(19) Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2012 024 876 A1** 2014.06.26

(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2012 024 876.8**
(22) Anmeldetag: **19.12.2012**
(43) Offenlegungstag: **26.06.2014**

(51) Int Cl.: ***H01M 10/54*** (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01)

(71) Anmelder:
Electrocycling GmbH, 38644, Goslar, DE;
Volkswagen Aktiengesellschaft, 38440, Wolfsburg, DE

(72) Erfinder:
Petermann, Matthias, 38685, Langelsheim, DE;
Sellin, Guido, 37339, Neuendorf, DE

(56) Ermittelter Stand der Technik:

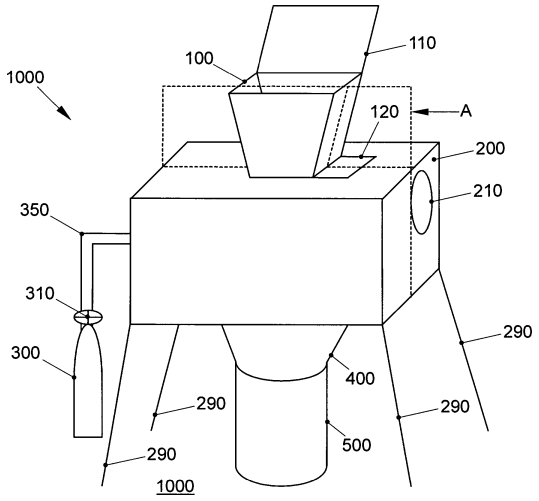
DE	**60 2005 001 937**	**T2**
US	**5 303 872**	**A**
EP	**1 333 522**	**A1**
WO	**2010/ 149 611**	**A1**

Rechercheantrag gemäß § 43 Abs. 1 Satz 1 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Vorrichtung und Verfahren zum Überführen transportkritischer Elektrolytzellen in einen transportfähigen Zustand**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein System und ein Verfahren zum Überführen transportkritischer Elektrolytzellen in einen transportfähigen Zustand.
Es ist vorgesehen, dass das System eine Vorrichtung zum Überführen transportkritischer Elektrolytzellen in einen transportfähigen Zustand umfasst. Dabei umfasst die Vorrichtung eine Zerkleinerungsvorrichtung (200) zum Zerkleinern der Elektrolytzellen in einem von der Zerkleinerungsvorrichtung (200) umfassten Zerkleinerungsraum, eine Zuführvorrichtung (100) zum Zuführen von Elektrolytzellen in den Zerkleinerungsraum, eine Materialaustragvorrichtung (400) zum Austragen zerkleinerter Elektrolytzellen aus dem Zerkleinerungsraum, eine Inertgaszuführvorrichtung (300) zum Erzeugen einer im Wesentlichen Inertgas enthaltenden Atmosphäre zumindest im Zerkleinerungsraum und in der Materialaustragvorrichtung (400), sowie eine Gasabsaugvorrichtung (240) zum Absaugen der im Zerkleinerungsraum enthaltenden Atmosphäre. Die Gasabsaugvorrichtung (240) umfasst eine Gasreinigungsvorrichtung (220) und die Zuführvorrichtung (100) ist zum gasdichten Zuführen der zu zerkleinernden Elektrolytzellen in den Zerkleinerungsraum geeignet. Die Vorrichtung ist dadurch gekennzeichnet, dass die Materialaustragvorrichtung (400) eine Öffnung zur gasdichten Anbringung einer transportablen Auffangvorrichtung (500) zum Auffangen zerkleinerter Zellen umfasst.



URT v. Duesenfeld
IPR2024-00887
Ex. 2003-001

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung und ein Verfahren zum Überführen transportkritischer Elektrolytzellen in einen transportfähigen Zustand.

[0002] Elektrolytzellen, beispielsweise Lithium-Ionen basierte Batteriezellen, finden in tragbaren Elektrogeräten oder in automobilen Anwendungen zunehmende Verwendung als verlässliche Energiespeicher. Werden Elektrolytzellen jedoch beschädigt, können sich aus dem Elektrolyt unter Zusammenwirken mit den Elektroden, dem Gehäuse und/oder der Umgebungsluft chemische Verbindungen mit hohen Umwelt- und Gesundheitsgefährdungspotential entwickeln. Vergleichbare Gefährdungen können von überalterten Elektrolytzellen ausgehen.

[0003] Daher dürfen selbst intakte Elektrolytzellen nur als Gefahrengut transportiert werden, sofern sie nicht in einem Kraftfahrzeug installiert sind. Defekte oder überalterte Elektrolytzellen dürfen nur nach Einzelfallprüfung durch einen technischen Fachmann und Oft nur mit Einzelausnahmegenehmigung unter Auflagen transportiert werden, sofern sie sich nicht in einem Kraftfahrzeug befinden. Ist nun das Kraftfahrzeug selbst defekt, ist auch bei im Kraftfahrzeug befindlichen Elektrolytzellen eine Einzelfallprüfung der Transportfähigkeit durch den technischen Fachmann notwendig. Defekte Elektrolytzellen, überalterte Elektrolytzellen und aus anderen Gründen nicht transportfähige Elektrolytzellen werden daher auch als transportkritische Elektrolytzellen bezeichnet.

[0004] Für das Recycling werden für den Regelbetrieb unbrauchbare Elektrolytzellen geschreddert, also zerkleinert. Bei der Zerkleinerung von Elektrolytzellen unter Normalatmosphäre kann sich das Elektrolyt beziehungsweise ein das Elektrolyt umfassendes Lösungsmittel durch freiwerdende elektrische Ladungen und einhergehende Lichtbögen leicht entzünden. Ein so entstandenes Feuer greift dann leicht auf andere brennbare Komponenten der Zelle, beispielsweise Kunststoffseparatoren, über. Bei Lithium-Ionen Zellen geht ein solches Feuer mit einer Exposition von Fluorwasserstoff einher.

[0005] In der europäischen Patentschrift 1 733 451 wird ein Verfahren beschrieben, das eine Trockenzerkleinerung eines Lithiumsystems bei Umgebungstemperatur und unter inerter Atmosphäre und eine Lithiumrückgewinnung durch wässrige Hydrolyse umfasst. Dabei sind ein Drehrotor und eine Drehschere in einem abgeschlossenen Behälter untergebracht, der mittels Gas inertisiert wird. Gase, die während der Zerkleinerung austreten, werden durch Spülen mit Wasser und Neutralisation mittels Natriumkarbonat behandelt. Die europäische Patentschrift 0 649 912 befasst sich mit einem Verfahren zur Rückgewinnung von verwertbaren Metallen aus einer Nickel-Wasserstoffzelle.

