

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2025-14875
(P2025-14875A)

(43)公開日 令和7年1月30日(2025.1.30)

| (51)国際特許分類 | | F I | | テーマコード(参考) | |
|------------|-----------------|---------|-------|------------|----------------------|
| C 2 2 B | 26/12 (2006.01) | C 2 2 B | 26/12 | | 4 K 0 0 1 |
| C 2 2 B | 7/00 (2006.01) | C 2 2 B | 7/00 | C | 5 H 0 3 1 |
| C 2 2 B | 3/04 (2006.01) | C 2 2 B | 3/04 | | |
| C 2 2 B | 3/06 (2006.01) | C 2 2 B | 3/06 | | |
| C 2 2 B | 3/20 (2006.01) | C 2 2 B | 3/20 | | |
| | | 審査請求 | 未請求 | 請求項の数 | 16 O L (全32頁) 最終頁に続く |

| | | | |
|----------|-----------------------------|-----------|---|
| (21)出願番号 | 特願2023-117802(P2023-117802) | (71)出願人 | 324007312 J X 金属サーキュラーソリューションズ株式会社 東京都港区虎ノ門二丁目10番4号 |
| (22)出願日 | 令和5年7月19日(2023.7.19) | (74)代理人 | 110000523 アクシス国際弁理士法人 |
| | | (72)発明者 | 樋口 直樹 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 |
| | | F ターム(参考) | 4K001 AA07 AA19 AA34 BA22 CA01 CA02 CA11 DB03 DB07 DB16 DB23 DB28 DB31 JA09 5H031 EE01 EE03 HH03 RR02 |

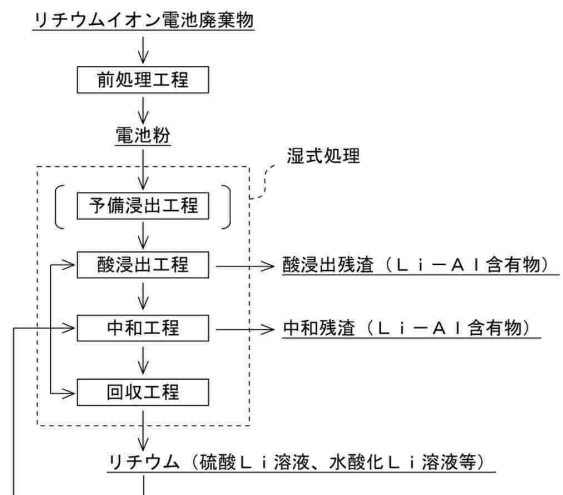
(54)【発明の名称】 金属回収方法

(57)【要約】

【課題】リチウムのロスを抑えて、Li-Al含有物中のリチウムを有効に活用することができる金属回収方法を提案する。

【解決手段】リチウムイオン電池廃棄物の電池粉に対して湿式処理を行い、該電池粉から金属を回収する方法であって、前記湿式処理で発生したリチウム及びアルミニウムを含有する固体のLi-Al含有物を、液体と接触させ、70以上の温度下で、前記Li-Al含有物中のリチウムを前記液体中に浸出させ、固液分離を行ってpHが3~10であるリチウム含有溶液を得るリチウム浸出工程を含み、前記リチウム浸出工程で得られるリチウム含有溶液を、前記湿式処理で使用する。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

リチウムイオン電池廃棄物の電池粉に対して湿式処理を行い、該電池粉から金属を回収する方法であって、

前記湿式処理で発生したリチウム及びアルミニウムを含有する固体のLi-Al含有物を、液体と接触させ、70以上の温度下で、前記Li-Al含有物中のリチウムを前記液体中に浸出させ、固液分離を行ってpHが3~10であるリチウム含有溶液を得るリチウム浸出工程を含み、

前記リチウム浸出工程で得られるリチウム含有溶液を、前記湿式処理で使用する、金属回収方法。

10

【請求項 2】

前記湿式処理が、前記電池粉中の金属を酸性浸出液で浸出させる酸浸出工程を含む、請求項1に記載の金属回収方法。

【請求項 3】

前記リチウム含有溶液を前記酸浸出工程で使用する、請求項2に記載の金属回収方法。

【請求項 4】

前記湿式処理が、前記酸浸出工程で得られる金属含有溶液を中和する中和工程を含み、前記リチウム含有溶液を前記中和工程で使用する、請求項2又は3に記載の金属回収方法。

【請求項 5】

前記湿式処理が、前記酸浸出工程の前に、前記電池粉中のリチウムを浸出させる予備浸出工程を含み、

前記リチウム含有溶液を前記予備浸出工程で使用する、請求項2又は3に記載の金属回収方法。

20

【請求項 6】

前記リチウム浸出工程で前記Li-Al含有物として、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酸浸出工程で発生する酸浸出残渣、及び/又は、前記酸浸出工程で得られる金属含有溶液を中和する中和工程で発生する中和残渣を使用する、請求項1~3のいずれか一項に記載の金属回収方法。

