

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-508694

(P2004-508694A)

(43) 公表日 平成16年3月18日(2004.3.18)

(51) Int. Cl.⁷

HO 1 M 10/54
CO 1 D 15/08
CO 1 G 31/00
C 2 2 B 1/00
C 2 2 B 3/04

F I

HO 1 M 10/54
CO 1 D 15/08
CO 1 G 31/00
C 2 2 B 1/00 1 O 1
C 2 2 B 7/00 C

テーマコード (参考)

4 G O 4 8
4 K O O 1
5 H O 3 1

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 68 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-527592 (P2002-527592)
(86) (22) 出願日 平成13年9月13日 (2001. 9. 13)
(85) 翻訳文提出日 平成14年5月9日 (2002. 5. 9)
(86) 国際出願番号 PCT/CA2001/001300
(87) 国際公開番号 W02002/023651
(87) 国際公開日 平成14年3月21日 (2002. 3. 21)
(31) 優先権主張番号 2, 319, 285
(32) 優先日 平成12年9月13日 (2000. 9. 13)
(33) 優先権主張国 カナダ (CA)

(71) 出願人 502165609
アベスター
カナダ国ケベック州ジ4ベ・7ゼッド7,
ブッシュヴィル, リュ・ドゥ・クーロン,
1 5 6 0
(74) 代理人 100089705
弁理士 社本 一夫
(74) 代理人 100076691
弁理士 増井 忠武
(74) 代理人 100075270
弁理士 小林 泰
(74) 代理人 100080137
弁理士 千葉 昭男
(74) 代理人 100096013
弁理士 富田 博行

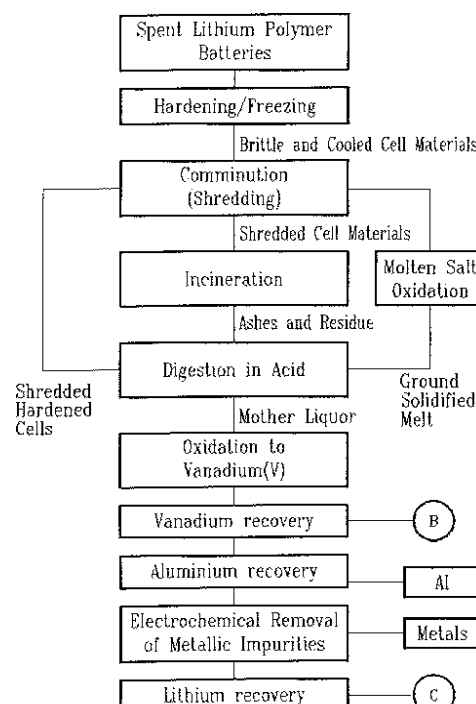
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 使用済みリチウム金属ポリマー二次電池及び関連材料のリサイクル方法

(57) 【要約】

本発明は、使用済みリチウム二次電池、特にリチウム金属ゲル及び固体ポリマー電解質二次電池を含む物質からリチウム及びバナジウム化合物を回収及び再利用 (リサイクル) するための熱精錬 (pyrometallurgical) 及び水精錬 (hydrometallurgical) プロセスに関する。本方法は、材料の準備と、室温以下の温度での冷却による硬化と、冷却され硬化された材料の粉碎と、母液をもたらす、焼却により得られた灰又は溶融塩酸化により得られた固化塩又は粉碎物質自体の酸による溶解と、母液からのバナジウム化合物の抽出と、それからの重金属及びアルミニウムの分離と、残存溶液からの炭酸リチウムの沈殿とを含む。

【選択図】 図1 A



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

使用済リチウム金属ゲル及び固体ポリマーゲル電解質二次電池と、及び／又はそれからのスクラップと、及び／又は該電池の製造に使用された製品とを含む材料からの、リチウム及びバナジウム化合物の回収とリサイクルの方法であって、該方法は、該材料の供給と、室温以下の温度での冷却による該材料の硬化と、冷却され硬化された該材料の粉碎と、酸性母液をもたらず該粉碎された材料の酸による処理と、該母液からのバナジウム化合物の抽出と、そこからの重金属及びアルミニウムの分離と、残存溶液からの炭酸リチウムの沈殿とを含む方法。

【請求項 2】

10

極低温液化ガスの流通下における該硬化材料の粉碎を含む請求項 1 の方法。

【請求項 3】

該材料が 0 K から 298 K の間の温度に冷却されることにより硬化される請求項 2 の方法。

【請求項 4】

該材料が 77 K から 273 K の間に冷却される請求項 3 の方法。

【請求項 5】

該材料が 85 K に冷却される請求項 4 の方法。

【請求項 6】

該粉碎された硬化冷却材料のバッチ焼却と、該母液をもたらず該粉碎された硬化冷却材料の処理を含む請求項 1 または 2 の方法。 20

【請求項 7】

該母液をもたらず該粉碎された硬化冷却材料の処理の前に、該材料の冷却と、それにより生じたガスの洗浄とを含む請求項 4 の方法。

【請求項 8】

該母液が、該粉碎された硬化冷却材料のバッチ焼却により得られた灰と固体残留物の酸への溶解により得られる請求項 6 の方法。

【請求項 9】

該酸が無機又は有機酸から成る群から選択される請求項 8 の方法。

【請求項 10】

30

該酸が、 HF 、 HCl 、 HBr 、 HI 、 HNO_3 、 H_3PO_4 、 H_2SO_4 、 HClO_4 、 HCOOH 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ およびこれらの混合物から成る群から選択される請求項 9 の方法。

【請求項 11】

該酸が硫酸 (H_2SO_4) である請求項 10 の方法。

【請求項 12】

該粉碎された材料が極低温粉碎によって得られる請求項 1 の方法。

【請求項 13】

粉碎された硬化冷却材料の酸への溶解と、該母液をもたらず不活性ガス及び水素混合物の分離とにより、該母液が得られる請求項 1 の方法。 40

【請求項 14】

該酸が、無機又は有機酸から成る群から選択される請求項 13 の方法。

【請求項 15】

該酸が、 HF 、 HCl 、 HBr 、 HI 、 HNO_3 、 H_3PO_4 、 H_2SO_4 、 HClO_4 、 HCOOH 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ およびこれらの混合物から成る群から選択される請求項 14 の方法。

【請求項 16】

該酸が硫酸 (H_2SO_4) である請求項 15 の方法。

【請求項 17】

該母液をもたらず該粉碎された硬化冷却材料の処理の前に、該材料の溶融塩浴でのバッチ 50

酸化を引き起こすのに有効な条件及び温度における該材料の加熱と、該酸化中に生成するガスの除去とを含む、請求項 1 の方法。

【請求項 18】

熔融アルカリ及びアルカリ土類無機塩の混合物を含む熔融塩浴中で、該粉碎された硬化冷却材料を酸化及び／または燃焼することにより該酸化が行われ、該粉碎された硬化冷却材料が該材料の破壊を引き起こすのに有効な温度にある、請求項 17 の方法。

【請求項 19】

該無機塩が、 $M_n X_m$ （ここで、 $M = Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba$ であり、 $X = F^-, Cl^-, Br^-, I^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, CO_3^{2-}, BO_3^{2-}, PO_4^{3-}$ ）から成る群から選択される、請求項 18 の方法

10

【請求項 20】

該温度が 500 K から 2000 K の間である請求項 17 の方法。

【請求項 21】

該温度が 700 K から 1500 K の間である請求項 18 の方法。

【請求項 22】

該温度が 1000 K である請求項 20 の方法。

【請求項 23】

該酸化の間に生成される該ガスが除去された、粉碎された硬化冷却材料の酸への溶解を含み、該母液が不溶性固体を含有している、請求項 17 の方法。

【請求項 24】

該酸が $HF, HCl, HBr, HI, HNO_3, H_3PO_4, H_2SO_4, HClO_4, HCOOH, CF_3SO_3H$ およびこれらの混合物から成る群から選択される請求項 23 の方法。

20

【請求項 25】

該酸が硫酸 (H_2SO_4) である請求項 24 の方法。

【請求項 26】

該母液が、すべてのバナジウム (III) 及び (IV) カチオンを五価のバナジウム (V) へ実質的に完全に酸化するため処理される請求項 8 の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

30

技術分野

本発明は、熱精錬 (pyrometallurgical) 及び水精錬 (hydrometallurgical) プロセスによる、使用済リチウム金属固体及びゲルポリマー二次電池からのリチウム及びバナジウム化合物の回収と再利用 (リサイクル) の方法に関する。より詳しくは、本発明は、リチウム金属固体及びゲルポリマー電解質電池、それからのスクラップ、及びそれらの製造に用いられた製品から、バナジウムとリチウムを五酸化バナジウム (V_2O_5) と炭酸リチウム (Li_2CO_3) の形で回収することに関する。

【0002】

背景となる技術

リチウム二次電池の製造に用いられる戦略物質の有用性にも関わらず、わずかな工業プロセスしか、とりわけ使用済リチウム電池—一次電池及び二次電池の両方とも—のリサイクルのための商業的な開発がなされていない。実際のところ、現在わずかに 3 つの主要な会社しか、使用済リチウム電池からの有用な副生成物の中和 (neutralization) 及び／または回収のための商業的なリサイクルプロセスを開発しておらず、その一つは常にパイロット規模での開発中である。今日、アメリカにおける先導的なリチウム電池リサイクル業者はカリフォルニア州アナハイムに拠点を置くトキシコ インク (Toxco, Inc.) である。トキシコはカナダのブリッテッシュコロンビア州トレイル (Trail) にある回収プラントにリチウム電池を所有している。トキシコは米国特許 5,345,033 号及び米国特許 5,888,463 号に記載された低温プロセスを操業しており、そのプロセスは使用済リチウム電池を 1 年で約 500 トンリサイクルする能力が

40

50

ある。これらの主要部分はアメリカ軍（例えば魚雷、ミサイル）でバックアップ用電源として用いられた高性能電池である。このように、選択的な分類（例えば、 Li / SO_2 , $\text{Li} / \text{SOCl}_2$, Li イオン、リチウム熱電池、リチウム保存電池）がなされることなく、多くの化学物質と一緒にリサイクルされている。本質的には、トキシコのプロセスは、窒素やアルゴンといった極低温の液体を用いて温度を下げることによる反応性の低減を含んでいる。凍結された電池は、水酸化ナトリウム及び炭酸ナトリウムで作られた大量の苛性液（aqueous caustic solution）下に浸される。この浴で、まだ凍結している電池ケースが破碎される。リチウムなどの活性な電池材料は、反応して水素と熱を放出する。これらの過酷な条件下で、水素は発火してすべての可燃性有機溶媒を燃焼させる。このプロセスの最後では、コバルトとリチウムの炭酸塩、そしてより少ない程度ではあるが、紙とプラスチック、カーボンブラック、金属スクラップも二次的な副生成物として回収される。炭酸リチウムは電気透析によって精製され、トキシコの子会社であるリチケム インターナショナル（LithChem International）によって販売される。しかし、トキシコのプロセスは、リチウム金属固体及びゲルポリマー電解質電池のリサイクルに特に適しているというわけではない。その理由は、このプロセスは溶解のためにアルカリ溶液に集中しており、バナジウムの化学に集中しているわけではないからである。

【0003】

2番目の会社は、ニューヨーク州クラレンス（Clarence）にある、以前のバッテリー ディストラクション テクノロジー（Battery Destruction Technology）であったBDT インク（BDT Inc.）である。BDTは危険廃棄物、特に使用済リチウム電池の破壊を専門としている。現在の処理能力は、使用済リチウム電池及びリチウム金属スクラップの両者について年間約350トンである。米国特許4,647,928号に記載されているこのプロセスは、水酸化ナトリウム水溶液中での振動タイプハンマーミル（swing type hammer mill）を用いた使用済電池の破壊を含む。その結果生じるスラッジ（泥さい、sludge）は粗い篩により篩い掛けすることにより浄化され、固体廃棄物は濾過により取り除かれて廃棄と埋め立てのために除去され、その一方、アルカリ炉液はpH調製され、ミルに戻される。不運にも、危険物質の中和のみを意図したこのプロセスでは、リチウム及びバナジウム化合物といった有用な副生成物を容易に分離し回収することができない。

【0004】

3つ目の会社はソニー エレクトロニクス インク（Sony Electronics Inc.）であり、住友金属鉱山との密接な共同研究のもと、ラップトップコンピュータ、ビデオレコーダ、デジタルカメラ、携帯電話といった電子機器に使われる、ソニー自身の使用済リチウムイオン電池からコバルト酸化物を回収するために特に充てられるプロセスを開発してきた。このプロセスは使用済電池の焼成を含み、電解質の燃焼から生ずる廃熱発電を用いている。このプロセスは、新たなリチウムイオン電池の製造に直接再使用する、十分に高品質のコバルト酸化物を回収することができ、金属スクラップは銅やステンレス鋼といった二次的な副生成物を含む。この技術は十分に確立されており、今日、日本では使用済リチウムイオン二次電池のリサイクルが行われており、現在の処理能力は年間120-150トンである。このプロセスの改良は、現在、アメリカのアラバマ州ドーサン（Dothan）に設置されたパイロットプラントで行われており、研究開発（R&D）の現行能力は年間150kgである。しかし、ソニー-住友プロセスは特にリチウムイオン電池からのコバルト酸化物のみの回収を意図しており、リチウム金属固体およびゲルポリマー技術に適用することは不可能である。最後に、リチウムイオン二次電池からの正極物質およびリチウム両者の回収のためのいくつかの最近のプロセスも開発されたが、工業的には実施されなかった。最後に、以下の4つの新規プロセス（キャノン（米国特許5,882,811号）、株式会社東芝（米国特許6,120,927号）、東京芝浦電気（米国特許6,261,712号）、メルク パテント GmbH（Merck Patent GmbH）（欧州特許1056146号）によって設計）はすべてリチウムイ

オン電池の再生とリサイクルに関する。結論としては、上記プロセスは何れも、リチウムとバナジウム両方の回収のためのリチウム金属ゲル及び固体ポリマー電解質電池の処理に、特に充てられているわけではない。

【0005】

リチウム金属ポリマー電池 (Lithium metal polymer battery) は、以下共通の頭字語として LMPB とするが、ハイブリッド車 (hybrid electric vehicles; HEV)、完全な電気自動車 (electric vehicle; EV) といった自動車用途、及び電力ユーティリティ、遠距離通信などといった静置型市場に対して、出願人が特に開発した有望な充放電可能な電源である。この二次電池の基本的な電気化学システムは、極薄のリチウム金属箔からなる負極、リチウム塩を含有する固体共重合体、リチウムが挿入されるリチウムバナジウム酸化物化合物を含む正極、炭素で被覆されたアルミニウムの集電体で作られている。この薄い設計により、電気化学セル (EC) は高い重量密度 (270 Wh/kg) と体積密度 (415 Wh/kg) の両方を示す。代表的な電気化学セルの質量分率で表した最終的な化学分析を以下の表 1 に示す。

10

【0006】

【表 1】

表 1 EC の最終化学組成

元素	質量分率
炭素	28.383 wt%
酸素	25.562 wt%
バナジウム	16.612 wt%
アルミニウム	11.049 wt%
リチウム	10.222 wt%
水素	3.879 wt%
フッ素	2.540 wt%
硫黄	1.438 wt%
窒素	0.315 wt%

20

30

【0007】

しかし、戦略的な電池物質の含有量の観点からすると、高いエネルギー密度、高められた化学的反応性を有する使用済リチウム金属ポリマー電池は、大型リチウムポリマー電池の商業化において経済面、安全面、そして環境面での大きな問題に繋がる危険廃棄物にあたる。従って、化学的反応性、毒性、耐食性のため、これらの危険物質、特にリチウム金属とリチウムバナジウム酸化物を無毒化して失活させ、そしてプラントの衛生と安全性を最大限保証するため、大規模な商業プラントがこれら使用済電池のリサイクルのために準備していなければならない。このプラントはまた、生産コストを下げ天然資源を深刻な枯渇から保護するために、有用な副生成物を効果的にそして経済的に精製することを目的として、すべての戦略的電池物質をリサイクルしなければならない。最後に、このようなプラントは、世界中で州、政府機関により進められている排出物ゼロ (ゼロエミッション; zero emission) プログラムに調和するため、危険物質の環境へのいかなる放出も避けるべきである。

40

【0008】

発明の開示

本発明により、使用済リチウム金属固体ポリマー二次電池と、及び／またはそれらのスクラップと、及び／または該電池の製造で使われる製品を含む物質から、リチウムとバナジウム化合物を回収しリサイクルする方法を提供する。その方法は、硬化され冷却された該

50

材料の不活性雰囲気下での粉碎、溶解したバナジウム塩と重金属を含有する母液をもたらす粉碎された硬化冷却材料の処理、母液からの五酸化バナジウム (V_2O_5) の抽出、重金属、アルミニウム、その他の金属不純物の分離、残存液からの炭酸リチウムの沈殿を含む。

【0009】

好ましくは、この材料は、液体アルゴン、液体ヘリウム、液体窒素といった液化極低温ガスの流通下において粉碎される。

好ましい実施態様により、約 77 K から約 273 K の間といった約 273 K 以下の温度、例えば 85 K で冷却することによる該材料の硬化によって、硬化され冷却された材料が得られる。

10

【0010】

別の好ましい実施態様によると、本方法は粉碎された硬化冷却材料のバッチ焼成、母液をもたらす粉碎された硬化冷却物質の処理を含む。好ましくは、粉碎された硬化冷却材料は冷却され、それにより生成したガスは、母液をもたらす冷却材料の処理前に洗浄される。

【0011】

好ましくは、粉碎された硬化冷却材料のバッチでの焼成により得られた灰と固体残留物を、 HF 、 HCl 、 HBr 、 HI 、 HNO_3 、 H_3PO_4 、 H_2SO_4 、 $HClO_4$ 、 $HCOOH$ 、 CF_3SO_3H およびこれらの混合物といった酸に溶解させることにより、液体がえられる。好ましい酸は H_2SO_4 である。

【0012】

他の好ましい実施態様によると、粉碎された硬化冷却材料を前処理なしで、 HF 、 HCl 、 HBr 、 HI 、 HNO_3 、 H_3PO_4 、 H_2SO_4 、 $HClO_4$ 、 $HCOOH$ 、 CF_3SO_3H およびこれらの混合物といった酸に、好ましくは H_2SO_4 に、直接溶解させ、不活性ガスと水素の混合物を分離することにより、母液が得られる。

20

【0013】

別の実施態様によると、本方法は、母液をもたらす冷却材料の処理の前に、粉碎材料の酸化を引き起こすのに有効な温度での粉碎された硬化冷却材料の加熱と、酸化の間に生成したガスの除去とを含む。酸化は、溶融アルカリ及びアルカリ土類金属の無機塩 M_nX_m ($M = Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba$ であり、 $X = F^-, Cl^-, Br^-, I^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, CO_3^{2-}, BO_3^{2-}, PO_4^{3-}$) の混合物を含む溶融塩浴で、該材料の破壊を引き起こすのに有効な温度で、例えば 500 K と 2000 K の間の温度において酸化及び／または燃焼し、化学反応中に生成したガスを除去することによって行ってもよく、その後母液をもたらすため冷却材料の処理がなされる。

30

【0014】

さらに別の実施態様によると、母液は、酸化反応中に生成したガスが除去された粉碎固化塩を、 HF 、 HCl 、 HBr 、 HI 、 HNO_3 、 H_3PO_4 、 H_2SO_4 、 $HClO_4$ 、 $HCOOH$ 、 CF_3SO_3H およびこれらの混合物といった酸、好ましくは H_2SO_4 に溶解させることによって得られ、母液は不溶性の固体を含む。