[0006] Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches eine Transportsicherheitsprüfung von transportkritischen Elektrolytzellen überflüssig macht.

[0007] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Bereitstellung einer Vorrichtung mit den Merkmalen des Anspruchs 1, einer transportablen Auffangvorrichtung mit den Merkmalen des Anspruchs 4, eines Systems mit den Merkmalen des Anspruchs 6 und eines Verfahrens mit den Merkmalen des Anspruchs 7 gelöst.

[0008] Die erfindungsgemäße Vorrichtung ist zum Überführen transportkritischer Elektrolytzellen in einen transportfähigen Zustand geeignet und umfasst eine Zerkleinerungsvorrichtung zum Zerkleinern der Elektrolytzellen in einem von der Zerkleinerungsvorrichtung umfassten Zerkleinerungsraum, eine Zuführvorrichtung zum Zuführen von Elektrolytzellen in den Zerkleinerungsraum und eine Materialaustragvorrichtung zum Austragen zerkleinerter Elektrolytzellen aus dem Zerkleinerungsraum. Der Zerkleinerungsraum kann mittels einer Zuführschleuse gasdicht von der Zuführvorrichtung getrennt werden. Eine weiterhin von der Vorrichtung umfasste Materialaustragvorrichtung dient zum Austragen zerkleinerter Elektrolytzellen aus dem Zerkleinerungsraum, eine ebenfalls umfasste Inertgaszuführvorrichtung dient zum Erzeugen einer im Wesentlichen Inertgas enthaltenden Atmosphäre zumindest im Zerkleinerungsraum und in der Materialaustragvorrichtung, und eine ebenfalls umfasste Gasabsaugvorrichtung dient zum Absaugen der im Zerkleinerungsraum enthaltenden Atmosphäre, wobei die Gasabsaugvorrichtung eine Gasreinigungsvorrichtung umfasst. Die Vorrichtung ist dadurch gekennzeichnet, dass die Materialaustragvorrichtung eine Öffnung zur gasdichten Anbringung einer transportablen Auffangvorrichtung zum Auffangen zerkleinerter Zellen umfasst.

[0009] Die Vorrichtung ermöglicht, eine gasdichte Verbindung einer solchen Vorrichtung mit einer transportablen Auffangvorrichtung. Dann kann eine der Größe der Auffangvorrichtung angepasste Menge Elektrolytzellen unter Inertgasatmosphäre sicher zerkleinert und in die Auffangvorrichtung überführt werden. Zudem sind Wertstoffe in den zerkleinerten Elektrolytzellen einer Wiedergewinnung zugänglich.

[0010] In bevorzugter Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, dass die Materialaustragvorrichtung mindestens eine Bestäubungsvorrichtung zum Bestäuben der zerkleinerten Zellen mit einem Desaktivierungspulver umfasst.

Duesenfeld Ex. 2003-002

[0011] Dann gelangt nur desaktiviertes Elektrolytzellenmaterial in die Auffangvorrichtung, die dann nach Absaugen der Inertgasatmosphäre von der Vorrichtung gelöst, verschlossen und ohne spezielle Transportsicherheitsprüfung oder Ausnahmegenehmigung als Gefahrengut transportiert werden kann. Dies ermöglicht insbesondere auch Transporte über Ländergrenzen hinweg.

[0012] In dieser oder einer anderen Ausführungsform ist die Vorrichtung transportabel und umfasst eine Energieversorgungsvorrichtung, die eine standortunabhängige Energieversorgung ermöglicht.

[0013] Die erfindungsgemäße transportable Auffangvorrichtung ist dadurch gekennzeichnet, dass die Auffangvorrichtung zum Überführen transportkritischer Lithium-Ionen-Zellen in einen transportfähigen Zustand mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung vorgesehen ist und eine vorbestimmte Menge Lithiumhydroxid-Lösung enthält, wobei die enthaltene Menge Lithiumhydroxid-Lösung und ein Volumen der Auffangvorrichtung so aufeinander abgestimmt sind, dass eine Menge Fluor, die in einer Menge in die Auffangvorrichtung passender zerkleinerter Lithium-Ionen-Zellen enthalten ist, durch die Menge Lithiumhydroxid-Lösung in der Auffangvorrichtung vollständig gebunden und/oder desaktiviert wird.

[0014] In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen transportablen Auffangvorrichtung ist das Volumen der Auffangvorrichtung zusätzlich auf ein Volumen der Zuführvorrichtung abgestimmt, so dass die Menge die Auffangvorrichtung passender zerkleinerter Lithium-Ionen-Zellen einer Menge unzerkleinert in die Zuführvorrichtung passender Lithium-Ionen-Zellen entspricht.

[0015] Das erfindungsgemäße System zum Überführen transportkritischer Lithium-Ionen-Zellen in einen transportfähigen Zustand umfasst die erfindungsgemäße Vorrichtung und die erfindungsgemäße transportable Auffangvorrichtung.

[0016] Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst die Verwendung der erfindungsgemäßen Vorrichtung, wobei an die Öffnung der Materialaustragvorrichtung eine transportable Auffangvorrichtung gasdicht angebracht ist. Das Verfahren umfasst weiterhin die folgenden Schritte:
Erzeugen der im Wesentlichen inertgashaltigen Atmosphäre im Zerkleinerungsraum, in der Materialaustragvorrichtung und in der Auffangvorrichtung, Befüllen der Zuführvorrichtung mit einer Charge Elektrolytzellen, gasdichtes Schließen der Zuführvorrichtung, Zuführen der Elektrolytzellen in den Zerkleinerungsraum, Zerkleinern der Zellen unter der inertgashaltigen Atmosphäre und Austragen der zerkleinerten Zellen in die Auffangvorrichtung unter der inertgashaltigen Atmosphäre, Absaugen der inertgashaltigen Atmosphäre, Abtrennen der Auffangvorrichtung von der Öffnung und Verschließen der Auffangvorrichtung.

[0017] In einer bevorzugten Ausführungsform ist vorgesehen, dass das Verfahren weiterhin folgende Schritte umfasst, die vor der Erzeugung der im Wesentlichen Inertgas enthaltenden Atmosphäre ausgeführt werden:
Befüllen der Auffangvorrichtung mit einer zur Desaktivierung und/oder Bindung eines Elektrolyts der Charge geeigneten Lösung, wobei ein Volumen der Auffangvorrichtung und ein Volumen der Zuführvorrichtung so aufeinander abgestimmt, dass eine Menge in die Zuführvorrichtung passender Elektrolytzellen nach Zerkleinern in das Volumen der Auffangvorrichtung passt, und wobei die zum Befüllen verwendete Menge an Lösung zur Desaktivierung und/oder Bindung einer in der Charge enthaltenen Elektrolytmenge ausreichend ist, und gasdichtes Anbringen der transportablen Auffangvorrichtung an der Öffnung.

