

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2021-165415

(P2021-165415A)

(43) 公開日 令和3年10月14日 (2021. 10. 14)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 2 B 15/00 (2006.01)	C 2 2 B 15/00	4 D 0 0 4
C 2 2 B 23/02 (2006.01)	C 2 2 B 23/02	4 K 0 0 1
C 2 2 B 1/02 (2006.01)	C 2 2 B 1/02	5 H 0 3 1
C 2 2 B 7/00 (2006.01)	C 2 2 B 7/00	C
B 0 9 B 3/00 (2006.01)	B 0 9 B 3/00	3 0 3 A
審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 13 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2020-69016 (P2020-69016)
 (22) 出願日 令和2年4月7日 (2020. 4. 7)

(71) 出願人 000183303
 住友金属鉱山株式会社
 東京都港区新橋5丁目11番3号
 (74) 代理人 100106002
 弁理士 正林 真之
 (74) 代理人 100120891
 弁理士 林 一好
 (72) 発明者 萩尾 友哉
 愛媛県新居浜市磯浦町17-5 住友金属
 鉱山株式会社 新居浜研究所内
 (72) 発明者 山下 雄
 愛媛県新居浜市磯浦町17-5 住友金属
 鉱山株式会社 新居浜研究所内
 Fターム(参考) 4D004 AA23 AB03 CA29 CA36 CA37
 DA06

最終頁に続く

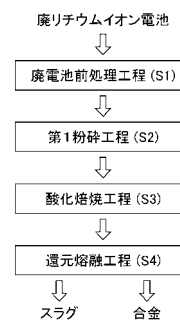
(54) 【発明の名称】 有価金属を回収する方法

(57) 【要約】

【課題】有価金属を安価に回収できる方法を提供すること。

【解決手段】有価金属を回収する方法であって、以下の工程；少なくとも有価金属を含む装入物を準備して熔融原料を得る工程と、前記熔融原料に酸化処理及び還元熔融処理を施して、熔融合金とスラグとを含む還元物を得る工程と、前記還元物からスラグを分離して熔融合金を回収する工程と、を含み、前記熔融合金に含まれるニッケル (Ni)、コバルト (Co) 及び銅 (Cu) の合計量に対する銅 (Cu) 量の質量比 (Cu / (Ni + Co + Cu) 比) である銅品位を 0.250 以上にする、方法。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

有価金属を回収する方法であって、以下の工程；
少なくとも有価金属を含む装入物を準備して熔融原料を得る工程と、
前記熔融原料に酸化処理及び還元熔融処理を施して、熔融合金とスラグとを含む還元物を得る工程と、
前記還元物からスラグを分離して熔融合金を回収する工程と、を含み、
前記熔融合金に含まれるニッケル（Ni）、コバルト（Co）及び銅（Cu）の合計量に対する銅（Cu）量の質量比（ $Cu / (Ni + Co + Cu)$ 比）である銅品位を 0.250 以上にする、方法。

10

【請求項 2】

前記熔融合金の銅品位を 0.280 以上にする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記装入物を準備する際に、前記装入物に銅材を加えて熔融原料にする、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記酸化処理の際に前記熔融原料を酸化焙焼して酸化焙焼物とし、前記還元熔融処理の際に前記酸化焙焼物を還元熔融して還元物にする、請求項 1～3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記還元熔融処理の際に還元剤を導入する、請求項 1～4 のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 6】

前記還元熔融処理の加熱温度が 1300 以上 1450 以下である、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記装入物が廃リチウムイオン電池を含む、請求項 1～6 のいずれか一項に記載の方法。

30

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は有価金属を回収する方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

近年、軽量で大出力の電池としてリチウムイオン電池が普及している。よく知られているリチウムイオン電池は、外装缶内に負極材と正極材とセパレータと電解液とを封入した構造を有している。ここで外装缶は、鉄（Fe）やアルミニウム（Al）等の金属からなる。負極材は、負極集電体（銅箔等）に固着させた負極活物質（黒鉛等）からなる。正極材は、正極集電体（アルミニウム箔等）に固着させた正極活物質（ニッケル酸リチウム、コバルト酸リチウム等）からなる。セパレータはポリプロピレンの多孔質樹脂フィルム等からなる。電解液は六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）等の電解質を含む。

40

【0003】

リチウムイオン電池の主要な用途の一つに、ハイブリッド自動車や電気自動車がある。そのため自動車のライフサイクルにあわせて、搭載されたりリチウムイオン電池が将来的に大量に廃棄される見込みである。また製造中に不良品として廃棄されるリチウムイオン電池がある。このような使用済み電池や製造中に生じた不良品の電池（以下、「廃リチウムイオン電池」）を資源として再利用することが求められている。

