

明 細 書

発明の名称：有価物の選別方法

技術分野

[0001] 本発明は、有価物の選別方法に関する。

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、携帯機器などに使用されている。

[0003] 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及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、アルミニ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。リチウムイオン二次電池からアルミニウムや銅などの有価物を回収する際には、リチウムイオン二次電池に使用されている種々の金属や不純物を分離し選別して回収することが、回収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から有価物を回収する技術としては、リチウムイオン二次電池に対して、加熱、破碎、篩分けを行うことにより得た破碎物に、気流を用いた形状選別を行うことにより、重産物（アルミニウム）と軽産物（銅）を分けて回収する技術が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

また、リチウムイオン二次電池から有価物を回収する技術としては、網の上に載置した廃リチウムイオン二次電池を加熱することにより、廃リチウムイオン二次電池におけるアルミニウム材を溶融させて回収した後に、非溶融部分を破碎して回収する技術が提案されている（例えば、特許文献2参照）。

[0005] しかしながら、上述したような従来の技術においては、例えば、リチウムイオン二次電池から選別して回収した有価物の品位や回収率が十分でないとい

いう問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特許第6378502号公報

特許文献2：特許第6268130号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[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、複数種類の有価物を含む対象物から、高品位かつ高回収率でそれぞれの有価物を回収できるように有価物を選別できる有価物の選別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を熱処理してアルミニウムを溶融させて溶融物を分離する熱処理工程と、

前記溶融物を分離した後に残った熱処理物を破碎して破碎物を得る破碎工程と、

前記破碎物に対し、磁力により前記有価物を選別する磁力選別工程と、

前記有価物に対し、風力により一の有価物と他の有価物とを選別する風力選別工程と、

を含むことを特徴とする有価物の選別方法である。

＜2＞ 前記対象物がリチウムイオン二次電池である、前記＜1＞に記載の有価物の選別方法である。

＜3＞ 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する、前記＜2＞に記載の有価物の選別方法である。

＜4＞ 前記風力選別工程に供する前記有価物が、前記磁力選別工程で得

られた非磁着物である、前記＜1＞から＜3＞のいずれかに記載の有価物の選別方法である。

＜5＞ 前記一の有価物がアルミニウムであり、前記他の有価物が銅である、前記＜1＞から＜4＞のいずれかに記載の有価物の選別方法である。

＜6＞ 前記熱処理工程において、前記対象物を660℃以上1,085℃未満で熱処理する、前記＜1＞から＜5＞のいずれかに記載の有価物の選別方法である。

＜7＞ 前記破碎工程に後に、前記破碎物を篩分けすることにより、前記破碎物を篩上物と篩下物とに分級する分級工程を更に含み、前記分級工程の後に、前記篩上物に対し前記磁力選別工程を行う、前記＜1＞から＜6＞のいずれかに記載の有価物の選別方法である。

＜8＞ 前記分級工程において、目開きが0.6mm以上2.4mm以下の篩により篩分けを行う、前記＜7＞に記載の有価物の選別方法である。

＜9＞ 前記風力選別工程において、
前記有価物を落下させ、
前記有価物を落下させる際に、前記有価物の落下方向と交差する方向に風を吹き付けることにより選別を行う、前記＜1＞から＜8＞のいずれかに記載の有価物の選別方法である。

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、複数種類の有価物を含む対象物から、高品位かつ高回収率でそれぞれの有価物を回収できるように有価物を選別できる有価物の選別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、密閉型風力選別機を用いて風力選別工程を行う際の様子の一例を示す概略側面図である。

[図2]図2は、本発明の有価物の選別方法の一実施形態における処理の流れの一例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0011] (有価物の選別方法)

本発明の有価物の選別方法は、熱処理工程と、破碎工程と、磁力選別工程と、風力選別工程とを含み、分級工程を含むことが好ましく、さらに必要に応じてその他の工程を含む。

[0012] また、本発明の有価物の選別方法は、従来技術では、リチウムイオン二次電池 (L i t h i u m i o n b a t t e r y ; L I B) などの対象物から、アルミニウムや銅などの有価物をそれぞれ選別して回収する際における、各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、例えば、近年普及が進んでいる車載用やESS (E n e r g y S t o r a g e S y s t e m) /UPS (U n i n t e r r u p t i b l e P o w e r S u p p l y) 用等の大型のLIBパックを処理する際には、特許文献1で開示されている実施例の技術においては、気流と振動を用いた形状選別を行う際に、リチウムイオン二次電池パックの破碎物に含まれる、リチウムイオン二次電池パックの外装部材(筐体)由来の、粒径が大きく粒子形状により気流と振動を用いた形状選別時に重量物として回収されやすい磁着物(例えば、鉄)や塊状のアルミニウムなどにより、形状選別を行うための気流が乱される場合や、軽産物として回収すべき有価物である銅箔の気流による移送が妨げられる場合があるという問題を本発明者らは知見した。

このことについて、本発明者らが検討を重ねた結果、気流を用いた選別を行う際に、比重が大きく粒径が大きい磁着物が、気流の乱れや銅箔の気流による移送の障害を生じさせると、気流を用いた選別により選別すべきアルミニウムと銅とを十分に選別(分離)することができない場合があることがわかった。

また、リチウムイオン二次電池パックの外装部材にアルミニウムのような破碎に対し延性を持つ金属が使用されている場合、破碎機の負荷が著しく大きくなるという問題を本発明者らは知見した。

このことについて、本発明者らが検討を重ねた結果、破碎を行う前に、前記延性を持つ金属の溶融物を除く必要があることを本発明者らは知見した。

なお、特許文献1に記載の1.0mm～10.0mmの重産物から回収したアルミニウムの濃縮物（ミックスメタル）は銅を多量に含み、二次原料として販売できる性状にない。

[0014] ここで、特許文献1で開示されている技術においては、気流と振動を用いた形状選別により得た重産物に対して、磁力選別（磁選装置による鉄系金属の分離）を行ってもよいとされている。しかしながら、気流と振動を用いた形状選別により得た重産物に磁力選別を行う（形状選別の後に磁力選別を行う）場合には、上述したような比重が大きく粒径が大きい磁着物により、気流の乱れや気流による銅箔の移送の阻害が生じるという問題は解決できず、非磁着物であるアルミニウムと銅とを十分に選別（分離）することはできない。