【0015】

本発明を実施する態様

本発明は、好ましい実施態様を説明する添付図面により説明されるが、添付図面に限定されるものではない。

40

【0016】

以下の説明は、様々な好ましい実施態様のステップを概略的にまとめた添付図面と関連づけて読まれるべきである。

一般的にいうと、本発明は使用済リチウム二次電池、特にリチウム金属ゲル及び固体ポリマー電解質電池からのリチウムとバナジウム化合物の回収とリサイクルの方法に関し、リチウム金属ゲル及び固体ポリマー電解質電池は、少なくとも一つの負極活物質と、セパレータと、電解質と、一つの正極活物質と、集電体と、電池ケーシング (casing) を

50

含む。ケーシングの機械的な分解と、冷却され硬化された材料を準備した後、本方法は、焼却により得られた灰、または溶融塩抽出により得られた固化塩、または粉碎材料自身を母液を得るために酸に溶解させることを含む。このプロセスは、金属ケーシングと電気機器をスクラップとして取り除くために電池を機械的に分解することと、取り外された電気化学セル（EC）を周囲温度以下に下げることにより柔らかい電池物質を硬化させることと、その後の処理の前に冷却状態に置く間にECを小さな破片に粉碎することを含む。このプロセスはまた、粉碎された電池材料をそのまま、または焼却によって得られたその灰、または溶融塩酸化（molten salts oxidation、MSO）の後に得られる固体塩の処理というさらなるステップを含む。粉碎された電池材料、焼成後得られた灰、又は溶融塩酸化により生じた固化塩は酸に溶解され、その間に反応性が高く危険な使用済みリチウム電池は、まず第一に、より低い化学的な反応性を示す不活性物質へ変えられる。その後、本プロセスは反応槽からの固体、液体、気体状排出物の回収と、固体及び液体排出物の適切な溶媒による溶解と、気体排出物のアルカリ溶液による吸収と、結果として生じた洗浄流の混合と、混合流からの生成した沈殿物の分離と、残った溶液の中和を含む。最後に、最終ステップは、効果的かつ安全に、比較的経済的な方法で、バナジウムおよびリチウム化合物といった有用な副生成物を電気化学セルの製造に再使用するため回収することにある。

【0017】

最初のステップは、使用済みEC中に含まれる、リチウム金属やポリマーといった柔らかい材料を好ましくは273K以下に冷却することによって硬化させることにある。凍結ステップは、金属リチウムやゲルまたは固体ポリマーといった電気化学セルに含まれる柔らかい材料をより脆くするため、及び粉碎を容易にするため、そしてまた、速度定数のアレニウス則に基づき取扱中の危険電池部材の化学的な反応性を低下させるため、必ず要求される。

【0018】

活性な電池材料がポリマーフィルムに包まれているという事実により、活物質を放出し活性な表面積を増加させるため、硬化され凍結されたECには、粉碎プロセスが必要である。それに加え、電池材料の大半が持つ塑性により、サイズを小さくする多くのプロセスの中で極低温での裁断（shredding）が好ましい手法である。例えば、回転切削ミル（ロタリーカッティングミル；rotary cutting mill）と極低温液体の組み合わせは、柔らかい電池材料を硬化させ、脆性を示し粉碎が容易となり、回転切削ミル周囲の不活性雰囲気を維持することにより安全な操作条件を確実にする。極低温裁断は、通常、工具鋼または固い固化されたカーバイドで作られた鋭利なナイフを有する切削ミルを用いて行われ、好ましくは液体アルゴンの連続流通下で操作される。生成した裁断片は通常1ミリメートル以下である。大きすぎる裁断片はアルゴン下篩にかけられ、切削ミルへリサイクルされる。篩を透過した裁断片と液体アルゴンを含む生成スラリーは、連続的に焼却容器へ注入される。完全に満たされると、反応槽は閉じられ、裁断物のバッチ焼却のための圧縮空気の供給と結合される。そして、アルゴンは、当業者によく知られた様に蒸発により回収され、その一方反応槽の底部に、冷たい裁断された使用済みECを残す。

【0019】

バッチ焼却は、好ましくは、大量の耐熱性合金（例えばハステロイTM-X、インコネルTM-617）で作られる。反応槽の反応は使用済み物質の加熱により開始される。130℃に達した後、通常発熱で早い反応が数秒間おこり、ピーク温度は約1500Kに達する。その後、燃焼または焼却が導かれ、通常約1000K以上の温度で8時間以上起こる。圧力は基本単位系で約900から1500kPaである。焼却のため、高熱空気、純酸素又は酸素富化ガスが反応槽を通過し、残さ中の実質的にすべての炭素含有物質が焼却されて主として純粋な金属または金属酸化物を残すまで、流通ガス中の最低限の酸素量とともに、燃焼は十分に高い温度（1000K）で保たれる。使用済み電気化学セルの高められた総熱量（elevated gross）または高品位発熱量（high heat in

g value、HHV))は、その種類に依存して16から23MJ/kg(標準ASTM D240によって決定)の範囲にあるが、廃熱利用により熱の回収に有効に用いることができる。燃焼の間、過剰の空気又は酸素とともに反応容器を出る生成オフガス(off-gas)は熱交換器により冷却され、 Li_2O 、 Al_2O_3 及び V_2O_5 といった浮遊微粒子をいずれも完全に除去するために、バグハウス(baghouse)、高効率微粒子フィルター、または静電分離器といった粉塵収集器を通過させられる。そして、粉塵のないガスは、 CO_2 、HF、 SO_2 といったすべての危険気体状排出物を吸収するため、使用済消石灰溶液(つまり、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$)を含有する湿式洗浄装置(スクラバー;scrubber)に導かれる。これらのガスは反応し、3つの天然に産出される鉱物(つまり、カルサイト、蛍石、石膏)(F.カルダレッリ、—マテリアルハンドブック 10
コンサイスデスクトップリファレンス—シュプリングーフェアラグ、ロンドン、ニューヨーク(2001)参照;Cardarelli, F. —Material Handbook. A Concise Desktop Reference. —Springer Verlag, London, New York (2001))と化学的に同等な炭酸カルシウム(CaCO_3)、フッ化カルシウム(CaF_2)、硫酸カルシウム二水和物($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)でできた無害な沈殿物のスラッジを形成する。これらの固体無機化合物は、静置と乾燥により容易に除去されることが可能であり、工業的な鉱物の用途での副生成物として使用されるか、または、安全な廃棄物であり埋め立てゴミとしての用意ができています。最後に、放出ガスは可能性のある残存 NO_x を除去する 20
ため、高効率の触媒変換機(触媒コンバータ;catalytic converter)を通過する。触媒変換機を出た放出ガスは非常に清浄である。

【0020】

焼却段階が終了した後、灰と残っている固体残留物の両者は焼却炉の底部から排出され、収集された粉塵と微粒子とともに攪拌溶解タンクに持ち込まれる。溶解は、ガラスで内表面を覆ったスチール容器または何れかの他の耐腐食性物質(例えばアロイ—20(Alloy—20)、アロイ—20 Cb(Alloy 20 Cb)、ハステロイTM C—276、ジルコニウムと合金、ニオブまたはタンタルで被覆したスチール)で作られた容器で行われる。溶解反応は、熱い無機または有機酸(例えば、HF, HCl, HBr, HI, HNO_3 , H_3PO_4 , H_2SO_4 , HClO_4 , HCOOH , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ およびこれらの混合物といった酸)を加えることによって開始されるが、30wt%の硫酸(H_2SO_4)が好ましい。無次元の操作酸比(オペレーティングアシッドレシオ;operating acid ratio)(いわゆる、‘酸比(acid ratio)’)、つまり、灰及び固体残留物量に対する硫酸量の比は、(i)電池活物質すべてを中和するために必要とされる化学量論の量と少なくとも同じ、好ましくはそれ以上の量を加えるため、(ii)発生した熱すべてを吸収するために必要な酸の量を使用して、どんな熱暴走をも防ぎ、浴をプロセスで許容される最大温度以下に保つため、選択される。硫酸リチウムが生成する発熱反応は、一時的に110—120℃に上昇する。それにも関わらず、2時間の間、適切な操作内部温度を保持するため、サーモウエル(thermowell)、加熱コイル(heating coil)、ジャケット壁(jacketed wall)、または外部循環液体加熱(external circulating fluid heating)といった内部加熱装置が、管式または平板熱交換器とともに備えられている。含まれている可溶性の副生成物、例えばAl、 Al_2O_3 、 Li_2O 及び V_2O_5 の完全な溶解、及び副反応(つまり、ガス発生と熱生成)の完了の後、不溶性物質のスラッジも含有する溶液が、容積移送式ポンプによりくみ出され、室温に冷却される。そして、残存する不溶性固体は、液体サイクロンまたは遠心分離、最終的にフィルタープレス装置を用いた濾過により除去される。洗浄、乾燥後の濾過ケーキは埋め立てられる。 40

【0021】

有用なバナジウム及びリチウムをすべて含有する母液及び洗浄溶液は、必要であれば濃硫酸によりpH1以下になるよう調整される。その後、すべてのバナジウム(IV)及び(III)カチオンを五価のバナジウムに完全に酸化し、硫酸バナジル(V)(VO_2)₂ 50

SO₄ でできた低 pH では黄色の溶液を生じさせるため、塩素、酸素、オゾン、二酸化硫黄、カロ酸 (Caro's acid、H₂SO₅ と H₂S₂O₈)、アルカリ金属の塩素酸塩 MClO₃、または過マンガン酸塩 MMnO₄ (M=Li、Na、K)、または過酸化水素といった酸化剤少量が加熱された溶液 (約 80℃) に注意深く加えられ、または、電気化学的な酸化も行われる。リチウムカチオンを含む酸化性塩または過酸化水素が、付加的な他の元素や不純物を溶液に持ち込まないという理由より、好ましい試薬である。実際のところ、これらの他のカチオンやアニオンは、十分に純粋な化合物の最終的な回収を経済的に実行不可能にする可能性がある。そして 200 mol/m⁻³ 以上のバナジウム (V) モル濃度を得るため、液は濃縮される。完了後、母液は 293 K に冷却され、水酸化リチウム (LiOH) の冷たい溶液、または NH₄OH 28 wt % のアンモニア水が、五酸化バナジウムの水和した赤茶色の沈殿 (V₂O₅ · 250H₂O) の凝集が起きる pH=2 に達するまで加えられる。このゲル状沈殿は静置と濾過により分離され、慎重に洗浄、脱水、200℃での乾燥がなされる。V₂O₅ を回収するため、焼成物は V₂O₅ の融点以上で加熱されなければならない。次に、純粋な V₂O₅ である冷却された黒い溶融物は、ボールミルで破碎及び粉碎され、200 タイラー (Tyler) メッシュの篩いを通過する微粉を生成する。大きすぎる粒子はミルヘリサイクルされる。

【0022】

前の濾液は洗浄溶液と混合され、濃 H₂SO₄ を加えることにより pH=2 に調整される。はんだ、ワイヤー由来の微量重金属 (例えば、Cu²⁺、Pb²⁺、Sn²⁺) は、200 Am⁻² の定陽極電流電解条件で、酸性媒体 (つまり、DSATM-O₂) 中の酸素発生において有効でサイズが安定な陰極 (例えば、Ti/IrO₂、しかし好ましくは Nb/IrO₂ 又は Ta/IrO₂ (F. カルダレッリ、—マテリアルハンドブック コンサイスデスクトップリファレンス—シュプリングーフェアラグ、ロンドン、ニューヨーク (2001) 328-331 頁参照; Cardarelli, F. —Material Handbook. A Concise Desktop Reference. —Springer Verlag, London, New York (2001)) を用い、スチール、ニッケル、銅、またはジルコニウム陽極上へなされる通常の陽極電析によって除去される。他の方法は、溶媒抽出又はイオン交換法を用いた分離も含むことができる。

【0023】

重金属の除去後に得られた精製溶液は、洗浄溶液と混合され、蒸発により濃縮される。そして、母液を 20℃に冷却した後、水酸化リチウム (LiOH) の冷たい溶液、または NH₄OH 28 wt % のアンモニア水が、ゲル状の水酸化アルミニウム (Al(OH)₃) の凝集が起きる pH 約 5 に達するまで加えられる。その後沈殿物は静置と濾過により分離される。注意深く洗浄、脱水、乾燥された沈殿物は焼成され、使用または廃棄の用意ができる。

【0024】

アルミニウムを抽出した後に得られた精製硫酸リチウム溶液は、洗浄溶液と混合され、蒸発によって Li₂SO₄ 650 kg · m⁻³ まで濃縮され、水酸化リチウム (Li(OH)) を加えることにより pH が約 8 に調整され、100℃に温められる。そして二酸化炭素 (CO₂) を通気させ、または炭酸アンモニウム (NH₄)₂CO₃ を加え、濾過によって分離する炭酸リチウム (Li₂CO₃) を沈殿させる。沈殿物は、洗浄、乾燥される。硫酸アンモニウムを含有する残った液は、廃棄のため保存される。

【0025】

別の実施態様として、回転切削ミルにより得られたスラリーを焼却容器に注入する代わりに、ガラスで内表面を覆ったスチールまたは何れかの他の耐腐食性物質 (例えばアロイ 20 (Alloy-20)、アロイ 20 Cb (Alloy 20 Cb)、ハステロイTM C-276、ジルコニウムと合金、ニオブまたはタンタルで被覆したスチール) で作られた溶解反応容器に、連続的に注入される。そして、反応槽は密閉され、アルゴンは蒸発によって回収され、その一方、反応槽の底に冷却された裁断 EC を分離する。

【0026】

溶解反応は、熱い有機又は無機酸（例えばHF、HCl、HBr、HI、HNO₃、H₃PO₄、H₂SO₄、HClO₄、HCOOH、CF₃SO₃Hおよびこれらの混合物）を加えることによって開始されるが、80℃の30wt% H₂SO₄が好ましい。無次元の操作酸比（いわゆる‘酸比’）、つまり、使用済EC量に対する硫酸量の比は、（i）電池活物質すべてを中和するために必要とされる化学量論の量と少なくとも同じ、好ましくはそれ以上の量を加えるため、（ii）発生した熱すべてを吸収するために必要な酸の量を使用して、どんな熱暴走をも防ぎ、浴をプロセスで許容される最大温度以下に保つため、選択される。硫酸リチウムが生成される発熱反応は一時的に温度を110–120℃に上昇させる。それにも関わらず、1時間の間、適切な操作内部温度を保持するため、サーモウエル、加熱コイル、ジャケット壁、または外部循環液体加熱といった内部加熱装置が備えられ、管式または平板熱交換器が必要とされる。含まれている可溶性の副生成物、例えばAl、Al₂O₃、Li₂O及びV₂O₅の完全な溶解、及び副反応（つまり、ガス発生と熱生成）の完了の後、不溶性物質のスラッジも含有する溶液は、ダイアフラム、モイノTM（MoynoTM）またはデラスコ（Delasco）ポンプといった容積移送式ポンプによりくみ出され、室温に冷却される。そして、残存する不溶性固体は液体サイクロンまたは遠心分離、最終的にフィルタープレス装置を用いた濾過により除去される。洗浄、乾燥後の濾過ケーキは埋め立てられる。

10

【0027】

バナジウムの抽出、重金属の除去、アルミニウムとリチウムの抽出は、最初の実施態様と同様に行われる。

20

3番目の実施態様では、裁断材料のバッチ焼却の代わりに、裁断材料は溶融塩浴中で行われるバッチでの酸化をうける。

【0028】

バッチの溶融塩酸化（MSO）は、耐腐食性、耐熱性の合金（例えば、ハステロイTM—X、インコネルTM—617、ニッケル又は銅被覆鋼、チタン及び合金、ジルコニウム及び合金）で作られた反応容器中で行われる。反応は、溶融アルカリ及びアルカリ土類金属無機塩M_nX_m（M=Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Baであり、X=F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, SO₄⁻, NO₃⁻, CO₃²⁻, BO₃²⁻, PO₄³⁻）の混合物を含む溶融塩浴に、500から2000Kの温度で、好ましくは1000Kで、使用済裁断物を加えることにより開始される。通常、発熱で早い反応が数秒起こり、ピーク温度は約1500Kに達する。その後、温度は8時間の間、1000Kで一定に保たれる。使用済ECの高められた総熱量（elevated gross）または高品位発熱量（high heating value、HHV）は、その種類に依存して16から23MJ/kgの範囲にあるが、廃熱利用により熱の回収に有効に用いることができる。酸化反応の間、HF、CO₂、SO₂といった発生した酸性ガスは、廃棄物から捕集され、フッ化物、炭酸塩、硫酸塩として溶融物内に捕捉される。反応容器から出る他のオフガス、例えばCO、NO_xは、熱交換器により冷却され、浮遊微粒子をいづれも完全に除去するために、バグハウス（baghouse）、高効率微粒子フィルター、または静電分離器といった粉塵収集器を通過させられる。そして、粉塵の除かれたオフガスは湿式洗浄装置に導かれる。最終的に、オフガスは触媒交換機を通過する。触媒交換機を出たオフガスは非常に清浄である。

30

40

【0029】

それぞれの溶融塩酸化ステップが完了した後、浴は冷却され固化される。固体塩はジャックハンマー（jack hammer）により反応槽内部で破碎され、生じた塊は、ジャイレトリークラッシャー（gyratory crusher）によりさらに粉碎され、続いてボールミルにより粉碎される。粉体状になった塩物質は、回収された粉塵、微粒子とともに、攪拌溶解タンクに導入される。溶解は、ガラスで内表面を覆ったスチール容器または何れかの他の耐腐食性物質（例えばアロイ—20（Alloy—20）、アロイ20Cb（Alloy 20 Cb）、ハステロイTM C—276、ジルコニウムと合

50

金、ニオブまたはタンタルで被覆したスチール)で作られた容器で行われる。溶解反応は、熱い無機または有機酸(例えば、 HF , HCl , HBr , HI , HNO_3 , H_3PO_4 , H_2SO_4 , HClO_4 , HCOOH , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ およびこれらの混合物といった酸)を加えることによって開始されるが、 80°C の30wt%硫酸(H_2SO_4)が好ましい。1時間の間、適切な操作内部温度を保持するため、サーモウエル、加熱コイル、ジャケット壁、または外部循環液体加熱といった内部加熱装置が、管式または平板熱交換器とともに備えられている。含まれている可溶性の副生成物、例えば Al 、 Al_2O_3 、 Li_2O 及び V_2O_5 の完全な溶解、及び副反応(つまり、ガス発生と熱生成)の完了の後、不溶性物質のスラッジも含有する溶液は、ダイアフラム、モイノ^{T M}($\text{Moyno}^{\text{T M}}$)またはデラスコ(Delasco)ポンプといった容積移送式ポンプによりくみ出され、室温に冷却される。そして、残存する不溶性固体は液体サイクロンまたは遠心分離、最終的にフィルタープレス装置を用いた濾過により除去される。洗浄、乾燥後の濾過ケーキは埋め立てられる。

10

【0030】

バナジウムの抽出、重金属の除去とアルミニウム、リチウムの抽出は、最初の実施態様と同様に行われる。

実施例

本発明は、以下の非限定的な例によって説明される。

【0031】

実施例1 (ECの焼却と灰の溶解)

20

最初のステップは、表1に示した化学組成を有する使用済電気化学セル(ECS)1kgをより脆くし、粉碎を容易にすることであった。電気化学セルは様々な充電状態(state of charge)を示した。使用済ECを85Kに保たれた液体アルゴンに直接浸すことにより、硬化が起きた。 r_{AE} で表される無次元の比率は、ECの単位量に対して必要な液体アルゴンの量であり、以下の式により計算された：

