

明 細 書

発明の名称：有価物の回収方法

技術分野

[0001] 本発明は、有価物の回収方法に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は、従来の鉛蓄電池、ニッカド二次電池などに比較して軽量、高容量、高起電力の二次電池であり、パソコン、電気自動車、携帯機器などの二次電池として使用されている。例えば、リチウムイオン二次電池の正極には、コバルトやニッケルなどの有価物が、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、三元系正極材 ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$)) などとして使用されている。

[0003] また、リチウムイオン二次電池は、今後も使用の拡大が予想されていることから、製造過程で発生した不良品や使用機器および電池の寿命などに伴い廃棄されるリチウムイオン二次電池から、リチウムや銅などの有価物を回収することが資源リサイクルの観点から望まれている。ここで、リチウムイオン二次電池を処理して有価物を回収する際には、リチウムイオン二次電池を失活及び無害化するために熱処理が行われることがあり、リチウムイオン二次電池を熱処理することで得た熱処理後物に含まれる種々の金属を酸化（脆化）させずに回収することが、回収した有価物の価値を高める点から重要である。

[0004] リチウムイオン二次電池に含まれる種々の金属の脆化を防ぎつつ熱処理する手法としては、例えば、リチウムイオン電池を加熱して処理する方法であって、火災により焼却対象物を焼却処理する焼却炉を用いて、当該リチウムイオン電池の筐体に火災が直接的に当たることを防ぎながら、リチウムイオン電池を加熱するに当り、焼却炉内で、リチウムイオン電池を、当該リチウムイオン電池の筐体に火災が直接的に当たることを防ぐ電池保護コンテナ内に配置し、電池保護コンテナの外面に火災を当てることで、当該リチウムイ

オン電池を加熱する処理方法が提案されている（例えば、特許文献1を参照）。

しかしながら、このような従来技術においては、例えば、電池保護コンテナが変形してしまう場合や破壊されてしまう場合があるという問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2016-207648号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上述したように、従来技術では、リチウムイオン二次電池を保護する電池保護コンテナの外面に火災を当ててリチウムイオン二次電池を加熱するため、電池保護コンテナに火災が直接当たることにより、電池保護コンテナが劣化して変形する場合や破壊される場合がある。このため、従来技術では、電池保護コンテナの製作・交換や補修にコストがかかる場合がある。

また、上述した従来技術では、電池保護コンテナが劣化して変形・破壊した場合などには、電池保護コンテナ内部のリチウムイオン二次電池に過剰な熱が加わり、当該リチウムイオン二次電池から回収する銅などの有価物が酸化乃至脆化してしまい、回収した有価物の回収率や品位が低下してしまう場合がある。

加えて、上述した従来技術においては、実施例では定置型炉を用いてリチウムイオン二次電池を熱処理しているが、定置型炉でリチウムイオン二次電池を連続的に熱処理する場合、熱処理後に炉内の十分な放熱時間を設けて、炉内を所定温度（例えば、200℃以下）まで下げなければ、次のリチウムイオン二次電池を炉内に投入することができないという問題がある。これは、定置型炉を用いてリチウムイオン二次電池を熱処理する際には、炉内の温度が高い場合には、リチウムイオン二次電池を投入した直後に、当該リチウ

ムイオン二次電池が発火する危険があるためである。したがって、上述した従来技術においては、リチウムイオン二次電池を連続的に熱処理することはできず、熱処理の効率（生産性）が十分ではなかった。

[0007] 本発明は、従来における上記の諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。すなわち、本発明は、有価物を含む対象物を収容する対象物収容手段の劣化を抑制できると共に、対象物を効率的に熱処理して、高い回収率で高品位に有価物を回収できる有価物の回収方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 上記の課題を解決するための手段としては、以下の通りである。すなわち、

＜1＞ 有価物を含む対象物が収容された対象物収容手段を移動させながら前記対象物を熱処理する連続炉を用いて、熱処理のための火炎が前記対象物収容手段に当たらないようにして、前記対象物を熱処理する熱処理工程と、

前記熱処理工程により得た前記対象物の熱処理物から、前記有価物を回収する有価物回収工程と、

を含むことを特徴とする有価物の回収方法である。

＜2＞ 前記熱処理工程において、移動させている前記対象物収容手段を停止させ、前記対象物収容手段に前記火炎が当たらないように前記火炎を放射する、前記＜1＞に記載の有価物の回収方法である。

＜3＞ 前記熱処理工程において、複数の前記対象物収容手段を熱処理する際に、隣接する前記対象物収容手段どうしの間から、前記対象物収容手段に当たらないように前記火炎を放射する、前記＜1＞から＜2＞のいずれかに記載の有価物の回収方法である。

＜4＞ 前記熱処理工程において、前記対象物収容手段を移動させている間は、前記対象物収容手段を停止させている間よりも、前記火炎の放射を弱くする、前記＜1＞から＜3＞のいずれかに記載の有価物の回収方法である

。

＜５＞ 前記熱処理工程において、前記対象物収容手段を移動させる移動時間と、前記対象物収容手段を停止させる停止時間との比が、次の不等式、
$$\frac{\text{前記停止時間}}{\text{前記移動時間}} \geq 10、$$
を満たす、前記＜２＞から＜４＞のいずれかに記載の有価物の回収方法である。

＜６＞ 前記対象物収容手段が、鉄又はステンレス鋼により形成される、前記＜１＞から＜５＞のいずれかに記載の有価物の回収方法である。

＜７＞ 前記熱処理工程において、前記対象物を 750℃以上 1,085℃未満で熱処理する、前記＜１＞から＜６＞のいずれかに記載の有価物の回収方法である。

＜８＞ 前記対象物がリチウムイオン二次電池である、前記＜１＞から＜７＞のいずれかに記載の有価物の回収方法である。

＜９＞ 前記リチウムイオン二次電池がアルミニウムを含む筐体を有し、前記熱処理工程において、前記リチウムイオン二次電池における前記筐体のアルミニウムを熔融させて熔融物を分離する、前記＜８＞に記載の有価物の回収方法である。

＜１０＞ 前記有価物が銅を含む、前記＜８＞から＜９＞のいずれかに記載の有価物の回収方法である。

＜１１＞ 前記熱処理工程において、
前記リチウムイオン二次電池の燃焼状態を観測して、前記リチウムイオン二次電池の燃焼が完了したか否かを判定し、
前記リチウムイオン二次電池の燃焼が完了したと判定したときに熱処理を終了する、前記＜８＞から＜１０＞のいずれかに記載の有価物の回収方法である。