【0004】

50

再利用の手法として、廃リチウムイオン電池を高温炉で全量熔解する乾式製錬プロセスが提案されている。乾式製錬プロセスは、破碎した廃リチウムイオン電池を熔融処理し、コバルト（C o）、ニッケル（N i）及び銅（C u）に代表される回収対象である有価金属と、鉄（F e）やアルミニウム（A l）に代表される付加価値の低い金属とを、それらの間の酸素親和力の差を利用して分離回収する手法である。この手法では、付加価値の低い金属はこれを極力酸化してスラグとする一方で、有価金属はその酸化を極力抑制し合金として回収する。

【 0 0 0 5 】

例えば、特許文献 1 は、銅製錬炉でリチウムイオン電池からエンタルピー及び金属を回収するプロセスであって、前記製錬炉に有用な供給原料及びスラグ形成剤を供給する工程と、発熱剤及び還元剤を添加する工程と、を含み、前記発熱剤及び / 又は還元剤の少なくとも一部が、金属鉄、金属アルミニウム、及び炭素のうちの 1 つ以上を含むリチウムイオン電池に置き換えられることを特徴とする、プロセスを開示している（特許文献 1 の請求項 1）。銅製錬炉を用いることができれば、銅製錬にあわせてリチウムイオン電池から銅やニッケルなどの有価金属を効率的に回収することができる。コバルトは銅製錬においてスラグに分配される。コバルトを回収するためには、例えば廃リチウムイオン電池を焙焼して合金とスラグとに分離し、得られた合金を湿式処理する手法が考えられる。

10

【 0 0 0 6 】

特許文献 2 は、ニッケルとコバルトを含有するリチウムイオン電池の廃電池から、該ニッケルと該コバルトを含む有価金属を回収する有価金属回収方法であって、前記廃電池を熔融して熔融物を得る熔融工程と、前記熔融工程時の前記熔融物に対して、又は、前記熔融工程前の前記廃電池に対して行われ、前記廃電池を酸化処理する酸化工程と、前記熔融物から、スラグを分離して、有価金属を含む合金を回収するスラグ分離工程と、前記合金に含有されるリンを分離する脱リン工程と、を備え、前記脱リン工程は、前記合金に石灰含有物を添加し、次いで、前記合金を酸化する工程である有価金属回収方法を開示している（特許文献 2 の請求項 1）。特許文献 2 は廃リチウムイオン電池を熔融する際に、二酸化珪素（S i O₂）及び酸化カルシウム（C a O）を添加して、スラグの融点を下げることによって有価金属を回収するプロセスを提案している（特許文献 2 の [0 0 3 7] 及び [0 0 3 8]）。

20

【 先行技術文献 】

30

【 特許文献 】

【 0 0 0 7 】

【 特許文献 1 】 国際公開第 2 0 1 5 / 0 9 6 9 4 5 号

【 特許文献 2 】 特許第 5 8 5 3 5 8 5 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

しかしながら、特許文献 1 や特許文献 2 で提案される方法でも課題が残されている。例えば、特許文献 1 の方法では高温処理が必要である。また処理容器の酸化物がスラグによって浸食されてすぐに割れてしまう問題がある。このような浸食が起きてしまうと、設備費用が莫大になり有価金属を安価に回収することができない。特許文献 2 に開示される方法では、フラックス添加量が多いため、廃リチウムイオン電池処理量が少なくなってしまう。さらに酸性酸化物である二酸化珪素（S i O₂）をフラックスが多量に含むため、酸性酸化物となるリンをメタルから除去することが不十分になる恐れがある。このような問題点があるため、廃リチウムイオン電池から有価金属を安価に回収する技術の開発が望まれる。

40

【 0 0 0 9 】

本発明者らは、このような実情に鑑みて鋭意検討を行った。その結果、還元熔融工程で得られる熔融合金の銅品位に着目し、これを所定範囲内に限定することで、従来より低温での処理が可能になり、有価金属を安価に回収できるとの知見を得た。

50

【 0 0 1 0 】

本発明は、このような知見に基づき完成されたものであり、有価金属を安価に回収できる方法の提供を課題とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 1 】

