



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I884362 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 05 月 21 日

(21)申請案號：111108205

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 03 月 07 日

(51)Int. Cl.：

*H01M10/54 (2006.01)**C22B7/00 (2006.01)**C22B15/00 (2006.01)**C22B21/00 (2006.01)**C22B23/00 (2006.01)**B09B3/00 (2022.01)**B09B5/00 (2006.01)*

(30)優先權：2021/05/28 日本

2021-090432

(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：山下正峻 YAMASHITA, MASATAKA (JP)；本間善弘 HONMA, YOSHIHIRO  
(JP)；西川千尋 NISHIKAWA, CHIHIRO (JP)；劉佳浩 LIU, JIAHAO (CN)；田畑  
獎太 TAHATA, SHOTA (JP)；劉暢之 LIU, NOBUYUKI (CN)

(74)代理人：王立成；余宗學

(56)參考文獻：

CN 107262263A

JP 2020-61297A

審查人員：岑啟薇

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：1 共 26 頁

(54)名稱

有價物的選別方法

(57)摘要

一種有價物的選別方法，包含：對含有有價物之鋰離子二次電池進行熱處理之熱處理步驟、將該熱處理步驟中所得之熱處理物粉碎之粉碎步驟、及包括將該粉碎步驟中所得之粉碎物，於 0.6mm 以上 2.4mm 以下之分級點分級為粗粒產物和中間產物之第一分級步驟，及將該中間產物於 40μm 以上 300μm 以下之分級點分級為中粒產物和細粒產物之第二分級步驟之分級步驟。

無。



I884362

**【發明摘要】****【中文發明名稱】** 有價物的選別方法**【中文】**

一種有價物的選別方法，包含：對含有有價物之鋰離子二次電池進行熱處理之熱處理步驟、將該熱處理步驟中所得之熱處理物粉碎之粉碎步驟、及包括將該粉碎步驟中所得之粉碎物，於0.6mm以上2.4mm以下之分級點分級為粗粒產物和中間產物之第一分級步驟，及將該中間產物於40 $\mu$ m以上300 $\mu$ m以下之分級點分級為中粒產物和細粒產物之第二分級步驟之分級步驟。

**【英文】**

無。

**【指定代表圖】** 無**【代表圖之符號簡單說明】**

無。

**【特徵化學式】**

無。

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 有價物的選別方法

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種有價物的選別方法。

【先前技術】

【0002】 鋰離子二次電池與以往的鉛蓄電池、鎳鎘二次電池相比，是輕量、高容量、高電動勢的充電電池，用於個人電腦、電動汽車、可攜式設備等。

【0003】 由於預想中，未來鋰離子二次電池的使用將繼續擴大，因此從資源再利用的觀點來看，將期許能回收製造過程中產生的不良品、或伴隨使用設備及電池之壽命到期而報廢的鋰離子二次電池中的有價物。從鋰離子二次電池中回收鈷、鎳、錳、鋁、鐵、銅等有價物時，將鋰離子二次電池中所使用的各種金屬和雜質進行分離、選別和回收，於增加回收物之價值來說極為重要。

【0004】 從鋰離子二次電池中回收有價物的技術，已存在將鋰離子二次電池加熱、粉碎、分級後，對細粒產物進行濕式磁力選別，以將鈷和鎳等濃縮後回收之技術（其例參照專利文獻1）。

此外，還存在對經過加熱及粉碎所得到的粉碎物進行磁力選別後，將磁性物質之鈷、鎳等和非磁性物質的銅分開回收之技術。（其例參照專利文獻2）。

另外，還存在對鋰離子二次電池進行加熱、粉碎及二階段的分級，並對分級所得到的中等粒度產物進行乾式磁選，將鈷、鎳等濃縮後回收之技術。（參照專利文獻3）。

**【0005】** 然而如上所述的先前技術中，有時也會發生如以磁力回收鈷和鎳的同時，因鈷、鎳、鐵等為磁性物質而導致回收時也混進了鐵的情況，故存在從鋰離子二次電池中濃縮鈷和鎳而得到的有價物中之鐵含量亦高的問題。此外，非磁性物質的銅和鋁若量多，也存在經由磁選與磁性物質一起被捲入回收的問題。另外也還存在中等粒度之鈷和鎳的回收量低的問題。

**【0006】**

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1] 日本專利第6748274號

[專利文獻 2] 日本專利第6268130號

[專利文獻 3] 日本專利第6676124號

**【發明內容】**

**【0007】**

[發明所欲解決之問題]

本發明之課題在於解決先前技術中的上述各問題，並實現以下目的，亦即，本發明之目的為提供一種有價物的選別方法，其能輕易地從鋰離子二次電池中將鈷、鎳與鐵、銅分離，以高回收率得到鈷、鎳濃度高的高品質有價物。

**【0008】**

[解決問題的技術手段]