【請求項 7】

前記Li-Al含有物がLiCa(AlF₆)を含む、請求項6に記載の金属回収方法。

30

【請求項 8】

前記Li-Al含有物がLi-Al複合水酸化物を含む、請求項6に記載の金属回収方法。

【請求項 9】

前記Li-Al含有物がカルシウムを含有する、請求項1に記載の金属回収方法。

【請求項 10】

前記Li-Al含有物にカルシウムを添加した後、前記リチウム浸出工程を行う、請求項1に記載の金属回収方法。

40

【請求項 11】

前記リチウム浸出工程で、前記液体にカルシウムを添加する、請求項1に記載の金属回収方法。

【請求項 12】

前記リチウム浸出工程で、カルシウムのモル数がアルミニウムのモル数の0.5倍~3.0倍になるように調整する、請求項9~11のいずれか一項に記載の金属回収方法。

【請求項 13】

前記リチウム浸出工程で、前記液体として水を用いる、請求項1~3のいずれか一項に記載の金属回収方法。

【請求項 14】

50

前記リチウム浸出工程で、前記Li-A1含有物中のリチウムを前記液体中に浸出させる際の温度を、80以上とする、請求項1～3のいずれか一項に記載の金属回収方法。

【請求項15】

前記リチウム浸出工程で、前記リチウム含有溶液のリチウム濃度を、150mg/L以下とする、請求項1～3のいずれか一項に記載の金属回収方法。

【請求項16】

前記リチウム浸出工程で、リチウムの浸出時間を20分以上とする、請求項1～3のいずれか一項に記載の金属回収方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

この明細書は、金属回収方法について記載したものである。

【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、そこに含まれるコバルトやニッケル等の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、リチウムイオン電池廃棄物の焙焼その他の所定の乾式の前処理を経て得られる電池粉に対し、湿式処理を施す。

20

【0004】

湿式処理では、具体的には、電池粉中のコバルト、ニッケル、マンガン、リチウム、アルミニウム、鉄等の金属を酸で浸出させ、当該金属が溶解した金属含有溶液を得る。次いで、たとえば特許文献1に記載されているように、中和ないし溶媒抽出により、金属含有溶液に溶解している各元素のうち、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、金属含有溶液中のコバルトやニッケルを溶媒抽出によって分離するとともに濃縮する。ニッケルを抽出によって分離させた後は、リチウムが溶解して残留したリチウム含有溶液が得られる。このようにして得られたリチウム含有溶液に対しては、溶媒抽出を繰り返すこと等によってリチウムを濃縮した後、炭酸塩の添加や炭酸ガスの吹込み等により炭酸化を行うことで、リチウム含有溶液に含まれるリチウムを炭酸リチウムとして回収することが行われる。

30

【0005】

このような金属回収方法に関し、特許文献2、3には、「pH調整剤としての水酸化ナトリウムの使用を抑制し、効率よくリチウムイオン電池廃棄物から金属を回収する」ため、「リチウムイオン電池廃棄物から金属を回収する方法であって、リチウムイオン電池廃棄物中のリチウムを含む金属を酸で浸出させ、前記金属が溶解した金属含有溶液から該金属を取り出す湿式処理を含み、前記湿式処理で取り出したリチウムを、当該湿式処理において使用するpH調整剤に使用」することが記載されている。また、特許文献2、3には、「酸浸出工程、マンガン抽出工程、コバルト抽出工程、ニッケル抽出工程及び水酸化工程を含む一連の工程を複数回にわたって繰り返し行い、当該一連の工程にて前記リチウムの少なくとも一部を液中で循環させる」ことが記載されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特許第6801090号公報

【特許文献2】特許第7100211号公報

【特許文献3】特許第7100217号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【 0 0 0 7 】

ところで、上述した湿式処理では、たとえば、電池粉中の金属を酸で浸出させた後に得られる酸浸出残渣や、その後に金属含有溶液を中和したときに得られる中和残渣等として、リチウム及びアルミニウムを含有する固体のLi-Al含有物が発生することがある。

【 0 0 0 8 】

リチウムイオン電池廃棄物中の金属を回収するに当たり、リチウムのロスを抑制するため、上記のLi-Al含有物中のリチウムを、アルミニウムから分離させて取り出すことが望まれる。

【 0 0 0 9 】

この明細書では、リチウムのロスを抑制して、Li-Al含有物中のリチウムを有効に活用することができる金属回収方法を提案する。 10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

この明細書で開示する金属回収方法は、リチウムイオン電池廃棄物の電池粉に対して湿式処理を行い、該電池粉から金属を回収する方法であって、前記湿式処理で発生したリチウム及びアルミニウムを含有する固体のLi-Al含有物を、液体と接触させ、70以上の温度下で、前記Li-Al含有物中のリチウムを前記液体中に浸出させ、固液分離を行ってpHが3～10であるリチウム含有溶液を得るリチウム浸出工程を含み、前記リチウム浸出工程で得られるリチウム含有溶液を、前記湿式処理で使用するというものである。 20

【発明の効果】

【 0 0 1 1 】

上記の金属回収方法によれば、リチウムのロスを抑制して、Li-Al含有物中のリチウムを有効に活用することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 2 】