【0032】

【式1】

$$r_{AE} = \frac{m_{Ar}}{m_{EC}} = \frac{Cp_{EC} \cdot (T_{EC} - T_F)}{Cp_{Ar} \cdot (T_F - T_{Ar})}$$

30

【0033】

ここで、 m_{Ar} と m_{EC} はそれぞれ液体アルゴンと使用済ECのkgで表した質量であり、 Cp_{Ar} と Cp_{EC} はそれぞれ液体アルゴンと使用済EC各々の $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ で表した比熱であり、 T_{Ar} 、 T_{EC} 、 T_F は、それぞれ、液体アルゴン、使用済ECをケルビンで表した温度、及び浸漬後の許容される最終温度である。85Kの液体アルゴンを用い、以下の実験パラメータ；(i)冷凍倉庫に保存された使用済ECの平均温度 T_E 約260K、(ii)液体アルゴンの比熱 Cp_{Ar} 1058 $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (R. H. ペリー、D. W. グリーン、ペリーの化学工学ハンドブック第7版、マグローヒル、ニューヨーク(1997)2-217頁；—Perry's Chemical Engineering Handbook 7th ed. —McGraw-Hill, New York(1997) page 2-217)、使用済ECの比熱 Cp_{EC} 1619 $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ；(iii)アルゴンの沸点(87.65K)より僅かに下である87Kに保たれる固液混合物の最終的に許容される温度；に基づき、実際の選択される比は約134である。つまり、EC1kgに対し、液体アルゴン134kg(約95 dm^3)が使用された。それに加え、使用済ECの密度(1369 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)が85Kの液体アルゴンの密度(1407 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)より低いことから、液体—気体界面での危険な浮揚を避けるため、軽い使用済ECは、金属網のバスケット、もしくは切れ目を入れて拡げた(expanded)又は穴をあけた金属箱のどちらかにいれて液体アルゴン中に加えられた。低温での延性から脆性への転移の問題から、アルミニウム合金60

40

50

61-T6及びAISI316Lグレードのオーステナイト鋼といった面心立方（fcc）の金属及び合金が好ましく、部材や容器の設計に選択された。デュワーフラスコ（Dewar flask）中の滞在時間は約30分であった。そして、より脆性でより硬化された物質はタングステンカーバイドで作られたナイフブレードを有するシュレッダー（プルヴェリセッテ 25、フリッシュ GmbH；Pulverisette 25, Frisch GmbH）へ導かれた。粉碎操作の間、85 Kの液体アルゴン連続的な流は裁断チャンバー内部を重力で循環し、電池材料の十分な硬度を維持し、薄片に裂けたシートの周囲の不活性媒体を蒸発により供給した。薄片を形成する裁断された電池材料の最終的な比表面積は、初期の値が $0.3 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ であったのと比較して $1.5 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ であると測定され、反応速度論的な利益が期待された。作成された切削片は約1ミリメートルより小さかった。大きすぎる切削片は、液体アルゴン流通下操作される口径12タイラーメッシュのステンレス鋼316Lの湿式振動篩いによって除去され、切削ミル操作に向けられた。粉碎中の質量収率は約98 wt %であった。残っている冷却スラリー（つまり、篩下の薄片状の切削片と液体アルゴン）は直接穴のあいた柄杓で回収され、管状焼却炉に注がれた。管状炉容器はともに2.54 cmの厚みの壁と底を有し、全長0.9144 mで、外径が30.48 cmで、実際の容積が約 45 dm^3 であった。焼却炉はアニールされた（焼きなまされた；annealed）インコネルTM-617で作られた。焼却炉は、適切な排気なしでの1 kg ECの突然の分解反応に関連した熱暴走という最悪の場合における最大圧力に耐える目的で、ASME ボイラー及び圧力容器コード（ASME Boiler and Pressure Vessels code）に従って安全に設計された。完全に充填した後、反応器とそのカバーフランジは、アニールされ金メッキされた純銅のリングを用いてきつく一緒に締め付けられ、1.5 barの絶対圧力（absolute pressure）で空気圧縮機（エアコンプレッサー）に接続された。そして、液体と気体アルゴンは置換により徐々に除去され、その一方、反応槽内部に冷却した裁断使用済ECを分離した。焼却炉内の反応は、焼却レトリートをカンサルTM（KanthaltTM）A1加熱電熱線を用いたフィブローサルTM（FibrotTM）モジュールを備えた電気炉に入れて加熱することにより開始された。すべての炭素含有物質（例えば、カーボンブラック、コポリマー）を完全に燃焼するのを容易にするため、圧縮乾燥空気の $20 \text{ (STP) dm}^3 / \text{min}$ の流通は、反応が完了するまで維持された。2つのBタイプの熱電対が、反応器の内表面、外表面の両方の温度を記録した。130 °Cに達した後、通常、発熱で早い反応が数秒間おき、ピーク温度は約1500 Kに達した。その後、8時間、外部加熱は約1000 Kの温度で一定になるよう保たれた。燃焼の間、反応容器を出た生成オフガスは、グレードAISI 316L（エクサジー

イंक；Exergy Inc.）のステンレス鋼で作られた、小型のシェル（shell）式および管式熱交換器により回収、冷却され、浮遊微粒子（つまり、 Li_2O 、 Al_2O_3 、 V_2O_5 ）をいずれも完全に除去するために、高効率微粒子フィルターを通過させた。そして粉塵のないガスは、すべての危険気体排出物（つまり、 CO_2 、 HF 、 SO_2 ）を吸収するために、使用済消石灰（ Ca(OH)_2 ）溶液を含む湿式洗浄装置に導かれた。これらのガスは反応して、炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）、フッ化カルシウム（ CaF_2 ）、硫酸カルシウム（ CaSO_4 ）からなる無害な沈殿のスラッジを生成した。固体化合物は、静置と乾燥により除去された。最後に、発生ガスは小さい触媒交換機を通過した。焼却ステップが完了した後、表2に示す最終的な化学組成である711 gの灰と固体残留物両者が焼却炉より排出され、回収された粉塵と微粒子とともに攪拌溶解反応槽に加えられた。

【0034】

【表2】

表2 焼却された電池からの灰の化学分析

化学的要素	質量分率
五酸化バナジウム (V_2O_5)	40.88 wt%
酸化アルミニウム (Al_2O_3)	30.33 wt%
酸化リチウム (Li_2O)	28.79 wt%

【0035】

溶解反応槽は、容積 37.85 dm^3 で、小さなジャケット付きでガラスにより内表面を覆ったスチール製容器（タイコン^{T M}（Tycon^{T M}）のLBOシリーズ）と大きな底部の排出部から成った。溶解反応は、周囲温度で希硫酸を加えることによって開始され、その後、 80°C に加熱された。操作酸比（オペレーティングアシッドレシオ）と呼ばれる無次元の物理量は、 R_O と表されるが、つまり、熱暴走の問題なしに用いることができ、しかしすべての電池活物質を中和するのに十分な、灰と固体残留物の両者の量に対する酸の量であり、下記の通り、中和酸比と安全酸比の両方より大きい値をとるように決められる。

【0036】

$R_O = \max(R_N, R_S)$
中和酸比（ニュートライゼーション アシッド レシオ；neutralization acid ratio）とよばれる無次元の量は、 R_N と表されるが、つまり、灰と固体残留物両者の量に対する、すべての電池活物質を量論的に中和するために必要とされる酸の量であり、以下の理論式を用いて計算した。

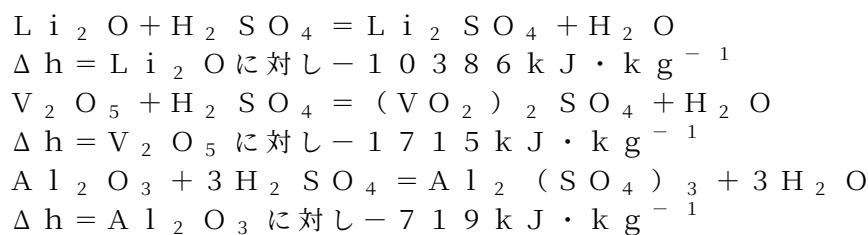
【0037】

【式2】

$$R_N = \frac{m_{acid}}{m_{ashes}} = \frac{MM_{H_2SO_4}}{\chi_{acid}} \cdot \left[\frac{\chi_{Li_2O}}{MM_{Li_2O}} + \frac{\chi_{V_2O_5}}{MM_{V_2O_5}} + \frac{3\chi_{Al_2O_3}}{MM_{Al_2O_3}} \right]$$

【0038】

ここで、 χ_{Li_2O} 、 $\chi_{V_2O_5}$ 、 $\chi_{Al_2O_3}$ は、灰と固体残留物中にある酸化リチウム、五酸化バナジウム、酸化アルミニウムの無次元の質量分率である； $MM_{H_2SO_4}$ 、 MM_{Li_2O} 、 $MM_{V_2O_5}$ 、 $MM_{Al_2O_3}$ は $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ で表される硫酸、酸化リチウム、五酸化バナジウム、酸化アルミニウムの分子量であり、 χ_{acid} は重量分率であられる硫酸濃度である。この中和酸比は、以下の3つの化学反応スキームに基づいている：



しかし、特に熱暴走を防ぐという安全面での理由から、別の無次元物理量が導入され、計算されなければならない、それは安全酸比（セイフティー アシッド レシオ；safety acid ratio）であり、 R_S で表される。これは、硫酸バナジル、硫酸アルミニウム、硫酸リチウムが形成される発熱反応により生成する熱全てを、最大許容温度に達することなく吸収可能である酸の量の、灰及び固体残留物量に対する比である。安全酸比は以下の式を用いて計算することができる。

【0039】

【式 3】

$$R_S = \frac{m_{acid}}{m_{ashes}} = \frac{[\Delta h_{reaction} - C_{pashes} \cdot (T_{max} - T_{ashes})]}{C_{pacid} \cdot (T_{max} - T_{acid})}$$

$$\text{ここで、} C_{pacid} = \chi_{water} \cdot C_{pwater} + \chi_{H_2SO_4} \cdot C_{pH_2SO_4}$$

【0040】

ここで、 m_{acid} と m_{ashes} は酸と灰を kg で表した量であり、 $\Delta h_{reaction}$ は $J \cdot kg^{-1}$ で表した溶解反応のエンタルピーであり、 $C_{pH_2SO_4}$ 、 C_{pacid} 、 C_{pwater} 、 C_{pashes} は $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ で表される濃硫酸、硫酸、水、灰各々の比熱であり、 T_{acid} 、 T_{ashes} 、 T_{max} は、酸、灰のケルビンで表した温度と、プロセスで許容される最高温度である。例えば、中和および安全酸比の値をいくつかの硫酸濃度に対し、表 2 の化学組成に基づいて、表 3 に示す。

【0041】

【表 3】

表 3 いくつかの酸濃度における、灰の中和、安全、操作酸比

	濃硫酸 (98wt% H ₂ SO ₄)	電池グレード硫酸 (30wt% H ₂ SO ₄)	希硫酸 (20wt% H ₂ SO ₄)
中和酸比 (RN)	2.09	6.82	10.23
安全酸比 (RS)	19.71	8.65	7.99
操作酸比 (RO)	20.00	10.00	15.00

【0042】

従って、安全と経済的な点より、30wt%の硫酸 H_2SO_4 が約10という操作酸比とともに選択され、我々の場合には7.11kgの酸（約6dm³）にあたる。発熱反応の溶解が完了した後、操作温度はジャケットを加熱することにより2時間の間80℃に保たれた。攪拌はPTFE被覆の回転翼（IKA）によって行われた。固体（つまり、 Al_2O_3 、 Li_2O 及び V_2O_5 ）の完全な溶解、及び副反応（つまりガス発生と熱生成）の完了の後、浴の酸性は98wt%の濃硫酸を加えることによりpH1以下に調整された。その後、すべてのバナジウム（IV）及び（III）カチオンを酸化して五価のバナジウム（V）種に酸化するため、約50gの塩素酸リチウム（ $LiClO_3$ ）または濃過酸化水素水 H_2O_2 30容積%が慎重に加熱溶液（80℃）に加えられた。実際には、濃青色の溶液が、すべてのバナジウムを硫酸バナジル（V）（ $(VO_2)_2SO_4(V)$ ）として含有する黄色の溶液に完全に変換するまで、酸化性化学種の添加が続けられる。液は、バナジウム（V）のモル濃度が200mol・m⁻³をこえるまで蒸発によって濃縮され、濃度はUV-可視分光法により決められた。いったん溶解と酸化が完了すると、溶液はPTFEダイアフラムポンプ（ジョージ フィッシャー；George Fisher）のような容積移送式ポンプにより底からタンクへ注入され、周囲温度への冷却が許される。そして、僅かの残存する不溶性固体は液体サイクロン又は遠心分離、そして最終的にはフィルタープレスを用いた濾過により除去された。その後、水酸化リチウム水溶液又は28wt% NH_4OH のアンモニア水が、五酸化バナジウムの水和した赤茶色の沈殿（ $V_2O_5 \cdot 2.50H_2O$ ）の凝集が起きるpH=2に達するまで加えられた。ゲル状の沈殿物は静置と濾過により分離され、慎重に洗浄、脱水、200℃での乾燥がなされた。V₂

10

20

30

40

50

O_5 を回収するため、焼成物はインコネルTM - 617 のるつぼで2時間、700℃で加熱された。純 V_2O_5 の冷却された黒い溶融物は破碎され、ペブルミルでイットリア安定化ジルコニアの10mmのボールを用いて粉碎され、200タイラメッシュの篩を通る赤い微粉が生じた。最終的な量は、純度98.5重量%の V_2O_5 293gであった。大きすぎる粒子はペブルミルにリサイクルされた。前の炉液は洗浄溶液と混合され、98重量%の濃硫酸 H_2SO_4 を加えることによりpH約2まで調整された。微量の重金属（つまり、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} ）は、定陽極電流密度 $200\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ の電解条件下、酸性媒体（つまり、 $\text{DSA}^{\text{TM}}-\text{O}_2$ ）中での酸素発生に安定である、切れ目を入れて拡げられた、サイズが安定な陰極（例えば、 Ta/IrO_2 ($30\text{g}/\text{m}^2$ IrO_2 ）（マグネトケミー B. V. ; *Magnetochemie* B. V.））を用いた、
 ジルコニウムの陽極上になされる通常の陽極電析により除去された。電気分解された溶液は洗浄溶液と混合され、ケトル（kettle）内で蒸発により濃縮された。そして、母液を20℃に冷却した後、水酸化リチウム水溶液又は NH_4OH 28wt%のアンモニア水が、ゲル状の水酸化アルミニウム（ $\text{Al}(\text{OH})_3$ ）の凝集が起きるpH=5に達するまで加えられた。沈殿物は静置と濾過により分離された。洗浄、脱水、乾燥された沈殿物は、マッフル炉（カルボライト；Carbolite）で焼成された。得られた205gは98重量%の純度を示した。精製された硫酸リチウムの液は、洗浄溶液と混合され、フレーム（炎光）分析により測定される Li_2SO_4 $650\text{kg}/\text{m}^3$ の濃度まで蒸発により濃縮され、水酸化リチウム（ $\text{Li}(\text{OH})$ ）を加えてpH約8に調整し、100℃まで加熱した。そして、二酸化炭素の通気（バブリング）又は炭酸アンモニウム（ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ）の添加により、炭酸リチウム Li_2CO_3 が沈殿し、濾過により分離された。沈殿物は洗浄され、乾燥された。得られた520gの Li_2CO_3 は98重量%の純度を示した。硫酸アンモニウムを含有する残存液は、廃棄された。

【0043】

実施例2（ECの直接溶解）

最初のステップは、表1に示した化学組成の使用済電気化学セル（EC）の1kgをより脆くし粉碎を容易にすることであった。電気化学セルは様々な充電状態を示した。使用済ECを直接85Kに保たれた液体アルゴンに浸すことにより、硬化が起きた。 r_{AE} で表される無次元の比率は、ECの単位量に対して必要な液体アルゴンの量であり、以下の式により計算された：

【0044】

【式4】

$$r_{AE} = \frac{m_{Ar}}{m_{EC}} = \frac{Cp_{EC} \cdot (T_{EC} - T_F)}{Cp_{Ar} \cdot (T_F - T_{Ar})}$$

【0045】

ここで、 m_{Ar} と m_{EC} は液体アルゴンと使用済EC各々のkgで表した質量であり、 Cp_{Ar} と Cp_{EC} は液体アルゴンと使用済EC各々の $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ で表した比熱であり、 T_{Ar} 、 T_{EC} 、 T_F は、各々、液体アルゴン、使用済ECをケルビンで表した温度、及び浸漬後の許容される最終温度である。85℃の液体アルゴンを用い、以下の実験パラメータ；（i）冷凍倉庫に保存された使用済ECの平均温度 T_E 約260K、（ii）液体アルゴンの比熱 Cp_{Ar} $1058\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ （R. H. ペリー、D. W. グリーン、ペリーの化学工学ハンドブック第7版、マグローヒル、ニューヨーク（1997）2-217頁；-Perry's Chemical Engineers' Handbook 7th ed. -McGraw-Hill, New York（1997）page 2-217）、使用済ECの比熱 Cp_{Ar} $1619\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ；（iii）アルゴンの沸点（87.65K）より僅かに下である87Kに保たれる固液混合物の最終的に許容される温度；に基づき、実際の選択される比は約134である。つまり、EC1kgに対し、液体アルゴン134kg（約95 dm^3 ）が使用

された。それに加え、使用済ECの密度 ($1369 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) が85 Kの液体アルゴンの密度 ($1407 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) より低いことから、液体-気体界面での危険な浮揚を避けるため、軽い使用済ECは、金属網のバスケット、もしくは切れ目を入れて拡げた又は穴をあけた金属箱のどちらかにいれて液体アルゴン中に加えられた。低温での延性から脆性への転移の問題から、アルミニウム合金6061-T6及びAISI316Lグレードのオーステナイト鋼といった面心立方 (fcc) の金属及び合金が好ましく、部材や容器の設計に選択された。デュワーフラスコ中の滞在時間は約30分であった。そして、より脆性でより硬化された物質はタングステンカーバイドで作られたナイフブレードを有する (プルヴェリセッテ 25、フリッシュ GmbH; Pulverisette 25, Fritsch GmbH) へ導かれた。粉碎操作の間、85 Kの液体アルゴンの連続的な流は裁断チャンバー内部を重力で循環し、電池材料の十分な硬度を維持し、薄片に裂けたシートの周囲の不活性媒体を蒸発により供給した。薄片を形成する裁断された電池材料の最終的な比表面積は、初期の値が $0.3 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ であったのと比較して $1.5 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ であると測定され、反応速度論的な利益が期待された。作成された切削片は約1ミリメートルより小さかった。大きすぎる切削片は、液体アルゴン流通下操作される口径12タイラメッシュのステンレス鋼316Lの湿式振動篩によって除去され、切削ミル操作に向けられた。粉碎中の質量収率は約98wt%であった。残っている冷却スラリー (つまり、篩下の薄片状の切削片と液体アルゴン) は直接穴のあいた柄杓で回収され、溶解反応器に注がれた。