解決前述問題的手段如下，即，

<1> 一種有價物的選別方法，其特徵在於包含以下步驟：

對含有有價物之鋰離子二次電池進行熱處理之熱處理步驟；將該熱處理步驟中所得之熱處理物粉碎之粉碎步驟；及包括將該粉碎步驟中所得之粉碎物，於0.6mm以上2.4mm以下之分級點分級為粗粒產物和中間產物之第一分級步驟、及將該中間產物於40 $\mu$ m以上300 $\mu$ m以下之分級點分級為中粒產物和細粒產物之第二分級步驟之分級步驟。

<2>如<1>所述之有價物的選別方法，其中，於該第一分級步驟中，將該粉碎步驟中所得之粉碎物於1.2mm之分級點分級為粗粒產物及中間產物。

<3>如<1>或<2>中任一項所述的有價物的選別方法，其中，於該熱處理步驟中，在660°C以上、1,085°C以下之溫度對該鋰離子二次電池進行熱處理。

<4>如<1>至<3>中任一項所述的有價值物的選別方法，其中，於該第二分級步驟中，於40 $\mu$ m以上75 $\mu$ m以下之分級點對該中間產物進行濕式分級。

<5>如<1>至<4>中任一項所述之有價物的選別方法，其中，該鋰離子二次電池係選自車載用、儲能系統用和不斷電裝置用中任一種之鋰離子二次電池組。

**【0009】**

[本發明之功效]

本發明提供之有價物的選別方法，不但可解決先前技術中的各種問題，從鋰離子二次電池中容易地將鈷、鎳和鐵、銅分離，還可以高回收率獲得鈷、鎳之濃度高的高品質有價物。

**【圖式簡單說明】****【0010】**

圖1是表示本發明的有價物的選別方法之一例的流程圖。

**【實施方式】****【0011】**

(有價物的選別方法)

本發明的有價物的選別方法，包括熱處理步驟、粉碎步驟、分級步驟，並根據需要進一步包含其他步驟。

**【0012】** 本發明的有價值物的選別方法係一種從鋰離子二次電池(Lithium ion battery, LIB)中回收有價物的方法。

此處之該有價物，係指不廢棄而可為交易對象之物，舉例而言，包含鈷(Co)、鎳(Ni)、鐵(Fe)、銅(Cu)、鋁(Al)等各種金屬。

**【0013】** 本發明人等經過再三努力鑽研，深知於先前技術中，從鋰離子二次電池等對象中提高鈷和鎳的濃度（濃縮）並回收之時，有時會有各有價物的品質或回收率並不充分之情形。

**【0014】** 更具體而言，例如處理近年來普及的車載用、儲能系統（Energy Storage System, ESS）用、不斷電裝置（Uninterruptible Power Supply, UPS）用等的大型LIB組時，發明人注意到，專利文獻 1（日本專利第 6748274 號）所揭示的技術中，因電池組的外裝構件（或稱「電池組殼體」，主要由鐵構成）佔 LIB 組重量的佔比很高，故對此進行粉碎與分級時，在細粒產物中也會回收到一部分被粉碎的鐵的細粒。本發明人亦注意到，當對這種含鐵的細粒產物進行

濕式磁選時，粉碎物中的鐵作為磁性物質幾乎都會被回收，而此時因欲選別的鈷和鎳也具有磁性，亦會作為磁性物質被回收，因而無法將鈷、鎳與鐵分離。此外，本發明人還注意到，濕式磁選的非磁性物質中有許多是直徑大的片狀銅。

【0015】此外，專利文獻 2（日本專利第6268130號）所揭示之技術中，提出了在磁選步驟之前設置篩別步驟，以1.0mm的篩子分離銅。然而，其中並未提及如何除去與前述鈷和鎳一起被磁吸、而無法以磁選步驟去除的鐵的方法。

【0016】此外，專利文獻 3（日本專利第6676124號）所揭示之技術中，處理車載用或ESS/UPS用等大型LIB組時，LIB組的體積大，故進行熱處理（目的為使LIB失去活性，或燃燒去除電解液）時電池組內部的電池單元中所含有之正極活性物質（包括鈷和鎳）與電池組表面之間產生溫度差（正極活性物質係以比表面還低的溫度進行處理），與對單一電池單元進行熱處理的情況相比，正極活性物質中的鈷與鎳氧化物並未充分還原為金屬粒子、亦未充分進行晶粒生長，故發明人發現很難從0.3 mm以上之中間產物回收專利文獻 3中所示之鈷與鎳粒子（即，為了回收這些細小的鈷與鎳粒子，須回收分級點設於 300  $\mu\text{m}$ 以下之細粒產物）。

【0017】如前所述，發明人熟知在以往的技術中，從鋰離子二次電池等對象濃縮鈷、鎳並加以回收時，存在無法充分去除鐵與銅等雜質，及鈷、鎳的回收率低等問題。

有鑒於此，本發明人等再三努力鑽研能夠從含有複數種類之有價物的鋰離子二次電池中輕易地將鐵、銅與鈷、鎳分離，以高回收率獲得鈷、鎳濃度高且高品質之有價物的選別方法後，提出了本發明。

