



(21)申請案號：112101774 (22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 01 月 16 日

(51)Int. Cl. : **C22B1/02 (2006.01)** **C22B7/00 (2006.01)**  
**B09B3/00 (2022.01)** **H01M10/54 (2006.01)**

(30)優先權：2022/01/20 日本 2022-007276  
2022/12/21 日本 2022-204158

(71)申請人：日商同和永續環境股份有限公司(日本) DOWA ECO-SYSTEM CO., LTD. (JP)  
日本

(72)發明人：西川千尋 NISHIKAWA, CHIHIRO (JP)；田畑獎太 TAHATA, SHOTA (JP)；渡邊亮榮 WATANABE, RYOEI (JP)；劉暢之 LIU, NOBUYUKI (CN)；吉田翔平 YOSHIDA, SHOHEI (JP)

(74)代理人：王立成；余宗學

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：2 共 43 頁

## (54)名稱

有價物的回收方法

## (57)摘要

提供一種有價物的回收方法，其從鋰離子二次電池回收硼品位小於 1ppm 並且鈣品位 100ppm 以下的碳酸鋰，提供一種有價物的回收方法，其包括下述工序：藉由將上述鋰離子二次電池在 660°C 以上的溫度進行熱處理，從而獲得熱處理物的熱處理工序；藉由將上述熱處理物破碎了的破碎物進行分級，從而獲得包含上述有價物的、粗粒產物和細粒產物的破碎、分級工序；藉由將上述細粒產物浸漬於水，從而製成細粒產物漿料的漿料化工序；藉由將上述細粒產物漿料進行濕式磁選，從而挑選為磁吸附物和非磁吸附物漿料的濕式磁選工序；在上述非磁吸附物漿料和/或將上述非磁吸附物漿料固液分離而得的非磁吸附物中添加硫酸，以使 pH 成為 0 以上 3.5 以下，將非磁吸附物浸出之後進行固液分離，獲得酸浸出液和酸浸出殘渣的酸浸出工序；將上述酸浸出液利用氫氧化鈣進行中和的中和工序；將由上述中和工序獲得的液體進行固液分離的中和濾餅固液分離工序；對於由上述中和和濾餅固液分離工序獲得的液體，添加 CO<sub>2</sub> 的碳酸鈣晶析工序；將由上述碳酸鈣晶析工序獲得的液體進行固液分離的碳酸鈣固液分離工序；在上述碳酸鈣固液分離工序之後，藉由螯合樹脂將鈣進行吸附除去的鈣吸附除去工序。



## 【發明摘要】

【中文發明名稱】有價物的回收方法

【中文】提供一種有價物的回收方法，其從鋰離子二次電池回收硼品位小於 1ppm 並且鈣品位 100ppm 以下的碳酸鋰，提供一種有價物的回收方法，其包括下述工序：藉由將上述鋰離子二次電池在 660°C 以上的溫度進行熱處理，從而獲得熱處理物的熱處理工序；藉由將上述熱處理物破碎了的破碎物進行分級，從而獲得包含上述有價物的、粗粒產物和細粒產物的破碎、分級工序；藉由將上述細粒產物浸漬於水，從而製成細粒產物漿料的漿料化工序；藉由將上述細粒產物漿料進行濕式磁選，從而挑選為磁吸附物和非磁吸附物漿料的濕式磁選工序；在上述非磁吸附物漿料和/或將上述非磁吸附物漿料固液分離而得的非磁吸附物中添加硫酸，以使 pH 成為 0 以上 3.5 以下，將非磁吸附物浸出之後進行固液分離，獲得酸浸出液和酸浸出殘渣的酸浸出工序；將上述酸浸出液利用氫氧化鈣進行中和的中和工序；將由上述中和工序獲得的液體進行固液分離的中和濾餅固液分離工序；對於由上述中和濾餅固液分離工序獲得的液體，添加 CO<sub>2</sub> 的碳酸鈣晶析工序；將由上述碳酸鈣晶析工序獲得的液體進行固液分離的碳酸鈣固液分離工序；在上述碳酸鈣固液分離工序之後，藉由螯合樹脂將鈣進行吸附除去的鈣吸附除去工序。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】有價物的回收方法

【技術領域】

【0001】

本發明系關於從鋰離子二次電池回收有價物的方法。

【先前技術】

【0002】

鋰離子二次電池與以往的鉛蓄電池，鎳鎘二次電池等相比，為輕量，高容量，高電動勢的二次電池，作為個人電腦，電動汽車，便攜設備等的二次電池而使用。例如，鋰離子二次電池的正極中，鈷和鎳等的有價物作為鈷酸鋰( $\text{LiCoO}_2$ )、三元系正極材( $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2(x+y+z=1)$ )等而使用。

【0003】

預測到鋰離子二次電池今後的使用的擴大，因此由伴隨著由製造過程產生的次品或使用設備和電池的壽命等而被廢棄的鋰離子二次電池回收鋰等的有價物，從資源回收的觀點考慮受到期望。從鋰離子二次電池回收鋰等的有價物時，將鋰離子二次電池所使用的各種金屬或雜質進行分離並回收從提高回收物的價值方面考慮是重要的。

【0004】

作為從鋰離子二次電池的焙燒物的破碎物回收鋰的手法，例如，提出了從將鋰離子二次電池的廢棄物焙燒而得的電池渣，回收鋰的方法，其包括：使含有鋁酸鋰的上述電池渣在酸性溶液中浸出的浸出工序；使由浸出工序獲得的浸出後液的pH上升並中和的同時固液分離，獲得鋰溶液的中和工序(例如，參照專利文獻1)。

【0005】

此外，本發明人已經提出了從鋰離子二次電池回收有價物的有價物的回收方法，其包括：藉由將鋰離子二次電池在  $750^\circ\text{C}$  以上的溫度進行熱處理，從而獲得熱處理物的熱處理工序；藉由將上述熱處理物破碎了的破碎物進行分級，從而獲

得包含上述有價物的、粗粒產物和細粒產物的破碎、分級工序;藉由將上述細粒產物浸漬於水，獲得水浸出漿料的水浸出工序;藉由對於上述水浸出漿料進行濕式磁選，從而將上述水浸出漿料挑選為磁吸附物和非磁吸附物漿料的濕式磁選工序;在由上述濕式磁選回收的非磁吸附物漿料和/或將非磁吸附物漿料固液分離而得的非磁吸附物中添加酸性溶液，以使 pH 成為 0 以上 3.5 以下，將非磁吸附物浸出之後，進行固液分離以獲得酸浸出液和酸浸出殘渣的酸浸出工序(例如，參照專利文獻 2)。

先實施技術文獻

專利文獻

**【0006】**

專利文獻 1:日本特開 2019-160429 號公報

專利文獻 2:日本特許第 6948481 號公報

**【發明內容】**

<發明欲解決之問題>

**【0007】**

然而，上述專利文獻 1 的以往技術中，有時回收的碳酸鋰中的硼品位為 1ppm 以上。將鋰離子二次電池焙燒而得的電池渣中，包含來源於電解質的硼，將電池渣酸浸出的情況下，本發明人認識到幾乎全部量移動至酸性溶液。本發明人認識到由該酸性溶液回收的碳酸鋰中所包含的硼作為硼酸鹽而被包含，藉由該硼的含有，使用了回收的碳酸鋰的鋰離子二次電池的充放電相關的性能帶來不良影響的可能性。

此外，本發明人認識到專利文獻 1 那樣，中和工序中使用氫氧化鈉的情況下，鋰溶解液中大量的鈉溶解，因此有時從鋰溶解液回收的碳酸鋰中含有 0.5 質量% 以上的鈉，有時不能回收鋰離子二次電池中能夠使用的高質量的碳酸鋰。此外，本發明人認識到在作為酸浸出工序中的酸性溶液使用硫酸的情況下，鋰溶解液包含硫酸根離子，因此從該液體回收的碳酸鋰有時含有 0.5 質量% 以上的  $\text{SO}_4$ ，有時不能回收鋰離子二次電池中能夠使用的高質量的碳酸鋰。此外，本發明人認識到專利文獻 1 中，鈷或鎳等也浸出，在中和工序中形成氫氧化物的沉澱，但是其殘渣量變多，有時殘渣側損耗大量的鋰。

**【0008】**

本發明人認識到上述專利文獻 2 中記載了能夠由離子交換樹脂吸附除去鈣，但在由離子交換樹脂吸附除去鈣的情況下，有時鋰也吸附於離子交換樹脂，進一步離子交換樹脂中，鈣的吸附除去不充分。

此外，本發明人認識到專利文獻 2 中，中和工序中作為鹼使用消石灰，但是由中和工序獲得的液體的 pH 為鹼性，吸收空氣中的 CO<sub>2</sub> 而液體中的鈣離子作為碳酸鈣而析出，該碳酸鈣被通水至離子交換樹脂，從而樹脂塔的閉塞問題發生，有時鈣吸附除去量的降低產生。

**【0009】**

本發明的課題在於解決以往的各個問題，達成以下的目的。即，本發明的目的在於提供，能夠以高回收率從鋰離子二次電池回收硼品位小於 1ppm 並且鈣品位 100ppm 以下的高質量的碳酸鋰的有價物的回收方法。

用於解決問題的方法

**【0010】**

作為用於解決上述課題的方法，如下所述。即，

< 1 > 一種有價物的回收方法，其特徵在於，為從鋰離子二次電池回收硼品位小於 1ppm 並且鈣品位 100ppm 以下的碳酸鋰的有價物的回收方法，包括下述工序：

藉由將上述鋰離子二次電池在 660°C 以上的溫度進行熱處理，從而獲得熱處理物的熱處理工序；

藉由將上述熱處理物破碎了的破碎物進行分級，從而獲得包含上述有價物的、粗粒產物和細粒產物的破碎、分級工序；

藉由將上述細粒產物浸漬於水，從而製成細粒產物漿料的漿料化工序；

藉由將上述細粒產物漿料進行濕式磁選，從而挑選為磁吸附物和非磁吸附物漿料的濕式磁選工序；

在上述非磁吸附物漿料和/或將上述非磁吸附物漿料進行固液分離而得的非磁吸附物中添加硫酸，以使 pH 成為 0 以上 3.5 以下，將非磁吸附物浸出之後，進行固液分離以獲得酸浸出液和酸浸出殘渣的酸浸出工序；

將上述酸浸出液利用氫氧化鈣進行中和的中和工序；

將由上述中和工序獲得的液體進行固液分離的中和濾餅固液分離工序；

對於由上述中和濾餅固液分離工序獲得的液體，添加 CO<sub>2</sub> 的碳酸鈣晶析工序；  
將由上述碳酸鈣晶析工序獲得的液體進行固液分離的碳酸鈣固液分離工序；  
在上述碳酸鈣固液分離工序之後，藉由螯合樹脂將鈣進行吸附除去的鈣吸附  
除去工序。

<2> 根據上述<1>所述的有價物的回收方法，上述碳酸鈣晶析工序中的 CO<sub>2</sub> 的添加量相對於由上述中和濾餅固液分離工序獲得的液體的鈣離子以莫耳比計為 0.1 以上，並且相對於鋰離子以莫耳比計為 0.5 以下。

<3> 根據上述<1>~<2>中任一項所述的有價物的回收方法，上述螯合樹脂為具有亞氨基二乙酸基的螯合樹脂。

<4> 根據上述<1>所述的有價物的回收方法，在上述碳酸鈣晶析工序之後，包括將由碳酸鈣晶析工序獲得的液體所包含的鋰藉由電滲析進行濃縮的第 1 濃縮工序。

<5> 根據上述<1>所述的有價物的回收方法，在上述鈣吸附除去工序之後，包括將鈣吸附除去後液所包含的鋰藉由電滲析進行濃縮的第 2 濃縮工序。

<6> 根據上述<4>~<5>中任一項所述的有價物的回收方法，包括在上述第 1 或第 2 濃縮工序後的濃縮液中添加碳酸以將碳酸鋰進行晶析的碳酸鋰晶析工序。

<7> 根據上述<6>所述的有價物的回收方法，將上述碳酸鋰利用溫水進行洗滌以獲得硫酸品位和鈉品位都為 0.5 質量%以下的碳酸鋰。

<8> 根據上述<1>~<2>中任一項所述的有價物的回收方法，上述碳酸鋰的鉀品位為 50ppm 以下。

<發明之功效>

#### 【0011】

根據本發明，能夠解決以往各個問題，能夠提供以高回收率從鋰離子二次電池回收硼品位小於 1ppm 並且鈣品位 100ppm 以下的高質量的碳酸鋰的有價物的回收方法。

#### 【圖式簡單說明】

#### 【0012】

圖 1 為表示第 1 實施方式涉及的有價物的回收方法的處理的流程的一例的圖。

圖 2 為表示第 2 實施方式涉及的有價物的回收方法的處理的流程的一例的圖。

### 【實施方式】

#### 【0013】

(有價物的回收方法)