＜１２＞ 前記有価物回収工程が、
前記熱処理物を破碎して破碎物を得る破碎工程と、
前記破碎物を 0.6 mm 以上 2.4 mm 以下の分級点で分級して、粗粒産

物と細粒産物とを得る分級工程と、

前記粗粒産物を、0.03テスラ以上の磁束密度の磁石を用いて選別する
磁力選別工程と、

を含む、前記<1>から<11>のいずれかに記載の有価物の回収方法で
ある。

発明の効果

[0009] 本発明によると、従来における諸問題を解決することができ、有価物を含む対象物を収容する対象物収容手段の劣化を抑制できると共に、対象物を効率的に熱処理して、高い回収率で高品位に有価物を回収できる有価物の回収方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図1は、本発明の有価物の回収方法で用いることができる連続炉の一例を示す概念図である。

発明を実施するための形態

[0011] (有価物の回収方法)

本発明の有価物の回収方法は、熱処理工程と有価物回収工程とを含み、更に必要に応じてその他の工程を含む。また、本発明の有価物の回収方法における有価物回収工程は、破碎工程と、分級工程と、磁力選別工程とを含むことが好ましく、更に必要に応じてその他の工程を含む。

[0012] また、本発明の有価物の回収方法は、従来技術では、リチウムイオン二次電池(Lithium ion battery; LIB)などの対象物を熱処理して、銅などの有価物を回収する際に、対象物を収容するコンテナなどの対象物収容手段が劣化してしまう場合があるという、本発明者らの知見に基づくものである。さらに、本発明の有価物の回収方法は、従来技術では、対象物を効率的に熱処理することができず、また、回収した有価物の品位や回収率が十分でない場合があるという、本発明者らの知見に基づくものである。

[0013] より具体的には、上述したように、従来技術では、リチウムイオン二次電

池を保護する電池保護コンテナに火災を直接当てて熱処理を行うため、電池保護コンテナが劣化して変形する場合や破壊される場合がある。このため、従来技術では、電池保護コンテナの製作・交換や補修にコストがかかる場合がある。さらに、電池保護コンテナが劣化して変形・破壊した場合などには、リチウムイオン二次電池から回収する銅などの有価物が酸化乃至脆化してしまい、回収した有価物の回収率や品位が低下してしまう場合がある。加えて、上述した従来技術の実施例では、定置型炉を用いてリチウムイオン二次電池を熱処理しており、リチウムイオン二次電池を連続的に熱処理することはできず、熱処理の効率（生産性）が十分ではなかった。

このように、本発明者らは、従来技術では、有価物を含む対象物を収容する対象物収容手段が劣化してしまうと共に、対象物を熱処理する際の効率が十分でなく、更には対象物を効率的に熱処理することができず、また、回収した有価物の品位や回収率が十分でない場合があるという問題を、本発明者らは知見した。

[0014] そこで、本発明者らは、有価物を含む対象物を収容する対象物収容手段の劣化を抑制できると共に、対象物を効率的に熱処理して、高い回収率で高品位に有価物を回収できる有価物の回収方法について鋭意検討を重ね、本発明を想到した。

すなわち、本発明者らは、有価物を含む対象物が収容された対象物収容手段を移動させながら対象物を熱処理する連続炉を用いて、熱処理のための火災が対象物収容手段に当たらないようにして、対象物を熱処理する熱処理工程と、熱処理工程により得た対象物の熱処理物から、有価物を回収する有価物回収工程と、を含む有価物の回収方法により、有価物を含む対象物を収容する対象物収容手段の劣化を抑制できると共に、対象物を効率的に熱処理して、高い回収率で高品位に有価物を回収できることを見出した。

[0015] ここで、本発明の有価物の回収方法においては、有価物を含む対象物が収容された対象物収容手段を移動させながら対象物を熱処理する連続炉を用いて、熱処理のための火災が対象物収容手段に当たらないようにして、対象物

を熱処理する（熱処理工程）。

このように、本発明においては、対象物収容手段を移動させながら対象物を熱処理する連続炉を用いて熱処理を行う。このため、本発明では、複数の対象物収容手段を連続的に連続炉に入れることにより、対象物収容手段に収容された対象物を連続的に熱処理することができるため、対象物をより効率的に熱処理すること、即ち、単位時間当たりに熱処理できる対象物の数を増やすことができる。

さらに、本発明においては、上述したように、熱処理のための火炎が対象物収容手段に当たらないようにして、対象物を熱処理する。このため、本発明では、対象物収容手段が過剰に加熱されることを防止でき、対象物収容手段の劣化を抑制することができる。また、本発明では、対象物収容手段の劣化を抑制することができるため、対象物収容手段の交換・補修等の維持コストを抑制することができる。

また、本発明の有価物の回収方法においては、熱処理のための火炎が対象物収容手段に当たらないようにするため、対象物収容手段の劣化を抑制することができるので、例えば、対象物収容手段が破損して、熱処理の火炎が対象物に直接当たることなどによる、対象物に含まれる有価物（例えば、銅など）の酸化及び脆化を抑制することができ、有価物回収工程において、高い回収率で高品位に有価物を回収することができる。

[0016] このように、本発明の有価物の回収方法は、上述した熱処理工程と有価物回収工程とを含むことにより、有価物を含む対象物を収容する対象物収容手段の劣化を抑制できると共に、対象物を効率的に熱処理して、高い回収率で高品位に有価物を回収できる。

[0017] 以下では、本発明の有価物の回収方法における各工程等の詳細について説明する。

[0018] <熱処理工程>

熱処理工程は、有価物を含む対象物が収容された対象物収容手段を移動させながら対象物を熱処理する連続炉を用いて、熱処理のための火炎が対象物

収容手段に当たらないようにして、対象物を熱処理する工程である。言い換えると、熱処理工程は、例えば、対象物収容手段に収容した対象物を、当該対象物収容手段に火炎が直接当たらないように火炎を放射して、連続炉により対象物を熱処理して、熱処理物を得る工程である。なお、熱処理物とは、対象物を熱処理して得られたものを意味する。

[0019] <<対象物・有価物>>

対象物としては、有価物を含むものであり、対象物収容手段に収容して連続炉により熱処理可能なものであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。対象物としては、例えば、リチウムイオン二次電池、ニッケル水素電池などの二次電池が挙げられるが、代表的には、リチウムイオン二次電池を用いることが好ましい。

ここで、有価物は、廃棄せずに取引対象たりうるものを意味し、例えば、各種金属などが挙げられる。対象物をリチウムイオン二次電池とする場合、有価物としては、例えば、高品位の炭素（C）濃縮物、銅（Cu）、アルミニウム（Al）、リチウム（Li）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）などが挙げられる。なお、高品位（例えば、品位80%以上）の炭素（C）濃縮物は、例えば、金属の製錬における還元剤等に好適に用いることができる。

[0020] ーリチウムイオン二次電池ー

リチウムイオン二次電池としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、リチウムイオン二次電池の製造過程で発生した不良品のリチウムイオン二次電池、使用機器の不良、使用機器の寿命などにより廃棄されるリチウムイオン二次電池、寿命により廃棄される使用済みのリチウムイオン二次電池などが挙げられる。