[0018] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform ist vorgesehen, dass das Verfahren weiterhin folgenden Schritt umfasst, der unter der im Wesentlichen Inertgas enthaltenden Atmosphäre ausgeführt wird:
Bestäuben der zerkleinerten Zellen mit einem Desaktivierungspulver, wobei die zum Bestäuben verwendete Menge an Desaktivierungspulver zur Desaktivierung einer in der Charge enthaltenen Elektrolytmenge ausreichend ist.

[0019] Bei dem Inertgas kann es sich um ein einziges reaktionsträges oder nicht reaktives Gas oder ein Gemisch solcher Gase handeln. In einer Ausführungsform der Erfindung wird Stickstoff als Inertgas verwendet.

[0020] In einer Ausführungsform ist die Auffangvorrichtung ein Kunststoffass, welches mittels Dichtflansch und Schnellwechselvorrichtung gasdicht an die Öffnung angebracht ist.

[0021] Wenn der Zerkleinerungsraum eine Messvorrichtung zum Messen einer Sauerstoffkonzentration im Zerkleinerungsraum umfasst, kann zum Beispiel während dem Erzeugen der im Wesentlichen Inertgas enthaltenden Atmosphäre eine Sauerstoffkonzentration im Zerkleinerungsraum wiederkehrend gemessen und mit einem Grenzwert verglichen werden. Dann kann bei einem Unterschreiten des Grenzwertes durch die gemessene Sauerstoffkonzentration das Erzeugen der im Wesentlichen inertgashaltigen Atmosphäre beendet werden. Der Grenzwert für die Sauerstoffkonzentration kann beispielsweise bei 6% liegen.

Duesenfeld Ex. 2003-003

[0022] Weitere bevorzugte Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den übrigen, in den Unteransprüchen genannten Merkmalen.

[0023] Die Erfindung wird nachfolgend in Ausführungsbeispielen anhand der zugehörigen Zeichnungen erläutert. Es zeigen:

[0024] **Fig.** 1 eine schematische Ansicht eines ersten Ausführungsbeispiels des erfindungsgemäßen Systems,

[0025] **Fig.** 2 eine schematische Ansicht eines Aufschnitts des ersten Ausführungsbeispiels des erfindungsgemäßen Systems,

[0026] **Fig.** 3 eine schematische Ansicht eines Aufschnitts eines zweiten Ausführungsbeispiels des erfindungsgemäßen Systems, und

[0027] **Fig.** 4 ein schematisches Flussdiagramm einer beispielhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens.

[0028] In der in **Fig.** 1 dargestellten schematischen Ansicht eines ersten Ausführungsbeispiels des erfindungsgemäßen Systems **1000** befindet sich eine Zuführvorrichtung **100** in Form eines rechteckigen Trichters über einer Zerkleinerungsvorrichtung **200**. Ein Deckel **110** erlaubt die Zuführvorrichtung **100** von der Außenwelt gasdicht zu trennen. Weiterhin erlaubt eine zwischen Zuführvorrichtung **100** und Zerkleinerungsvorrichtung **200** angeordnete, als Absperrschieber dargestellte Zuführschleuse **120** einen Füllraum der Zuführvorrichtung **100** von einem Zerkleinerungsraum der Zerkleinerungsvorrichtung **200** gasdicht zu trennen beziehungsweise die beiden Räume gasflussfähig zu verbinden. Die Zerkleinerungsvorrichtung **200** weist eine Abgasöffnung **210** und einen nicht dargestellten Gaseinlass auf, an den über eine Gasleitung **350** eine Gasquelle **300** für Inertgas oder Inertgasgemisch angeschlossen ist. Die Zerkleinerungsvorrichtung **200** steht auf Beinen **290**. Unter der Zerkleinerungsvorrichtung **200** ist eine Materialaustragvorrichtung **400** angeordnet, die den in **Fig.** 1 nicht sichtbaren Zerkleinerungsraum innerhalb der Zerkleinerungsvorrichtung **200** mit einem Füllraum einer Auffangvorrichtung **500** gasflussfähig verbindet und dabei gasdicht gegen die Außenwelt abschließt.

[0029] **Fig.** 2 zeigt das erste Ausführungsbeispiel aufgeschnitten entlang der Ebene A in **Fig.** 1. Wie dargestellt befindet sich der Füllraum des Einfülltrichters **100** oberhalb des in **Fig.** 2 sichtbaren Zerkleinerungsraums. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist die Zuführschleuse **120** in **Fig.** 2, anders als in **Fig.** 1, schematisch zu einer anderen Seite hin verschiebbar dargestellt. Im Zerkleinerungsraum sind schematisch dargestellte Schneidscheiben **230** angeordnet. Wie dargestellt setzt sich die Gasleitung **350** in der Zerkleinerungsvorrichtung fort und verbindet so die Inertgasquelle **300** gasflussfähig mit dem Zerkleinerungsraum. Die in **Fig.** 2 nicht sichtbare Abgasöffnung ist über einen Aktivkohlefilter **220** mit dem Zerkleinerungsraum verbunden. Ein steuerbares Ventil **310** erlaubt die Kontrolle über die Menge einströmenden Inertgases. Das steuerbare Ventil **310** kann so ausgelegt sein, dass es anstelle des Zustroms von Inertgas einen Zustrom von Umgebungsluft erlaubt. Ein weiteres zur Steuersignalverbindung ausgestaltetes Ventil **250** kann zur Kontrolle der Menge über die Abgasöffnung abströmenden Gases oder Gasgemisches angesteuert werden. Im Ausführungsbeispiel misst eine Sauerstoffkonzentrationsmessvorrichtung **270** eine Sauerstoffkonzentration im Zerkleinerungsraum und leitet den Messwert an eine Steuervorrichtung **260** mit einem Komparator weiter, der den Messwert mit einem Grenzwert von beispielsweise 10%, vorzugsweise 6% oder weniger, vergleicht. Dabei erzeugt die Steuervorrichtung **260** bei unterschreiten des Grenzwerts ein Steuersignal zur Schließung des mit der Steuervorrichtung **260** verbundenen Ventils **350** und steuert das Ventil **350** entsprechend an. Die Steuervorrichtung **260** kann insbesondere so ausgelegt sein, dass sie die vorbeschriebene Steuerung in einem ersten und eine weitere Steuerung in einem zweiten Betriebsmodus realisiert, wobei die Steuerungsvorrichtung **260** im zweiten Betriebsmodus den Messwert mit einem anderen Grenzwert von beispielsweise 20% oder 21% vergleicht. Dabei erzeugt die Steuervorrichtung **260** im zweiten Betriebsmodus bei Unterschreiten des anderen Grenzwerts ein Steuersignal zur Öffnung des mit der Steuervorrichtung **260** verbundenen Ventils **350** zur Außenwelt und steuert das Ventil **350** entsprechend an. Bei Erreichen oder Überschreiten des anderen Grenzwertes im zweiten Betriebsmodus wird das Ventil **350** wieder geschlossen.