10

20

30

【0046】

溶解反応器は、容積 37.85 dm^3 で、小さなジャケット付きでガラスにより内表面を覆ったスチール製容器 (タイコンTM (TyconTM) のLBOシリーズ) と大きな底部の排出部から成った。溶解反応は、周囲温度で希硫酸を加えることによって開始され、その後、80℃に加熱された。発生した水素の激しい爆発をもたらす可能性のある、浴表面でのリチウム金属の危険な浮揚を防ぐため、ハステロイTM C-276で作られた、浸漬された細かいエクスパンドメタルの篩 (切れ目を入れて拡げた金属の篩; expanded metallic screen) を用いることにより、使用済ECは、反応器の底部に保持された。操作酸比と呼ばれる無次元の量は、 R_O と表記されるが、つまり、熱暴走の問題なしに用いることができ、しかしすべての電池活物質を中和するのに十分な、灰と固体残留物の両者の量に対する酸の量であり、下記のように、中和酸比と安全酸比の両者より大きな値をとるように決められる。

【0047】

$$R_O = \max (R_N, R_S)$$

中和酸比 (ニュートライゼーション アシッド レシオ; neutralization acid ratio) とよばれる無次元の量は、 R_N と表されるが、つまり、使用済ECの量に対する、すべての電池活物質を量論的に中和するために必要とされる酸の量であり、以下の理論式を用いて計算した。

【0048】

【式5】

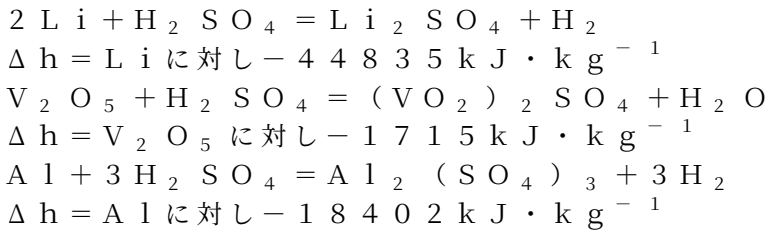
$$R_N = \frac{m_{acid}}{m_{ECs}} = \frac{MM_{H_2SO_4}}{\chi_{acid}} \cdot \left[\frac{\chi_{Li}}{2 \cdot MM_{Li}} + \frac{\chi_{V_2O_5}}{2 \cdot MM_{V_2O_5}} + \frac{3\chi_{Al}}{2 \cdot MM_{Al}} \right]$$

40

【0049】

ここで、 χ_{Li} 、 $\chi_{V_2O_5}$ 、 χ_{Al} は、灰と固体残留物中にあるリチウム金属、五酸化バナジウム、アルミニウム金属の無次元の質量分率である; $MM_{H_2SO_4}$ 、 MM_{Li} 、 $MM_{V_2O_5}$ 、 MM_{Al} は $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ で表される硫酸、リチウム金属、五酸化バナジウム、アルミニウム金属の原子量及び分子量であり、 χ_{acid} は重量分率であらわれる硫酸濃度である。この中和酸比は、以下の3つの化学反応スキームに基づいている:

50



しかし、特に熱暴走を防ぐという安全面での理由から、別の無次元物理量が導入され、計算されなければならない、それは安全酸比（セイフティー アシッド レシオ；s a f e t y a c i d r a t i o）であり、 R_s で表される。これは、硫酸バナジル、硫酸アルミニウム、硫酸リチウムが形成される発熱反応により生成する熱全てを、最大許容温度に達することなく吸収可能である酸の量の、灰及び固体残留物量に対する比である。安全酸比は以下の式を用いて計算することができる。

【0050】

【式6】

$$R_s = \frac{m_{acid}}{m_{EC}} = \frac{[\Delta h_{reaction} - C_{p_{ECs}} \cdot (T_{max} - T_{EC})]}{C_{p_{acid}} \cdot (T_{max} - T_{acid})}$$

$$\text{ここで、} C_{p_{acid}} = \chi_{water} \cdot C_{p_{water}} + \chi_{H_2SO_4} \cdot C_{p_{H_2SO_4}}$$

【0051】

ここで、 m_{acid} と m_{EC} はそれぞれ酸と使用済 EC を kg で表した量であり、 $\Delta h_{reaction}$ は $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$ で表した溶解反応のエンタルピーであり、 $C_{p_{H_2SO_4}}$ 、 $C_{p_{acid}}$ 、 $C_{p_{water}}$ 、 $C_{p_{EC}}$ はそれぞれ $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ で表される濃硫酸、硫酸、水、使用済 EC 各々の比熱であり、 T_{acid} 、 T_{ECs} 、 T_{max} は、酸、使用済 EC のケルビンで表した温度と、プロセスで許容される最高温度である。例えば、中和および安全酸比の値をいくつかの硫酸濃度に対し、灰の化学組成に基づき、表4に示す。

【0052】

【表4】

表4 いくつかの酸濃度における、使用済み EC の中和、安全、操作酸比

	濃硫酸 (98wt% H ₂ SO ₄)	電池グレード硫酸 (30wt% H ₂ SO ₄)	希硫酸 (10wt% H ₂ SO ₄)
中和酸比 (RN)	1.51	4.95	14.85
安全酸比 (RS)	46.85	30.11	9.50
操作酸比 (RO)	50.00	32.00	15

【0053】

従って、安全と経済的な点より、そして反応容器のサイズから、30wt%の硫酸 H_2SO_4 が約32という操作酸比とともに選択され、つまり32kgの酸（26dm³）である。発熱反応の溶解が完了した後、操作温度はジャケットを加熱することにより4時間の間80℃に保たれた。水素発生に関連する爆発危険から、混合は、酸をダイアフラムポンプとハステロイTM -C-276で作られた平板熱交換器（アルファ ラバル；A l f a L a v a l）により循環及び加熱することにより、モーター駆動の回転翼を用いて行われた。固体（つまり、 Al_2O_3 、 Li_2O 及び V_2O_5 ）の完全な溶解、及び副反応

(つまりガス発生と熱生成)の完了の後、浴の酸性は98wt%の濃硫酸を加えることによりpH1以下に調整された。その後、すべてのバナジウム(V)及び(VI)カチオンを酸化して五価のバナジウム(V)種に酸化するため、約50gの塩素酸リチウム(LiClO₃)または濃過酸化水素水H₂O₂30容積%が慎重に加熱溶液(80℃)に加えられた。実際には、濃青色の溶液が、すべてのバナジウムを硫酸バナジル(V)(VO₂)₂SO₄(V))として含有する黄色の溶液に完全に変換するまで、酸化性化学種の添加が続けられる。そして液は、バナジウム(V)のモル濃度が200mol・m⁻³をこえるまで蒸発によって濃縮され、濃度はUV-可視分光法により決められる。いったん溶解と酸化が完了すると、溶液はPTFEダイアフラムポンプ(ジョージフィッシャー; George Fisher)のような容積移送式ポンプにより底からタンクへ注入され、周囲温度への冷却された。そして、僅かの残存する不溶性固体は液体サイクロン又は遠心分離、そして最終的にはフィルタープレスを用いた濾過により除去された。その後、水酸化リチウム水溶液又は28wt%NH₄OHのアンモニア水が、五酸化バナジウムの水和した赤茶色の沈殿(V₂O₅・250H₂O)の凝集が起きるpH=2に達するまで加えられた。ゲル状の沈殿物は静置と濾過により分離され、慎重に洗浄、脱水、200℃での乾燥がなされた。V₂O₅を回収するため、焼成物はインコネルTM-617のるつぼで2時間、700℃で加熱された。純V₂O₅の冷却された黒い溶融物は破碎され、ペブルミルでイットリア安定化ジルコニアの10mmのボールを用いて粉碎され、200タイラーメッシュの篩を通る赤い微粉が生じた。最終的な量は、純度98.5重量%のV₂O₅290gであった。大きすぎる粒子はペブルミルにリサイクルされた。前の炉液は洗浄溶液と混合され、98重量%の濃硫酸H₂SO₄を加えることによりpH約2まで調整された。微量の重金属(つまり、Cu²⁺、Pb²⁺、Sn²⁺)は、定陽極電流密度200A・m⁻²の電解条件下で、酸性媒体(つまり、DSATM-O₂)中での酸素発生に安定な、切れ目を入れて拡げられた、サイズが安定な陰極(例えば、Ta/IrO₂(30g/m² IrO₂))(マグネトケミー B. V.; Magnetochemie B. V.))を用い、ジルコニウムの陽極上になされる通常の陽極電析により除去された。電気分解された溶液は洗浄溶液と混合され、ケトル(kettl e)内で蒸発により濃縮された。そして、母液を20℃に冷却した後、水酸化リチウム水溶液又はNH₄OH 28wt%のアンモニア水が、ゲル状の水酸化アルミニウム(Al(OH)₃)の凝集が起きるpH=5に達するまで加えられた。沈殿物は静置と濾過により分離された。洗浄、脱水、乾燥された沈殿物は、マッフル炉(カルボライト; Carbolite)で焼成された。得られた204gは98重量%の純度を示した。精製された硫酸リチウムの液は、洗浄溶液と混合され、フレイム(炎光)分析により測定されるLi₂SO₄650kg/m³の濃度まで蒸発により濃縮され、水酸化リチウム(Li(OH))を加えてpH約8に調整し、100℃まで加熱した。そして、二酸化炭素の通気(バブリング)又は炭酸アンモニウム((NH₄)₂CO₃)の添加により、炭酸リチウムLi₂CO₃が沈殿し、濾過により分離された。沈殿物は洗浄され、乾燥された。得られた518gのLi₂CO₃は97.5重量%の純度を示した。硫酸アンモニウムを含有する残存液は、廃棄された。

【0054】

実施例3 (ECの溶融塩酸化と塩の溶解)

最初のステップは、表1に示した化学組成を有する使用済電気化学セル(ECS)1kgをより脆くし、粉碎を容易にすることにあった。電気化学セルは様々な充電状態を示した。使用済ECを直接85Kに保たれた液体アルゴンに浸すことにより、硬化が起きた。r_{AE}で表される無次元の比率は、ECの単位量に対して必要な液体アルゴンの量であり、以下の式により計算された：

【0055】

【式7】

10

20

30

40

$$r_{AE} = \frac{m_{Ar}}{m_{EC}} = \frac{Cp_{EC} \cdot (T_{EC} - T_F)}{Cp_{Ar} \cdot (T_F - T_{Ar})}$$

【0056】

ここで、 m_{Ar} と m_{EC} はそれぞれ液体アルゴンと使用済 EC の kg で表した質量であり、 Cp_{Ar} と Cp_{EC} はそれぞれ液体アルゴンと使用済 EC の $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ で表した比熱であり、 T_{Ar} 、 T_{EC} 、 T_F は、それぞれ、液体アルゴン、使用済 EC をケルビンで表した温度、及び浸漬後の許容される最終温度である。85℃の液体アルゴンを用い、以下の実験パラメータ；(i) 冷凍倉庫に保存された使用済 EC の平均温度 T_E 約 260 K、(ii) 液体アルゴンの比熱 Cp_{Ar} 1058 $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ (R. H. ペリー、D. W. グリーン、一ペリーの化学工学ハンドブック第7版、マグローヒル、ニューヨーク (1997) 2-217 頁；—Perry's Chemical Engineers' Handbook 7th ed. —McGraw-Hill, New York (1997) page 2-217)、使用済 EC の比熱 Cp_{EC} 1619 $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ ；(iii) アルゴンの沸点 (87.65 K) より僅かに下である 87 K に保たれる固液混合物の最終的に許容される温度；に基づき、実際の選択される比は約 1.34 である。つまり、EC 1 kg に対し、液体アルゴン 1.34 kg (約 95 dm^3) が使用された。それに加え、使用済 EC の密度 (1369 $kg \cdot m^{-3}$) が 85 K の液体アルゴンの密度 (1407 $kg \cdot m^{-3}$) より低いことから、液体—気体界面での危険な浮揚を避けるため、軽い使用済 EC は、金属網のバスケット、もしくは切れ目を入れて拵げた又は穴をあけた金属箱のどちらかにいれて液体アルゴン中に加えられた。低温での延性から脆性への転移の問題から、アルミニウム合金 6061-T6 及び AISI 316 L グレードのオーステナイト鋼といった面心立方 (fcc) の金属及び合金が好ましく、部材や容器の設計に選択された。デュワーフラスコ中の滞在時間は約 30 分であった。そして、より脆性でより硬化された物質はタングステンカーバイドで作られたナイフブレードを有するシュレッダー (プルヴェリセッテ 25、フリッシュ GmbH；Pulverisette 25, Fritsch GmbH) へ導かれた。粉碎操作の間、85 K の液体アルゴンの連続的な流通は、裁断チャンバー内部を重力で循環し、電池材料の十分な硬度を維持し、薄片に裂けたシートの周囲の不活性媒体を蒸発により供給した。薄片を形成する裁断された電池材料の最終的な比表面積は、初期の値が $0.3 m^2 \cdot kg^{-1}$ であったのと比較して、 $1.5 m^2 \cdot kg^{-1}$ であると測定され、反応速度論的な利益が期待された。作成された切削片は約 1 ミリメートルより小さかった。大きすぎる切削片は、液体アルゴン流通下操作される口径 12 タイラーメッシュのステンレス鋼 316 L の湿式振動篩によって除去され、切削ミル操作に向けられた。粉碎中の質量収率は約 98 wt % であった。残っている冷却スラリー (つまり、篩下の薄片状の切削片と液体アルゴン) は直接穴のあった柄杓で回収され、前溶融された塩の乾燥ペレットをすでに含んでいる、インコネルTM 617 で作られた高い反応容器に注がれた。反応器は、外形が 304.8 mm で壁と底の厚みが 25.4 mm であり、0.9144 メートルの高さの槽である。通常の塩の量は、共融組成を有する硫酸カリウム (K_2SO_4) と硫酸リチウム (Li_2SO_4) の 2 種類の混合物 10 kg である。完全に充填した後、反応器とそのカバーフランジは、アニールされ金メッキされた純銅の O リングを用いてきつく一緒に締め付けられ、1.5 bar の絶対圧力 (absolute pressure) で空気圧縮機 (エアコンプレッサー) に接続された。そして、液体と気体アルゴンは置換により徐々に除去され、その一方、反応槽内部に冷却した裁断使用済 EC を前溶融された塩ペレットとともに分離した。溶融塩酸化 (MSO) は、るつぽをカンサルTM (KantthalTM) A1 加熱電熱線を用いたフィブローサルTM (FibrotalTM) モジュールを備えた電気炉に入れて加熱することにより開始された。すべての炭素含有物質 (例えば、カーボンブラック、コポリマー) を完全に燃焼するのを容易にするため、圧縮乾燥空気の 20 (STP) dm^3 / min の流通は、反応が完了するまで維持された。2つの B タイプの熱電

対が、反応器の内表面、外表面の両方の温度を記録した。130℃に達した後、通常、発熱で早い反応が数秒間おき、ピーク温度は約1500Kに達した。その後、6時間、外部加熱は約1000Kの温度で一定になるよう保たれた。燃焼の間、反応容器を出た生成オフガスは、グレードAISI 316L（エクサジー インク；Exergy Inc.）のステンレス鋼で作られた、小型のシェル（shell）式および管式熱交換器により回収、冷却され、浮遊微粒子（つまり、 Li_2O 、 Al_2O_3 、 V_2O_5 ）をいずれも完全に除去するために、高効率微粒子フィルターを通過させた。そして、粉塵のないガスは、すべての危険気体排出物（つまり、 CO_2 、 HF 、 SO_2 ）を吸収するために、使用済消石灰（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）溶液を含む湿式洗浄装置に導かれた。これらのガスは反応して、炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）、フッ化カルシウム（ CaF_2 ）、硫酸カルシウム（ CaSO_4 ）からなる無害な沈殿のスラッジを生成した。固体化合物は、静置と乾燥により除去された。最後に、発生ガスは小さい触媒交換機を通過した。焼却ステップが完了したのち、固化した塩は溶かされ反応器から排出され、そして小さなジャックハンマーで小さい破片に破碎された。固体は、回収された粉塵、微粒子とともに、攪拌溶解反応器に加えられた。

10

【0057】

溶解反応槽は、容積37.85 dm³で大きな排出部を有する、小さなジャケット付きでガラスにより内表面を覆ったスチール製容器（タイコンTM（TyconTM）のLBOシリーズ）から成った。溶解反応は、周囲温度で希硫酸を加えることによって開始され、その後、80℃に加熱された。

20

【0058】

安全と経済的な点より、10wt%の硫酸 H_2SO_4 が約2という操作酸比とともに選択され、つまり、20kgの酸に相当した。発熱反応の溶解が完了した後、操作温度はジャケットを加熱することにより1時間の間80℃に保たれた。攪拌はPTFE被覆の回転翼（IKA）によって行われた。固体の完全な溶解、及び副反応の完了の後、浴の酸性は98wt%の濃硫酸を加えることによりpH1以下に調整された。その後、すべてのバナジウム（IV）及び（III）カチオンを酸化して五価のバナジウム（V）種に酸化するため、約50gの塩素酸リチウム（ LiClO_3 ）または濃過酸化水素水 H_2O_2 30容積%が慎重に加熱溶液（80℃）に加えられた。実際には、濃青色の溶液が、すべてのバナジウムを硫酸バナジル（V）（ $(\text{VO}_2)_2\text{SO}_4$ （V））として含有する黄色の溶液に完全に変換するまで、酸化性化学種の添加が続けられる。そして液は、バナジウム（V）のモル濃度が200 mol・m⁻³をこえるまで蒸発によって濃縮され、濃度はUV-可視分光法により決められた。いったん溶解と酸化が完了すると、溶液はPTFEダイアフラムポンプ（ジョージ フィッシャー；George Fisher）のような容積移送式ポンプにより底からタンクへ注入され、周囲温度へ放冷された。そして、僅かの残存する不溶性固体は液体サイクロン又は遠心分離、そして最終的にはフィルタープレスを用いた濾過により除去された。その後、水酸化リチウム水溶液又は28wt% NH_4OH のアンモニア水が、五酸化バナジウムの水和した赤茶色の沈殿（ $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ ）の凝集が起きるpH=2に達するまで加えられた。ゲル状の沈殿物は静置と濾過により分離され、慎重に洗浄、脱水、200℃での乾燥がなされた。 V_2O_5 を回収するため、焼成物はインコネルTM-617のるつぼで2時間、700℃で加熱された。純 V_2O_5 の冷却された黒い溶融物は破碎され、ペブルミルでイットリア安定化ジルコニアの10mmのボールを用いて粉碎され、200タイラーメッシュの篩を通る赤い微粉が生じた。最終的な量は、純度98.5重量%の V_2O_5 293gであった。大きすぎる粒子はペブルミルにリサイクルされた。前の炉液は洗浄溶液と混合され、98重量%の濃硫酸 H_2SO_4 を加えることによりpH約2まで調整された。微量の重金属（つまり、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} ）は、定陽極電流密度200 A・m⁻²の電解条件下、酸性媒体（つまり、 $\text{DSA}^{\text{TM}}-\text{O}_2$ ）中での酸素発生に安定な、切れ目を入れて拡げられた、サイズが安定な陰極（例えば、 Ta/IrO_2 （30g/m² IrO_2 ）（マグネトケミー B. V.；Magnetochemie B. V.））を用いた、ジルコニウムの陽極上へな

