(19) Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 198 42 658 B4** 2004.08.05

(12) **Patentschrift**

(21) Aktenzeichen: **198 42 658.5**
(22) Anmeldetag: **17.09.1998**
(43) Offenlegungstag: **01.04.1999**
(45) Veröffentlichungstag der Patenterteilung: **05.08.2004**

(51) Int Cl.[7]: **H01M 10/54**
H01M 6/52

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden.

(30) Unionspriorität:
9-253910 18.09.1997 JP

(71) Patentinhaber:
Kabushiki Kaisha Toshiba, Kawasaki, Kanagawa, JP

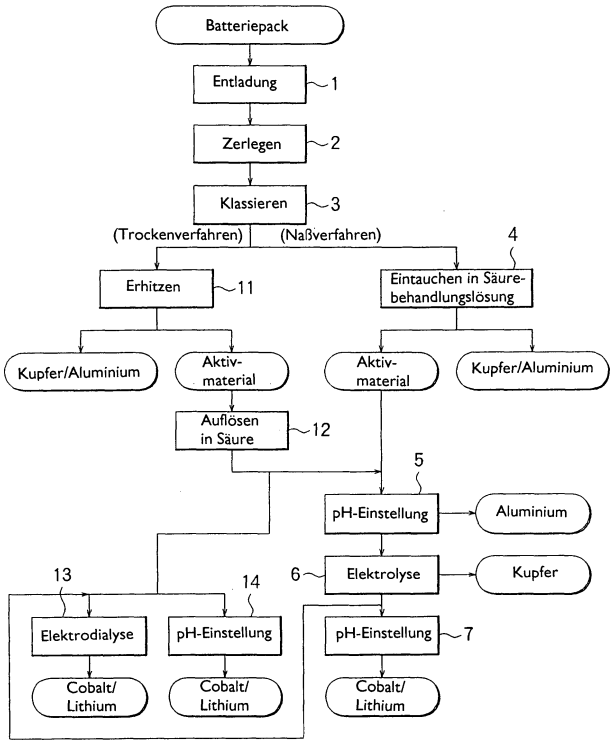
(74) Vertreter:
HOFFMANN · EITLE, 81925 München

(72) Erfinder:
Tezuka, Fuminobu, Yokohama, Kanagawa, JP; Tomioka, Yuki, Sayama, Saitama, JP; Tadauchi, Masahiro, Tokio/Tokyo, JP; Furuya, Tomiaki, Yokohama, Kanagawa, JP; Hayashi, Masaru, Yokohama, Kanagawa, JP; Yabuki, Motonaka, Kanagawa, JP; Onuma, Masayuki, Yokohama, Kanagawa, JP

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
DE 44 45 495 A1
US 54 91 037 A

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Behandlung von Lithiumionen-Abfallbatterien**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Behandlung einer Lithiumionen-Abfallbatterie mit einem aus einem Aktivmaterial und einem Ladungskollektor zusammengesetzten Elektrodenmaterial, umfassend:
einen Vorbehandlungsschritt, in dem man die Abfallbatterie durch Eintauchen in eine leitfähige Flüssigkeit entlädt und das Elektrodenmaterial aus der Abfallbatterie sammelt;
einen Trennschritt, in dem man das Aktivmaterial von dem Ladungskollektor trennt; und der einen Säurebehandlungsschritt umfasst, in dem man das Elektrodenmaterial mit einer Säurebehandlungslösung behandelt, die Schwefelsäure enthält und die die in dem Aktivmaterial enthaltenen metallischen Elemente auflöst; und
einen Metallrückgewinnungsschritt, in dem man die metallischen Elemente aus der erhaltenen Lösung rückgewinnt.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von Lithiumionen-Abfallbatterien, in dem man verschiedene Metallarten sicher und effektiv aus den Abfällen von Lithiumionen-Primärbatterien und -Sekundärbatterien oder Batteriepacks (-einheiten) davon, die als Energiequelle für verschiedene Arten von elektronischen Instrumenten verwendet werden, rückgewinnt und erneut verwendet.

[0002] In den letzten Jahren haben Batterien unter fortschreitender Tendenz zu Batterien höherer Kapazität, geringeren Gewichts und längerer Lebensdauer, breite Anwendung in Kommunikationsinstrumenten (z.B. PCs, Funktelefone), elektronischen Instrumenten (z.B. tragbare Video-Cameras) und dgl. gefunden. Diese Batterien werden, abgesehen von einem Teil der Funktelefone, unter dem Gesichtspunkt der Sicherheit und einer unproblematischen Verwendung in der Form von Batteriepacks verkauft und eingesetzt. Im allgemeinen nimmt die Entladungsspannung einer Sekundärbatterie nach etwa mehreren 100 Ladungs- und Entladungszyklen ab und die Sekundärbatterie erreicht ihr Lebensende, was zu deren Beseitigung führt.

[0003] Soweit Abfallbatteriepacks betroffen sind, entfernt man Cadmium und Blei, die giftige Substanzen sind, aus Nickel-Cadmium-Batterien und Bleisäurebatterien als Cadmiumoxid und Blei und recycelt diese positiv erneut zu industriellen Rohstoffen.

[0004] Eine Lithiumionen-Sekundärbatterie, Nickel-Wasserstoff-Batterie und dgl., die keine solchen giftigen Substanzen enthält, kommt nach dem Verbrennen auf die Mülldeponie.

[0005] Da die Lithiumionen-Sekundärbatterie eine ausgezeichnete Lebensdauer zeigt, nehmen ihre Herstellungsmengen jährlich zu. Alle Materialien, die zur Zeit dominieren und als Kandidaten für Materialien für die Lithiumionen-Sekundärbatterie der nächsten Generation angeführt werden, enthalten wertvolle Metalle, so daß die Wiederverwendung solcher Metalle aus den gebrauchten Lithiumionen-Batterien verstärkte Aufmerksamkeit erfährt. Beispielsweise wurde eine Technologie zur Rückgewinnung von Cobalt als Colbaltchlorid durch Brennen von Lithiumionen-Sekundärbatterien gemeinsam von der Sony Corp. und der Sumitomo Metal Mining Co., Ltd. entwickelt und im Jahr 1996 offenbart.

[0006] Wenn man das Brennen nach dem zuvor beschriebenen Brennverfahren direkt ausführt, verbreitet sich Blei, da ein Batteriepack eine Schaltplatte und dgl. beinhaltet, darüber hinaus entwickelt sich Stickstoffoxid infolge der Zersetzung eines aus PC (Polycarbonat)/ASA (Acrylnitril-Acrylat-Styrol-Kunststoffe) hergestellten Batteriegehäuses. Daher bedarf es einer Einrichtung zur Abgasbehandlung usw., und es ergeben sich viele zu handhabende Probleme unter Umweltgesichtspunkten. Daher ist es bevorzugt nach dem mechanischen Zerlegen des Batteriepacks soweit wie möglich nur die Teile wärmezubehandeln, bei denen ein Brennen erforderlich ist.

[0007] Ferner enthält ein zu zerlegender Batteriepack manchmal nicht entladene Batterien. Wenn man eine Batterie zerlegt, während das elektrische Potential bestehen bleibt, kann es zu einem Kurzschluss kommen. In einem Lithiumionen-Sekundärbatterien enthaltenden Batteriepack ergibt sich ein Explosionsrisiko und dgl.

[0008] Wie zuvor beschrieben, ist es erforderlich, die Entladungsbehandlung auf eine ungefährliche und sichere Weise vor dem Zerlegen der Batterien durchzuführen, um das Risiko zu vermeiden, das die Rückgewinnungsbehandlung von Abfallbatterien begleitet.

[0009] Im Hinblick auf die Entladungsbehandlung von Abfallbatterien wird in der japanischen Offenlegungsschrift Nr. Hei-08-306394 vorgeschlagen, die Lithium-Batterien durch Eintauchen der Batterien in eine ionische leitfähige Flüssigkeit zur entladen. Dieser Vorschlag offenbart ein Verfahren zum Entladen von verschiedenen Formen von Lithium-Batterien durch Eintauchen der Batterien in eine wässrige Lösung aus einem herkömmlichen Salz, aus mit Eisenpulver dispergierten flüssigen Paraffin oder aus Quecksilber. Wenn man jedoch Batterien oder Batteriepacks in der wässrigen Lösung eines herkömmlichen Salzes entlädt, kommt es zu einem großen Niederschlagsvolumen, das die Augen des Betrachters an der Beobachtung des Inneren hindert, wird die Entladung unvollständig infolge einer teilweisen Korrosion der leitenden Teile der Batterien oder der Batteriepacks oder wird es infolge einer Deformation manchmal schwierig, das Restpotential zu messen, um zu bestätigen ob die Entladung abgeschlossen ist oder nicht. Es ist erforderlich, dass die Batterien und die Batteriepacks vollständig entladen sind; wenn die Entladung unvollständig ist oder das Ende der Entladung nicht bestätigt wird, kann man die nachfolgende Tätigkeit nicht sicher ausführen.

[0010] Ferner wird im Hinblick auf die Trennung/Rückgewinnung von wertvollen Metallen aus Lithiumionen-Sekundärbatterien, die beispielsweise $LiCoO_2$, $(LiCo)_2O_3$ oder $LiNiO_2$ als Aktivmaterial der Elektrode enthalten, solch ein Verfahren so ausgeführt, daß nach dem Brennen und Zerdrücken der Batterien man die Trennung/Rückgewinnung des Eisens, Kupfers und Cobalts durch eine magnetische Trennung ausführt.

[0011] Wenn man jedoch Eisen, Kupfer, Cobalt und dgl. aus einer Metallmischung über eine magnetische Trennung nach dem Brennen und Zerdrücken der Batterien abtrennt/rückgewinnt, ist die Reinheit und der Nutzwert der rückgewonnenen Metalle nicht von so hoher Qualität, da andere Komponenten, die an den rückzugewinnenden Metallen haften, nicht entfernt werden und sich damit vermischen.

[0012] Was die Überbleibsel nach der magnetischen Trennung betrifft, so kann man Cobalt mit einer relativ hohen Reinheit durch Sieben, Auflösen in einer Säure und Lösungsmittelextraktion rückgewinnen, was jedoch

die Verwendung teuerer Reagenzien erfordert und hohe Kosten mit sich bringt. Da überdies der Rückstand auf dem Sieb eine Mischung aus Kupfer und Aluminium ist, ist deren Gebrauchswert gering.

[0013] Obwohl man im allgemeinen einen Wirbelstrom zur Trennung von Kupfer und Aluminium einsetzt, kann man diesen nicht zur Trennung von Kupfer und Aluminium in Folienform verwenden. Somit haben sich noch keine wirksamen Mittel zur Trennung bei der Behandlung von Abfallbatterien etabliert.

[0014] US 5 491 037 offenbart ein Verfahren zur sicheren und effektiven Behandlung von Batterien, insbesondere Lithiumbatterien, indem die Batterie geöffnet wird, die geöffnete Batterie mit einem organischen Lösungsmittel gespült wird, um die Elektrolytlösung rückzugewinnen, das Lithium der Batterie mit einem Reaktionsmittel (Wasser, Alkohol oder Säure) umgesetzt wird, die festen Komponenten abgetrennt werden, und die entstandene Lithiumverbindung ausgefällt und abgetrennt wird.

[0015] In DE 44 45 495 A1 ist ein Verfahren zur Rückgewinnung von Metallen aus gebrauchten Nickel-Metallhydrid-Akkumulatoren beschrieben. In diesem Verfahren wird die Batterie mechanisch zerkleinert, in eine Grob- und eine Feinfraktion aufgetrennt und die Feinfraktion mittels einer starken Säure (Schwefelsäure mit Wasserstoffperoxidzusatz) in Lösung gebracht, aus der die Metalle schrittweise durch selektive Fällung und/oder Flüssig-Flüssig-Extraktion abgetrennt und rückgewonnen werden.

Aufgabenstellung

[0016] Die Reinheit und somit der Nutzwert der rückgewonnenen Metalle werden in diesen Veröffentlichungen jedoch nicht angesprochen.

[0017] Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben als Ergebnis von intensiven Untersuchungen zur Lösung der oben angeführten Probleme ein Verfahren zur Behandlung von Abfallbatterien entwickelt, das eine ausgezeichnete Effizienz und Funktionsfähigkeit aufweist.

[0018] Ein Verfahren zur Behandlung einer Lithiumionen-Abfallbatterie mit einem aus einem Aktivmaterial und einem Ladungskollektor zusammengesetzten Elektrodenmaterial umfasst erfindungsgemäß einen Vorbehandlungsschritt, in dem man die Abfallbatterie durch Eintauchen in eine leitfähige Flüssigkeit entlädt und das Elektrodenmaterial aus der Abfallbatterie sammelt; einen Trennschritt, in dem man das Aktivmaterial von dem Ladungskollektor trennt und der einen Säurebehandlungsschritt umfasst, in dem man das Elektrodenmaterial mit einer Säurebehandlungslösung behandelt, die Schwefelsäure enthält und die die im Aktivmaterial enthaltenen metallischen Elemente auflöst; und einen Metallrückgewinnungsschritt, in dem man die metallischen Elemente aus der erhaltenen Lösung rückgewinnt.

[0019] Vorzugsweise enthält die Säurebehandlungslösung weiterhin Wasserstoffperoxid.

[0020] Der Vorbehandlungsschritt kann neben dem Entladungsschritt, in dem man die Abfallbatterie durch Eintauchen der Abfallbatterie in eine leitfähige Flüssigkeit entlädt, einen Zerlegeschritt, in dem man die Abfallbatterie zerlegt, und einen Klassierschritt, in dem man die auseinandergebaute Abfallbatterie klassiert, umfassen. In solch einem Fall enthält die leitfähige Lösung vorzugsweise Schwefelsäure.

[0021] Der Trennschritt kann einen Elektrolyseschritt umfassen.

[0022] Der Trennschritt kann einen Schritt zur Einstellung der Wasserstoffionen-Konzentration umfassen.

[0023] Der Metall-Rückgewinnungsschritt kann einen Schritt zur Einstellung der Wasserstoffionen-Konzentration umfassen.

[0024] Der Metall-Rückgewinnungsschritt kann einen Elektrodialyseschritt umfassen.

[0025] Ein Schritt zur Rückgewinnung mindestens eines Metalls aus dem Ladungskollektor kann umfasst sein.

[0026] Das Aktivmaterial kann Lithiumcobaltat (Li_xCoO_2, $0 \leq x \leq 1$) enthalten.

[0027] Das Aktivmaterial kann Lithiumnickeloxid (Li_xNiO_2, $0 \leq x \leq 1$) enthalten.

