分离设备(10),其被构造用于回收伽伐尼电池(14)的活性材料、尤其锂,所述电池包括活性材料、用于所述活性材料的载体、用于连接所述活性材料和所述载体的粘合剂和电解质,所述活性材料分离设备具有

(a) 用于粉碎所述电池的电池粉碎装置(12),其中,所述电池粉碎装置是不透气的并且包括惰性气体供给设备,从而所述电池能够在惰性气体下粉碎成电池碎片,和

(b) 炉子(44),所述炉子至少间接地与所述电池粉碎装置(12)连接并且被设置用于加热所述电池碎片到分解温度( $T_z$ ),所述分解温度选择得如此高,使得所述粘合剂分解,

其特征在于，

(c) 空气喷气筛装置，所述空气喷气筛装置至少间接地与所述炉子(44)连接并且被设置用于对活性材料和载体分类，其方式是，所述空气喷气筛选如此实施，使得所述活性材料与所述载体分开。

11. 根据权利要求 10 所述的活性材料分离设备，其特征在于，所述空气喷气筛装置具有筛子、挡板和喷嘴板条，其中，所述筛子相对于穿过所述空气喷气筛装置的气流布置在所述喷嘴板条和挡板之间。

12. 根据权利要求 11 所述的活性材料分离设备，其特征在于，所述挡板具有与所述筛子至少 30 微米、尤其至少 40 微米的间距。

13. 根据权利要求 11 或 12 所述的活性材料分离设备，其特征在于，所述挡板具有与所述筛子至多 250 微米、尤其至少 200 微米的间距。

## 用于从伽伐尼电池回收活性材料的方法和活性材料分离设备、尤其活性金属分离设备

[0001] 本发明涉及一种用于从伽伐尼电池回收活性材料、尤其锂或锂化合物的方法,所述电池包括活性材料、用于该活性材料的载体、用于连接所述活性材料和所述载体的粘合剂和必要时电解质,所述方法具有以下步骤:(a)尤其在惰性气体下粉碎所述电池,从而至少也产生固体的电池碎片,(b)加热所述固体的电池碎片到分解温度( $T_z$ ),该分解温度选择得如此高,使得所述粘合剂分解和/或蒸发,从而产生已热处理的电池碎片,和(c)对已热处理的电池碎片分类。

[0002] 根据第二方面,本发明涉及一种活性金属分离设备,该活性金属分离设备被构造用于回收伽伐尼电池的活性材料、尤其锂,所述电池包括活性材料、用于所述活性材料的载体、用于连接所述活性材料和所述载体的粘合剂和电解质,所述活性材料分离设备具有(a)用于粉碎所述电池的电池粉碎装置,其中,所述电池粉碎装置是不透气的并且包括惰性气体供给设备,从而所述电池能够在惰性气体下粉碎成电池碎片,和(b)炉子,该炉子至少间接地与所述电池粉碎装置连接并且被设置用于加热所述电池碎片到分解温度,该分解温度如此高地选择,使得所述粘合剂分解。

[0003] 在从锂蓄电池或电池中回收活性材料、尤其锂时,存在化学过程相对费事的问题。对此,原因在于,仅仅不充分地达到所述活性材料与其载体的分开。

[0004] 从 US2005/0241943A1 中已知一种方法,其中,电池首先被粉碎并且然后进行热处理。然后,电池被粉碎并且加热到分解温度。接着,已热处理的电池碎片通过震动筛选分开。然而表明,该方法是费事的。本发明的任务在于,改进从旧的电池或蓄电池中回收活性材料、尤其锂或锂化合物。

[0005] 从 DE19954998A1 中已知一种切割碾磨机,其中,由切割转子切割的物料连续地如此输送穿过筛子、尤其空气喷气筛子,使得仅仅未超过预给定大小的颗粒能够离开所述装置。

[0006] 从 DE29803442U1 中已知一种用于分析的空气喷气筛子,通过该空气喷气筛子能够在较短的时间内实施高数量的分析并且出于该目的,所述空气喷气筛子具有多个彼此相对分开的筛面。该空气筛子用于确定在微颗粒范围内的颗粒大小分布。