本発明は、下記(1)～(7)の態様を包含する。なお本明細書において「～」なる表現は、その両端の数値を含む。すなわち「X～Y」は「X以上Y以下」と同義である。

【 0 0 1 2 】

(1) 有価金属を回収する方法であって、以下の工程；

少なくとも有価金属を含む装入物を準備して熔融原料を得る工程と、

前記熔融原料に酸化処理及び還元熔融処理を施して、熔融合金とスラグとを含む還元物を得る工程と、

前記還元物からスラグを分離して熔融合金を回収する工程と、を含み、

前記熔融合金に含まれるニッケル(Ni)、コバルト(Co)及び銅(Cu)の合計量に対する銅(Cu)量の質量比($Cu / (Ni + Co + Cu)$ 比)である銅品位を0.250以上にする、方法。

【 0 0 1 3 】

(2) 前記熔融合金の銅品位を0.280以上にする、上記(1)の方法。

【 0 0 1 4 】

(3) 前記装入物を準備する際に、前記装入物に銅材を加えて熔融原料にする、上記(1)又は(2)の方法。

【 0 0 1 5 】

(4) 前記酸化処理の際に前記熔融原料を酸化焙焼して酸化焙焼物とし、前記還元熔融処理の際に前記酸化焙焼物を還元熔融して還元物にする、上記(1)～(3)のいずれかの方法。

【 0 0 1 6 】

(5) 前記還元熔融処理の際に還元剤を導入する、上記(1)～(4)のいずれかの方法。

【 0 0 1 7 】

(6) 前記還元熔融処理の加熱温度が1300 以上1450 以下である、上記(1)～(5)のいずれかの方法。

【 0 0 1 8 】

(7) 前記装入物が廃リチウムイオン電池を含む、上記(1)～(6)のいずれかの方法。

【発明の効果】

【 0 0 1 9 】

本発明によれば、有価金属を安価に回収できる方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 0 】

【図1】有価金属の回収方法の一例を示す。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 1 】

本発明の具体的な実施形態(以下、「本実施形態」という)について説明する。なお本発明は以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない範囲において種々の変更が可能である。

【 0 0 2 2 】

1. 有価金属の回収方法

本実施形態の有価金属を回収する方法は、以下の工程；少なくとも有価金属を含む装入物を準備して熔融原料を得る工程(準備工程)と、この熔融原料に酸化処理及び還元熔融処理を施して、熔融合金とスラグとを含む還元物を得る工程(酸化還元熔融工程)と、こ

10

20

30

40

50

の還元物からスラグを分離して熔融合金を回収する工程（スラグ分離工程）と、を含む。また熔融合金に含まれるニッケル（Ni）、コバルト（Co）及び銅（Cu）の合計量に対する銅（Cu）量の質量比（ $Cu / (Ni + Co + Cu)$ 比）である銅品位を 0.250 以上にする。

【0023】

本実施形態は、少なくとも有価金属を含む装入物から有価金属を回収する方法である。ここで有価金属は回収対象となるものであり、銅（Cu）、ニッケル（Ni）、コバルト（Co）及びこれらの組み合わせからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属又は合金である。また本実施形態は主として乾式製錬プロセスによる回収方法である。しかしながら、乾式製錬プロセスと湿式製錬プロセスとから構成されていてもよい。各工程の詳細について以下に説明する。

10

【0024】

< 準備工程 >

準備工程では、装入物を準備して熔融原料を得る。装入物は、有価金属を回収する処理対象となるものであり、銅（Cu）、ニッケル（Ni）、コバルト（Co）及びこれらの組み合わせからなる群から選ばれる少なくとも一種の有価金属を含有する。装入物はこれらの成分（Cu、Ni、Co）を金属の形態で含んでもよく、あるいは酸化物等の化合物の形態で含んでもよい。また装入物はこれらの成分（Cu、Ni、Co）以外の他の無機成分や有機成分を含んでもよい。

20

【0025】

装入物は、その対象が特に限定されず、廃リチウムイオン電池、誘電材料（コンデンサ）、磁性材料が例示される。また後続する酸化還元熔融工程での処理に適したものであれば、その形態は限定されない。準備工程で装入物に粉碎処理等の処理を施して、適した形態にしてもよい。さらに準備工程で装入物に熱処理や分別処理等の処理を施して、水分や有機物等の不要成分を除去してもよい。

【0026】

熔融原料は装入物のみからなってもよく、あるいは装入物以外の原料を含んでもよい。例えば装入物が銅（Cu）を多量に含んでおり、後続する酸化還元工程で得られる熔融合金の銅品位が十分に高い場合には、装入物のみを用いることが可能である。一方で装入物が銅（Cu）を含まない場合又は少量にしか含まない場合には、装入物に銅材等の他の原料を加えてもよい。