[0021] リチウムイオン二次電池の形状、構造、大きさ、材質としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

リチウムイオン二次電池の形状としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ラミネート型、円筒型、ボタン型、コイ

ン型、角型、平型などが挙げられる。

また、リチウムイオン二次電池の形態としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、バッテリーセル、バッテリーモジュール、バッテリーパックなどが挙げられる。ここで、バッテリーモジュールは、単位電池であるバッテリーセルを複数個接続して一つの筐体にまとめたものを意味し、バッテリーパックとは、複数のバッテリーモジュールを一つの筐体にまとめたものを意味する。また、バッテリーパックは、制御コントローラーや冷却装置を備えたものであってもよい。

[0022] リチウムイオン二次電池としては、例えば、正極と、負極と、セパレーターと、電解質および有機溶剤を含有する電解液と、正極、負極、セパレーター、および電解液を収容する電池ケースである外装容器と、を備えたものなどが挙げられる。なお、リチウムイオン二次電池は、正極や負極などが脱落した状態であってもよい。

[0023] ー正極ー

正極としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、正極集電体を備え、コバルトおよびニッケルの少なくともいずれかを含む正極材を有していることが好ましい。正極の形状としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、平板状、シート状などが挙げられる。

[0024] ー正極集電体ー

正極集電体としては、その形状、構造、大きさ、材質などに、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

正極集電体の形状としては、例えば、箔状などが挙げられる。

正極集電体の材質としては、例えば、ステンレススチール、ニッケル、アルミニウム、銅、チタン、タンタルなどが挙げられる。これらの中でも、アルミニウムが好ましい。

[0025] 正極材としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、リチウムを含有する正極活物質を少なくとも含み、必要により導

電剤と、結着樹脂とを含む正極材などが挙げられる。

正極活物質としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、コバルトおよびニッケルの少なくともいずれかを含むものが好ましい。

正極活物質としては、例えば、LMO系と称されるマンガン酸リチウム (LiMn_2O_4)、LCO系と称されるコバルト酸リチウム (LiCoO_2)、3元系やNCM系と称される $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$)、NCA系と称される $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z$ ($x+y+z=1$)、リン酸鉄リチウム (LiFePO_4)、コバルトニッケル酸リチウム ($\text{LiCo}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$)、チタン酸リチウム (Li_2TiO_3) などが挙げられる。また、正極活物質としては、これらの材料を組合せて用いてもよい。

導電剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、カーボンブラック、グラファイト、カーボンファイバー、金属炭化物などが挙げられる。

結着樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、フッ化ビニリデン、四フッ化エチレン、アクリロニトリル、エチレンオキシド等の単独重合体または共重合体、スチレンーブタジエンゴムなどが挙げられる。

[0026] ー ー 負極 ー ー

負極としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、負極集電体を備え、カーボン (C) を含有する負極活物質を有していることが好ましい。

負極の形状としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、平板状、シート状などが挙げられる。

[0027] ー ー ー 負極集電体 ー ー ー

負極集電体としては、その形状、構造、大きさ、材質などに、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

負極集電体の形状としては、例えば、箔状などが挙げられる。

負極集電体の材質としては、例えば、ステンレススチール、ニッケル、アルミニウム、銅、チタン、タンタルなどが挙げられる。これらの中でも、銅が好ましい。

[0028] 負極活物質としては、カーボン（C）を含有するものであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、グラファイト、ハードカーボン等の炭素材料、チタネイト、シリコンなどが挙げられる。また、負極活物質としては、これらの材料を組合せて用いてもよい。

[0029] また、リチウムイオン二次電池の外装容器（筐体）の材質としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アルミニウム、鉄、ステンレススチール、樹脂（プラスチック）などが挙げられる。

本発明においては、例えば、アルミニウムの筐体を有するリチウムイオン二次電池のように、多量のアルミニウムを含むリチウムイオン二次電池を対象物とする場合にも、有価物の一例であるアルミニウムを、熱処理工程で溶融させて溶融物として分離することができる。言い換えると、本発明の有価物の回収方法は、リチウムイオン二次電池がアルミニウムを含む筐体を有し、熱処理工程において、リチウムイオン二次電池における前筐体のアルミニウムを溶融させて溶融物を分離することが好ましい。

[0030] ＜対象物収容手段＞

対象物収容手段としては、対象物を収容可能であり連続炉に入れることができるものであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、コンテナ、ドラム缶、リチウムイオン二次電池のパック又はモジュールにおける外装容器などが挙げられる。

対象物収容手段の材質としては、例えば、連続炉における熱処理時の温度（熱処理温度）よりも融点が高いものが好ましい。より具体的には、対象物収容手段の材質としては、例えば、鉄、ステンレス鋼などが好ましい。言い換えると、本発明の有価物の回収方法においては、対象物収容手段が、鉄又はステンレス鋼により形成されることが好ましい。こうすることにより、熱処理における対象物収容手段の劣化、変形、破損などをより抑制することが

できる。

対象物収容手段の大きさとしては、対象物を収容可能であり連続炉に入れることができるものであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、連続炉における台車に載置可能な大きさとするのが好ましく、それぞれの台車に対象物収容手段を載置したときに、隣接する対象物収容手段どうしが接触しない大きさ、即ち、対象物収容手段どうしの間に隙間ができる大きさとするのが好ましい。

対象物収容手段の形状及び構造としては、対象物を収容可能なものであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

[0031] ここで、対象物収容手段は、気体を流通可能な開口部を有することが好ましい。この場合、対象物収容手段は、開口部以外の部分では気体が流通しないように、リチウムイオン二次電池を収容することが好ましい。収容容器が開口部を有することにより、収容容器の内部の圧力や雰囲気を制御できる。

開口部の形状としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。また、対象物収容手段における開口部の位置としては、熱処理時に気体を流通可能な位置であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。なお、開口部は、対象物収容手段に複数設けられていてもよい。

また、開口部として、リチウムイオン二次電池のパック又はモジュールの外装容器に設けられた孔を用いてもよい。リチウムイオン二次電池のパックには、通常、充放電を行うケーブルやプラグを、パック又はモジュール内部の通電部に接続するための孔が設けられており、これを開口部として活用することが可能である。

[0032] 開口部の大きさ（面積）としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、対象物収容手段の表面積に対して、12.5%以下であることが好ましく、6.3%以下であることがより好ましい。開口部の大きさが、対象物収容手段の表面積に対して12.5%以下であることにより、熱処理時において集電体に含まれる有価物の酸化をより抑制することが

できる。以下では、対象物収容手段の表面積に対する開口部の面積を「開口率」と称することがある。なお、開口率は、対象物収容手段に開口部が複数設けられる場合、対象物収容手段の表面積に対する、それぞれの開口部の面積の合計とすることができる。

