

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年6月15日(15.06.2023)



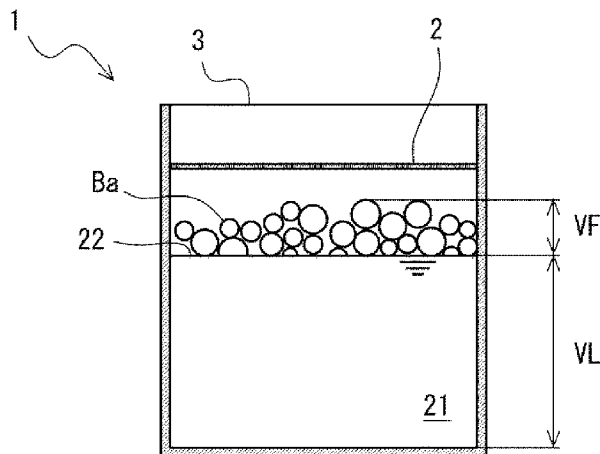
(10) 国際公開番号

WO 2023/105903 A1

- (51) 国際特許分類:
C22B 7/00 (2006.01) C22B 1/02 (2006.01)
B01D 19/02 (2006.01) C22B 3/06 (2006.01)
B09B 3/70 (2022.01) H01M 10/54 (2006.01)
B09B 5/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/037331
- (22) 国際出願日: 2022年10月5日(05.10.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2021-200261 2021年12月9日(09.12.2021) JP
- (71) 出願人: J X 金属株式会社 (JX NIPPON MINING & METALS CORPORATION) [JP/JP];
〒1058417 東京都港区虎ノ門二丁目10番4号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: ▲柳▼川 幸毅 (YANAGAWA, Koki);
〒3170056 茨城県日立市白銀町1-1-2 J X 金属株式会社技術開発センター内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: アクシス国際弁理士法人 (AXIS PATENT INTERNATIONAL); 〒1050004 東京都港区新橋二丁目6番2号 新橋アイマークビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG,

(54) Title: METAL LEACHING METHOD

(54) 発明の名称: 金属浸出方法



(57) Abstract: A metal leaching method includes contacting battery powder of lithium ion battery waste with an acidic leachate 21 inside a leaching container 1 and leaching a metal contained in the battery powder into the acidic leachate 21, wherein the leaching container 1 has a porous member 2 arranged at a position above the liquid surface 22 of the acidic leachate 21 stored inside the container so as to cover the liquid surface 22, and when the metal is leached inside the leaching container 1, gas bubbles Ba generated in the acidic leachate 21 are brought into contact with the porous member 2 and collapsed, the opening of the porous member 2 being 12 mm or less.

(57) 要約: 浸出容器1の内部で、リチウムイオン電池廃棄物の電池粉を酸性浸出液21と接触させ、前記電池粉に含まれる金属を酸性浸出液21に浸出させる方法であって、前記浸出容器1が、内部に貯留される酸性浸出液21の液面22上の位置に該液面22を覆うように配置された多孔部材2を有し、前記浸出容器1の内部で前記金属を浸出させる際に、前記酸性浸出液21に発生する気泡Baを、前記多孔部材2と接触させて壊すことを含み、前記多孔部材2の目開きが12mm以下である。



WO 2023/105903 A1

SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：金属浸出方法

技術分野

[0001] この明細書は、金属浸出方法に関する技術を開示するものである。

背景技術

[0002] 近年は、製品寿命もしくは製造不良その他の理由より廃棄されたリチウムイオン電池廃棄物から有価金属を回収することが、資源の有効活用の観点から広く検討されている。

[0003] リチウムイオン電池廃棄物から有価金属を回収するには、たとえば、熱処理その他の処理を経て得られる電池粉を酸性浸出液と接触させ、その電池粉中のニッケル、コバルト、マンガン、アルミニウム、鉄等の金属を酸性浸出液に浸出させる。これにより、当該金属が溶解した浸出後液が得られる。

[0004] 次に、たとえば特許文献1～3に記載されているように、溶媒抽出もしくは中和等により、浸出後液に溶解している各金属のうち、アルミニウム、鉄及びマンガン等を順次に又は同時に除去する。その後、ニッケルやコバルト等の有価金属を溶媒抽出によって分離するとともに濃縮して回収する。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2010-180439号公報

特許文献2：米国特許出願公開第2011/0135547号明細書

特許文献3：特開2014-162982号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上述したようなりチウムイオン電池廃棄物に対する処理では、電池粉を酸性浸出液に接触させると、酸性浸出液中から比較的多量の気泡が発生することがある。かかる発泡現象は、電池粉中の金属を酸性浸出液に浸出させる工程の円滑な実施を阻害する。

[0007] この明細書では、電池粉中の金属を酸性浸出液に浸出させる際に、酸性浸出液の発泡を有効に抑制することができる金属浸出方法を開示する。

課題を解決するための手段

[0008] この明細書で開示する金属浸出方法は、浸出容器の内部で、リチウムイオン電池廃棄物の電池粉を酸性浸出液と接触させ、前記電池粉に含まれる金属を酸性浸出液に浸出させる方法であって、前記浸出容器が、内部に貯留される酸性浸出液の液面上の位置に該液面を覆うように配置された多孔部材を有し、前記浸出容器の内部で前記金属を浸出させる際に、前記酸性浸出液に発生する気泡を、前記多孔部材と接触させて壊すことを含み、前記多孔部材の目開きが1.2mm以下であるというものである。

発明の効果

[0009] 上記の金属浸出方法によれば、電池粉中の金属を酸性浸出液に浸出させる際に、酸性浸出液の発泡を有効に抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]一の実施形態の金属浸出方法を適用することができる金属回収プロセスの一例を示すフロー図である。