[0028] Man kann das erfindungsgemäße Behandlungsverfahren für Abfallbatterien nicht nur auf elektrische Zellen anwenden, sondern auch auf alle gebrauchten Batterien, wie Sekundärbatterien mit Draht, Batteriepacks, die eine Schaltplatte enthalten (packartige Batterie). Abgesehen von gebrauchten Batterien, kann man von einer Batteriefabrik produzierte, mangelhafte Produkte mit dem Behandlungsverfahren für Abfallbatterien behandeln.

[0029] Eine Batterie und ein Batteriepack weisen jeweils eine positive Elektrode, eine negative Elektrode, eine Elektrolytlösung und ein diese bedeckendes Batteriegehäuse auf, wobei jede Elektrode zusammengesetzt ist aus einem Ladungskollektor, der deren Hauptkörper bildet, und mindestens einer Schicht eines Aktivmaterials, das als Film auf der Oberfläche des Ladungskollektors ausgebildet ist, um Elektronen/Ionen auszutauschen und die Oberfläche des Ladungskollektors zu schützen. Im allgemeinen wird im Ladungskollektor die positive Elektrode aus Aluminium gebildet, die negative Elektrode aus Kupfer gebildet und als Aktivmaterial verwendet man Lithiumcobaltat für die positive Elektrode, Kohlenstoff und dgl. für die negative Elektrode. Ferner wird das Aktivmaterial mit Hilfe von PVdF (Polyvinylidenfluorid) als Bindemittel als Film (Folie) auf der Oberfläche des Ladungskollektors ausgebildet.

[0030] Gemäß dem erfindungsgemäßen Behandlungsverfahren für Abfallbatterien kann man durch sicheres

Zerlegen die Elektrode vom Batteriegehäuse und der Elektrolytlösung abtrennen. Da man die Trennung des Aktivmaterials und des Ladungskollektors der Elektrode und das selektive Auflösen der in dem Aktivmaterial enthaltenen Metalle gleichzeitig ausführen kann, mit weniger Verfahren als herkömmliche Methoden und auf extrem leichte und effiziente Weise, kann man die in dem Aktivmaterial enthaltenen Metalle nahezu vollständig abtrennen/rückgewinnen. Da man die rückgewonnen Metalle, die hochrein sind und einen hohen Recyclewert aufweisen, unter geringen Kosten erhalten kann, werden die Recourcen effektiv genutzt. Da man die Behandlung ferner mit einer kompakten Vorrichtung ausführen kann, wo auch immer in einem Eckenbereich einer Fabrik oder auf jedem Abfallbehandlungsgelände, kann man die Abfallbatterien leicht behandeln.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0031] **Fig.** 1 ist ein Flußdiagramm, das von der vorliegenden Erfindung umfaßte Behandlungsverfahren für Abfallbatterien zeigt.
[0032] **Fig.** 2 ist ein Diagramm, das die Veränderung im Ruhezustand (Standing) der Restspannung zeigt, wenn man eine Batterie in einer wäßrigen elektrolythaltigen Lösung entlädt.
[0033] **Fig.** 3 ist eine perspektivische Ansicht, die diagrammartig ein Beispiel eines Entladungstanks zeigt, in dem die Entladungsbehandlung durchgeführt wird.
[0034] **Fig.** 4 ist ein Diagramm, das das Lösungsvermögen von Salzsäure, Salpetersäure (nitric acid), Schwefelsäure allein, Essigsäure, Königswasser, und einer Mischung aus Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid zeigt.
[0035] **Fig.** 5 ist ein Diagramm, das die Beziehung zwischen den Verfahren zum Mischen von Wasserstoffperoxid und Säure und der Menge (mg) an gelöstem Cobalt zeigt.
[0036] **Fig.** 6 ist ein Diagramm, das die Beziehung zwischen der Säurekonzentration (N) der Säurebehandlungslösungen und der Menge (mg) an gelöstem Cobalt zeigt.
[0037] **Fig.** 7 ist ein Diagramm, das die Beziehung zwischen der Konzentration (N) des Wasserstoffperoxids und der gelösten Menge (mg) Cobalt zeigt.
[0038] **Fig.** 8 ist ein Diagramm, das die gelöste Menge (mg) Cobalt zeigt, wenn man die Behandlungslösung gewaltsam rührt und wenn man die Behandlungslösung nicht gewaltsam rührt.
[0039] **Fig.** 9 ist ein Diagramm, das die Beziehung zwischen der Temperatur (°C) der Säurebehandlungslösung und der gelösten Menge (mg) an Cobalt zeigt.
[0040] **Fig.** 10 ist ein Diagramm, das die Beziehung zwischen der Temperatur und der gelösten Menge (mg) an Cobalt zeigt.
[0041] **Fig.** 11 ist ein Diagramm, das die Beziehung zwischen dem Druck (Torr) bei der Dekompressionsbehandlung und der gelösten Menge (mg) an Cobalt zeigt.
[0042] **Fig.** 12 ist ein Diagramm, das ein Beispiel einer Elektrodialysezelle zeigt, in der man die Elektrodialyse im erfindungsgemäßen Behandlungsverfahren für Abfallbatterien durchführt.
[0043] **Fig.** 13 ist ein Diagramm, das ein weiteres Beispiel einer Elektrodialysezelle zeigt, in der die Elektrodialyse in dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Behandlung von Abfallbatterien durchgeführt wird.

Beschreibung der bevorzugten Ausführungsform

[0044] **Fig.** 1 ist ein Flußdiagramm, das von der vorliegenden Erfindung umfaßte Behandlungsverfahren für Abfallbatterien oder Abfallbatteriepacks zeigt.

Ausführungsbeispiel

[0045] Wie in **Fig.** 1 gezeigt, werden über eine Entladungsbehandlung (Schritt 1) Abfallbatterien oder Abfallbatteriepacks zerlegt (Schritt 2) und die Elektrolyt-Lösung in der Batterie rückgewonnen. Nach dem Entfernen der eisenhaltigen Komponente, aus der die Batteriegehäuse aufgebaut sind, mit einem Magnetabscheider klassiert man das positive Elektrodenmaterial und das negative Elektrodenmaterial durch Schwerkrafttrennung (Schritt 3). Wenn man Kohlenstoff aus dem so klassierten negativen Elektrodenmaterial entfernt, kann man Kupfer, das ein Ladungskollektor der negativen Elektrode ist, rückgewinnen.
[0046] Als ein Verfahren zum Trennen eines Aktivmaterials der positiven Elektrode vom Ladungskollektor der positiven Elektrode wurden herkömmlicherweise ein Naßverfahren und ein Trockenverfahren vorgeschlagen. Sowohl die positive als auch die negative Elektrode können, nachdem sie gleichzeitig in dem Naßverfahren oder dem Trockenverfahren behandelt wurden, über die Schwerkraft klassiert werden.
[0047] Im Naßverfahren trennt man durch Eintauchen des positiven Elektrodenmaterials (oder des positiven Elektrodenmaterials und des negativen Elektrodenmaterials) in eine säurehaltige Flüssigkeit den Ladungskollektor und das Aktivmaterial.
[0048] Beispielsweise löst sich nach dem Eintauchen des positiven Elektrodenmaterials in eine Säure das

vom Ladungskollektor abgeblätterte (abgelöste) Aktivmaterial der positiven Elektrode in einer anderen Säure, wenn man den pH einstellt, und werden Cobalt und Lithium vom Aktivmaterial in der Säurelösung getrennt. Cobalt und Lithium kann man durch Elektrodialyse rückgewinnen.

[0049] Es ist jedoch in den letzten Jahren schwierig geworden, das Aktivmaterial vom Ladungskollektor durch solch ein Eintauchen in Säure oder herkömmliches Erwärmen (Trockenverfahren) abzublättern (abzulösen), da sich die Eigenschaften des Bindemittels verbessert haben. wenn man das positive Elektrodenmaterial (oder das positive Elektrodenmaterial und das negative Elektrodenmaterial) eintaucht – im Schritt 4 – in die Säurebehandlungslösung, die Schwefelsäure und ein Reduktionsmittel, wie Wasserstoffperoxid, enthält, ohne das Aktivmaterial vom Ladungskollektor abzulösen, kann man die Trennung des Aktivmaterials von dem Ladungskollektor und das selektive Auflösen der in dem Aktivmaterial enthaltenen Metalle in der Säurebehandlungslösung gleichzeitig ausführen. Daher kann man, selbst wenn das Objekt eine Elektrode mit einem Hochleistungsbindemittel ist, die Behandlung leicht mit weniger Schritten als durch das zuvor beschriebene Säureeintauchen durchführen.

[0050] Im Trockenverfahren trennt man den Ladungskollektor und das Aktivmaterial durch Erhitzen der Elektrode (Schritt 11) um das Bindemittel zu entfernen. Das so abgetrennte Aktivmaterial wird nach Auflösen in einer Säure (Schritt 12) einer Elektrodialyse (Schritt 13) unterzogen, um das Cobalt und/oder das Lithium rückzugewinnen.

[0051] Wenn man ferner das im Trockenverfahren abgetrennte Aktivmaterial in die zuvor beschriebene Säurebehandlungslösung eintaucht, kann man die in dem Aktivmaterial enthaltenen Metalle selektiv auflösen.

[0052] Im folgenden wird ein jeder Schritt im Detail beschrieben.

[0053] Die Entladungsbehandlung (Schritt 1) von Abfallbatterien und/oder Abfallbatteriepacks ist ein Schritt, in dem man, um den späteren Zerlegeschritt sicher auszuführen, die nicht entladenen Batterien mit Hilfe einer leitfähigen Flüssigkeit entlädt. Wenn der in dem späteren Zerlegeschritt zu verwendende Brecher jedoch eine ausreichende Festigkeit aufweist, um eine Explosion infolge eines Kurzschlusses der nicht entladenen Batterien zu widerstehen, kann man den Entladungsschritt weglassen.

[0054] Im allgemeinen muß man bei einer Vielzahl von in einem Batteriepack angeordneten positiven Elektroden und negativen Elektroden, um zu entladen, die positiven Elektroden bzw. die negativen Elektroden verbinden. Solch eine Tätigkeit ist bei herkömmlichen Verbindungsmitteln (beispielsweise Verbindungssteckern) sehr kompliziert, und es gibt Fälle, wo strukturelle Hindernisse die Tätigkeit unmöglich machen.

[0055] Da eine Flüssigkeit in beliebige Lücken mit beliebigen Formen eindringen kann, kann man die vielen Pole durch Eintauchen der Elektroden in eine leitfähige Flüssigkeit verbinden und die Entladung zwischen den positiven Elektroden und den negativen Elektroden leicht ausführen. Strukturelle Hindernisse können vermieden werden, und unabhängig von der Höhe des Restpotentials und unabhängig davon, ob es sich um Einzelzellen oder Batteriepacks handelt, kann man die Entladung durchführen.

[0056] Beispiele der für die Entladung zu verwendenden Flüssigkeit sind reines Wasser, Leitungswasser und Isobutylalkohol.

[0057] Reines Wasser erfordert wegen seines hohen Widerstands eine lange Entladungszeit, jedoch kann man die Leitfähigkeit von reinem Wasser durch Zugabe eines Elektrolyts erhöhen, um eine geeignete Entladungslösung zuzubereiten.

[0058] Als Elektrolyt kann man verschiedene Arten von Säuren und Basen, wie eine Mineralsäure, eine organische Säure, ein metallisches Hydroxid, Ammoniak, eine Amino- und Imino-Verbindung, und Salze davon verwenden.

[0059] **Fig.** 2 ist ein Diagramm, das die Veränderung im Ruhezustand der Restspannung zeigt, wenn man eine Batterie in einer wäßrigen elektrolythaltigen Lösung entlädt. Die Bezugsziffern in der Figur beziehen sich auf Messungen, die man mit den folgenden wäßrigen Elektrolytlösungen durchgeführt hatte.

A, B, C: Wasser,
D, E: wäßrige 1 M-Natriumchlorid-Lösung,
F: wäßrige 1 M-Natriumhydroxid-Lösung,
G: wäßrige 1 M-Calciumcarbonat-Lösung,
H: wäßrige 1 M-Magnesiumoxid-Lösung,
I: wäßrige 1 M-Calciumoxid-Lösung,
J: wäßrige 1 M-Schwefelsäure-Lösung,
K: wäßrige 0,5 M-Schwefelsäure-Lösung,
L: wäßrige 0,5 M-Natriumsulfat-Lösung,
M: wäßrige 0,001-M Natriumsulfat-Lösung,
N: wäßrige 1 M-Salzsäure-Lösung,
O: wäßrige 1 M-Salpetersäure-Lösung.

[0060] Es gibt individuelle Unterschiede zwischen den Entladungscharakteristika der Batterien, aber man erkennt an **Fig.** 2, daß je höher die Elektrolyt-Konzentration ist, desto besser die Entladungscharakteristika sind und daß andere Elektrolyte als Schwefelsäure ähnliche Entladungscharakteristika zeigen. Darüber hinaus er-

kennt man, daß sich die wäßrige Schwefelsäure-Lösung in besonderem Maße durch ihre Entladungscharakteristika auszeichnet, wodurch man die Entladung in kurzer Zeit beenden kann. In der wäßrigen Natriumchlorid-Lösung, die mit D, E bezeichnet wurde, tritt eine große Niederschlagsmenge auf und lösen sich die positiven Pole auf, und man beobachtete daher, daß die wäßrige Natriumchlorid-Lösung in das Innere der Batterien floß. In der wäßrigen Salzsäure "N" und der wäßrigen Salpetersäure-Lösung "O" war die Auflösung der positiven Pole bemerkenswert und nach einer Entladungszeit von 4 Stunden konnte eine Spannungsmessung nicht ausgeführt werden.

[0061] Wie man anhand der **Fig.** 2 versteht, wird vorzugsweise eine wäßrige Schwefelsäure-Lösung als Entladungslösung unter den Gesichtspunkten einer stabilen Entladung, eines geringeren Grads der Niederschlagerzeugung und der Batteriekorrosion und einer geringeren Verschlechterung der Rückgewinnungsrate der Metalle eingesetzt. Da eine wäßrige Schwefelsäure-Lösung, wenn man sie in einer zu hohen Konzentration verwendet, jedoch dazu neigt, mit dem organischen Harz und dgl. des Packs zu reagieren, ist es bevorzugt, eine Lösung mit 3 M oder weniger zu verwenden.

[0062] Unter dem Gesichtspunkt, die Entladung effizient unter stabilen Bedingungen und ohne Beeinträchtigung der Rückgewinnungsrate des Metalls durchzuführen, ist daher eine Entladungslösung (beispielsweise eine Entladungslösung, die Schwefelsäure enthält), die keine halogenhaltigen Elektrolyte enthält, bevorzugt. Im Gegensatz hierzu kann man, wenn alle Batterien geöffnet sind, um das Innere freizulegen, die entzündliche Elektrolytlösung entfernen, bevor man die Batterie zerlegt und kann somit selbst unter Normalatmosphärebedingungen sicher zerlegen. Ferner kann man Fluorwasserstoffsäure, die durch die Reaktion zwischen Wasser und dem in einer Batterie verwendeten $LiPF_6$ produziert wird, entfernen und während der Entladung neutralisieren. Unter diesen Gesichtspunkten enthält die Entladungslösung vorzugsweise einen halogenhaltigen Elektrolyt.