亦即，本發明人等提出之有價物的選別方法，能夠簡易地從含有複數種類之有價物的鋰離子二次電池中將鐵、銅分離，以高回收率獲得濃縮鈷、鎳之有價物，其包含以下步驟：對含有有價物之鋰離子二次電池進行熱處理之熱處理步驟；將該熱處理步驟中所得之熱處理物粉碎之粉碎步驟；及包括將該粉碎步驟中所得之粉碎物，於0.6mm以上2.4mm以下之分級點分級為粗粒產物和中間產物之第一分級步驟、及將該中間產物於40 $\mu$ m以上300 $\mu$ m以下之分級點分級為中粒產物和細粒產物之第二分級步驟之分級步驟。

#### 【0018】

##### <熱處理步驟>

前述熱處理步驟，係對前述含有有價物的鋰離子二次電池進行熱處理的步驟。

【0019】 前述之鋰離子二次電池並無特別限制，可以根據目的為適當之選擇，但以選擇車載用、儲能系統用、不斷電裝置用中的任一種鋰離子二次電池組為佳。

【0020】 在前述熱處理步驟中，舉例而言，以熔體形式將來自鋰離子二次電池組殼體、來自模組構成構件（或稱「模組殼體」）、或來自電池外殼（或稱「電池殼體」）之鋁分離，並將來自電解質之有機成分分解。

更具體而言，前述之熱處理步驟，係對含有有價物之鋰離子二次電池進行熱處理，使鋁熔化而分離出熔體，獲得分離熔體後殘留之熱處理物（焙燒生成

物)的步驟。此處之該熱處理物，係指對鋰離子二次電池進行熱處理而獲得之物。

【0021】 前述熱處理步驟中的熱處理方法沒有特別限制，可以根據目的為適當之選擇，例如在習知之焙燒爐中加熱鋰離子二次電池的方法等。

【0022】 前述之焙燒爐並無特別限制，可以根據目的為適當之選擇，例如迴轉爐、流體化床燃燒爐、隧道爐、馬弗爐等間歇式加熱爐、固定爐床燃燒爐、熔鐵爐，爐排爐等。

【0023】 熱處理中使用的氣氛沒有特別限制，可以根據目的為適當之選擇，例如大氣氣氛、惰性氣氛、還原性氣氛、低氧氣氛等。

大氣氣氛（空氣氣氛）係指使用了含有約21體積%氧氣和約78體積%氮氣的大氣（空氣）的氣氛。

惰性氣氛之例可為由氮氣及/或氬氣組成的氣氛。

還原性氣氛係指含有CO、H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、SO<sub>2</sub>等之氮氣或氬氣等惰性氣氛。

低氧氣氛係指氧氣在11體積%以下的氣氛。

【0024】 對鋰離子二次電池進行熱處理（加熱）的條件（熱處理條件）並無特別限制，只要是能分離鋰離子二次電池的各組成部分，並使之處於可於後述粉碎步驟中被粉碎的狀態之條件即可，其可根據目的為適當之選擇。

此處之前述熱處理條件，其例包括熱處理溫度、熱處理時間等。

【0025】 前述之熱處理溫度，係指熱處理時鋰離子二次電池的溫度。

該熱處理溫度並無特別限制，可以因應該鋰離子二次電池的形態等為適當之選擇，但以鋰離子二次電池其殼體之熔點以上的溫度，或鋰離子二次電池的正極集電體的熔點以上、負極集電體的熔點以下的溫度為佳。

【0026】 當前述之熱處理溫度設定為前述鋰離子二次電池殼體的熔點以上之溫度，而鋰離子二次電池的殼體由金屬製成時，該殼體可於前述熱處理步驟中熔化。此時舉例而言，可藉由在鋰離子二次電池的下方設置用於回收該殼體之熔融金屬的承盤，輕易地將來自殼體之金屬與鋰離子二次電池之電極等分離並回收。

更具體而言，舉例來說，於鋰離子二次電池的殼體含有鋁的情況下，前述熱處理溫度設為鋁熔點的 $660^{\circ}\text{C}$ 以上為佳。由此即能在熱處理步驟中容易地選別（分離）該殼體所含之鋁與鋰離子二次電池的其他部分（例如電極等），而能夠輕易地回收來自殼體的鋁。此外，在該溫度下，可將於正極活性物質中以氧化物形態存在的鈷與鎳，透過負極活性物質的碳之作用還原成鈷與鎳的金屬粒子。

【0027】 將前述熱處理溫度設定為前述正極集電體的熔點以上、負極集電體的熔點以下時，舉例而言，其典型的構成如考量正極集電體為鋁（熔點： $660^{\circ}\text{C}$ ）、負極集電體為銅（熔點： $1085^{\circ}\text{C}$ ）的情況，溫度以 $660^{\circ}\text{C}$ 以上 $1085^{\circ}\text{C}$ 以下為佳， $660^{\circ}\text{C}$ 以上 $850^{\circ}\text{C}$ 以下為更佳。如此一來，由鋁箔形成的正極集電體熔融而脆化，因而容易於後述的粉碎步驟中細粒化而得以分離回收來自殼體的鋁，於此同時，負極集電體中的銅得以不熔融而維持接近箔片的形狀。此外，還可以在防止鋁以外的金屬脆化的同時將鋁熔化並分離。