本發明的有價物的回收方法包括熱處理工序;破碎、分級工序;漿料化工序;濕式磁選工序;酸浸出工序;中和工序;中和濾餅固液分離工序;碳酸鈣晶析工序;碳酸鈣固液分離工序;鈣吸附除去工序，優選包括第 1 濃縮工序、第 2 濃縮工序和碳酸鋰晶析工序，進一步根據需要包含其它工序。

根據本發明的有價物的回收方法，能夠以高回收率從鋰離子二次電池回收硼品位小於 1ppm 並且鈣品位 100ppm 以下的高質量的碳酸鋰。此外，根據上述有價物的回收方法，能夠以少的工序數並且短時間且高效率地回收高質量的碳酸鋰。

#### 【0014】

本發明的有價物的回收方法為用於從鋰離子二次電池回收有價物的方法。

這裡，有價物是指不廢棄而可能成為處理對象的有價值的物質，例如，可舉出各種金屬等。作為鋰離子二次電池中的有價物，可舉出例如，高質量的碳(C)濃縮物、銅(Cu)、鋁(Al)、鋰(Li)、鈷(Co)、鎳(Ni)等。這些之中，硼品位小於 1ppm 並且鈣品位小於 10ppm 的高質量的碳酸鋰是符合的。

#### 【0015】

-鋰離子二次電池-

作為鋰離子二次電池，沒有特別限制，能夠根據目的適當選擇，可舉出例如，由鋰離子二次電池的製造過程產生的次品的鋰離子二次電池，由於使用設備的不良，使用設備的壽命等而廢棄的鋰離子二次電池，由於壽命而廢棄的使用完的鋰離子二次電池等。

#### 【0016】

作為鋰離子二次電池的形狀、結構、大小和材質，沒有特別限制，能夠根據目的適當選擇。

作為鋰離子二次電池的形狀，沒有特別限制，能夠根據目的適當選擇，可舉出例如，層壓型、圓筒型、按鈕型、硬幣型、方型、平型等。

此外，作為鋰離子二次電池的形態，沒有特別限制，能夠根據目的適當選擇，可舉出例如，電池單元、電池模組、電池組等。這裡，電池模組是指將作為單位電池的電池單元複數個連接而彙總到一個客體而成的物質，電池組是指將複數的電池模組彙總到一個客體而成的物質。此外，電池組可以具備控制器或冷卻裝置。

#### 【0017】

作為鋰離子二次電池，可舉出例如，具備：正極、負極、隔板、含有電解質和有機溶劑的電解液、作為收容正極、負極、隔板和電解液的電池殼體的外裝容器等的鋰離子二次電池。另外，鋰離子二次電池可以為正極和負極等脫落的狀態。

#### 【0018】

--正極--

作為正極，只要具有正極活性物質，就沒有特別限制，能夠根據目的適當選擇。

作為正極的形狀，沒有特別限制，能夠根據目的適當選擇，可舉出例如，平板狀、片狀等。

#### 【0019】

---正極集電體---

作為正極集電體，其形狀、結構、大小和材質等沒有特別限制，能夠根據目的適當選擇。

作為正極集電體的形狀，可舉出例如，箔狀等。

作為正極集電體的材質，可舉出例如，不鏽鋼、鎳、鋁、銅、鈦、鉭等。這些之中，優選為鋁。

#### 【0020】

作為正極材，沒有特別限制，能夠根據目的適當選擇，可舉出例如，至少包含含有鋰的正極活性物質，根據需要包含導電劑和結着樹脂的正極材等。

作為正極活性物質，可舉出例如，被稱為 LMO 系的錳酸鋰( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )、被稱為 LCO 系的鈷酸鋰( $\text{LiCoO}_2$ )、被稱為 3 元系和 NCM 系的  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  ( $x + y + z = 1$ )、被稱為 NCA 系的  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z$  ( $x + y + z = 1$ )、磷酸鐵鋰( $\text{LiFePO}_4$ )、鈷/鎳酸鋰( $\text{LiCo}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$ )、鈦酸鋰( $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ )等。此外，作為正極活性物質，可以將這些材料組合來使用。

作為導電劑，沒有特別限制，能夠根據目的適當選擇，可舉出例如，炭黑、石墨、碳纖維、金屬碳化物等。

作為結着樹脂，沒有特別限制，能夠根據目的適當選擇，可舉出例如，1,1-二氟乙烯、四氟乙烯、丙烯腈、氧化乙烯等均聚體或共聚體、丁苯橡膠等。

#### 【0021】

--負極--

作為負極，如果具有含有碳(C)的負極活性物質，就沒有特別限制，能夠根據目的適當選擇。

作為負極的形狀，沒有特別限制，能夠根據目的適當選擇，可舉出例如，平板狀、片狀等。

#### 【0022】

---負極集電體---

作為負極集電體，其形狀、結構、大小和材質等沒有特別限制，能夠根據目的適當選擇。

作為負極集電體的形狀，可舉出例如，箔狀等。

作為負極集電體的材質，可舉出例如，不鏽鋼、鎳、鋁、銅、鈦、鉭等。這些之中，優選為銅。

#### 【0023】

作為負極活性物質，如果含有碳(C)，就沒有特別限制，能夠根據目的適當選擇，可舉出例如，石墨、硬碳等碳材料等。此外，作為負極活性物質，鈦酸酯、矽等非碳材料與碳組合而使用。

#### 【0024】

此外，作為鋰離子二次電池的外裝容器(客體)的材質，沒有特別限制，能夠根據目的適當選擇，可舉出例如，鋁、鐵、不鏽鋼、樹脂(塑膠)等。

#### 【0025】

以下，對於本發明的有價物的回收方法中的各工序，詳細地說明。

#### 【0026】

<熱處理工序>

熱處理工序為藉由將鋰離子二次電池進行熱處理，從而獲得熱處理物的工序。熱處理物(焙燒物)是指將鋰離子二次電池熱處理而得的物質。

作為進行熱處理工序中的熱處理的手法，沒有特別限制，能夠根據目的適當選擇，例如，能夠藉由公知的焙燒爐將對象物進行加熱來進行熱處理。

作為焙燒爐，沒有特別限制，能夠根據目的適當選擇，可舉出例如，旋轉窯、流化床爐、隧道爐、馬伏爐等間歇式爐、沖天爐、層燃爐等。

#### 【0027】

作為熱處理所使用的氣氛，沒有特別限制，能夠根據目的適當選擇，可舉出例如，大氣氣氛、非活性氣氛、還原性氣氛、低氧氣氛等。

大氣氣氛(空氣氣氛)是指使用了氧為約 21 體積%，氮為約 78 體積%的大氣(空氣)的氣氛。

非活性氣氛可以例示由氮或氬形成的氣氛。

還原性氣氛是指例如，在氮或氬等非活性氣氛中包含 CO、H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、SO<sub>2</sub> 等的氣氛。

低氧氣氛是指氧分壓為 11% 以下的氣氛。

#### 【0028】

<<熱處理的條件>>

作為將對象物進行熱處理(加熱)的條件(熱處理條件)，如果為能夠將對象物的各構成部件在後述的破碎、分級工序中分離而能夠破碎的狀態的條件，就沒有特別限制，能夠根據目的適當選擇。

這裡，作為熱處理條件，可舉出例如，熱處理溫度、熱處理時間等。

#### 【0029】

熱處理溫度是指作為熱處理時的對象物的鋰離子二次電池的溫度。熱處理溫度能夠藉由在熱處理中的對象物中插入掛鉤(couple)、熱敏電阻等溫度計，進行測定。

#### 【0030】

作為熱處理中的溫度(熱處理溫度)，為 660°C 以上，優選為 700°C 以上 1,080°C 以下，更優選為 750°C 以上 900°C 以下。藉由使熱處理溫度為 660°C 以上，從而將外裝容器等所使用的鋁(Al)構件進行熔融，能夠從其它鋰離子二次電池構成物來分離，另一方面，藉由將正極集電體所使用的箔狀 Al 進行脆化，在後工序的破碎工序和分級工序中回收為細粒產物，從而能夠將該細粒產物中的 Al 用於中和工序中的硼除去。此外，藉由使熱處理溫度為 660°C 以上，從而正極活性物質

所包含的鈷氧化物和鎳氧化物向金屬的還原產生。此外，能夠使這些金屬在後段的磁選中生長直至易於磁吸附的粒徑。該粒徑增加在越高溫度下熱處理越易於產生。此外，正極活性物質中的 Li 分解為  $\text{LiF}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$  等，從而能夠降低對於磁吸附物側(有時鈷氧化物中卷入未分解的正極活性物質而被回收)的鋰的損耗。

### 【0031】

此外，鋰離子二次電池的外裝容器優選使用與熱處理溫度相比具有高融點的材料。

在鋰離子二次電池的外裝容器使用與熱處理溫度相比具有低融點的材料的情況下，優選在氧濃度為 11vol% 以下的低氧氣氛下，或至少焙燒中的鋰離子二次電池內部(特別是，鋰離子二次電池的外裝容器內被配置的正極集電體和負極集電體)中的氧濃度成為 11vol% 以下的方式，進行熱處理。

### 【0032】

此外，作為低氧氣氛的實現方法，例如，可以將鋰離子二次電池、正極、或負極收容於氧遮罩容器並熱處理。作為氧遮罩容器的材質，如果為熱處理溫度以上的融點的材質，就沒有特別限制，能夠根據目的適當選擇，例如，在熱處理溫度為  $800^\circ\text{C}$  的情況下，可舉出與該熱處理溫度相比具有高融點的鐵、不鏽鋼等。

為了放出鋰離子二次電池或層疊體中的由電解液燃燒帶來的氣體壓力，優選在氧遮罩容器中設置開口部。開口部的開口面積優選以相對於設置有開口部的外裝容器的表面積成為 12.5% 以下的方式來設置。開口部的開口面積更優選以相對於設置有開口部的外裝容器的表面積成為 6.3% 以下。開口部的其形狀、大小和形成地方等沒有特別限制，能夠根據目的適當選擇。

藉由以在上述氧遮罩容器中收容有鋰離子二次電池的狀態進行熱處理，從而能夠使負極活性物質的碳沒有燃燒而殘存，能夠提高碳的回收率。

作為將鋰離子二次電池進行熱處理的時間(熱處理時間)，沒有特別限制，能夠根據目的適當選擇，優選為 1 分鐘以上 5 小時以下，更優選為 1 分鐘以上 2 小時以下。熱處理時間只要為包含鋰的化合物到達直至所期望的溫度的熱處理時間即可，藉由使升溫速度變得緩慢，從而能夠促進正極活性物質的分解，降低對於磁吸附物側的鋰的損耗。此外，能夠降低後述的非磁吸附物的酸浸出中的酸使用量。此外，升溫之後，保持溫度的時間可以短。如果熱處理時間超過 5 小時，則由碳的燃燒帶來的損耗產生，分級工序中粗粒產物所回收的銅等金屬氧化，作為

有價物的品質降低，此外熱處理花費的燃料和電力成本上升，因此熱處理時間優選為 5 小時以下。

熱處理時間如果為上述優選的時間，則從熱處理花費的成本和生產性的方面考慮是有利的。

### 【0033】

此外，本發明的有價物的回收方法中，藉由使熱處理溫度為 660°C 以上，從而能夠使來源於外裝容器的鋁熔融並分離。

此外，本發明的有價物的回收方法中，藉由熱處理工序，正極活性物質被充分地分解，成為易於溶解於水的碳酸鋰和氧化鋰的形態，水中的浸出率變高，另一方面，外裝容器，正極集電體等所包含的鋁發生反應而水中難溶的鋁酸鋰(LiAlO<sub>2</sub>)也產生。在該情況下，酸浸出工序中能夠溶解鋁酸鋰，從而能夠以高回收率回收鋰(Li)。

### 【0034】

<破碎、分級工序(破碎處理)>

破碎、分級工序(破碎處理)包括藉由將熱處理物(將鋰離子二次電池進行了熱處理的物質)進行破碎，從而獲得破碎物的處理。

作為破碎處理，如果能夠將熱處理物(焙燒物)破碎而獲得破碎物，就沒有特別限制，能夠根據目的適當選擇。此外，破碎物是指將熱處理物破碎的產物。

作為破碎處理，例如，優選為將熱處理物藉由沖擊進行破碎而獲得破碎物。此外，在鋰離子二次電池的外裝容器在熱處理中沒有熔融的情況下，更優選在對於熱處理物賦予沖擊之前，進行藉由切斷機而切斷熱處理物的預破碎。