[0063] Die Tabelle 1 zeigt Ergebnisse, die man durch Messung der Lithiumionen und Fluorionen erhielt, die aus (einer) Öffnung(en) leckten, die in einem Teil einer dünnen Lithiumionen-Sekundärbatterie (LGQ 863048D) erzeugt wurden, wenn diese in verschiedene Lösungen getaucht wurden.

Tabelle 1

Lösung (jeweils 120 ml)	Restpotential (V)/Li/F-Ion Konzentration (mg/l)						Zeit bis zur Bestätigung der Öffnung
	0,0 h	0,5 h	1,5 h	2,5 h	3,5 h	24,0 h	
HCl (N)	4,16	0,75	0,01	-0,03	-0,06	-0,07	0,5 h (positive Elektrodenseite)
	0,0	21,6	75,0	77,9	82,5	142,9	
	0	80	400	490	700	1730	
HCl (N)	3,03	0,14	0,02	0,01	0,02	-,25	3,5 h (positive Elektrodenseite)
	0,0	0,5	0,7	1,0	17,7	40,4	
	0	30	0	90	0	370	
HNO_3 (1N)	4,16	3,78	2,95	0,68	0,46	-0,15	2,5 h (negative Elektrodenseite)
	0,0	0,9	3,9	19,1	23,8	87,0	
	0	90	0	10	60	600	
HNO_3 (1N)	2,24	0,08	0,19	-0,20	-0,21	-0,13	nicht geöffnet
	0,0	0,7	0,7	0,8	1,0	0,9	
	0	0	0	40	0	0	
NaOH (1N)	4,16	3,64	0,31	0,05	-0,69	nicht meßbar	nicht geöffnet
	0,0	0,6	2,3	0,9	1,0	1,0	
	0	0	130	0	30	60	
NaOH (1N)	2,18	0,07	0,03	-0,05	-0,06	nicht meßbar	nicht geöffnet
	0,0	0,6	1,4	0,8	1,2	1,0	
	0	80	20	0	140	0	
NaCl (1N)	4,16	3,75	0,85	0,36	0,18	0,02	2,5 h (positive Elektrodenseite)
	0,0	0,7	4,8	27,0	33,9	53,5	
	0	30	0	0	90	0	
NaCl (1N)	1,86	0,51	0,50	0,49	0,48	-0,37	nicht geöffnet
	0,0	0,6	0,5	0,7	1,0	1,2	
	0	0	40	120	0	0	

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Lösung (jeweils 120 ml)	Restpotential (V)/Li/F-Ion Konzentration (mg/l)						Zeit bis zur Bestätigung der Öffnung
	0,0 h	0,5 h	1,5 h	2,5 h	3,5 h	24,0 h	
H_2O	4,16	4,16	4,16	4,16	4,15	4,12	nicht
	0,0	0,6	0,6	0,9	1,0	0,9	geöffnet
	0	0	80	0	0	40	

[0064] Wie in Tabelle 1 gezeigt, öffnete unabhängig vom Restpotential der Batterien nur Salzsäure die Batterie. Daher zeichnet sich Salzsäure dahingehend aus, daß sie durch Öffnen aller Batterien vollständig das Explosionsrisiko bei späteren Schritten eliminiert. Das Entladen und Auflösen der Elektroden kann man getrennt ausführen. Beispielsweise kann man, da Aluminium für eine Passivierung durch Säure empfänglich ist, die Entladung in einer wäßrigen Salzsäure-Lösung ausführen und das Auflösen eines Aluminiumaufsatzes in einer wäßrigen Natriumhydroxid-Lösung ausführen.

[0065] Ob man eine Schwefelsäure-haltige Entladungslösung oder eine Halogenelement-haltige Entladungslösung, wie Chlorwasserstoffsäure verwendet, bestimmt man unter Berücksichtigung der zu behandelnden Batteriearten, der Festigkeit der Zerlegevorrichtung, wie eines Brechers, und dgl.

[0066] Da sich die Entladung beschleunigt, wenn das am positiven Pol und am negativen Pol entwickelte Gas entfernt wird, kann man die Entladungszeit verkürzen, indem man die Entladungslösung während des Entladens rührt. Der an der negativen Elektrode erzeugte Wasserstoff kann über eine Rückgewinnung als Wasserstoffquelle verwendet werden.

[0067] Ferner kann man den Entladungszeitraum verkürzen, indem man die Temperatur der Entladungslösung erhöht, um den pH des Wassers zu erhöhen und so das elektrische Medium zu verstärken.

[0068] **Fig.** 3 ist eine perspektivische Ansicht, die diagrammartig ein Beispiel eines Entladungstanks zeigt, in dem man die Entladungsbehandlung ausführt. In der Figur ist die Bezugsziffer **22** eine Trennplatte. Da man in der vorliegenden Erfindung die Entladungsbehandlung ausführt, wenn sich durch die Flüssigkeit ein Stromkreis bildet, wie in **Fig.** 3 gezeigt, kann man nur die Elektroden E1, E2, E3 der Batteriepacks B, B' in die Entladungslösung **21** in dem Entladungstank tauchen. Die Stromkreisbildung ist nicht spezifisch auf das Eintauchverfahren begrenzt, aber man kann eine Stromkreisbildung infolge eines Sprühverfahrens, eine Stromkreisbildung durch Imprägnieren der Flüssigkeit in einem Schwamm einsetzen.

[0069] Abfallbatterien und Abfallbatteriepacks, die ihrer Entladungsbehandlung unterzogen wurden, überführt man zum Zerlegeschritt (Schritt 2 in der **Fig.** 1). Die entladenen Batterien und Batteriepacks werden zerquetscht/zerschnitten, die Bauteile des Elektrodenelements, wie positive und negative Elektroden, die entsprechende Aktivmaterialien und Filme tragen, werden herausgenommen, jeweils nach Bedarf, werden sie zu Streifen geschnitten/mechanisch getrennt. Ferner kann man die entladenen Batterien und Batteriepacks mit den Bauteilen des Elektrodenelements der Batterien alle zusammen auf einmal zerdrücken/zerlegen.

[0070] Danach entfernt man die eisenhaltige Komponente, die das Batteriegehäuse ausmacht, und dgl. mit einem Magnetabscheider und klassiert beispielsweise das positive Elektrodenmaterial und das negative Elektrodenmaterial mit Hilfe einer Schwerkrafttrennung (Schritt 3).

[0071] Man klassiert das positive Elektrodenmaterial, das sich aus einem Aluminium-Ladungskollektor zusammensetzt, und das aus einem Kupfer-Ladungskollektor zusammengesetzte negative Elektrodenmaterial mit Hilfe einer Schwerkrafttrennung, bei der man den Unterschied in der Schüttdichte nützt. Vorzugsweise setzt man ein Schwingungsschwerkraft-Trennverfahren mit einem Wiener-Schwerkraftseparator ein.

[0072] Der Wiener-Schwerkraftseparator umfaßt eine Tragfläche (deck), auf die man die Probe platziert und ein Gebläse, das einen Luftstrom von unterhalb der Tragfläche zuführt. Man kann die Tragfläche mit einer konstanten Schwingung versehen. Durch die passende Einstellung der Tragflächenfrequenz, der Neigung der Tragfläche gegenüber der Erdoberfläche und der Blasstärke des Gebläses kann man das positive Elektrodenmaterial, das negative Elektrodenmaterial, den Film und dgl., die auf die Tragfläche platziert wurden, effizient gemäß ihrer Schüttdichte klassieren.

[0073] Aus dem so über seine Schüttdichte abgetrennten negativen Elektrodenmaterial kann man Kupfer, das den Ladungskollektor bildet, rückgewinnen.

[0074] Das positive Elektrodenmaterial wird nach dem Nassverfahren oder dem Trockenverfahren in den Ladungskollektor und das Aktivmaterial getrennt.

[0075] In einem Nassverfahren einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann man durch Eintauchen (Schritt 4 in **Fig.** 1) der positiven Elektrode in einer Säurebehandlungslösung, die mindestens Schwefel-

säure und ein Reduktionsmittel, wie Wasserstoffperoxid, enthält, metallische Elemente in dem Aktivmaterial der positiven Elektrode als anorganische Salze in der Lösung auflösen. Da es nicht erforderlich ist, eine solche Säurebehandlung zweimal auszuführen, kann man die Metalle in dem Aktivmaterial effizient mit weniger Schritten trennen. Wenn die Schwerkrafttrennung nicht vor dem Naßverfahren eingesetzt wird, kann man sowohl die positive Elektrode als auch die negative Elektrode in die Säurebehandlungslösung eintauchen.

[0076] Beispielsweise kann man beim Eintauchen einer positiven Elektrode, die Lithiumcobaltat als Aktivmaterial enthält, in eine Säurebehandlungslösung das in dem Aktivmaterial enthaltene dreiwertige oder höherwertige Cobalt leicht zur zweibindigen Form reduzieren, ionisch werdend, was zur leichten Salzbildung mit Sulfationen führt.

[0077] Solch eine Säurebehandlungslösung löst vorzugsweise selektiv nur in dem Aktivmaterial der positiven Elektrode enthaltene Metalle (Cobalt, Lithium, Nickel), ohne Aluminium, Kupfer, Eisen und dgl. aufzulösen. Der Grund hierfür ist, daß Aluminium und Eisen, wenn man sie auflöst, während der pH-Einstellung, zu Mischfällungen mit Cobalt und dgl. unter Aggregatbildung neigen, und auf diese Weise die Rückgewinnungseffizienz für Cobalt und dgl, beeinträchtigen. Da ferner Kupfer ein Bauelement des Ladungskollektors der negativen Elektrode ist, wird das rückgewonnene Aktivmaterial der positiven Elektrode, wenn es Kupfer enthält, unbrauchbar als Aktivmaterial der positiven Elektrode. Kupfer, das ein hohes Oxidations-Reduktionspotential aufweist, neigt zur Abscheidung als Metall in der Batteriereaktion. Wenn Kupfer in hohen Konzentrationen im Aktivmaterial der positiven Elektrode enthalten ist, scheidet es sich während des Ladungs-Entladungsprozesses ab und verursacht innere Kurzschlüsse, die sehr gefährlich sind.

[0078] Als eine in der Säurebehandlungslösung enthaltene Säure wird Schwefelsäure, und gegebenenfalls Salpetersäure, Ozon, Chlorwasserstoffsäure und Mischungen davon verwendet. Schwefelsäure ist unter dem Gesichtspunkt bevorzugt, dass nur Metalle in dem Aktivmaterial der positiven Elektrode selektiv aufgelöst werden. Wenn man Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure verwendet, entwickelt sich leicht ein giftiges Gas (z.B. NO_x) im späteren Elektrolyseschritt.

[0079] Schwefelsäure ist auch daher bevorzugt, da sie solch ein giftiges Gas nicht erzeugt.

[0080] Säure alleine braucht eine längere Zeit, um Metalle in dem Aktivmaterial zu lösen, jedoch kann die Zugabe eines Reduktionsmittels die Löslichkeit fördern.

[0081] **Fig.** 4 ist ein Diagramm, das die Löslichkeit von Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure alleine, Essigsäure, Königswasser bzw. einer Mischung aus Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid zeigt. Die horizontale Achse zeigt die Konzentration einer jeden Lösung und die vertikale Achse die gelöste Menge (%) an Cobalt aus dem Aktivmaterial (der Lithiumcobaltat-Gehalt ist 200 mg). Wie man an der Figur erkennen kann, bei etwa 1 N, ist die Mischflüssigkeit aus Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid in ihrem Lösungsverhalten Schwefelsäure alleine überlegen.

[0082] Auch wenn Wasserstoffperoxid, das dazu in der Lage ist, mit der Säure zu koexistieren, bevorzugt ist, kann man gleichzeitig als Reduktionsmittel mindestens eine Verbindungsart ausgewählt aus Wasserstoff, Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxid, Natriumsulfit, Zinnchlorid, Eisensulfid verwenden. Wasserstoffperoxid ist bevorzugt, da es keine giftige Verbindung erzeugt, selbst wenn es sich zersetzt.

[0083] Zur Herstellung einer Säurebehandlungslösung kann man ein Verfahren anwenden, in dem man Wasserstoffperoxid und eine Säure gleichzeitig mischt, oder ein Verfahren, in dem man Wasserstoffperoxid nach der Zugabe einer Säure zu einem zu behandelnden Objekt zugibt. Wasserstoffperoxid reduziert effektiv die Wertigkeit des Cobalts und dgl. über die Koexistenz mit einer Säure, wie Schwefelsäure. Wenn man daher Wasserstoffperoxid vor der Zugabe der Säure zugibt, kann es wegen der Zersetzung über den Kontakt mit dem zu behandelnden Objekt dazu kommen, daß die gewünschte Reduktionsreaktion nicht abläuft. Bei einer kontinuierlichen Behandlung ist es wünschenswert, zuvor das Wasserstoffperoxid und die Säure gleichzeitig, beispielsweise mit einem Mischer, zu mischen.

[0084] **Fig.** 5 ist ein Diagramm, das die Beziehung zwischen den Mischverfahren für das Wasserstoffperoxid und die Säure und der Menge (mg) an aus dem Elektrodenaktivmaterial rückgewonnenem Cobalt zeigt (der Cobaltgehalt ist 120 mg). In der **Fig.** 5 steht "A" für den Fall, wo das Objekt in eine zuvor durch Mischen von Wasserstoffperoxid und einer Säure hergestellte Säurebehandlungslösung getaucht wird, "B" steht für den Fall, wo das Wasserstoffperoxid zugegeben wird, nachdem man das Objekt in eine Säure getaucht hat und "C" steht für den Fall, wo man die Säure zugibt, nachdem man das Objekt in Wasserstoffperoxid getaucht hat.

[0085] Berücksichtigt man die Einfachheit der Handhabung der Säure, ist die Säurekonzentration in einer Säurebehandlungslösung wünschenswerterweise etwa 0,5 bis 2 N. Entsprechend dem Metallgehalt in dem Aktivmaterial kann sie jedoch weniger als 0,5 N oder mehr als 2 N betragen. In allen Fällen verwendet man eine ausreichende Säuremenge, um das Metall in (ein) Salz(e) umzuwandeln.