[0033] 対象物収容手段における開口率が、上記の好ましい範囲内であると、例えば、対象物収容手段の外部の雰囲気が大気雰囲気である場合などに、熱処理を行う際の対象物収容手段の内部の雰囲気を低酸素雰囲気とすることができる。

[0034] ここで、対象物収容手段としては、リチウムイオン二次電池を収容するための開閉可能な蓋部を有するものが好ましい。こうすることにより、対象物収容手段にリチウムイオン二次電池を容易に収容でき、更に、熱処理工程の後に、熱処理されたリチウムイオン二次電池（熱処理物）を容易に取り出すことができる。

蓋部としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

また、蓋部としては、例えば、ヒンジなどにより開閉可能に固定された形態であってもよし、蓋部を取り外しすることにより開閉する形態であってもよい。

[0035] <連続炉>

熱処理工程において用いる連続炉としては、対象物が収容された対象物収容手段を移動させながら、熱処理のための火炎が対象物収容手段に当たらないようにして、対象物を熱処理できるものであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。連続炉（トンネル炉）としては、例えば、プッシャー式連続炉などが挙げられる。

ここで、例えば、対象物としてのリチウムイオン二次電池をバッチ式炉（バッチ炉）により連続的に処理しようとする、リチウムイオン二次電池の熱処理が完了してから炉内の放熱が完了するまで、次に処理するリチウムイオン二次電池を炉内に投入できないが、連続炉（トンネル炉）を用いること

により、熱処理エリアの後に放熱エリアを設けることで、先に熱処理したりチウムイオン二次電池の放熱と、次に処理するリチウムイオン二次電池の熱処理を連続的かつ効率的に行うことができる。

[0036] ここで、熱処理のための火炎は、例えば、連続炉に備えられた火炎放射手段により放射することができる。火炎放射手段としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、バーナーなどが挙げられる。

また、火炎放射手段の一例としてのバーナーにおける空気比（理論空気量に対する実際の空気量の比）は、2以下であることが好ましい。バーナーにおける空気比を2以下とすることにより、バーナーの周囲空間の過熱及びバーナーから供給された空気による、対象物収容手段の劣化をより抑制することができる。

[0037] 連続炉としては、例えば、熱処理工程を行う際に、移動させている対象物収容手段を停止させ、対象物収容手段に火炎が当たらないように火炎を放射可能であるものが好ましい。言い換えると、本発明では、熱処理工程において、移動させている対象物収容手段を停止させ、対象物収容手段に火炎が当たらないように火炎を放射することが好ましい。こうすることにより、対象物収容手段に火炎が当たることをより確実に防止することができる。

より具体的には、熱処理工程において、対象物収容手段を移動させている間は、対象物収容手段を停止させている間よりも、火炎の放射を弱くすることが好ましい。こうすることにより、対象物収容手段に火炎が当たることを更に確実に防止することができる。

対象物収容手段を移動させている間に、対象物収容手段を停止させている間よりも、火炎の放射を弱くする場合、火炎の放射の出力をより弱く（減少）させてもよいし、火炎の放射を止めてもよい。

[0038] また、連続炉としては、例えば、複数の対象物収容手段を熱処理する際に、隣接する対象物収容手段どうしの間から、火炎を放射可能であるものが好ましい。言い換えると、本発明では、複数の対象物収容手段を熱処理する際

に、隣接する対象物収容手段どうしの間から、対象物収容手段に当たらないように火炎を放射することが好ましい。こうすることにより、複数の対象物収容手段を熱処理する際に、対象物収容手段に火炎が当たることをより確実に防止することができる。

ここで、隣接する対象物収容手段どうしの間から、火炎を放射可能な連続炉としては、例えば、対象物収容手段を停止させて加熱する際において、隣接する対象物収容手段どうしの間に位置する場所に火炎放射手段が配置されたものを用いることができる。

[0039] ここで、図1は、本発明の有価物の回収方法で用いることができる連続炉の一例を示す概念図である。

図1に示す例では、連続炉は、昇温待機室11と、昇温部12と、保持部13と、冷却待機室14とを有し、昇温待機室11と昇温部12との間、及び冷却待機室14と保持部13の間には、油圧等により開閉可能な稼動扉15を有する。また、図1に示す連続炉は、保持部13の上方に、排ガス処理手段としての二次燃焼炉19が、煙道20で連結されている。なお、図1は、連続炉の内部の様子を、水平方向から見たときの概念図である。

[0040] 図1に示す例においては、10台の台車16上に、対象物を収容した対象物収容手段17がそれぞれ載置され、昇温待機室11から順に、台車16及び対象物収容手段17が昇温部12に、矢印で示した方向に移動する。また、台車16及び対象物収容手段17を移動させる際には、例えば、昇温部12の左端に位置する台車16を、矢印の方向に押すことにより、台車16どうしが接触して押し合うことで、それぞれの台車16を移動させることができる。なお、図1に示す例においては、台車16及び対象物収容手段17を移動させている間は、台車16及び対象物収容手段17を停止させている間よりも、火炎18の放射を弱くするものとする。

ここで、昇温部12において、火炎18は、対象物収容手段17当たらないように、火炎放射手段により放射され、火炎18により対象物収容手段17に収容された対象物が熱処理される。より具体的には、図1に示す例にお

いては、対象物収容手段 18 を停止させて加熱する際において、隣接する対象物収容手段 17 どうしの間に位置する場所に火炎放射手段が配置され、隣接する対象物収容手段 17 どうしの間に火炎 18 が放射される。なお、図 1 に示す例においては、火炎 18 は、連続炉における台車 16 及び対象物収容手段 17 の進行方向（矢印で示した方向）の左右両方から放射される。このように、図 1 に示す例では、火炎 18 は、対象物収容手段 17 の側面に向かう方向に、対象物収容手段 17 に当たらないように放射される。

また、図 1 に示す例においては、保持部 13 において、炉内の温度を保持するのに必要な火炎 18 が放射される。そして、台車 16 及び対象物収容手段 17 は、冷却待機室 14 に移動して冷却される。

[0041] 上述したように、火炎の放射を止めて対象物収容手段を移動させることと、火炎を対象物収容手段に当たらないように放射して加熱することとを繰り返して、対象物を熱処理する場合において、対象物収容手段を移動させる移動時間と、対象物収容手段を停止させる停止時間との比としては、対象物を十分に熱処理できるものであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。対象物収容手段を移動させる移動時間と、対象物収容手段を停止させる停止時間との比としては、例えば、次の不等式、

$$\text{停止時間} / \text{移動時間} \geq 10、$$

を満たすことが好ましい。

熱処理工程における、停止時間と移動時間との比が、上記の不等式を満たすことにより、停止時間に対して移動時間を短くすることができるため、熱処理における連続炉内の温度の低下を抑制することができ、より効率的に熱処理を行うことができる。