【0028】 前述熱處理溫度的測定方法沒有特別限制，可以根據目的為適當的選擇，例如將熱敏電阻等溫度計插入處於該熱處理溫度中的鋰離子二次電池中進行測定等方法。

【0029】 前述熱處理時間係指前述鋰離子二次電池進行熱處理的時間。

前述熱處理時間沒有特別限制，可以根據目的為適當的選擇，但以1分鐘以上、5小時以下為佳，以1分鐘以上、2小時以下為較佳，以1分鐘以上、1小時以下為更佳。該熱處理時間可以是鋰離子二次電池達到前述熱處理溫度為止的時間，也可以是較短的溫度維持時間。該熱處理時間為1分鐘以上、5小時以下時，具有能夠抑制熱處理所需要的成本，同時能提高熱處理效率的優點。

### 【0030】

<<鋰離子二次電池>>

前述鋰離子二次電池，只要至少能夠在熱處理後被粉碎者，即無特別限制，可以從習知之物中為適當選擇。

前述鋰離子二次電池之具體示例，包括在鋰離子二次電池的製造過程中產生的鋰離子二次電池不良品、因使用設備的缺陷或使用設備的壽命到期而報廢的鋰離子二次電池，及使用過後因壽命到期而被丟棄的鋰離子二次電池等。上述可以單獨使用，或並用兩種以上。

【0031】 鋰離子二次電池的形狀、結構、尺寸、材料沒有特別限制，可以根據目的為適當的選擇。

鋰離子二次電池單元的形狀沒有特別限制，可以根據目的為適當的選擇，包括層疊型、圓筒型、鈕扣型、硬幣型、方形、扁平型等。

【0032】 鋰離子二次電池的形態沒有特別限制，可以根據目的為適當的選擇，包括電池單元、電池模組、電池組等。

前述電池單元係指單體電池。

前述電池模組係指將複數之該電池單元連接後收納進一個殼體（模組殼體）者。

前述電池組係指將複數之電池模組收納進一個殼體（電池組殼體）者。此外，該電池組可以設置有控制器和冷卻裝置。

【0033】 前述鋰離子二次電池的結構，舉例而言，包括正極、負極、隔板、電解液和外容器等，但正極或負極等脫落之狀態亦無妨。

【0034】

-正極-

前述正極只要具有包含鈷和鎳中的任一種或兼具二者的正極活性物質，即無特別限制，可以根據目的為適當的選擇。

前述正極的形狀沒有特別限制，可以根據目的為適當的選擇，例如平板狀、片狀等。

【0035】

--正極集電體--

正極集電體的形狀、結構、尺寸和材料沒有特別限制，可以根據目的為適當的選擇。

前述正極集電體的形狀，其例包括箔狀等。

前述正極集電體的材料，其例包括不銹鋼、鎳、鋁、銅、鈦和鉭等，其中以鋁為佳。

【0036】 正極材料沒有特別限制，可以根據目的為適當的選擇，例如至少具備含稀有有價物的正極活性物質，並因應需求具備導電劑和黏著樹脂之正極材料。

前述正極活性材料，其例包括鈷酸鋰( $\text{LiCoO}_2$ )、鈷鎳酸鋰( $\text{LiCo}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$ )、NCM系正極材料( $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2(x+y+z=1)$ )和NCA系正極材料（鎳、鈷、鋁系）、錳酸鋰及前述正極材料的混合材料等。