破碎處理可以以濕式進行。在該情況下，能夠防止破碎時的碳、鈷、鎳等的正極和負極活性物質的飛散帶來的損耗，能夠減少用於防止該損耗的集塵裝置。此外，破碎處理時能夠在水中回收熱處理物中的全部的水溶性鋰。

### 【0035】

作為藉由沖擊進行破碎的方法，可舉出例如，藉由旋轉的打擊板，投擲熱處理物，碰撞碰撞板而賦予沖擊的方法，藉由旋轉的打擊件(打漿機)碰撞熱處理物的方法等，例如，能夠藉由錘破碎機等來進行。此外，作為藉由沖擊進行破碎的方法，例如，可以為藉由陶瓷等的球碰撞熱處理物的方法，該方法能夠藉由球磨機

等進行。此外，利用沖擊的破碎例如，也能夠使用利用壓縮進行的破碎的刃寬，刀刃短的雙軸破碎機等來進行。

進一步，作為利用沖擊進行破碎的方法，例如，可舉出藉由旋轉的 2 根鏈，碰撞熱處理物以賦予沖擊的方法等，例如，能夠藉由鏈磨機等進行。

#### 【0036】

藉由利用沖擊來破碎熱處理物，從而正極集電體(例如，鋁(Al))的破碎被促進，形態沒有顯著變化的負極集電體(例如，銅(Cu))以箔狀等的形態而存在。因此，破碎、分級工序中，負極集電體止於被切斷，因此後述的破碎、分級工序中，能夠獲得將來源於正極集電體的有價物(例如，鋁)與來源於負極集電體的有價物(例如，銅(Cu))能夠有效率地分離的狀態的破碎物。

#### 【0037】

作為破碎處理中的破碎時間，沒有特別限制，能夠根據目的適當選擇，作為鋰離子二次電池每 1kg 的破碎時間，優選為 1 秒以上 30 分鐘以下，更優選為 2 秒以上 10 分鐘以下，特別優選為 3 秒以上 5 分鐘以下。

#### 【0038】

<破碎、分級工序(分級處理)>

破碎、分級工序(分級處理)包括藉由將破碎物進行分級，從而獲得包含有價物的、粗粒產物和細粒產物的處理。

作為分級處理，如果能夠將破碎物進行分級以獲得粗粒產物(篩上物)和細粒產物(篩下物)，則沒有特別限制，能夠根據目的適當選擇。

#### 【0039】

作為分級方法，沒有特別限制，能夠根據目的適當選擇，例如，能夠使用振動篩、多段式振動篩、旋風分離器、JIS Z8801 的標準篩等來進行。能夠藉由分級，將銅(Cu)、鐵(Fe)等在粗粒產物中分離，將鋰、鈷、鎳或碳在細粒產物中濃縮。

分級處理可以以濕式進行。在該情況下，能夠防止破碎時的碳、鈷、鎳等的正極和負極活性物質的飛散帶來的損耗，能夠減少用於防止該損耗的集塵裝置。分級前為了防止上述飛散，可以將破碎物調濕。作為調濕方法，可以使用將水霧狀地噴霧。這樣操作，從而能夠防止破碎物中灑水時的碳、鈷、鎳的飛散。

#### 【0040】

作為分級的粒度(分級點、篩的篩孔)，沒有特別限制，能夠根據目的適當選擇。在藉由分級，將銅(Cu)、鐵(Fe)、鋁(Al)等在粗粒產物中分離，將碳(C)、鋰(Li)、鈷(Co)、鎳(Ni)、錳(Mn)等在細粒產物中濃縮為目的的情況下，作為分級的粒度，優選為 0.15mm 以上 2.4mm 以下，更優選為 0.3mm 以上 1.7mm 以下。如果分級的粒度為 2.4mm 以下，則能夠抑制在細粒產物中的銅(Cu)、鐵(Fe)、鋁(Al)等的混入。如果分級的粒度為 0.15mm 以上，則能夠抑制在粗粒產物中的碳(C)、鋰(Li)、鈷(Co)、鎳(Ni)、錳(Mn)等的混入。

#### 【0041】

此外，在作為分級方法使用篩的情況下，藉由在篩上載置作為粉碎促進物，例如，不鏽鋼球或氧化鋁球進行分級，從而將附着於大的破碎物的小的破碎物從大的破碎物分離，從而能夠將大的破碎物和小的破碎物更有效率地分離。藉由這樣，能夠進一步提高回收的金屬的品位。

另外，破碎處理和分級處理能夠同時進行。例如，可以將由熱處理工序獲得的熱處理物一邊破碎，一邊作為將破碎物分級為粗粒產物和細粒產物的破碎、分級工序(破碎和分級)來進行。

#### 【0042】

另外，可以將粗粒產物與細粒產物的分級重複複數次。能夠藉由該再次的分級，從而能夠進一步降低各產物的雜質品位。

例如，從提高細粒產物的鈷(Co)和鎳(Ni)的品位的觀點考慮，例如，藉由以超過 1.2mm，0.3mm 以上 1.2mm 以下，的各分級點進行 2 段的篩分，從而能夠在第 1 段，將銅或鐵等與鈷和鎳相比平均粒徑大的鋰離子二次電池的構成構件在篩上分離，在第 2 段的篩上，回收與負極集電體的銅、正極集電體的鋁的單體分離不充分的鈷和鎳，在第 2 段的篩下回收鈷、鎳和碳。可以將該第 2 段的篩上再次破碎，促進鈷和鎳與鋁的單體分離的基礎上再次篩分，在篩下回收鈷和鎳。

#### 【0043】

##### <漿料化工序>

漿料化工序為藉由將由上述破碎、分級工序獲得的細粒產物浸於水，從而製成細粒產物漿料的工序。

作為上述漿料化工序，如果為能夠將上述破碎、分級工序中回收的細粒產物浸於水而獲得漿料的工序，就沒有特別限制，能夠根據目的適當選擇。

在將上述破碎工序或分級工序以濕式進行的情況下，可以使上述破碎工序或分級工序為漿料化工序。

#### 【0044】

作為使細粒產物浸出的水，沒有特別限制，能夠根據目的適當選擇，可舉出例如，工業用水、水道水、離子交換水、超濾水、反滲透水、蒸餾水等純水、超純水等。這些之中，製造成本比較低，並且作為碳酸鋰的雜質的鉀的濃度低，因此優選使用離子交換水。

#### 【0045】

這裡，作為漿料化工序中的細粒漿料化手法，沒有特別限制，能夠根據目的適當選擇，可舉出例如，僅僅將細粒產物投入水的手法，將細粒產物投入水並攪拌的手法，將細粒產物投入水，給予超聲波的同時緩慢地攪拌的手法，在細粒產物中添加水的方法，在細粒產物中霧狀地噴霧水以調濕的基礎上投入至水的方法等。優選為將細粒產物投入水並攪拌的手法，更優選為在細粒產物中霧狀地噴霧水以調濕的基礎上投入至水的方法。藉由該方法，從而能夠防止細粒產物的發塵的同時磁選。

漿料化工序中的固液比沒有特別限制，能夠根據目的適當選擇，優選為 5% 以上 67% 以下，更優選為 10% 以上 40% 以下。如果固液比小於 5%，則溶解於浸出液的鋰的濃度降低，鋰的回收率和濃縮效率易於降低。如果固液比超過 67%，則有時鋰在水中的浸出率降低，在沒有將漿料稀釋而輸送至之後工序的情況下，有時產生配管的閉塞等問題，此外在後述的濕式磁選工序中供給漿料的情況下，有時在磁吸附物中的鈷、鎳的回收率和在非磁吸附物中的碳的回收率降低(即鈷和鎳與碳的分離成績降低)。

作為漿料化工序中的漿料的攪拌速度，沒有特別限制，能夠根據目的適當選擇，例如，能夠設為 400rpm。

作為漿料化工序中的攪拌時間，沒有特別限制，能夠根據目的適當選擇，例如，能夠為 1 小時。

#### 【0046】

##### <濕式磁選工序>

濕式磁選工序藉由將細粒產物漿料濕式磁選，從而挑選為磁吸附物和非磁吸附物漿料。另外，「非磁吸附物漿料」是指包含非磁吸附物的懸浮液。

作為上述濕式磁選工序，如果為藉由濕式磁選，能夠將細粒產物漿料挑選為磁吸附物和非磁吸附物漿料的工序，就沒有特別限制，能夠根據目的適當選擇。

在本發明中，藉由將作為磁吸附物的鈷和鎳從非磁吸附物漿料分離，從而能夠降低酸浸出時鈷和鎳被消耗的部分的酸和中和劑的使用量。

#### 【0047】

磁吸附物中鈷和鎳品位高，此外，雜質品位低。因此，將由濕式磁選工序獲得的鈷和鎳酸浸出，中和，不需要溶劑提取等追加的 Co 和 Ni 的濃縮工序，直接能夠作為用於獲得二次電池的製造材料的原料(例如，硫酸鈷、硫酸鎳等)，或鈷和鎳的製煉原料而利用。

此外，磁吸附物中的鋰可以利用獲得這些二次電池的製造材料的工藝，或獲得鈷和鎳的製煉原料的工藝以碳酸鋰或氫氧化鋰的方式而回收。藉由回收磁吸附物中的鋰，從而能夠將鋰離子二次電池所包含的鋰中 10 質量%以上作為碳酸鋰或氫氧化鋰而回收。

#### 【0048】

這裡，磁吸附物是指藉由產生磁力(磁場)的磁力源(例如，磁石、電磁石等)所產生的磁力，從而在與該磁力源之間產生引力，能夠吸附至該磁力源側的物質。作為磁吸附物，可舉出例如，強磁性體的金屬等。作為強磁性體的金属，例如，可舉出鐵(Fe)、鎳(Ni)、鈷(Co)等。

非磁吸附物是指產生上述磁力源的磁力時，沒有吸附至該磁力源側的物質。作為上述非磁吸附物，沒有特別限制，能夠根據目的來選擇。此外，作為金属的非磁吸附物，例如，可舉出常磁性體或半磁性體的金属等。作為常磁性體或半磁性體的金属，例如，可舉出鋁(Al)、錳(Mn)、金(Au)、銀(Ag)、銅(Cu)等。

#### 【0049】

濕式磁選工序沒有特別限制，能夠使用公知的濕式的磁力挑選機(磁選機)等來進行。

作為本發明中能夠使用的濕式的磁力挑選機，沒有特別限制，能夠根據目的適當選擇，例如，可舉出鼓型磁選機、高梯度磁選機等。

#### 【0050】

作為進行濕式磁選工序時的濕式磁選的條件，沒有特別限制，能夠根據目的適當選擇。

**【0051】**

濕式磁選工序中，例如，作為磁吸附物，與鈷(Co)、鎳(Ni)、鈷一體化的錳(Mn)等被回收。

這裡，將由破碎、分級工序獲得的細粒產物進行磁選時，例如，以幹式進行磁選的情況下，藉由粒子間的附着水分產生粒子的凝集，有時不能將來源於負極集電體的金属粒子和細粒產物中包含 10%以上的負極活性物質微粒與鈷和鎳粒子充分地分離。因此，本發明中，優選在濕式磁選工序中，將來源於負極活性物質的物質和來源於負極集電體的金属分離為非磁吸附物漿料，將鈷和鎳作為磁吸附物而回收。

**【0052】**

供給至濕式磁選的漿料的固液比沒有特別限制，能夠根據目的適當選擇，優選為 5%以上 67%以下，更優選為 10%以上 40%以下。如果固液比小於 5%，則有時濕式磁選機內的作為鈷和鎳的磁吸附物的回收率降低。如果固液比超過 67%，則有時漿料供給時的泵的閉塞等的問題易於產生，此外鈷和鎳(磁吸附物)與碳等的非磁吸附物的分離成績降低。

漿料可以直接供給由漿料化工序獲得的細粒產物漿料，可以將由漿料化工序獲得的細粒產物漿料藉由沉降分離等固液分離進行濃縮或稀釋，調整固液比。此外，可以在細粒產物漿料中添加水並稀釋，調整固液比。

**【0053】**

作為漿料的供給方法，沒有特別限制，能夠根據目的適當選擇，可以將罐內的漿料一邊攪拌一邊利用泵來供給。

濕式磁選所使用的磁選機的磁場強度優選為 500G 以上 20,000G 以下，更優選為 1,000G 以上 10,000G 以下，特別優選為 1,500G 以上 8,000G 以下。如果磁場強度小於 500G，則有時不易磁吸附微粒的鈷和鎳的粒子，鈷和鎳在磁吸附物中的回收率易於降低。另一方面，如果磁場強度超過 20,000G，則有時鈷和鎳以外的雜質在磁吸附物中的回收率增加，磁吸附物中的鈷和鎳品位降低。