[0007] 从 AT386769B 中已知一种空气喷气多层筛机,借助于该空气喷气多层筛机能够在工序中把干燥的、散粒状的小颗粒松散物料分类成至多 25 组分。

### 发明内容

[0008] 本发明通过所述类型的方法解决所述问题,其中,所述分类包括空气喷气筛选。根据第二方面,本发明通过活性金属分离设备解决所述问题,该活性金属分离设备具有空气喷气筛装置,该空气喷气筛装置至少间接地与所述炉子连接并且被设置用于对活性材料和载体、尤其载体薄膜分类。

[0009] 本发明的优点是,能够以高纯度获得活性材料。其原因在于,在空气喷气筛选时能够使用非常小的筛孔径,从而也阻止小的杂质颗粒。

[0010] 更有利地,也能够以高纯度回收载体材料。例如经常使用铝薄膜作为载体,只有当所述铝薄膜在纯度方面满足某种最低要求时,才能够有效地回收所述铝薄膜。例如具有多于 0.03% 杂质的载体薄膜仅仅少量地适用于回收。在其他湿法冶金的加工中,当由一种酸性的锂溶液组成的过渡金属盐溶液在传统的分离中包含通常大约 1% 质量百分比的铝污染物时,该过渡金属盐溶液易于聚结。该方面的原因在于,形成牢固连接所述聚结物的氢氧化铝化合物。该固体聚结物在传统的过程中不能完全被磨碎,这导致材料损耗。相应地制成的被铝污染的过渡金属盐溶液则必须在磨碎之前高成本地提纯。在铝含量降低到 0.1% 以下时,不再能观察该效果。以仅仅 0.05 至 0.06% 质量百分比的铝污染物所达到的结果仍能够在生态上和经济上有利地回收所述材料。通过在空气喷气筛选时碰撞到筛子上时拍掉活性材料的方式,能够达到对于载体、尤其载体薄膜来说非常高的纯度。

[0011] 本发明基于以下知识,将电池碎片加热到分解温度虽然在理论上肯定足以如此程度地破坏粘合剂,使得活性材料被释放,但是,活性材料仍然很难地从载体脱离。是由于什么作用,活性材料在没有粘合剂的情况下也附着在载体上,至今还不清楚。

[0012] 在空气喷气筛选时发生,具有还附着的活性材料的载体猛烈地碰撞到所述筛子上。该碰撞分离还附着的活性材料,从而它能够被回收。

[0013] 由于所述载体碰撞到所述筛子上和由此导致的分离作用,所述空气喷气筛选也可以被称为碰撞分离。类似地,所述空气喷气筛装置也可以被称为碰撞分离装置并且所述空气喷气筛也可以被称为碰撞分离器。

[0014] 因此,根据本发明,也提出一种活性材料分离设备,该活性材料分离设备是碰撞分离装置,该碰撞分离装置至少间接地与所述炉子连接并且被设置用于对活性材料和载体分类,其方式是,空气喷气筛选如此实施,使得所述活性材料至少也通过碰撞到所述碰撞分离装置的筛子上和 / 或碰撞到挡板上而与所述载体分开。

[0015] 已知所述空气喷气筛选作为用于分开小颗粒与其他小颗粒的实验室方法。然而,已热处理的电池碎片具有在数量级上比所述活性材料的颗粒更大的直径,从而用于分开分别具有小直径的两种类型的颗粒的空气喷气筛选的能力对于根据本发明的方法意义不大。在根据本发明的方法中,所述空气喷气筛选也作为附加的分离步骤使用。

[0016] 在本说明书的范围内,所述电池的粉碎尤其理解为切碎、打碎、剁碎或压碎。这能够在  $-195.79^{\circ}\text{C}$  至  $100^{\circ}\text{C}$  之间的温度进行,从而在温度管理方面仅仅存在低要求。