【図1】一の実施形態の金属回収方法の主要な工程を示すフロー図である。

【図2】図1の湿式処理で発生するLi-Al含有物に対するリチウム浸出工程を示すフロー図である。

【図3】リチウムイオン電池廃棄物から電池粉を得るための前処理工程の一例を示すフロー図である。 30

【図4】実施例の試験例1のリチウム浸出前の酸浸出残渣のX線回折パターンである。

【図5】実施例の試験例1で得られたリチウム浸出残渣のX線回折パターンである。

【図6】実施例の試験例2のリチウム浸出前の酸浸出残渣のX線回折パターンである。

【図7】実施例の試験例2で得られたリチウム浸出残渣のX線回折パターンである。

【図8】実施例の浸出時間に対するリチウム浸出率の変化を表すグラフである。

【図9】実施例のリチウム浸出時の温度に対するリチウム浸出率の変化を表すグラフである。 40

【図10】実施例の試験例4で得られたリチウム浸出残渣のX線回折パターンである。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 3 】

以下に、上述した金属回収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回収方法は、リチウムイオン電池廃棄物の電池粉に対して湿式処理を行い、該電池粉から金属を回収する方法であり、これにはリチウム浸出工程が含まれる。リチウム浸出工程は、図1に例示するようなリチウムイオン電池廃棄物の電池粉に対する湿式処理で発生する固体のLi-Al含有物を対象とする。Li-Al含有物はリチウム及びアルミニウムを含有し、リチウム浸出工程では、図2に示すように、そのLi-Al含有物中のリチウムを液体中に浸出させる。その後、固液分離を行うことにより、リチウムが溶解したリチウム含有溶液が得られる。なお、Li-Al含有物は、その少なくとも一部にリチウム及びアルミニウムを含有していればよく、一部にリチウム及びアルミニ 50

ウムを含有する場合、残部にリチウム及びアルミニウムのいずれも含有しなくてもよい。また、リチウム及びアルミニウムは、リチウムとアルミニウムとが化合したLi-Al化合物としてLi-Al含有物に含有されてもよいし、リチウムとアルミニウムとが別々の化合物を形成してLi-Al含有物に含有されてもよい。図1に示す湿式処理は、リチウムイオン電池廃棄物の異なる電池粉に対して繰り返し実施される。図2のリチウム浸出工程で得られるリチウム含有溶液は、上記の湿式処理で使用する。リチウム含有溶液は、該リチウム含有溶液が得られた電池粉に対して行われる湿式処理で使用されてもよいし、該リチウム含有溶液が得られた電池粉とは異なる電池粉に対して行われる湿式処理で使用されてもよい。

【0014】

10

リチウム浸出工程は、より詳細には、固液分離後のリチウム含有溶液のpHが3~10になるように調整して、Li-Al含有物中のリチウムの浸出を行う。Li-Al含有物中のリチウムを液体中に浸出させる際の温度は、70以上とすることが肝要である。このようにすれば、Li-Al含有物中のアルミニウムの浸出を抑制しつつ、Li-Al含有物からリチウムを有効に取り出すことができる。それにより得られるリチウム含有溶液を湿式処理で使用するにより、Li-Al含有物中のリチウムを有効活用できるとともに、リチウムのロスが抑制される。

【0015】

なお、図1に示す例では、リチウムイオン電池廃棄物に対して前処理工程を行うことにより、電池粉を得る。この前処理工程には、たとえば図3に示すように、焙焼、破砕、篩別等が含まれ得る。そして、電池粉は、必要に応じて予備浸出工程に供した後に、酸浸出工程で、そこに含まれる金属を浸出させる。当該金属が浸出して得られる金属含有溶液に対しては、中和工程及び回収工程をこの順序で行うことができる。酸浸出工程以降でリチウムを回収するまでの工程を、一連の工程ともいう。上記の酸浸出工程では酸浸出残渣が得られ、また、中和工程では中和残渣が得られる。酸浸出残渣及び/又は中和残渣は、上述したリチウム浸出工程で対象とするLi-Al含有物とすることができる。ここでは図1~3に従って詳細に説明するが、図1~3は例示であり、このような具体的なフローに限定されるものではない。

20

【0016】

(リチウムイオン電池廃棄物)

30

対象とするリチウムイオン電池廃棄物は、携帯電話その他の種々の電子機器等で使用され得る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。資源の有効活用の観点から、このようなリチウムイオン電池廃棄物から有価金属等の金属を回収するため、図1に例示するような処理が行われる。リチウムイオン電池廃棄物は、リサイクルの対象となるリチウムイオン電池のことを指し、そのリチウムイオン電池が有価で取引されるか、あるいは、無償または産業廃棄物の扱いで取引されるかについては問わない。

【0017】

リチウムイオン電池廃棄物は、その周囲を包み込む外装として、アルミニウムを含む筐体を有する。この筐体としては、たとえば、アルミニウムのみからなるものや、アルミニウム及び鉄、アルミラミネート等を含むものがある。また、リチウムイオン電池廃棄物は、上記の筐体内に、リチウムと、ニッケル、コバルト及びマンガンからなる群から選択される一種とを含む単独金属酸化物又は、二種以上とを含む複合金属酸化物等からなる正極活物質や、正極活物質が、たとえばポリフッ化ビニリデン(PVDF)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アルミニウム箔(正極基材)を含むことがある。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。さらに、リチウムイオン電池廃棄物の筐体内には通常、六フッ化リン酸リチウム等の電解質を有機溶媒に溶解させた電解液が含まれる。有機溶媒としては、たとえば、エチレンカルボナート、ジエチルカルボナート等が使用されることがある。