[図2]一の実施形態の金属浸出方法で用いることができる浸出容器の一例を模式的に示す斜視図である。

[図3]図2の浸出容器の深さ方向に沿う断面図である。

[図4]浸出容器の他の例を模式的に示す斜視図である。

[図5]図4の浸出容器の深さ方向に沿う断面図である。

[図6]実施例における多孔部材の目開きの違いによる発泡への影響の確認の結果を示すグラフである。

[図7]実施例における電池粉中の小粒子割合による発泡への影響の確認の結果を示すグラフである。

[図8]実施例における電池粉の炭素含有量による発泡への影響の確認の結果を示すグラフである。

[図9]電池粉の粒子径分布グラフの一例を模式的に示すグラフである。

発明を実施するための形態

- [0011] 以下に、上述した金属浸出方法の実施の形態について詳細に説明する。
- 一の実施形態の金属浸出方法は、浸出容器の内部で、リチウムイオン電池廃棄物の電池粉を酸性浸出液と接触させ、電池粉に含まれる金属を酸性浸出液に浸出させる方法である。
- [0012] 浸出容器としては、内部に貯留される酸性浸出液の液面上の位置に、その液面を覆うように配置された多孔部材を有するものを用いる。そして、浸出容器の内部で電池粉中の金属を浸出させる際には、酸性浸出液に発生して浮上する気泡を多孔部材と接触させて壊す。これにより、当該金属の浸出時に、酸性浸出液に発生する気泡を有効に消失させることができる。
- [0013] このような金属浸出方法は、リチウムイオン電池廃棄物から有価金属等の所定の金属を回収するプロセスに用いることができる。ここでは、金属浸出方法を、図1に例示するようなりチウムイオン電池廃棄物に対する金属回収プロセスにおける金属浸出工程に適用した場合を例として説明する。但し、金属浸出方法は、これに限らず、リチウムイオン電池廃棄物の電池粉中の金属を酸性浸出液に浸出させる工程を含む種々のプロセスに用いることが可能である。
- [0014] (リチウムイオン電池廃棄物)
- 対象とするリチウムイオン電池廃棄物は、車載用もしくは民生用等のリチウムイオン二次電池で、電池製品の寿命や製造不良またはその他の理由によって廃棄されたものである。車載用のリチウムイオン二次電池としては、ハイブリッド自動車や電気自動車等の車両に搭載された車載用電池パックに含まれるもの等が挙げられる。民生用のリチウムイオン二次電池としては、携帯電話その他の種々の電子機器等で使用されるものがある。このようなりチウムイオン電池廃棄物からコバルトやニッケルその他の有価金属を回収することは、資源の有効活用の観点から求められている。
- [0015] 車載用のリチウムイオン二次電池を含む車載用電池パックは一般に、その周囲の筐体を構成する金属製のケースと、ケース内部に收容されて、複数の

バッテリーセルを有するリチウムイオン二次電池等のバッテリーおよびその他の構成部品とを備える。車載用電池パックは、それを搭載する車両のスペース上の制約等に応じて様々な形状のものが存在するが、たとえば、平面視でほぼ長方形をなす直方体状等の、一方向に長い縦長の外形を有するものがある。

[0016] リチウムイオン電池廃棄物は、通常、リチウム、ニッケル、コバルト及びマンガンのうちの一種以上の単独金属酸化物又は、二種以上の複合金属酸化物等からなる正極活物質が、アルミニウム箔（正極基材）上に、たとえばポリフッ化ビニリデン（P V D F）その他の有機バインダー等によって塗布されて固着された正極材と、炭素系材料等からなる負極材と、エチレンカルボナートもしくはジエチルカルボナート等の有機電解液その他の電解質とを含む。またその他に、リチウムイオン電池廃棄物には、銅、鉄等が含まれる場合がある。

[0017] （前処理工程）

前処理工程には、熱処理、破碎処理及び篩別処理がこの順序で又は順不同で含まれ得るが、それらのうちの少なくとも一つの処理を省略することもある。リチウムイオン電池廃棄物に前処理工程を施すことで、電池粉が得られる。電池粉とは、リチウムイオン電池廃棄物に何らかの前処理工程をして、正極材成分が分離濃縮された粉を意味する。電池粉は、リチウムイオン電池廃棄物に対し、熱処理を行って又は熱処理を行わずに、破碎処理及び篩別処理を行うことにより正極材成分が濃縮されて粉状のものとして得られることもある。

[0018] なおここでは、熱処理を行う場合の例について以下に詳細に説明するが、熱処理を行わない場合の一例としては、はじめにリチウムイオン電池廃棄物の残留電気を放電させ、次いで破碎処理及び篩別処理を行い、その後、それにより得られるアルミニウム箔付きの正極材を溶剤で処理してバインダーを溶かし、アルミニウム箔から正極材成分を分離して回収する手法等がある。

[0019] 熱処理を行う場合、熱処理では、上記のリチウムイオン電池廃棄物を加熱

する。なお、車載用電池パックのリチウムイオン電池廃棄物である場合は、周囲が金属製等のケースにより保護された堅固な構造を有することから解体することは容易ではなく、また解体すると残留電圧による感電の危険性があるので、リチウムイオン電池廃棄物を解体せずにバッテリー等がケースにより取り囲まれた構造を維持した状態で、熱処理を施すことがある。

[0020] リチウムイオン電池廃棄物に対する熱処理は、不活性雰囲気下で施してもよいし、大気雰囲気下で施してもよい。また、熱処理の一部を不活性雰囲気下と大気雰囲気下との一方で施し、熱処理の残りの一部を不活性雰囲気下と大気雰囲気下との他方で施してもよい。たとえば、はじめに不活性雰囲気下の熱処理を施し、その後に雰囲気を切り替えて、大気雰囲気下の熱処理を施してもよい。この熱処理の雰囲気は、後述する各雰囲気の特徴や作業効率等の種々の要素を考慮して適宜選択することができる。

[0021] 不活性雰囲気下の熱処理では、リチウムイオン電池廃棄物中に含まれ得る有機電解液等の爆発的な燃焼が抑えられて熱処理炉内の温度を制御しやすくなる他、酸化ニッケルや酸化コバルトの生成抑制、酸に溶解しやすいメタルのコバルトやニッケルの生成促進によって有価金属の回収率が高まる。なお、熱処理炉内の温度制御が困難になると、アルミニウム箔などのアルミニウムが溶融し、溶融したアルミニウムにコバルトやニッケル等の有価金属が取り込まれて固化し得る。この場合、有価金属が後述の篩別処理で当該アルミニウムとともに除去され、有価金属の回収率が低下することが懸念される。

[0022] 熱処理炉内の温度を制御できれば、アルミニウムと酸化リチウムとの反応による粉状のアルミン酸リチウムの生成を抑制することができる。なお、高温かつ高酸素分圧下で促進されるアルミン酸リチウムの生成は、アルミン酸リチウムが炭酸リチウムに比して水への溶解度が低いことの故に、後述の金属浸出工程でリチウムを浸出させる際のリチウム浸出率の低下を招く。また、アルミン酸リチウムへと反応しなかったアルミニウム箔は、篩別処理で容易に分離させることができる。一方、アルミン酸リチウムが生成した場合、アルミニウム箔は脆くなり篩別処理で電池粉に混入しやすくなる。

- [0023] 不活性雰囲気下の熱処理は、具体的には、窒素、二酸化炭素及び水蒸気からなる群から選択される少なくとも一種を含む雰囲気とすることができる。なかでも、主に窒素を含む雰囲気が好ましい。このような不活性ガスを流しながら熱処理を施してもよい。酸素はある程度微量であれば含まれていてもよく、熱処理時の酸素分圧は、ジルコニア式酸素濃度計により測定して0 a t m \sim 4 \times 10⁻² a t mの範囲内に維持することができる。不活性ガスを熱処理炉内に導入する場合、不活性ガスの酸素濃度を0.05体積% \sim 4.00体積%とし、熱処理炉内での流量を6 m³/h r \sim 60 m³/h rとすることが好適である。またここでは、リチウムイオン電池廃棄物を加熱し、400 $^{\circ}$ C \sim 800 $^{\circ}$ Cの温度に到達させて維持することができる。
- [0024] 大気雰囲気下の熱処理は、金属浸出工程における酸浸出での発泡現象を抑制することができる。不活性雰囲気下の熱処理の不完全な熱分解で生じた物質は、酸で浸出させる際に発泡の原因になり得る。
- [0025] 大気雰囲気下の熱処理は、雰囲気の調整が不要になって簡便になるので好ましい。このとき、リチウムイオン電池廃棄物を加熱し、400 $^{\circ}$ C \sim 800 $^{\circ}$ Cの温度に到達させて維持することができる。
- [0026] 熱処理には、たとえば、バッチ式であれば雰囲気式電気炉もしくは雰囲気式マッフル炉又は、連続式であればローラーハースキルンもしくはメッシュベルトキルン、プッシャーキルン等を用いることができる。なかでもローラーハースキルン、プッシャーキルンは、大量の処理に適している点で好ましい。
- [0027] 破碎処理は、たとえば、リチウムイオン電池廃棄物の車載用電池パックのケースからバッテリーを取り出し、そのバッテリーの筐体を破壊するとともに、正極活物質が塗布されたアルミニウム箔から正極活物質を選択的に分離させるために行う。ここでは、種々の公知の装置ないし機器を用いることができるが、その具体例としては、ケース及びバッテリーを切断しながら衝撃を加えて破碎することのできる衝撃式の粉碎機、たとえば、サンプルミル、ハンマーミル、ピンミル、ウィングミル、トルネードミル、ハンマークラッ