[0017] 固体电池碎片的加热尤其理解为在不透气的容器中的加热,从而防止例如氧气进入。所述加热尤其在惰性气体下或在真空中进行。

[0018] 所述活性材料尤其理解为能够可逆地吸收和放出锂的化合物。在负极侧上例如是锂镍锰钴氧化物、锂镍铝氧化物和锂铁磷酸盐,在正极侧上例如是石墨。

[0019] 用于活性材料的载体尤其理解为这样的载体薄膜,在该载体薄膜上施加呈颗粒形状的活性材料。所述载体薄膜例如为铝薄膜。所述粘合剂例如为聚偏氟乙烯(PVDF)。

[0020] 电池的粉碎和 / 或固体电池碎片的加热优选在惰性气体下、例如在氮气下进行。有益的是,电池的粉碎在环境温度的情况下、尤其在最高  $30^{\circ}\text{C}$  的温度下进行,其中,有利的可以是,冷却粉碎电池所用的粉碎装置,从而对电池的热影响保持低下。

[0021] 根据本发明的方法优选实施为连续的过程,也就是非按批次的。

[0022] 优选地,生产量为大于每年 100 吨。所述空气喷气筛选至今在实验室范围内使用,

在那里所述空气喷气筛选用于批量地处理样品。此外,所述样品非常小。所述空气喷气筛选在大量方法中的使用至今未知。

[0023] 根据优选实施方式使用伽伐尼电池,所述电池的活性材料由颗粒构成,其中,所述颗粒具有颗粒直径分布并且其中,该颗粒直径分布具有 90% 直径,该 90% 直径相当于大于全部颗粒的 90% 的直径并且小于全部颗粒的 10% 的直径的那个直径,其中,空气喷气筛选通过筛子进行,所述筛子的筛孔径最大相当于所述 90% 直径的 200 倍。提出的颗粒直径是通过筛选得到的那个颗粒直径。

[0024] 优选地,所述筛子的筛孔径为最高 250 微米、尤其最高 100 微米。现代的锂离子电池具有这样的活性材料,该活性材料由具有小于 200 微米的直径的颗粒构成。在传统的筛选方法、例如在震动筛选中,必须选择明显较大的筛孔径,以使筛选时间不变得如此长,使得所述方法变得不经济。然而,较大的筛孔径导致,较多的杂质颗粒穿过所述筛子,从而获得的活性材料的纯度下降。

[0025] 优选地,所述伽伐尼电池每个包括至少一个正极和至少一个负极,其中,所述正极和负极共同被加热并且产生的热处理过的电池碎片在一共同的空气喷气筛子中被分类。所述正极和负极共同被加热的特征理解为由两者组成的混合物在同一个装置中被加热。这是可能的,因为所述空气喷气筛选导致足够种类纯粹地分开集流薄膜和涂层颗粒。

[0026] 优选地,所述方法包括以下步骤,在加热电池碎片到所述分解温度之前,在干燥温度下干燥所述电池碎片,从而产生干燥的电池碎片和干燥蒸汽,其中,所述干燥蒸汽的至少一部分被冷凝。这具有能够回收所述电解质溶液介质的优点。在此,有利的是,干燥温度处于 100°C 以下、尤其 80°C 以下。

[0027] 优选地,加热所述电池碎片到所述分解温度在惰性气体下或在真空中实施。这具有铜不被氧化的优点,从而不仅正极而且负极能够共同被处理。这又导致特别简单的分离方法,该分离方法仍提供高种类纯粹度的回收产物。惰性气体理解为在现有的环境条件下既不与铜也不与铝(集流薄膜)反应的气体或气体混合物。铜则能够作为贵重成分以高纯度被回收。

[0028] 优选地,所述方法包括借助于磁性分离器处理所述干燥的电池碎片的步骤,从而产生不含铁的电池碎片。有利的是,所述不含铁的电池碎片用风力风选,例如通过锯齿形风力风选机。然后,所述不含铁的电池碎片被加热到所述粘合剂的分解温度。