前述導電劑沒有特別限制，可根據目的為適當的選擇，其例包括碳黑、石墨、碳纖維和金屬碳化物等。

前述黏著樹脂沒有特別限制，可以根據目的為適當的選擇，其例包括偏氟乙烯、四氟乙烯、丙烯腈和環氧乙烷等均聚物或共聚物，以及丁苯橡膠等。

#### 【0037】

-負極-

前述負極只要具有含碳的負極活性物質即無特別限制，可以根據目的為適當的選擇。

前述負極的形狀沒有特別限制，可以根據目的為適當的選擇，例如平板狀、片狀等。

#### 【0038】

--負極集電體--

負極集電體的形狀、結構、尺寸和材料沒有特別限制，可以根據目的為適當的選擇。

前述負極集電體的形狀，其例包括箔狀等。

前述負極集電體的材料，其例包括不銹鋼、鎳、鋁、銅、鈦和鉭等，其中以銅為佳。

【0039】 負極材料沒有特別限制，可以根據目的為適當的選擇，如石墨、硬碳等碳材料、鈦酸鹽等。

#### 【0040】

-電解液-

前述電解液沒有特別限制，可以從習知的電解液中為適當選擇，例如含有電解質、有機溶劑，並應需求另外含有其他成分之電解液。

**【0041】****-電池殼體-**

前述電池殼體（或稱「殼體」）並無特別限制，可根據目的為適當的選擇，但以能收納前述正極、前述負極、前述隔板及前述電解液等者為佳，例如電池箱等。

該電池殼體的材質沒有特別限制，可以根據目的為適當的選擇，其例包括鋁和樹脂（塑膠）等。

**【0042】****-模組殼體-**

前述模組殼體沒有特別限制，可以根據目的為適當的選擇，如可容納複數電池單元者。

該電池殼體的材料沒有特別限制，可以根據目的為適當的選擇，其例包括鋁和樹脂（塑膠）等。

**【0043】****-電池組殼體-**

前述電池組殼體沒有特別限制，可以根據目的為適當的選擇，如可容納複數電池模組者。

該電池殼體的材料沒有特別限制，可根據目的為適當的選擇，其例包括鐵、不銹鋼、鋁和樹脂（塑膠）等。

**【0044】****<粉碎步驟>**

前述粉碎步驟，係將前述熱處理步驟中得到的熱處理物粉碎之步驟。

該粉碎步驟只要能夠粉碎熱處理物而得到粉碎物，即無特別限制，可以根據目的為適當的選擇。此處之該粉碎物，係指粉碎之前述熱處理物。

【0045】 在前述粉碎步驟中，對前述熱處理物之粉碎方法沒有特別限制，可以根據目的為適當的選擇，但以藉由衝擊將該熱處理物粉碎而得到粉碎物之方法為佳。舉例而言，如鋰離子二次電池的殼體於前述熱處理步驟中未熔化之情形，在對前述熱處理物施加衝擊之前，先進行用切割機切割熱處理物之預碎為更佳。

【0046】 藉由衝擊粉碎前述熱處理物的方法，其例包括以旋轉的打擊板投擲熱處理物、使之撞擊碰撞板以施加衝擊的方法，以及以旋轉的打擊子 (beater) 撞擊熱處理物的方法等，舉例而言，可以錘式破碎機等進行。另外，藉由衝擊將前述熱處理物粉碎的方法，其例還包括使用陶瓷球等擊打熱處理物的方法，該方法可以球磨機等進行。另外，藉由衝擊粉碎前述熱處理物，其例還包括使用具有短刃寬和短刃長，以壓縮進行破碎的雙軸破碎機等。

此外，藉由衝擊將前述熱處理物粉碎的方法，其例包括以兩條旋轉的鏈條擊打熱處理物以施加衝擊的方法，舉例而言可以鏈磨機等來進行。

【0047】 前述粉碎步驟中的粉碎時間沒有特別限制，可以根據目的為適當的選擇，舉例而言，每1公斤鋰離子二次電池的粉碎時間以1秒以上、30分鐘以下為佳，較佳為2秒以上、10分鐘以下，更佳為3秒以上、5分鐘以下。

【0048】 此外，粉碎步驟中的粉碎條件，如以鏈磨或錘磨等衝擊式/打擊式破碎機進行粉碎的情況，以將鏈條或錘子的前端速度設定為10m/秒以上、300m/秒以下，鋰離子二次電池在破碎機內的滯留時間以1秒以上、10分鐘以下

為佳。如此一來，於該有價物的選別方法中，即能夠在不過度粉碎前述正極材料（如銅、鋁等）與來自前述殼體的鐵等構件的情況下進行粉碎。

#### 【0049】

##### <分級步驟>

前述分級步驟包含將前述粉碎步驟中得到的粉碎物於0.6mm以上2.4mm以下之分級點分級為粗粒產物和中間產物之第一分級步驟，及將該中間產物於40 $\mu$ m以上300 $\mu$ m以下之分級點分級為中粒產物及細粒產物之第二分級步驟。

【0050】除了前述第一分級步驟和前述第二分級步驟之外，前述分級步驟還可以包含如第三分級步驟等進一步的分級步驟，這種情況下還可以更加降低各產物（有價物的各元素）的雜質品質。進一步的分級步驟之態樣，其例包括在第二分級步驟之後、在未達第二分級點的分級點處進行追加的分級（第三分級步驟）之態樣。

#### 【0051】

##### <<第一分級步驟>>

前述第一分級步驟，係將前述粉碎步驟中得到的粉碎物，於0.6mm以上2.4mm以下之分級點分級為粗粒產物和中間產物之步驟。

前述粉碎物中的銅與鐵中至少任一種之大型物，已於包含前述第一步驟之步驟中被預先除去後，於前述第二分級步驟對其（中間產物）進行處理，從而得到鈷和鎳更加濃縮之細粒產物（有價物）。