[0030] Im ersten Ausführungsbeispiel befindet sich in der fassförmig dargestellten Auffangvorrichtung **500** eine Lösung zur Bindung freier Ionen. Unterschiedliche Lösungen können dabei an unterschiedliche Elektrolyte angepasst sein. Beispielsweise lassen sich bei der Zerkleinerung von Lithium-Ionen-Zellen freiwerdende Fluor-Ionen in einer wässrigen Lithiumhydroxid-Lösung binden.

[0031] In einem zweiten Ausführungsbeispiel befinden sich in der Materialaustragvorrichtung Düsen **450**. Die Düsen **450** dienen zum Bestäuben oder Besprühen der Zellbruchstücke, die aus dem Schneidwerk fallen, wobei das Schneidwerk die Schneidscheiben **230** umfasst. Dabei werden die Zellbruchstücke mit einem desaktivierenden Pulver oder Aerosol besprüht oder bestäubt, das Bindungspartnerionen für die aus dem Elektrolyt der Zellen freiwerdenden Ionen bietet. Dies ist in **Fig.** 3 schematisch dargestellt.

Duesenfeld Ex. 2003-004

[0032] In einer beispielhaften Ausführungsform des Verfahrens werden defekte und/oder beschädigte Lithium-Ionen Batteriezellen in einen Einfülltrichter **100** eingefüllt. Der Einfülltrichter **100** dieser beispielhaften Ausführungsform ist gegen die Außenwelt gasdicht verschließbar, beispielsweise mittels eines Gasdruckdämpfers unterstützen Deckels **110**, der im geöffneten Zustand offen bleibt und so ein leichtes Beschicken ermöglicht. Die gasdichte Abdichtung des Einfülltrichters **100** bei geschlossenem Deckel **110** erfolgt dabei beispielsweise mittels eines Dichtflansches. Eine Zuführschleuse **120** verschließt einen Füllraum des Einfülltrichters **100** gasdicht gegenüber einem Zerkleinerungsraum eines Schredders **200**. Dabei ist bei erfindungsgemäß vorgesehener Aufstellung der Füllraum über dem Zerkleinerungsraum angeordnet, so dass das Öffnen der Zuführschleuse **120** ein Hinabfallen der im Füllraum befindlichen Zellen in den Zerkleinerungsraum bewirkt.

[0033] Der Schredder **200** wird in einer beispielhaften Ausführungsform von zwei getrennten Elektromotoren mittels Zahnriemen und einem mehrstufigen Stirnradgetriebe angetrieben, die von einem Kraftstoff betriebenen transportablen Generator mit Spannung versorgt werden. Das mehrstufige Stirnradgetriebe kann etwa dreistufig sein und zur Verringerung des Wartungsbedarfs in einem Ölbad laufen. Die Elektromotoren treiben gemeinsam über das Stirnradgetriebe das Nebenschneidwerk und das Hauptschneidwerk an. Jedes der Schneidwerke umfasst dabei ein Paar Schneidscheiben **230**. In den Zerkleinerungsraum von oben aus dem Füllraum gefallende Zellen werden bei laufenden Schneidwerken von diesen zerkleinert. Die Zerkleinerungsprodukte, also die Zellfragmente, fallen unten aus den Schneidwerken heraus und durch eine Öffnung.

[0034] An dieser Öffnung ist im Ausführungsbeispiel ein Kunststofffass **500** mittels Dichtflansch und Schnellwechselvorrichtung gasdicht gegen die Außenwelt angebracht. In dieser Ausführungsform enthält das Kunststofffass eine vorbestimmte Menge LiOH-Lösung **510**, die zur Desaktivierung einer entsprechenden Menge von aus Leitsalz freiwerdendem Fluor durch Bindung als Lithiumfluorid geeignet ist. Der entsprechenden Menge Fluor entspricht eine Höchstanzahl von Zellen, die in geschredderter Form von der LiOH-Lösung desaktiviert werden können. Dabei ist eine Wässrigkeit der LiOH-Lösung so gewählt, dass eine Sättigungsgrenze des Wassers für Lösungsmittel des Elektrolyts nicht überschritten wird.

[0035] In einer anderen Ausführungsform fallen aus den Schneidwerken heraus fallende Zellfragmente durch einen Bereich, in dem seitlich Bestäubungsdüsen **450** angebracht sind, die die fallenden Zellfragmente mit einem zur Desaktivierung des Fluor geeigneten Pulvers bestäuben, ehe sie durch die Öffnung in das Kunststofffass **500** fallen, welches in dieser anderen Ausführungsform keine LiOH-Lösung enthalten muss.

[0036] Es ist möglich, ein Volumen des Füllraums des Einfülltrichters **100** so zu wählen, dass eine in den Füllraum passende Menge von Zellen in geschredderter Form in das Kunststofffass **500** passt. Bei Desaktivierung mittels LiOH-Lösung kann das Volumen des Füllraums zudem der Menge von Zellen angepasst sein, deren Fluorgehalt sicher mittels der LiOH-Lösung gebunden werden kann. Diese Anpassung kann zelltypbezogen sein. In einer beispielhaften Ausführungsform ist die Auffangvorrichtung in verschiedenen Dimensionierungen und Füllmengen so ausgebildet, dass für Batteriezellen unterschiedlicher Hybrid- oder Elektromobilbatterietypen passende Auffangvorrichtungen vorbereitet zur Verfügung stehen, die beispielsweise auch nur für Fragmente genau einer Batterie dieses Typs dimensioniert sind. Einfülltrichter und Schredder können dann entsprechend ausgelegt sein, so dass die Vorrichtung etwa an Verkehrsunfallstellen Sekundärbatterien von verunfallten Elektro- oder Hybridfahrzeugen einzeln typgerecht im transportfähigen und recyclingfähigen Zustand überführt.

[0037] Der Zerkleinerungsraum des Schredders und mit ihm im Gasaustausch stehende Räume wie etwa das Kunststofffass lassen sich nach gasdichtem Abschluss gegenüber der Außenwelt mittels einer Begasungsanlage beispielsweise mit Stickstoff aus einer Stickstoff (N_2) gefüllten Druckflasche befüllen, so dass im Zerkleinerungsraum eine inerte, also eine reaktionsschwache oder nicht reaktive Atmosphäre entsteht. Zuvor in den zu begasenden Räumen vorhandenes Gas oder Gasgemisch, also beispielsweise Luft, wird dabei durch das einströmende Inertgas verdrängt. Eine Absaugvorrichtung kann die Verdrängung unterstützen.