[0029] 所述分解温度优选为至少 350°C 和最高 800°C。已经证实,在该温度下粘合剂可靠地被分解。

[0030] 优选地,在惰性气体下粉碎所述电池时至少也排出所述电解质介质。这提高了回收率。

[0031] 根据优选的实施方式,所述电池的粉碎如此实施,使得产生的薄膜碎片的最长直径的平均值不低于 200 微米。根据优选的实施方式,所述电池的粉碎如此实施,使得所述薄膜碎片至少 80% 具有超过 200 微米的直径,其中,该直径通过筛选确定。

[0032] 根据优选的实施方式,所述空气喷气筛选如此进行,使得达到每小时每平方米筛面积至少 250 立方米空气、尤其每小时每平方米筛面积至少 500 立方米空气的空气通过量。特别有利的是,每小时每平方米筛面积至少 750 立方米空气。然后,得到如此高的颗粒速度,使得所述碰撞导致高的分离度。

[0033] 优选地,在所述空气喷气筛子的后面布置有旋风分离器。此外,有利的是,载体空气在空气喷气筛子的后面被吸走。

[0034] 为了尽可能小的能量消耗,有利的是,至少在很大程度上整面地以含颗粒的气流加载所述筛子。

[0035] 所述活性材料分离设备优选具有预干燥器,该预干燥器沿材料流布置在所述电池粉碎装置的后面并且在所述炉子的前面。所述预干燥器被设置用于加热所述电池碎片到干燥温度。

[0036] 此外,优选所述活性材料分离设备包括沿材料流在所述预干燥器的后面并且在所述炉子的前面的磁性分离器。

[0037] 有利的是,所述活性材料分离设备具有用于导电盐回收的搅拌反应器,该搅拌反应器与所述电池粉碎装置连接并且从所述电池粉碎装置中排出所述液态组分的至少一部分。

[0038] 用于回收所述伽伐尼电池的活性材料的方法尤其也理解为这样的方法,其中,加工由电极生产形成的电极,而所述电极没有装入伽伐尼电池中,但能装入伽伐尼电池中。换句话说,本方法也可以是用于过程中回收的方法。

[0039] 根据优选的实施方式,相对于气流和电池碎片流在所述筛子的后面布置有挡板。这导致仅仅与所述筛子有微弱的碰撞的活性材料颗粒在碰撞到所述挡板上时从载体上分离,这提高了分离作用。

[0040] 根据优选的实施方式,所述电池粉碎装置包括至少一个碰撞碾磨机。通过所述碰撞碾磨机中的大量的相撞过程使活性材料和载体之间的结合松动。所述电池粉碎装置优选还包括至少一个破碎机和/或一个切碎装置,所述切碎装置特别有利地沿材料流方向布置在碰撞碾磨机之前。

[0041] 此外,根据本发明,在用于例如从旧的电池和/或蓄电池中以及从生产电池和/或蓄电池时的废品中回收活性材料、尤其锂和/或锂化合物的方法、尤其连续的方法中,使用空气喷气筛子。

[0042] 以下借助附图详细解释本发明。在此示出:

[0043] 图 1 用于实施根据本发明的方法的根据本发明的活性材料分离设备的流程图,和

[0044] 图 2 根据图 1 的活性材料分离设备的碰撞分离器的实施方式的分解图。

[0045] 图 1 示出根据本发明的活性材料分离设备 10 的流程图,该活性材料分离设备 10 具有电池粉碎装置 12,给该电池粉碎装置供应伽伐尼电池 14. 1、14. 2、……。所述电池粉碎装置 12 是不透气的并且包括气体洗涤柱 16、循环泵 18 和冷凝器 20,借助于它们循环和净化惰性气体、例如氮气。此外,电池粉碎装置包括惰性气体箱 22,用于调节电池粉碎装置 12 中的惰性气体压力。冷凝器 20 具有电解质排出装置 24,通过该电解质排出装置能够排出已冷凝的电解质。