[0086] Berücksichtigt man das Ausmaß der Autolyse, wird die Wasserstoffperoxidmenge wünschenswerterweise auf mindestens das dreifache des stöchiometrischen Werts festgelegt. Beispielsweise ist die Reaktion von Cobalt und Lithium in den folgenden Reaktionsgleichungen gezeigt. Es ist wünschenswert, Wasserstoffperoxid in der dreifachen oder einer höherfachen Menge des stöchiometrischen Werts und Schwefelsäure in der einfachen oder einer höherfachen Menge des stöchiometrischen Werts zu verwenden.

$2LiCoO_2 + H_2O_2 \rightarrow (LiCo)_2O_3 + H_2O + O_2 (\uparrow)$

$(LiCo)_2O_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Li_2SO_4 + 2CoSO_4 + 3H_2O$

[0087] Auch wenn der Behandlungszeitraum in Abhängigkeit von dem zu behandelnden Objekt variiert, sind bei Normaltemperatur im allgemeinen 30 min bis 3 h erforderlich, wobei 1 1/2 h bis 2 1/2 h bevorzugt sind. Wenn die Behandlungstemperatur hoch ist, erhöht sich die Behandlungsgeschwindigkeit, so daß ein Behandlungszeitraum von 10 min bis 1 h bei 70°C erforderlich ist, und vorzugsweise 20 bis 45 min.
[0088] **Fig.** 6 ist ein Diagramm, das die Beziehung zwischen der Säurekonzentration (N) der Säurebehandlungslösungen und der Menge (mg) des Cobalts zeigt, das sich aus dem Elektrodenaktivmaterial (der Cobaltgehalt ist 120 mg) auflöst.
[0089] **Fig.** 7 ist ein Diagramm, das die Beziehung zwischen der Konzentration (N) des Wasserstoffperoxids und der Menge (mg) des Cobalts zeigt, das sich aus dem Elektrodenaktivmaterial (der Cobaltgehalt ist 120 mg) auflöst.
[0090] Wenn man nach dem Eintauchen des zu behandelnden Objekts in solch eine Säurebehandlungslösung die Lösung gewaltsam rührt, beschleunigt sich die Zersetzung des Wasserstoffperoxids; demgemäß sollte erzwungenes Rühren vermieden werden. Ohne gewaltsames Rühren wird die Lösung durch Sauerstoffblasen, die infolge der Zersetzung des Wasserstoffperoxids erzeugt werden, sanft gerührt. Da ferner die Zersetzung des Wasserstoffperoxids exotherm ist, ist auch die Wärmeeffizienz ausgezeichnet.
[0091] **Fig.** 8 ist ein Diagramm, das die Menge (mg) des Cobalts zeigt, das sich aus dem Elektrodenaktivmaterial (der Cobaltgehalt ist 120 mg) auflöst, wenn man die Behandlungslösung gewaltsam rührt und wenn man die Behandlungslösung nicht gewaltsam rührt.
[0092] In **Fig.** 8 steht "D" für den Fall ohne erzwungenes Rühren und "E" für den Fall mit erzwungenem Rühren.
[0093] **Fig.** 9 ist ein Diagramm, das die Beziehung zwischen der Temperatur (°C) der Säurebehandlungslösung und der aufgelösten Menge (mg) des Cobalts zeigt. Wie dies offensichtlich ist im Hinblick auf **Fig.** 9, wird bei einer Temperaturerhöhung der Säurebehandlungslösung auf beispielsweise 70°C das sanfte Rühren gefördert, was zu einer verbesserten Auflösungseffizienz für Cobalt führt.
[0094] Um den Kontakt zwischen der Säurebehandlungslösung und dem Aktivmaterial zu fördern, ist es bevorzugt, ein Behandlungsobjekt auf beispielsweise 180 bis 600°C (die bevorzugte obere Grenze ist etwa 380°C) zu erhitzen, um die Bindemittel vor der Säurebehandlung mit der Säurebehandlungslösung zu zersetzen, da Bindemittel wasserabweisend sind. **Fig.** 10 ist ein Diagramm, das die Beziehung zwischen der Temperatur und der Menge (mg) des Cobalts zeigt, das sich aus einem Aktivmaterial, das 120 mg Lithiumcobaltat enthält, auflöst, worin Cobalt durch Behandlung mit einer Säurebehandlungslösung aufgelöst wird, nachdem das Bindemittel durch vorbereitendes Erhitzen zersetzt wird.
[0095] Um den Kontakt zwischen der Säurebehandlungslösung und dem Aktivmaterial zu fördern, ist es bevorzugt, das Behandlungsobjekt gleichzeitig unter Dekompression zu behandeln. **Fig.** 11 ist ein Diagramm, das die Beziehung zwischen dem Druck (Torr) bei einer Dekompressionsbehandlung und der aufgelösten Menge (mg) des Cobalts zeigt, das sich aus einem Elektrodenaktivmaterial löst, das 120 mg als Lithiumcobaltat enthält, wobei sich das Cobalt durch Behandlung mit einer Säurebehandlungslösung während einer Dekompressionsbehandlung auflöste, die durchgeführt wurde, um die abstoßende Wirkung des Bindemittels zu mindern.
[0096] Metalloxide (beispielsweise Metalloxide des Cobalts, Nickels und Lithiums) im Aktivmaterial, die sich in der Säurebehandlungslösung als Ionen lösen, kann man als Hydroxide über den Kontakt mit einer alkalischen Lösung fällen. Die so gefällten Hydroxide werden abfiltriert, gespült, getrocknet und zur Rückgewinnung als Oxide gebrannt.
[0097] Man kann die Metalle in dem Aktivmaterial nach dem Entfernen einer Spurenmenge von Aluminium und Kupfer, die in der Säurebehandlungslösung gelöst sind, rückgewinnen. Durch Einstellen des pHs der Lösung auf Werte nah am neutralen Bereich kann man Aluminium als Aluminiumhydroxid fällen und sammeln (Schritt 5 in **Fig.** 1). Vorzugsweise verwendet man Phosphorsäure oder ein Phosphat als Fällungsmittel da man Aluminium auf diese Weise vollständig fällen kann und ferner die Menge des mitgefällten Cobalts gering ist. Die Menge des zu verwendenden Fällungsmittels kann eine äquivalente Menge oder mehr bezüglich der in der Lösung vorliegenden Aluminiumionen sein, jedoch ist es wegen des Einflusses anderer in der Lösung vorliegender Metallionen als Aluminiumionen wünschenswert, die Menge des Fällungsmittels durch vorherige Analyse der Lösung zu bestimmen. Aus der Lösung, aus der Aluminium entfernt wurde, gewinnt man Kupfer (Schritt 6 in **Fig.** 1) durch Elektrolyse zurück, danach fällt man durch Kontaktieren mit einer alkalischen Lösung die Metallionen (beispielsweise Cobalt, Nickel und Lithium) im Aktivmaterial als Hydroxide (Schritt 7 in **Fig.** 1), filtert diese danach ab, wäscht mit Wasser, trocknet und brennt zur Rückgewinnung als Oxide. Ferner kann der Schritt 5 und der Schritt 6 in umgekehrter Reihenfolge ablaufen.
[0098] Mit der Säurebehandlungslösung kann man eine Aluminiumfolie oder eine Aluminiumplatte, die man

als Ladungskollektor der Batterie verwendet, trennen/rückgewinnen. Beim Eintauchen eines Aluminium-Ladungskollektors, der mit einer Elektroden-Aktivmaterialschicht versehen ist, die Acetylenruß oder Ruß enthält, in die Säurebehandlungslösung wandelt sich der Acetylenruß oder der Ruß in Kohlendioxid durch das Wasserstoffperoxid um, was zum Abbau chemischer und physikalischer Bindungen in dem Elektroden-Aktivmaterial führt. Andererseits wird die Oberfläche des Aluminium-Ladungskollektors passiviert (Bildung einer Oxidschicht), wodurch sich die Elektroden-Aktivmaterialschicht ablöst.

[0099] Die Zusammensetzung der Säurebehandlungslösung ist grundsätzlich die gleiche wie die in der zuvor beschriebenen Nassbehandlung. Bevorzugt sind ein Wasserstoffperoxid-Ozon-System und ein Wasserstoffperoxid-Schwefelsäure-System, die sich nach der Verwendung zu harmlosen Substanzen zersetzen.

[0100] Wenn man ferner die Säurebehandlungslösung erhitzt, wird die Reaktivität gefördert, was zu einer verbesserten Behandlungseffizienz führt.

[0101] In einem Nassverfahren einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann man das Aktivmaterial vom Ladungskollektor ablösen, indem man die Elektrode in Schwefelsäure taucht. Die Säure dringt zwischen den Ladungskollektor und das Aktivmaterial ein und löst den Ladungskollektor leicht an, wodurch sich das Aktivmaterial ablöst. Die Konzentration der Schwefelsäure beträgt vorzugsweise 12 N oder weniger. Der Grund hierfür ist, daß bei einem Überschreiten von 12 N sich eine große Menge des Aluminium-Ladungskollektors auflöst, was zu einer geringen Rückgewinnungsrate des Aluminiums führt. Wenn die Schwefelsäurekonzentration jedoch zu gering ist, braucht man längere Zeit, um das Aktivmaterial von dem Ladungskollektor abzulösen. Somit ist eine Konzentration von 0,5 bis 10 N, insbesondere 1 bis 3 N bevorzugt.

[0102] Durch diese Vorgehensweise löst sich das Aktivmaterial der positiven Elektrode vom Aluminium-Ladungskollektor des positiven Elektrodenmaterials ab und das Aktivmaterial der negativen Elektrode vom Kupfer-Ladungskollektor des negativen Elektrodenmaterials. Durch eine Trennoperation, wie eine Filtration, sammelt man das Aktivmaterial der positiven Elektrode, den Aluminium-Ladungskollektor und den Kupfer-Ladungskollektor aus der Säurelösung. Ferner trennt man sie in das Aktivmaterial der positiven Elektrode, den Aluminium-Ladungskollektor und den Kupfer-Ladungskollektor. Dimensionsmäßig unterscheidet sich das Aktivmaterial in Form einer sehr dünnen Folie kaum von dem Ladungskollektor, jedoch kann man das vom Ladungskollektor abgelöste Aktivmaterial in einem mechanischen Verfahren (beispielsweise über ein Sieb) klassieren, da man kleine Chips mit einer sehr geringen Kraft erzeugen kann. Wenn man den Ladungskollektor und das Aktivmaterial auf zu geringe Größen schneidet, wird es schwierig, den Ladungskollektor und das Aktivmaterial zu klassieren.

[0103] Man löst das so getrennte Aktivmaterial der positiven Elektrode in einer anderen Säure, wie in einer Chlorwasserstoffsäure-Lösung, und gewinnt dann die Metalle im Aktivmaterial auf eine ähnliche Weise zurück, wie in dem Fall, wo die zuvor beschriebene Säurebehandlungslösung verwendet wird.

[0104] Im Trockenverfahren trennt man den Ladungskollektor und die Aktivmaterialschicht, indem man das Bindemittel durch Erhitzen (Schritt 11) der Elektrode eliminiert. Man führt das Erhitzen vorzugsweise bei einer von 300 bis 400°C reichenden Temperatur, bei der das Bindemittel sich zersetzt, und unter einer reduzierenden Atmosphäre aus. Als Bindemittel der Elektrode werden häufig halogenhaltige Materialien wie PVdF verwendet. Durch Erhitzen eines solchen Bindemittels auf etwa 300°C kommt es zur Zersetzung und Freisetzung von Fluorwasserstoff. Um die Korrosion oder eine Verschlechterung des Ladungskollektors (Aluminium) der positiven Elektrode oder der Ofenmaterialien infolge des freigesetzten Fluorwasserstoffes zu verhindern, geht das Erhitzen vorzugsweise in eine reduzierenden Atmosphäre, wie in einer Mischung aus gasförmigen Wasserstoff und Argon vonstatten. Die eingespeiste Wasserstoffmenge kann dem im Bindemittel enthaltenen Halogen äquivalent sein oder mehr betragen, jedoch setzt man die eingespeiste Menge der Sicherheit wegen vorzugsweise auf die Explosionsgrenzkonzentration oder weniger. Das Klassieren des Ladungskollektors und des Aktivmaterials kann man mechanisch mit einem Sieb und dgl., wie zuvor beschrieben, durchführen.

[0105] Man löst das so erhaltene Aktivmaterial in einer Säure (Schritt 12) und unterzieht es einer Elektrodialyse (Schritt 13), um Cobalt und Lithium als Hydroxide zu fällen. Die Hydroxide des Cobalts und Lithiums werden abfiltriert, mit Wasser gespült, getrocknet und zu Oxiden gebrannt.

[0106] Wie in **Fig.** 1 gezeigt, kann sowohl im Naßverfahren als auch im Trockenverfahren die Rückgewinnung des Cobalts und dgl. aus dem Aktivmaterial einer pH-Einstellung (Schritt 5 oder 14) oder einer Elektrodialyse (Schritt 13) unterliegen. Ferner kann man Cobalt und dgl. aus dem Aktivmaterial durch Behandlung mit der Säurebehandlungslösung (Schritt 4) nach dem Trockenverfahren abtrennen.

[0107] Im folgenden wird die vorliegende Erfindung im Detail unter Bezugnahme auf Beispiele beschrieben.

[0108] Ferner bedeutet in den folgenden Beispielen, falls nicht spezifisch erwähnt, beispielsweise die Beschreibung daß "A 0,01 Gew.-% B enthält", daß "B/(A + B) = 0,01 Gew.-%".

(Beispiel 1)

[0109] Man behandelte ein PC(personal-computer)-Batteriepack, in dem insgesamt 9 zylindrische Lithiumionen-Sekundärbatterien (Dimension: Durchmesser 17 mm, Länge 57 mm, Batteriegehäuse: Weicheisen, Ge-

wicht: 26 g), 3 Stück parallel/Set × 3 Sets in Serie, zusammengebaut waren.

[0110] Das Batteriepack wurde vollständig in eine wäßrige Salzsäure-Lösung mit 1 mol/l 24 h lang getaucht, um die Entladungsbehandlung durchzuführen. Die Kontaktpole des Batteriepacks lösten sich auf, die Salzsäurelösung drang ein und die im Inneren einer jeden Batterie enthaltene Batteriepacks lösten sich auf, die Salzsäurelösung drang ein und die im Inneren einer jeden Batterie enthaltene Elektrolytlösung wurde somit durch die Salzsäurelösung ersetzt.