加えて、特許文献1で開示されている技術は、リチウムイオン二次電池の正極に用いられるアルミニウムの箔（アルミ箔）や負極に用いられる銅の箔（銅箔）から、アルミニウムや銅をそれぞれ回収しようとする技術である。このため、特許文献1で開示されている技術では、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から、アルミニウムや銅などの有価物をそれぞれ選別して回収することは難しいと考えられる。

このように、特許文献1で開示されている技術では、リチウムイオン二次電池などの対象物から、アルミニウムや銅などの有価物をそれぞれ選別して回収する際における、各有価物の品位や回収率が十分でなかった。

[0015] さらに、特許文献2で開示されている技術について、本発明者らは、廃リチウムイオン二次電池を破碎して得た破碎物に含まれる銅以外の有価物（例えば、アルミニウムなど）を選別することができないという問題を知見した。

ここで、特許文献2で開示されている技術では、例えば、網の上に載置し

た廃リチウムイオン二次電池を加熱することにより、廃リチウムイオン二次電池におけるアルミニウム材を溶融させて回収した後に、非溶融部分を破碎して回収している。しかしながら、特許文献2の実施例を参照すると、アルミニウム材を溶融させて回収した後の非溶融部分には、処理前の廃リチウムイオン二次電池に含まれるアルミニウムのうち、約14%が回収されずに残っており、非溶融部分にはアルミニウムや銅などの複数種類の有価物が混在していることがわかる。

[0016] 特許文献2で開示されている技術では、この非溶融部分に含まれる複数種類の有価物について、篩分けや磁選により選別を行うことが記載されているが、特許文献2の実施例を参照すると、銅以外の有価物については十分に選別できていないことがわかる。特に、非磁着物であるアルミニウムと銅について、特許文献2で開示されている技術では、それぞれを有効に選別することは難しいと考えられる。

このように、特許文献2で開示されている技術では、リチウムイオン二次電池などの対象物から、アルミニウムや銅などの有価物をそれぞれ選別して回収する際における、各有価物の品位や回収率が十分でなかった。

[0017] このように、従来技術においては、リチウムイオン二次電池などの対象物から、アルミニウムや銅などの有価物をそれぞれ選別して回収する際における、各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があることを、本発明者らは知見した。

そこで、本発明者らは、複数種類の有価物を含む対象物から、高品位かつ高回収率でそれぞれの有価物を回収できるように有価物を選別できる有価物の選別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を熱処理してパックやセルの筐体由来（リチウムイオン二次電池の場合）のアルミニウムを溶融させて溶融物を得る熱処理工程と、溶融物を得た後に残った熱処理物を破碎して破碎物を得る破碎工程と、破碎物に対し、磁力により有価物を選別する磁力選別工程と、有価物に対し、風力により一の有価物と他の有価物とを選別する風力選別工程とを含

む有価物の選別方法により、複数種類の有価物を含む対象物から、高品位かつ高回収率でそれぞれの有価物を回収できるように有価物を選別できることを見出した。

[0018] 本発明の有価物の選別方法においては、有価物を含む対象物を熱処理した熱処理物を破碎して得た破碎物に対して、対象物から有価物を選別するために、磁力による選別を行う（磁力選別工程）。言い換えると、本発明の有価物の選別方法においては、破碎物に磁力による選別を行うことにより、対象物を加熱し破碎した破碎物中に含まれる有価物を選別する。

ここで、磁力選別工程においては、例えば、破碎物に対し磁力による選別を行うことで、磁着物（強磁性体；例えば、鉄、ニッケル、コバルトなど）と、非磁着物（常磁性体又は半磁性体；例えば、アルミニウム、マンガ、金、銀、銅など）とに、破碎物を選別（分離）することができる。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、鉄などの比重が大きく粒径が大きい磁着物と、有価物であるアルミニウムや銅などを含む非磁着物とを選別することができる。

[0019] 続いて、本発明の有価物の選別方法では、磁力選別工程において選別した有価物に含まれる、一の有価物と他の有価物とを選別するために、有価物に対し、風力による選別を行う（風力選別工程）。言い換えると、本発明の有価物の選別方法においては、磁力選別工程の後に、風力選別工程を行い、磁力選別工程で選別した有価物に含まれる、一の有価物と他の有価物とを選別する。

このように、本発明の有価物の選別方法においては、磁力選別工程により破碎物から有価物を選別した後に、当該有価物に対し風力による選別を行い、一の有価物と他の有価物を選別する。このため、本発明の有価物の選別方法では、磁力選別工程により破碎物から磁着物又は非磁着物のいずれかを取り除いて選別した有価物に対して風力による選別を行うため、風力による選別を行う際に、有価物以外の物体によって引き起こされる気流の乱れや有価

物の移送の阻害を抑制することができる。

[0020] より具体的には、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、破砕物は、鉄などの比重が大きく粒径が大きい磁着物と、有価物であるアルミニウムや銅などを含む非磁着物とに選別される。この場合、風力選別工程では、例えば、有価物であるアルミニウムや銅などを含む非磁着物に対し、風力による選別を行う。

こうすることにより、鉄などの比重が大きく粒径が大きい磁着物を破砕物から取り除いて、有価物であるアルミニウムや銅などを含む非磁着物に対し選択的に風力による選別を行うことができるため、風力による選別時における、鉄などの比重が大きく粒径が大きい磁着物によって引き起こされる、気流の乱れや有価物（例えば、銅箔）の気流による移送の阻害を抑制することができる。このため、本発明の有価物の選別方法は、例えば、リチウムイオン二次電池を対象物とする場合には、有価物の一例であるアルミニウムと銅とを選別する際の精度を向上させることができ、アルミニウムと銅のそれぞれを高品位かつ高回収率で回収できるように選別することができる。