30

【0027】

< 酸化還元熔融工程 >

酸化還元熔融工程では、得られた熔融原料に酸化処理及び還元熔融処理を施して還元物を得る。この還元物は熔融合金（メタル）とスラグとを分離して含む。熔融合金は有価金属を含有する。そのため有価金属を含む成分（熔融合金）とその他の成分とを、還元物中で分離させることが可能である。これは付加価値の低い金属（Al 等）は酸素親和力が高いのに対し、有価金属は酸素親和力が低いからである。例えばアルミニウム（Al）、リチウム（Li）、炭素（C）、マンガン（Mn）、リン（P）、鉄（Fe）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）及び銅（Cu）は、一般的に $Al > Li > C > Mn > P > Fe > Co > Ni > Cu$ の順に酸化されていく。つまりアルミニウム（Al）が最も酸化され易く、銅（Cu）が最も酸化されにくい。そのため付加価値の低い金属（Al 等）は容易に酸化されてスラグになり、有価金属（Cu、Ni、Co）は還元されて熔融金属（合金）になる。このようにして付加価値の低い金属と有価金属とを、スラグと熔融合金とに分離することができる。

40

【0028】

本実施形態では、熔融合金の銅品位を 0.250 以上にする。ここで銅品位とは、熔融合金（メタル）に含まれるニッケル（Ni）、コバルト（Co）及び銅（Cu）の合計量に対する銅（Cu）量の質量比（ $Cu / (Ni + Co + Cu)$ 比）である。銅（Cu）は熔融合金の熔融温度低下に寄与する。銅品位を 0.250 以上に高めることで、熔融合金

50

の熔融温度が1450以下にまで低温化する。そのため酸化還元熔融工程での処理温度を低温化でき、有価金属を安価に回収することが可能になる。銅品位は0.280以上であることが好ましい。これにより熔融合金の熔融温度がさらに低温化して1400以下になる。銅品位は0.300以上であってよく、0.320以上であってよく、0.340以上であってよく、0.360以上であってよい。一方で銅品位が過度に高いと、熔融合金中のニッケル及びコバルトの含有割合が低くなると同時に、熔融合金の総量が増える。そのため熔解に要する熱量、及び得られた熔融合金の湿式処理に関わる薬剤使用量が増え、経済的ではない。したがってニッケル及びコバルトを主として回収することを目的とする場合には、銅品位を過度に高くしないことが望ましい。銅品位は0.900以下であってよく、0.800以下であってよく、0.700以下であってよく、0.600以下であってよく、0.500以下であってよい。

10

【0029】

銅品位は、装入物等の原料や処理物の成分組成を制御することで調整が可能である。例えば銅(Cu)を多量に含む装入物を熔融原料に用いることで、熔融合金の銅品位を高くすることができる。また還元熔融処理前の処理物(装入物、熔融原料又は酸化焙焼物)に銅を多量に含む成分を加えてもよい。例えば装入物を準備する際に、装入物に銅材を加えて熔融原料にしてもよい。銅材として銅スクラップが挙げられる。いずれにしても熔融合金の銅品位を所定範囲内に調整できる限り、その手法は限定されない。

【0030】

本実施形態では、フラックスを添加しなくとも熔融処理温度を1450以下、例えば1400以下の低温にすることができる。そのためフラックスを添加しなくてもよい。しかしながら本実施形態はフラックスの添加を妨げるものではなく、フラックスを添加してもよい。このようなフラックスとして、カルシウム(Ca)を主成分とする化合物、例えば酸化カルシウム(CaO)や炭酸カルシウム(CaCO₃)が挙げられる。

20

【0031】

酸化還元熔融工程の際、酸化処理と還元熔融処理は、同時に行ってもよく、あるいは別々に行ってもよい。同時に行う方法として、還元熔融処理で得られた熔融物に酸化剤を吹き込む手法が挙げられる。具体的には、熔融物に金属製チューブ(ランス)を挿入して、バブリングによって酸化剤を吹き込めばよい。この場合、空気、純酸素、酸素富化気体等の酸素を含む気体を酸化剤に用いることができる。しかしながら酸化還元熔融工程が酸化焙焼工程と還元熔融工程とを別々に含むことが好ましい。そのような手法として、酸化処理の際に、準備した熔融原料を酸化焙焼して酸化焙焼物とし、還元熔融処理の際に、得られた酸化焙焼物を還元熔融して還元物とする手法が挙げられる。酸化焙焼工程と還元熔融工程の詳細を以下に説明する。