[0111] Nach Beendigung der Entladung und des Austauschs der inneren Elektrolytlösung durch die Salzsäurelösung, wurden die Batterien mit Wasser gespült und mit einem einachsigen Brecher mit 3,7 kW zerdrückt. Was man erhielt wurde über ein Sieb (Durchmesser: 5 mm), das zuvor im unteren Abschnitt des Brechers eingesetzt wurde, dem Brecher entnommen. Man trocknete die nasse zerdrückte Probe, um die zerdrückten Chips voneinander zu trennen. Nachdem magnetische Materialien, wie Weicheisen, mit einem Magnetabscheider klassiert/entfernt worden waren, wurde die getrocknete Probe weiter in das positive Elektrodenmaterial, das negative Elektrodenmaterial und das Harzmaterial mit einem Wiener-Schwerkraftseparator getrennt. Die rückgewonnenen Eisenmaterialien wurden gepreßt und an einen Schrotthändler verkauft.

[0112] Man plazierte eine Probe (positives Elektrodenmaterial) auf ein Förderband und führte diese (überführte diese) kontinuierlich in einen 200 mm langen, 500 mm breiten und 200 mm tiefen Behandlungstank mit einem Volumen von 20 l. Aus einem Wasserstoffperoxidlösungs-Tank, einem Schwefelsäurelösungs-Tank und einem Wassertank führte man mit Pumpen eine 30%ige Wasserstoffperoxid-Lösung, eine 97%ige Schwefelsäure-Lösung bzw. Wasser in den Behandlungstank, um eine Säurebehandlungslöung mit 1 N-Schwefelsäure und 0,65 mol/l Wasserstoffperoxid herzustellen.

[0113] Ferner wurde das Förderband auf solche Weise betrieben, daß die zu überführende (zuzuführende) Probe in die im Behandlungstank enthaltene Säurebehandlung 60 min eingetaucht wurde. Die Temperatur der Säurebehandlungslösung betrug 70°C.

[0114] Man trocknete die Probe, die eingetaucht wurde, während man sie durch die im Behandlungstank enthaltene Säurebehandlungslösung führte, während man sie durch einen Wasserabstoßbereich (water cut area) führte und überführte sie dann in einen Entsorgungstank. Andererseits führte man die im Behandlungstank enthaltene Säurebehandlungslösung, in die man die Probe eintauchte, während man sie hindurchführte, mit einer Pumpe zu einem Fällungstank zur Fällungsbehandlung. In diesen Fällungstank wurden über eine Pumpe eine 10 N Natriumhydroxid-Lösung aus einem Natriumhydroxidlösungs-Tank eingespeist, um den pH der Säurebehandlungslösung im Fällungstank auf etwa pH 4 einzustellen. Danach gab man eine wäßrige Ammoniak-Lösung zu, um den pH auf etwa pH 6 einzustellen. In diesem Stadium ausgefällte Verunreinigungen, wie Aluminiumhydroxid und Ionenhydroxid wurden abfiltriert/abgetrennt. Ferner elektrolysierte man die resultierende Lösung, um die Kupferkonzentration auf 1 mg/l oder weniger abzusenken und gab dann Natriumhydroxid zu, um den pH auf 10 einzustellen.

[0115] Durch diese pH-Einstellung bildete die in der Säurebehandlungslöung enthaltene Cobalt-Komponente Cobalthydroxid und wurde ausgefällt.

[0116] Man überführte die Säurebehandlungslösung, die das so gefällte Cobalthydroxid enthielt, in eine Zentrifuge und trennte mit einer Zentrifugenbehandlung in Cobalthydroxid und die Säurebehandlungslösung, wodurch man die Cobalt-Komponente im Aktivmaterial als Cobalthydroxid rückgewann. Die Rückgewinnungsrate des Cobalts betrug 80 % und seine Reinheit 99,86 %.

(Beispiel 2)

[0117] Die aus Lithiumionen-Sekundärbatterien gesammelten Elektroden wurde auf eine Größe von etwa 5 mm^2 geschnitten.

[0118] Man trennte die positiven Elektroden und die negativen Elektroden mit einem Wiener Klassierer. Im Ergebnis wurde 75 Gew.-% Kupfer entfernt, wodurch man ein positives Elektrodenmaterial selektiv erhielt, das Aluminium als Ladungskollektor aufwies. Die Betriebsbedingungen des Wiener Schwerkraftseparators waren derart, daß der Winkel der Tragplattenneigung 13°, die Blasfrequenz 26 Hz und die Tragplattenfrequenz 56 Hz betrug.

(Beispiel 3)

[0119] Elektroden, die man aus gebrauchten Lithiumionen-Sekundärbatterien gesammelt hatte, die Lithiumcobaltat als positives Aktivmaterial enthielten, wurden zu Quadraten von etwa 5 cm geschnitten. Man gab etwa 1 kg der zerschnittenen Elektroden in einen Polypropylenbehälter und mischte mit 2 l einer wäßrigen 0,8 N-Schwefelsäure-Lösung. Man ließ den Behälter 1 h lang rotieren, wodurch sich das Lithiumcobaltat, d.h. das positive Elektrodenmaterial, vom Ladungskollektor ablöste und sich das Kohlenstoffpulver, d.h. das negative Elektrodenmaterial vom Kupfer-Ladungskollektor ablöste. Man filtrierte die resultierende wäßrige Schwefelsäure-Lösung mit einem Filterpapier, um die Feststoffe aus der Lösung abzutrennen. Dann gab man die Fest-

stoffe auf ein Polypropylen-Sieb (10 mm Mesh), besprühte mit Wasser, um das Aktivmaterial mit Lithiumcobaltat zusammen mit dem Wasser durch das Sieb passieren zu lassen und dann in einem Becher zu sammeln. Auf dem Sieb sammelte sich der Film, der Aluminium-Ladungskollektor und der Kupfer-Ladungskollektor.

[0120] Das Lithiumcobaltat im Becher wurde einem Dekantierschritt unterzogen, um das Wasser, gemischt mit Salzsäure, zu entfernen und zum Auflösen des Cobalts erwärmt. Was man erhielt wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und dann durch Zugabe von Natriumhydroxid-Lösung auf einen pH von 10 eingestellt, um das Cobalthydroxid zu fällen. Das so gefällte Cobalthydroxid wurde abfiltriert, gespült, getrocknet und zur Rückgewinnung als Cobaltoxid gebrannt.

[0121] Andererseits klassierte man den Film, den Aluminium-Ladungskollektor und den Kupfer-Ladungskollektor, die jeweils auf dem Sieb vorlagen, mit einem Wiener-Schwerkraftseparator.

[0122] Die Tabelle zeigt die Menge der nach dem oben beschriebenen Verfahren behandelten Elektrode, die Mengen der rückgewonnenen Metalle (d.h. Cobalt, Aluminium und Kupfer) und das Verhältnis der rückgewonnenen Metalle zur der behandelten Elektrode. Die bekannten Daten bezüglich der Elektrodenmenge und den Zusammensetzungsverhältnissen pro Batteriestück vor der Behandlung sind ebenfalls in Tabelle 2 gezeigt. Ferner werden die aus den Ergebnissen der Tabelle 2 berechneten Rückgewinnungsraten und die Mengen der Verunreinigungen, die in den nach diesem Verfahren rückgewonnen Produkten enthalten waren, in der Tabelle 3 bzw. der Tabelle 4 gezeigt.

Tabelle 2

	Behandelte Menge (g)	Rückgewonnene Menge (g)			Verhältnis (%)		
		Cobalt	Al	Cu	Cobalt	Al	Cu
Beispiel 3	1000	250	73	190	25,0	7,30	19,0
Pro einem Batteriestück	23,1	6,24	1,84	4,48	27,0	7,97	19,4

Tabelle 3

	Rückgewinnungsrate (%)		
	Cu	Al	Cu
Beispiel 3	92,6	91,6	97,9

Tabelle 4

	Verunreinigung in der rückgewonnenen Substanz (%)					
	Fe	Co	Al	Cu	Ni	Li
Co (Co-Oxid)	0,010	-	0,015	0,020	0,020	0,005
Aluminium	0,005	0,006	-	0,017	0,005	<0,004
Kupfer	0,005	0,005	0,0020	-	0,024	<0,005

[0123] Wenn man ferner 3 N-, 4 N- und 5 N-Schwefelsäure-Lösungen im Ablöse-Schritt verwendete, betrugen die Rückgewinnungsraten des Cobalts 91,4 %, 88,8 % bzw. 86,9 % und jene für Kupfer 95,4 %, 93,5 % bzw. 91,2 %. Jene für Aluminium betrugen 64,3 %, 56,2 % bzw. 35,5 %. Diese Ergebnisse zeigen, daß eine Erhöhung der Schwefelsäurekonzentration von einer Abnahme in der Rückgewinnungsrate begleitet wurde, was für Aluminium besonders bemerkenswert war.

(Vergleichsbeispiel 1)

[0124] Man behandelte die Elektrode auf ähnliche Weise wie in Beispiel 3, abgesehen davon, daß man 1 N-, 6 N- und 12 N-Salzsäurelösungen anstelle von Schwefelsäure-Lösungen als Lösung zum Ablösen verwendete. In all diesen Fällen wurden die Aluminiumladungskollektoren vollständig aufgelöst und es war daher schwierig, das Aluminium rückzugewinnen.

(Vergleichsbeispiel 2)

[0125] Man behandelte die Elektrode auf ähnliche Weise wie in Beispiel 3 abgesehen davon, daß man 1 N-, 6 N- bzw. 12 N-Salpetersäure-Lösungen anstelle von Schwefelsäure-Lösungen als Lösungen zum Ablösen verwendete. In all diesen Fällen lösten sich die Kupferladungskollektoren nahezu vollständig auf und es war demgemäß schwierig, das Kupfer rückzugewinnen.

(Beispiel 4)

[0126] In einem ähnlichen Verfahren wie in Beispiel 3 trennte man Lithiumcobaltat, Aluminium und Kupfer als Feststoffe ab. Man mischte die Lösung, in der Lithiumcobaltat in Salzsäure gelöst war, und die Schwefelsäure-Lösung, die man zum Ablösen der Aktivmaterialien der positiven und negativen Elektroden von den jeweiligen Kollektoren verwendete und dann filtrierte. Man stellte den pH der resultierenden Mischung durch Zugabe von Natriumhydroxid-Lösung auf 4 ein.

[0127] Man mischte die resultierende Lösung mit 100 g Dinatriumhydrogenphosphat-Pulver, wodurch in der Schwefelsäure-Lösung enthaltene Aluminium-Komplexionen als Aluminiumphosphat gefällt wurden. Man entfernte das gefällte Produkt mit einem Filterpapier und gab daraufhin zum Filtrat Schwefelsäure. Das in dem Filtrat enthaltene Kupfer wurde durch Elektrolyse über 2 h mit einem elektrischen Strom von 0,5 A unter Verwendung von Platin-Elektroden entfernt. Das Cobaltoxid wurde aus der Lösung, aus der man Kupfer entfernt hatte, nach dem in Beispiel 3 eingesetzten Verfahren rückgewonnen.

[0128] Die rückgewonnen Mengen und Verhältnisse für Cobalt, Aluminium und Kupfer in dem zuvor beschriebenen Verfahren, die Rückgewinnungsraten und Verunreinigungen in den rückgewonnenen Substanzen sind in der Tabelle 5, der Tabelle 6 bzw. der Tabelle 7 gezeigt.

Tabelle 5

	Behandelte Menge (g)	Rückgewonnene Menge (g)			Verhältnis (%)		
		Cobalt	Al	Cu	Cobalt	Al	Cu
Beispiel 4	1000	265	74	191	26,5	7,40	19,1

Tabelle 6

	Rückgewinnungsrate (%)		
	Cu	Al	Cu
Beispiel 4	98,1	92,8	98,5

Tabelle 7

	Verunreinigung in der rückgewonnenen Substanz (%)					
	Fe	Co	Al	Cu	Ni	Li
Cobalt (Co-Oxid)	0,004	-	0,015	0,020	0,020	0,005
Aluminium	0,005	0,006	-	0,017	0,005	<0,004
Kupfer	0,005	0,005	0,002	-	0,024	<0,005

(Beispiel 5)

[0129] Man trennte gemäß dem Verfahren des Beispiels 3 das Lithiumcobaltat des Aktivmaterials, den Aluminium-Ladungskollektor und den Kupfer-Ladungskollektor und gewann dann Cobalt als Cobaltoxid zurück. Man gab den Rest, der den Film, den Aluminium-Ladungskollektor und den Kupfer-Ladungskollektor beinhaltete, in einen Behälter eines Wasser verwendenden Rührers vom Überlauftyp, rührte 10 min mit einer Metallstange, die vom oberen Abschnitt des Behälters eingeführt wurde, während man das Wasser so einstellte, daß es nicht überlief. Nach 5 min Ruhen, wurde der auf der Wasseroberfläche schwimmende Film (Folie) entfernt. Während man so rührte, daß der Überlaufzustand erreicht wurde, floß der Aluminium-Ladungskollektor zusammen mit dem Wasser aus dem Rührbehälter und wurde auf einem an der Außenseite des Behälters angebrachten Metallsieb gesammelt. Schließlich stoppte man den Rührer, um das Wasser herauszunehmen und sammelte den im Behälter verbliebenen Kupfer-Ladungskollektor.
[0130] Die rückgewonnenen Mengen und Verhältnisse für Cobalt, Aluminium und Kupfer in dem obigen Verfahren bzw. die Rückgewinnungsraten hierfür sind in Tabelle 8 bzw. Tabelle 9 gezeigt.

Tabelle 8

	Behandelte Menge (g)	Rückgewonnene Menge (g)			Verhältnis (%)		
		Cobalt	Al	Cu	Cobalt	Al	Cu
Beispiel 5	1000	254	71	190	25,4	7,10	19,0

Tabelle 9

	Rückgewinnungsrate (%)		
	Cu	Al	Cu
Beispiel 5	94,1	89,1	97,9

(Beispiel 6)

[0131] Wenn man die Spannung zwischen den Polen eines Batteriepacks für einen IBM-PC ThinkPad 560 maß, betrug diese 6,9 V. Die Spannung zwischen den Polen sank auf 0,5 V ab, wenn man die Pole des Batteriepacks in eine wäßrige 0,1 M-5chwefelsäure-Lösung 6 h tauchte.
[0132] Man erhitzte das so entladene Batteriepack in einem Ofen auf 130°C, um den legierungsverschmolzenen Abschnitt eines Acrylnitril-Styrolacrylatharzes von dem Polycarbonatharz-Gehäuse des Batteriepacks abzulösen, und sammelte auf diese Weise die innere Schaltplatte, die Lithiumionen-Sekundärbatterien (A&TB LSR17500) und andere Komponenten.
[0133] Eine Lithiumionen-Sekundärbatterie (zylindrische Form) wurde dann in zwei Teile längs der axialen Richtung geschnitten. Ferner wurden die Seite des positiven Pols (Oberseite) und die Seite des negativen Pols (Unterseite) vom jeweiligen Teil der Batterie abgeschnitten, um den gerollten Film (Folie) im Inneren der Batterie freizulegen. Die so abgetrennten Batteriestücke wurden in einen Alkohol mit einem Zündpunkt von 40°C

oder mehr getaucht, das so gefällte Lithium wurde zum Alkoholat umgewandelt, und gleichzeitig wurde die Elektrolyt-Lösung vom Alkohol abgewaschen. Ferner entfernte man den Film durch Schwerkrafttrennung.