[0021] また、上記のリチウムイオン二次電池の例では、非磁着物に対し風力選別工程を行うこととしたが、本発明の有価物の選別方法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、磁着物に含まれる有価物を選別する場合には、磁着物に対し風力による選別を行うようにしてもよい。この場合においても、風力による選別を行う際に、有価物を含む対象物を加熱し破砕した破砕物から、選別すべき有価物を含まない非磁着物を取り除いて、有価物を含む磁着物に対し選択的に風力による選別を行うことができる。このため、風力による選別の際に非磁着物によって引き起こされ得る、気流の乱れや有価物（例えば、銅箔）の気流による移送の阻害を抑制することができる、有価物を選別する際の精度を向上させることができる。

[0022] このように、本発明の有価物の選別方法は、破砕物に対し磁力による選別を行い、対象物から有価物を選別し、当該有価物に対し風力による選別を行うことにより、当該有価物に含まれる、一の有価物と他の有価物とを選別す

ることにより、有価物どうしを選別する際の精度を向上させることができ、それぞれ有価物を高品位かつ高回収率で回収できるように選別することができる。すなわち、本発明の有価物の選別方法においては、熱処理工程と、破碎工程と、磁力選別工程と、風力選別工程とを行うことにより、複数種類の有価物を含む対象物から、高品位かつ高回収率でそれぞれの有価物を回収できるように有価物を選別することができる。

[0023] <熱処理工程>

熱処理工程は、有価物を含む対象物を熱処理してアルミニウムを溶融させて溶融物を分離する工程である。言い換えると、熱処理工程は、有価物を含む対象物を熱処理してアルミニウムの溶融物を分離し、溶融物を分離した後に残った熱処理物を得る工程である。

熱処理工程における熱処理を行う手法としては、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、公知の焙焼炉により対象物を加熱することにより熱処理を行うことができる。

焙焼炉としては、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、ロータリーキルン、流動床炉、トンネル炉、マッフル等のバッチ式炉、キュボラ、ストーカー炉などが挙げられる。

[0024] 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、酸化雰囲気、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（空気雰囲気）とは、酸素が21体積%、窒素が78体積%の大気（空気）を用いた雰囲気を意味する。

酸化雰囲気とは、窒素又はアルゴン等の不活性雰囲気中に酸素を1質量%以上21質量%以下含む雰囲気を意味し、酸素を1質量%以上5質量%以下含む雰囲気が好ましい。

不活性雰囲気とは、窒素又はアルゴンからなる雰囲気を意味する。

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、H₂、H₂S、SO₂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５％以下である雰囲気を意味する。

[0025] <<対象物・有価物・熱処理物>>

対象物としては、有価物を含むものであり、少なくとも熱処理後に破砕が可能にな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。

ここで、有価物は、廃棄せず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。

また、熱処理物は、対象物を熱処理して得られたものを意味する。

[0026] 対象物としては、例えば、リチウムイオン二次電池、使用済みのリチウムイオン二次電池、リチウムイオン二次電池を製造する際に発生する正極材や負極材のスクラップなどが挙げられる。本発明の有価物の選別方法は、対象物がリチウムイオン二次電池である場合に、特に好適に用いることができる。言い換えると、本発明の有価物の選別方法においては、対象物がリチウムイオン二次電池であることが好ましい。

また、対象物がリチウムイオン二次電池である場合には、有価物としては、アルミニウム、銅などが好適に挙げられる。

[0027] リチウムイオン二次電池

本発明において、対象物として選択可能な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。

[0028] 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。

[0029] 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、及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。

[0030] ――正極――

正極としては、正極集電体を有してい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。

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。

[0031] ――正極集電体――

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。

[0032] また、リチウムイオン二次電池は、正極集電体上に正極材を有することが好ましい。

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、希少価値物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。

希少有価物としては、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、マンガン、コバルト、およびニッケルの少なくともいずれかであることが好ましい。

正極活物質としては、例えば、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4)、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、コバルトニッケル酸リチウム ($\text{LiCo}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$)、NCM系正極材 ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$))、NCA系正極材 (ニッケル、コバルト、アルミ系) などが挙げられる。

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、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、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。

[0033] ー ー 負極 ー ー

負極としては、負極集電体を有してい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。

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、例えば、平板状、シート状などが挙げられる。

[0034] 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。

[0035] また、リチウムイオン二次電池は、負極集電体上に負極材を有することが好ましい。

負極材としては、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、グラファイト、ハードカーボン等の炭素材料、チタネイトなどが挙げられる。

[0036] 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、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と他の有価物とを、高精度かつ高効率に選別することができる。言い換えると、本発明の有価物の選別方法は、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から、有価物を選別する際に好適に用いることができる。

[0037] <<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、後述する破碎工程において分離して破碎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、熱処理時間などが挙げられる。

[0038] 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。

[0039] 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。

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、本発明の有価物の選別方法では、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。

[0040] また、本発明の有価物の選別方法では、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筐体由来のアルミニウムを分離して回収することにより、リチウムイオン二次電池の大半のアルミニウムが回収されるため、後述する風力選別工程において重産物側に回収されるアルミニウムの量を低減することができ、有価物（この場合は、アルミニウムと銅）を選別する際の精度をより向上させることができる。特に、風力選別において重産物側に回収されるアルミニウムの量が多いと、気流の乱れや銅箔の気流による移送の障害を生じさせ、選別すべきアルミニウムと銅とを十分に選別（分離）することができない。

[0041] また、本発明の有価物の選別方法では、熱処理工程において、正極集電体の融点以上負極集電体の融点以下の熱処理温度で熱処理を行うことが好ましい。

こうすることにより、例えば、正極集電体がアルミニウム（融点：660

℃)であり、負極集電体が銅(融点: 1,085℃)である場合には、アルミニウム箔で形成される正極集電体が熔融して脆性化し、後述する破碎工程において細粒化しやすくなる。一方、銅箔で形成される負極集電体は、銅の融点未満の温度で熱処理されるため、熔融することがない。このため、熱処理工程により得た熱処理物を破碎工程において破碎して得た破碎物における銅は、破碎後も箔に近い形状として存在するため、後述する風力選別工程において、より効果的かつ高度に軽産物として選別できるようになる。

[0042] つまり、本発明の有価物の選別方法においては、例えば、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、500℃以上1,200℃以下であることが好ましく、660℃以上1,085℃未満であることがより好ましく、660℃以上850℃以下であることが特に好ましい。