[0046] 在材料流动方向上在电池粉碎装置 12 的后面能够布置有搅拌反应器 26,该搅拌反应器被布置用于从电池粉碎装置 12 中排出液态组分并且用于搅拌它们,从而能够从伽伐尼电池 14 (没有数字后缀的附图标记表示对象本身) 中回收导电盐。

[0047] 在材料流动方向上在电池粉碎装置 12 的后面布置有预干燥器 28,该预干燥器通过管道 30 与所述电池粉碎装置 12 连接。在粉碎所述伽伐尼电池 14 时所产生的电池碎片

通过管道 30 到达预干燥器 28 中。在那里,存在优选  $T_t=80^{\circ}\text{C}$  的干燥温度  $T_t$ 。预干燥器 28 包括循环泵 32 和用于冷凝电解质的冷凝器 34,该电解质能够通过管道 36 排出。预干燥器 28 不透气的构造并且借助惰性气体通过循环泵 32 冲洗。

[0048] 在材料流动方向上在预干燥器 28 的后面布置有分离器 38,该分离器包括磁性分离器和必要时附加包括涡流分离器。磁性的材料通过排出管道 40 排出。非磁性的材料到达风力风选机 42、例如锯齿形风力风选机中。风力风选机 42、如分离器 38 是可选的并且特别当如在现有情况下仅仅应该继续使用伽伐尼电池的负极时是有利的。正极同样如必要时存在的袋薄膜那样被取出。

[0049] 在材料流动方向上在风力风选机 42 的后面布置有炉子 44,在该炉子中存在  $400$  至  $600^{\circ}\text{C}$  的分解温度  $T_2$ 。由此,分解粘合剂、例如聚偏氟乙烯(PVDF)。分解产物通过排出管道 46 排出并且导入气体洗涤柱 48 中。

[0050] 在材料流动方向上在炉子 44 的后面布置有空气喷气筛子 50。该空气喷气筛子 50 包括筛子元件 52。来自炉子 44 的已热处理的电池碎片被输送到空气喷气筛子上。该空气喷气筛子的特征在于,在细筛孔的筛子元件(20-200 微米)的上方或下方供给气流。该气流在筛子的下方排出。由于空气流动,电极碎片被卷起并且然后被机械式地负荷。该负荷支持载体薄膜和涂层的分离。活性材料颗粒则在气流中通过筛孔排出并且随后通过旋风分离器从气流中分离。薄膜组分(铝和铜)通过筛子元件挡住并且能够作为金属组分被获得并且被重新使用。

[0051] 图 2 示出碰撞分离器或空气喷气筛子的分解图。待分开的已热处理的电池碎片供应到筛子的一侧上,从另一侧将运动的空气喷气例如通过运动的喷嘴板条向筛子的方向吹。由此,电池碎片被抛向呈挡盖形式的挡板并且在那里分成载体和涂层。

[0052] 空气喷气从筛子的一侧被吹到筛子上,在该侧存在吸气接管,借助于该吸气接管吹入的空气与涂层一起排出。挡板通过隔离环与筛子间隔地保持。

[0053] 附图标记列表

[0054]	10	活性材料分离设备
[0055]	12	电池粉碎装置
[0056]	14	伽伐尼电池
[0057]	16	气体洗涤柱
[0058]	18	循环泵
[0059]	20	冷凝器
[0060]	22	惰性气体箱
[0061]	24	电解质排出装置
[0062]	26	搅拌反应器
[0063]	28	预干燥器
[0064]	30	管道
[0065]	32	循环泵
[0066]	34	冷凝器
[0067]	36	管道
[0068]	38	分离器



---

[0069]	40	排出管道
[0070]	42	风力风选机
[0071]	44	炉子
[0072]	46	排出管道
[0073]	48	气体洗涤柱
[0074]	50	空气喷气筛子
[0075]	52	筛子元件
[0076]	54	颗粒
[0077]	56	排出管道
[0078]	58	旋风分离器
[0079]	$T_t$	干燥温度
[0080]	$T_z$	分解温度