[0038] Fasst das Kunststofffass mehr zerkleinerte Zellen als unzerkleinert in den Einfülltrichter passen, so ermöglicht die Zuführschleuse zwischen Einfülltrichter und Zerkleinerungsraum, dass eine bereits vorhandene inerte Atmosphäre im Zerkleinerungsraum weitgehend erhalten werden kann, wenn erst der Einfülltrichter mit Zellen gefüllt und dann gasdicht gegen die Außenwelt abgeschlossen wird, ehe die Zuführschleuse geöffnet wird.

[0039] Der Einfülltrichter kann beispielsweise druckfest und in Edelstahl ausgeführt sein.

[0040] Wie in **Fig.** 4 dargestellt, beginnt eine beispielhafte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens mit Schritt S1, dem gegenüber der Außenwelt gasdichten Anschließen des Auffangfasses an die Zerkleinerungsvorrichtung. Dann wird bei geschlossener Zuführschleuse die Steuerungsvorrich-

Duesenfeld Ex. 2003-005

tung des Systems etwa durch händische Bedienung in einen ersten Betriebszustand versetzt, in dem die Steuerungsvorrichtung in Abhängigkeit von der Messsonde in Schritt S2 gemessenen Sauerstoffkonzentration ein Ventil ansteuert, mit dem ein Zustrom von Inertgas kontrolliert werden kann. Dazu vergleicht eine Steuervorrichtung des Systems in Schritt S3 den aktuellen Messwert mit einem Grenzwert und bestimmt, ob der Grenzwert unterschritten ist. Ist der Grenzwert nicht unterschritten, steuert die Steuerungsvorrichtung das Ventil in Schritt S4 so an, dass es sich öffnet beziehungsweise geöffnet bleibt. Die Schritte S2, S3 und S4 werden dann solange wiederholt, bis in Schritt S3 eine Grenzwertunterschreitung festgestellt wird. Es folgt Schritt S5, das Öffnen des Deckels des Einfülltrichters bei gleichzeitig geschlossener Zuführschleuse und Einfüllen von zu zerkleinernden Elektrolytzellen. Dann wird in Schritt S6 der Deckel geschlossen bevor in Schritt S7 die Zuführschleuse geöffnet wird. Nach Hinabfallen der zu zerkleinernden Elektrolytzellen in den Zerkleinerungsraum wird die Zuführschleuse in Schritt S8 wieder geschlossen. Dann schließt sich Schritt S9 an, in dem die im Zerkleinerungsraum befindlichen Zellen zerkleinert werden, wobei die Zerkleinerungsprodukte in das Auffangfass fallen. In einem optionalen Schritt S10 werden sie mit einem Pulver bestäubt oder mit einer Flüssigkeit eingenebelt, die freie Ionen bindet und desaktiviert. Bei Verwendung eines Pulvers kann insbesondere auch Flüssigkeit gebunden werden. In einem Schritt S11 wird geprüft, ob das Fass vollständig gefüllt ist. Wird im Schritt S11 festgestellt, dass das Auffangfass noch nicht vollständig gefüllt ist, werden die Schritte S1 bis S9 beziehungsweise bis S10 wiederholt. Wird hingegen in Schritt S11 festgestellt, dass das Auffangfass vollständig gefüllt ist, geht die Steuerungsvorrichtung des Systems in einen zweiten Betriebszustand, in dem die Steuerungsvorrichtung in Abhängigkeit von der Messsonde in Schritt S12 gemessenen Sauerstoffkonzentration, ein Umgebungsluftventil und eine Absaugvorrichtung ansteuert, mit dem ein Absaugen von Gas aus dem Zerkleinerungsraum und ein Zuströmen von Umgebungsluft kontrolliert werden kann. Dazu vergleicht eine Steuervorrichtung des Systems in Schritt S13 den aktuellen Messwert mit einem anderen, höheren Grenzwert und bestimmt, ob der andere, höhere Grenzwert unterschritten ist. Ist der höhere Grenzwert unterschritten, steuert die Steuerungsvorrichtung das Umgebungsluftventil in Schritt S14 so an, dass es sich öffnet beziehungsweise geöffnet bleibt. Gleichzeitig wird in Schritt S15 die Absaugvorrichtung so angesteuert, dass das Gasgemisch im Zerkleinerungsraum abgesaugt und über einen Aktivkohlefilter gereinigt in die Umgebungsatmosphäre abgegeben wird. Die Schritte S12, S13, S14 und S15 werden dann solange wiederholt, bis in Schritt S13 eine Grenzwerterreichung oder -überschreitung des höheren Grenzwertes festgestellt wird. Dann schließt sich Schritt S16 an, in dem das Fass vom System getrennt und mit einem Deckel und einer Schnellspannschelle verschlossen wird.

Bezugszeichenliste

100	Zuführvorrichtung/Einfülltrichter
110	Deckel
120	Zuführschleuse
200	Zerkleinerungsvorrichtung/Schredder
210	Abgasöffnung
220	Aktivkohlefilter
230	Schneidscheiben
240	Gasabsaugvorrichtung
250	Steuersignalverbindung
260	Steuervorrichtung
270	Sauerstoffkonzentrationssensor
300	Inertgasquelle
310	Gasströmungsverbindung zur Atmosphäre
350	Gasleitung
400	Materialaustragvorrichtung
450	Bestäubungsdüsen
500	Auffangvorrichtung/Auffangfass
510	LiOH-Lösung
1000	System
S1	gasdichtes Anschließen des Auffangfasses an die Zerkleinerungsvorrichtung
S2	Messen der Sauerstoffkonzentration
S3	Vergleichen von Messwert und Grenzwert
S4	Öffnen beziehungsweise Offenhalten des Ventils für Inertgaszustrom
S5	Öffnen des Deckels des Einfülltrichters bei gleichzeitig geschlossener Zuführschleuse
S6	Schließen des Deckels des Einfülltrichters
S7	Öffnen der Zuführschleuse
S8	Schließen der Zuführschleuse
S9	Zerkleinern der Zellen
S10	Besprühen oder Bestäuben mit desaktivierendem Pulver oder Nebel
S11	Vergleichen von Füllkapazität des Auffangfasses mit Menge bereits eingefüllter Zellen
S12	Messen der Sauerstoffkonzentration
S13	Vergleichen von Messwert und dem anderen, höheren Grenzwert
S14	Öffnen beziehungsweise Offenhalten des Ventils für Umgebungsluftzustrom
S15	Einschalten beziehungsweise Eingeschaltet halten der Absaugvorrichtung
S16	Trennen des Auffangfasses von der Zerkleinerungsvorrichtung und Schließen des Auffangfasses