上述したように、熱処理温度を、660℃(アルミニウムの融点)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を熔融させずに箔に近い形状のままにすることができる。このため、風力選別工程における有価物(この場合は、アルミニウムと銅)の選別の際の精度をより向上させることができる。

また、本発明の有価物の選別方法においては、熱処理温度を、660℃以上850℃以下とすることにより、アルミニウム以外の金属の脆化を防ぎつつ、アルミニウムを熔融して分離することができる。

[0043] 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分以上5時間以下が好ましく、1分以上2時間以下がより好ましく、1分以上1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。

[0044] <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。言い換えると、破碎工程は、溶融物を分離した後に残った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融させないときは、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しておくことがより好ましい。

[0045] 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（ビーター）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。

[0046] 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1kgあたりの破碎時間は、1秒間以上30分間以下が好ましく、2秒間以上10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。

[0047] また、破碎工程における破碎条件としては、例えば、チェー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 10 m/sec 以上 300 m/sec 以下とし、破碎機中の対象物の滞留時間を 1 秒以上 10 分以下とすることが好ましい。こうすることにより、本発明の有価物の選別方法では、正極材である銅やアルミニウム、筐体に由来する Fe 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。

[0048] <分級工程>

本発明の有価物の選別方法は、破碎工程の後に、破碎物を篩分けすることにより、破碎物を篩上物と篩下物とに分級する分級工程を含むことが好ましい。

分級工程としては、破碎物を篩分けすることにより、破碎物を篩上物と篩下物とに分級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。さらに、それぞれに篩分けられた分離物に対して、磁力選別をする工程を含むものがより好ましい。以下では、篩の篩上に分離されるものを篩上物（粗粒産物）と、篩下に分離されるものを篩下物（微粒産物）と称することがある。

[0049] 篩分けは、例えば、振動篩、多段式振動篩、サイクロン、JIS Z8801 の標準篩などを用いて行うことができる。

篩の目開き（篩目）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、 0.2 mm 以上 4.8 mm 以下が好ましく、 0.3 mm 以上 2.4 mm 以下がより好ましく、 1.2 mm 程度が特に好ましい。

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、目開きが 0.6 mm 以上 2.4 mm 以下の篩により篩分けを行い、篩上物（粗粒産物）に対し磁力による選別を行うことにより、風力選別工程における銅の選別精度をより向上させることができ、銅の回収率をより向上させることができる。

[0050] なお、篩上物（粗粒産物）と篩下物（微粒産物）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。

[0051] <磁力選別工程>

磁力選別工程は、対象物から有価物を選別するために、破砕物に対し、磁力による選別を行う（磁力により有価物を選別する）工程である。言い換えると、磁力選別工程においては、破砕物に対し、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砕した粉砕物）から有価物を選別する。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。

ここで、磁力選別工程において選別した有価物は、少なくとも2種類の有価物を含むものであればよく、3種類以上の有価物を含んでいてもよいし、有価物以外の成分を含んでいてもよい。つまり、磁力選別工程において有価物を選別する際には、破砕物から少なくとも有価物を含むものを選別し、破砕物を、風力による選別を行うものと、風力による選別を行わないものを選別することができればよい。

[0052] 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。

[0053] 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、常磁性体又は半磁性体の金属が挙げられる。常磁性体又は半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、鉄などの比重が大きく粒径が大きい磁着物と、有価物であるアルミニウムや銅などを含む非磁着物とを選別することができる。

[0054] 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。

[0055] また、本発明の有価物の選別方法が上述した分級工程を含む場合、磁力選別工程においては、分級工程で分級した篩上物と篩下物のうち、当該篩上物に対し磁力による選別を行うことにより、当該篩上物から有価物を選別することが好ましい。言い換えると、本発明の有価物の選別方法では、破碎工程に後に、破碎物を篩分けすることにより、破碎物を篩上物と篩下物とに分級する分級工程を更に含み、分級工程の後に、篩上物に対し磁力選別工程を行うことが好ましい。

こうすることにより、本発明の有価物の選別方法では、所定の大きさ以上の径を有する破碎物に対して、選択的に磁力による選別を行うことができるため、当該所定の大きさ以上の径を有する有価物に対し風力による選別を行うことができ、風力選別の精度をより向上させることができる。

[0056] また、磁力選別工程における磁力は、選別対象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、本発明の有価物の選別方法では、鉄やステンレスなどの磁着物を選択的に回収することができる。

[0057] <風力選別工程>

風力選別工程は、磁力選別工程において選別した有価物に対し、風力により一の有価物と他の有価物とを選別する工程である。風力選別工程は、例えば、磁力選別工程において選別した、複数種の有価物が含まれる非磁着物に対して行われ、当該有価物に含まれる一の有価物と他の有価物とを風力により選別する。なお、以下では、風力による選別を「風力選別」と称することがある。

[0058] ここで、風力選別工程において選別した一の有価物は、少なくとも一の有価物を含むものであればよく、一の有価物以外の成分を含んでいてもよい。同様に、風力選別工程において選別した他の有価物は、少なくとも他の有価物を含むものであればよく、他の有価物以外の成分を含んでいてもよい。つまり、風力選別工程において、磁力選別工程で選別した有価物に含まれる、一の有価物と他の有価物とを選別する際には、当該有価物を、少なくとも、一の有価物を含むものと、他の有価物を含むものに選別することができればよい。

また、風力選別工程において選別した一の有価物としては、例えば、一の有価物の品位が80質量%以上であることが好ましく、99質量%以上あることがより好ましい。例えば、一の有価物の品位が99質量%以上であると、選別した一の有価物をより高額で販売可能となる。また、風力選別工程において選別した他の有価物としては、例えば、他の有価物の品位が95質量%以上であることが好ましい。

[0059] 風力選別工程を行う手法としては、一の有価物と他の有価物を風力により選別可能な手法であれば、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。

[0060] 風力選別工程においては、例えば、磁力選別工程において選別した有価物を落下させて、当該有価物を落下させる際に、当該有価物の落下方向と交差する方向に風を吹き付けることにより、一の有価物と他の有価物を選別することが好ましい。言い換えると、本発明の有価物の選別方法では、風力選別工程において、有価物を落下させ、有価物を落下させる際に、有価物の落下方向と交差する方向に風を吹き付けることにより選別を行うことが好ましい。