[0042] また、対象物収容手段を停止させて火炎の放射を行う 1 回あたりの火炎放射時間としては、5 分以上 3 時間以下が好ましい。火炎放射時間を 5 分以上 3 時間以下とすることにより、対象物（例えば、リチウムイオン二次電池）の熱処理が不十分となることを防止できると共に、回収する有価物の脆化を抑制しつつ、熱処理に必要となる燃料の量を抑制することができる。

[0043] ここで、本発明では、対象物をリチウムイオン二次電池とする場合、熱処理工程において、リチウムイオン二次電池の燃焼状態を観測して、リチウムイオン二次電池の燃焼が完了したか否かを判定し、当該リチウムイオン二次電池の燃焼が完了したと判定したときに熱処理を終了することが好ましい。こうすることにより、リチウムイオン二次電池を過不足なく熱処理することができ、対象物収容手段の劣化をより抑制することができると共に、熱処理をより効率的に短時間で行うことができる。

リチウムイオン二次電池の燃焼状態を観測する手法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、目視、カメラにより取得した画像の解析、サーモグラフィや熱電対や放射温度計により取得した温度情報の解析、ガス（CO、CO₂、O₂など）濃度の変動の解析などが挙げられる。また、これらの手法を組み合わせてもよい。

より具体的には、例えば、炉内に設けられたカメラの画像から対象物収容手段からの発火がなくなった状態を確認することや、炉の入口を炉内ガスが系外へ漏洩しない程度に開き、炉外から目視で対象物収容手段からの発火がなくなった状態を確認することにより、リチウムイオン二次電池の燃焼が完了したか否かを判定することができる。

また、リチウムイオン二次電池の燃焼が完了したと判定したときに熱処理を終了する際には、例えば、連続炉の炉内の火炎を全て止めてもよいし、連続炉の炉内の温度を保持するのに必要な火炎を、対象物収容手段に当たらないように放射してもよい。

[0044] <<熱処理の条件>>

対象物を熱処理（加熱）する条件（熱処理条件）としては、対象物の各構成部品を、後述する有価物回収工程において、有価物を回収可能な状態とすることができる条件であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

ここで、熱処理条件としては、例えば、熱処理温度、熱処理時間、雰囲気などが挙げられる。

[0045] 熱処理温度とは、熱処理時の対象物（例えば、リチウムイオン二次電池）の温度のことを意味する。熱処理温度は、熱処理温度中の対象物に、カップル、サーミスタなどの温度計を差し込むことにより、測定することができる。

熱処理温度は、対象物に応じて、適宜選択することができる。

[0046] ここで、熱処理温度は、対象物がリチウムイオン二次電池である場合、リチウムイオン二次電池の筐体（外装容器）の融点以上であることが好ましい。こうすることにより、リチウムイオン二次電池の筐体が金属で形成される場合、熱処理工程において、当該筐体を溶融させることができ、例えば、リチウムイオン二次電池の下に当該筐体の溶融金属を回収する受け皿を配置することで、筐体由来の金属とリチウムイオン二次電池の電極等を、容易に分離して回収することができる。

[0047] より具体的には、例えば、リチウムイオン二次電池の筐体がアルミニウムを含むときは、熱処理温度をアルミニウムの融点である660℃以上とすることが好ましい。こうすることにより、熱処理工程において、リチウムイオン二次電池の筐体に含まれるアルミニウムを溶融させて回収することができる。すなわち、本発明の有価物の回収方法では、アルミニウムを含む筐体を有するリチウムイオン二次電池を対象物とする場合に、熱処理工程においてリチウムイオン二次電池を660℃以上で熱処理することにより、当該筐体に含まれるアルミニウムと、リチウムイオン二次電池における他の部分（例えば、電極など）とを、容易に選別（分離）して、筐体由来のアルミニウムを簡便に回収することができる。

リチウムイオン二次電池の筐体のアルミニウムを回収する際には、例えば、熱処理工程において、連続炉における台車上にアルミ受け皿を配置することにより、アルミニウムを回収できる。さらに、このアルミニウムは粘性が低いいため、台車の移動時に、対象物収容手段の内部に留まっていたアルミニウムが対象物収容手段内で揺動されて受け皿に滴下し、アルミニウムの回収率をより向上できる。

[0048] また、本発明の有価物の回収方法では、対象物がリチウムイオン二次電池である場合、熱処理温度としては、750℃以上が好ましく、750℃以上1,080℃以下がより好ましく、750℃以上900℃以下が特に好ましい。

熱処理温度を750℃以上とすることにより、リチウムイオン二次電池の正極活物質中の $\text{Li}(\text{Ni}/\text{Co}/\text{Mn})\text{O}_2$ や電解質中の LiPF_6 におけるリチウムを、フッ化リチウム(LiF)や炭酸リチウム(Li_2CO_3)や酸化リチウム(Li_2O)などの、水溶液に可溶な形態の物質にすることができ、リチウムを浸出時にフッ素以外の不純物と分離することができる。また、熱処理温度を750℃以上とすることで、正極活物質に含まれるコバルト酸化物及びニッケル酸化物がメタル(金属)に還元され、これらのメタルを後述の磁選工程において磁着し易い粒径まで成長させることができる。また、メタルの粒径の成長は、より高温で熱処理するほど生じやすい。

加えて、熱処理温度を、750℃(アルミニウムの融点である660℃より高い温度)以上1,085℃(銅の融点)未満とすることにより、例えば、アルミニウムを含む筐体を有するリチウムイオン二次電池を対象物とする場合に、筐体由来のアルミニウムを分離して回収できるとともに、負極集電体に含まれる銅の酸化乃至脆化をより抑制することができ、銅の回収率と品位をより向上させることができる。

[0049] 熱処理時間(対象物に熱処理を行う時間)としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、1分間以上10時間以下が好ましく、1分間以上5時間以下がより好ましく、1分間以上3時間以下が特に好ましい。熱処理時間は、例えば、対象物が上記の熱処理温度に到達するまでの時間であってもよく、保持時間は短くてもよい。熱処理時間が、1分間以上5時間以下であることにより、熱処理にかかるコストを抑制できるとともに、熱処理の効率を向上させることができる点で有利である。

[0050] 熱処理に用いる雰囲気としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、大気雰囲気、不活性雰囲気、還元性雰囲気、低酸

素雰囲気などが挙げられる。

大気雰囲気とは、空気を用いた雰囲気を意味する。

不活性雰囲気とは、窒素又はアルゴンからなる雰囲気を例示できる。

還元性雰囲気とは、例えば、窒素又はアルゴン等の不活性雰囲気中にCO、 H_2 、 H_2S 、 SO_2 などを含む雰囲気を意味する。

低酸素雰囲気とは、酸素分圧が11%以下である雰囲気を意味する。

これらの中でも、酸素による対象物収容手段や銅など有価物の酸化を低減することができ、かつ特別な雰囲気調整を必要とせずバーナーの酸素供給量制御で実現できる雰囲気であることから、低酸素雰囲気が好ましい。