**【0054】**

由濕式磁選工序回收的磁吸附物包含水分，因此可以將其使用濾紙，壓濾機，或離心分離機等進行固液分離、風乾、利用乾燥機的加熱乾燥而除去水分。

可以將獲得的磁吸附物在水洗後固液分離，在該情況下，能夠將漿料化工序中不能從磁吸附物除去的氟例如降低至小於 1%。該水洗例如，在作為固液分離裝置使用壓濾機的情況下，能夠在包含壓濾機內的磁吸附物的濾室內注水從而實施。作為水洗所使用的重量，優選相對於酸浸出殘渣 1kg 通水水 0.1kg 以上，特別優選通水水 1kg 以上。

#### 【0055】

濕式磁選工序可以進行複數次(多段)的濕式磁選。例如，藉由對於由第 1 段的濕式磁選工序回收的磁吸附物進行第 2 段的濕式磁選(精選)，從而能夠提高磁吸附物的鈷(Co)品位。在該情況下，第 2 段的濕式磁選的條件可以與第 1 段不同，藉由設定與第 1 段的濕式磁選相比磁吸附物的回收更難的條件(例如，低磁場強度、高磁選機鼓旋轉數、高進料速度等)，從而能夠使由第 2 段的濕式磁選回收的磁吸附物的鈷(Co)品位比由第 1 段的濕式磁選回收的磁吸附物的鈷(Co)品位高，此外能夠將作為非磁吸附物漿料回收的碳(C)的回收率與實施 1 段的濕式磁選的情況相比提高。

此外，作為其它例，藉由對於由第 1 段的濕式磁選工序回收的非磁吸附物漿料進行第 2 段的濕式磁選(清掃選)，從而能夠降低非磁吸附物漿料的鈷(Co)品位。在該情況下，第 2 段的濕式磁選的條件可以與第 1 段不同，藉由設定與第 1 段的濕式磁選相比磁吸附物的回收更容易的條件(例如，高磁場強度、低磁選機鼓旋轉數、低進料速度等)，從而能夠將由第 2 段的濕式磁選回收的非磁吸附物漿料的鈷品位比由第 1 段的濕式磁選回收的鈷品位降低，此外能夠將作為磁吸附物回收的鈷的回收率與實施 1 段的濕式磁選的情況相比提高。可以在由濕式磁選獲得的非磁吸附物漿料中添加水。能夠藉由鋰(Li)濃度的調整，後述的中和工序所示那樣，防止中和殘渣中的鋰的損耗。

#### 【0056】

##### <酸浸出工序>

酸浸出工序為在上述非磁吸附物漿料和/或將非磁吸附物漿料固液分離而得的非磁吸附物中添加硫酸，以使 pH 成為 0 以上 3.5 以下，將非磁吸附物浸出之後，進行固液分離以獲得酸浸出液和酸浸出殘渣。

獲得的酸浸出液中，來源於碳酸鋰、氟化鋰、氧化鋰等水溶性的鋰和難水溶性的  $\text{LiAlO}_2$ (鋁酸鋰)的鋰溶解著。另一方面，所得的酸浸出殘渣中，碳(C)以高質量濃縮，因此能夠作為碳(C)濃縮物進行回收和利用。

上述酸浸出液和酸浸出殘渣(碳濃縮物)例如，優選使用濾紙、壓濾機、或離心分離機等進行固液分離的手法。

#### 【0057】

上述酸浸出工序中，作為酸性溶液使用硫酸。添加的硫酸的濃度優選為 5 質量%以上 90 質量%以下，更優選為 10 質量%以上 80 質量%以下。藉由使用這樣的濃度的硫酸，從而能夠抑制酸浸出工序中的酸性溶液(除了來源於上述添加的硫酸的硫酸以外，包含來源於鋰離子二次電池的電解質的氟的氫氟酸)的發熱和浸出所使用的罐的劣化。

上述酸浸出工序所使用的酸性溶液的 pH 為 0 以上 3.5 以下，更優選為 0 以上 3 以下，進一步優選為 1 以上 3 以下，特別優選為 1.5 以上 2.5 以下。如果 pH 超過 3.5，則過濾殘渣中的鋁酸鋰沒有有效地溶解。這裡，酸性溶液的 pH 是指酸浸出工序的終期的 pH。如果酸性溶液的 pH 為 0 以上 3.5 以下，則非磁吸附物中的鋰能夠浸出 80%以上，並且獲得碳品位為 80%以上的碳濃縮物(酸浸出殘渣)。pH 為 0 以上 3 以下時，與 pH0 的情況相比，鋰的酸浸出率沒有降低，能夠抑制酸的添加量以浸出鋰，由此優選。pH 為 1.5 以上 2.5 以下時，與 pH0 的情況相比，鋰的酸浸出率沒有降低而能夠浸出，並且能夠抑制非磁吸附物漿料所包含的銅的浸出，獲得雜質濃度更小的酸浸出液，是特別適合的。另外，酸浸出殘渣(碳濃縮物)所含有的銅作為製煉原料(還原劑)使用的情況下，有時沒有產生問題，此外藉由實施對於酸浸出殘渣添加氧化劑的酸浸出，從而浸出液中除去銅，更高質量的碳濃縮物的回收成為可能。

如果 pH 小於 0，則酸浸出液中的硫酸根離子濃度變高，中和工序中產生的中和濾餅中的鋰的損耗變大。

酸浸出液的鋰濃度和硫酸根離子濃度由中和工序中的中和濾餅的大量發生帶來的鋰的共沉、吸附損耗降低，因此優選鋰濃度小於 4,000mg/L，硫酸根離子濃度為 60,000mg/L 以下。

#### 【0058】

這裡，作為酸浸出工序中的浸出手法，沒有特別限制，能夠根據目的適當選擇，可舉出例如，僅僅將非磁吸附物漿料投入酸的手法，將非磁吸附物漿料投入酸並攪拌的手法，將非磁吸附物漿料投入酸，進行攪拌的手法，在非磁吸附物漿料中添加酸的方法，在非磁吸附物漿料中添加酸之後進行攪拌的方法等。作為酸浸出手法，例如，優選為在非磁吸附物漿料中添加酸的方法，更優選為在非磁吸附物漿料中添加酸之後進行攪拌的方法。藉由在非磁吸附物漿料中添加酸，從而能夠抑制非磁吸附物與酸發生反應時的發熱引起的局部的溫度上升和暴沸。

作為酸浸出工序中的硫酸的攪拌速度，沒有特別限制，能夠根據目的適當選擇，例如，能夠設為 200rpm。

酸浸出時的液溫優選為 0°C 以上 80°C 以下，更優選為 10°C 以上 60°C 以下。酸浸出液中，來源於鋰離子二次電池的電解液中的作為電解質的  $\text{LiPF}_6$  (六氟磷酸鋰) 的氟作為氫氟酸得以溶解，使酸浸出時的液溫為 60°C 以下，從而能夠抑制有害並且作為腐蝕性氣體的氫氟酸蒸氣的發生。

酸浸出中，可以添加氧化劑。藉由添加氧化劑，從而促進銅等酸中不易溶解的雜質(例如，銅)的溶解，能夠進一步提高碳(C)濃縮物(酸浸出殘渣)的碳(C)品位。作為氧化劑，沒有特別限制，能夠根據目的適當選擇，例如，可舉出過氧化氫、次氯酸、亞氯酸、氯酸、高氯酸、鹵、高錳酸鹽、臭氧、空氣等。

作為酸浸出工序中的浸出時間，沒有特別限制，能夠根據目的適當選擇，例如，能夠設為 1 小時。

#### 【0059】

由酸浸出工序獲得的酸浸出殘渣的碳(C)品位優選為 80% 以上，更優選為 90% 以上。

此外，在使用酸浸出殘渣(碳(C)濃縮物)作為製煉的還原劑的情況下，磷(P)為鐵鋼製煉中的驅避元素，氟(F)為對於製煉的排氣處理帶來負荷的元素，因此優選盡可能從酸浸出殘渣(碳(C)濃縮物)除去磷和氟。

進一步，碳(C)濃縮物主要作為雜質包含銅(Cu)。該銅的分離能夠藉由利用分散劑的碳的分散和銅的沉降，利用浮選的銅在尾礦中的回收，利用比重分離的銅在重產物中的回收等來進行。

可以以由酸浸出工序獲得的酸浸出液的鋰(Li)濃度的調整為目的，在酸浸出液中添加水。能夠藉由鋰(Li)濃度的降低，後述的中和工序所示那樣，防止在淨液殘渣中的鋰(Li)的損耗。

酸浸出殘渣可以水洗，水洗後可以固液分離。有時酸浸出殘渣中附着有酸性溶液，藉由水洗，從而能夠降低該酸性溶液的附着量。例如在作為酸性溶液使用硫酸的情況下，藉由將酸浸出殘渣進行水洗後固液分離，從而能夠降低酸浸出殘渣的硫酸品位。該水洗例如，在作為固液分離裝置使用壓濾機的情況下，能夠在壓濾機內的包含酸浸出殘渣的濾室內注水從而實施。作為水洗所使用的重量，相對於酸浸出殘渣 1kg，優選通水水 0.1kg 以上，更優選通水水 1kg 以上。

#### 【0060】

##### <中和工序>

中和工序為將由上述酸浸出工序獲得的酸浸出液利用氫氧化鈣中和的工序。

中和工序以酸浸出液的中和和利用鋰(Li)以外的雜質離子(例如，硼離子、氟離子、硫酸根離子、鈷離子、鎳離子、鋁離子、銅離子等)的固化(中和濾餅化)和固液分離進行的分離為目的。

#### 【0061】

本發明人認識到在包含硫酸根離子和鋁離子的酸浸出液中添加氫氧化鈣，則能夠將中和後液中的硼離子濃度降低至小於 0.1mg/L。作為該機制，認為藉由硫酸鋁與氫氧化鈣的鈣礬石生成反應、浸出液中的磷和氨離子(認為來源於藉由熱處理而產生的氮化鋁)與藉由氫氧化鈣的羥基磷灰石生成反應而除去硼。為了除去硼，優選包含鋁離子 500mg/L 以上，更優選包含 1,000mg/L 以上。該鋁離子濃度能夠藉由在酸浸出時溶解細粒產物中所包含的鋁(主要為來源於正極集電體)從而調整。此外，能夠藉由上述反應將中和後液中的磷濃度降低直至 1mg/L，能夠使回收的碳酸鋰中的磷品位小於 10ppm。

中和工序可以包含利用複數水準的 pH 的中和及多段的固液分離。例如，以 pH9 進行第一段的中和之後，將進行第一段的固液分離的液體再次 pH 上升(第二段中和)直至 pH12 之後，進行第二段的固液分離。

#### 【0062】

作為鹼，至少使用氫氧化鈣(Ca(OH)<sub>2</sub>；消石灰)，可以並用 2 種以上的碳酸鈣、氧化鈣、鋁酸鈣、磷酸鈣等。在上述鹼的添加之前，有時藉由添加硫酸鋁、鋁酸

鈣、氯化鋁、氫氧化鋁等鋁化合物，從而與單獨使用鹼的情況相比，能夠進一步降低硼的除去量。鹼的添加可以以固體添加，也可以以漿料狀添加。

#### 【0063】

硫酸根離子與鈣離子生成硫酸鈣，因此能夠利用固液分離將硫酸根離子製成固體(硫酸鈣)而分離。

中和後的 pH 優選為 10.5 以上 14 以下，更優選為 11 以上 13 以下。這裡，溶液的 pH 是指中和工序的終期的 pH。藉由 pH 為 10.5 以上 14 以下，從而能夠降低鈣離子的溶解量(能夠降低後段的碳酸鈣晶析工序和鈣吸附除去工序的負荷)另一方面，無論該鈣離子的低濃度條件如何，能夠有效率地除去酸浸出液中的硼。此外，能夠將碳酸鋰晶析工序中添加的  $\text{CO}_2$  作為  $\text{CO}_3^{2-}$  離子而穩定地吸收和溶解。此外，能夠將錳離子以高除去率作為沉澱而除去。

將由中和工序獲得的漿料固液分離而得的液體中的鋰含量相對於細粒產物中所包含的鋰含量 100 質量%，優選為 50 質量%以上，更優選為 70 質量%以上。

將由中和工序獲得的漿料或該漿料進行固液分離而得的液體的鋰濃度的調整為目的，可以在這些漿料或液體中添加水。能夠藉由這些鋰(Li)濃度的降低，從而防止鋰(Li)的損耗。