こうすることにより、一の有価物と他の有価物とにおける、比重や形状の違いを利用して、一の有価物と他の有価物とをより高い精度で選別することができる。

[0061] 有価物の落下方向と交差する方向に風を吹き付けて選別する場合、より具体的には、例えば、有価物を落下させる際に、当該有価物の落下方向と略逆方向に向けて風を吹き上げて接触させて、当該有価物に含まれる一の有価物をそのまま落下させて選別（回収）し、当該有価物に含まれる他の有価物を風により移送させて選別（回収）することが好ましい。

ここで、有価物の落下方向（落下する向き）と風を吹き付ける方向（風が進行する向き）との間の角度（交差角）としては、有価物の落下方向と風を吹き付ける方向が交差してい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、上記の交差角を大きくとることにより、一の有価物と他の有価物とにおける、風を吹き付けた後のそれぞれの進行方向の角度を大きくとることができ、両者を効率よく選別することができるため好ましい。具体的には、上記の交差角としては、 0° より大きく 180° 以下が好ましく、 70° 以上 180° 以下がより好ましく、 90° 以上 180° 以下がさらに好ましく、 135° 以上 180° 以下が特に好ましい。

また、有価物の落下方向と交差する方向に風を吹き付けて選別する場合、当該風の風速などの条件は、有価物の種類などに応じて、一の有価物と他の有価物を選別できるように適宜設定することができる。

[0062] 有価物の落下方向と交差する方向に風を吹き付けることにより、一の有価物と他の有価物を選別する際には、例えば、公知の風力選別機を用いることができる。

風力選別機としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、密閉（クローズ）型風力選別機などが挙げられる。また、ディフューザーを適宜設置して、吹き付ける風の形状等を制御してもよい。

[0063] 図1は、密閉型風力選別機を用いて風力選別工程を行う際の様子の一例を示す概略側面図である。

図1に示す密閉型風力選別機100は、有価物としての重産物200と軽産物300とを、それぞれ重産物収容室130と軽産物収容室140に選別して回収する。なお、図1における矢印は、密閉型風力選別機100の中における、シロッコファン120が回転することにより生じる風の向きを示すものである。

[0064] 有価物としての重産物200と軽産物300とを選別して回収する際には、投入フィーダ110により、重産物200と軽産物300とを、図1の下方方向に落下させる。このとき、重産物200及び軽産物300を落下させる地点aにおいては、重産物200及び軽産物300の落下方向と略逆方向から風が接触する。つまり、図1に示す例は、上記の交差角が、略180°となる場合の一例となる。

このため、重産物200及び軽産物300を落下させる地点aにおける風速等の条件を適宜設定することにより、重産物200と軽産物300との比重や形状の違いを利用して、重産物200をそのまま落下させて、重産物収容室130に選別して回収し、軽産物300を風により移送して、軽産物収容室140に選別して回収することができる。つまり、密閉型風力選別機100においては、風の影響を受けにくい重産物200は、そのまま落下して重産物収容室130にて回収され、風の影響を受けやすい軽産物300は、風により移送されて軽産物収容室140にて回収されるため、有価物を重産物（一の有価物）200と軽産物（他の有価物）300とに選別することができる。

できる。

[0065] なお、本発明の有価物の選別方法において、風力選別工程は、風力選別機を用いて行うことに限られるものではなく、例えば、エアテーブルを用いて行ってもよい。

ここで、エアテーブルとは、気流（風力）及びテーブルの振動を用い、選別対象における比重や形状の違いにより、気流に対する抵抗とテーブルに対する摩擦力が選別対象の種類ごとに異なることを利用して選別を行う装置を意味する。

[0066] ここで、リチウムイオン二次電池から得られる有価物においては、例えば、風力選別を行う対象としては、磁力選別工程において選別した非磁着物が挙げられ、一の有価物としては、アルミニウムが好ましく、他の有価物としては、銅が好ましい。言い換えると、本発明の有価物の選別方法では、一の有価物がアルミニウムであり、他の有価物が銅であることが好ましい。

この場合、リチウムイオン二次電池に対してアルミニウムの融点以上銅の融点未満（ 660°C 以上 $1,085^{\circ}\text{C}$ 未満）で熱処理を行うときには、リチウムイオン二次電池に含まれるアルミニウムは溶融して塊（かたまり）状の形状となり、負極集電体に含まれる銅は溶融せずに箔に近い形状となっておりと考えられる。

このとき、アルミニウムと銅とにおいては、アルミニウムの方が比重は小さい。しかしながら、上記の例においては、アルミニウムは塊状の形状であり、風（気流）の影響を受けにくいのに対して、銅は箔に近い形状であり、風（気流）の影響を受けやすい。このため、この例においては、塊状のアルミニウムが風の影響をあまり受けずに重産物として選別（回収）され、箔状の銅が風により移送されて軽産物として選別（回収）される。

このように、風力選別工程においては、有価物に含まれる、一の有価物と他の有価物における比重の差異のみならず、形状の差異も利用して選別を行う。

[0067] <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。

[0068] <実施形態の一例>

ここで、図面を参照して、本発明のリチウムイオン二次電池の選別方法における実施形態の一例について説明する。図2は、本発明の有価物の選別方法の一実施形態における処理の流れの一例を示す図である。図2には、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。

[0069] 図2に示すように、本実施形態では、まず、リチウムイオン二次電池を熱処理して、リチウムイオン二次電池の熱処理物を得る。また、このとき、リチウムイオン二次電池に対してアルミニウムの融点以上銅の融点未満（660℃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選別し回収する（溶融アルミニウムを得る）。

次に、リチウムイオン二次電池の熱処理物を破碎して破碎物を得た後、破碎物を分級して粗粒物（篩上物）と微粒物（篩下物）に分級する。ここで、粗粒物（篩上物）には、銅（Cu）が選別されて濃縮される。

[0070] 続いて、粗粒物（篩上物）に対し磁力による選別（磁選）を行い、粗粒物を、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）とアルミニウム（Al）が選別されて濃縮される。