30

【0032】

< 酸化焙焼工程 >

酸化焙焼工程は、熔融原料を酸化焙焼(酸化処理)して酸化焙焼物とする工程である。酸化焙焼工程を設けることで、熔融原料(装入物等)が炭素を含む場合であってもこの炭素を酸化除去し、その結果、後続する還元熔融工程での有価金属の合金一体化を促進させることができる。すなわち還元熔融工程で有価金属は還元されて局所的な熔融微粒子になる。炭素は熔融微粒子(有価金属)が凝集する際に物理的な障害となる。そのため酸化焙焼工程を設けないと、熔融微粒子の凝集一体化及びそれによるメタル(熔融合金)とスラグの分離性を炭素が妨げ、有価金属回収率が低下してしまう場合がある。これに対して、予め酸化焙焼工程で炭素を除去しておくことで、還元熔融工程での熔融微粒子(有価金属)の凝集一体化が進行し、有価金属の回収率をより一層に高めることが可能になる。

40

【0033】

その上、酸化焙焼工程を設けることで、酸化のばらつきを抑えることが可能となる。酸化焙焼工程では、熔融原料(装入物等)に含まれる付加価値の低い金属(Al等)を酸化することが可能な酸化度で処理(酸化焙焼)を行うのが望ましい。一方で、酸化焙焼の処理温度、時間及び/又は雰囲気調整することで、酸化度は容易に制御される。そのため

50

酸化焙焼工程によって酸化度をより厳密に調整することができ、酸化ばらつきを抑制できる。

【0034】

酸化度の調整は次のようにして行う。先述したように、アルミニウム（Al）、リチウム（Li）、炭素（C）、マンガン（Mn）、リン（P）、鉄（Fe）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）及び銅（Cu）は、一般的に $Al > Li > C > Mn > P > Fe > Co > Ni > Cu$ の順に酸化されていく。酸化焙焼工程では、アルミニウム（Al）の全量が酸化されるまで酸化を進行させる。鉄（Fe）の一部が酸化されるまで酸化を促進させてもよいが、コバルト（Co）が酸化されてスラグとして回収されることがない程度に酸化度を留める。

10

【0035】

酸化焙焼工程で酸化度を調整するにあたり、適量の酸化剤を導入することが好ましい。特に装入物が廃リチウムイオン電池を含む場合には、酸化剤の導入が好ましい。リチウムイオン電池は、外装材としてアルミニウムや鉄等の金属を含んでいる。また正極材や負極材としてアルミニウム箔や炭素材を含んでいる。さらに集合電池の場合には外部パッケージとしてプラスチックが用いられている。これらはいずれも還元剤として作用する材料である。酸化剤を導入することで、酸化焙焼工程での酸化度を適切な範囲内に調整できる。

【0036】

酸化剤は、炭素や付加価値の低い金属（Al等）を酸化できるものである限り、特に限定されない。しかしながら、取り扱いが容易な、空気、純酸素、酸素富化気体等の酸素を含む気体が好ましい。酸化剤の導入量は、酸化処理の対象となる各物質の酸化に必要な量（化学当量）の1.2倍程度（例えば1.15～1.25倍）が目安になる。

20

【0037】

酸化焙焼（酸化処理）の加熱温度は、700 以上1100 以下が好ましく、800 以上1000 以下がより好ましい。700 以上で、炭素の酸化効率をより一層に高めることができ、酸化時間を短縮することができる。また、1100 以下で、熱エネルギーコストを抑制することができ、酸化焙焼の効率を高めることができる。

【0038】

酸化焙焼（酸化処理）は、公知の焙焼炉を用いて行うことができる。また後続する還元熔融工程で使用する熔融炉とは異なる炉（予備炉）を用い、その予備炉内で行うことが好ましい。焙焼炉として、装入物を焙焼しながら酸化剤（酸素等）を供給してその内部で酸化処理を行うことが可能な炉である限り、あらゆる形式の炉を用いることができる。一例して、従来公知のロータリーキルン、トンネルキルン（ハースファーンズ）が挙げられる。

30

【0039】

<還元熔融工程>

還元熔融工程は、得られた酸化焙焼物を加熱して還元熔融し、還元物とする工程である。この工程の目的は、酸化焙焼工程で酸化した付加価値の低い金属（Al等）を酸化物のままに維持する一方で、酸化した有価金属（Cu、Ni、Co）を還元及び熔融し一体化した合金として回収することである。なお還元処理後に得られる材料を「還元物」といい、熔融物として得られる合金を「熔融合金」という。