30

40

50

れる通常の陽極電析により除去された。電気分解された溶液は洗浄溶液と混合され、ケトル (k e t t l e) 内で蒸発により濃縮された。そして母液を 20°C に冷却した後、水酸化リチウム水溶液又は NH_4OH $28\text{wt}\%$ のアンモニア水が、ゲル状の水酸化アルミニウム ($\text{Al}(\text{OH})_3$) の凝集が起きる $\text{pH}=5$ に達するまで加えられた。沈殿物は静置と濾過により分離された。洗浄、脱水、乾燥された沈殿物は、マッフル炉 (カルボライト; C a r b o l i t e) で焼成された。得られた 205g は 98 重量%の純度を示した。精製された硫酸リチウムの液は、洗浄溶液と混合され、フレイム (炎光) 分析により測定される Li_2SO_4 $650\text{kg}/\text{m}^3$ の濃度まで蒸発により濃縮され、水酸化リチウム ($\text{Li}(\text{OH})$) を加えて pH 約 8 に調整し、 100°C まで加熱した。そして、二酸化炭素の通気 (バブリング) 又は炭酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) の添加により、炭酸リチウム Li_2CO_3 が沈殿し、濾過により分離された。沈殿物は洗浄され、乾燥された。得られた 520g の Li_2CO_3 は 98 重量%の純度を示した。硫酸アンモニウムを含有する残存液は、廃棄された。

10

【0059】

本発明は上記実施態様に限定されるものではなく、添付する請求項により規定される本発明の範囲から離れることなく多くの変更がなされてもよいということが理解されるべきである。

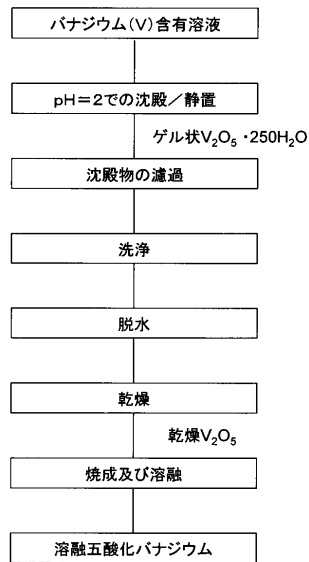
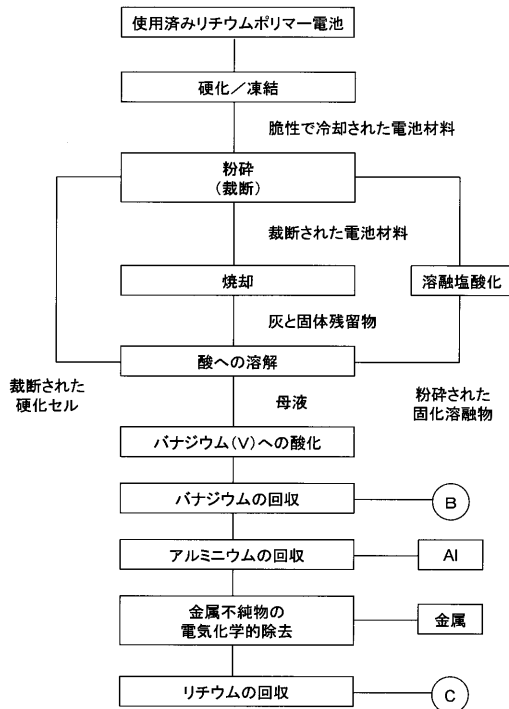
【図面の簡単な説明】

【図1】 (1A、1B及び1C)

図1A、1B、1Cは、本発明によるプロセスの様々なステップを示すフローシートである。

20

【図1】



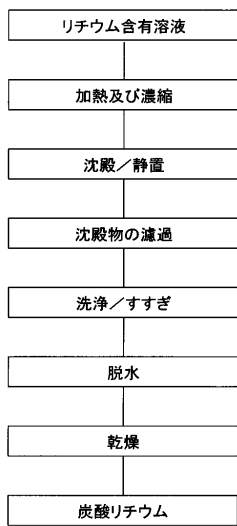


Fig 1C

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
21 March 2002 (21.03.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/23651 A1(51) International Patent Classification: **H01M 6/52**,
10/54

(21) International Application Number: PCT/CA01/01300

(22) International Filing Date:
13 September 2001 (13.09.2001)

(25) Filing Language: English

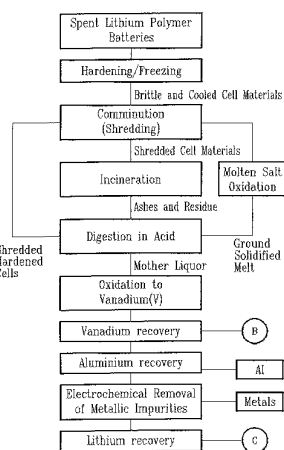
(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
2,319,285 13 September 2000 (13.09.2000) CA(71) Applicant (for all designated States except US):
AVESTOR [CA/CA]; 1560, rue de Coulomb,
Boucherville, Québec J4B 7Z7 (CA).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): **CARDARELLI**.**François** [FR/CA]; 5872, rue Brossard, St-Léonard,
Québec H1T 3R7 (CA). **DUBÉ, Jonathan** [CA/CA]; 125,
rue Lemoyne est, App. 2, Longueuil, Québec J4H 1V1
(CA).(74) Agents: **OGILVY RENAULT** et al.; 1981 McGill College
Avenue, Suite 1600, Montreal, Québec H3A 2Y3 (CA).(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,
ZA, ZW.(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian
patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European

[Continued on next page]

(54) Title: A METHOD FOR RECYCLING SPENT LITHIUM METAL POLYMER RECHARGEABLE BATTERIES AND RE-
LATED MATERIALS

(57) Abstract: The method relates to a pyrometallurgical and hydrometallurgical process for the recovery and recycling of lithium and vanadium compounds from a material comprising spent rechargeable lithium batteries, particularly lithium metal gel and solid polymer electrolyte rechargeable batteries. The method involves providing a mass of the material, hardening it by cooling at a temperature below room temperature, comminuting the mass of cooled and hardened material, digesting with an acid its ashes obtained by incineration, or its solidified salts obtained by molten salt oxidation, or the comminuted mass itself, to give a mother liquor, extracting vanadium compounds from the mother liquor, separating heavy metals and aluminium therefrom, and precipitating lithium carbonate from the remaining solution.

WO 02/23651 A1

WO 02/23651 A1



patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments

Published:
— with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

**A METHOD FOR RECYCLING SPENT LITHIUM METAL
POLYMER RECHARGEABLE BATTERIES AND RELATED
MATERIALS**

TECHNICAL FIELD

5 This invention relates to a method for recovering and recycling, by means of a pyrometallurgical and hydrometallurgical process, lithium and vanadium compounds from spent lithium metal solid and gel polymer rechargeable batteries. More particularly, the invention is concerned with the recovery of vanadium and lithium in the form of vanadium pentoxide
10 (V_2O_5) and lithium carbonate (Li_2CO_3) from lithium metal solid and gel polymer electrolyte batteries, scraps therefrom and products used to produce them.

BACKGROUND ART

Despite the importance of strategic materials used into the
15 fabrication of lithium secondary batteries, only few industrial processes were developed commercially to recycle specifically spent lithium batteries, both primary and secondary. Actually, at present only three major companies have developed commercial recycling processes for the neutralization and/or recovery of valuable by-products from spent lithium
20 batteries, and one is always developing at the pilot scale. Today the leading lithium battery recycler in the U.S. is Toxco, Inc. which is based in Anaheim, California. Toxco processes lithium batteries at its recovery plant located at Trail, British Columbia, Canada. Toxco operates a cryogenic process that is described in U.S. Pat. 5,345,033 and U.S. Pat. 5,888,463
25 and which is capable of recycling about 500 tonnes per year of spent lithium batteries. A major part of these are high performance batteries used as back-up power sources by the US Army (e.g., torpedoes, missiles). Hence numerous chemicals are recycled together without selective sorting (e.g., Li/SO_2 , $Li/SOCl_2$, Li-Ion, lithium thermal batteries, and lithium

reserve batteries). Essentially, the TOXCO process involves reducing the reactivity by lowering the temperature using cryogenic liquids such as nitrogen or argon. The frozen batteries are then immersed under a large volume of aqueous caustic solution made of sodium hydroxide and sodium carbonate. In this bath, the still frozen battery cases are crushed. Active cell materials, such as lithium, react to release hydrogen and heat. Under these harsh conditions, hydrogen ignites burning all flammable organic solvents. At the end of the process, cobalt and lithium carbonate, and in a lesser extent, paper and plastics, carbon black, and metal scrap are also recovered as secondary by-products. Lithium carbonate is purified by electrodialysis and sold by a subsidiary of Toxco, LithChem International. However the TOXCO process is not specifically appropriate to the recycling of lithium metal solid and gel polymer electrolyte batteries because it focuses on alkaline solutions for dissolution and does not focus on the particular vanadium chemistry.

The second company is BDT Inc. formerly *Battery Destruction Technology* which is located in Clarence, NY. BDT specializes in the destruction of hazardous wastes, particularly spent lithium batteries. The current processing capacity is about 350 tonnes per year of both spent lithium batteries and lithium metallic scrap. The process involved which is described in U.S. Pat. 4,647,928 consists in crushing the spent batteries under an alkaline aqueous solution of sodium hydroxide with a swing type hammer mill. The resulting sludge is clarified by sieving through a coarse screen, solid wastes are removed by filtration and recovered for disposal and landfilling, while the alkaline filtrate is pH adjusted and redirected to the mill. Unfortunately, this process which only intended to neutralize hazardous materials does not allow easy separation and recovery of valuable by-products such as lithium and vanadium compounds.

The third company is Sony Electronics Inc. which, in close collaboration with Sumitomo Metal Mining Company, has developed a process specifically devoted to recovering cobalt oxide from its own spent Li-Ion batteries used in electronic devices, such as laptop computers, 5 camcorders, digital cameras, and cellular phones. The process involves the calcination of spent cells and utilizes the cogeneration resulting from burning electrolytes. It is capable of recovering cobalt oxide with a sufficiently high quality to reuse the latter directly in the fabrication of new Li-Ion batteries, and the metallic scrap consists of secondary by-product, 10 such as copper and stainless steel. This technology is well established and recycling of spent lithium-ion cells is today performed in Japan with a current processing capacity of 120-150 tonnes per year. Improvement to this process is currently performed in a pilot plant that is located in the US at Dothan, Alabama, with a R&D current capacity of 150 kg per year. 15 However, the Sony-Sumitomo process was specifically intended to recover only cobalt oxide from Lithium-Ion batteries and cannot be applied to the lithium metal solid and gel polymer technology. Finally, several recent processes for the recovery of both cathodic materials and lithium from cell materials used in Li-Ion secondary batteries were also developed but were 20 not implemented industrially. Finally the four following novel processes designed by Canon (U.S. Pat. 5,882,811), Kabushiki Kaisha Toshiba (US 6,120,927), Tokyo Shibaura Electric Co. (US 6,261,712),. and Merck Patent GmbH (EP 1056146), are all related to reclamation and recycling of lithium ion batteries. In conclusion, none of the above processes are 25 devoted specifically to the treatment of lithium metal gel and solid polymer electrolyte batteries for recovering both lithium and vanadium therefrom.

Lithium metal polymer batteries, designated under the common acronym LMPB, are promising rechargeable power sources especially developed by the Applicant for automotive applications, such as hybrid

electric vehicles (HEV), and fully electric vehicle (EV), and the stationary market, such as electric power utilities, telecommunications, etc. The basic electrochemical system of these secondary batteries is made of an anode consisting of an ultra-thin lithium metal foil, a solid copolymer electrolyte
5 containing a lithium salt, a cathode comprising insertion lithium vanadium oxide compounds, and a carbon coated aluminium current collector. Owing to its thin film design, the electrochemical cell (EC) exhibits both high gravimetric (270 Wh/kg) and volumetric energy (415 Wh/kg) densities. An ultimate chemical analysis expressed in mass fraction of a typical
10 electrochemical cell is presented in the following Table 1.

Chemical element	Mass fraction
Carbon	28.383 wt %
Oxygen	25.562 wt %
Vanadium	16.612 wt %
Aluminium	11.049 wt %
Lithium	10.222 wt %
Hydrogen	3.879 wt %
Fluorine	2.540 wt %
Sulphur	1.438 wt %
Nitrogen	0.315 wt %

Table 1 – Ultimate chemical composition of an EC

However, in view of to their content of strategic cell materials, high energy density, and elevated chemical reactivity, spent lithium metal polymer batteries represent hazardous wastes that could lead to major
15 economical, safety, and environmental issues in the commercialization of large lithium polymer batteries. Therefore, a large commercialization plant must provide for the recycling of these spent batteries in order to neutralize and deactivate these hazardous wastes particularly lithium metal, and lithium vanadium oxide due to their chemical reactivity, toxicity and
20 corrosiveness, thereby ensuring a maximum plant health and safety; it must

also recycle all the strategic cell materials in order to recover efficiently and in an economical manner the valuable by-products for decreasing production costs and preserving natural resources from acute depletion. Finally such plant should avoid any release of hazardous materials into the
5 environment in order to fit in zero emission programs, developed by federal and government environmental agencies worldwide.

DISCLOSURE OF INVENTION

In accordance with the present invention there is provided a method of recovering and recycling lithium and vanadium compounds from a
10 material comprising spent lithium metal solid polymer rechargeable batteries, and/or scraps therefrom and/or products used to produce said batteries, which comprises comminuting a hardened and cooled mass of said material under an inert atmosphere, treating the comminuted hardened cooled mass to give a mother liquor containing dissolved vanadium salts
15 and heavy metals, extracting vanadium pentoxide (V_2O_5) from the mother liquor separating heavy metals, aluminium and other metallic impurities therefrom, and precipitating lithium carbonate from the remaining solution.

Preferably, the mass of material is comminuted under a flow of liquefied cryogenic gases such as liquid argon, liquid helium and liquid
20 nitrogen.

In accordance with a preferred embodiment, the hardened cooled mass is obtained by hardening the mass of the material by cooling same to a temperature below about 273 K, such as between about 77 K and about 273K, for example 85 K.

25 In accordance with another preferred embodiment, the method comprises batch incinerating the comminuted hardened cooled mass, and treating the comminuted hardened cooled mass to give the mother liquor. Preferably, the comminuted hardened cooled mass is cooled and the gases produced thereby are scrubbed off before treating the cooled mass to give

the mother liquor.

Preferably, the liquor is obtained by digesting ashes and solid residues obtained by batch incinerating the comminuted hardened cooled mass in an acid, such as HF, HCl, HBr, HI, HNO₃, H₃PO₄, H₂SO₄, HClO₄,

5 HCOOH, CF₃SO₃H, or mixtures thereof. The preferred acid is H₂SO₄.

According to another embodiment, the mother liquor is obtained by digesting the comminuted hardened cooled mass directly without prior treatment in an acid such as HF, HCl, HBr, HI, HNO₃, H₃PO₄, H₂SO₄, HClO₄, HCOOH, CF₃SO₃H, or mixtures thereof, H₂SO₄ being preferred,
10 and separating a mixture of inert gas and hydrogen to give the mother liquor.

In accordance with another embodiment, the method comprises heating the comminuted hardened cooled mass under conditions and at a temperature effective to cause oxidation of the comminuted material and removing gases produced during the oxidation, before treating the cooled
15 mass to give the mother liquor. Oxidation may be carried out by oxidizing and/or burning in a molten salt bath comprising a mixture of molten alkali and alkali-earth metals inorganic salts M_nX_m (with M = Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba and X = F, Cl, Br, I, SO₄²⁻, NO₃⁻, CO₃²⁻, BO₃²⁻, PO₄³⁻),
20 the comminuted hardened cooled mass at a temperature effective to cause destruction of the material, for example at a temperature between 500 K and 2000 K, and removing gases produced during the chemical reaction, before treating the cooled mass to give the mother liquor.

In accordance with yet another embodiment, the mother liquor is
25 obtained by digesting the ground solidified salts from which the gases produced during oxidation have been removed, in an acid such as HF, HCl, HBr, HI, HNO₃, H₃PO₄, H₂SO₄, HClO₄, HCOOH, CF₃SO₃H, or mixtures thereof, H₂SO₄ being preferred, the mother liquor containing insoluble solids.

BRIEF DESCRIPTION OF DRAWINGS

The invention is illustrated by but is not limited to the annexed drawing which illustrates preferred embodiments of the invention, and in which

5 FIGURES 1A, 1B, and 1C are flow sheets representing various steps of the process according to the invention.

MODES OF CARRYING OUT THE INVENTION

10 The following description should be read in conjunction with the annexed drawings, which schematically summarize the steps of the various preferred embodiments.

15 Generally speaking, the invention relates to a method for the recovery and recycling of lithium and vanadium compounds from spent rechargeable lithium batteries, particularly lithium metal gel and solid polymer electrolyte rechargeable batteries, comprising at least one negative electrode active material, a separator, an electrolyte, one positive electrode active material, a current collector and a cell casing. After mechanical dismantling of the casing and providing a mass of cooled and hardened material, the method involves a novel recycling process, consisting of
20 digesting with an acid its ashes obtained by incineration, or its solidified salts obtained by molten salt extraction or the comminuted mass itself to give a mother liquor. The process includes the steps of mechanically dismantling the batteries to remove the metal casing and the electric hardware as scrap, hardening of the soft cell materials by lowering the temperature of the free electrochemical cells (ECs) below ambient
25 temperature, and comminuting the ECs into smaller pieces while in cold state before further processing. The process also includes the further steps of treating the ground cell materials as is or their ashes obtained by incineration, or their solid salts produced after molten salts oxidation (MSO). The ground cell materials, the ashes obtained after incineration, or

solidified salts resulting from molten salt oxidation are dissolved into an acid, during which the highly reactive and hazardous spent lithium batteries are first of all reduced to inert materials exhibiting a lower chemical reactivity. Afterwards, the process involves collecting the solid, liquid and
5 gaseous discharges from the reactor, dissolving the solid and liquid discharges with an appropriate solvent and absorbing the gaseous effluents with an alkaline solution, mixing the resultant wash streams, separating precipitates formed from the mixed stream and neutralizing the remaining solution. Finally, the last step consists in recovering efficiently, safely, and
10 in a relatively economical manner the valuable by-products such as vanadium and lithium compounds for reuse in the manufacture of electrochemical cells.

The first step consists in hardening the soft materials such as lithium metal and polymer contained in the mass of spent ECs by cooling
15 preferably below 273 K. The freezing step is necessarily required in order to render the soft materials contained into the electrochemical cell such as metallic lithium and gel or solid polymers more brittle and to facilitate the comminution operation unit and also based on the Arrhenius law for the kinetics rate constant to diminish the chemical reactivity of hazardous cell
20 components during handling.

Due to the fact that active cell materials are tightly encapsulated in a polymeric film, the hardened and frozen ECs must encounter a comminution process in order to release the active materials and enhance their active surface area. In addition, due to the plastic nature of most of the
25 cell materials, cryogenic shredding is the preferred technique among the numerous size reduction processes. For example, the combination of a cryogenic fluid with a rotary cutting mill will harden soft cell materials to render them brittle and easy to grind, and ensure safe operating conditions by maintaining an inert atmosphere around the rotary cutting mill.

Cryogenic shredding is normally performed using a cutting mill with sharp knives made of tool steel or hard cemented carbides preferably operating under a continuous flow of liquid argon. The cuttings produced are usually smaller than 1 millimeter. Oversize cuttings are removed by screening
5 under argon and are recycled to the cutting mill. The resulting slurry comprising undersize cuttings and liquid argon, is continuously poured into an incineration vessel. When it is completely full, the reactor is then closed and connected to a compressed air supply for batch incineration of the shredded mass. Then, argon is recovered by evaporation as is well known to
10 those skilled in the art while releasing a mass of cool shredded spent ECs at the bottom of the reactor.