[0051] <有価物回収工程>

有価物回収工程は、熱処理工程により得た対象物の熱処理物から、有価物を回収する工程である。

有価物回収工程としては、熱処理物から有価物を回収することができれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、上述したように、破碎工程と、分級工程と、磁力選別工程とを含むことが好ましい。

[0052] <<破碎工程>>

破碎工程は、熱処理物を破碎して破碎物を得る工程である。

破碎工程としては、熱処理物（焙焼物）を破碎して、破碎物を得る工程であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。また、破碎物とは、熱処理物を破碎したものを意味する。

破碎工程としては、例えば、熱処理物を衝撃により破碎して破碎物を得る工程であることが好ましい。例えば、対象物としてリチウムイオン二次電池を選択する場合に、リチウムイオン二次電池の筐体を熱処理工程において溶解させないときは、熱処理物に衝撃を与える前に、切断機により熱処理物を切断する予備破碎をしておくことがより好ましい。

[0053] 衝撃により破碎を行う方法としては、例えば、回転する打撃板により熱処理物を投げつけ、衝突板に叩きつけて衝撃を与える方法や、回転する打撃子（ピーター）により熱処理物を叩く方法が挙げられ、例えば、ハンマークラ

ッシャーなどにより行うことができる。また、衝撃により破碎を行う方法としては、例えば、セラミックなどのボールにより熱処理物を叩く方法でもよく、この方法は、ボールミルなどにより行うことができる。また、衝撃による破碎は、例えば、圧縮による破碎を行う刃幅、刃渡りの短い二軸破碎機等を用いて行うこともできる。

さらに、衝撃により破碎を行う方法としては、例えば、回転させた2本のチェーンにより、熱処理物を叩いて衝撃を与える方法も挙げられ、例えば、チェーンミルなどにより行うことができる。

[0054] ここで、衝撃によりリチウムイオン二次電池の熱処理物を破碎することで、正極集電体（例えば、アルミニウム（A l））の破碎が促進されるが、形態が著しく変化していない負極集電体（例えば、銅（C u））は、箔状などの形態で存在する。そのため、破碎工程において、負極集電体は切断されるにとどまるため、後述する分級工程において、正極集電体由来の有価物（例えば、アルミニウム）と負極集電体由来の有価物（例えば、銅（C u））とを、効率的に分離できる状態の破碎物を得ることができる。

[0055] 破碎工程における破碎時間としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、対象物がリチウムイオン二次電池である場合、リチウムイオン二次電池1 k gあたりの破碎時間は、1 秒間以上3 0 分間以下が好ましく、2 秒間以上1 0 分間以下がより好ましく、3 秒間以上5 分間以下が特に好ましい。

[0056] また、破碎工程における破碎条件としては、例えば、チェーンミルやハンマーミル等の衝撃式・打撃式破碎機で破碎する場合、チェーンやハンマーの先端速度を1 0 m / s e c 以上3 0 0 m / s e c 以下とし、破碎機中の対象物の滞留時間を1 秒以上1 0 分以下とすることが好ましい。こうすることにより、本発明の有価物の回収方法では、正極材である銅やアルミニウム、筐体に由来するF eなどの部材を過剰に粉碎させずに破碎することができる。

[0057] <<分級工程>>

分級工程は、破碎物を0. 6 m m以上2. 4 m m以下の分級点で分級して

、粗粒産物と細粒産物とを得る工程である。

分級工程としては、破碎物を0.6mm以上2.4mm以下の分級点で分級して、粗粒産物と細粒産物とを得ることが可能な工程であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。分級工程を行うことにより、対象物がリチウムイオン二次電池である場合は、例えば、銅（Cu）、鉄（Fe）、アルミニウム（Al）等を粗粒産物中に分離でき、リチウム（Li）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、マンガン（Mn）、炭素（C）等を細粒産物中に分離できる。

[0058] 分級工程は、例えば、振動篩、多段式振動篩、サイクロン、JIS Z 8801の標準篩などを用いて行うことができる。

分級の粒度（分級点、篩の目開き）としては、0.6mm以上2.4mm以下が好ましく、0.85mm以上1.7mm以下がより好ましく、1.2mm程度が特に好ましい。

分級の粒度を、2.4mm以下とすることにより、細粒産物中への銅（Cu）、鉄（Fe）、アルミニウム（Al）等の混入を抑制でき、分級の粒度を0.6mm以上とすることにより、粗粒産物中への炭素（C）、リチウム（Li）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、マンガン（Mn）等の混入を抑制できる。

[0059] また、篩上物（粗粒産物）と篩下物（細粒産物）との篩分け（分級）を複数回繰り返してもよい。この再度の篩分けにより、各産物の不純物品位をさらに低減することができる。

[0060] なお、破碎工程及び分級工程は、同時進行で行うこともできる。例えば、熱処理工程で得られた熱処理物を破碎しながら、破碎物を粗粒産物と細粒産物とに分級する破碎・分級工程（破碎・分級）として、破碎工程及び分級工程を行ってもよい。

[0061] <<磁力選別工程>>

磁力選別工程は、粗粒産物を、0.03テスラ以上の磁束密度の磁石を用いて選別する工程である。言い換えると、磁力選別工程においては、破碎物

に対し、磁力による選別を行うことにより、対象物（対象物を熱処理し粉碎した粉碎物）から有価物を回収する。なお、以下では、磁力による選別を「磁力選別」又は「磁選」と称することがある。

[0062] 磁力選別工程は、公知の磁力選別機（磁選機）などを用いて行うことができる。

本発明で用いることができる磁力選別機としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、棒磁石、格子型マグネット、ロータリーマグネット、マグネットストレーナー、高磁力プーリ（マグネットプーリ）磁選機、ドラム型磁選機、吊下げ型磁選機などが挙げられる。これらの中でも、本発明においては、ドラム型磁選機、吊下げ型磁選機を用いることが好ましい。

[0063] 磁力選別工程においては、例えば、対象物の種類（対象物に含まれる有価物の種類）に応じて、対象物に含まれる磁着物と非磁着物とを選別可能な磁力により選別を行う。

ここで、磁着物とは、磁力（磁界）を発生させる磁力源（例えば、磁石、電磁石など）が発生させた磁力により、当該磁力源との間で引力を生じて、当該磁力源側に吸着可能なものを意味する。磁着物としては、例えば、強磁性体の金属などが挙げられる。強磁性体の金属としては、例えば、鉄、ニッケル、コバルトなどが挙げられる。

非磁着物とは、上記の磁力源が発生させた磁力では、当該磁力源側に吸着されないものを意味する。非磁着物としては、特に制限はなく、目的に応じて選択できる。また、金属の非磁着物としては、例えば、常磁性体又は反磁性体の金属が挙げられる。常磁性体又は反磁性体の金属としては、例えば、アルミニウム、マンガン、金、銀、銅などが挙げられる。