40

【0040】

還元熔融処理の際に還元剤を導入するのが好ましい。還元剤として炭素及び／又は一酸化炭素を用いることが好ましい。炭素は、回収対象である有価金属（Cu、Ni、Co）を容易に還元する能力がある。例えば1モルの炭素で2モルの有価金属酸化物（銅酸化物、ニッケル酸化物等）を還元することができる。また炭素や一酸化炭素を用いる還元手法は、金属還元剤を用いる手法（例えば、アルミニウムを用いたテルミット反応法）に比べて安全性が極めて高い。炭素として人工黒鉛及び／又は天然黒鉛を使用することができ、また不純物コンタミネーションの恐れが無ければ、石炭やコークスを使用することができる。

50

【 0 0 4 1 】

還元熔融処理の加熱温度は、特に限定されるものではない。しかしながら加熱温度は 1 3 0 0 以上 1 4 5 0 以下が好ましく、1 3 5 0 以上 1 4 0 0 以下がより好ましい。1 4 5 0 超の温度では、熱エネルギーが無駄に消費されるとともに、坩堝等の耐火物の消耗が激しくなり、生産性が低下する恐れがある。一方で、1 3 0 0 未満の温度では、スラグと熔融合金の分離性が悪化し回収率が低下する問題がある。還元熔融処理は公知の手法で行えばよい。例えば酸化焙焼物をアルミナ (Al_2O_3) 製坩堝に装入し、抵抗加熱等により加熱する手法が挙げられる。また、還元熔融処理の際に粉塵や排ガス等の有害物質が発生することがあるが、公知の排ガス処理等の処理を施すことで、有害物質を無害化することができる。

10

【 0 0 4 2 】

酸化焙焼工程を設けた場合には、還元熔融工程で酸化処理を行う必要はない。しかしながら、酸化焙焼工程での酸化が不足している場合や、酸化度のさらなる調整を目的とする場合には、還元熔融工程で追加の酸化処理を行ってもよい。追加の酸化処理を行うことで、より厳密な酸化度の調整が可能になる。

【 0 0 4 3 】

< スラグ分離工程 >

スラグ分離工程では、酸化還元熔融工程で得られた還元物からスラグを分離して、熔融合金を回収する。スラグと熔融合金は比重が異なる。そのため、熔融合金に比べ比重の小さいスラグは熔融合金の上部に集まるので、比重分離により分離回収することができる。

20

【 0 0 4 4 】

スラグ分離工程後に、得られた合金を硫化する硫化工程や、得られた硫化物と合金の混在物を粉砕する粉砕工程を設けてもよい。さらに、このような乾式製錬プロセスを経て得られた有価金属合金に対して湿式製錬プロセスを行ってもよい。湿式製錬プロセスにより、不純物成分を除去し、有価金属 (Cu 、 Ni 、 Co) を分離精製し、それぞれを回収することができる。湿式製錬プロセスにおける処理としては、中和処理や溶媒抽出処理等の公知の手法が挙げられる。

【 0 0 4 5 】

このような本実施形態の方法によれば、熔融合金の熔融温度が 1 4 5 0 以下、例えば 1 4 0 0 以下になり、熔融合金が低粘性化する。そのため、スラグ分離工程でのスラグと熔融合金の分離を効率よく行うことができ、その結果、有価金属を効率よく安価に回収することが可能になる。

30

【 0 0 4 6 】

2. 廃リチウムイオン電池からの回収

本実施形態の装入物は有価金属を含有する限り、限定されない。しかしながら装入物は廃リチウムイオン電池を含むことが好ましい。廃リチウムイオン電池は、リチウム (Li) 及び有価金属 (Cu 、 Ni 、 Co) を含むとともに、付加価値の低い金属 (Al 、 Fe) や炭素成分を含んでいる。そのため、廃リチウムイオン電池を装入物として用いることで、有価金属を効率的に分離回収することができる。なお廃リチウムイオン電池とは、使用済みのリチウムイオン電池のみならず、電池を構成する正極材等の製造工程で生じた不良品、製造工程内部の残留物、発生屑等のリチウムイオン電池の製造工程内における廃材を含む概念である。そのため、廃リチウムイオン電池をリチウムイオン電池廃材と言うこともできる。

40

【 0 0 4 7 】

廃リチウムイオン電池から有価金属を回収する方法を図 1 を用いて説明する。図 1 は回収方法の一例を示す工程図である。図 1 に示されるように、この方法は、廃リチウムイオン電池の電解液及び外装缶を除去する廃電池前処理工程 (S 1) と、廃電池の内容物を粉砕して粉砕物とする第 1 粉砕工程 (S 2) と、粉砕物を酸化焙焼する酸化焙焼工程 (S 3) と、酸化焙焼物を還元及び熔融して合金化する還元熔融工程 (S 4) とを有する。また