Batch incineration is preferably carried out in a vessel made of bulk heat resistant alloy (e.g., Hastelloy®-X, Inconel®-617). The reaction in the reactor is initiated by heating up the spent mass. After reaching 130°C,
15 usually an exothermic and fast reaction takes place for few seconds with a peak temperature around 1500 K. Afterwards, the combustion or incineration which is conducted, usually takes place at a temperature above about 1000 K during 8 hours. The pressure is about 900 to about 1500 kPa absolute. For incineration, hot air, pure oxygen, or oxygen enriched
20 containing gas, is passed through the reactor and combustion is maintained at sufficiently high temperature (1000 K), with minimum oxygen content in flowing gas until substantially all the carbonaceous materials in the residues are incinerated leaving primarily free metals or metal oxides. It will be noted that the elevated gross or high heating value (HHV) of spent
25 electrochemical cells, ranging from 16 to 23 MJ/kg (determined according to the standard ASTM D240) depending on the type, can be efficiently used to recover heat by cogeneration. During combustion, the off-gases produced leaving the reaction vessel with excess air or oxygen are cooled by means of a heat exchanger and are directed through a dust collector, such as

baghouses, high efficiency particulate filters, or an electrostatic separator in order to remove entirely any entrained particulates, such as Li_2O , Al_2O_3 and V_2O_5 . Then the dust free gas is directed to a wet scrubber containing a spent slacked lime solution (i.e., Ca(OH)_2) for absorbing all the hazardous gaseous effluents, such as CO_2 , HF, and SO_2 . These gases react to form a sludge of harmless precipitates made of calcium carbonate (CaCO_3), calcium fluoride (CaF_2), and calcium sulphate di-hydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) chemically identical with the three naturally occurring minerals (i.e., calcite, fluorspar, and gypsum) (See Cardarelli, F. - *Materials Handbook. A Concise Desktop Reference*. - Springer Verlag, London, New York (2001), pages 395-478). These solid inorganic compounds can be easily removed by settling and drying, and used as by-products in industrial minerals applications or are ready for safe disposal and landfilling. Finally, the released gases pass through a highly efficient catalytic converter to remove possible residual NO_x . The released-gases leaving the catalytic converter is very clean.

After completion of the incineration steps, both the ashes and the remaining solid residues are discharged from the bottom of the incinerator and are introduced with collected dust and particulates into a stirred digestion tank. Digestion is carried out in a glass lined steel vessel or made of any other corrosion resistant materials (e.g., Alloy-20, Alloy 20 Cb, Hastelloy® C-276, zirconium and alloys, niobium or tantalum clad steel). The digestion reaction is initiated by adding hot inorganic or organic acids such as HF, HCl, HBr, HI, HNO_3 , H_3PO_4 , H_2SO_4 , HClO_4 , HCOOH , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, or a mixture of them, but sulphuric acid 30wt % H_2SO_4 is preferred. The dimensionless *operating acid ratio* (the so-called 'acid number'), i.e., ratio of mass of sulphuric acid to the mass of ashes and solid residues is selected in order to : (i) introduce an amount of acid at least equal but preferably greater than the stoichiometric amount required for

neutralizing all the cell active materials, and (ii) use the amount of acid required to absorb completely all the heat generated preventing any thermal runaways and maintaining the bath below the maximum temperature allowed in the process. The exothermic reaction wherein lithium sulphate is
5 formed increases temporarily the temperature to 110-120°C. Nevertheless, to maintain a proper operating internal temperature during two hours, internal heating, such as thermowell, heating coil, jacketed walls, or external circulating fluid heating is provided with a tubular or plate heat exchanger. After complete dissolution of soluble by-products containing for
10 example Al, Al₂O₃, Li₂O, V₂O₅ and completion of side reactions (i.e., gas evolution, and heat generation), the solution containing also sludge of insoluble material is pumped with a positive displacement pump and cooled to room temperature. Then, the remaining insoluble solids are removed by hydrocycloning or centrifugation and finally filtration using a filterpress
15 equipment. The filtration cake after washing and drying is landfilled.

The mother liquor and rinsing solutions that contain all the valuable vanadium and lithium are adjusted if necessary to pH below 1 with concentrated sulphuric acid. Afterwards, a small amount of an oxidizing chemical such as chlorine, oxygen, ozone, sulfur dioxide, Caro's acids
20 (H₂SO₅ and H₂S₂O₈) alkali-metals chlorates MClO₃, or permanganates MMnO₄ (with M=Li, Na, K), or hydrogen peroxide, is carefully added to the heated solution (80°C), or also an electrochemical oxidation is performed in order to oxidize entirely all vanadium (IV) and (III) cations to pentavalent vanadium (V) giving at low pH a yellow solution made of
25 vanadyl (V) sulphate (VO₂)₂SO₄. Oxidizing salts with lithium cation or hydrogen peroxide are preferred reagents because they do not introduce additional foreign elements and impurities in the solution. Actually these foreign cations or anions could render the ultimate recovery of sufficiently pure chemicals economically unfeasible. Then the liquor is concentrated to

obtain a molarity of vanadium(V) above 200 mol.m^{-3} . After completion, cooling down the mother liquor to 293 K, a cold solution of lithium hydroxide, LiOH, or also aqueous ammonia 28 wt % NH_4OH is added until reaching pH = 2 where flocculation of the hydrated red-brown precipitate of
5 vanadium pentoxide ($\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 250\text{H}_2\text{O}$) occurs. The gelatinous precipitate is then separated by settling and filtration, it is carefully washed, dewatered, and dried at 200°C . In order to recover V_2O_5 , the calcinate must be fired above the melting point of V_2O_5 . The cooled black molten mass of pure V_2O_5 is then crushed and ground in a ball mill to produce a fine powder
10 passing a 200 Tyler mesh sieve. The oversize particles are recycled to the mill.

The previous filtrate is mixed with washing solutions and adjusted to pH = 2 by adding conc. H_2SO_4 . The traces of heavy metals coming from solder, wiring (i.e., Cu^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+}) are removed by common cathodic
15 electrodeposition onto a steel, nickel, copper, or zirconium cathode under galvanostatic conditions with a constant cathodic current density of 200 A.m^{-2} and using an efficient dimensionally stable anode for evolving oxygen in acidic media (i.e., DSA®- O_2) such as Ti/Ir O_2 , but preferably Nb/Ir O_2 or Ta/Ir O_2 (See Cardarelli, F. - *Materials Handbook. A Concise*
20 *Desktop Reference*. - Springer Verlag, London, New York (2001), pages 328-331). Other methods can also include a separation using solvent extraction or ion exchange resins techniques.

The purified solution obtained after removal of heavy metals is mixed with washing solutions and concentrated by evaporation. Then, after
25 cooling down the mother liquor to 20°C , a cold solution of lithium hydroxide, LiOH, or an aqueous ammonia 28 wt % NH_4OH is added until reaching pH about 5 where flocculation of the gelatinous aluminium hydroxide ($\text{Al}(\text{OH})_3$) occurs. The precipitate is then separated by settling

and filtration. The carefully washed, dewatered, dried precipitate is then calcinated and ready for use or disposal.

The purified lithium sulphate liquor obtained after extracting aluminium therefrom is mixed with washing solutions, concentrated by evaporation up to $650 \text{ kg.m}^{-3} \text{ Li}_2\text{SO}_4$, adjusted to pH about 8 by adding lithium hydroxide (LiOH), and warmed up to 100°C . Then carbon dioxide, CO_2 is bubbled, or ammonium carbonate $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ is added to precipitate lithium carbonate Li_2CO_3 which is separated by filtration. The precipitate is washed and dried. The remaining liquor containing ammonium sulphate is stored for disposal.

As an alternative embodiment, instead of pouring the slurry obtained by shredding with a rotary cutting mill in an incineration vessel it is continuously poured into a digestion reaction vessel made of glass lined steel or made of any other corrosion resistant materials (e.g., Alloy-20, Alloy 20Cb, Hastelloy® C-276, zirconium and alloys, niobium or tantalum clad steel). The reactor is then closed and argon is recovered by evaporation while releasing a mass of cool shredded ECs at the bottom of the reactor.

The digestion reaction is initiated by adding hot inorganic or organic acids such as HF , HCl , HBr , HI , HNO_3 , H_3PO_4 , H_2SO_4 , HClO_4 , HCOOH , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, or a mixture of them, but sulphuric acid 30wt % H_2SO_4 at 80°C is preferred. The dimensionless operating acid ratio (the so-called 'acid number'), i.e., ratio of mass of sulphuric acid to the mass of spent ECs is selected in order to : (i) introduce an amount of acid at least equal but preferably greater than the stoichiometric amount required for neutralizing all the cell active materials, and (ii) use the amount of acid required to absorb completely all the heat generated preventing any thermal runaways and maintaining the bath below the maximum temperature allowed in the process. The exothermic reaction wherein lithium sulphate is formed increases temporarily the temperature to $110\text{-}120^\circ\text{C}$. Nevertheless, to

maintain a proper operating internal temperature during one hour, internal heating, such as thermowell, heating coil, jacketed walls, or external circulating fluid heating is provided, such as a tubular or plate heat exchanger are required. After complete dissolution of soluble by-products
5 containing for example Al, Al_2O_3 , Li_2O , V_2O_5 and completion of side reactions (i.e., hydrogen gas evolution, and heat generation), the solution also containing sludge of insoluble material is pumped with a positive displacement pump such as a diaphragm, a Moyno® or Delasco pump and cooled to room temperature. Then, the remaining insoluble solids are
10 removed by hydrocycloning or centrifugation and finally filtration using a filterpress equipment. The filtration cake after washing and drying is landfilled.

Extraction of vanadium, removal of heavy metals, and aluminium and lithium extraction are carried out in the same manner as in the first
15 embodiment.

In the third embodiment, instead of batch incinerating the shredded mass, the latter is subject to batch oxidation performed in a molten salt bath.

Batch molten salt oxidation (MSO) is employed and performed in a
20 reaction vessel made of corrosion and heat resistant alloy (e.g., Hastelloy®-X, Inconel®-617, nickel or copper clad steel, titanium and alloys, zirconium and alloys). The reaction is initiated by injecting the spent shredded mass into a molten salt bath comprising a mixture of molten alkali and alkali-earth metals inorganic salts M_nX_m (with $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs},$
25 $\text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ and $\text{X} = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{BO}_3^{2-}, \text{PO}_4^{3-}$) at temperatures between 500 K-2000 K, preferably 1000 K. Usually an exothermic and fast reaction takes place for few seconds with a peak temperature around 1500K. Afterwards, the temperature is maintained constant at 1000K during 8 hours. It will be noted that the elevated gross or

high heating values (HHV) of spent ECs ranging from 16 to 23 MJ/kg depending on type can be efficiently used to recover heat by cogeneration. During oxidation, the acid gases generated such as HF, CO₂, and SO₂, are scrubbed from waste and captured in the melt as fluoride, carbonate, and sulphate salts. Other off-gases leaving the reaction vessel, such as CO, NO_x are cooled by means of a heat exchanger and directed through a dust collector, such as baghouses, high efficiency particulate filter, or electrostatic separator, in order to remove entirely any entrained particulates. Then the dusted off-gases are directed to a wet scrubber. Finally, the off-gases pass through a catalytic converter. The off-gases leaving the catalytic converter is very clean.

After completion of each molten oxidation steps, the bath is cooled down and solidified. The solid salt mass is then crushed inside the reactor by means of a jack hammer, and the resulting blocks are further ground in a gyratory crusher followed by ball milling. The powdered salty mass is introduced with collected dust and particulates into a stirred digestion tank. Digestion is carried out in a glass lined steel vessel or a vessel made of any other corrosion resistant materials (e.g., Alloy-20, Alloy 20 Cb, Hastelloy® C-276, titanium and alloys, zirconium and alloys, niobium or tantalum clad steel). The digestion reaction is initiated by adding hot inorganic or organic acids such as HF, HCl, HBr, HI, HNO₃, H₃PO₄, H₂SO₄, HClO₄, HCOOH, CF₃SO₃H, or a mixture thereof, but sulphuric acid 30wt % H₂SO₄ at 80°C is preferred. In order, to maintain a proper operating internal temperature during one hour, internal heating, such as thermowell, heating coil, jacketed walls, or external circulating fluid heating is provided with a tubular or plate heat exchanger. After complete dissolution of soluble by-products containing for example Al, Al₂O₃, Li₂O, V₂O₅ and completion of side reactions (i.e., gas evolution, and heat generation), the solution also containing sludge of insoluble material is pumped with a positive

displacement pump such as Moyno® or Delasco pump and cooled to room temperature. Then, the remaining insoluble solids are removed by hydrocycloning or centrifugation and finally filtration using a filterpress equipment. The filtration cake after washing and drying are landfilled.

- 5 Extraction of vanadium, removal of heavy metals and extraction of aluminium and lithium are carried out similarly as in the first embodiment.
- EXAMPLES

The invention will now be illustrated by the following non-limiting examples.

- 10 Example 1 (Incineration of ECs and Digestion of Ashes)

The first step consisted in rendering more brittle and easy to comminute a mass of one kilogram of spent electrochemical cells (ECs) having the chemical composition listed in Table 1. The electrochemical cells exhibited various states of charge. Hardening occurred by immersing
 15 the spent ECs directly into liquid argon maintained at 85 K. The dimensionless ratio, denoted r_{AE} , is the mass of liquid argon required per unit mass of ECs and it was calculated by the following equation listed below :

$$r_{AE} = \frac{m_{Ar}}{m_{EC}} = \frac{c_{PEC} \cdot (T_{EC} - T_F)}{c_{PAr} \cdot (T_F - T_{Ar})}$$

- 20 where m_{Ar} and m_{EC} are the masses expressed in kg of liquid argon and spent ECs respectively, c_{PAr} and c_{PEC} are the specific heat capacities expressed in $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ of liquid argon and spent ECs respectively, and T_{Ar} , T_{EC} , and T_F are temperatures expressed in kelvin of liquid argon, spent ECs, and the final temperature allowed after immersion respectively. Using liquid argon
 25 at 85K and based on the following experimental parameters : (i) an average temperature T_E around 260K of spent ECs which are stored in refrigerated warehouses, (ii) the specific heat capacities of liquid argon c_{PAr} of $1058 J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ (Perry, R.H., and Green, D.W. - *Perry's Chemical*

Engineers' Handbook 7th ed. - McGraw-Hill, New York (1997) page 2-217) and c_{PEC} of spent ECs of $1619 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, and (iii) the final allowed temperature of the solid-liquid mixture maintained slightly below the boiling point of argon (87.65K) at 87 K, the practical ratio selected was about 134. That is 134 kg of liquid argon (ca. 95 dm^3) were used for 1 kg of ECs. In addition, owing to the lower density of spent ECs (1369 kg.m^{-3}) than the density of liquid argon at 85K (1407 kg.m^{-3}), the light spent ECs were introduced into the liquid argon using either a metallic screen basket or an expanded or a perforated metal box containing the said cell materials in order to prevent hazardous floatation at the liquid-gas interface. Due to the issue of ductile-to-brittle transition at low temperature, face centered cubic (fcc) metals and alloys such as aluminium alloy 6061-T6 and austenitic stainless steel grade AISI 316L were preferred and selected for designing components and vessels. The residence time in the Dewar flask was about 30 minutes. Then more brittle, the hardened mass was directed to a shredder having knives blades made of tungsten carbide (Pulverisette 25, Fritsch GmbH). During the comminution operation, a continuous flow of liquid argon at 85 K circulates by gravity inside the shredding chamber maintaining sufficient hardness of the cell materials, and providing by evaporation an inert medium around the delaminated sheets. The final specific surface area of shredded cell materials forming delaminated pieces was measured equal to $1.5 \text{ m}^2.\text{kg}^{-1}$ compared to the initial value of $0.3 \text{ m}^2.\text{kg}^{-1}$ with expected benefits for the reaction kinetics. The cuttings produced were smaller than about one millimeter. Oversize cuttings were removed with a stainless steel 316L wet vibrating screen with aperture of 12 Tyler meshes operated under a flow of liquid argon and directed to the cutting mill operation. Mass yield during comminution was about 98 wt %. The resulting cooled slurry (i.e., undersize delaminated cuttings and liquid argon) was directly collected with a perforated ladle and poured into a

tubular incinerator. The tubular incinerator vessel had both walls and bottom of 2.54 cm thickness, a total length of 0.9144 m, an outside diameter of 30.48 cm with an actual capacity of about 45 dm³. The incinerator was made of annealed Inconel®-617. The incinerator was safely
5 designed according to the *ASME Boiler and Pressure Vessels code* in order to withstand the maximum pressure rise in the worst case of thermal runaway related to sudden decomposition reaction of one kg ECs without proper venting. When completely loaded, the reactor and its cover flange were tightly bolted together using a pure annealed gold-plated copper
10 O-ring and connected to an air compressor at 1.5 bars absolute pressure. Then, liquid and gaseous argon were gently removed by displacement while releasing a mass of cool shredded spent ECs inside the reactor. The reaction in the incinerator was initiated by heating up the incinerator retort into an electric heating oven made with a Fibrothal® module with Kanthal® A1
15 heating elements. A flow of 20 (STP)dm³/min compressed dry air was maintained until completion of the reaction in order to facilitate total combustion of all the carbonaceous materials (e.g., carbon black and copolymer). Two thermocouples B-type recorded both the inside and outer reactor surface temperature. After reaching 130°C, usually an exothermic
20 and fast reaction occurs for few seconds with a peak temperature around 1500 K. Afterwards, the external heating was maintained constant at a temperature of about 1000 K during 8 hours. During combustion, the off-gases produced leaving the reaction vessel were collected and cooled by means of a miniature shell and tube heat exchanger made of stainless steel
25 grade AISI 316L (Exergy Inc.) and were directed through a high efficiency particulate filter in order to remove entirely any entrained particulates (i.e., Li₂O, Al₂O₃, V₂O₅). Then the dust free gas is directed to a wet scrubber containing a spent slacked lime solution (Ca(OH)₂) for absorbing all the hazardous gaseous effluents (i.e., CO₂, HF, and SO₂). These gases reacted

to form a sludge of harmless precipitates made of calcium carbonate (CaCO_3), calcium fluoride (CaF_2), and calcium sulphate (CaSO_4). The solid compounds were removed by settling and dried. Finally, the released gas passed through a small catalytic converter. After completion of the incineration steps, the 711 grams of both ashes and solid residues having the ultimate chemical composition presented in Table 2 were discharged from the incinerator and introduced with collected dust and particulates into the stirred digestion reactor.