#### 【0064】

##### <中和濾餅固液分離工序>

中和濾餅固液分離工序為將由上述中和工序獲得的中和後液進行固液分離的工序。

作為固液分離方法，沒有特別限制，能夠根據目的適當選擇，優選為藉由使用了濾紙等的抽濾，使用了壓濾機等的加壓過濾，或使用了離心分離機等的離心分離等進行固液分離的手法，這些之中，特別優選為加壓過濾。藉由使用加壓過濾，從而與抽濾等其它過濾方法相比，能夠有效率地降低濾餅中的含水率，能夠降低中和濾餅中的鋰的損耗。此外，藉由向加壓過濾機內的中和濾餅通水，從而能夠將中和濾餅中的含水中的鋰回收至通水液。

#### 【0065】

##### <碳酸鈣晶析工序>

碳酸鈣晶析工序為對於由上述中和濾餅固液分離工序獲得的液體，添加  $\text{CO}_2$  的工序。

由上述中和濾餅固液分離工序獲得的液體包含鈣離子 100mg/L~1,000mg/L 左右。該溶解的鈣和空氣中的  $\text{CO}_2$  發生反應，碳酸鈣晶析，對於該液實施鈣吸附除去工序的情況下，有時樹脂塔的閉塞、伴隨著樹脂表面的碳酸鈣的附着等的鈣吸附除去效率的降低產生。

因此，上述碳酸鈣晶析工序中，對於由中和濾餅固液分離工序獲得的液體，添加  $\text{CO}_2$ ，使鈣作為碳酸鈣而晶析，降低鈣的溶解量。

#### 【0066】

作為  $\text{CO}_2$  的添加方法，沒有特別限制，能夠根據目的適當選擇，例如，可舉出對於液體添加空氣等包含  $\text{CO}_2$  的氣體的方法，添加碳酸鈉等碳酸鹽的方法等。

作為添加包含  $\text{CO}_2$  的氣體的方法，可舉出例如，僅僅以靜置液體的狀態放置於包含  $\text{CO}_2$  的氣體中的方法，在液體中散氣包含  $\text{CO}_2$  的氣體的方法，在液體中吹入包含  $\text{CO}_2$  的氣體的同時進行攪拌的方法等。

$\text{CO}_2$  的添加量優選相對於由上述中和濾餅固液分離工序獲得的液體的鈣離子以莫耳比計為 0.1 以上，並且相對於鋰離子以莫耳比計為 0.5 以下，更優選相對於鈣離子以莫耳比計為 0.5 以上，並且相對於鋰離子以莫耳比計為 0.25 以下，特別優選相對於鈣離子以莫耳比計為 0.8 以上，並且相對於鋰離子以莫耳比計為 0.1 以下。藉由供給相對於鈣離子以莫耳比計為 0.1 以上的  $\text{CO}_2$ ，從而能夠將鈣離子作為碳酸鈣而晶析。此外，藉由供給相對於鋰離子以莫耳比計為 0.5 以下的  $\text{CO}_2$ ，從而能夠防止碳酸鈣晶析工序、鈣吸附除去工序、第 1 濃縮工序和第 2 濃縮工序中的碳酸鋰的晶析。

#### 【0067】

##### <碳酸鈣固液分離工序>

碳酸鈣固液分離工序為將由上述碳酸鈣晶析工序獲得的液體固液分離，從液體除去碳酸鈣的工序。

作為固液分離方法，沒有特別限制，能夠根據目的適當選擇，可舉出例如，利用使用了濾紙等的抽濾，使用了壓濾機等的加壓過濾，使用了離心分離機等的離心分離等進行固液分離的手法。這些之中，特別優選為加壓過濾。藉由使用加壓過濾，從而與抽濾等其它過濾方法相比，能夠有效率地降低中和濾餅中的含水率，能夠降低中和濾餅中的鋰的損耗。

#### 【0068】

### <第 1 濃縮工序>

本發明的有價物的回收方法中，優選在後述的鈣吸附除去工序之前，包括將由碳酸鈣晶析工序獲得的液體所包含的鋰藉由電滲析進行濃縮的第 1 濃縮工序。

藉由包括第 1 濃縮工序，例如，能夠將液體所包含的鋰濃度提高至碳酸鋰晶析工序中作為碳酸鋰能夠容易晶析的濃度。

第 1 濃縮工序中，將濃縮藉由電滲析進行，從而與藉由蒸發濃縮進行的情況相比，能夠將碳酸鋰的生產速度加快至同規模的設備的 5 倍以上。此外，由電滲析回收的稀薄液中溶解少量的鋰，藉由將上述鋰再次用於漿料化工序，從而上述鋰的回收和使用水量的減少成為可能。

#### 【0069】

在原料液中包含鈣離子的情況下，有時電滲析裝置的離子交換膜吸附鈣離子而閉塞膜的問題發生，藉由碳酸鈣分離工序後的液體(鈣被降低至 10mg/L 以下的液體)適用第 1 濃縮工序，從而能夠避免上述問題的發生。

電滲析所使用的離子交換膜有時吸附、保持鈣。陽離子交換膜在膜中固定有陽離子交換基，作為抗衡離子，液體中的陽離子反復吸附和脫離的同時通過。因此，一定量的陽離子即使進行電滲析也保持於離子交換膜。使第 1 濃縮工序為鈣吸附除去工序的前工序，從而即使在保持於該離子交換膜的鈣離子混入鋰溶液的情況下，鈣吸附除去工序中降低鈣離子濃度，回收鈣品位為 100ppm 以下的碳酸鋰成為可能。

#### 【0070】

### <鈣吸附除去工序>

鈣吸附除去工序為上述中和工序之後，使用螯合樹脂以吸附除去鈣的工序。

鈣吸附除去工序可以使用複數的種類的樹脂塔。

藉由使螯合樹脂與中和後液接觸，從而能夠使中和後液中微量殘存的鈣離子吸附於螯合樹脂被除去。藉由這樣，能夠進一步降低碳酸鋰中的鈣品位。螯合樹脂與陽離子交換樹脂相比，能夠從鋰更選擇地分離鈣。此外，由於不供給  $\text{CO}_3^{2-}$  離子而除去  $\text{Ca}^{2+}$  (獲得鈣吸附除去後液)，因此  $\text{CO}_3^{2-}$  離子沒有溶解於 Ca 吸附除去後液。其結果，不使碳酸鋰析出而使鈣吸附除去後液的鋰濃度超過 5,000mg/L 而進行濃縮成為可能。由此，後述的第 2 濃縮工序中的不良狀況(例如，在離子交換膜上的碳酸鋰的析出或閉塞)沒有發生，由此能夠實現高濃縮倍率。此外，

在碳酸鋰晶析工序前提高鋰濃度，由此能夠降低碳酸鋰晶析工序中的碳酸鋰的回收花費的成本和時間。此外，本發明中，中和工序使用消石灰，能夠將中和後液體中的鈣濃度抑制為 1,000mg/L 以下。進一步，藉由碳酸鈣晶析工序和碳酸鈣固液分離工序，從而能夠將碳酸鈣固液分離工序後的液體中的鈣濃度抑制為 10mg/L 以下。因此中和後液每單位量所使用的螯合樹脂量少量，能夠以低成本(經濟地)實施鈣除去。

#### 【0071】

作為螯合樹脂，優選為具有氨基磷酸基的螯合樹脂，或具有亞氨基二乙酸基的螯合樹脂，特別優選為具有亞氨基二乙酸基的螯合樹脂。有時中和後液中銅離子一部分殘存，藉由使用具有亞氨基二乙酸基的螯合樹脂，從而能夠吸附除去銅離子，使鈣吸附除去後液中的銅離子濃度小於 0.1mg/L，能夠使回收的碳酸鋰中的銅品位小於 10ppm。

在螯合樹脂中的通液速度優選為 SV0.5 以上 15 以下，更優選為 SV1 以上 10 以下，特別優選為 SV2 以上 5 以下。藉由設為 SV0.5 以上 15 以下，從而能夠使鈣吸附除去後液中的鈣濃度小於 0.1mg/L。

#### 【0072】

##### <第 2 濃縮工序>

本發明的有價物的回收方法中，優選包括在上述鈣吸附除去工序之後，將鈣吸附除去後液所包含的鋰藉由電滲析進行濃縮的第 2 濃縮工序。

藉由包括第 2 濃縮工序，例如，從而能夠使液體所包含的鋰濃度提高至碳酸鋰晶析工序中作為碳酸鋰能夠容易地晶析的濃度。

第 2 濃縮工序中，將濃縮藉由電滲析進行，從而與利用蒸發濃縮進行的情況相比，能夠將碳酸鋰的生產速度加快至同規模的設備的 5 倍以上。此外，由電滲析回收的稀薄液中溶解少量的鋰，但是藉由將上述鋰再次用於漿料化工序，從而上述鋰的回收和使用水量的減少成為可能。

在實施第 2 濃縮工序的情況下，優選在第 2 濃縮工序前使用由上述鈣吸附除去工序獲得的液體的一部分進行通液和電滲析，將膜進行洗滌。電滲析所使用的離子交換膜有時吸附、保持鈣。陽離子交換膜在膜中固定有陽離子交換基，作為抗衡離子的液體中的陽離子反復吸附和脫離的同時通過。因此，一定量的陽離子即使進行電滲析也保持於離子交換膜。藉由使用由上述鈣吸附除去工序獲得的

液體一部分進行通液和電滲析，從而能夠將離子交換膜中的鈣置換為鋰。藉由該洗滌，從而能夠防止來源於第 2 濃縮工序中的離子交換膜的鈣的混入。

上述洗滌後的包含鈣的液體能夠回到鈣吸附除去工序而進行處理。

#### 【0073】

<碳酸鋰晶析工序>

碳酸鋰晶析工序中，利用碳酸鋰與其它鋰鹽(例如，硫酸鋰和氟化鋰)的溶解度的差以使碳酸鋰選擇性地晶析。

#### 【0074】

在上述鈣吸附除去工序後或上述第 2 濃縮工序後的包含鋰的濃縮液中添加二氧化碳(CO<sub>2</sub>)來進行。藉由這樣，包含鋰的濃縮液中的碳酸鋰更易於析出，與其它雜質(例如，氟等)結合的鋰(例如，氟化鋰)相比，碳酸鋰優先析出，因此能夠回收品位更高的碳酸鋰。

#### 【0075】

此外，作為在包含鋰的濃縮液中添加二氧化碳的手法，沒有特別限制，能夠根據目的適當選擇，能夠藉由包含二氧化碳的氣體的吹入或碳酸鹽的添加來進行，優選為碳酸鹽的添加，特別優選為碳酸鈉的添加。

作為供給二氧化碳後的包含鋰的濃縮液的碳酸離子濃度，相對於鋰濃度 1，優選為碳酸離子濃度 2 以上，相對於鋰濃度 1，更優選為碳酸離子濃度 3 以上，相對於鋰濃度 1，特別優選為碳酸離子濃度 4 以上 32.3 以下。如果相對於鋰濃度 1，碳酸離子濃度小於 2，則有時除了碳酸鋰以外，硫酸鋰的析出量增加，不能將工業級別(碳酸鋰品位 99.0%以上)的碳酸鋰晶析。另一方面，如果相對於鋰濃度 1，碳酸離子濃度超過 32.3，則使碳酸離子溶解，來源於添加的碳酸鹽的鎂溶解了的液體在碳酸鋰中含水，有時來源於碳酸鋰中的碳酸鹽的鎂品位變得過剩。

#### 【0076】

碳酸鋰晶析中的液體優選持續攪拌。藉由攪拌，從而能夠使液體的碳酸離子和雜質離子(例如，氟離子和硫酸根離子)的液體中的濃度均勻化，此外，能夠使碳酸鋰的析出物的粒徑均勻化，結果，能夠降低雜質的結晶生成或液體在碳酸鋰析出物中的卷入，由此能夠降低碳酸鋰回收物中的雜質品位。

在碳酸鋰晶析時，可以預先或在晶析中添加碳酸鋰的結晶的狀態下開始或繼續晶析工序。藉由該結晶(晶種)添加而能夠提高被晶析回收的碳酸鋰的粒度並均質化，因此能夠降低結晶的含水量，能夠進一步降低來源於含水成分的雜質品位。

碳酸鋰晶析工序優選一邊將包含鋰的濃縮液進行加熱一邊進行。藉由將包含鋰的濃縮液進行加熱，從而能夠降低碳酸鋰的溶解度，進一步增加碳酸鋰的回收量。

#### 【0077】

作為加熱包含鋰的濃縮液的手法，沒有特別限制，能夠根據目的適當選擇，例如，可舉出藉由電熱式的加熱器，或加熱蒸氣通過的銅，不鏽鋼，特氟隆(注冊商標)等的配管進行加熱的手法等。

例如，作為將包含鋰的濃縮液進行加熱以使碳酸鋰析出時的溶液的溫度，如果為能夠使碳酸鋰析出的溫度，就沒有特別限制，能夠根據目的適當選擇，例如，優選為 60°C 以上 105°C 以下。