50

図示されていないが、還元熔融工程（Ｓ４）の後に、得られた合金を硫化する硫化工程や、得られた硫化物と合金との混在物を粉砕する第２粉砕工程を設けてもよい。各工程の詳細を以下に説明する。

【００４８】

＜廃電池前処理工程＞

廃電池前処理工程（Ｓ１）は、廃リチウムイオン電池の爆発防止及び無害化並びに外装缶の除去を目的に行われる。リチウムイオン電池は密閉系であるため、内部に電解液などを有している。そのためそのままの状態では粉砕処理を行うと、爆発の恐れがあり危険である。何らかの手法で放電処理や電解液除去処理を施すことが好ましい。また外装缶は金属であるアルミニウム（Ａｌ）や鉄（Ｆｅ）から構成されることが多く、こうした金属製の外装缶はそのまま回収することが比較的容易である。このように廃電池前処理工程（Ｓ１）で電解液及び外装缶を除去することで、安全性を高めるとともに、有価金属（Ｃｕ、Ｎｉ、Ｃｏ）の回収率を高めることができる。

10

【００４９】

廃電池前処理の具体的な方法は特に限定されるものではない。例えば針状の刃先で廃電池を物理的に開孔し、電解液を除去する手法が挙げられる。また廃電池を加熱して、電解液を燃焼して無害化する手法が挙げられる。

【００５０】

廃電池前処理工程（Ｓ１）で、外装缶に含まれるアルミニウム（Ａｌ）や鉄（Ｆｅ）を回収する場合には、除去した外装缶を粉砕した後に、粉砕物を篩振とう機を用いて篩分けしてもよい。アルミニウム（Ａｌ）は軽度の粉砕で容易に粉状になるため、これを効率的に回収することができる。また磁力選別によって、外装缶に含まれる鉄（Ｆｅ）を回収してもよい。

20

【００５１】

＜第１粉砕工程＞

第１粉砕工程（Ｓ２）では廃リチウムイオン電池の内容物を粉砕して粉砕物を得る。この工程は乾式製錬プロセスでの反応効率を高めることを目的としている。反応効率を高めることで、有価金属（Ｃｕ、Ｎｉ、Ｃｏ）の回収率を高めることができる。具体的な粉砕方法は特に限定されるものではない。カッターミキサー等の従来公知の粉砕機を用いて粉砕することができる。なお廃電池前処理工程と第１粉砕工程は、これらを併せて先述する準備工程に相当する。

30

【００５２】

＜酸化焙焼工程＞

酸化焙焼工程（Ｓ３）では、第１粉砕工程（Ｓ２）で得られた粉砕物を酸化焙焼して酸化焙焼物を得る。この工程の詳細は先述したとおりである。

【００５３】

＜還元熔融工程＞

還元熔融工程（Ｓ４）では、酸化焙焼工程（Ｓ３）で得られた酸化焙焼物を還元して還元物を得る。この工程の詳細は先述したとおりである。

【００５４】

＜スラグ分離工程＞

スラグ分離工程では、還元熔融工程（Ｓ４）で得られた還元物からスラグを分離して、熔融合金を回収する。この工程の詳細は先述したとおりである。

40

【００５５】

スラグ分離工程後に硫化工程や粉砕工程を設けてもよい。さらに得られた有価金属合金に対して湿式製錬プロセスをおこなってもよい。硫化工程、粉砕工程及び湿式製錬プロセスの詳細は先述したとおりである。

【実施例】

【００５６】

本発明を、以下の実施例及び比較例を用いて更に詳細に説明する。しかしながら本発明

50

は以下の実施例に限定されるものではない。

【0057】

例 1

(1) 有価金属の回収

廃リチウムイオン電池を装入物に用いて有価金属を回収した。回収は以下の工程にしたがって行った。

【0058】

< 廃電池前処理工程 (準備工程) >

廃リチウムイオン電池として、18650 型円筒型電池、車載用の使用済み角形電池、及び電池製造工程で回収した不良品を準備した。これらの廃電池を塩水中に浸漬して放電させた後、水分を除去し、大気中 260 で焙焼して電解液及び外装缶を分解除去して、電池内容物を得た。

10

【0059】

< 第 1 粉碎工程 (準備工程) >

得られた電池内容物を、粉碎機 (株式会社氏家製作所、グッドカッター) を用いて粉碎し、装入物にした。得られた装入物に銅 (Cu) スクラップを加えて熔融原料を得た。