Chemical element	Mass fraction
Vanadium pentaoxide (V_2O_5)	40.88 wt %
Aluminium sesquioxide (Al_2O_3)	30.33 wt %
Lithium oxide (Li_2O)	28.79 wt %

Table 2 – Chemical analysis of ashes from incinerated cells

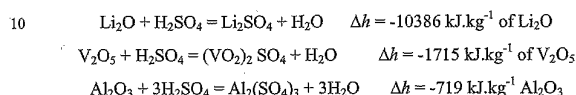
The digestion reactor was made of a small jacketed glass-lined steel vessel with a capacity of 37.85 dm^3 (LBO series from Tycon®) and a large bottom discharge. The digestion reaction was initiated by adding a solution of sulphuric acid at ambient temperature, after which it was heated to 80°C . The dimensionless physical quantity called the *operating acid ratio*, denoted R_O , i.e., the mass of acid to the mass of both ashes and solid residues that can be currently used without having thermal runaway issues but sufficient to neutralize all the cell active materials is determined taking the greater value of both the neutralization and the safety acid ratio as listed below.

$$R_O = \max(R_N, R_S)$$

The dimensionless quantity called the *neutralization acid ratio*, denoted R_N , i.e., the mass of acid required to neutralize stoichiometrically all active cell materials to the mass of both ashes and solid residues was calculated using the following theoretical equation:

$$R_N = \frac{m_{acid}}{m_{ashes}} \cdot \frac{MM_{H_2SO_4}}{x_{acid}} \left[\frac{x_{Li_2O}}{MM_{Li_2O}} + \frac{x_{V_2O_5}}{MM_{V_2O_5}} + \frac{3 \cdot x_{Al_2O_3}}{MM_{Al_2O_3}} \right]$$

where x_{Li_2O} , $x_{V_2O_5}$, and $x_{Al_2O_3}$ are the dimensionless mass fractions of lithium oxide, vanadium pentaoxide, and aluminium oxide present in the ashes and solid residues; where $MM_{H_2SO_4}$, MM_{Li_2O} , $MM_{V_2O_5}$, and $MM_{Al_2O_3}$ are the molecular molar masses expressed in $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ of sulphuric acid, lithium oxide, vanadium pentaoxide, and aluminium oxide, and x_{acid} is the sulphuric concentration expressed in mass fractions. This neutralization acid ratio is based on the three following chemical reactions schemes :



However, for safety reasons especially for preventing thermal runaways, another dimensionless physical quantity must be introduced and calculated, it is the *safety acid ratio*, denoted R_S . It describes the ratio of the mass of acid that can absorb all the heat generated by the exothermic reaction wherein vanadyl, aluminium and lithium sulphates are formed without reaching the maximum allowed temperature to the mass of ashes and solid residues. The *safety acid ratio* can be calculated using the following equation :

$$R_S = \frac{m_{acid}}{m_{ashes}} = \frac{[\Delta h_{reaction} - C_{p,ashes}(T_{max} - T_{ashes})]}{C_{p,acid}(T_{max} - T_{acid})}$$

$$\text{with } C_{p,acid} = x_{water} \cdot C_{p,water} + x_{H_2SO_4} \cdot C_{p,H_2SO_4}$$

where m_{acid} and m_{ashes} are the masses expressed in kg of acid and ashes respectively, $\Delta h_{reaction}$ the specific enthalpy of the dissolution reaction in $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$, C_{p,H_2SO_4} , $C_{p,acids}$, $C_{p,water}$ and $C_{p,ashes}$ are the specific heat capacities expressed in $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ of concentrated sulphuric acid, the sulphuric acid

aqueous solution, water, and ashes respectively, and T_{acid} , T_{ashes} , and T_{max} are temperatures expressed in kelvin of the acid, the ashes, and the maximum temperature allowed in the process. For instance, values of neutralization and safety acid ratios are listed for several sulfuric acid concentrations in Table 3 based on the chemical composition of the ashes listed in Table 2.

	Concentrated sulphuric acid (98 wt % H_2SO_4)	Battery grade sulphuric acid (30 wt % H_2SO_4)	Diluted sulphuric acid (20 wt % H_2SO_4)
Neutralization acid ratio (R_N)	2.09	6.82	10.23
Safety acid ratio (R_S)	19.71	8.65	7.99
Operating acid ratio (R_O)	20.00	10.00	15.00

Table 3 – Neutralization, safety and operating acid ratios for ashes with several acid concentrations

Therefore, for safety and economical concerns a sulphuric acid concentration of 30wt % H_2SO_4 was selected with an *operating acid ratio* of about 10, that is 7.11 kg of acid (ca. 6 dm³) in our case. After completion of the exothermic dissolution, the operating temperature was maintained at 80°C during 2 hours by heating the jacket. Mixing was obtained with a PTFE-coated impeller (IKA). After complete dissolution of solids (i.e., Al_2O_3 , Li_2O , V_2O_5) and completion of side reactions (i.e., gas evolution, and heat generation), the bath acidity was adjusted to pH below 1 by adding concentrated sulphuric acid 98wt %. Afterwards, about 50 grams of lithium chlorate, LiClO_3 or concentrated hydrogen peroxide H_2O_2 30%vol. was carefully added to the heated solution (80°C) in order to oxidize all vanadium (IV) and (III) cations to pentavalent vanadium (V) species.

Practically, the addition of the oxidizing chemical continues until the deep blue solution is totally converted to a yellow solution containing all vanadium as vanadyl (V) sulphate $(VO_2)_2SO_4$. Then the liquor is concentrated by evaporation to a molarity of vanadium (V) above 5 200 mol.m⁻³ concentration which was determined by UV-Vis spectrophotometry. Once digestion and oxidation completed the solution was bottom pumped into a tank with a positive displacement pump such as PTFE diaphragm pump (George Fisher) and allowed to cool to ambient temperature. Then, the few remaining insoluble solids were removed by 10 hydrocycloning or centrifugation and finally filtration using a filterpress equipment. Afterwards, lithium hydroxide solution or aqueous ammonia 28 wt % NH_4OH was added until reaching pH = 2 where flocculation of the hydrated red-brown precipitate of vanadium pentoxide $(V_2O_5 \cdot 2.5H_2O)$ occurs. The gelatinous precipitate was separated by settling and filtration, 15 carefully washed, dewatered, and dried at 200°C. In order to recover V_2O_5 , the calcinate was fired at 700°C during 2 hours in an Inconel®-617 crucible. The cooled black molten mass of pure V_2O_5 was then crushed and ground in a pebble mill with yttria stabilized zirconia balls of 10 mm to produce a fine red powder which passes a 200 Tyler mesh sieve. The final 20 mass was 293 g with a purity of 98.5 wt %. V_2O_5 . The oversize particles were recycled to the pebble mill. The previous filtrate was mixed with washing solutions and adjusted to pH about 2 by adding concentrated acid at 98 wt % H_2SO_4 . The traces of heavy metals (i.e., Cu^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+}) were removed by common cathodic electrodeposition achieved onto a zirconium 25 cathode under galvanostatic conditions with a constant cathodic current density of 200 A.m⁻² and using an expanded dimensionally stable anode for evolving oxygen in acidic media (i.e., DSA®-O₂) such as Ta/IrO₂ (30 g/m² IrO₂) (Magnetochemie B.V.). The electrolyzed solution was mixed with washing solutions and concentrated by evaporation in a kettle. Then, after

cooling down the mother liquor to 20°C, lithium hydroxide solution or aqueous ammonia 28 wt % NH_4OH was added until reaching pH about 5 where flocculation of the gelatinous aluminium hydroxide ($\text{Al}(\text{OH})_3$) occurred. The precipitate was then separated by settling and filtration. The washed, dewatered, dried precipitate was calcinated into a muffle furnace (Carbolite). The 205 grams obtained exhibited a purity of 98 wt %. The purified lithium sulphate liquor was mixed with washing solutions, concentrated by evaporation up to 650 kg/m³ Li_2SO_4 measured by flame spectrophotometry and adjusted to pH about 8 by adding lithium hydroxide (LiOH), and warmed up to 100°C. Then by bubbling carbon dioxide or adding ammonium carbonate $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, lithium carbonate Li_2CO_3 precipitated and was separated by filtration. The precipitate was washed and dried. The 520 grams of Li_2CO_3 obtained exhibited a purity of 98 wt %. The remaining liquor containing ammonium sulphate was discarded.

Example 2 (Direct Digestion of ECs)

The first step consisted in rendering more brittle and easy to comminute a mass of one kilogram of spent electrochemical cells (ECs) having the chemical composition listed in Table 1. The electrochemical cells exhibited various states of charge. The hardening occurred by immersing the spent ECs directly into liquid argon maintained at 85 K. The dimensionless ratio, denoted r_{AE} , is the mass of liquid argon required per unit mass of ECs and it was calculated by the following equation listed below:

$$r_{\text{AE}} = \frac{m_{\text{Ar}}}{m_{\text{EC}}} = \frac{c_{\text{PEC}}(T_{\text{EC}} - T_{\text{f}})}{c_{\text{PAr}}(T_{\text{f}} - T_{\text{Ar}})}$$

Where m_{Ar} and m_{EC} are the masses expressed in kg of liquid argon and spent ECs respectively, c_{PAr} and c_{PEC} are the specific heat capacities expressed in J.kg⁻¹.K⁻¹ of liquid argon and spent ECs respectively, and T_{Ar} , T_{EC} , and T_{f} are temperatures expressed in kelvin of liquid argon, spent ECs,

and the final temperature allowed after immersion respectively. Using liquid argon at 85K and based on the following experimental parameters: (i) an average temperature T_B around 260K of spent ECs which are stored in refrigerated warehouses, (ii) the specific heat capacities of liquid argon c_{PAr} of 1058 J.kg⁻¹.K⁻¹ (Perry, R.H., and Green, D.W. - *Perry's Chemical Engineers' Handbook 7th ed.* - McGraw-Hill, New York (1997) page 2-217) and c_{PEC} of spent ECs of 1619 J.kg⁻¹.K⁻¹, and (iii) the final allowed temperature of the solid-liquid mixture maintained slightly below the boiling point of argon (87.65K) at 87 K, the practical ratio selected was about 134. That is 134 kg of liquid argon (ca. 95 dm³) were used for 1 kg of ECs. In addition, owing to the lower density of spent ECs (1369 kg.m⁻³) than the density of liquid argon at 85K (1407 kg.m⁻³), the light spent ECs were introduced into the liquid argon using either a metallic screen basket or an expanded or a perforated metal box containing the said cell materials in order to prevent the hazardous flotation at the liquid-gas interface. Due to the issue of ductile-to-brittle transition at low temperature, face centered cubic (fcc) metals and alloys such as aluminium alloy 6061-T6 and austenitic stainless steel grade AISI 316L were preferred and selected for designing components and vessels. The residence time in the Dewar flask was about 30 minutes. Then more brittle, the hardened mass was directed to a shredder having knives blades made of tungsten carbide (Pulverisette 25, Fritsch GmbH). During the comminution operation, a continuous flow of liquid argon at 85 K circulates by gravity inside the shredding chamber maintaining sufficient hardness of the cell materials, and providing by evaporation an inert medium around the delaminated sheets. The final specific surface area of shredded cell materials forming delaminated pieces was measured equal to 1.5 m².kg⁻¹ compared to the initial value of 0.3 m².kg⁻¹ with expected benefits for the reaction kinetics. The cuttings produced were smaller than about one millimeter. Oversize cuttings were

removed with a stainless steel 316L wet vibrating screen with aperture of 12 Tyler meshes operated under a flow of liquid argon and directed to the cutting mill operation. Mass yield during comminution was about 98 wt %. The resulting cooled slurry (i.e., undersize delaminated cuttings and liquid argon) was directly collected with a perforated ladle and poured into the digestion reactor.

The digestion reactor was made of a small jacketed glass-lined steel vessel with a capacity of 37.85 dm³ (LBO series from Tycon®) with a large bottom discharge. The digestion reaction was initiated by adding a solution of sulphuric acid at ambient temperature then heated to 80°C. In order to prevent the hazardous flotation of lithium metal at the surface of the bath which can cause severe explosion of the hydrogen evolved, the spent ECs was maintained at the bottom of the reactor using an immersed and fine expanded metallic screen made of Hastelloys® C-276. The dimensionless quantity called the *operating acid ratio*, denoted R_O , i.e., the mass of acid to the mass of spent ECs that can be currently used without having thermal runaway issues but sufficient to neutralize all the cell active materials is determined taking the greater value of both the neutralization and the safety acid ratio as listed below.

$$R_O = \max(R_N, R_S)$$

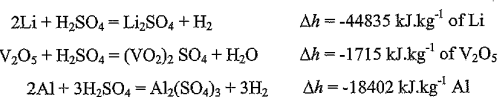
The dimensionless quantity called the *neutralization acid ratio*, denoted R_N , i.e., the mass of acid required to neutralize stoichiometrically all active cell materials to the mass of spent ECs was calculated using the following theoretical equation:

$$R_N = \frac{m_{acid}}{m_{ECs}} = \frac{MM_{H_2SO_4}}{x_{acid}} \left[\frac{x_{Li}}{2 \cdot MM_{Li}} + \frac{x_{V_2O_5}}{2 \cdot MM_{V_2O_5}} + \frac{3 \cdot x_{Al}}{2 \cdot MM_{Al}} \right]$$

Where x_{Li} , $x_{V_2O_5}$, and x_{Al} are the dimensionless mass fractions of the lithium metal, vanadium pentaoxide, and aluminium metal present in the spent ECs. Where $MM_{H_2SO_4}$, MM_{Li} , $MM_{V_2O_5}$, and MM_{Al} are the atomic and molecular

molar masses expressed in $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ of sulphuric acid, lithium metal, vanadium pentoxide, and aluminium metal, and x_{acid} is the sulphuric concentration expressed in mass fractions. This neutralization acid ratio is based on the three following chemical reactions schemes:

5



10 However, for safety reasons especially for preventing thermal runaways, another dimensionless physical quantity must be introduced and calculated, it is the *safety acid ratio*, denoted R_s . It describes the ratio of the mass of acid that can absorb all the heat generated by the exothermic reaction wherein vanadyl, aluminium and lithium sulphate are formed
15 without reaching the maximum allowed temperature to the mass of spent ECs. The *safety acid ratio* can be calculated using the following equation:

$$R_s = \frac{m_{\text{acid}}}{m_{\text{EC}}} = \frac{[\Delta h_{\text{reaction}} - c_{\text{PEC}}(T_{\text{max}} - T_{\text{EC}})]}{c_{\text{acid}}(T_{\text{max}} - T_{\text{acid}})}$$

$$\text{with } c_{\text{acid}} = x_{\text{water}} \cdot c_{\text{pwater}} + x_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot c_{\text{PH}_2\text{SO}_4}$$

Where m_{acid} and m_{EC} are the masses expressed in kg of acid and spent ECs
20 respectively, $\Delta h_{\text{reaction}}$ the specific enthalpy of the dissolution reaction in $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$, $c_{\text{PH}_2\text{SO}_4}$, c_{acid} , c_{pwater} and c_{PEC} are the specific heat capacities expressed in $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ of concentrated sulphuric acid, the sulphuric acid aqueous solution, water, and spent ECs respectively, and T_{acid} , T_{ECs} , and
25 T_{max} are temperatures expressed in kelvin of the acid, the spent ECs, and the maximum temperature allowed in the digestion process. For instance, values of neutralization and safety acid ratios are listed for several sulphuric acid concentrations based on the chemical composition of the ashes listed in Table 4.

	Concentrated sulphuric acid (98 wt %. H ₂ SO ₄)	Battery grade sulphuric acid (30 wt %. H ₂ SO ₄)	Diluted sulphuric acid (10 wt %. H ₂ SO ₄)
Neutralization acid ratio (R_N)	1.51	4.95	14.85
Safety acid ratio (R_S)	46.85	30.11	9.50
Operating acid ratio (R_O)	50.00	32.00	15

Table 4 – Neutralization, safety and operating acid ratios for spent ECs with several acid concentrations

Therefore, for safety and economical concerns and due to the size of the reactor vessels sulphuric acid concentration of 30wt %. H₂SO₄ was selected with a corresponding *operating acid ratio* of about 32, that is 32 kg of acid (26 dm³). After completion of the exothermic dissolution, the operating temperature was maintained at 80°C during 4 hours by heating the jacket. Due to explosion hazards related to hydrogen evolution, mixing was obtained with motor driven impeller by recirculating and heating the acid with a diaphragm pump and a plate heat exchanger made of Hastelloy®-C-276 (Alfa Laval). After complete dissolution of solids (i.e., Al₂O₃, Li₂O, V₂O₅) and completion of side reactions (i.e., hydrogen gas evolution, and heat generation), the bath acidity was adjusted to pH below 1 by adding concentrated sulphuric acid 98 wt %. Afterwards, about 50 grams of lithium chlorate, LiClO₃ or concentrated hydrogen peroxide H₂O₂ 30 % vol. was carefully added to the heated solution (80°C) in order to oxidize all vanadium(IV) and (III) cations to pentavalent vanadium (V) species. Practically, the addition of the oxidizing chemical continue until the deep blue solution is totally converted to a yellow solution containing all vanadium as vanadyl (V) sulphate (VO₂)₂SO₄. Then the liquor is concentrated by evaporation to a molarity of vanadium(V) above

200 mol.m⁻³ concentration which was determined by UV-Vis spectrophotometry. Once digestion and oxidation completed the solution was bottom pumped into a tank with a positive displacement pump such as PTFE diaphragm pump (George Fisher) and let cooled to ambient
5 temperature. Then, the few remaining insoluble solids were removed by hydrocycloning or centrifugation and finally filtration using a filterpress equipment. Afterwards, lithium hydroxide solution or aqueous ammonia 28 wt % NH₄OH was added until reaching pH about 2 where flocculation of the hydrated red-brown precipitate of vanadium pentoxide (V₂O₅.250H₂O)
10 occurs. The gelatinous precipitate was separated by settling and filtration, carefully washed, dewatered, and dried at 200°C. In order to recover V₂O₅, the calcinate was fired at 700°C during 2 hours in an Inconel®-617 crucible. The cooled black molten mass of pure V₂O₅ was then crushed and ground in a pebble mill with yttria stabilized zirconia balls of 10 mm to
15 produce a fine red powder which passes a 200 Tyler mesh sieve. The final mass was 290 g with a purity of 98.5 wt %. V₂O₅. The oversize particles were recycled to the pebble mill. The previous filtrate was mixed with washing solutions and adjusted to pH about 2 by adding conc. H₂SO₄ 98wt %. The traces of heavy metals (i.e., Cu²⁺, Pb²⁺, Sn²⁺) were removed by
20 common cathodic electrodeposition achieved onto a zirconium cathode under galvanostatic conditions with a constant cathodic current density of 200 A.m⁻² and using an expanded dimensionally stable anode for evolving oxygen in acidic media (i.e., DSA®-O₂) such as Ta/IrO₂ (30 g/m² IrO₂) (Magnetochemie B.V.). The electrolyzed solution was mixed with washing
25 solutions and concentrated by evaporation in a kettle. Then, after cooling down the mother liquor to 20°C, lithium hydroxide solution or aqueous ammonia 28 wt % NH₄OH was added until reaching pH about 5 where flocculation of the gelatinous aluminium hydroxide (Al(OH)₃) occurred. The precipitate was then separated by settling and filtration. The washed,

dewatered, dried precipitate was calcinated into a muffle furnace (Carbolite). The 204 grams obtained exhibited a purity of 98 wt %. The purified lithium sulphate liquor was mixed with washing solutions, concentrated by evaporation up to 650 kg/m³ Li₂SO₄ measured by flame spectrophotometry and adjusted to pH = 8 by adding lithium hydroxide (LiOH), and warmed up to 100°C. Then bubbling carbon dioxide or adding ammonium carbonate (NH₄)₂CO₃ lithium carbonate Li₂CO₃ precipitated and was separated by filtration. The precipitate was washed and dried. The 518 grams of Li₂CO₃ obtained exhibited a purity of 97.5 wt %. The remaining liquor containing ammonium sulphate was discarded.