シャ等を挙げるができる。なお、粉砕機の出口にはスクリーンを設置することができる、それにより、バッテリーは、スクリーンを通過できる程度の大きさにまで粉砕されると粉砕機よりスクリーンを通じて排出される。

[0028] 破碎後は、必要に応じて、破碎されたバッテリーを軽く解砕ないし粉化して粉末状にしてから、適切な目開きの篩を用いて篩別処理を施す。これにより、篩上には、たとえば、アルミニウムや銅等が残り、篩下には、アルミニウムや銅等がある程度除去されたりチウム、コバルト及びニッケル等を含む電池粉を得ることができる。

[0029] なお、後述するように、電池粉中に炭素が、たとえば負極材に由来する比較的微細なカーボン粉等の形態で含まれるときに、金属浸出工程の酸浸出時における発泡が顕著になる傾向がある。この傾向は、電池粉中に炭素が存在する限り、熱処理の有無等の前処理工程の詳細によらない。この実施形態では、炭素を含まない電池粉又は、炭素を含む電池粉のいずれであっても対象とすることができ、いずれにおいても酸浸出時の発泡を有効に抑制することが可能である。

[0030] (金属浸出工程)

上記の電池粉中の金属を浸出させるため、必要に応じて、電池粉を水等の液体と接触させてリチウムを浸出させた後、その残渣を酸性浸出液と接触させて他の金属を酸性浸出液に浸出させることができる。リチウムの浸出によりリチウム溶解液が得られ、また酸浸出によりコバルト、ニッケル、マンガン、アルミニウム、銅、鉄等の金属が溶解した浸出後液が得られる。

[0031] 酸性浸出液による浸出前にリチウムを浸出させる場合、電池粉に水を接触させてもよく、具体的には、水道水、工業用水、蒸留水、精製水、イオン交換水、純水、超純水等を用いることができる。なお、電池粉と液体との接触時の液温は、10℃～60℃とすることができる。

[0032] リチウムの浸出で得られたリチウム溶解液に対しては、たとえば、溶媒抽出、中和、炭酸化等の処理を施すことにより、リチウム溶解液中のリチウムを炭酸リチウムとして回収することができる。これにより得られる炭酸リチ

ウムは、必要に応じて精製が行われ、不純物品位を低下させてもよい。

[0033] 上記のリチウムの浸出後の残渣等としての電池粉は、酸性浸出液と接触させて、そこに含まれるコバルトやニッケル等の金属を酸性浸出液に浸出させる。酸性浸出液を用いた酸浸出時には、酸性浸出液から気泡が発生することがあり、かかる気泡が円滑な酸浸出の実施を阻害する。これに対し、この実施形態では、図2及び3に例示するような浸出容器1を用いる。

[0034] 図示の浸出容器1では、内部に酸性浸出液21を貯留させた場合にその液面22が存在することになる位置よりも上方側に、厚み方向に貫通する多数個の孔部が設けられたシート状もしくは板状等の多孔部材2が、液面22を覆うように配置されている。これにより、電池粉と酸性浸出液21とを接触させた際に、図3に示すように酸性浸出液21に発生して液面22上に浮上する気泡Baが多孔部材2と接触して破壊される。その結果、気泡Baが浸出容器1の上方側の開口部3から外部に漏出することが抑制されるので、酸浸出を円滑に行うことができる。

[0035] この実施形態では、このように多孔部材2により気泡Baを有効に壊すことができるので、酸浸出時に気泡Baが発生しやすくなる条件（先述した熱処理の条件等）で作製された電池粉であっても、酸浸出を円滑に行うことができる。たとえば、不活性雰囲気下の熱処理のみが施された電池粉や、大気雰囲気下の熱処理が施されてもその熱処理時間が比較的短かった電池粉は、酸浸出時に気泡Baがある程度多く発生する傾向がある。そのような電池粉に対して酸浸出を行う場合であっても、多孔部材2を用いることで気泡Baが抑制される。したがって、この実施形態によれば、酸浸出時の気泡Baの発生の程度をそこまで考慮することなく、熱処理の適切な条件を設定することが可能になる。

[0036] 多孔部材2は、図示のように液面22の全体を覆って配置されることが好ましいが、液面22の一部に多孔部材2で覆われない箇所があってもかまわない。また、酸性浸出液21の液面22からの多孔部材2の高さ方向の位置は、浸出容器1の開口部3と液面22との間にて、諸条件に応じて適宜設定

することができる。たとえば図3に示すように、電池粉が含まれる酸性浸出液21の体積 V_L 及び、液面22上の気泡Baの体積 V_F より、式： $V_T = (V_F + V_L) / V_L$ で表される V_T が、2.0未満、さらには1.5未満に抑制されるように、多孔部材2の高さ方向の位置を決定することができる。液面22上の気泡Baの体積 V_F は、液面22から最も上方側にある気泡Baの上端までの高さ、浸出容器1の内部の気泡Baが存在する箇所における高さ方向に直交する横断面積を乗じることで算出することができる。なお、浸出容器1の高さ方向に直交する横断面積が一定であれば、上記の体積 V_L 及び体積 V_F をそれぞれ高さに置き換えて、上記の式を用いることができる。なお、ここでいう高さ方向は浸出容器1の深さ方向と平行な方向であり、図3では上下方向に相当する。

[0037] 多孔部材2としては、具体的には、線材等を編み込んでその隙間に多数個の孔部を設けた網状部材の他、板材に打抜き加工を施して多数個の孔部を形成したパンチングメタル等が挙げられる。網状部材等の多孔部材2の孔部（網目）の目開きは、12mm以下、さらに10mm未満、さらに5mm以下、特に1mm以下であることが好ましい。目開きが大きすぎると、気泡Baが網目を通過して浸出容器1の開口部3から漏出することが懸念される。多孔部材2の孔部が平面視で正方形又は長方形等の矩形をなす場合、目開きは、その内寸の一辺の長さ又は長辺の長さを意味する。あるいは、多孔部材2の孔部が平面視で矩形以外の多角形状である場合、目開きは、当該孔部の輪郭線上の最も離れた点間の距離である。あるいは、多孔部材2の孔部が平面視で真円、楕円又は長円その他の円形状である場合、目開きは、当該孔部の直径又は長軸の長さである。

[0038] 多孔部材2は、一個ないし一枚とすることも可能であるが、二個以上ないし二枚以上設けることもできる。たとえば図4及び5に示すところでは、多孔部材2として、液面22上の網状部材2aに加えて、その網状部材2aのさらに上方側に支持部材2bを設けている。支持部材2bは、下方側の液面22からの気泡Baとの接触で変形し若しくは撓むことがある網状部材2a