在前述第一分級步驟中，可以在第一分級步驟的分級點範圍內重複進行多次分級，如此一來可進一步降低各產物（有價物之各元素）的雜質品質。

【0052】 雖前述第一分級步驟中之分級點為0.6mm以上2.4mm以下，但從進一步提高銅的選別精度的觀點來看，該分級點以1.2mm為更佳。

【0053】

<<第二分級步驟>>

前述第二分級步驟，係將於前述第一分級步驟中得到的中間產物，於40 $\mu$ m以上300 $\mu$ m以下的分級點分級為中粒產物和細粒產物之步驟。

此處之中粒產物，係指於前述第二分級步驟中對中間產物進行分級時所得之粗粒物，前述細粒產物則係於前述第二分級步驟中對中間產物進行分級時所得之細粒物。

前述之第二分級步驟，可在該第二分級步驟的分級點範圍內重複進行多次分級，如此一來可進一步降低產品（有價物之各元素）的雜質品質。

【0054】 雖前述第二分級步驟中之分級點為40 $\mu$ m以上300 $\mu$ m以下，但從高效率去除鐵及銅的觀點來看，該分級點以40 $\mu$ m以上75 $\mu$ m以下為更佳。

【0055】 此外，前述第二分級步驟以包含一次以上的濕式分級為更佳。與乾式分級相比，濕式分級能夠在抑制粒子團聚的同時進行分級，可進一步降低各產物的雜質品質。

【0056】 前述分級步驟只要是能夠在前述分級點範圍內對前述粉碎物進行分級的處理方法，就沒有特別限制，可以根據目的為適當的選擇，例如多層式振動篩分機、旋流器(Cyclone)、旋風式篩選機(Cyclosizer)、JIS Z8801標準篩等。

【0057】 此處之「分級點」係指篩分時的網眼，若為流體分級則係指50%分離粒徑。本說明書中之「50%分離粒徑」，係指某一分級粒度到旋流器底

流的分配率為50%時之粒度，例如分級點為10 $\mu$ m的旋流器，係指能將10 $\mu$ m的粒子在底流回收50%的旋流器及其運行條件。

### 【0058】

<其他步驟>

除了前述熱處理步驟、前述粉碎步驟和前述分級步驟之外，前述有價物的選別方法還可包括其他步驟。

該其他步驟並無特別限制，可以根據目的為適當的選擇。

### 【0059】

<實施型態之一例>

在此參照圖式，針對本發明的鋰離子二次電池的選別方法之一實施型態之一例進行說明。圖1為表示本發明之有價物的選別方法之一實施型態中處理流程之一例的流程圖。

【0060】 如圖1所示，在本實施型態中，首先對鋰離子二次電池100進行熱處理，得到鋰離子二次電池100的熱處理物。此時對鋰離子二次電池100進行溫度在鋁的熔點以上且未滿銅的熔點（660°C以上、1,085°C以下）之熱處理，使鋰離子二次電池100所含的鋁熔融後選別之，回收熔融鋁101（圖1之步驟ST1）。

其次，將鋰離子二次電池100的熱處理物粉碎，得到粉碎物（圖1之步驟ST2）。之後，將粉碎物以網眼尺寸為0.6mm以上2.4mm以下的篩子分級（第一分級步驟）（圖1中的步驟ST3）形成粗粒產物102（篩上物，大部分銅與鐵於此被去除）和中間產物103（篩下物，鈷與鎳於此被回收）。

接著，在40 $\mu$ m以上300 $\mu$ m以下的分級點對中間產物103進行分級，並分級（第二分級步驟）（圖1之步驟ST4）為中粒產物（粗粒物）104和細粒產物

(細粒物) 105。在第一分級步驟中作為中間產物被回收的一部份銅(Cu)與鐵(Fe)，可在此分離為中粒產物104，並得以回收具有銅品質及鐵品質低、鈷與鎳品質高的細粒產物。

如此，在本實施型態中，能夠高精度且高效率地對鋰離子二次電池中所含的鈷、鎳、錳與鐵、銅進行選別，而得以高回收率得到鈷、鎳濃度高的高品質有價物。

### 【0061】

#### [實施例]

以下舉出實施例和比較例對本發明進行具體說明，但本發明並不限於該等實施例。

### 【0062】

#### (實施例 1)

##### <熱處理步驟>

使用 Eco System 秋田股份有限公司的間歇式燃燒爐作為熱處理裝置，以熱處理溫度800°C（加熱1小時然後保持2小時）對電池組殼體含有鐵構件、電池殼體含有鋁的鋰離子二次電池之電池組（約 75 kg）進行熱處理，得到熱處理物。進行熱處理時，將鋰離子二次電池置於容器上後放入熱處理裝置中，使鋁熔融分離，再從前述容器下部回收鋁（鋁的熔融回收）。

### 【0063】

##### <粉碎步驟>

其次，使用錘式破碎機（槓野式擺動錘式破碎機HC-20-3.7，槓野產業股份有限公司製）作為粉碎裝置，於50Hz（錘圓周速率38m/秒）、出口部份的篩網

為30mm×200mm之烤網形開口孔的條件下，將於前述熱處理步驟中得到的熱處理品（熱處理後之鋰離子二次電池）粉碎，得到鋰離子二次電池的粉碎物。

#### 【0064】

<第一分級步驟>

接著，使用網眼為1.2mm的篩子（直徑200mm，東京篩網股份有限公司製）對鋰離子二次電池的粉碎物進行篩分（第一分級步驟），選別處理為篩上物（粗粒產品物）及篩下物（中間產物），1公斤之篩下產物（中間產物）作為粉碎物用於下一步驟。