40

【0018】

50

(前処理工程)

リチウムイオン電池廃棄物に対しては、多くの場合、乾式処理としての前処理工程を行う。前処理工程には、焙焼、破碎及び篩別のうちの少なくとも一つが含まれることがある。リチウムイオン電池廃棄物は、前処理工程を経ることにより電池粉になる。前処理工程の焙焼、破碎、篩別は、それぞれを必要に応じて行ってもよい他、順不同で行われ得る。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をして、正極活物質の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、破碎及び篩別を行うことにより正極活物質の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。

【0019】

焙焼では、上記のリチウムイオン電池廃棄物を加熱する。焙焼を行うと、たとえば、リチウムイオン電池廃棄物に含まれるリチウム、コバルト等の金属が、酸浸出工程で溶けやすい形態に変化し得る。焙焼時には、リチウムイオン電池廃棄物を、たとえば450 ~ 1000、好ましくは600 ~ 800の温度範囲で0.5時間~4時間にわたって保持する加熱を行うことが好適である。焙焼では、大気雰囲気下での加熱又は、窒素等の不活性雰囲気下での加熱のいずれか一方を行うことができる他、大気雰囲気下での加熱及び、不活性雰囲気下での加熱の両方をこの順序で又はこれとは逆の順序で行ってもよい。焙焼炉は、バッチ式でも連続式でもよく、例えば、バッチ式では定置炉、連続式ではロータリーキルン炉等があり、その他の各種の炉を用いることもできる。

【0020】

焙焼の際には、電解液が蒸発すること等により、リチウムイオン電池廃棄物から電解液の少なくとも一部が除去される。焙焼を行った場合、電解液は除去されて無害化され、また、有機バインダーは分解されて、後述する破碎及び篩別の際にアルミニウム箔と正極活物質との分離が促進される。なお、正極活物質は焙焼により組成が変化するが、ここでは焙焼を経たものであっても正極活物質と呼ぶこととする。

【0021】

焙焼の後は、リチウムイオン電池廃棄物の筐体から正極活物質等を取り出すための破碎を行うことができる。破碎では、リチウムイオン電池廃棄物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。

【0022】

破碎には、種々の公知の装置ないし機器を用いることができるが、特に、リチウムイオン電池廃棄物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を用いることが好ましい。この衝撃式の粉碎機としては、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ことができる。なお、粉碎機の出口にはスクリーンを設置することができ、それにより、リチウムイオン電池廃棄物は、スクリーンを通過できる程度の大きさにまで粉碎されると粉碎機よりスクリーンを通じて排出される。

【0023】

リチウムイオン電池廃棄物を破碎した後は、適切な目開きの篩を用いて篩分けする篩別を行う。それにより、篩上にはアルミニウムや銅が残り、篩下にはアルミニウムや銅がある程度除去された電池粉を得ることができる。

【0024】

前処理工程で得られる電池粉は、ニッケル、コバルト、リチウム、マンガン等が含まれる。たとえば、電池粉のニッケル含有量は1質量%~30質量%、コバルト含有量は1質量%~30質量%、リチウム含有量は2質量%~8質量%、マンガン含有量は1質量%~30質量%であるが、これに限らない。電池粉はさらに、アルミニウムを1質量%~10質量%、鉄を1質量%~5質量%、銅を1質量%~10質量%で含む場合がある。

【0025】

(予備浸出工程)

電池粉から実質的にリチウムのみを取り出すため、電池粉に対して、後述する酸浸出工

10

20

30

40

50

程の前に予備浸出工程を行うことができる。予備浸出工程では、電池粉を水と接触させることができる。それにより、電池粉中のリチウムが水に浸出する。この場合、その予備浸出残渣としての電池粉を酸浸出工程に供する。

【0026】

但し、予備浸出工程を行う場合、その設備が必要になるとともに、予備浸出工程と酸浸出工程との両方を行うことにより処理時間が増大する他、水によってリチウムを有効に浸出させるための焙焼等の条件を管理することを要する場合がある。それ故に、上述したようにして得られた電池粉は、予備浸出工程を行わずに酸浸出工程に供してもよい。

【0027】

(酸浸出工程)

酸浸出工程では、電池粉(場合によっては、予備浸出工程で得られる予備浸出残渣としての電池粉)を硫酸等の酸性浸出液で浸出させる。それにより、電池粉中の金属が溶解した浸出後液としての金属含有溶液が得られる。なお必要に応じて、浸出の終了後に固液分離を行い、酸浸出残渣を分離させることができる。