活性物质分离设备

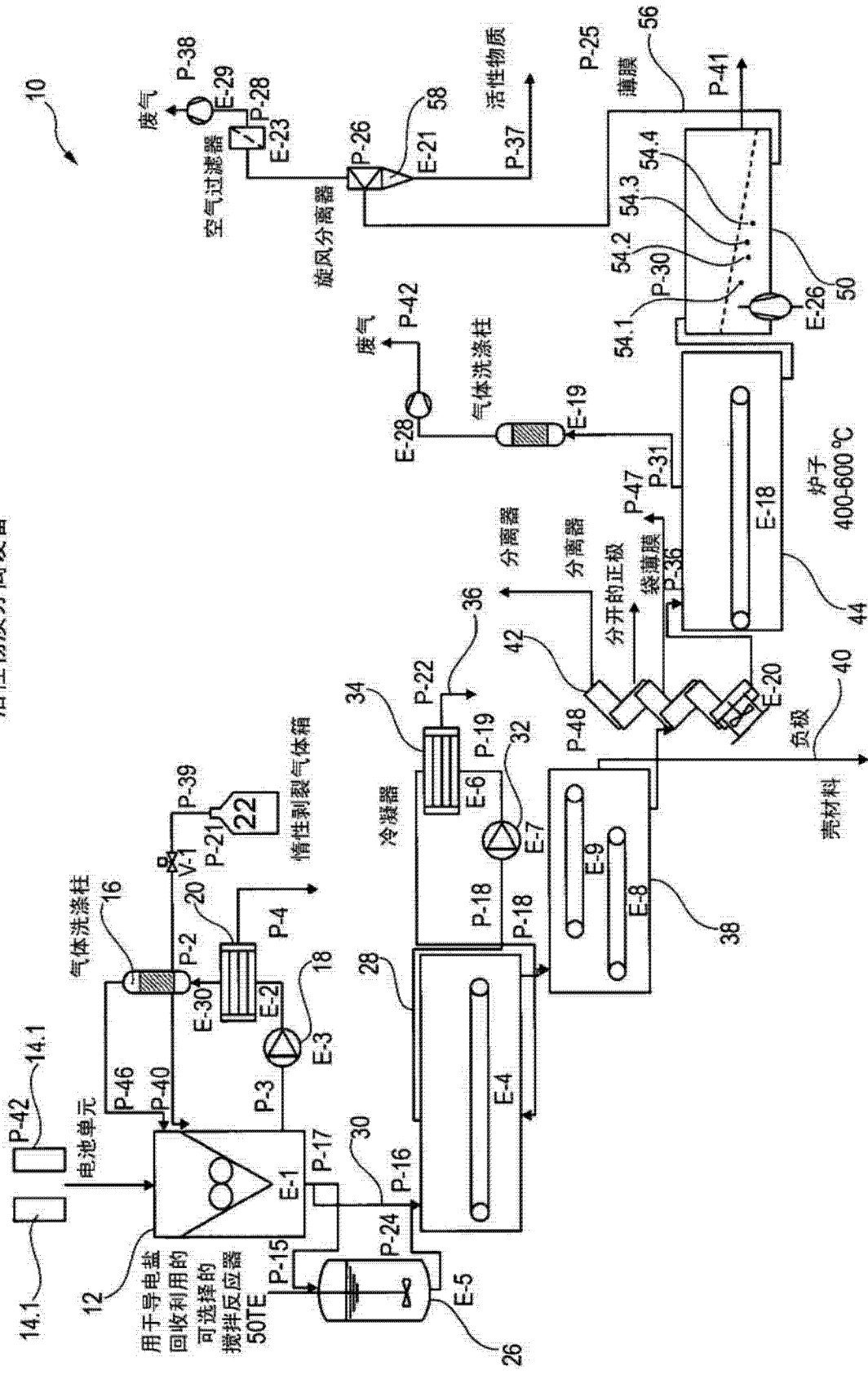