を背後（上方側）から支持するべく機能し、平面視で網状部材 2 a の網目よりも大きな寸法の孔部を多数個有するものである。これにより、網状部材 2 a が支持部材 2 b により有効に支持されつつ、気泡 B a を破壊することができる。支持部材 2 b の孔部は、当該孔部が網状部材 2 a の網目の目開きよりも大きな目開きであればよい。

[0039] ところで、酸性浸出液 2 1 は、他の酸を用いることも可能であるが、たとえば硫酸を 50 g/L 以上、典型的には 60 g/L ~ 400 g/L で含むことがある。硫酸を特に上記のような比較的高い濃度で含む酸性浸出液 2 1 を、電池粉と接触させる場合、気泡 B a の発生が顕著になるので、上述したような多孔部材 2 を有する浸出容器 1 を用いることが有効である。

[0040] なお電池粉を、硫酸を含む酸性浸出液 2 1 と接触させる方法としては、濃硫酸もしくは希硫酸の硫酸水溶液に電池粉を接触させることや、水その他の液体に電池粉を分散させたスラリーに濃硫酸を添加すること等がある。上述した気泡 B a の発生は、浸出反応で生じる水素ガスが主な原因であると考えられる。このため、希硫酸の硫酸水溶液に電池粉を接触させた場合は、水素ガスの発生速度が比較的緩やかとなり、発泡の程度が低くなると推測される。その一方で、硫酸濃度が低いと浸出速度が遅く、金属浸出工程の効率が低下する。それ故に、金属浸出工程の効率向上の観点からは、上記のような高濃度（たとえば硫酸濃度が 50 g/L 以上）の濃硫酸の硫酸水溶液に電池粉を添加することや、電池粉を含むスラリーに濃硫酸（90 質量%以上（たとえば 98 質量%）の硫酸濃度）を添加することが望ましい。この実施形態では、多孔部材 2 で発泡を抑制できるので、濃硫酸の硫酸水溶液に電池粉を添加し、又は電池粉を含むスラリーに硫酸を添加して、金属浸出工程の効率を高めることができる。

[0041] また、電池粉中の炭素含有量が、17 質量%以上、たとえば 17 質量% ~ 50 質量%と多いと、電池粉と酸性浸出液 2 1 との接触時に多くの気泡 B a が発生することが新たにわかった。このため、そのような炭素含有量が多い電池粉を酸性浸出液 2 1 と接触させたとき、浸出容器 1 に設けた多孔部材 2

による消泡がさらに有効に機能する。

[0042] また、電池粉の粒度分布が、酸浸出時の気泡Baの発生に影響を及ぼすという新たな知見も得られた。具体的には、電池粉の粒子径をレーザ回折・散乱式粒子径分布測定装置（たとえばマイクロトラック・ベル株式会社製のMT3000II等）で測定し、体積基準の粒子径分布グラフを得たとき、当該粒子径分布グラフ上に複数のピークが現れる場合、最も小径側に位置するピークの面積割合が、15%以上、たとえば15%~40%と比較的多いと、酸浸出時の気泡Baが多くなる。それ故に、そのような小粒子割合が多い電池粉に対して、この実施形態を適用することが有効であるといえる。上記の最も小径側に位置するピークの面積割合は、粒子径分布グラフで当該ピーク位置での累積頻度の2倍として求めることができる。ここで、上記のピーク位置での累積頻度は、図9に例示するような粒子径分布グラフ上にて、最も小径側に位置するピークについて小径側から当該ピークまでの頻度の累積値を意味する。また、ピーク位置は、複数のピークのうち、ピーク位置を求める山の最も小さい粒径から最も大きい粒径までの頻度の合計を100%と仮定した場合（つまり、その山を一つの粒子径分布と仮定した場合）の、累積頻度が50%になるときの粒径とする。複数のピークをそれぞれ有する複数の山は、それらの山の間位置する谷の、頻度が最も少なくなる谷底位置で分けられる。図9の例では、同図に破線で示す谷底位置で二つの山が区画されている。粒子径分布グラフにおける横軸の粒径の間隔は、JIS Z 8801-1に準拠し、タイラー標準ふるい（メッシュ規格）の粒度区分に基づいて設定することができる。

[0043] 酸性浸出液のpHについて、酸浸出時は0.0~4.0とすることが好ましく、酸浸出が終了した後は0.5~2.0となることがある。酸化還元電位（ORP値、銀/塩化銀電位基準）については、たとえば、酸による浸出直後は-250mV~0mVになり、固液分離後の浸出後液では300mV程度になる場合がある。酸浸出時は、必要に応じて攪拌機を用いて、酸性浸出液を、たとえば300rpm~400rpmで攪拌することができる。酸

浸出時の液温は、たとえば60℃～80℃とすることがある。

[0044] 金属浸出工程の酸浸出では、一段階の浸出のみとすることができる他、複数の浸出段階を複数回にわたって繰り返し行ってもよい。複数の浸出段階を行う場合、各回の浸出段階には、電池粉を酸性浸出液で浸出させ、浸出残渣を分離させて浸出後液を得る第一浸出段階と、第一浸出段階の浸出残渣を酸性浸出液で浸出させて、浸出後液を得る第二浸出段階とが含まれる。それらの浸出段階のうち、最終の浸出段階（第一浸出段階及び第二浸出段階の二つである場合は第二浸出段階）で得られる浸出後液は、次回の第一浸出段階の酸性浸出液に含ませて使用する。また、各回における最終の浸出段階以外の浸出段階（第一浸出段階及び第二浸出段階の二つである場合は第一浸出段階）で得られる浸出後液は、次工程（不純物除去・金属回収工程）に送られる。そのようにして複数の浸出段階を繰り返し行くと、電池粉中の浸出対象の金属（コバルト及び／又はニッケル等）の浸出率を高めつつ、浸出の抑制が望まれる金属（銅等）の多くを浸出させずに浸出残渣として分離することができる。

[0045] （不純物除去・金属回収工程）

上記の浸出後液に対しては、不純物を除去した後、コバルトやニッケル等の金属を回収する工程を行うことができる。たとえば、不純物の除去としては、中和によるアルミニウムの一部及び鉄の除去や、溶媒抽出によるアルミニウムの残部及びマンガンの除去等がある。金属の回収では、溶媒抽出によりコバルト及びニッケルをそれぞれ順次に抽出するとともに逆抽出することにより、各々回収することができる。

実施例

[0046] 次に、上述した金属浸出方法を試験的に実施し、その効果を確認したので以下に説明する。但し、ここでの説明は単なる例示を目的としたものであり、これに限定されることを意図するものではない。

[0047] （多孔部材の有効性の確認）

リチウムイオン電池廃棄物に対して熱処理を施して、電池粉A～Dを得た

。電池粉A～Cは、窒素雰囲気下の熱処理を行った後に大気雰囲気下の熱処理を行って得られたものであり、電池粉Dは、窒素雰囲気下の熱処理を行って得られたものである。なお、電池粉A～Cはそれぞれ、大気雰囲気下の熱処理の温度及び時間のうちの少なくとも一方が異なる条件で作製されたものである。

[0048] 各電池粉A～Dについて、該電池粉を水に分散させたスラリーに硫酸を添加し、硫酸を含む酸性浸出液と電池粉を接触させ、2時間にわたって電池粉中の金属を浸出させた。浸出時の液温は65℃～70℃とした。