#### 【0078】

<<作為有價物的碳酸鋰的回收>>

能夠將由上述碳酸鋰晶析工序獲得的碳酸包含鋰的漿料進行固液分離，分離為碳酸鋰(固體)和晶析後液，從而回收碳酸鋰。

作為固液分離方法，沒有特別限制，能夠根據目的適當選擇，優選為藉由使用了濾紙等的抽濾，使用了壓濾機等的加壓過濾，或使用了離心分離機等的離心分離等進行固液分離的手法，這些之中，特別優選為加壓過濾。藉由使用加壓過濾，從而與抽濾等其它過濾方法相比，能夠有效率地降低碳酸鋰中的含水率。此外，藉由通水至加壓過濾機內的碳酸鋰濾餅，從而能夠將碳酸鋰濾餅中的硫酸根離子、鈉離子、鉀離子回收至通水液。

#### 【0079】

優選回收的碳酸鋰供給溫水將碳酸鋰進行洗滌(熱水洗)。由本發明回收的碳酸鋰中的硫酸根的混入不是由於結晶(硫酸鋰)而是由於碳酸鋰的含水所包含的硫酸根離子，因此能夠藉由熱水洗而除去，能夠進一步降低硫酸品位。此外，含有來源於回收的碳酸鋰離子二次電池的構成構件的鉀，但是該鉀也能夠藉由熱水

洗而除去。溫水的溫度優選為 60°C 以上，更優選為 80°C 以上。溫水溫度越高，則能夠降低溫水中的碳酸鋰的溶解量，能夠降低溫水中的鋰的損耗。

藉由將上述碳酸鋰利用溫水進行洗滌，例如，獲得硫酸品位和鈉品位都為 0.5 質量%以下，並且鉀品位為 50ppm 以下的碳酸鋰。

回收碳酸鋰之後的晶析後液(晶析後液)包含鋰離子與氟離子和硫酸根離子，但是藉由將其再次在中和工序中反復處理，從而能夠進一步提高鋰的回收率。由此，能夠由鋰離子二次電池，回收硼品位小於 1ppm 並且鈣品位 100ppm 以下的碳酸鋰。

### 【0080】

#### <第 1 實施方式>

這裡，參照附圖，對於本發明的有價物的回收方法中的實施方式的一例進行說明。圖 1 為表示本發明的有價物的回收方法的第 1 實施方式中的處理的流程的一例的圖。

首先，相對於鋰離子二次電池(LIB; Lithium Ion Battery)進行熱處理(熱處理工序)，獲得 LIB 熱處理物。

接下來，相對於 LIB 熱處理物，進行破碎和分級(破碎、分級工序)，獲得粗粒產物和細粒產物。這裡，作為粗粒產物，能夠分離為銅(Cu)或鐵(Fe)等。

接下來，藉由將細粒產物浸於水，從而獲得細粒產物漿料。

### 【0081】

接下來，藉由將細粒產物漿料進行濕式磁選，從而挑選為磁吸附物和非磁吸附物漿料。磁吸附物包含與鎳(Ni)、鈷(Co)、鈷一體化的錳(Mn)。

非磁吸附物漿料中包含鋁酸鋰、碳、銅(粗粒產物中不能回收的物質)和鋰(水溶)。

接下來，藉由在非磁吸附物漿料中添加硫酸，將非磁吸附物所包含的鋁酸鋰中的鋰酸浸出之後，進行固液分離，從而固液分離為濾液(酸浸出液)和過濾殘渣(碳濃縮物)。

### 【0082】

接下來，在酸浸出液中添加氫氧化鈣，利用壓濾機進行的加壓過濾，固液分離，分離為包含鋰的液(中和後液)和包含硼、氟、鋁等雜質的固化物。相對於中和後液，添加碳酸鈉以進行碳酸鈣晶析之後，利用加壓過濾進行固液分離。將碳酸鈣

固液分離後液利用電滲析進行濃縮以獲得鋰濃縮液。將利用碳酸鈣晶析沒有被除去的鋰濃縮液中的微量的鈣離子利用螯合樹脂鈣吸附除去，獲得鈣吸附除去後液。鈣吸附除去後液中添加作為晶種的碳酸鋰，進行加熱的基礎上，添加碳酸鈉，使鋰作為碳酸鋰( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )晶析並回收。

### 【0083】

第 1 實施方式中，將鋰離子二次電池進行熱處理，將破碎和分級而得的細粒產物浸於水，獲得細粒產物漿料。將所得的細粒產物漿料濕式磁選，在所得的非磁吸附物漿料中添加硫酸進行酸浸出之後，利用壓濾機進行加壓過濾，固液分離以回收中和後液。在所得的中和後液中添加  $\text{CO}_2$  之後，固液分離，將鈣作為碳酸鈣被除去的液體進行回收，將液體中残留的微量的鈣離子利用螯合樹脂進行吸附除去，從而能夠從鋰離子二次電池，回收硼品位小於 1ppm 並且鈣品位 100ppm 以下的碳酸鋰。

### 【0084】

#### <第 2 實施方式>

圖 2 為表示本發明的有價物的回收方法的第 2 實施方式中的處理的流程的一例的圖。

首先，相對於鋰離子二次電池(LIB；Lithium Ion Battery)進行熱處理(熱處理工序)，獲得 LIB 熱處理物。

接下來，相對於 LIB 熱處理物，進行破碎和分級(破碎、分級工序)，獲得粗粒產物和細粒產物。這裡，作為粗粒產物，能夠分離為銅(Cu)或鐵(Fe)等。

接下來，藉由將細粒產物浸於水，獲得細粒產物漿料。

### 【0085】

接下來，藉由將細粒產物漿料進行濕式磁選，從而挑選為磁吸附物和非磁吸附物漿料。磁吸附物包含與鎳(Ni)、鈷(Co)、鈷一體化的錳(Mn)。

非磁吸附物漿料中包含鋁酸鋰、碳、銅(粗粒產物中不能回收的物質)和鋰(水溶)。

接下來，在非磁吸附物漿料中添加硫酸，將非磁吸附物所包含的鋁酸鋰中的鋰進行酸浸出之後，固液分離為濾液(酸浸出液)和過濾殘渣(碳濃縮物)。

### 【0086】

接下來，在酸浸出液中添加氫氧化鈣，利用壓濾機進行的加壓過濾，固液分離，分離為包含鋰的液體(中和後液)和含有硼、氟、鋁等雜質的固化物。相對於中和後液，添加碳酸鈉，進行碳酸鈣晶析之後，利用加壓過濾進行固液分離。將利用碳酸鈣晶析沒有被除去的微量的鈣離子利用螯合樹脂進行鈣吸附除去，獲得鈣吸附除去後液。使用所得的鈣吸附除去後液一部分，進行通液和電滲析，將電滲析裝置的離子交換膜進行洗滌的基礎上，將殘留的鈣吸附除去後液利用電滲析進行濃縮，獲得鋰濃縮液。在鋰濃縮液中添加作為晶種的碳酸鋰，進行加熱的基礎上，添加碳酸鈉，使鋰作為碳酸鋰( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )進行晶析並回收。

### 【0087】

第 2 實施方式中，將鋰離子二次電池熱處理，破碎和分級而得的細粒產物浸於水，獲得細粒產物漿料。將所得的細粒產物漿料進行濕式磁選，在所得的非磁吸附物漿料中添加硫酸進行酸浸出之後，利用壓濾機加壓過濾，進行固液分離，回收中和後液。在所得的中和後液中添加  $\text{CO}_2$  之後，固液分離，將鈣作為碳酸鈣除去的液體進行回收，將液體中殘留的微量的鈣離子利用螯合樹脂進行吸附除去，從而能夠從鋰離子二次電池，回收硼品位小於 1ppm 並且鈣品位 100ppm 以下的碳酸鋰。

### 實施例

### 【0088】

以下，說明本發明的實施例，本發明不受這些實施例的任何限定。

### 【0089】

#### (實施例 1)

#### <熱處理>

相對於外裝殼體(客體)為鋁製(一部分的部件包含鐵)的車載用鋰離子二次電池組 300kg(該鋰離子二次電池中，正極集電體為鋁箔，負極集電體為銅箔，負極活性物質為碳材料，電解液包含氟)，如圖 1 的處理流程所示那樣，進行熱處理工序、破碎工序、分級工序、磁選工序和濕式挑選工序，回收有價物。具體而言如下所述。

相對於上述鋰離子二次電池組，作為熱處理裝置，使用爐內為圓筒型的固定床爐(直徑 4,300mm×高度 6,500mm)，熱處理溫度 800°C(從 20°C 經 15 分鐘升溫至 800°C 之後，保持 2 小時)，以大氣氣氛下的條件，進行了熱處理。在熱處理中，

將車載用鋰離子二次電池組配置於用於回收來源於客體的鋁的承盤上，使來源於該客體的鋁熔融，作為熔融物，回收於承盤。

#### 【0090】

##### < 破碎和分級 >

接著，在破碎工序中，作為破碎裝置，使用錘破碎機(makino 式擺錘破碎機 HC-20-3.7，槓野產業株式會社製)，50Hz(錘圓周速度 38m/s)，以出口部分的沖壓金屬的孔徑 10mm 的條件，將進行了熱處理的鋰離子二次電池破碎，獲得了鋰離子二次電池的破碎物。

接著，使用篩目的篩孔為 1.2mm 的篩(直徑 200mm，東京 screen 株式會社製)，將鋰離子二次電池的破碎物進行篩分。分別採集篩分後的 1.2mm 的篩上(粗粒產物)和篩下(細粒產物)。另外，使鋰離子二次電池所包含的鋰含量為 100%時的、粗粒產物中的鋰的損耗量為 1%，99%能夠在細粒產物中回收。

#### 【0091】

##### < 漿料化和固液分離 >

關於獲得的細粒產物，將上述細粒產物 50kg 浸於 250L 的水，以固液比 20%，攪拌速度 400rpm，浸出時間 1 小時的條件，在水中使鋰浸出，獲得了細粒產物漿料。

#### 【0092】

##### < 濕式磁選 >

將獲得的細粒產物漿料使用鼓型磁選機(品名：WD L-8 Training Model，Eriez Magnetism 株式會社製)，以磁力：1500G，鼓旋轉數 45rpm，固液比 20%，漿料供給速度 100L/h/min 進行濕式磁選，回收磁吸附物(含水)和非磁吸附物漿料 250L。磁吸附物(含水)利用使用了濾布(品名：PP934K，中尾 filter 工業株式會社製)的壓濾機，以 0.6MPa 的壓力進行加壓過濾，獲得了磁吸附物(脫水)。將該磁吸附物(脫水)利用乾燥機(品名：DRM620DD，ADVANTEC 東陽株式會社製)，在 105℃ 乾燥 24 小時，獲得了磁吸附物。

#### 【0093】

##### < 酸浸出 >

相對於非磁吸附物漿料(250L)，進行了利用硫酸的酸浸出。在容量 1,000L 的 FRP 製罐(製作品，直徑 1,084mm，高度 1,500mm)中的非磁吸附物漿料中添加

75%濃度的稀硫酸和水，將 pH 調整為 1.5 的同時，使用攪拌機(品名：Super Agitator，型號：TTF-2V，TOYOKI 工業株式會社製)，以攪拌速度 200rpm 攪拌 1 小時，浸出鋰。酸浸出後，將浸出漿料利用使用了濾布(品名：PP934K，中尾 filter 工業株式會社製)的壓濾機，以 0.6MPa 的壓力加壓過濾，回收包含鋰的酸浸出液。酸浸出液中的鋰濃度為 3,400mg/L，硫酸根離子濃度為 42,000mg/L。在壓濾機內的酸浸出殘渣(25kg)中通水水 25L，洗滌後，作為碳濃縮物，進行了回收。在壓濾機內的酸浸出殘渣(30kg)中通水水 30L，洗滌後，作為碳濃縮物，進行了回收。

#### 【0094】

##### <中和>

在 FRP 製罐(製作品，直徑 1,084mm，高度 1,500mm)內準備獲得的酸浸出液。將其利用攪拌機(品名：HP-5006，阪和化工機株式會社製)進行了攪拌的狀態，添加漿料濃度 10%的消石灰漿料和水，一邊調整為 pH11.0 一邊中和 1 小時後，利用使用了濾布(品名：PP934K，中尾 filter 工業株式會社製)的壓濾機，以 0.6MPa 的壓力的加壓過濾進行固液分離，獲得了除去硼(B)、氟(F)、鋁(Al)和 SO<sub>4</sub>的 Li 溶液(中和後液)500L。