Duesenfeld Ex. 2003-006

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- EP 1733451 [0005]
- EP 0649912 [0005]

Duesenfeld Ex. 2003-007

Patentansprüche

1. Vorrichtung zum Überführen transportkritischer Elektrolytzellen in einen transportfähigen Zustand, wobei die Vorrichtung eine Zerkleinerungsvorrichtung (**200**) zum Zerkleinern der Elektrolytzellen in einem von der Zerkleinerungsvorrichtung (**200**) umfassten Zerkleinerungsraum ist, eine Zuführvorrichtung (**100**) zum Zuführen von Elektrolytzellen in den Zerkleinerungsraum, wobei der Zerkleinerungsraum mittels einer Zuführschleuse (**120**) gasdicht von der die Zuführvorrichtung (**100**) getrennt werden kann, eine Materialaustragvorrichtung (**400**) zum Austragen zerkleinerter Elektrolytzellen aus dem Zerkleinerungsraum, eine Inertgaszuführvorrichtung (**300**, **350**) zum Erzeugen einer im Wesentlichen Inertgas enthaltenden Atmosphäre zumindest im Zerkleinerungsraum und in der Materialaustragvorrichtung (**400**), sowie eine Gasabsaugvorrichtung (**240**) zum Absaugen der im Zerkleinerungsraum enthaltenden Atmosphäre umfasst, wobei die Gasabsaugvorrichtung (**240**) eine Gasreinigungsvorrichtung (**220**) umfasst, **dadurch gekennzeichnet,** dass die Materialaustragvorrichtung (**400**) eine Öffnung zur gasdichten Anbringung einer transportablen Auffangvorrichtung (**500**) zum Auffangen zerkleinerter Zellen umfasst.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet,** dass Materialaustragvorrichtung mindestens eine Bestäubungsvorrichtung (**450**) zum Bestäuben der zerkleinerten Zellen mit einem Desaktivierungspulver umfasst.

3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet,** dass die die Vorrichtung transportabel ist und eine Energieversorgungsvorrichtung umfasst, die eine standortunabhängige Energieversorgung ermöglicht.

4. Transportable Auffangvorrichtung (**500**) **dadurch gekennzeichnet,** dass die Auffangvorrichtung zum Überführen transportkritischer Lithium-Ionen-Zellen in einen transportfähigen Zustand mit einer Vorrichtung nach einem der vorangehenden Ansprüche vorgesehen ist und eine vorbestimmte Menge Lithiumhydroxid-Lösung (**510**) enthält, wobei die enthaltene Menge Lithiumhydroxid-Lösung und ein Volumen der Auffangvorrichtung so aufeinander abgestimmt ist, dass eine Menge Fluor, die in einer Menge die Auffangvorrichtung passender zerkleinerter Lithium-Ionen-Zellen enthalten ist, durch die Menge Lithiumhydroxid-Lösung in der Auffangvorrichtung vollständig gebunden und/oder desaktiviert wird.

5. Transportable Auffangvorrichtung nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet,** dass das Volumen der Auffangvorrichtung zusätzlich auf ein Volumen der Zuführvorrichtung abgestimmt ist, so dass die Menge die Auffangvorrichtung passender zerkleinerter Lithium-Ionen-Zellen einer Menge unzerkleinert in die Zuführvorrichtung passender Lithium-Ionen-Zellen entspricht.

6. System (**1000**) zum Überführen transportkritischer Lithium-Ionen-Zellen in einen transportfähigen Zustand mit einer Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 3 und einer transportablen Auffangvorrichtung nach Anspruch 4 oder 5.

7. Verfahren zum Überführen transportkritischer Elektrolytzellen in einen transportfähigen Zustand **dadurch gekennzeichnet,** dass das Verfahren die Verwendung einer Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 3 umfasst, wobei an die Öffnung der Materialaustragvorrichtung eine transportable Auffangvorrichtung gasdicht angebracht ist und wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst: Erzeugen (S2, S3, S4) der im Wesentlichen inertgashaltigen Atmosphäre im Zerkleinerungsraum, in der Materialaustragvorrichtung und in der Auffangvorrichtung, Befüllen (S5) der Zuführvorrichtung mit einer Charge Elektrolytzellen, gasdichtes Schließen (S6) der Zuführvorrichtung, Zuführen (S7) der Elektrolytzellen in den Zerkleinerungsraum, Zerkleinern (S9) der Zellen unter der inertgashaltigen Atmosphäre und Austragen der zerkleinerten Zellen in die Auffangvorrichtung unter der inertgashaltigen Atmosphäre, Absaugen (S12, S13, S14, S15) der inertgashaltigen Atmosphäre, Abtrennen (S16) der Auffangvorrichtung von der Öffnung und Verschließen der Auffangvorrichtung.

8. Verfahren nach Anspruch 7 **dadurch gekennzeichnet,** dass das Verfahren weiterhin folgende Schritte umfasst, die vor der Erzeugung der im Wesentlichen Inertgas enthaltenden Atmosphäre ausgeführt werden: Befüllen der Auffangvorrichtung mit einer zur Desaktivierung und/oder Bindung eines Elektrolyts der Charge geeigneten Lösung, wobei ein Volumen der Auffangvorrichtung und ein Volumen der Zuführvorrichtung so aufeinander abgestimmt, dass eine Menge in die Zuführvorrichtung passender Elektrolytzellen nach Zerkleinern in das Volumen der Auffangvorrichtung passt, und wobei die zum Befüllen verwendete Menge an Lösung zur Desaktivierung und/oder Bindung einer in der Charge enthaltenen Elektrolytmenge ausreichend ist, und gasdichtes Anbringen der transportablen Auffangvorrichtung an der Öffnung.

9. Verfahren nach Anspruch 7 **dadurch gekennzeichnet,** dass das Verfahren weiterhin folgenden Schritt umfasst, der unter der im Wesentlichen Inertgas enthaltenden Atmosphäre ausgeführt wird: Bestäuben (S10) der zerkleinerten Zellen mit einem Desaktivierungspulver, wobei die zum Bestäuben verwendete Menge an Desaktivierungspulver zur Desaktivierung einer in der Charge enthaltenen Elektrolytmenge ausreichend ist.

Duesenfeld Ex. 2003-008

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9 **dadurch gekennzeichnet,** dass während dem Erzeugen der im Wesentlichen Inertgas enthaltenden Atmosphäre eine Sauerstoffkonzentration im Zerkleinerungsraum gemessen (S2) und mit einem Grenzwert verglichen (S3) wird, wobei bei einem Unterschreiten des Grenzwertes durch die gemessene Sauerstoffkonzentration das Erzeugen der im Wesentlichen inertgashaltige Atmosphäre beendet wird.