【0060】

< 酸化焙焼工程 >

得られた熔融原料を酸化焙焼して酸化焙焼物を得た。酸化焙焼は、ロータリーキルンを用いて大気中 900 で 180 分間の条件で行った。

20

【0061】

< 還元熔融工程 >

得られた酸化焙焼物に、還元剤として黒鉛を有価金属 (Cu、Ni、Co) の合計モル数の 0.6 倍のモル数だけ添加して混合し、得られた混合物をアルミナ (Al_2O_3) 製坩堝に装入した。その後、坩堝に装入した混合物を加熱して還元熔融処理を施して合金化した。これにより熔融合金とスラグとを含む還元物を得た。還元熔融処理は、抵抗加熱により 1450 で 60 分間の条件で行った。

【0062】

< スラグ分離工程 >

得られた還元物からスラグを分離して、熔融合金を回収し、これを回収合金とした。

30

【0063】

(2) 評価

【0064】

< 熔融合金及びスラグの成分分析 >

回収した熔融合金及びスラグを冷却後に粉碎し、それぞれについて蛍光 X 線により成分分析を行った。これにより熔融合金及びスラグ中の有価金属 (Cu、Ni、Co) の含有量を求めた。

【0065】

< 有価金属回収率 >

有価金属である各金属 (Cu、Ni、Co) の回収率を次のようにして求めた。すなわち成分分析により求めた熔融合金及びスラグ中の各金属 (Cu、Ni、Co) の含有量を用いて、下記 (1) 式にしたがって各金属の回収率を算出した。

40

【数 1】

$$\text{各金属の回収率(質量\%)} = \frac{\text{熔融合金中の各金属の含有量}}{\text{熔融合金中の各金属の含有量} + \text{スラグ中の各金属の含有量}}$$

$$\times 100 \cdots (1)$$

【 0 0 6 6 】

例 2 ～ 例 8

1 8 6 5 0 型円筒型電池、使用済み角形電池、不良品及び銅メタルの割合を変えて、還元熔融処理工程の熔融温度を表 1 に示される温度に変更した。それ以外は例 1 と同様にして有価金属の回収及び評価を行った。

【 0 0 6 7 】

(3) 結果

例 1 ～ 例 8 について得られた結果を表 1 に示す。なお例 1 ～ 例 6 は実施例であり、例 7 及び例 8 は比較例である。

【 0 0 6 8 】

銅品位が 0 . 2 5 3 以上である例 1 ～ 例 6 では、スラグと熔融合金（メタル）の分離性が優れていた。そのため全てのサンプルでコバルト（C o ）回収率 9 8 . 0 % 以上という良好な結果が得られた。また例 3 ～ 例 6 では熔融温度を 1 4 0 0 にしてもコバルト回収率が良好であった。さらに銅品位が 3 . 3 5 3 以上である例 4 ～ 例 6 では、コバルト回収率が 9 9 . 0 % 以上というさらに優れた結果が得られた。これに対して例 7 及び例 8 では熔融原料を熔融することができず、有価金属を回収することができなかった。

【 0 0 6 9 】

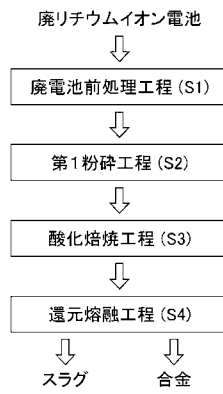
【 表 1 】

表 1 廃電池からの有価金属回収結果

サンプル	熔融合金の組成 (質量%)			Cu品位	熔融温度 (°C)	メタル回収率 (質量%)		
	Cu	Ni	Co			Cu	Ni	Co
例 1	25.3	38.2	36.5	0.253	1450	99.3	99.5	98.6
例 2	28.8	37.1	34.1	0.288	1450	99.4	99.4	98.9
例 3	32.6	35.4	32.0	0.326	1400	99.6	99.6	98.7
例 4	35.3	33.5	31.2	0.353	1400	99.5	99.7	99.0
例 5	37.1	31.8	31.1	0.371	1400	99.6	99.7	99.1
例 6	40.5	30.2	29.3	0.405	1400	99.8	99.8	99.2
例 7 *	21.3	38.7	40.0	0.213	1450	-	-	-
例 8 *	23.5	37.4	39.1	0.235	1450	-	-	-

注 1) * は比較例であることを示す。

【 図 1 】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 0 9 B 5/00 (2006.01)	B 0 9 B 3/00	3 0 4 J
H 0 1 M 10/54 (2006.01)	B 0 9 B 5/00	Z A B A
	H 0 1 M 10/54	

F ターム (参考) 4K001 AA07 AA09 AA19 BA22 CA03 CA15 DA05 GA07 GA19 HA01
JA01 KA06 KA13
5H031 HH03 HH06 RR02