[0049] 比較例では、多孔部材を有しない浸出容器を用いたところ、いずれの電池粉A～Dでも、先述した式： $VT = (VF + VL) / VL$ で表されるVTが2.0（浸出容器の上方側の開口部）に到達し、発泡を抑制することができなかった。

[0050] 一方、実施例では、図4及び5に示すように多孔部材としての網状部材及び支持部材を有する浸出容器を用いた。網状部材は、網目の目開きが1mmであるPE（ポリエチレン）製の平編みした網目状の網とし、支持部材は、網目の目開きが10mmである金網とした。網状部材はVT=1.5の位置に設置し、その網状部材に気泡が接触したことで消失し、いずれの電池粉A～Dでも発泡を効果的に抑制することができた。

[0051] （多孔部材の目開きの違いによる発泡への影響の確認）

リチウムイオン電池廃棄物を、窒素雰囲気下で熱処理した後、大気雰囲気下で熱処理し、その後にオリエントミルで破碎した。それにより得られた電池粉に対し、リチウムを浸出させる水浸出を行った。

[0052] 上記の水浸出後の残渣としての電池粉に対し、図2及び3に示すように、浸出容器に、多孔部材として網目の目開きが10mmである金網のみを設けた場合（Type A、網あり）と設けなかった場合（Type A、網なし）、並びに、図4及び5に示すように、上記の金網に加えて網目の目開きが1mmであるPE製の網を設けた場合（Type B、網あり）と金網及びPE製の網をいずれも設けなかった場合（Type B、網なし）のそれ

それぞれについて、酸浸出を行った。いずれの浸出容器を用いた場合でも、液温は70℃、酸性浸出液の硫酸濃度は270g/L、パルプ濃度（P. D.）は146.8g/L、酸性浸出液の体積は1000mLとした。なお、パルプ濃度は、電池粉と接触させる酸性浸出液の量（L）に対する電池粉の乾燥重量（g）の比を意味する。

[0053] その結果を図6にグラフで示す。図6のグラフの縦軸のFoaming Volumeは、式： $VT = (VF + VL) / VL$ におけるVTに相当する。図6に示すように、Type A及びType Bのいずれにおいても、多孔部材を設けることにより発泡が抑制されたことが解かる。このことから、多孔部材を設けることで、酸浸出時に発生する気泡をある程度の高さに留めることができるといえる。これは、発生する気泡の表面張力と多孔部材の目開きにより生じる表面張力とのバランスによって気泡が消泡されることによるものである。また、付随的な効果として、多孔部材で押さえつけられた気泡同士が互いに粗大化し、表面張力が低減されることで相対的に破壊されやすい気泡に変化していくことも、発泡の抑制に有効に働く。Type A及びType Bの「網あり」では、いずれも所定の目開きの多孔部材を用いたことにより、このようなメカニズムによる作用及び効果が得られた。特にType Bの「網あり」のように、金網及びPE製の網を両方設けた場合は、発泡抑制効果がさらに高かった。

[0054] （電池粉中の小粒子割合による発泡への影響の確認）

リチウムイオン電池廃棄物に対して所定の条件下の熱処理を施し、先に述べた方法により測定した小粒子割合が異なる複数種の電池粉を準備した。それらの各電池粉に対して酸浸出を行った。その際に、酸性浸出液の体積VLと酸性浸出液に発生した気泡の体積VFから、式： $VT = (VF + VL) / VL$ に基づいてVTを算出した。その結果を図7にグラフで示す。

[0055] 図7より、酸性浸出液に発生する気泡の体積と小粒子割合の間には正の相関があり、小粒子割合が15%以上である場合は、気泡が多くなってVTが1.5以上と大きくなることが解かる。このように小粒子割合がある程度

多い電池粉に対して酸浸出を行うときであっても、先述したように多孔部材を用いることで気泡が抑えられ、 V_T の増大を有効に抑制することができる。

[0056] (電池粉の炭素含有量による発泡への影響の確認)

リチウムイオン電池廃棄物から得られた炭素含有量の異なる複数種の電池粉を準備した。それらの各電池粉に対して酸浸出を行った。その際に、酸性浸出液の体積 V_L と酸性浸出液に発生した気泡の体積 V_F から、式： $V_T = (V_F + V_L) / V_L$ に基づいて V_T を算出した。その結果を図8にグラフで示す。

[0057] 図8より、酸性浸出液に発生する気泡の体積は、電池粉の炭素含有量にほぼ比例することが解かる。そして、炭素含有量が17質量%以上である場合は、気泡が多くなって V_T が1.5以上と大きくなることが解かる。これに対し、多孔部材を用いることにより、そのような炭素含有量が比較的多い電池粉に対して酸浸出を行った際にも、気泡及び V_T の増大を抑制することが可能である。

[0058] 以上より、先に述べた金属浸出方法によれば、酸性浸出液の発泡を有効に抑制できることが解かった。なお、浸出容器内の液面の発泡面積に対して全面に多孔部材(網状部材等)を設ける場合に限らず、発泡面積の一部に対して多孔部材を設ける場合でも本発明の効果が得られる。

符号の説明

- [0059]
- 1 浸出容器
 - 2 多孔部材
 - 2 a 網状部材
 - 2 b 支持部材
 - 3 開口部
 - 2 1 酸性浸出液
 - 2 2 液面
 - B a 気泡

V L 酸性浸出液の体積

V F 気泡の体積

請求の範囲

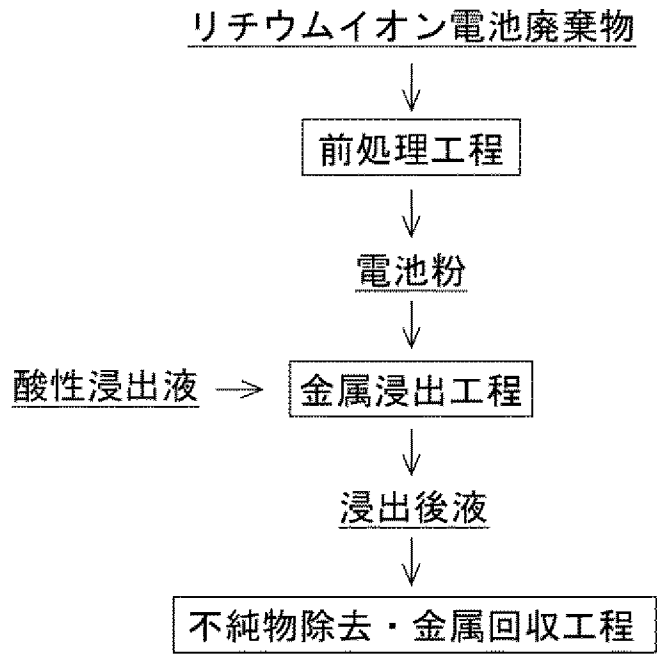
- [請求項1] 浸出容器の内部で、リチウムイオン電池廃棄物の電池粉を酸性浸出液と接触させ、前記電池粉に含まれる金属を酸性浸出液に浸出させる方法であって、
- 前記浸出容器が、内部に貯留される酸性浸出液の液面上の位置に該液面を覆うように配置された多孔部材を有し、
- 前記浸出容器の内部で前記金属を浸出させる際に、前記酸性浸出液に発生する気泡を、前記多孔部材と接触させて壊すことを含み、
- 前記多孔部材の目開きが12mm以下である、金属浸出方法。
- [請求項2] 前記多孔部材の目開きが10mm未満である、請求項1に記載の金属浸出方法。
- [請求項3] 前記多孔部材が網状部材を含む、請求項1に記載の金属浸出方法。
- [請求項4] 前記多孔部材が、前記網状部材よりも大きな目開きの孔部を有するとともに前記網状部材を支持する支持部材をさらに含む、請求項3に記載の金属浸出方法。
- [請求項5] 前記酸性浸出液が硫酸を含む、請求項1～4のいずれか一項に記載の金属浸出方法。
- [請求項6] 前記酸性浸出液の硫酸濃度が、50g/L以上である、請求項5に記載の金属浸出方法。
- [請求項7] 前記電池粉を硫酸水溶液に添加し、前記電池粉を前記酸性浸出液と接触させる、請求項5又は6に記載の金属浸出方法。
- [請求項8] 前記電池粉を含むスラリーに90質量%以上の硫酸を添加し、前記電池粉を前記酸性浸出液と接触させる、請求項5又は6に記載の金属浸出方法。
- [請求項9] 前記電池粉に、炭素が17質量%以上含まれる、請求項1～8のいずれか一項に記載の金属浸出方法。
- [請求項10] 前記電池粉の粒子径分布グラフにて、最も小径側に位置するピークの面積割合が、15%以上である、請求項1～9のいずれか一項に記載