【0028】

上記の酸浸出残渣は、Li-Al化合物を含む。このLi-Al化合物は、Li-Al複合水酸化物である場合がある。また、酸性浸出液にカルシウム及びフッ素が含まれると、電池粉の浸出時に、アルミニウムがカルシウム及びフッ素と化合物を形成して、たとえば、 $\text{LiCa}(\text{AlF}_6)$ 、 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_8(\text{OH})_2(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 Ca_2AlF_7 等(以下、「 $\text{LiCa}(\text{AlF}_6)$ 等」という。)として沈殿する場合がある。LiCa等はLi-Al複合水酸化物に比して酸性浸出液中の溶解度が低いため、LiCa等の形態でアルミニウムを沈殿させると、より多くのアルミニウムを酸浸出残渣に含ませることができる。カルシウムとフッ素は電池粉に含まれていることがあるが、別途、カルシウム及び/又はフッ素を添加してもよい。カルシウム及び/又はフッ素を添加する時期は、浸出が終了する前(浸出終了後の固液分離の前)であれば特に問わない。

【0029】

上記のLi-Al化合物は、アルミニウムとともにリチウムを含有する。アルミニウムの多くを酸浸出残渣として分離させて除去した場合、それとともに除去されるリチウムのロスが顕在化する。そこで、酸浸出残渣に含まれるリチウムを回収して、リチウムのロスを抑制するため、この実施形態では、Li-Al化合物を含む酸浸出残渣をLi-Al含有物として、該Li-Al含有物に対してリチウム浸出工程を行うことができる。なお、上記のように、Li-Al化合物の組成は、酸性浸出液にカルシウム及びフッ素が含まれるかによって異なりうる。しかしながら、本実施形態のリチウム浸出工程によれば、どのような組成のLi-Al化合物であっても、そこに含まれるリチウムを有効に浸出させることが可能である。

【0030】

酸浸出工程では、次に述べるような複数の浸出段階としてもよいが、一段階の浸出のみとすることができる。一段階の浸出が終了した後の浸出後液のpHは、2.0未満、典型的には1.0以上かつ2.0未満になることがある。

【0031】

酸浸出工程では、水等の希釈液を濃硫酸に添加してpHを調整した酸性浸出液を準備し、該酸性浸出液に電池粉を投入してもよい。もしくは、酸浸出工程では、水等の希釈液に電池粉を混合したスラリーを準備し、該スラリーに濃硫酸を添加してもよい。後者の場合は、スラリー中の希釈液と濃硫酸とが酸性浸出液を形成し、前者と同様に希釈液の量やpHによって酸性浸出液のpHが調整される。

【0032】

酸浸出工程では、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。各回の浸出段階には、電池粉を酸性浸出液で浸出させ、酸浸出残渣を分離させて浸出後液を得る第一浸出段階と、第一浸出段階の酸浸出残渣を酸性浸出液で浸出させて、浸出後液を得る第

10

20

30

40

50

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。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酸浸出残渣として分離することができる。

【0033】

複数の浸出段階を繰り返し行うことの一例として、一回目の第一浸出段階では、銅が溶け出す前（酸性浸出液中の銅濃度が0.01g/L以下である間）に浸出を終了し、固液分離により酸浸出残渣を取り出す。そうすると、銅を含まず、コバルト及びニッケルを含む浸出後液が得られる。この浸出後液は、後述する中和工程等の後工程に送られる。一方、酸浸出残渣は、溶けずに残ったコバルト及びニッケル並びに、銅を含有するものになる。この酸浸出残渣からさらにコバルト及びニッケルを浸出させるため、第二浸出段階を行う。

10

【0034】

一回目の第二浸出段階では、第一浸出段階で得られた酸浸出残渣を酸性浸出液と接触させて、酸浸出残渣中のコバルト及びニッケルを浸出させる。第二浸出段階は、銅が溶け出した後（酸性浸出液中の銅濃度が0.01g/Lよりも高くなった後）も浸出を継続させる。それにより、酸浸出残渣中のコバルトやニッケルのほぼ全てを浸出させることができる。銅が溶け出した後、コバルト及びニッケルが十分に浸出してから、浸出を終了させて固液分離で酸浸出残渣を取り出すと、酸浸出残渣は、実質的にコバルト及びニッケルを含まずに銅を含むものになる。酸浸出残渣が取り出された後の浸出後液には、コバルト、ニッケル及び銅が含まれる。なお、第二浸出段階では、新たな電池粉を投入し、第一浸出段階の酸浸出残渣中の金属のみならず、新たな電池粉中の金属も浸出させてもよい。第二浸出段階では、銅が溶け出した後も浸出を継続させるので、新たな電池粉中のコバルトやニッケルも十分に浸出させることができる。

20

【0035】

次いで、二回目の第一浸出段階では、一回目の第二浸出段階で得られた浸出後液を、酸性浸出液として使用する。この際に、必要であれば、新しい酸性浸出液を加えてもよい。二回目の第一浸出段階では、そこに投入される新たな電池粉中の、銅よりも卑な金属により、上記の浸出後液中の銅イオンが置換反応で還元されて銅として析出し、酸浸出残渣に含まれる。また、二回目の第一浸出段階では、新たな電池粉からコバルト及びニッケルが溶け出すところ、銅が溶け出す前に終了するので、酸浸出残渣には、新たな電池粉に由来する銅並びに、溶けずに残ったコバルトやニッケルも含まれることになる。この酸浸出残渣は、固液分離で取り出されて、二回目の第二浸出段階での浸出に供される。酸浸出残渣が取り出された浸出後液は、新たな電池粉から溶け出したコバルト及びニッケルのみならず、一回目の浸出プロセスから持ち込まれたコバルト及びニッケルも含まれ、後工程に送られる。