Es folgen 4 Seiten Zeichnungen

Duesenfeld Ex. 2003-009

Anhängende Zeichnungen

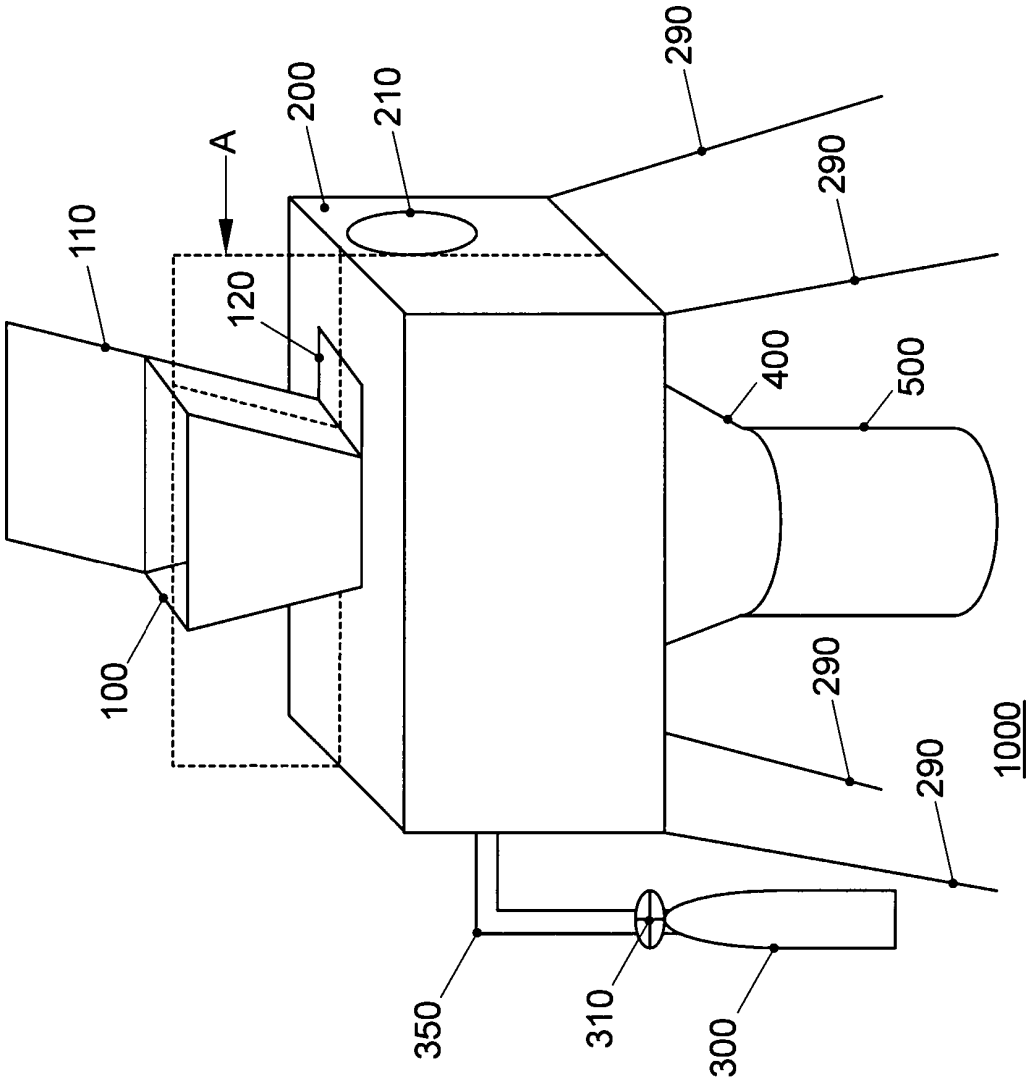


FIG. 1

Duesenfeld Ex. 2003-010

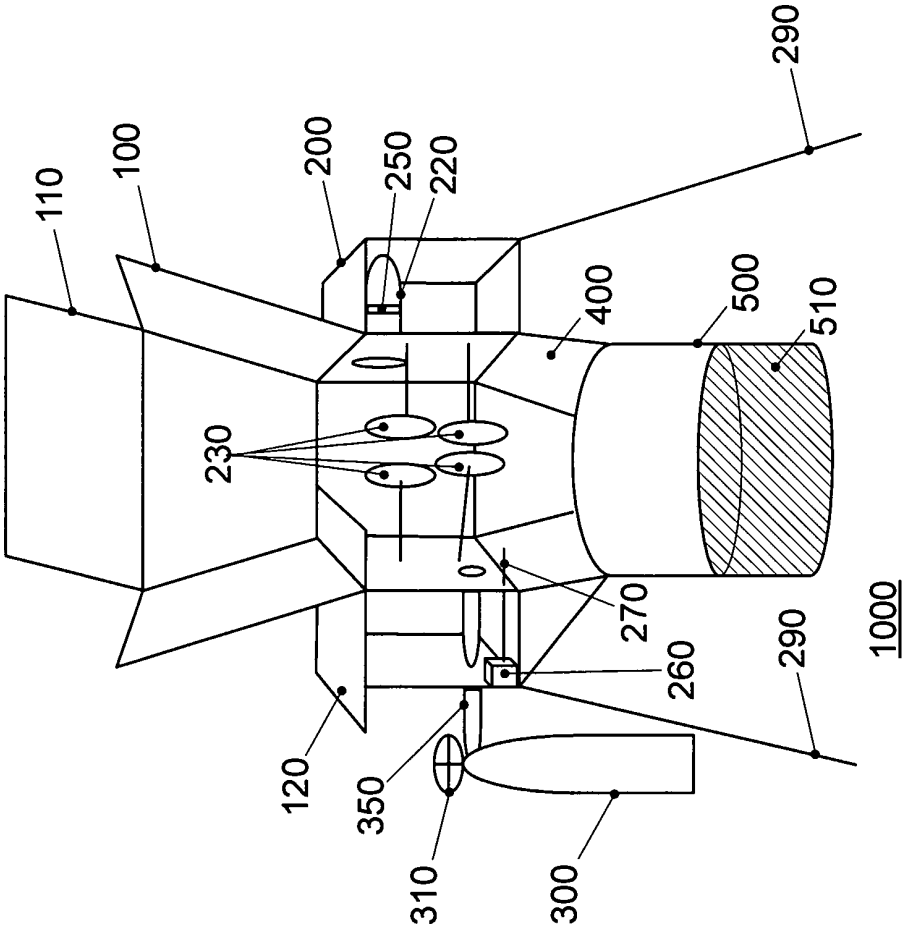