載の金属浸出方法。

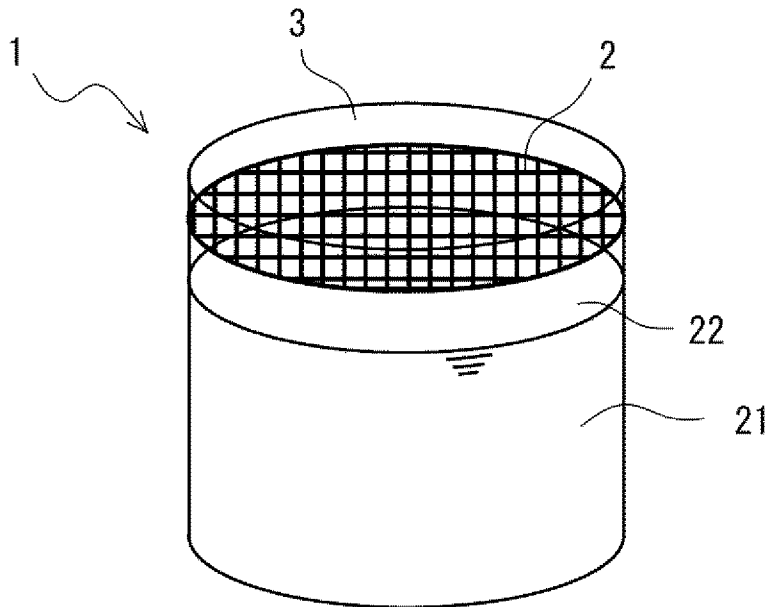
[請求項11] 前記電池粉として、熱処理の少なくとも一部が不活性雰囲気下で行われた電池粉を用いる、請求項1～10のいずれか一項に記載の金属浸出方法。

[請求項12] 前記電池粉として、不活性雰囲気下の熱処理後に大気雰囲気下の熱処理が行われた電池粉を用いる、請求項11に記載の金属浸出方法。

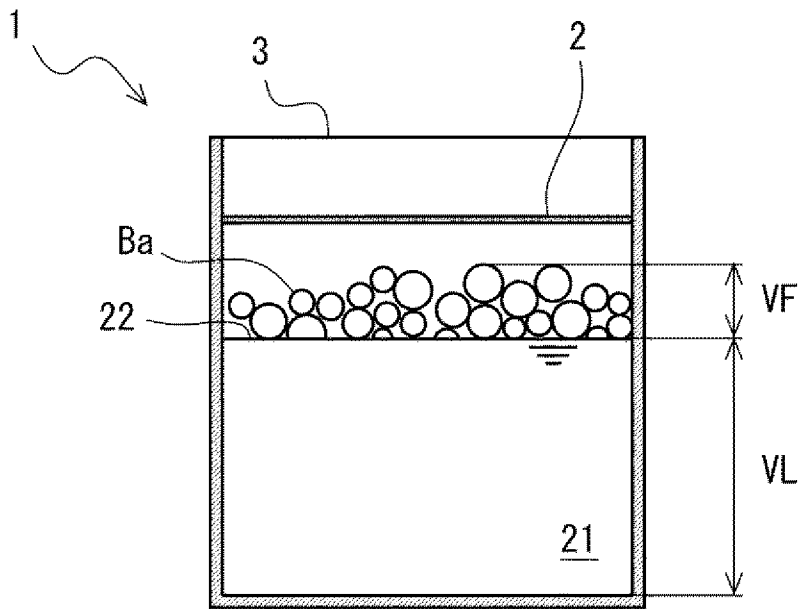
[図1]



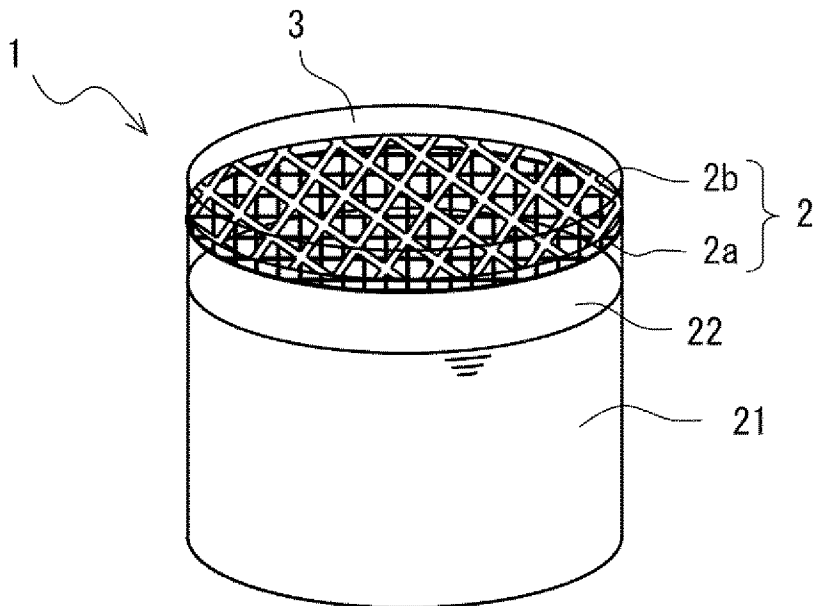
[図2]