30

【0036】

二回目の第二浸出段階は、一回目の第二浸出段階と同様に行われるので、その再度の説明については省略する。第二浸出段階の固液分離は、毎回行うことを要しない。第二浸出段階で固液分離を行わなかった場合、その酸浸出残渣を含む浸出後液が次回に送られ、酸浸出残渣中に銅が蓄積していく。複数回のうちの少なくとも一回において第二浸出段階で固液分離を行えば、その回の第二浸出段階にて銅を含む酸浸出残渣を分離させて除去することができる。好ましくは、各回の第二浸出段階で固液分離を行い、その都度、銅を含む酸浸出残渣を除去する。

40

【0037】

浸出後液に含まれ得るアルミニウムは、後工程である中和工程で、後述するように除去することが可能である。また、複数の浸出段階を行う場合、第一浸出段階が終了して固液分離後に得られる浸出後液のpHは2.5～3.5とある程度高くなることがある。当該

50

pHがある程度高い場合は、多くのアルミニウムがカルシウムとともに除去される。また、酸化還元電位（ORP値、銀/塩化銀電位基準）は100mV以下になることがある。

【0038】

複数の浸出段階において酸性浸出液にカルシウム及び/又はフッ素を添加する場合、その添加時期は特に問わないが、第一浸出段階とすることが好ましい。この場合、第一浸出段階では、上述したようにpHがある程度高くなる傾向があるので、アルミニウムの多くを沈殿させることができる。

【0039】

浸出後液は、たとえば、アルミニウム濃度が1.0g/L~20g/L、ニッケル濃度が10g/L~50g/L、コバルト濃度が10g/L~50g/L、マンガン濃度が0g/L~50g/L、鉄濃度が0.1g/L~5.0g/L、銅濃度が0.005g/L~0.2g/L、フッ化物濃度が0.01g/L~20g/Lとなる場合がある。

10

【0040】

（中和工程）

酸浸出工程で得られる浸出後液にアルミニウムが含まれる場合、酸浸出工程後に中和工程を行うことができる。ここでは、酸浸出工程後に得られて該酸浸出工程で金属が溶解したことによって当該金属イオンが含まれる溶液のことを、金属含有溶液という。

【0041】

中和工程では金属含有溶液のpHを上昇させ、中和残渣を分離させて中和後液を得る。中和工程には、脱アルミニウム段階が含まれ得る。脱アルミニウム段階では、金属含有溶液のpHを上昇させることにより、アルミニウムの少なくとも一部を析出させて除去する。金属含有溶液が鉄を含む場合、中和工程は、好ましくは、脱アルミニウム段階の後に、鉄を除去する脱鉄段階も含む。脱鉄段階では、脱アルミニウム段階により得られる脱アルミニウム後液に酸化剤を添加し、更にアルカリを添加してpHを上昇させることにより鉄を除去することができる。これにより、脱鉄後液等としての中和後液が得られる。

20

【0042】

脱アルミニウム段階でアルミニウムを除去するに際しては、はじめに、金属含有溶液にアルカリ性のpH調整剤を添加してpHを、たとえば2.5~5.0（好ましくは、3.0~4.5）の範囲内に上昇させることがある。また、脱アルミニウム段階では、酸化還元電位（ORP値、銀/塩化銀電位基準）が、50mV~400mV（終了時は250mV~350mV）になる場合がある。このとき、金属含有溶液の温度を、50~90とすることができる。アルミニウムを沈殿させた後は、フィルタープレスやシックナー等の公知の装置及び方法を用いて濾過等の固液分離を行い、中和残渣を除去し、脱アルミニウム後液を得る。

30

【0043】

上記の中和残渣は、Li-Al化合物を含む。このLi-Al化合物は、Li-Al複合水酸化物である場合がある。また、金属含有溶液にカルシウム及びフッ素が含まれると、脱アルミニウム段階で、アルミニウムがカルシウム及びフッ素と化合物を形成して、たとえば、 $\text{LiCa}(\text{AlF}_6)$ 、 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_8(\text{OH})_2(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、及び、 Ca_2AlF_7 等（以下、「 $\text{LiCa}(\text{AlF}_6)$ 等」という。）として沈殿する場合がある。LiCa(AlF₆)等はLi-Al複合水酸化物に比して金属含有溶液中の溶解度が低いため、LiCa(AlF₆)等の形態でアルミニウムを沈殿させると、より多くのアルミニウムを中和残渣に含ませることができる。カルシウムとフッ素は金属含有溶液に含まれていることがあるが、別途、カルシウム及び/又はフッ素を添加してもよい。カルシウム及び/又はフッ素を添加する時期は、脱アルミニウム段階が終了する前であれば特に問わない。