#### 【0095】

##### <碳酸鈣晶析>

添加相對於中和後液中的鈣離子(370mg/L)以莫耳比計為 2.0，相對於鋰離子(2,000mg/L)以莫耳比計為 0.06 的碳酸鈉，將其使用攪拌機(品名：Super Agitator，型號：TTF-2V，TOYOKI 工業株式會社製)，以攪拌速度 200rpm 攪拌 1 小時後，利用使用了濾布(品名：PP934K，中尾 filter 工業株式會社製)的壓濾機，以 0.6MPa 的壓力的加壓過濾進行固液分離，獲得了除去碳酸鈣的 Li 溶液(碳酸鈣晶析除去後液)。

#### 【0096】

##### <濃縮>

將碳酸鈣晶析除去後液(500L)使用電滲析裝置(品名：AC-10，株式會社 Astom 製)，濃縮至 5 倍(獲得了濃縮後液 100L)。

#### 【0097】

##### <鈣吸附除去>

在 FRP 製罐(製作品，內徑 1,084mm，高度 1,500mm)中準備濃縮後液(Ca 濃度 8mg/L，100L)，將螯合樹脂塔(品名：Sumichelate MC770，住化 Chemtex 株式會社製)以 SV=5 進行通水，獲得了鈣吸附除去後液(Ca 濃度小於 0.1mg/L (定量下限)，100L)。

#### 【0098】

##### <粗碳酸鋰晶析>

以將濃縮後液加熱至 90°C 的狀態，添加作為晶種的碳酸鋰的晶析量的 10 質量 % 和碳酸鈉 190g/L，攪拌 1 小時後，利用壓濾機進行固液分離，獲得了粗碳酸鋰晶析物和晶析後液。

#### 【0099】

##### <品位和回收率的評價>

細粒產物、磁吸附物、碳濃縮物(酸浸出殘渣)和碳酸鋰的質量在 105°C 乾燥 1 小時後，使用電磁式秤(品名：GX-8K，A&D 株式會社製)進行了測定。然後，使乾燥後試樣在王水(富士膠片和光純藥株式會社製)中加熱溶解，藉由高頻感應耦合電漿發射光譜分析裝置(品名：iCaP6300，thermo fisher scientific 株式會社製)進行分析，求出細粒產物、磁吸附物、碳濃縮物、和碳酸鋰中的氟以外的各種雜質的含有比例。

關於氟品位，基於 JIS K0202：2008，利用離子色譜儀法進行分析。

關於非磁吸附物漿料，將非磁吸附物漿料利用 5C 濾紙進行抽濾，固液分離為非磁吸附物(固體)和液體。非磁吸附物與上述細粒產物、磁吸附物、碳濃縮物、和碳酸鋰的分析方法同樣地操作，求出品位。液體中，氟以外的成分使用直接高頻感應耦合電漿發射光譜分析裝置(品名：iCaP6300，thermo fisher scientific 株式會社製)，氟藉由離子色譜儀法，求出各種雜質的含有比例(濃度)。

以上述非磁吸附物中的鋰品位(mg/kg)×非磁吸附物質量(kg) + 液體中的鋰濃度(mg/L)×液量(L)，求出非磁吸附物漿料中的鋰的含量。使該非磁吸附物漿料中的鋰的含量為 100% 時的、酸浸出液中的鋰回收量(酸浸出液中鋰濃度×酸浸出液量)和碳酸鋰中的鋰回收量(碳酸鋰中的鋰品位×碳酸鋰回收質量)的質量比(%)為鋰回收率。

#### 【0100】

##### <實施例 1 的結果>

實施例 1 中的、碳酸鋰的硼品位小於 1ppm，鈣品位為 44ppm，磷品位小於 10ppm，氟品位小於 100ppm，鉀品位為 57ppm，鈉品位為 3.5 質量%，SO<sub>4</sub> 品位為 2.0 質量%。非磁吸附物漿料中 Li(100%)的酸浸出液中回收率為 98%，粗碳酸鋰中回收率為 77%。

#### 【0101】

(實施例 2)

<碳酸鋰的熱水洗>

實施例 1 的粗碳酸鋰晶析時，相對於壓濾機內的粗碳酸鋰晶析物 1，通液 90℃的水 2，進行洗滌，獲得了精碳酸鋰，除此以外，利用與實施例 1 同樣的步驟實施，與實施例 1 同樣地操作，評價了碳酸鋰的品位和回收率。

#### 【0102】

<實施例 2 的結果>

實施例 2 中的、碳酸鋰的硼品位小於 1ppm，鈣品位為 49ppm，氟品位小於 100ppm，磷品位小於 10ppm，鉀品位小於 10ppm，鈉品位為 0.01 質量%，SO<sub>4</sub> 品位為 0.01 質量%。非磁吸附物漿料中 Li(100%)的酸浸出液中回收率為 98%，精碳酸鋰中回收率為 69%。

#### 【0103】

(實施例 3)

<熱處理>

相對於外裝殼體(客體)為鋁製(一部分的部件包含鐵)的車載用鋰離子二次電池組 300kg(該鋰離子二次電池中正極集電體為鋁箔，負極集電體為銅箔，負極活性物質為碳材料，電解液包含氟)，如圖 1 的處理流程所示那樣，進行熱處理工序、破碎工序、分級工序、磁選工序和濕式挑選工序，回收有價物。具體而言如下所述。

相對於上述鋰離子二次電池組，作為熱處理裝置，使用爐內為圓筒型的固定床爐(直徑 4,300mm×高度 6,500mm)，熱處理溫度 800℃(從 20℃經 15 分鐘升溫至 800℃後，保持 2 小時)，以大氣氣氛下的條件，進行了熱處理。熱處理中，將車載用鋰離子二次電池組配置於用於回收來源於客體的鋁的承盤上，使該來源於客體的鋁熔融，作為熔融物，回收於承盤。

#### 【0104】

### < 破碎和分級 >

接著，在破碎工序中，作為破碎裝置，使用錘破碎機(makino 式擺錘破碎機 HC-20-3.7，槇野產業株式會社製)，以 50Hz(錘圓周速度 38m/s)，出口部分的沖壓金屬的孔徑 10mm 的條件，將進行了熱處理鋰離子二次電池破碎，獲得了鋰離子二次電池的破碎物。

接著，使用篩目的篩孔為 1.2mm 的篩(直徑 200mm，東京 screen 株式會社製)，將鋰離子二次電池的破碎物進行篩分。分別採集篩分後的 1.2mm 的篩上(粗粒產物)和篩下(細粒產物)。另外，使鋰離子二次電池所包含的鋰含量為 100%時的、粗粒產物中的鋰的損耗量為 1%，99%能夠在細粒產物中回收。

#### 【0105】

### < 漿料化和固液分離 >

關於獲得的細粒產物，將該細粒產物 50kg 浸於 250L 的水，以固液比 20%，攪拌速度 400rpm，浸出時間 1 小時的條件，在水中浸出鋰，獲得了細粒產物漿料。

#### 【0106】

### < 濕式磁選 >

將獲得的細粒產物漿料使用鼓型磁選機(品名：WD L-8 Training Model，Eriez Magnetism 株式會社製)，以磁力：1500G，鼓旋轉數 45rpm，固液比 20%，漿料供給速度 100L/h/min 進行濕式磁選，回收為磁吸附物(含水)和非磁吸附物漿料 250L。磁吸附物(含水)利用使用了濾布(品名：PP934K，中尾 filter 工業株式會社製)的壓濾機，以 0.6MPa 的壓力進行加壓過濾，獲得了磁吸附物(脫水)。將該磁吸附物(脫水)藉由乾燥機(品名：DRM620DD，ADVANTEC 東陽株式會社製)，在 105°C 乾燥 24 小時，獲得了磁吸附物。

#### 【0107】

### < 酸浸出 >

相對於非磁吸附物漿料(250L)，進行利用硫酸的酸浸出。在容量 1,000L 的 FRP 製罐(製作品，直徑 1,084mm，高度 1,500mm)中的非磁吸附物漿料中添加 75%濃度的稀硫酸和水，一邊將 pH 調整為 1.5，一邊使用攪拌機(品名：Super Agitator，型號：TTF-2V，TOYOKI 工業株式會社製)，以攪拌速度 200rpm 攪拌 1 小時，浸出鋰。酸浸出後，將浸出漿料利用使用了濾布(品名：PP934K，中尾 filter 工業

株式會社製)的壓濾機，以 0.6MPa 的壓力進行加壓過濾，回收包含鋰的酸浸出液。酸浸出液中的鋰濃度為 3,400mg/L，硫酸根離子濃度為 42,000mg/L。在壓濾機內的酸浸出殘渣(25kg)中通水水 25L，洗滌後，作為碳濃縮物，進行了回收。在壓濾機內的酸浸出殘渣(30kg)中通水水 30L，洗滌後，作為碳濃縮物，進行了回收。

#### 【0108】

##### <中和>

在 FRP 製罐(製作品，直徑 1,084mm，高度 1,500mm)內準備獲得的酸浸出液。將其以利用攪拌機(品名：HP-5006，阪和化工機株式會社製)進行攪拌的狀態，添加漿料濃度 10%的消石灰漿料和水，一邊調整為 pH11.0 一邊中和 1 小時後，利用使用了濾布(品名：PP934K，中尾 filter 工業株式會社製)的壓濾機，利用 0.6MPa 的壓力的加壓過濾進行固液分離，獲得除去了硼(B)、氟(F)、鋁(Al)和 SO<sub>4</sub> 的 Li 溶液(中和後液)500L。

#### 【0109】

##### <碳酸鈣晶析>

添加相對於中和後液中的鈣離子(370mg/L)以莫耳比計為 2.0，相對於鋰離子(2,000mg/L)以莫耳比計為 0.06 的碳酸鈉，將其使用攪拌機(品名：Super Agitator，型號：TTF-2V，TOYOKI 工業株式會社製)，以攪拌速度 200rpm 攪拌 1 小時後，利用使用了濾布(品名：PP934K，中尾 filter 工業株式會社製)的壓濾機，以 0.6MPa 的壓力的加壓過濾進行固液分離，獲得除去了碳酸鈣的鋰溶液(碳酸鈣晶析除去後液)。

#### 【0110】

##### <鈣吸附除去>

在 FRP 製罐(製作品，內徑 1,084mm，高度 1,500mm)中準備碳酸鈣晶析除去後液(Ca 濃度 4mg/L，500L)，將螯合樹脂塔(品名：Sumichelate MC770，住化 Chemtex 株式會社製)以 SV=5 進行通水，獲得了鈣吸附除去後液(Ca 濃度小於 0.1mg/L(定量下限)，500L)。

#### 【0111】

##### <濃縮>

將鈣吸附除去後液(475L)使用電滲析裝置(品名:AC-10,株式會社 Astom 製),濃縮至 5 倍(獲得了濃縮後液 95L)。

### 【0112】

#### <粗碳酸鋰晶析>

以將濃縮後液加熱至 90°C 的狀態,添加作為晶種的碳酸鋰的晶析量的 10 質量%分和碳酸鈉 190g/L,攪拌 1 小時後,利用壓濾機進行固液分離,獲得了粗碳酸鋰晶析物和晶析後液。

### 【0113】

#### <品位和回收率的評價>

細粒產物、磁吸附物、碳濃縮物(酸浸出殘渣)和碳酸鋰的質量為在 105°C 乾燥 1 小時後,使用電磁式秤(品名:GX-8K, A&D 株式會社製)進行了測定。然後,使乾燥後試樣在王水(富士膠片和光純藥株式會社製)中加熱溶解,利用高頻感應耦合電漿發射光譜分析裝置(品名:iCaP6300,thermo fisher scientific 株式會社製),進行分析,求出細粒產物、磁吸附物、碳濃縮物、和碳酸鋰中的氟以外的各種雜質的含有比例。

關於氟品位,基於 JIS K0202:2008,利用離子色譜儀法進行了分析。

關於非磁吸附物漿料,將非磁吸附物漿料利用 5C 濾紙進行抽濾,固液分離為非磁吸附物(固體)和液體。非磁吸附物與上述細粒產物、磁吸附物、碳濃縮物和碳酸鋰的分析方法同樣地操作,求出品位。液體中,氟以外的成分使用直接高頻感應耦合電漿發射光譜分析裝置(品名:iCaP6300,thermo fisher scientific 株式會社製),氟藉由離子色譜儀法,求出各種雜質的含有比例(濃度)。

以上述非磁吸附物中的鋰品位(mg/kg)×非磁吸附物質量(kg)+液體中的鋰濃度(mg/L)×液量(L),求出非磁吸附物漿料中的鋰的含量。使該非磁吸附物漿料中的鋰的含量為 100%時的、酸浸出液中的鋰回收量(酸浸出液中鋰濃度×酸浸出液量)和碳酸鋰中的鋰回收量(碳酸鋰中的鋰品位×碳酸鋰回收質量)的質量比(%)為鋰回收率。