图 1

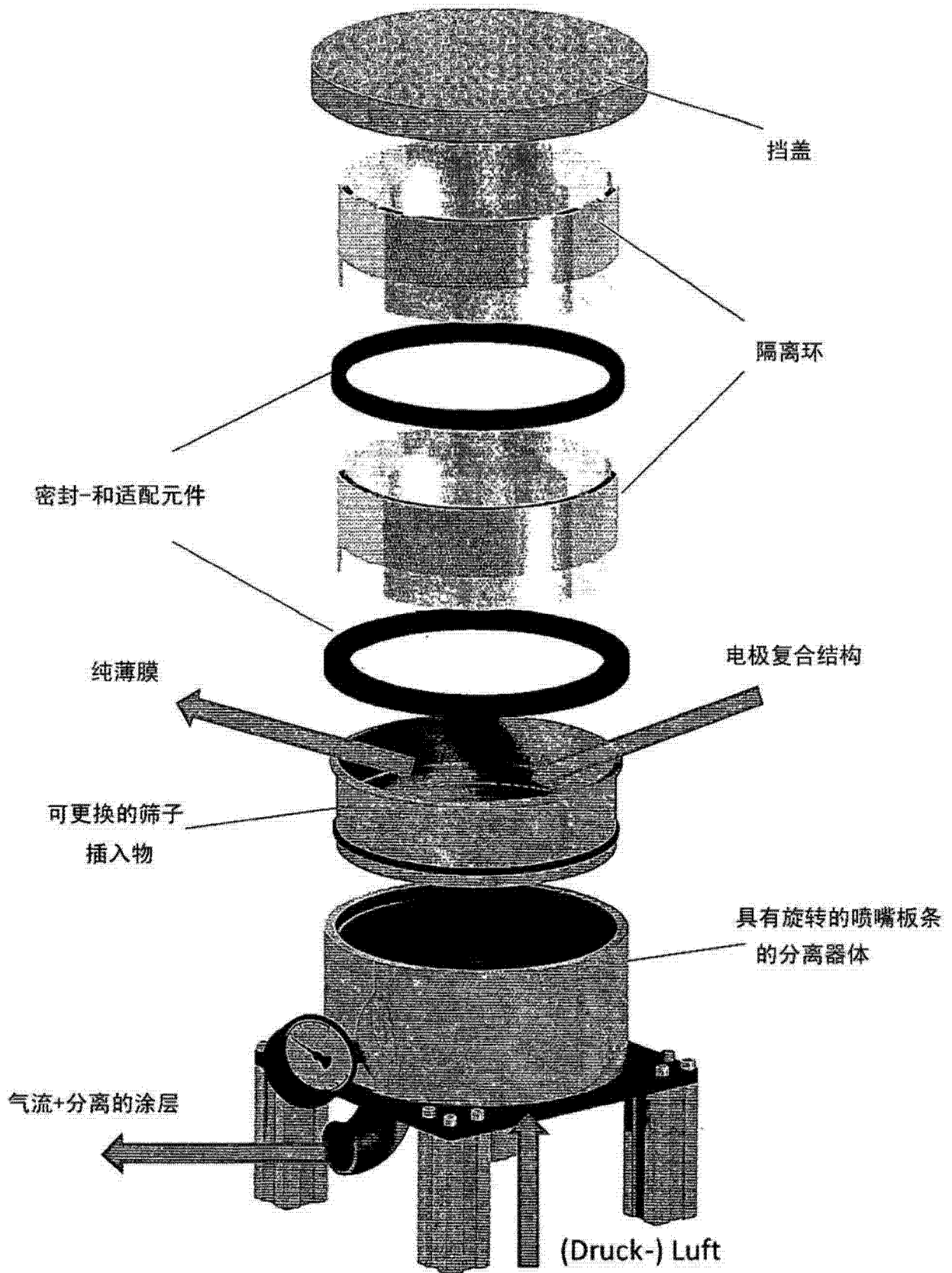


图 2