次いで、磁選により得た有価物を含む非磁着物に対し、風力による選別（風力選別）を行い、非磁着物を、重産物（重量物）と軽産物（軽重物）とに選別する。ここで、重産物には、一の有価物の一例であるアルミニウム（Al）が選別されて濃縮され、他の有価物の一例である銅（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、リチウムイオン二次電池に含まれるアルミニウムと銅とを、高い精度で効率よく選別することができる。

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＞

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のバッテリーパック（約 75 kg）を、熱処理装置としてエコシステム秋田株式会社のバッチ式バーナー炉を用いて、熱処理温度が 800℃（1 時間かけて昇温した後、2 時間保持）で、熱処理を行うことにより熱処理物を得た。熱処理を行う際には、リチウムイオン二次電池を容器の上に載置して熱処理装置に入れ、アルミニウムを溶融させて分離し、容器の下部に回収した（アルミニウムの溶融回収を行った）。

[0073] ＜破碎＞

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）、出口部分のスクリーンはロストル型開口穴 30 mm×200 mm の条件で、加熱処理を行ったリチウムイオン二次電池を破碎し、リチウムイオン二次電池の破碎物を得た。

[0074] ＜分級＞

続いて、篩目の目開きが 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して分級した。分級後に、篩の篩上物（粗粒産物）と篩下物（細粒産物）をそれぞれ採取した。

[0075] ＜磁力選別＞

次に、篩上物（粗粒産物）に対し、磁力選別機として乾式常磁力ドラム型磁選機 CC15φ×20W（日本エリーズマグネチックス株式会社製）を用いて、磁力による選別（磁力選別）を行い、当該篩上物を、磁着物と非磁着物とに選別した。ここで、磁力選別を行う際には、篩上物に含まれる鉄を磁着物として選別可能となるように、磁力選別機の条件（磁束密度等）を設定

して磁力選別を行った。

[0076] <風力選別>

続いて、磁力選別により選別した非磁着物に対し、風力選別機としてクローズ型風力選別機（株式会社松岡エンジニアリング製、A P S - 2 5 0 - R B）を用いて、風力による選別（風力選別）を行い、当該非磁着物を、重産物と軽産物とに選別して回収した。ここで、風力選別を行う際には、非磁着物に含まれる有価物について、アルミニウムを重産物（一の有価物）、銅を軽産物（他の有価物）として選別可能となるように、風力選別機の条件を設定して風力選別を行った。

[0077] （実施例 2）

リチウムイオン二次電池のバッテリーパックに代えて、アルミニウムの筐体を有するバッテリーセルを備えたリチウムイオン二次電池のバッテリーモジュール（約 1 3 k g）を処理対象とした以外は、実施例 1 と同様の操作を実施して、アルミニウムを重産物（一の有価物）、銅を軽産物（他の有価物）として選別して回収した。

[0078] （実施例 3）

リチウムイオン二次電池のバッテリーパックに代えて、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バッテリーセル 5 個（約 4 k g）を処理対象とした以外は、実施例 1 と同様の操作を実施して、アルミニウムを重産物（一の有価物）、銅を軽産物（他の有価物）として選別して回収した。

[0079] （実施例 4）

風力選別機に代えて、乾式ポケットエアーテーブル V F N C 3 S（ジェイテック株式会社製）を用いる選別を行った以外は、実施例 1 と同様の操作を実施して、アルミニウムを重産物（一の有価物）、銅を軽産物（他の有価物）として選別して回収した。

[0080] （比較例 1）

アルミニウムの溶融回収を行わず、かつ、磁力による選別を行わない以外は、実施例 1 と同様の操作を実施して、アルミニウムを重産物（一の有価物）

）、銅を軽産物（他の有価物）として選別して回収した。つまり、比較例 1 の熱処理においては、実施例 1 と同様の熱処理温度及び熱処理時間とし、リチウムイオン二次電池を容器の上に載置して熱処理装置に入れてアルミニウムを溶融させたものの、溶融させたアルミニウムを分離せず、容器の下部に回収しなかった。

[0081] （比較例 2）

アルミニウムの溶融回収を行わず、かつ、分級を行って得た篩の篩上物（粗粒産物）に対し、磁力選別を行わずに先に風力選別を行い、その後に風力選別により回収した重産物と軽産物のそれぞれに対し磁力選別を行った以外は、実施例 1 と同様の操作を実施して、磁着物と非磁着物に選別してアルミニウムと銅を回収した。

[0082] （比較例 3）

分級を行って得た篩の篩上物（粗粒産物）に対し、磁力選別を行わずに先に風力選別を行い、その後に風力選別により回収した重産物と軽産物のそれぞれに対し磁力選別を行った以外は、実施例 1 と同様の操作を実施して、磁着物と非磁着物に選別してアルミニウムと銅を回収した。

[0083] （比較例 4）

アルミニウムの溶融回収を行わず、かつ、分級を行って得た篩の篩上物（粗粒産物）に対し、目開き 10 mm 篩を通過させ、10 mm 以上の大きな粗粒産物を取り除き、10 mm 篩を通過した産物（1.2 mm～10 mm の間の大きさの産物）に対し、磁力選別を行わずに先に風力選別を行い、その後に風力選別により回収した重産物と軽産物のそれぞれに対し磁力選別を行った以外は、実施例 1 と同様の操作を実施して、磁着物と非磁着物に選別してアルミニウムと銅を回収した。

[0084] （比較例 5）

アルミニウムの溶融回収を行わない（溶融させたアルミニウムを分離しない）以外は、実施例 1 と同様の操作を実施して、アルミニウムを重産物（一の有価物）、銅を軽産物（他の有価物）として選別して回収した。

[0085] <評価>

実施例 1～4 及び比較例 1、5 で選別して回収した重産物と軽産物、並びに比較例 2～4 で選別して回収した磁着物と非磁着物について、アルミニウムと銅の品位及び回収率の評価を行った。

[0086] <<品位>>

まず、実施例 1～4 及び比較例 1、5 で選別して回収した重産物におけるアルミニウム (Al) と銅 (Cu) の品位 (質量比、質量%) を、それぞれを酸で溶解し、ICP-AES, iCAP 6300 (サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社製) で測定し、品位 (質量%) を求めた。結果を表 1 に示す。