[0134] Man entfernte das Gehäuse (aus Weicheisen hergestellt) und dgl. vom verbleibenden Gehäuse, dem positiven Elektrodenmaterial und dem negativen Elektrodenmaterial durch magnetische Trennung und trennte dann den Rückstand in das positive Elektrodenmaterial, das negative Elektrodenmaterial und Harze mit einem Wiener-Schwerkraftseparator. Man tauchte das negative Elektrodenmaterial in Wasser und löste den Kohlenstoff (das Aktivmaterial) vom Kupfer-Ladungskollektor mit Hilfe von 40 kHz-Ultraschallwellen ab. Man entfernte dann den Kupferkollektor aus dem Wasser und verdampfte die Feuchtigkeit, um den Kohlenstoff zu sammeln. Dieser Kohlenstoff war als Reduktionsmittel bei der Eisenherstellung verwendbar. Der Kupfer-Ladungskollektor wurde nach dem Trocknen gepreßt. Da die Reinheit des so rückgewonnenen Kupfers 90 Gew.-% und mehr betrug, war es möglich, das Kupfer direkt in den sekundären Raffinierungsschritt eines Kupfergebläseofens zu überführen.

[0135] Man führte das positive Elektrodenmaterial in einen Heizofen ein, erhitzte auf eine Temperatur von 400°C in einer reduzierenden Gasatmosphäre (Wasserstoff 1 %, Argon 99 %), und eliminierte auf diese Weise das im positiven Elektrodenmaterial enthaltene Bindemittel (Harz auf Fluorbasis). Nach Entfernen aus dem Ofen wurde das, was man erhielt, in eine Trommel eingeführt und das positive Elektrodenmaterial und die Aluminiumfolie des Ladungskollektors der positiven Elektrode wurden mit einem Sieb mit einem Durchmesser von 5 mm getrennt. Die Aluminiumfolie wurde zum Recyclen gepreßt.

[0136] Man löste das Aktivmaterial der positiven Elektrode in einer auf 70°C erwärmten 1 M-Salzsäurelösung und filtrierte unlöslichen Kohlenstoff, etc. ab.

[0137] **Fig.** 12 ist ein Diagramm, das ein Beispiel einer Elektrodialysezelle zeigt, in der eine Elektrodialyse in dem erfindungsgemäßen Abfallbatterienbehandlungsverfahren durchgeführt wird. Das Filtrat wurde in die in **Fig.** 12 gezeigte Elektrodialysezelle eingeführt. Bei der Passage durch permeable Membranen bewegten sich Lithiumionen und Cobaltionen zur Seite der negativen Elektrode und Chlorionen zur positiven Elektrode. In der **Fig.** 12 sind die Anionen-permeablen Membranen **30** und **31**, die Kationen-permeablen Membranen **32** und **33** und die bipolaren Filme (Folien) **34**, **35**, **36** und **37** gezeigt. Die Elektrodialysezelle wurde so konstruiert, daß die durch die Verwendung der bipolaren Membran erzeugten Hydroxyidionen und Wasserstoffionen jeweils eingeführt wurden. Cobalt wurde in der Form von Hydroxiden aus der Lösung der negativen Elektrodenseite gefällt und zur Rückgewinnung als Oxide getrocknet. Die Verunreinigung im Cobaltoxid betrug 0,01 Gew.-%. Man verwendete die Chlorionen der positiven Elektrodenseite als Salzsäure zum Auflösen des positiven Elektrodenmaterials.

(Beispiel 7)

[0138] Man tauchte ein Batteriepack des TOSHIBA PC GT-R575 081CS in eine wäßrige 1 M-Na_2SO_4-Lösung und entlud auf weniger als 1,0 V/Batterie. Obwohl das Batteriepack einen Schaltkreis (switching circuit), der sich vom Stromzufuhrschaltkreis unterschied, mit Verbindung zur Außenseite aufwies, wurde es durch Eintauchen in die Lösung leicht entladen.

[0139] Das Batteriepack wurde mit einem biaxialen Primärbrecher behandelt und dadurch wurde die Schaltplatte, der Hauptkörper der Lithiumionen-Sekundärbatterien, ein Packharz und dgl. aus dem Batteriepack freigelegt. Man sammelte die Hauptkörper der Lithiumionen-Sekundärbatterien mit einem Magnetabscheider und zerdrückte mit einem Sekundärbrecher auf eine Größe von etwa 5 mm^2. Die so erhaltenen zerdrückten Chips wurden mit 2-Propanol gewaschen, um die Elektrolytlösung zu entfernen. Während dieses Verfahrens entfernte man die zerdrückten Chips, wie den Film (Folie), die eine geringere Schüttdichte als das 2-Propanol aufwiesen. Ferner trennte man mit einem Wiener-Schwerkraftseparator das negative Elektrodenmaterial und den Film (Folie) von dem positiven Elektrodenmaterial ab.

[0140] Man tauchte das abgetrennte positive Elektrodenmaterial in eine wäßrige 1 M-Salpetersäure-Lösung und rührte. Das Aktivmaterial der positiven Elektrode löste sich dadurch ab, wurde durch Filtration gesammelt und zu einer auf 80°C erwärmten wäßrigen 1 M-Salzsäurelösung gegeben, um sich unter Rühren zu lösen. Kohlenstoff und dgl., die sich nicht auflösten, entfernte man durch Filtration. Das Filtrat wurde elektrodialysiert auf eine ähnliche Weise wie in Beispiel 6, so daß man eine Mischung aus Hydroxiden des Cobalts und Lithiums rückgewann. Der Gehalt an Verunreinigungen der rückgewonnen Substanzen betrug 0,01 Gew.-% oder weniger.

(Beispiel 8)

[0141] Batterien eines Versuchsprodukts mit einem Aluminium-Gehäuse wurden zu 5 mm^2-Chips mit Hilfe eines Biaxialbrechers zerdrückt und mit n-Octanol gewaschen. Man sammelte den Film (Folie) und dgl., die auf der Oberfläche der Waschflüssigkeit aufschwommen und filtrierte, um die Waschflüssigkeit zu entfernen. Mit einem Wiener-Schwerkraftseparator trennte man den festen Rückstand in das Aluminiumgehäuse und positi-

ve/negative Elektrodenmaterialien. Durch Wiederholen einer ähnlichen Vorgehensweise wie in Beispiel 1 gewann man Cobalthydroxid mit einem Gehalt an Verunreinigungen von 0,01 Gew.-% oder weniger aus den positiven/negativen Elektrodenmaterialien zurück. Das Aluminiumgehäuse wurde zusammen mit der aus der positiven Elektrode rückgewonnenen Aluminiumfolie verpresst und man konnte das erhaltene Produkt als Rohmaterial zum Schmelzen von Aluminium verwenden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung einer Lithiumionen-Abfallbatterie mit einem aus einem Aktivmaterial und einem Ladungskollektor zusammengesetzten Elektrodenmaterial, umfassend:
einen Vorbehandlungsschritt, in dem man die Abfallbatterie durch Eintauchen in eine leitfähige Flüssigkeit entlädt und das Elektrodenmaterial aus der Abfallbatterie sammelt;
einen Trennschritt, in dem man das Aktivmaterial von dem Ladungskollektor trennt; und der einen Säurebehandlungsschritt umfasst, in dem man das Elektrodenmaterial mit einer Säurebehandlungslösung behandelt, die Schwefelsäure enthält und die die in dem Aktivmaterial enthaltenen metallischen Elemente auflöst; und
einen Metallrückgewinnungsschritt, in dem man die metallischen Elemente aus der erhaltenen Lösung rückgewinnt.

2. Verfahren zur Behandlung einer Abfallbatterie gemäß Anspruch 1, worin die Säurebehandlungslösung Wasserstoffperoxid enthält.

3. Verfahren zur Behandlung einer Abfallbatterie gemäß Anspruch 1 oder 2, worin der Vorbehandlungsschritt weiterhin umfasst:
einen Zerlegeschritt, in dem man die Abfallbatterie zerlegt; und
einen Klassierschritt, in dem man die zerlegte Abfallbatterie klassiert.

4. Verfahren zur Behandlung einer Abfallbatterie gemäß Anspruch 1, worin die leitfähige Flüssigkeit Schwefelsäure enthält.

5. Verfahren zur Behandlung einer Abfallbatterie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, worin der Trennschritt einen Elektrolyseschritt umfasst.

6. Verfahren zur Behandlung einer Abfallbatterie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, worin der Trennschritt einen Wasserstoffionen-Konzentrationseinstellungsschritt umfasst.

7. Verfahren zur Behandlung einer Abfallbatterie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, worin der Metallrückgewinnungsschritt einen Wasserstoffionen-Konzentrationseinstellungsschritt umfasst.

8. Verfahren zur Behandlung einer Abfallbatterie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, worin der Metallrückgewinnungsschritt einen Elektrodialyseschritt enthält.

Es folgen 9 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG. 1

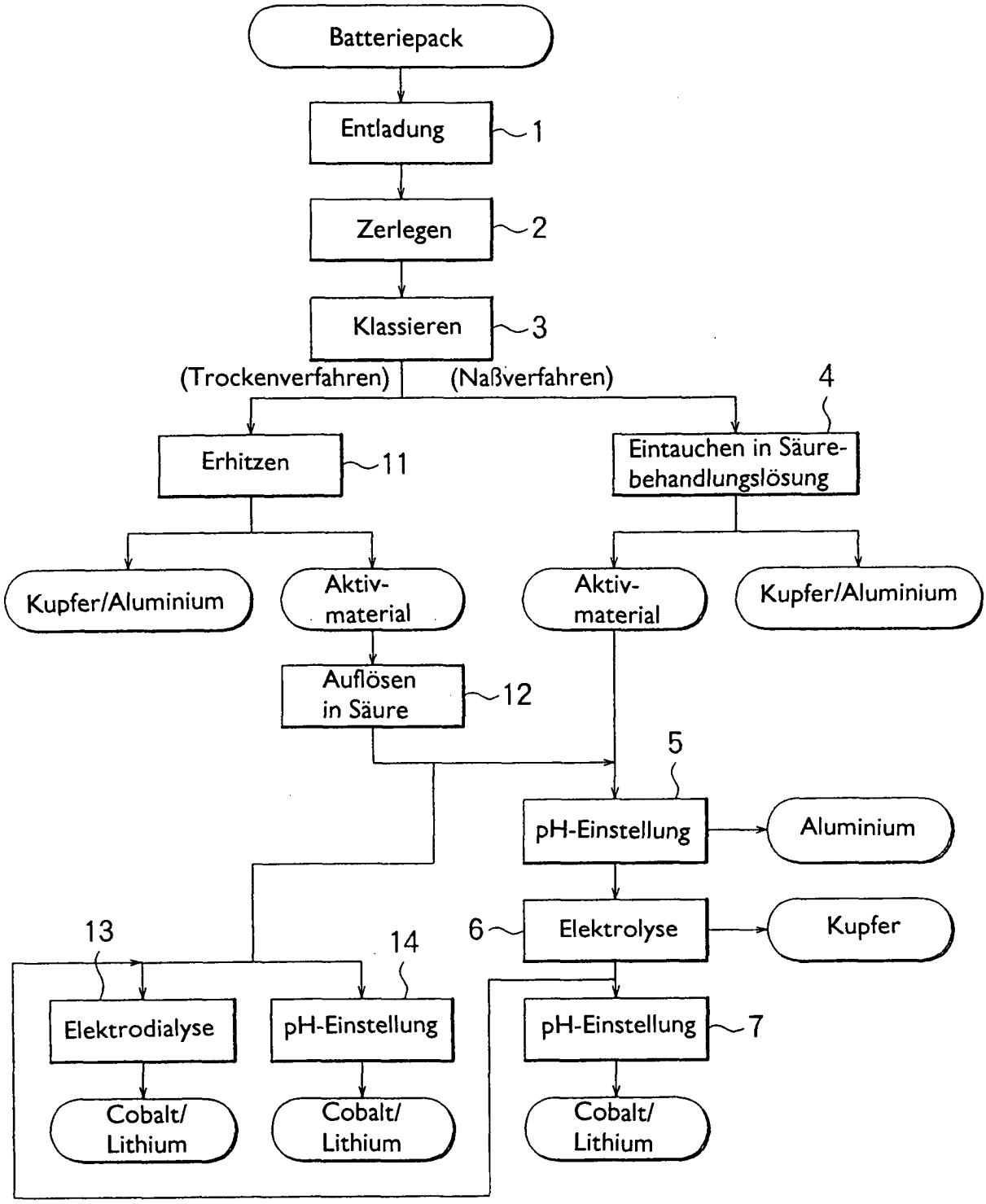


FIG. 2

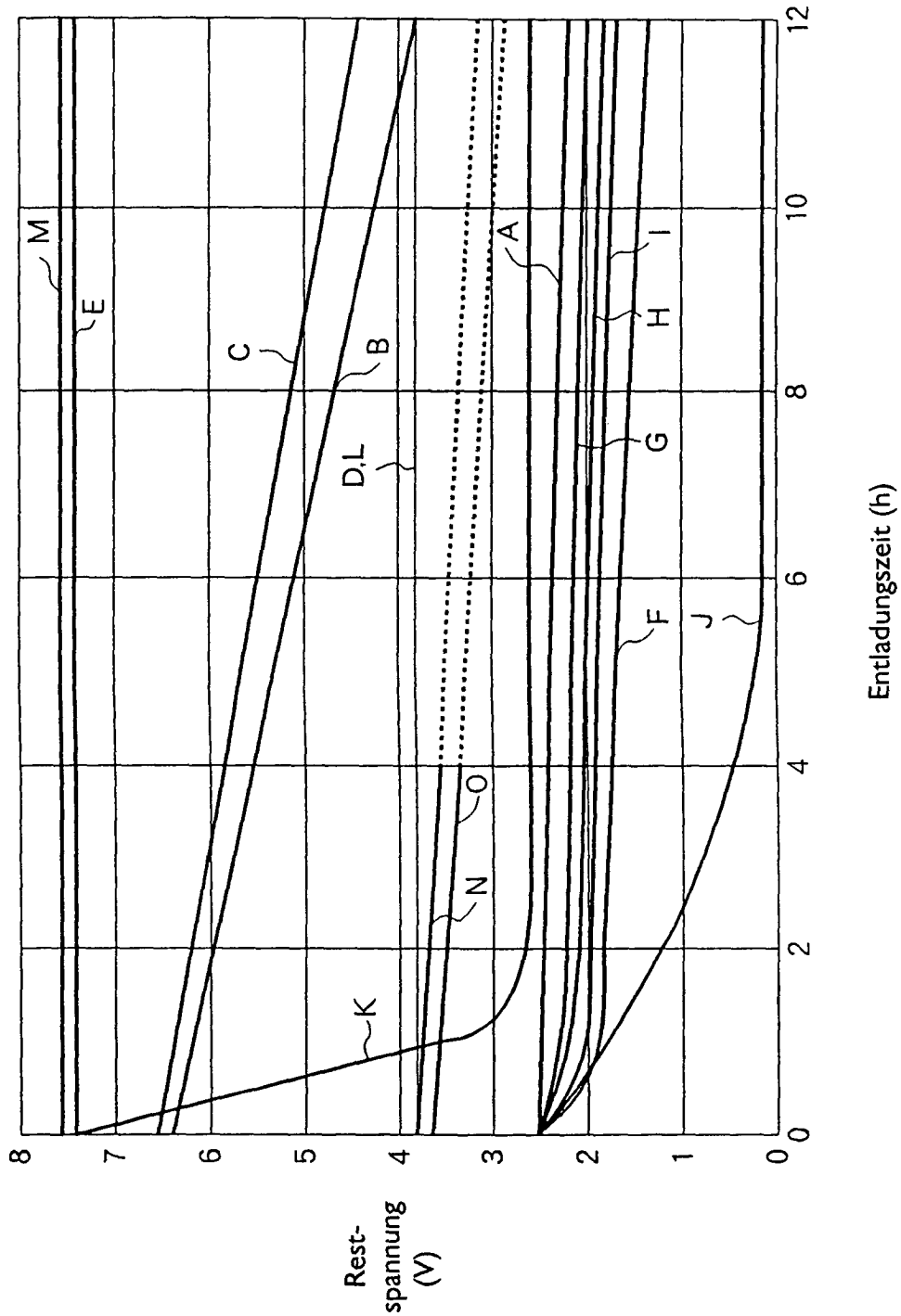

Rest-
spannung
(V)
Entladungszeit (h)
0
1
2
3
4
5
6
7
8
0
2
4
6
8
10
12
A
B
C
D,L
E
F
G
H
I
J
K
M
N
O