Example 3 (Molten Salt Oxidation of ECs and Digestion of Salts)

The first step consisted to render more brittle and easy to comminute a mass of one kilogram of spent electrochemical cells (ECs) having the chemical composition listed in Table 1. The electrochemical cells exhibited various states of charge. The hardening occurred by immersing the spent ECs directly into liquid argon maintained at 85 K. The dimensionless ratio, denoted r_{AE} , is the mass of liquid argon required per unit mass of ECs and it was calculated by the following equation listed below:

$$r_{AE} = \frac{m_{Ar}}{m_{EC}} = \frac{c_{PEC} \cdot (T_{EC} - T_f)}{c_{PAr} \cdot (T_f - T_{Ar})}$$

Where m_{Ar} and m_{EC} are the masses expressed in kg of liquid argon and spent ECs respectively, c_{PAr} and c_{PEC} are the specific heat capacities expressed in J.kg⁻¹.K⁻¹ of liquid argon and spent ECs respectively, and T_{Ar} , T_{EC} , and T_f are temperatures expressed in kelvin of liquid argon, spent ECs, and the final temperature allowed after immersion respectively. Using liquid argon at 85K and based on the following experimental parameters: (i) an average temperature T_E around 260K of spent ECs which are stored in refrigerated warehouses, (ii) the specific heat capacities of liquid argon c_{PAr} of 1058 J.kg⁻¹.K⁻¹ (Perry, R.H., and Green, D.W. - *Perry's Chemical*

Engineers' Handbook 7th ed. - McGraw-Hill, New York (1997) page 2-217)
and c_{PEC} of spent ECs of $1619 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, and (iii) the final allowed
temperature of the solid-liquid mixture maintained slightly below the
boiling point of argon (87.65K) at 87 K, the practical ratio selected was
5 about 134. That is 134 kg of liquid argon (ca. 95 dm^3) were used for 1 kg of
ECs. In addition, owing to the lower density of spent ECs (1369 kg.m^{-3})
than the density of liquid argon at 85K (1407 kg.m^{-3}), the light spent ECs
were introduced into the liquid argon using either a metallic screen basket
or an expanded or a perforated metal box containing the said cell materials
10 in order to prevent the hazardous flotation at the liquid-gas interface. Due to
the issue of ductile-to-brittle transition at low temperature, face centered
cubic (fcc) metals and alloys such as aluminium alloy 6061-T6 and
austenitic stainless steel grade AISI 316L were preferred and selected for
designing components and vessels. The residence time in the Dewar flask
15 was about 30 minutes. Then more brittle, the hardened mass was directed to
a shredder having knives blades made of tungsten carbide (Pulverisette 25,
Fritsch GmbH). During the comminution operation, a continuous flow of
liquid argon at 85 K circulates by gravity inside the shredding chamber
maintaining sufficient hardness of the cell materials, and providing by
20 evaporation an inert medium around the delaminated sheets. The final
specific surface area of shredded cell materials forming delaminated pieces
was measured equal to $1.5 \text{ m}^2.\text{kg}^{-1}$ compared to the initial value of
 $0.3 \text{ m}^2.\text{kg}^{-1}$ with expected benefits for the reaction kinetics. The cuttings
produced were smaller than about one millimeter. Oversize cuttings were
25 removed with a stainless steel 316L wet vibrating screen with aperture of
12 Tyler meshes operated under a flow of liquid argon and directed to the
cutting mill operation. Mass yield during comminution was about 98 wt %.
The resulting cooled slurry (i.e., undersize delaminated cuttings and liquid
argon) was directly collected with a perforated ladle and poured into a tall

reaction vessel made of Inconel® 617 containing already the dry pellets of the pre-melted salts. The reactor is a 0.9144 meter tall vessel with an 304.8 mm outside diameter and wall and bottom thickness of 25.4 mm. The normal salt load is 10 kg of a binary mixture of potassium sulphate (K_2SO_4) and lithium sulphate (Li_2SO_4) having an eutectic composition. When completely loaded, the reactor and its cover flange were tightly bolted together using a pure annealed gold-platted copper O-ring and connected to an air compressor at 1.5 bars absolute pressure. Then, liquid and gaseous argon were gently removed by displacement while releasing a mass of cool shredded spent ECs inside the reactor with pre-melted salt pellets. The molten salt oxidation (MSO) was initiated by heating up the crucible into an electric heating oven made with a Fibrothal® module with Kanthal® A1 heating elements. A flow of 20 (STP)dm³/min compressed dry air was maintained until the completion of the reaction in order to facilitate the total combustion of all the carbonaceous materials (e.g., carbon black and copolymer). Two thermocouples B-type recorded both the inside and outer reactor surface temperature. After reaching 130°C, usually an exothermic and fast reaction occurs for few seconds with a peak temperature around 1500 K. Afterwards, the external heating was maintained constant to temperature about 1000 K during 6 hours. During combustion, the off-gases produced leaving the reaction vessel were collected and cooled by means of a miniature shell and tube heat exchanger made of stainless steel grade AISI 316L (Exergy Inc.) and were directed through a high efficiency particulate filter in order to remove entirely any entrained particulates (i.e., Li_2O , Al_2O_3 , V_2O_5). Then the dust free gas is directed to a wet scrubber containing a spent slacked lime solution ($Ca(OH)_2$) for absorbing all the hazardous gaseous effluents (i.e., CO_2 , HF, and SO_2). These gases reacted to form a sludge of harmless precipitates made of calcium carbonate ($CaCO_3$), calcium fluoride (CaF_2), and calcium sulphate ($CaSO_4$). The solid

compounds were removed by settling and dried. Finally, the released gas passed through a small catalytic converter. After completion of the incineration steps, the solidified salt mass was demolded and discharged from the reactor and then crushed with a small jack hammer to small chunks. Solids were introduced with collected dust and particulates into the stirred digestion reactor.

The digestion reactor was made of a small jacketed glass-lined steel vessel with a capacity of 37.85 dm³ (LBO series from Tycon®) with a large bottom discharge. The digestion reaction was initiated by adding a solution of diluted sulphuric acid at ambient temperature then heated to 80°C. For safety and economical concerns a sulphuric acid concentration of 10 wt %. H₂SO₄ was selected with an operating acid ratio of about 2, that is 20 kg of acid. After completion of the dissolution, the operating temperature was maintained at 80°C during 1 hours by heating the jacket. Mixing was obtained with a PTFE-coated impeller (IKA). After complete dissolution of solids and completion of side reactions, the bath acidity was adjusted to pH below 1 by adding concentrated sulphuric acid 98 wt %. Afterwards, about 50 grams of lithium chlorate, LiClO₃ or concentrated hydrogen peroxide H₂O₂ 30%vol. was carefully added to the heated solution (80°C) in order to oxidize all vanadium (IV) and (III) cations to pentavalent vanadium (V) species. Practically, the addition of the oxidizing chemical continue until the deep blue solution is totally converted to a yellow solution containing all vanadium as vanadyl (V) sulphate (VO₂)₂SO₄. Then the liquor is concentrated by evaporation to a molarity of vanadium(V) above 200 mol.m⁻³ concentration which was determined by UV-Vis spectrophotometry. Once digestion and oxidation completed the solution was bottom pumped into a tank with a positive displacement pump such as PTFE diaphragm pump (George Fisher) and let cooled to ambient temperature. Then, the few remaining insoluble solids were removed by

hydrocycloning or centrifugation and finally filtration using a filterpress equipment. Afterwards, lithium hydroxide solution or aqueous ammonia 28 wt % NH_4OH was added until reaching pH about 2 where flocculation of the hydrated red-brown precipitate of vanadium pentoxide ($\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 250\text{H}_2\text{O}$) occurs. The gelatinous precipitate was separated by settling and filtration, carefully washed, dewatered, and dried at 200°C . In order to recover V_2O_5 , the calcinate was fired at 700°C during 2 hours in an Inconel®-617 crucible. The cooled black molten mass of pure V_2O_5 was then crushed and ground in a pebble mill with yttria stabilized zirconia balls of 10 mm to produce a fine red powder which passes a 200 Tyler mesh sieve. The final mass was 293 g with a purity of 98.5 wt % V_2O_5 . The oversize particles were recycled to the pebble mill. The previous filtrate was mixed with washing solutions and adjusted to pH about 2 by adding conc. H_2SO_4 98 wt %. The traces of heavy metals (i.e., Cu^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+}) were removed by common cathodic electrodeposition achieved onto a zirconium cathode under galvanostatic conditions with a constant cathodic current density of $200 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ and using an expanded dimensionally stable anode for evolving oxygen in acidic media (i.e., DSA®- O_2) such as Ta/Ir O_2 ($30 \text{ g/m}^2 \text{ IrO}_2$) (Magnetochemie B.V.). The electrolyzed solution was mixed with washing solutions and concentrated by evaporation in a kettle. Then, after cooling down the mother liquor to 20°C , lithium hydroxide solution or aqueous ammonia 28 wt % NH_4OH was added until reaching pH about 5 where flocculation of the gelatinous aluminium hydroxide ($\text{Al}(\text{OH})_3$) occurred. The precipitate was then separated by settling and filtration. The washed, dewatered, dried precipitate was calcinated into a muffle furnace (Carbolite). The 205 grams obtained exhibited a purity of 98 wt %. The purified lithium sulphate liquor was mixed with washing solutions, concentrated by evaporation up to $650 \text{ kg/m}^3 \text{ Li}_2\text{SO}_4$ measured by flame spectrophotometry and adjusted to pH = 8 by adding lithium hydroxide

(LiOH), and warmed up to 100°C. Then bubbling carbon dioxide or adding ammonium carbonate $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ lithium carbonate Li_2CO_3 precipitated and was separated by filtration. The precipitate was washed and dried. The 520 grams of Li_2CO_3 obtained exhibited a purity of 98 wt %. The remaining
5 liquor containing ammonium sulphate was discarded. It must be understood that the invention is in no way limited to the above embodiments and that many changes may be brought about therein without departing from the scope of the invention as defined by the appended claims.

CLAIMS

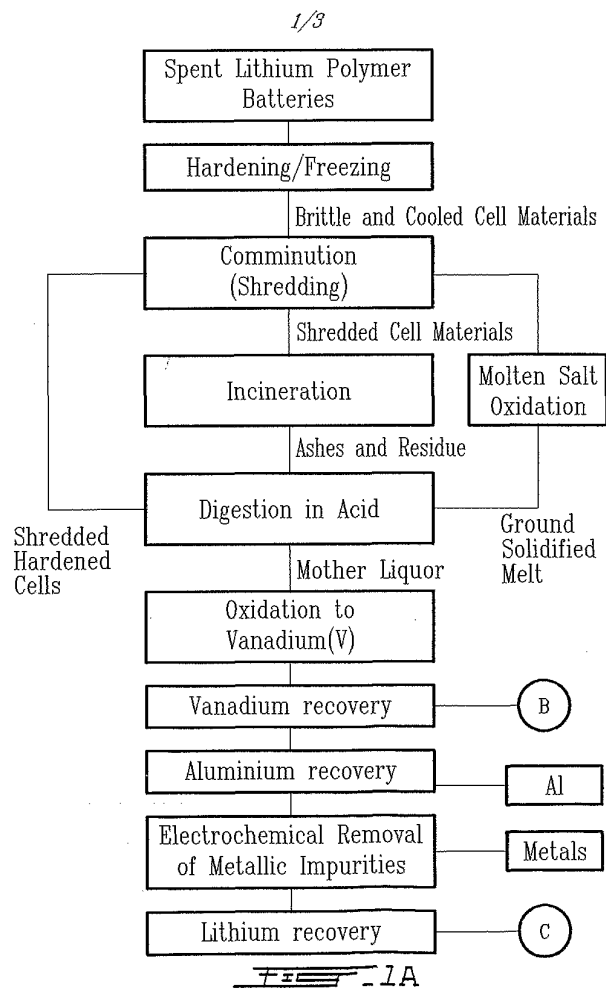
1. A method of recovering and recycling lithium and vanadium compounds from a material comprising spent lithium metal gel and solid polymer electrolyte rechargeable batteries, and/or scraps therefrom and/or products used to produce said batteries, which comprises providing a mass of said material, hardening said mass by cooling at a temperature below room temperature, comminuting said mass of cooled and hardened material, treating said comminuted mass with an acid to give an acidic mother liquor, extracting vanadium compounds from said mother liquor, separating heavy metals and aluminium therefrom and precipitating lithium carbonate from remaining solution.
2. Method according to claim 1, which comprises comminuting said mass of hardened material under a flow of cryogenic liquefied gases.
3. Method according to claim 2, wherein said mass of material is hardened by cooling it to a temperature between 0 K and 298 K.
4. Method according to claim 3, wherein said mass of material is cooled to between 77 K and 273 K.
5. Method according to claim 4, wherein said mass of material is cooled to 85 K.
6. Method according to claim 1 or 2, which comprises batch incinerating said comminuted hardened cooled mass, and treating said comminuted hardened cooled mass to give said mother liquor.
7. Method according to claim 4, which comprises cooling said comminuted hardened cooled mass and scrubbing of gases produced thereby before treating same to give said mother liquor.
8. Method according to claim 6, wherein said liquor is obtained by digesting ashes and solid residues obtained by batch incinerating said comminuted hardened cooled mass in an acid.

9. Method according to claim 8, wherein said acid is selected from the group consisting of inorganic or organic acids.
10. Method according to claim 9 wherein said acid is selected from the group consisting of HF, HCl, HBr, HI, HNO₃, H₃PO₄, H₂SO₄,
5 HClO₄, HCOOH, CF₃SO₃H, or mixtures thereof.
11. Method according to claim 10, wherein said acid is sulphuric acid (H₂SO₄).
12. Method according to claim 1, wherein said comminuted mass is obtained by cryogenic comminution.
- 10 13. Method according to claim 1, wherein said mother liquor is obtained by digesting the comminuted hardened cooled mass in an acid, and separating a mixture of inert gas and hydrogen to give said mother liquor.
14. Method according to claim 13, wherein said acid is selected from the group consisting of inorganic or organic acids.
- 15 15. Method according to claim 14, wherein said acid is selected from the group consisting of HF, HCl, HBr, HI, HNO₃, H₃PO₄, H₂SO₄, HClO₄, HCOOH, CF₃SO₃H, or mixtures thereof.
16. Method according to claim 15, wherein said acid is sulphuric acid H₂SO₄.
- 20 17. Method according to claim 1, which comprises heating said comminuted hardened cooled mass under conditions and at a temperature effective to cause batch oxidation in a molten salt bath of said comminuted material and removing gases produced during said oxidation, before treating said cooled mass to give said mother liquor.
- 25 18. Method according to claim 17, wherein said oxidation is carried out by oxidizing and/or burning the comminuted hardened cooled mass in a molten salt bath comprising a mixture of molten alkali and alkali-earth metal inorganic salts, the comminuted hardened cooled mass at a temperature effective to cause destruction of the comminuted material.

19. Method according to claim 18, wherein said inorganic salts are selected from the group consisting of M_nX_m wherein $M = Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba$ and $X = F, Cl, Br, I, SO_4^{2-}, NO_3^-, CO_3^{2-}, BO_3^{2-}, PO_4^{3-}$.
- 5 20. Method according to claim 17, wherein said temperature is between 500 K and 2000 K.
21. Method according to claim 18, wherein said temperature is between 700 K and 1500 K.
22. Method according to claim 20, wherein said temperature is
- 10 1000 K.
23. Method according to claim 17, which comprises digesting the comminuted, hardened cooled mass from which said gases produced during said oxidation have been removed, in an acid, said mother liquor containing insoluble solids.
- 15 24. Method according to claim 23, wherein said acid is selected from the group consisting of HF, HCl, HBr, HI, HNO_3 , H_3PO_4 , H_2SO_4 , $HClO_4$, $HCOOH$, CF_3SO_3H , or mixtures thereof.
25. Method according to claim 24, wherein said acid is sulphuric acid. H_2SO_4 .
- 20 26. Method according to claim 8, wherein said mother liquor is treated to oxidize substantially entirely all vanadium (III) and (IV) cations to pentavalent vanadium (V).

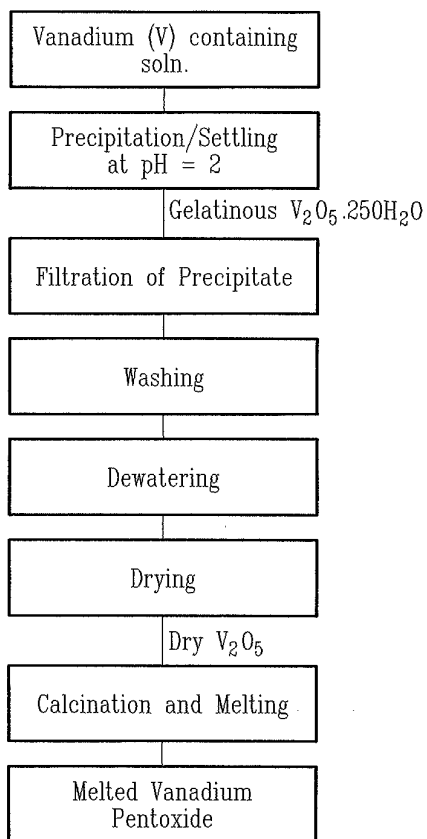
WO 02/23651

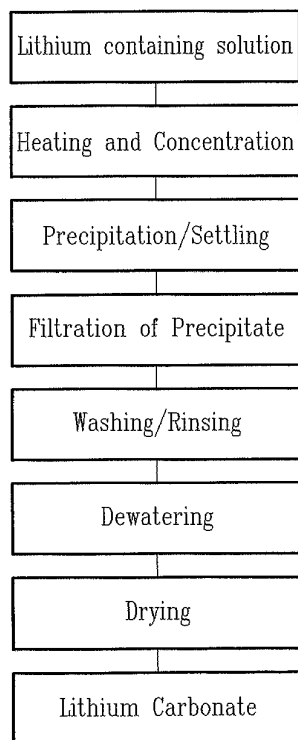
PCT/CA01/01300



WO 02/23651

PCT/CA01/01300

2/3FIG. 1B

3/3~~FIG. 1C~~

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/CA 01/01300
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 H01M6/52 H01M10/54		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) WPI Data, EPO-Internal, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 888 463 A (ADAMS TERRY S ET AL, ANAHEIM, US) 30 March 1999 (1999-03-30) cited in the application column 1, line 20 - line 34 column 1, line 55 - line 65 column 2, line 24 - line 31 figure 1	1-26
A	US 5 352 270 A (SHACKLE DALE R., MORGAN HILL, US) 4 October 1994 (1994-10-04) column 2, line 34 - line 38 claim 8 figure 1 --- -/-	1-26
☒ Further documents are listed in the continuation of box C. ☒ Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 11 January 2002		Date of mailing of the international search report 21/01/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2940, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer: Peis, S

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/CA 01/01300

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PINGWEI Z ET AL: "Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries" HYDROMETALLURGY, ELSEVIER SCIENTIFIC PUBLISHING CO. AMSTERDAM, NL, vol. 47, no. 2-3, 1998, pages 259-271, XP004109817 ISSN: 0304-386X * the whole text *	1-26

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				International Application No.	
Information on patent family members				PCT/CA 01/01300	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5888463	A	30-03-1999	NONE		
US 5352270	A	04-10-1994	AU WO	4857093 A 9407277 A1	12-04-1994 31-03-1994

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 2 2 B 3/44	C 2 2 B 26/12	
C 2 2 B 7/00	C 2 2 B 34/22	
C 2 2 B 26/12	C 2 2 B 3/00	A
C 2 2 B 34/22	C 2 2 B 3/00	Q

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(74)代理人 100083747

弁理士 狩野 剛志

(72)発明者 カードレリ, フランソワ

カナダ国ケベック州アーシュ 1 テ・3 エール 7, サン・レオナル, リュ・ブロッサード, 5 8 7 2

(72)発明者 デュベ, ジョナサン

カナダ国ケベック州ジ 4 アーシュ・1 ヴェ 1, ロングエウイル, アパルトマン 2, リュ・レモイン・エ, 1 2 5

F ターム(参考) 4G048 AA04 AB08 AC06 AE02

4K001 AA28 AA34 BA22 CA01 DB02 DB03 DB04 DB05 DB06 DB23

5H031 EE01 EE03 RR01