また、重産物におけるアルミニウムと銅の品位を求める手法と同様の手法により、実施例 1～4 及び比較例 1、5 で選別して回収した軽産物におけるアルミニウムと銅の品位 (質量%) を求めた。結果を表 1 に示す。

[0087] 比較例 2～4 で選別して回収した磁着物と非磁着物とについて、アルミニウムと銅の品位の評価を行った。

まず、比較例 2～4 において、風力選別により選別した重産物に磁力選別を行うことにより得た磁着物におけるアルミニウムと銅の品位 (質量%) を、実施例 1～4 及び比較例 1、5 で選別して回収した重産物におけるアルミニウムと銅の品位を求めた手法と同様の手法により求めた。結果を表 1 に示す。

また、同様にして、比較例 2～4 において、風力選別により選別した重産物に磁力選別を行うことにより得た非磁着物におけるアルミニウムと銅の品位 (質量%) を求めた。結果を表 1 に示す。

[0088] 次に、比較例 2～4 において、風力選別により選別した軽産物に磁力選別を行うことにより得た磁着物におけるアルミニウムと銅の品位を、実施例 1～4 及び比較例 1、5 で選別して回収した重産物におけるアルミニウムと銅の品位 (質量%) を求めた手法と同様の手法により求めた。結果を表 1 に示す。

また、同様にして、比較例 2～4 において、風力選別により選別した軽産物に磁力選別を行うことにより得た非磁着物におけるアルミニウムと銅の品位（質量％）を求めた。結果を表 1 に示す。

[0089] [表1]

	電池の形態	Alの溶融回収	選別機	磁力選別		分析値 (質量%)	
						Al	Cu
実施例1	パック	行う	風力	風力選別の前に磁力選別	重産物	85.7	14
					軽産物	<0.1	≥98
実施例2	モジュール	行う	風力	風力選別の前に磁力選別	重産物	83	14.6
					軽産物	0.2	≥98
実施例3	セル	行う	風力	風力選別の前に磁力選別	重産物	85.1	10.8
					軽産物	0.4	≥98
実施例4	パック	行う	エアー テーブル	風力選別の前に磁力選別	重産物	80.8	18
					軽産物	2.4	≥96
比較例1	パック	行わない	風力	磁力選別を行わない	重産物	49.7	11.8
					軽産物	32.5	62.3
比較例2	パック	行わない	風力	風力選別の後に磁力選別	重産物(磁着物)	13.5	0.3
					重産物(非磁着物)	77	20.8
					軽産物(磁着物)	分析値なし	分析値なし
					軽産物(非磁着物)	32.9	63.2
比較例3	パック	行う	風力	風力選別の後に磁力選別	重産物(磁着物)	0.15	0.18
					重産物(非磁着物)	68	30
					軽産物(磁着物)	分析値なし	分析値なし
					軽産物(非磁着物)	0.2	96.3
比較例4	パック	行わない	風力	篩により10mm以上を除去し、 風力選別の後に磁力選別	重産物(磁着物)	分析値なし	分析値なし
					重産物(非磁着物)	77.6	19
					軽産物(磁着物)	分析値なし	分析値なし
					軽産物(非磁着物)	2.8	94
比較例5	パック	行わない	風力	風力選別の前に磁力選別	重産物	83.5	16.5
					軽産物	11.5	86

[0090] また、実施例 1～4 については、熱処理の際に溶融させて回収したアルミニウムの一部を採取し、酸で溶解し、ICP-AES, iCAP 6300（サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社製）で測定し、品位（質量％）を求めた。結果を表 2 に示す。

[0091] [表2]

	電池の形態	Alの溶融回収	選別機	磁力選別	測定対象	分析値 (質量%)
						Al
実施例1	パック	行う	風力	風力選別の前に磁力選別	溶融アルミニウム	≥99.5
実施例2	モジュール	行う	風力	風力選別の前に磁力選別	溶融アルミニウム	≥99.5
実施例3	セル	行う	風力	風力選別の前に磁力選別	溶融アルミニウム	≥99.5
実施例4	パック	行う	エアーテーブル	風力選別の前に磁力選別	溶融アルミニウム	≥99.5

[0092] <<回収率>>

アルミニウムの回収率は、処理前のリチウムイオン二次電池に含まれる筐体（パック筐体やセル筐体）由来のアルミニウム（Al）の全量（電極材の

アルミニウムを除く) に対する、各産物の量および品位から求めた。実施例 1～4 及び比較例 3 については、重産物に含まれるアルミニウムの量、及び熱処理の際に溶融させて回収したアルミニウムの量の合計に基づいて、処理前のリチウムイオン二次電池に含まれる筐体由来のアルミニウム全量に対する、アルミニウムの回収率を求めた。比較例 1、5 では、選別して回収した重産物に含まれるアルミニウムの量と比較例 1、5 で求めた品位を用いて回収率を求めた。

なお、処理前のリチウムイオン二次電池に含まれる筐体由来のアルミニウムの全量(電極材のアルミニウムを除く)は、リチウムイオン二次電池を解体し、Al を含む部品の重量を計測し、アルミニウム部品の一部を採取し、酸で溶解し、ICP-AES, iCAP 6300 (サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社製)で測定し、品位(質量%)を求め、重量と品位から求めた。

[0093] なお、熱処理の際に溶融させて回収したアルミニウムの量は、回収した溶融アルミニウムの重量を測定し、品位を分析することにより求めた。品位の分析は、溶融アルミニウムの一部を採取し、酸で溶解し、ICP-AES, iCAP 6300 (サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社製)で測定することにより求めた。

[0094] また、アルミニウムの回収率を算出する手法と同様の手法により、処理前のリチウムイオン二次電池に含まれる銅(Cu)の全量(電極材の銅を含む)に対する、軽産物に含まれる銅の量を求めることにより、銅の回収率を求めた。結果を表 3 に示す。

[0095] 続いて、比較例 2～4 で選別して回収した磁着物と非磁着物とについて、アルミニウムと銅の回収率の評価を行った。

ここで、比較例 2～4 については、上述したように、風力選別により選別した重産物に磁力選別を行うことにより得た非磁着物にアルミニウムが選別され、風力選別により選別した軽産物に磁力選別を行うことにより得た非磁着物に銅が選別されていると考えられる。