FIG. 3

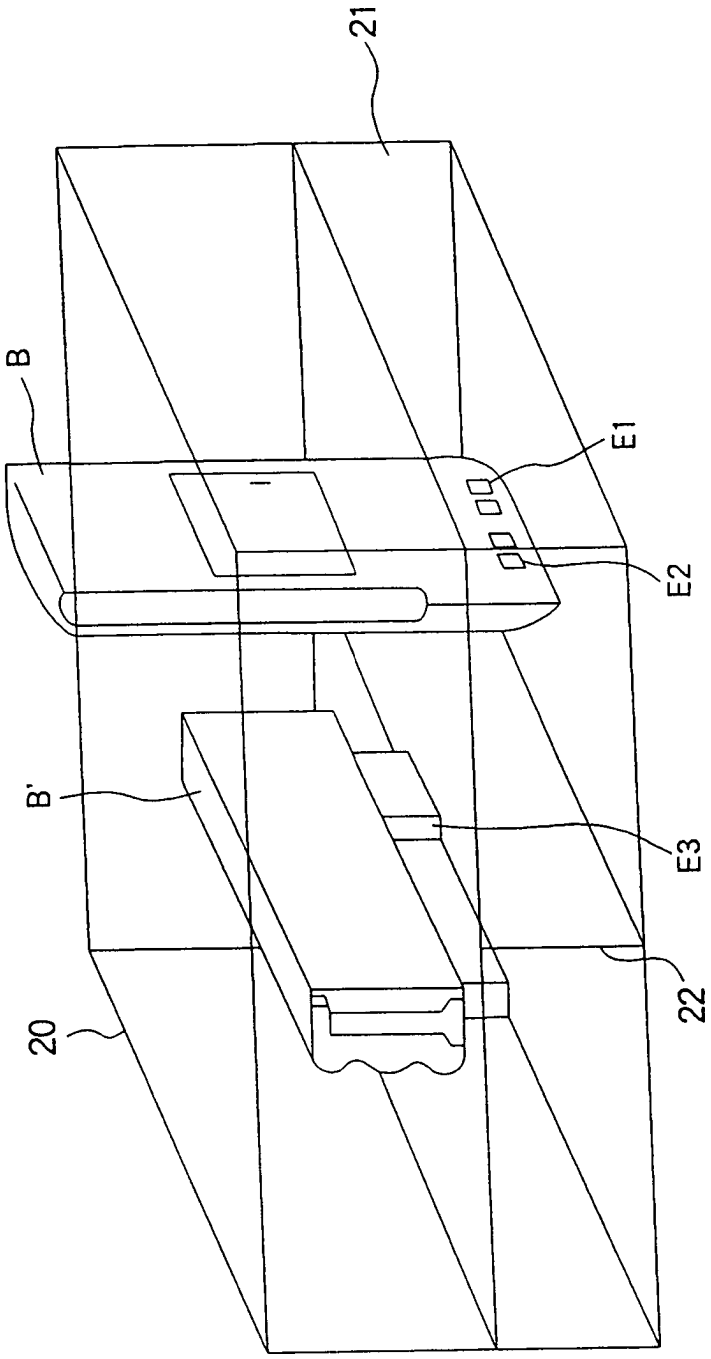


FIG. 4

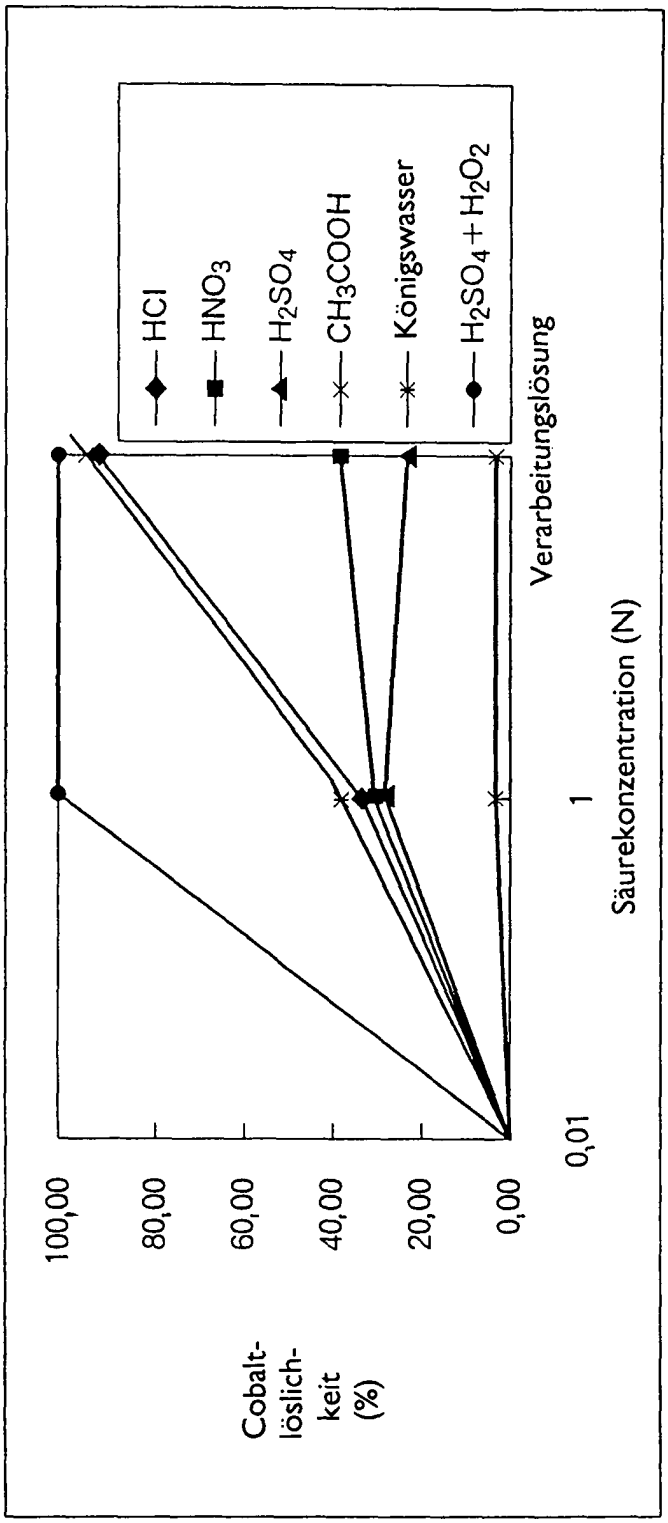

HCl
HNO_3
H_2SO_4
CH_3COOH
Königswasser
$H_2SO_4 + H_2O_2$
Cobalt-löslich-keit (%)
100,00
80,00
60,00
40,00
20,00
0,00
0,01
1
Säurekonzentration (N)
Verarbeitungslösung

FIG. 5

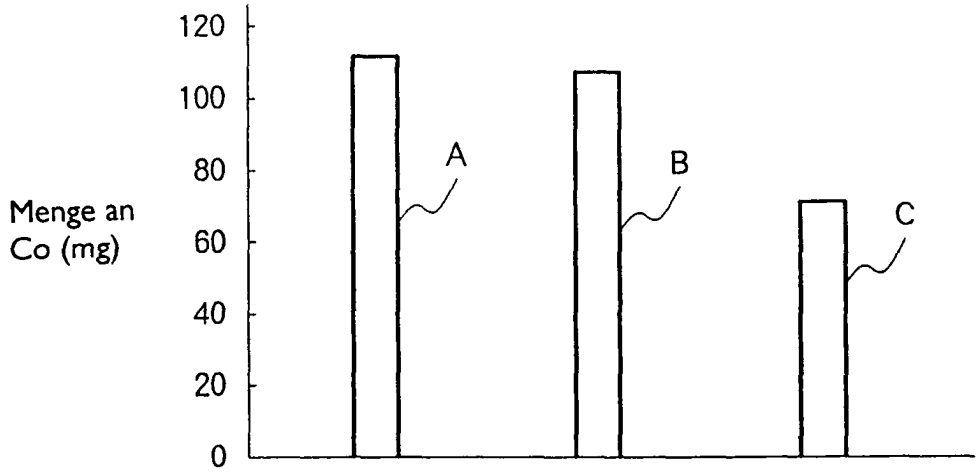

Menge an
Co (mg)
120
100
80
60
40
20
0
A
B
C

FIG. 6

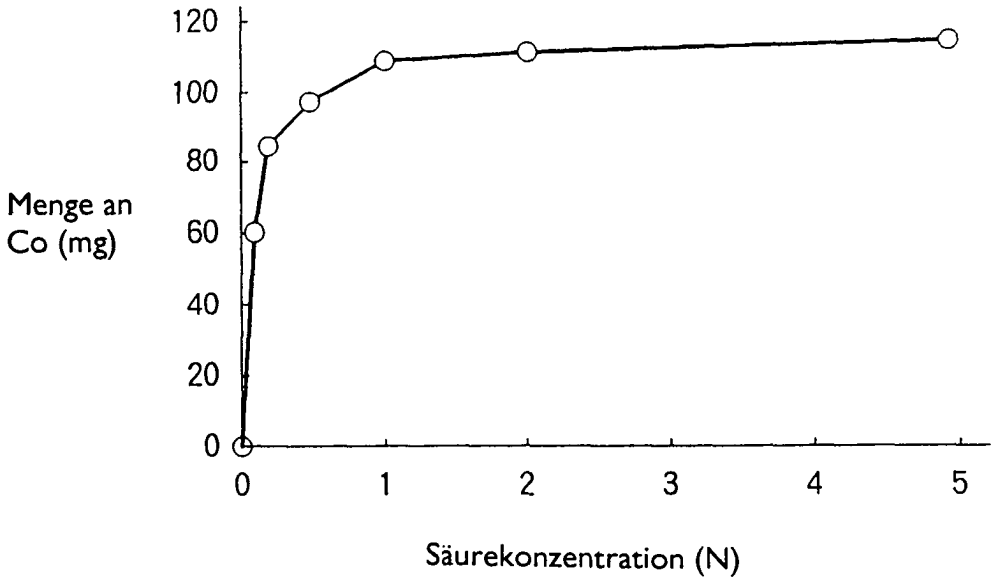

Menge an
Co (mg)
120
100
80
60
40
20
0
0
1
2
3
4
5
Säurekonzentration (N)

FIG. 7

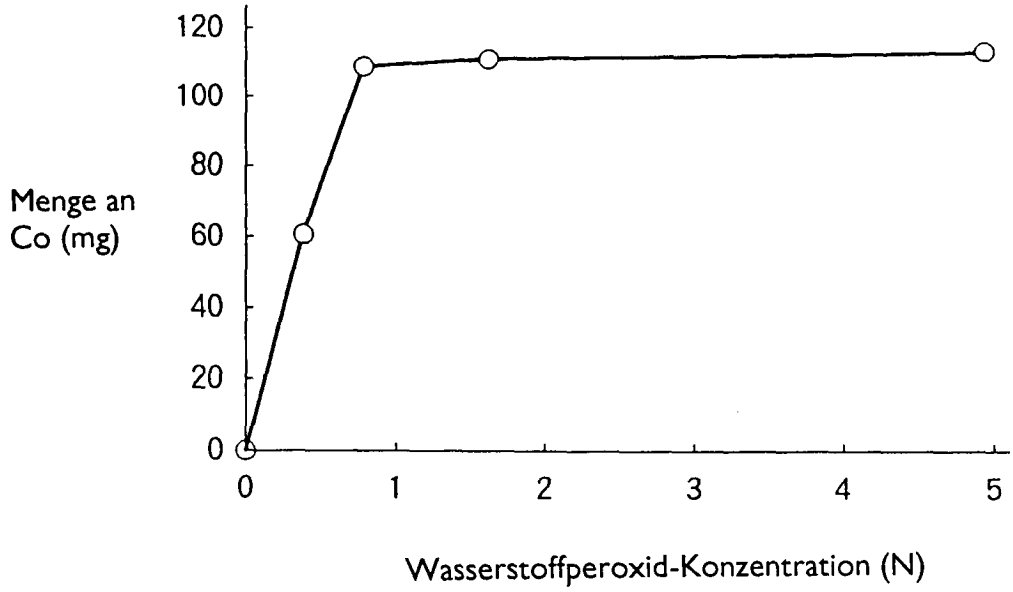

120
100
80
60
40
20
0
Menge an Co (mg)
0
1
2
3
4
5
Wasserstoffperoxid-Konzentration (N)