#### 【0065】

-品質分析-

採取於第一分級步驟得到之篩下產物（中間產物）的一部分並以王水溶解之，再使用ICP發射光譜儀（ICP-AES，iCAP6300，賽默飛世爾科技股份有限公司製）分析之，求出篩下產物(中間產物)中所含之各元素的品質（質量%），並示於表1。

#### 【0066】

[表1]

元素	Li	Co	Ni	Al	Mn	Fe	Cu	C	其他
品質 (質量%)	3.1	5.5	5.8	8.6	139	4.2	11.2	21.6	26.1

#### 【0067】

<第二分級步驟>

將前述<第一分級步驟>中得到的篩下產物（中間產物）作為第二分級步驟的對象進行處理。

使用300 $\mu\text{m}$ 電磁篩，將之分級為篩上產物（中粒產物）和篩下產物（細粒產物），該電磁篩係使用電磁式搖篩機（AS200控制，Lecce公司製）以1.45mm的振幅運轉20分鐘。

#### 【0068】

-品質分析-

利用與前述第一分級步驟中對中間產物所為之品質分析同樣的方法，求出第二分級步驟中得到的篩下產物（細粒產物）的各元素之含量，再求出將第一分級步驟中所得之該中間產物中的各元素量設為100%時，於第二分級步驟所得之篩下產物（細粒產物）中各元素的回收率(%)，並示於表2。

#### 【0069】

(實施例 2)

進行除將實施例1中第二分級步驟的分級點變更為150 $\mu\text{m}$ 以外，與實施例1相同之〈熱處理步驟〉、〈粉碎步驟〉、〈第一分級步驟〉及〈第二分級步驟〉，回收細粒產物。此外，與實施例1同樣地求出該細粒產物中各元素的回收率，並示於表2。

#### 【0070】

(實施例 3)

進行除將實施例1中第二分級步驟的分級點變更為75 $\mu\text{m}$ 以外，與實施例1相同之〈熱處理步驟〉、〈粉碎步驟〉、〈第一分級步驟〉及〈第二分級步驟〉，回收細粒產物。此外，以同實施例1之方式求出該細粒產物中各元素的回收率，並示於表2。

#### 【0071】

## (實施例 4)

進行除將實施例1中第二分級步驟的分級點變更為40 $\mu\text{m}$ 以外，與實施例1相同之〈熱處理步驟〉、〈粉碎步驟〉、〈第一分級步驟〉及〈第二分級步驟〉，回收細粒產物。此外，以同實施例1之方式求出該細粒產物中各元素的回收率，並示於表2。

## 【0072】

## (實施例 5)

進行除將實施例1中〈第二分級步驟〉為如下所述之變更外，與實施例1相同之〈熱處理步驟〉、〈粉碎步驟〉及〈第一分級步驟〉，回收細粒產物。此外，以同實施例1之方式求出該細粒產物中各元素的回收率，並示於表2。

## 【0073】

## 〈第二分級步驟〉

將前述〈第1分級步驟〉中得到的中間產物0.1 kg加入1 L玻璃燒杯中的0.5 L水中後，用磁力攪拌器以300 rpm攪拌1小時，製備中間產物的漿料。使用40 $\mu\text{m}$ 的電磁篩（電磁式搖篩機，AS200 控制，Lecce公司製），以1.45 mm之振幅運行 20 分鐘，將該漿料分級為篩上產物（中粒產物）和篩下產物（含有細粒產物之漿料），並回收含有細粒物之漿料。用5C濾紙將該含有細粒產物之漿料進行固液分離，然後將濾餅在105°C乾燥2小時，得到細粒產物。

## 【0074】

## (比較例1)

進行除將實施例1中第二分級步驟之分級點變更為600 $\mu\text{m}$ 以外，與實施例1相同之〈熱處理步驟〉、〈粉碎步驟〉、〈第一分級步驟〉及〈第二分級步驟〉，回

收細粒產物。此外，以同實施例1之方式求出該細粒產物中各元素的回收率，並示於表2。

**【0075】**

[表2]

	第二分級步驟		細粒產物中各元素之回收率							
	分級點 ( $\mu\text{m}$ )	方式	Li (%)	Co (%)	Ni (%)	Al (%)	Mn (%)	Fe (%)	Cu (%)	C (%)
實施例 5	40	濕式	58	91	79	34	83	12	7	80
實施例 4	40	乾式	50	75	70	28	72	9	6	79
實施例 3	75	乾式	60	92	81	34	84	15	8	80
實施例 2	150	乾式	78	96	81	52	89	16	17	81
實施例 1	300	乾式	91	99	86	68	91	30	50	91
比較例 1	600	乾式	97	100	90	83	97	60	83	96