例えば、対象物としてリチウムイオン二次電池を選択する場合、磁力選別工程においては、破碎物に含まれる、鉄などの磁着物と、有価物である銅などを含む非磁着物とを分離することができる。

[0064] なお、上記のリチウムイオン二次電池を対象物とした例では、非磁着物に

選別する有価物が含まれる場合について説明したが、本発明はこれに限られるものではなく、対象物の種類に応じて、例えば、磁着物に選別する有価物が含まれる形態であってもよい。

[0065] また、磁力選別工程における磁力は、0.03 T（テスラ）以上であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、鉄を選別する場合は、0.01 T（テスラ）以上0.3 T以下とすることが好ましい。また、ステンレスを選別する場合は、上記の範囲よりも高磁力を用いてもよい。なお、異なる磁力を組み合わせで多段階で使用することも可能である。

このようにすることにより、本発明の有価物の回収方法では、鉄やステンレスなどの磁着物を選択的に分離することができる。

[0066] <その他の工程>

その他の工程としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

[0067] <実施形態の一例>

ここで、本発明のリチウムイオン二次電池の回収方法における実施形態の一例について説明する。また、本実施形態は、対象物としてリチウムイオン二次電池を選択した例を示す。

[0068] 本実施形態では、まず、対象物としてのリチウムイオン二次電池を、コンテナに入れ、当該コンテナを台車に載せて移動させながら、連続炉により熱処理して、リチウムイオン二次電池の熱処理物を得る。また、熱処理を行う際には、図1に示したように、隣接するコンテナどうしの間に位置する場所にバーナーを配置して、円筒型コンテナにバーナーから放射された火炎が当たらないようにして熱処理を行い、台車及びコンテナを移動させている間は、台車及びコンテナを停止させている間よりも、バーナーからの火炎の放射を弱くする。

さらに、熱処理を行う際には、リチウムイオン二次電池の燃焼状態を観測して、リチウムイオン二次電池の燃焼が完了したか否かを判定し、当該リチ

ウムイオン二次電池の燃焼が完了したと判定したときに熱処理を終了する。

また、熱処理を行う際には、リチウムイオン二次電池に対して、750℃以上1,085℃未満で熱処理を行い、リチウムイオン二次電池に含まれるアルミニウムを溶融させて溶融物として回収する。

[0069] 次に、リチウムイオン二次電池の熱処理物を破砕して破砕物を得た後、破砕物を分級して粗粒産物（篩上物）と細粒産物（篩下物）に分級する。ここで、粗粒産物（篩上物）には、銅（Cu）が選別されて濃縮される。

[0070] 続いて、粗粒産物（篩上物）に対し磁力による選別（磁選）を行い、粗粒産物（篩上物）を、磁着物と非磁着物とに選別する。ここで、磁着物には、鉄（Fe）が選別されて濃縮され、非磁着物には、有価物である銅（Cu）が選別されて濃縮される。

このようにして、本実施形態においては、コンテナの劣化を抑制しつつ、リチウムイオン二次電池を効率的に熱処理して、高い回収率で高品位に有価物としての銅を回収できる。

実施例

[0071] 以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら限定されるものではない。

[0072] （実施例1）

<熱処理>

対象物として、正極材（正極活物質）が $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ （ $x+y+z=1$ ）であり、負極材が炭素（黒鉛）であり、外装ケースがアルミニウム製である角型のリチウムイオン二次電池セル（約100kg）を用いた。連続炉としては、全長24.6mのプッシャー式連続炉（美濃窯業株式会社製）を用いた。

連続炉に入れる台車として、2.2m×2.2mの床面積（荷台部分の面積）のものを10台連続で並べて用い、台車上にアルミニウム回収受け皿を配し、当該アルミニウム回収受け皿の上に、アルミニウムの滴下用の開口部を下部に設けた直径0.6m、高さ0.9mのステンレス鋼製の円筒型コン

テナ（対象物収容手段の一例）を台車中央に載せた。そして、円筒型コンテナから台車先端と後端までに、それぞれ0.8 mの空間を設けた。

また、台車を移動させる際の線路（レール）の間隔は1.2 mである。

[0073] 続いて、円筒型コンテナに上記のリチウムイオン二次電池セルを詰めた。

連続炉における炉内温度（熱処理温度）は、約850℃に設定した。

連続炉の炉内における台車の台数が常に8台となるように設置し、台車の移動は60分に一回行い、一回当たり32秒かけて移動させた。つまり、台車の移動が8回繰り返された時点（約8時間熱処理した時点）で、当該台車は連続炉の炉内から排出されて放熱された。

また、連続炉の炉内においては、台車及び円筒型コンテナを停止させて熱処理を行う際には、図1に示したように、隣接する円筒型コンテナどうしの間に位置する場所（台車の進行方向の左右両側）にバーナーを配置して、円筒型コンテナにバーナーから放射された火炎が当たらないようにして、熱処理を行った。

なお、熱処理の際には、バーナーから火炎を、連続炉における台車及び円筒型コンテナの進行方向の左右両方から放射し、台車を移動させる際の線路（レール）に火炎が当たらないようにした。

[0074] <破碎及び分級>

次いで、破碎装置として、ハンマークラッシャー（マキノ式スイングハンマークラッシャーHC-20-3、7、榎野産業株式会社製）を用い、50 Hz（ハンマー周速38 m/s）、出口部分のパンチングメタルの孔径10 mmの条件で、熱処理を行ったリチウムイオン二次電池（リチウムイオン二次電池の熱処理物）を破碎し、リチウムイオン二次電池の破碎物を得た。

続いて、篩目の目開き（分級点）が1.2 mmの篩（直径200 mm、東京スクリーン株式会社製）を用いて、リチウムイオン二次電池の破碎物を篩分け（分級）した。そして、篩分け後の1.2 mmの篩上（粗粒産物）と篩下（細粒産物）とをそれぞれ採取した。

[0075] <磁力選別>

次に、得られた粗粒産物を、磁束密度が1500 G (0.15 T) の乾式ドラム型磁選機 (CC 15 “ $\phi \times 20$ ” W、日本エリーズマグネチックス株式会社製) を用いて、フィード速度0.5 kg/分の条件で、磁力選別を行い、磁着物と非磁着物とを分離して回収した。

[0076] (実施例2)

実施例1において、連続炉の炉内に設けたカメラにより、炉の入口から3台目の台車位置での熱処理の際に、円筒型コンテナ内のリチウムイオン二次電池の発火が終了したか否かを判定し、当該リチウムイオン二次電池の発火が終了したと判定したときに、炉内の温度を保持するのに必要な炉の入口から4台目の台車の位置の両脇のバーナーを除く、出口側(5台目~8台目の位置)のバーナーの燃焼を停止した以外は、実施例1と同様にして、磁着物と非磁着物を分離して回収した。つまり、実施例2においては、熱処理時間を、実施例1の約8時間から約3時間に短縮した。