40

【0044】

中和残渣にLi-Al化合物が含まれる場合、中和残渣からリチウムを回収するため、中和残渣をLi-Al含有物として、該Li-Al含有物に対してリチウム浸出工程を行うことができる。なお、上記のように、Li-Al化合物の組成は、金属含有溶液にカル

50

シウム及びフッ素が含まれるかによって異なりうる。しかしながら、本実施形態のリチウム浸出工程によれば、どのような組成のLi-Al化合物であっても、そこに含まれるリチウムを有効に浸出させることが可能である。

【0045】

次いで、脱鉄段階では、脱アルミニウム後液から鉄を除去するため、脱アルミニウム後液に酸化剤を添加することができる。酸化剤の添加により液中の鉄が2価から3価へ酸化され、3価の鉄は2価の鉄よりも低いpHで酸化物又は水酸化物として沈殿する。多くの場合、鉄は、水酸化鉄($Fe(OH)_3$)等の固体となって沈殿する。沈殿した鉄は、固液分離により中和残渣として除去することができる。

【0046】

酸化剤は、鉄を酸化できるものであれば特に限定されないが、二酸化マンガン、正極活物質、及び/又は、正極活物質を浸出して得られるマンガン含有浸出残渣とすることが好ましい。正極活物質を酸等により浸出して得られるマンガン含有浸出残渣には、二酸化マンガンが含まれ得る。酸化剤として上記の正極活物質等を用いる場合、液中に溶解しているマンガンが二酸化マンガンとなる析出反応が生じるので、析出したマンガンを鉄とともに除去することができる。鉄を沈殿させるため、酸化時のORP値は、好ましくは300mV~900mVとする。酸化剤の添加後は、アルカリ性のpH調整剤を添加して、例えばpHを3.0~4.5の範囲に調整することで、鉄を沈殿させることができる。

【0047】

脱アルミニウム段階や脱鉄段階で使用するアルカリ性のpH調整剤として具体的には、たとえば水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア等がある。なかでも水酸化リチウムとしては、図1に示すように、後述の回収工程で得られる水酸化リチウム溶液を用いることができ、この場合、湿式処理における一連の工程内でリチウムが循環する。

【0048】

(回収工程)

回収工程では、中和工程で得られる中和後液としての金属含有溶液に対し、必要に応じてマンガンを抽出して除去した後、ニッケル及びコバルトの回収を行う。

【0049】

マンガンの抽出では、燐酸エステル系抽出剤を含有する抽出剤を使用し、溶媒抽出により、マンガンを、場合によっては中和工程で除去されなかったアルミニウムを抽出して除去する。ここで、燐酸エステル系抽出剤としては、たとえばジ-2-エチルヘキシルリン酸(略称: D2EHPA又は商品名: DP-8R)等が挙げられる。また、抽出剤は、燐酸エステル系抽出剤に加えて、オキシム系抽出剤を混合させたものであってもよい。

【0050】

抽出時には、平衡pHを、好ましくは2.3~3.5とする。このときに使用するアルカリ性等のpH調整剤には、後述するようにして得られる水酸化リチウム溶液を用いることが好ましいが、別途準備した水酸化ナトリウム等を使用してもよい。抽出に際しては、各抽出に供する水相と溶媒との流れの向きが逆向きの向流式の多段抽出で抽出を行うことが望ましい。このようにすることで、コバルト、ニッケル、リチウムが抽出されることを抑制し、マンガンの抽出率を高めることができる。向流式の多段抽出とする場合、たとえば一段階目の抽出時の平衡pHを上述の範囲内の値とし、段階を重ねるごとに抽出時の平衡pHを下げていくことも有効である。これにより、マンガンを抽出後液が得られる。

【0051】

コバルトの回収では、マンガンを抽出後に得られるマンガンを抽出後液から、溶媒抽出によりコバルトを分離させる。ここでは、ホスホン酸エステル系抽出剤を含む溶媒を用いることが好ましい。なかでも、ニッケルとコバルトの分離効率等の観点から2-エチルヘキシルホスホン酸2-エチルヘキシル(商品名: PC-88A、Ionquest 801)が特に好適である。抽出剤は、芳香族系、パラフィン系、ナフテン系等の炭化水素系有機溶剤を用いて、濃度が10体積%~30体積%となるように希釈し、これを溶媒とする場合

10

20

30

40

50

がある。

【 0 0 5 2 】

コバルトを抽出する際には、抽出時の平衡 pH を、好ましくは 5 . 0 ~ 6 . 0 とすることができる。この際に pH 調整剤としては、後述するようにして得られる水酸化リチウム溶液を用いることが好ましいが、別途準備した水酸化ナトリウム等を使用してもよい。これにより、マンガン抽出後液中のコバルトを溶媒に抽出することができる。なお、コバルトの抽出に際しても、各抽出に供する水相と溶媒との流れの向きが逆向きの向流式の多段抽出で抽出を行うことが望ましい。このようにすることで、ニッケルやリチウムが抽出されることを抑制しつつ、コバルトの抽出率を高めることができる。