**【0076】** 由表2的結果可知，在實施例1~5中，鈷和鎳的濃縮可以細粒產物之形式達成，亦即，可以70%以上的回收率得到成為細粒產物之鈷和鎳，且可由細粒產物中去除中間產物中所含之70%以上的鐵及50%以上的銅。

比較例1中，60%以上的鐵及80%以上的銅被細粒產物所回收，無法充分將其與鈷和鎳分離。

**【符號說明】**

**【0077】**

- ST1 熱處理步驟  
ST2 粉碎步驟  
ST3 第一分級步驟

- ST4 第二分級步驟
- 100 鋰離子二次電池
- 101 鋁
- 102 粗粒產物
- 103 中間產物
- 104 中粒產物
- 105 細粒產物

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種有價物的選別方法，其特徵在於包含以下步驟：

對含有有價物之鋰離子二次電池進行熱處理之熱處理步驟；

將前述熱處理步驟中所得之熱處理物粉碎之粉碎步驟；及  
包括將前述粉碎步驟中所得之粉碎物於0.6mm以上2.4mm以下之分級點分級為粗粒產物和中間產物之第一分級步驟、及將前述中間產物於40 $\mu$ m以上300 $\mu$ m以下之分級點分級為中粒產物和細粒產物之第二分級步驟之分級步驟；

其中，於前述第二分級步驟中，係將鈷及鎳於前述細粒產物中回收。

【請求項2】 如請求項1所述之有價物的選別方法，其中，於該第一分級步驟中，將前述粉碎步驟中所得之粉碎物於1.2mm之分級點分級為粗粒產物及中間產物。

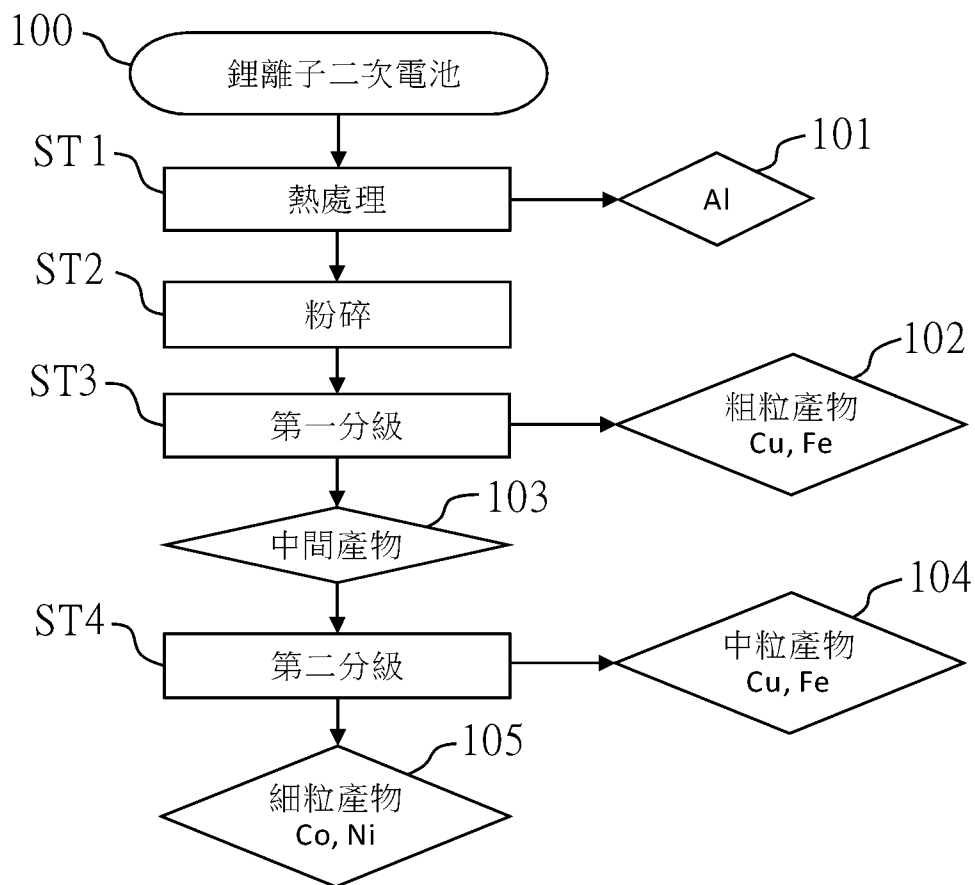
【請求項3】 如請求項1所述之有價物的選別方法，其中，於前述熱處理步驟中，以660°C以上、1,085°C以下之溫度對前述鋰離子二次電池進行熱處理。

【請求項4】 如請求項1至3中任一項所述之有價物的選別方法，其中，於該第二分級步驟中，對該中間產物進行濕式分級。

【請求項5】 如請求項1所述之有價物的選別方法，其中，於該第二分級步驟中，於40 $\mu$ m以上75 $\mu$ m以下之分級點對該中間產物進行濕式分級。

【請求項6】 如請求項1所述之有價物的選別方法，其中，前述鋰離子二次電池係選自車載用、儲能系統用和不斷電裝置用中之任一種之鋰離子二次電池組。

## 【發明圖式】



【圖1】