### 【0114】

#### <實施例 3 的結果>

實施例 3 中的、碳酸鋰的硼品位小於 1ppm,鈣品位為 97ppm,磷品位小於 10ppm,氟品位小於 100ppm,鉀品位為 53ppm,鈉品位為 3.5 質量%,SO<sub>4</sub> 品位

為 2.0 質量%。非磁吸附物漿料中 Li(100%)的酸浸出液中回收率為 98%，粗碳酸鋰中回收率為 77%。

**【0115】**

(實施例 4)

<電滲析裝置的離子交換膜的洗滌>

實施例 3 中，在鈣吸附除去工序後和濃縮工序之前，在電滲析裝置(品名：AC-10，株式會社 Astom 製)的濃縮液罐和稀薄液罐中添加鈣吸附除去後液 10L 和 15L，進行了 30 分鐘電滲析。將電滲析裝置的離子交換膜中的鈣離子與鈣吸附後液中的鋰進行交換，將離子交換膜進行洗滌，除此以外，利用與實施例 3 同樣的步驟實施，與實施例 1 同樣地操作，評價了碳酸鋰的品位和回收率。

**【0116】**

<實施例 4 的結果>

實施例 4 中的、碳酸鋰的硼品位小於 1ppm，鈣品位為 51ppm，磷品位小於 10ppm，氟品位小於 100ppm，鉀品位為 52ppm，鈉品位為 3.5 質量%，SO<sub>4</sub> 品位為 2.0 質量%。非磁吸附物漿料中 Li(100%)的酸浸出液中回收率為 98%，粗碳酸鋰中回收率為 74%。

**【0117】**

(實施例 5)

<碳酸鋰的熱水洗>

實施例 4 的粗碳酸鋰晶析時，相對於壓濾機內的粗碳酸鋰晶析物 1，通液 90℃的水 2，進行洗滌，獲得了精碳酸鋰，除此以外，利用與實施例 4 同樣的步驟實施，與實施例 1 同樣地操作，評價了碳酸鋰的品位和回收率。

**【0118】**

<實施例 5 的結果>

實施例 5 中的、碳酸鋰的硼品位小於 1ppm，鈣品位為 53ppm，氟品位小於 100ppm，磷品位小於 10ppm，鉀品位小於 10ppm，鈉品位為 0.01 質量%，SO<sub>4</sub> 品位為 0.01 質量%。非磁吸附物漿料中 Li(100%)的酸浸出液中回收率為 98%，精碳酸鋰中回收率為 65%。

**【0119】**

(比較例 1)

實施例 1 中，酸浸出使用了鹽酸，除此以外，利用與實施例 1 同樣的步驟實施，與實施例 1 同樣地操作，評價了碳酸鋰的品位和回收率。

**【0120】**

<比較例 1 的結果>

比較例 1 中的、碳酸鋰的硼品位為 4ppm，鈣品位為 60ppm，氟品位小於 100ppm，鉀品位為 67ppm，鈉品位為 3.5 質量%，SO<sub>4</sub> 品位為 0.01 質量%。非磁吸附物漿料中 Li(100%)的酸浸出液中回收率為 98%，粗碳酸鋰中回收率為 85%。

**【0121】**

(比較例 2)

實施例 1 中，使酸浸出時的 pH 為 4，除此以外，利用與實施例 1 同樣的步驟實施，與實施例 1 同樣地操作，評價了碳酸鋰的品位和回收率。

**【0122】**

<比較例 2 的結果>

比較例 2 中的、碳酸鋰的硼品位為 3ppm，鈣品位為 58ppm，鉀品位為 62ppm。非磁吸附物漿料中 Li(100%)的酸浸出液中回收率為 29%，粗碳酸鋰中回收率為 11%。

**【0123】**

(比較例 3)

實施例 1 中，使用氫氧化鈉進行了中和工序，除此以外，利用與實施例 1 同樣的步驟實施，與實施例 1 同樣地操作，評價了碳酸鋰的品位和回收率。

**【0124】**

<比較例 3 的結果>

比較例 3 中的、碳酸鋰的硼品位為 6ppm，鈣品位為 57ppm，鉀品位為 64ppm，氟品位為 8,200ppm。非磁吸附物漿料中 Li(100%)的酸浸出液中回收率為 98%，粗碳酸鋰中回收率為 86%。

**【0125】**

(比較例 4)

實施例 1 中，代替螯合樹脂而使用了陽離子交換樹脂塔(品名：Duolite C20SC，住化 Chemtex 株式會社製)，除此以外，利用與實施例 1 同樣的步驟實施，與實施例 1 同樣地操作，評價了碳酸鋰的品位和回收率。

**【0126】**

<比較例 4 的結果>

比較例 4 中的、碳酸鋰的硼品位小於 1ppm，鈣品位為 660ppm，氟品位小於 100ppm，鉀品位為 59ppm。非磁吸附物漿料中 Li(100%)的酸浸出液中回收率為 98%，粗碳酸鋰中回收率為 45%。

**【0127】**

(比較例 5)

實施例 1 中，沒有進行碳酸鈣晶析工序，除此以外，利用與實施例 1 同樣的步驟實施，與實施例 1 同樣地操作，評價了碳酸鋰的品位和回收率。

**【0128】**

<比較例 5 的結果>

比較例 5 中的、碳酸鋰的硼品位小於 1ppm，鈣品位為 162ppm，氟品位小於 100ppm，鉀品位為 55ppm。非磁吸附物漿料中 Li(100%)的酸浸出液中回收率為 98%，粗碳酸鋰中回收率為 77%。

**【0129】**

本國際申請主張基於於 2022 年 1 月 20 日申請的日本專利申請 2022-007276 號和 2022 年 12 月 21 日申請的日本專利申請 2022-204158 號的優先權，將日本專利申請 2022-007276 號和日本專利申請 2022-204158 號的全部內容援用至本國際申請。

## 【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種有價物的回收方法，其特徵在於，為從鋰離子二次電池回收硼品位小於 1ppm 並且鈣品位為 100ppm 以下的碳酸鋰的有價物的回收方法，包括下述工序：

藉由將該鋰離子二次電池在 660°C 以上的溫度進行熱處理，從而獲得熱處理物的熱處理工序；

藉由對將該熱處理物破碎而成的破碎物進行分級，從而獲得包含該有價物的、粗粒產物和細粒產物的破碎、分級工序；

藉由將該細粒產物浸漬於水，從而製成細粒產物漿料的漿料化工序；

藉由將該細粒產物漿料進行濕式磁選，從而挑選為磁吸附物和非磁吸附物漿料的濕式磁選工序；

在該非磁吸附物漿料和/或將該非磁吸附物漿料進行固液分離而得的非磁吸附物中添加硫酸，以使 pH 成為 0 以上 3.5 以下，將非磁吸附物浸出之後，進行固液分離以獲得酸浸出液和酸浸出殘渣的酸浸出工序；

將該酸浸出液利用氫氧化鈣進行中和的中和工序；

將由該中和工序獲得的液體進行固液分離的中和濾餅固液分離工序；

對於由該中和濾餅固液分離工序獲得的液體，添加 CO<sub>2</sub> 的碳酸鈣晶析工序；

將由該碳酸鈣晶析工序獲得的液體進行固液分離的碳酸鈣固液分離工序；以及

在該碳酸鈣固液分離工序之後，藉由螯合樹脂將鈣進行吸附除去鈣的鈣吸附除去工序。

【請求項 2】根據請求項 1 所述的有價物的回收方法，

該碳酸鈣晶析工序中的 CO<sub>2</sub> 的添加量相對於由該中和濾餅固液分離工序獲得的液體的鈣離子以莫耳比計為 0.1 以上，並且相對於鋰離子以莫耳比計為 0.5 以下。

【請求項 3】根據請求項 1 所述的有價物的回收方法，

該螯合樹脂為具有亞氨基二乙酸基的螯合樹脂。

【請求項 4】根據請求項 1 所述的有價物的回收方法，

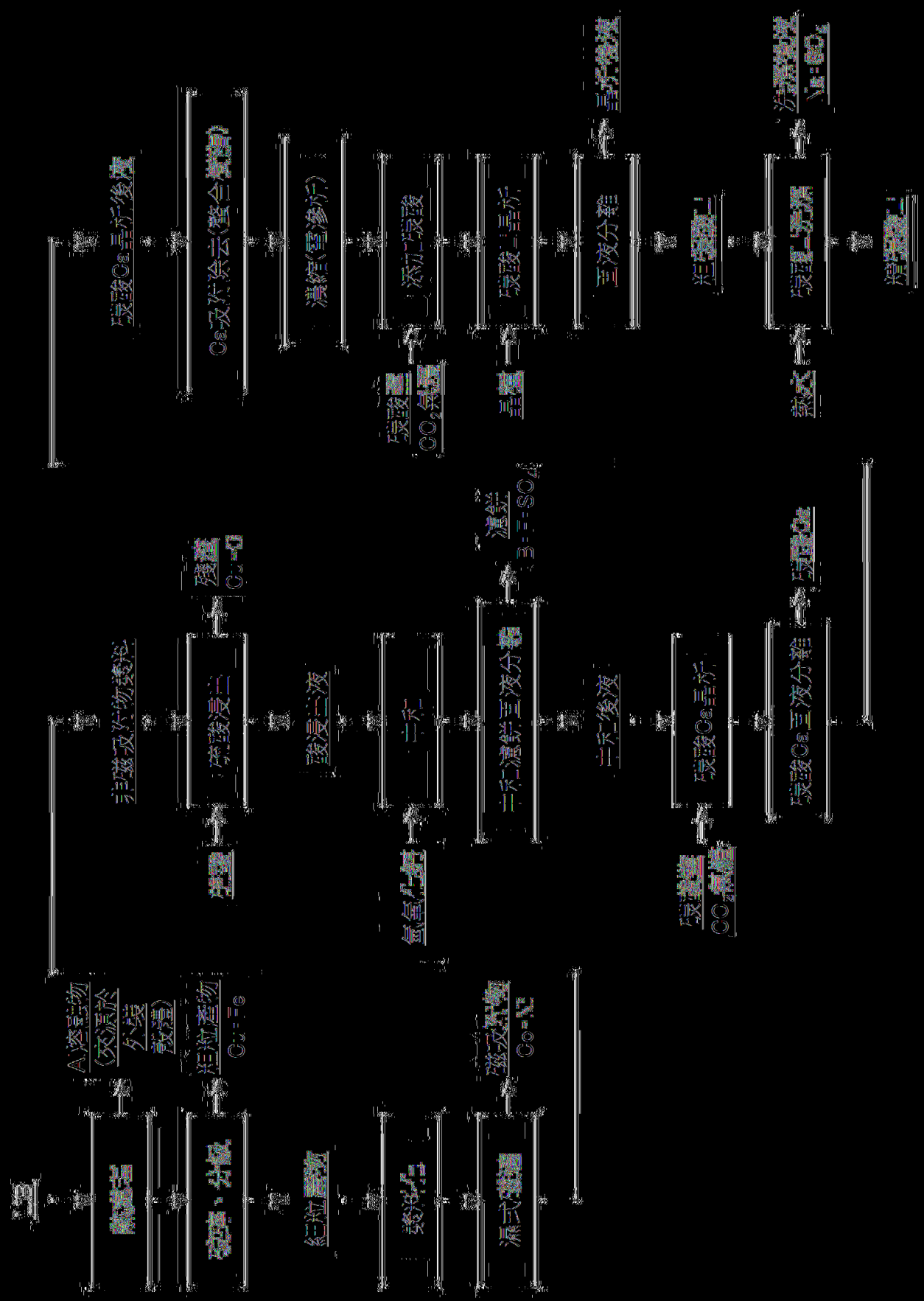
在該碳酸鈣晶析工序之後，包括將由碳酸鈣晶析工序獲得的液體所包含的鋰藉由電滲析進行濃縮的第 1 濃縮工序。

- 【請求項 5】根據請求項 1 所述的有價物的回收方法，  
在該鈣吸附除去工序之後，包括將鈣吸附除去後液所包含的鋰藉由電滲析進行濃縮的第 2 濃縮工序。
- 【請求項 6】根據請求項 4 所述的有價物的回收方法，  
包括在該第 1 或第 2 濃縮工序後的濃縮液中添加碳酸以將碳酸鋰進行晶析的碳酸鋰晶析工序。
- 【請求項 7】根據請求項 6 所述的有價物的回收方法，  
將該碳酸鋰利用溫水進行洗滌以獲得硫酸品位和鈉品位都為 0.5 質量%以下的碳酸鋰。
- 【請求項 8】根據請求項 1 所述的有價物的回收方法，  
該碳酸鋰的鉀品位為 50ppm 以下。

(發明圖式)



(E11)



(註2)