FIG. 8

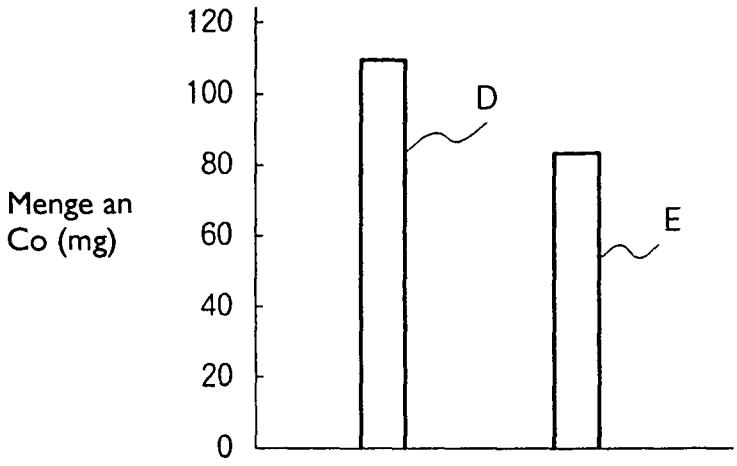

120
100
80
60
40
20
0
Menge an Co (mg)
D
E

FIG. 9

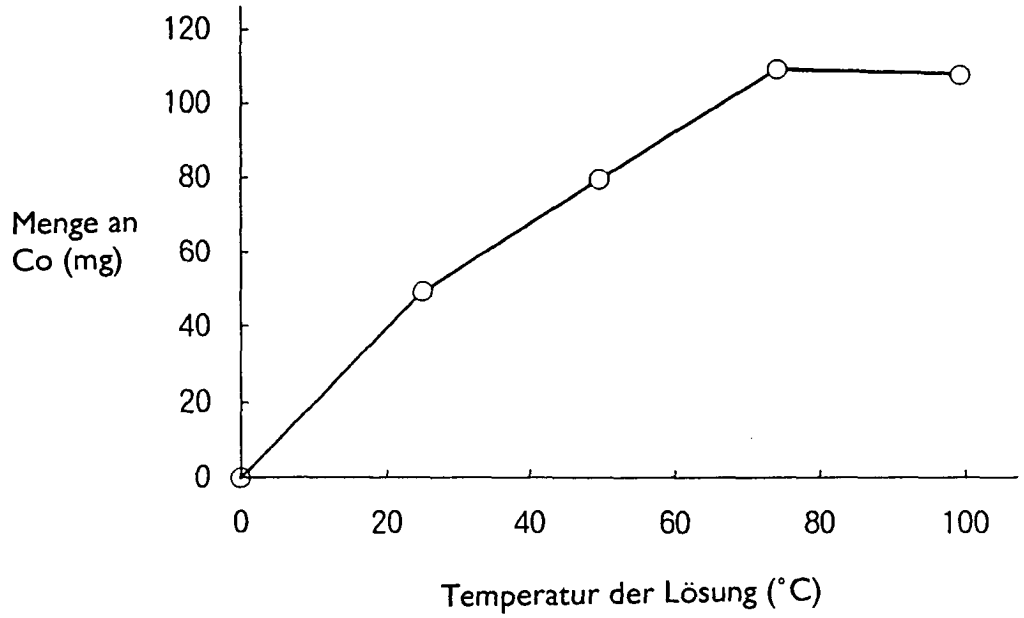

120
100
80
60
40
20
0
Menge an Co (mg)
0
20
40
60
80
100
Temperatur der Lösung (°C)

FIG. 10

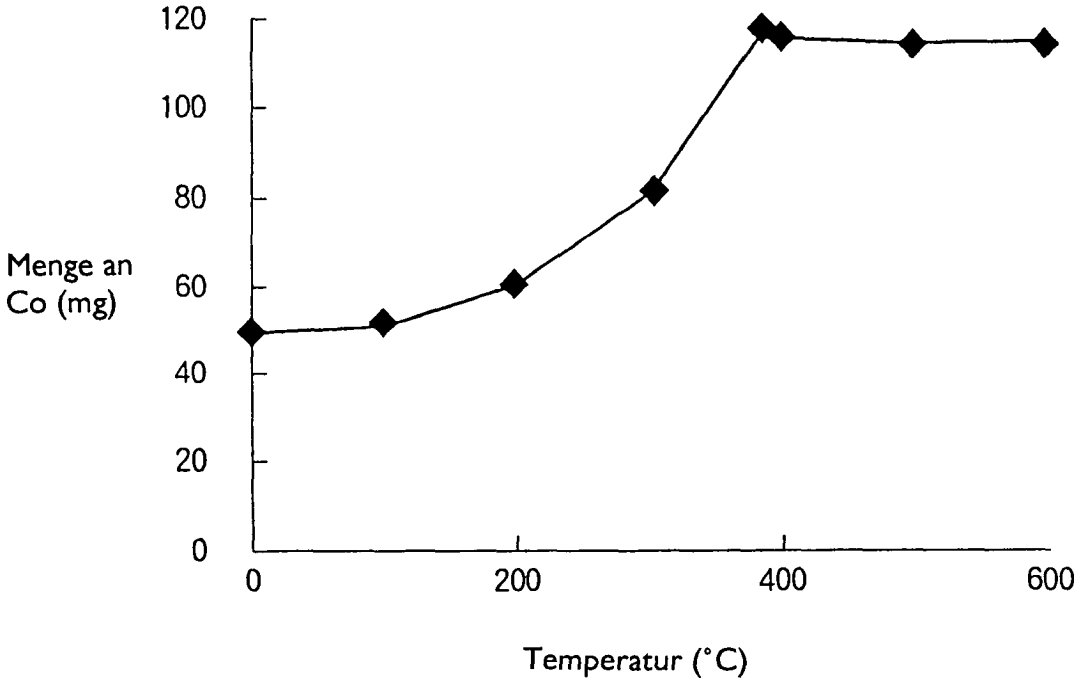

120
100
80
60
40
20
0
Menge an Co (mg)
0
200
400
600
Temperatur (°C)

FIG. 11

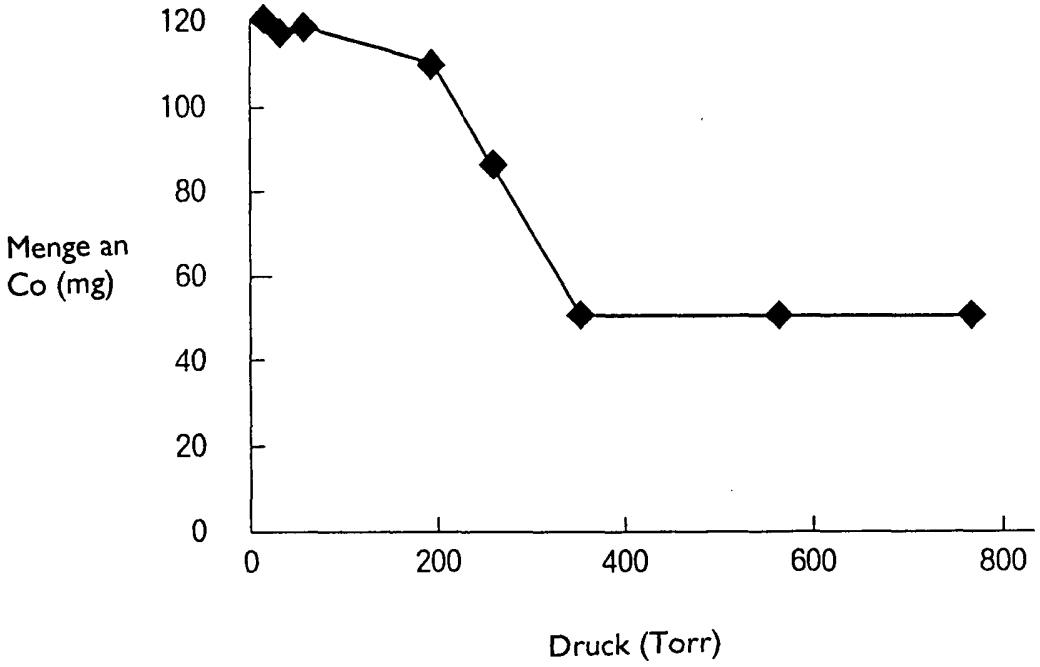

120
100
80
60
40
20
0
Menge an Co (mg)
0
200
400
600
800
Druck (Torr)

FIG. 12

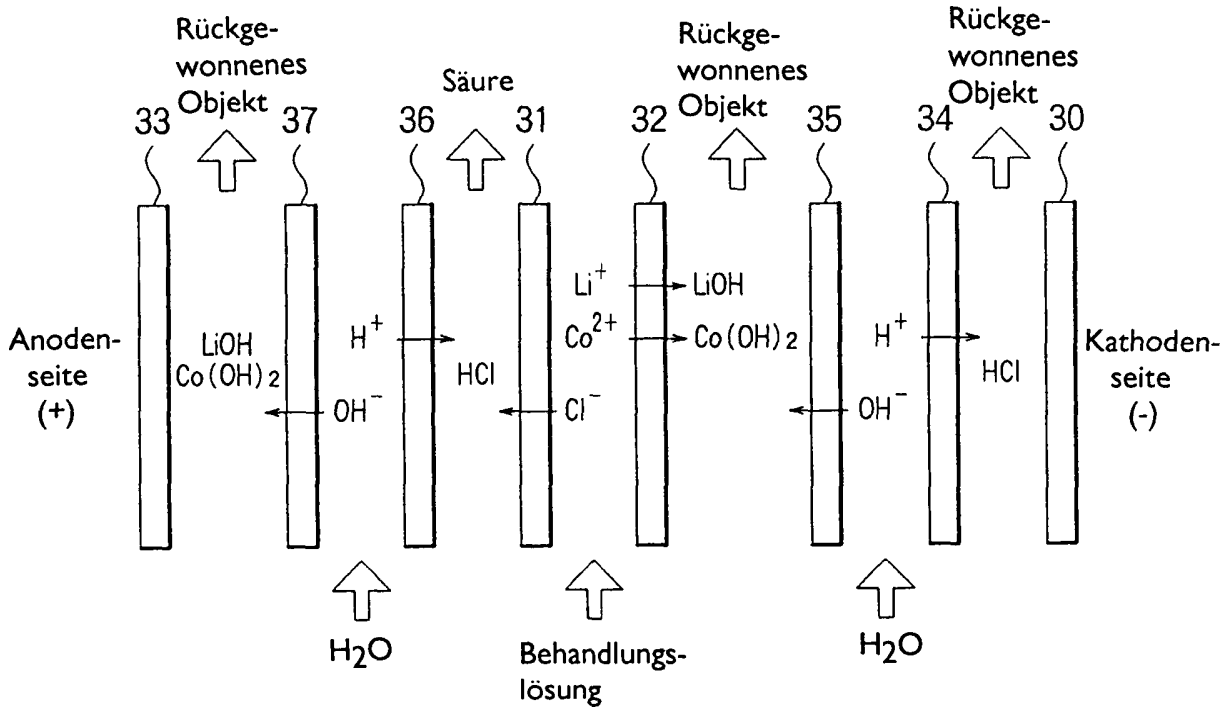
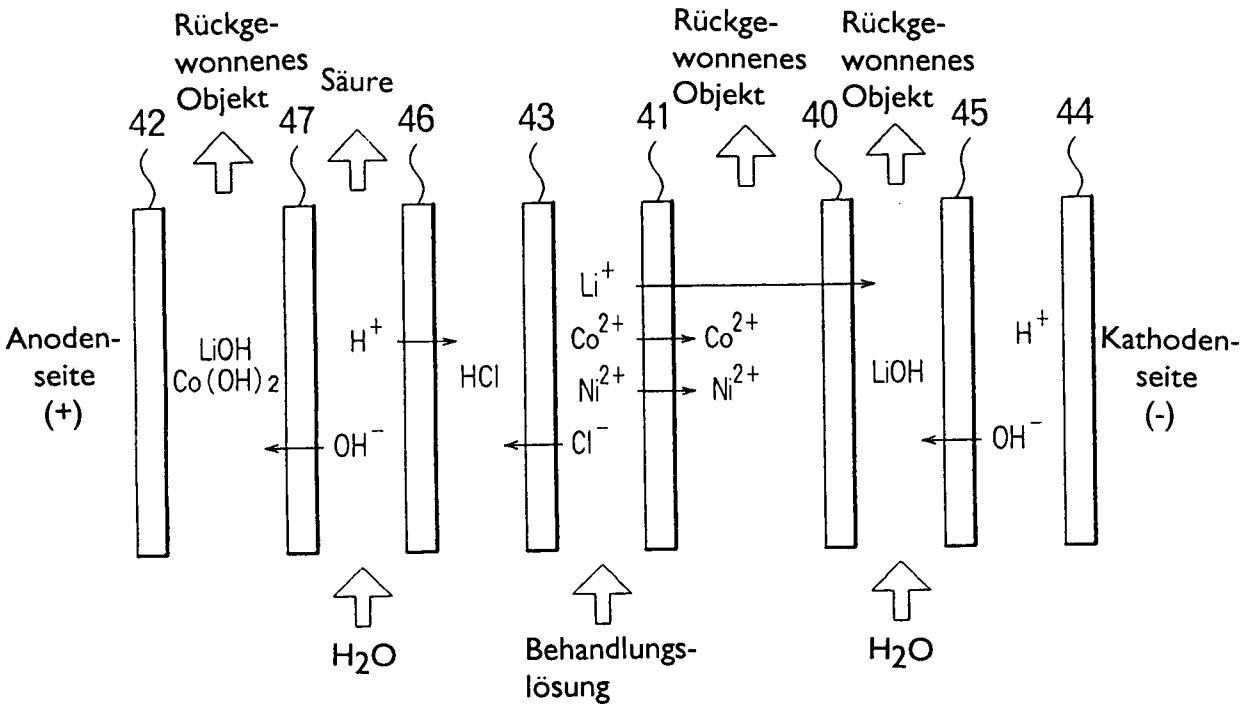

Rückgewonnenes Objekt
Säure
Rückgewonnenes Objekt
Rückgewonnenes Objekt
33
37
36
31
32
35
34
30
Anodenseite (+)
LiOH
Co(OH)2
H+
OH−
HCl
Li+
Co2+
Cl−
LiOH
Co(OH)2
H+
OH−
HCl
Kathodenseite (-)
H2O
Behandlungslösung
H2O

FIG. 13


Rückge-
wonnenes
Objekt
Säure
Rückge-
wonnenes
Objekt
Rückge-
wonnenes
Objekt
42
47
46
43
41
40
45
44
Anoden-
seite
(+)
LiOH
Co(OH)2
H+
OH−
HCl
Li+
Co2+
Ni2+
Cl−
Co2+
Ni2+
LiOH
H+
OH−
Kathoden-
seite
(-)
H2O
Behandlungs-
lösung
H2O