また、実施例2においては、炉内を映すカメラの画像からリチウムイオン二次電池からの発火がなくなった状態を確認することにより、リチウムイオン二次電池の燃焼が完了したか否かを判定した。

[0077] (比較例1)

実施例1において、連続炉の炉内でバーナーから放射された火炎が、円筒型コンテナに直接当たる位置に台車及びコンテナを配置して、熱処理を3時間行った以外は、実施例1と同様にして、磁着物と非磁着物を分離して回収した。

[0078] <評価>

<<円筒型コンテナの熱処理後の状態>>

熱処理後の円筒型コンテナ(対象物収容手段の一例)について、円筒型コンテナにおいて、 ϕ (直径)5 mm以上の開口(破損)が生じたものを「×」、10 mm以上の変形が確認されたものを「△」、開口(破損)がなくかつ変形が10 mm以内であったものを「○」として評価した。

[0079] <<回収率・品位>>

得られた細粒産物、磁着物及び非磁着物の質量を、電磁式はかり（商品名：G X－8 K、A & D 株式会社製）を用いて測定した。その後、磁着物及び非磁着物をそれぞれ浸出させた浸出液の残渣を王水（富士フィルム和光純薬株式会社製）に加熱溶解させ、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析装置（i C a P 6 3 0 0、サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社製）により分析を行い、細粒産物、磁着物及び非磁着物中の銅の含有割合（品位）を求めた。また、これら全ての産物に含まれる銅の重量を 1 0 0 としたときの、非磁着物に回収された銅の重量比（％）を銅の回収率として評価した。

[0080] 実施例 1、実施例 2、及び比較例 1 における、熱処理後の円筒型コンテナ状態（コンテナ状態）、並びに粗粒産物の非磁着物に含まれる銅（C u）の回収率及び銅（C u）の品位を表 1 に示す。

[0081] [表1]

	コンテナ状態	銅の回収率 (%)	銅の品位 (%)
実施例 1	△	85	87
実施例 2	○	89	89
比較例 1	×	14	63

[0082] 表 1 に示すように、実施例 1 及び 2 では、円筒型コンテナの劣化が抑制されて破損が生じず、更には、粗粒産物の非磁着物の銅の回収率は 8 0 % 以上であり、その品位も 8 0 % 以上であった。このように、実施例 1 及び 2 では、円筒型コンテナの劣化を抑制できると共に、リチウムイオン二次電池を効率的に熱処理して、高い回収率で高品位に有価物の一例である銅を回収できた。

一方、比較例 1 では、円筒型コンテナが劣化して破損が生じ、リチウムイオン二次電池における銅（C u）集電体が酸化・脆化したため、粗粒産物への回収率が低下し、結果として非磁着物における銅の回収率は 2 0 % 未満となった。

[0083] 以上、説明したように、本発明の有価物の回収方法は、有価物を含む対象物が収容された対象物収容手段を移動させながら対象物を熱処理する連続炉を用いて、熱処理のための火炎が対象物収容手段に当たらないようにして、対象物を熱処理する熱処理工程と、熱処理工程により得た対象物の熱処理物から、有価物を回収する有価物回収工程と、を含む。

これにより、本発明の有価物の回収方法では、有価物を含む対象物を収容する対象物収容手段の劣化を抑制できると共に、対象物を効率的に熱処理して、高い回収率で高品位に有価物を回収できる。

符号の説明

[0084]	1 1	昇温待機室
	1 2	昇温部
	1 3	保持部
	1 4	冷却待機室
	1 5	稼動扉
	1 6	台車
	1 7	対象物収容手段
	1 8	火炎
	1 9	二次燃焼炉
	2 0	煙道

請求の範囲

- [請求項1] 有価物を含む対象物が収容された対象物収容手段を移動させながら前記対象物を熱処理する連続炉を用いて、熱処理のための火炎が前記対象物収容手段に当たらないようにして、前記対象物を熱処理する熱処理工程と、
- 前記熱処理工程により得た前記対象物の熱処理物から、前記有価物を回収する有価物回収工程と、
- を含むことを特徴とする有価物の回収方法。
- [請求項2] 前記熱処理工程において、移動させている前記対象物収容手段を停止させ、前記対象物収容手段に前記火炎が当たらないように前記火炎を放射する、請求項1に記載の有価物の回収方法。
- [請求項3] 前記熱処理工程において、複数の前記対象物収容手段を熱処理する際に、隣接する前記対象物収容手段どうしの間から、前記対象物収容手段に当たらないように前記火炎を放射する、請求項1から2のいずれかに記載の有価物の回収方法。
- [請求項4] 前記熱処理工程において、前記対象物収容手段を移動させている間は、前記対象物収容手段を停止させている間よりも、前記火炎の放射を弱くする、請求項1から3のいずれかに記載の有価物の回収方法。
- [請求項5] 前記熱処理工程において、前記対象物収容手段を移動させる移動時間と、前記対象物収容手段を停止させる停止時間との比が、次の不等式、
- $$\text{前記停止時間} \quad / \quad \text{前記移動時間} \quad \geq \quad 10、$$
- を満たす、請求項2から4のいずれかに記載の有価物の回収方法。
- [請求項6] 前記対象物収容手段が、鉄又はステンレス鋼により形成される、請求項1から5のいずれかに記載の有価物の回収方法。
- [請求項7] 前記熱処理工程において、前記対象物を750℃以上1,085℃未満で熱処理する、請求項1から6のいずれかに記載の有価物の回収方法。

- [請求項8] 前記対象物がリチウムイオン二次電池である、請求項1から7のいずれかに記載の有価物の回収方法。
- [請求項9] 前記リチウムイオン二次電池がアルミニウムを含む筐体を有し、
前記熱処理工程において、前記リチウムイオン二次電池における前記筐体のアルミニウムを熔融させて熔融物を分離する、請求項8に記載の有価物の回収方法。
- [請求項10] 前記有価物が銅を含む、請求項8から9のいずれかに記載の有価物の回収方法。
- [請求項11] 前記熱処理工程において、
前記リチウムイオン二次電池の燃焼状態を観測して、前記リチウムイオン二次電池の燃焼が完了したか否かを判定し、
前記リチウムイオン二次電池の燃焼が完了したと判定したときに熱処理を終了する、請求項8から10のいずれかに記載の有価物の回収方法。
- [請求項12] 前記有価物回収工程が、
前記熱処理物を破碎して破碎物を得る破碎工程と、
前記破碎物を0.6mm以上2.4mm以下の分級点で分級して、粗粒産物と細粒産物とを得る分級工程と、
前記粗粒産物を、0.03テスラ以上の磁束密度の磁石を用いて選別する磁力選別工程と、
を含む、請求項1から11のいずれかに記載の有価物の回収方法。