このため、比較例 2～4 において、実施例 1 の評価でアルミニウムの回収率を求めた手法と同様の手法により、処理前のリチウムイオン二次電池に含まれるアルミニウムの全量に対する、風力選別により選別した重産物に磁力選別を行うことにより得た非磁着物に含まれるアルミニウムの量を求めることにより、アルミニウムの回収率を求めた。結果を表 3 に示す。

また、同様にして、比較例 2 において、処理前のリチウムイオン二次電池に含まれる銅（Cu）の全量に対する、風力選別により選別した軽産物に磁力選別を行うことにより得た非磁着物に含まれる銅の量を求めることにより、銅の回収率を求めた。結果を表 3 に示す。

[0096] [表3]

	電池の形態	Alの溶融回収	選別機	磁力選別	回収率 (%)	
					Al	Cu
実施例 1	パック	行う	風力	風力選別の前に磁力選別	96.7	94.2
実施例 2	モジュール	行う	風力	風力選別の前に磁力選別	96.8	92.7
実施例 3	セル	行う	風力	風力選別の前に磁力選別	99.7	90.2
実施例 4	パック	行う	エアー テーブル	風力選別の前に磁力選別	95.7	88.4
比較例 1	パック	行わない	風力	磁力選別を行わない	81.9	54.5
比較例 2	パック	行わない	風力	風力選別の後に磁力選別	71.4	54.5
比較例 3	パック	行う	風力	風力選別の後に磁力選別	88.4	89.7
比較例 4	パック	行わない	風力	篩により10mm以上を除去し、 風力選別の後に磁力選別	23.1	77
比較例 5	パック	行わない	風力	風力選別の前に磁力選別	89.1	52

[0097] このように、本発明の実施例となる実施例 1～4 では、比較例 1 から 5 と比べて、リチウムイオン二次電池から選別して回収した有価物（アルミニウムと銅の合計）の品位と回収率とが、ともに高いことがわかった。特に、実施例 1～4 においては、溶融して回収したアルミニウムと風力選別により回収したアルミニウムの品位がともに 80 質量%以上と高い品位で回収できた。

また、比較例 3 においては、アルミニウムの溶融による回収を実施し、その後破碎し、篩分し、風力選別により、磁着物と非磁着物に分け、後から磁

力選別を実施した。この場合、風力選別に供給される産物は、比較例 2 と比較して、溶融した分、アルミニウムの存在量が少なくなるが、風力選別し、その後の磁力選別により得られた非磁着物のアルミニウム品位は低かった。これは、アルミニウムを溶融して取り除いても、鉄が除去されていないことから、風力選別により軽産物側に回収したい銅が鉄と一緒に重産物側に落下してしまったことによるものである。

また、比較例 4 においては、破碎後の産物を目開き 1.2 mm の篩と目開き 10 mm 篩を用いて 1.2 mm 以上 10 mm 以下の産物を作製し、風力選別に供したが、10 mm 以上の粗大な産物を篩により取り除いても、風力選別の成績は向上しなかったことから、1.2 mm から 10 mm の大きさの鉄やアルミニウムもその比率が多い場合には銅が軽産物側に風力で回収されることを妨げていることがわかった。

また、実施例 1～3 よりも実施例 4 の成績が回収率、品位ともに数%低い。これは気流（風力）及びテーブルの振動を用い、選別対象における比重や形状の違いにより、気流に対する抵抗とテーブルに対する摩擦力が選別対象の種類ごとに異なることを利用して選別を行うエアテーブルのような選別装置よりも、選別対象物それぞれの固有の終末速度（浮遊速度）の違いを効果的に利用できる風力選別機（落下方向と交差する方向に風を吹き付けることで、分離する機構）を用いる方が適しているといえる。

また、比較例 5 では、アルミニウムの溶融回収をせずに、磁力選別し、その後に非磁着物に対して風力選別を実施した。この場合、アルミニウムの品位は 80% と高かったものの、軽産物への銅の回収率は 52% と非常に低かった。これは、事前の磁力選別により鉄を取り除いても、アルミニウムを溶融して除去することができていないため、風力選別により軽産物側に回収したい銅がアルミニウムと一緒に重産物側に落下してしまったことによるものである。このことは、粗大なアルミニウムが風力選別の気流による銅の搬送を妨げているといえる。

[0098] また、実施例 1～4 では、処理前の筐体由来のアルミニウム全量に対して

、溶融して回収できるアルミニウムが大部分を占めており、溶融したアルミニウムは純度が非常に高く、重産物のアルミニウムよりも高く販売できる。
表4に処理前のアルミニウム全量に対する、溶融由来のアルミニウム及び重産物由来のアルミニウムの存在比率（回収率）を示す。

[0099] [表4]

	電池の形態	Alの溶融回収	選別機	磁力選別	アルミニウムの回収率(%)	
					溶融Alミ由来	重産物由来
実施例1	パック	行う	風力	風力選別の前に磁力選別	92.4	4.3
実施例2	モジュール	行う	風力	風力選別の前に磁力選別	87.5	9.3
実施例3	セル	行う	風力	風力選別の前に磁力選別	90.2	9.5
実施例4	パック	行う	エアーターブル	風力選別の前に磁力選別	92.4	3.3

[0100] 以上、説明したように、本発明の有価物の選別方法は、有価物を含む対象物を熱処理してアルミニウムを溶融させて溶融物を分離する熱処理工程と、溶融物を分離した後に残った熱処理物を破碎して破碎物を得る破碎工程と、破碎物に対し、磁力により有価物を選別する磁力選別工程と、有価物に対し、風力により一の有価物と他の有価物とを選別する風力選別工程と、を含む。

これにより、本発明の有価物の選別方法では、複数種類の有価物を含む対象物から、高品位かつ高回収率でそれぞれの有価物を回収できるように有価物を選別できる。

符号の説明

- [0101] 1 0 0 密閉型風力選別機
 1 1 0 投入フィーダ
 1 2 0 シロッコファン
 1 3 0 重産物収容室
 1 4 0 軽産物収容室
 2 0 0 重産物
 3 0 0 軽産物