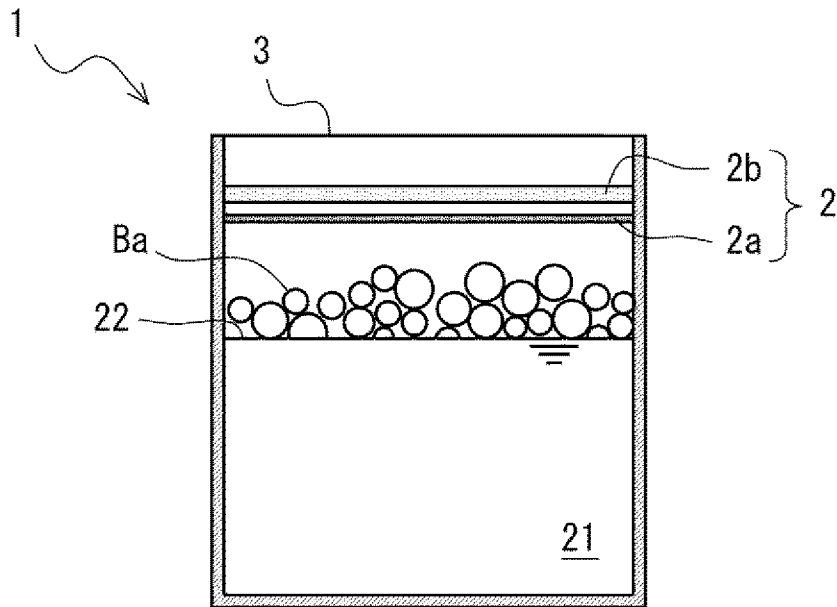
[図3]



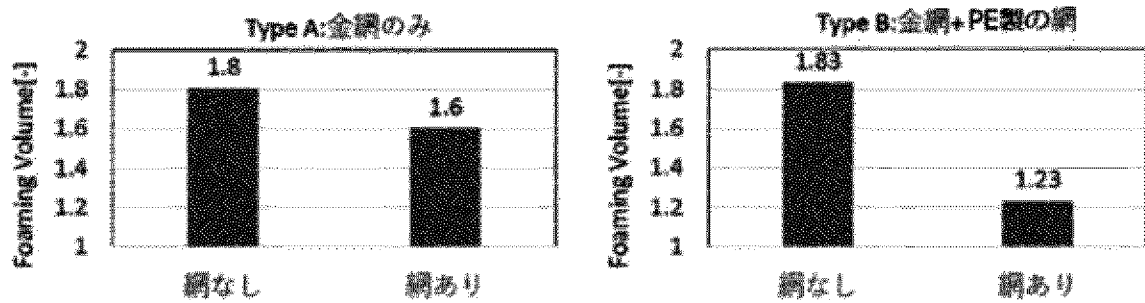
[図4]



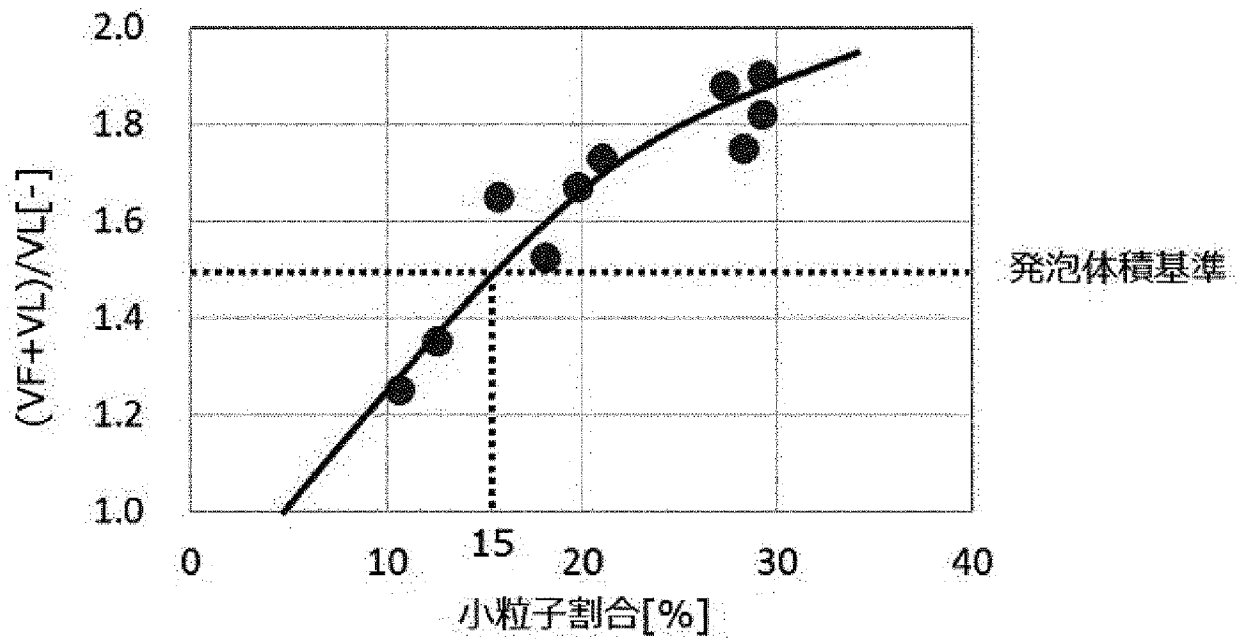
[図5]



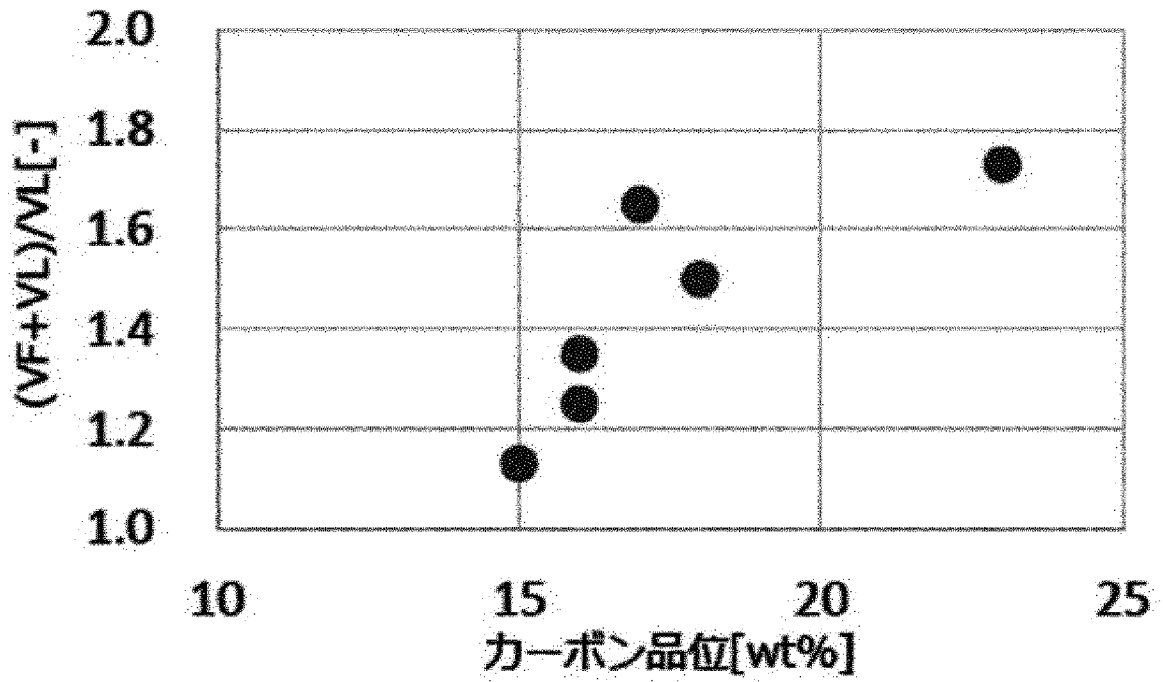
[図6]