FIG. 2

Duesenfeld Ex. 2003-011

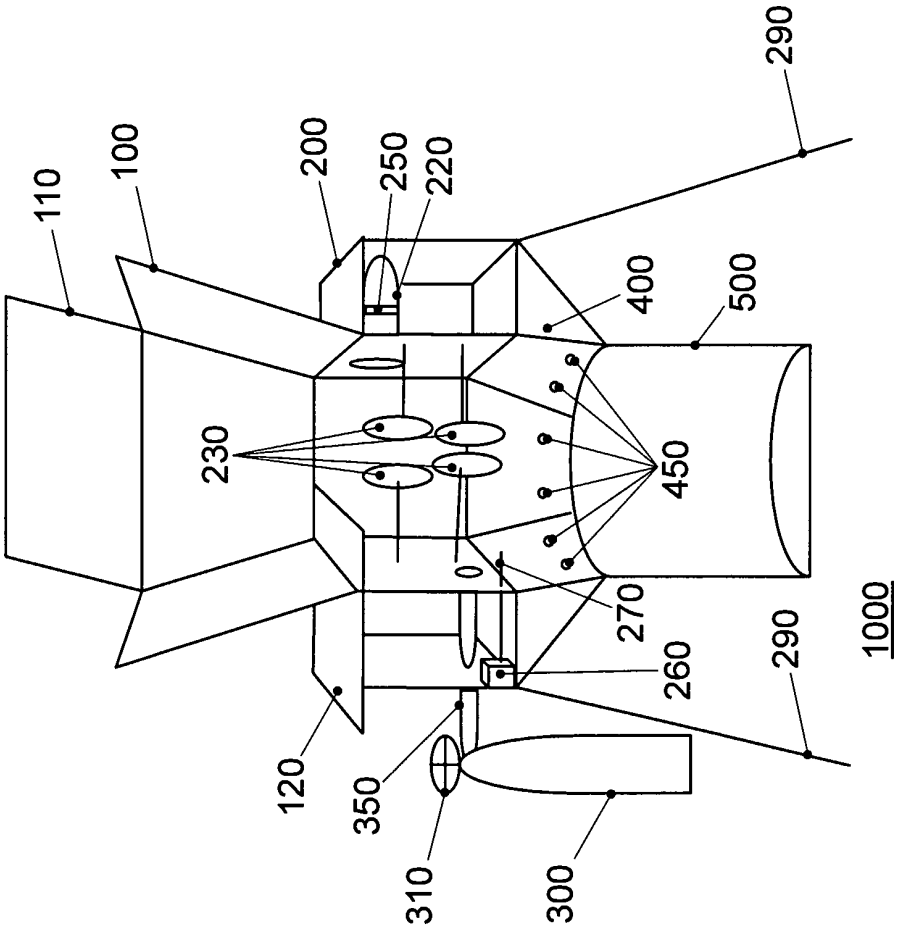


FIG. 3

Duesenfeld Ex. 2003-012

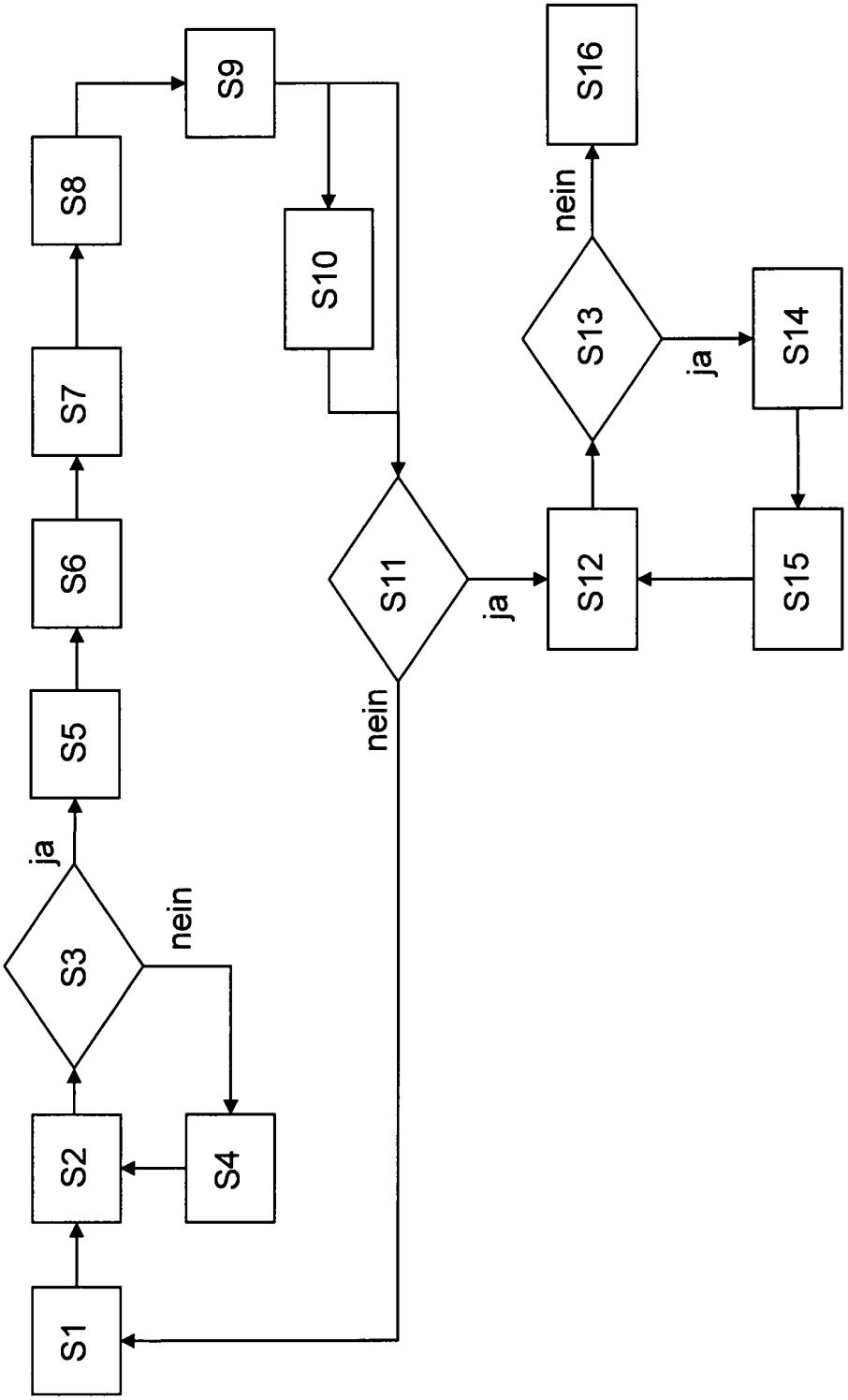


FIG. 4

Duesenfeld Ex. 2003-013