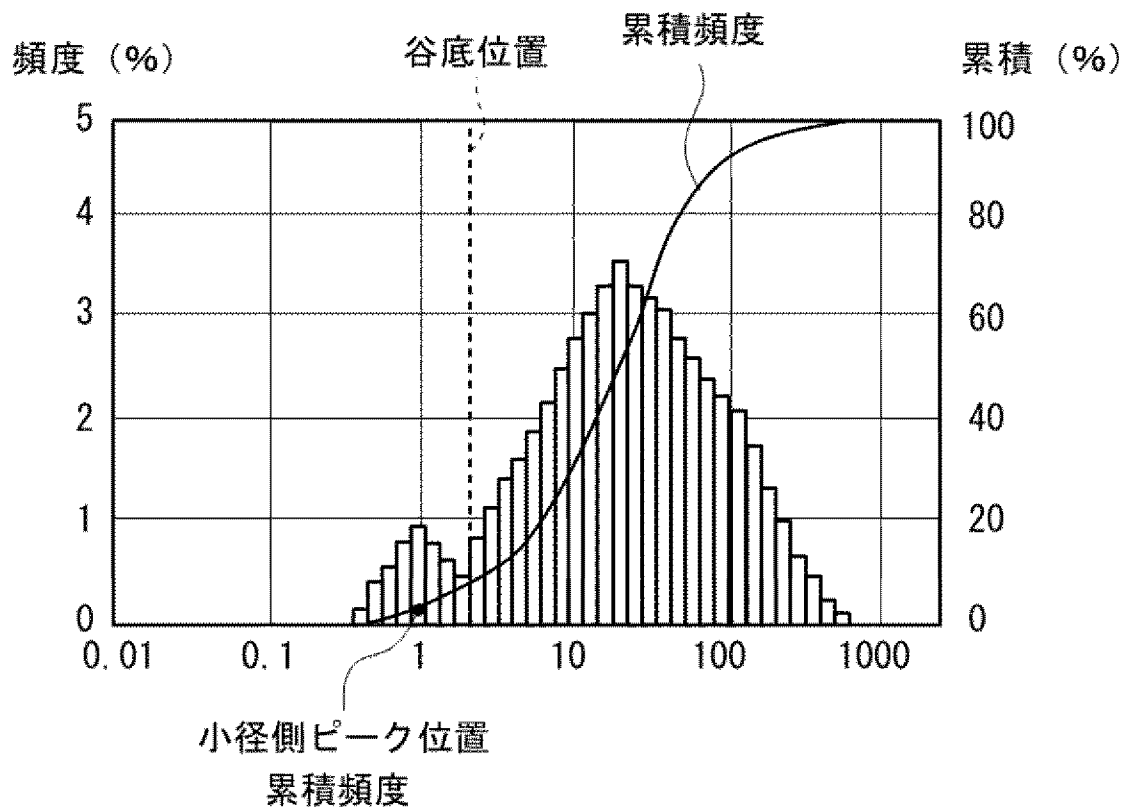
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/037331

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p>C22B 7/00(2006.01)i; B01D 19/02(2006.01)i; B09B 3/70(2022.01)i; B09B 5/00(2006.01)i; C22B 1/02(2006.01)i; C22B 3/06(2006.01)i; H01M 10/54(2006.01)i FI: C22B7/00 C; C22B3/06; C22B1/02; H01M10/54; B09B3/70; B09B5/00 A ZHV; B01D19/02</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C22B7/00; B01D19/02; B09B3/70; B09B5/00; C22B1/02; C22B3/06; H01M10/54		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2016-113672 A (SUMITOMO METAL MINING CO) 23 June 2016 (2016-06-23) paragraphs [0103]-[0105]	1-12
Y	JP 2017-147241 A (SUMITOMO METAL MINING CO) 24 August 2017 (2017-08-24) paragraph [0104]	1-12
Y	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 147591/1986 (Laid-open No. 54405/1988) (SAPPORO BREWERIES LTD) 12 April 1988 (1988-04-12), claims, p. 4, line 17, p. 5, lines 9-20, fig. 1, 2	1-12
Y	JP 2017-164657 A (SEKISUI CHEMICAL CO LTD) 21 September 2017 (2017-09-21) claims, paragraphs [0021], [0033], [0038], fig. 1-7	1-12
Y	JP 61-283311 A (SAPPORO BREWERIES LTD) 13 December 1986 (1986-12-13) claims, examples, fig. 1	1-12
Y	JP 10-309402 A (ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND CO LTD) 24 November 1998 (1998-11-24) claims, paragraph [0013]	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 22 November 2022		Date of mailing of the international search report 06 December 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/037331

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2016-113672 A	23 June 2016	(Family: none)	
JP 2017-147241 A	24 August 2017	(Family: none)	
JP 63-54405 U1	12 April 1988	(Family: none)	
JP 2017-164657 A	21 September 2017	(Family: none)	
JP 61-283311 A	13 December 1986	(Family: none)	
JP 10-309402 A	24 November 1998	(Family: none)	
JP 2021-141060 A	16 September 2021	TW 202137623 A paragraphs [0023], [0026]	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C22B 7/00(2006.01)i; B01D 19/02(2006.01)i; B09B 3/70(2022.01)i; B09B 5/00(2006.01)i; C22B 1/02(2006.01)i; C22B 3/06(2006.01)i; H01M 10/54(2006.01)i FI: C22B7/00 C; C22B3/06; C22B1/02; H01M10/54; B09B3/70; B09B5/00 A ZHV; B01D19/02		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C22B7/00; B01D19/02; B09B3/70; B09B5/00; C22B1/02; C22B3/06; H01M10/54 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2016-113672 A（住友金属鉱山株式会社）23.06.2016（2016-06-23） 段落0103～0105	1-12
Y	JP 2017-147241 A（住友金属鉱山株式会社）24.08.2017（2017-08-24） 段落0104	1-12
Y	日本国実用新案登録出願61-147591号（日本国実用新案登録出願公開63-54405号）の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイクロフィルム（サッポロビール株式会社）12.04.1988（1988-04-12）実用新案登録請求の範囲，第4頁17行，第5頁第9～20行，第1，2図	1-12
Y	JP 2017-164657 A（積水化学工業株式会社）21.09.2017（2017-09-21） 特許請求の範囲，段落0021，0033，0038，図1～7	1-12
Y	JP 61-283311 A（サッポロビール株式会社）13.12.1986（1986-12-13） 特許請求の範囲，実施例，第1図	1-12
Y	JP 10-309402 A（石川島播磨重工業株式会社）24.11.1998（1998-11-24） 特許請求の範囲，段落0013	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 22.11.2022	国際調査報告の発送日 06.12.2022	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 瀧澤 佳世 4E 4426 電話番号 03-3581-1101 内線 3425	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/037331

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2016-113672 A	23.06.2016	(ファミリーなし)	
JP 2017-147241 A	24.08.2017	(ファミリーなし)	
JP 63-54405 U1	12.04.1988	(ファミリーなし)	
JP 2017-164657 A	21.09.2017	(ファミリーなし)	
JP 61-283311 A	13.12.1986	(ファミリーなし)	
JP 10-309402 A	24.11.1998	(ファミリーなし)	
JP 2021-141060 A	16.09.2021	TW 202137623 A 段落0023, 0026	