【 0 0 5 3 】

コバルトの抽出時には、溶媒にコバルトのみならず、コバルト抽出工程では不純物になるニッケルやリチウム等も若干抽出されることがある。この場合、必要に応じて、コバルトを抽出した溶媒に対し、pH が 3 . 5 ~ 5 . 5 の硫酸酸性溶液等のスクラビング液を用いて、該溶媒に含まれ得るニッケル等の不純物を除去する一回以上のスクラビングを行ってもよい。スクラビング後液にはニッケルおよびリチウムが含まれ得る。そのため、スクラビング後液の一部または全部をコバルトの抽出に使用すること（つまり、スクラビング後液の一部または全部をマンガン抽出後液と混合させ、それを抽出前液としてコバルトの抽出を行うこと）が望ましい。これにより、ニッケルおよびリチウムをロスすることなく、工程内で循環ないし滞留させることができる。ただし、コバルトを抽出した溶媒に、ニッケルやリチウムが含まれない場合には、スクラビングは行わなくてもよい。

【 0 0 5 4 】

その後、コバルトを抽出した溶媒に対し、逆抽出を行う。逆抽出に用いる逆抽出液は、硫酸、塩酸、硝酸等の無機酸のいずれでもよいが、後述する結晶化で硫酸塩を得る場合は硫酸が望ましい。ここでは、できる限り全てのコバルトが有機相（溶媒）から水相（逆抽出液）に抽出されるような pH の条件で行う。具体的には pH は 2 . 0 ~ 4 . 0 の範囲とすることが好ましい。なお、O / A 比と回数については、適宜決めることができる。液温は常温でもよいが、好ましくは 1 0 ~ 5 0 である。

【 0 0 5 5 】

コバルトの逆抽出で得られた硫酸コバルト溶液等の逆抽出後液に対しては、結晶化を行う。この結晶化では、逆抽出後液を、たとえば 4 0 ~ 1 2 0 に加熱して濃縮することにより、コバルトが結晶化し、硫酸コバルト等のコバルト塩が得られる。このようにして得られるコバルト塩は、ニッケル含有量が、好ましくは 5 質量 ppm 以下であり、ニッケルが十分に除去されていることから、リチウムイオン二次電池その他の電池の製造の原料として有効に用いることができる。ここで、結晶化後液には結晶化しなかったコバルトおよびリチウムが含まれている場合がある。そこで、結晶化後液は、結晶化に供する逆抽出後液に戻して混合させ、再度の結晶化に使用したり、また、コバルト抽出後のスクラビングに使用するスクラビング液のコバルト濃度を調整する目的で使用したり、また、コバルトの抽出に使用することが望ましい。このように工程内で繰り返し使用することで、コバルトおよびリチウムをロスすることなく、工程内で循環ないし滞留させて濃縮することができる。

【 0 0 5 6 】

ニッケルの回収では、コバルト抽出後に得られるコバルト抽出後液に対して、好ましくはカルボン酸系抽出剤を使用し、ニッケルを分離させる。カルボン酸系抽出剤としては、たとえばネオデカン酸、ナフテン酸等があるが、なかでもニッケルの抽出能力の理由によりネオデカン酸が好ましい。抽出剤は、芳香族系、パラフィン系、ナフテン系等の炭化水素系有機溶剤を用いて、濃度が 1 0 体積 % ~ 3 0 体積 % となるように希釈し、これを溶媒とする場合がある。

【 0 0 5 7 】

ニッケルを抽出するに当っては、平衡 pH を、好ましくは 6 . 0 ~ 8 . 0 とする。このときの pH の調整に使用する pH 調整剤も、水酸化ナトリウム等でもかまわないが、後述

10

20

30

40

50

するようにして得られる水酸化リチウム溶液を用いることが好適である。ニッケルの抽出においても、上述したコバルトの抽出と同様に向流式の多段抽出で抽出を行うことが望ましい。このようにすることで、リチウムが抽出されることを抑制し、ニッケルの抽出率を高めることができる。

【0058】

ニッケルを抽出した溶媒に対しては、必要に応じて、pHが5.0～6.0の硫酸酸性溶液等のスクラビング液を用いて、該溶媒に含まれ得るリチウムやナトリウム等の不純物を除去する一回以上のスクラビングを行ってもよい。スクラビング後液にはリチウムが含まれることがある。そのため、スクラビング後液の一部または全部をニッケルの抽出に使用すること（つまり、スクラビング後液の一部または全部をコバルト抽出後液と混合させ、それを抽出前液としてニッケルの抽出を行うこと）が望ましい。これにより、リチウムをロスすることなく、工程内で循環ないし滞留させて濃縮することができる。ただし、ニッケルを抽出した溶媒に、リチウムが含まれない場合には、スクラビングは行わなくてもよい。

10

【0059】

次いで、当該溶媒に対して、硫酸、塩酸もしくは硝酸等の逆抽出液を使用して逆抽出を行う。その後に結晶化を行う場合は、なかでも硫酸が望ましい。pHは1.0～3.0の範囲が好ましく、1.5～2.5がより好ましい。なお、O/A比と回数については適宜決めることができるが、O/A比は、たとえば5～1とすることができる。

【0060】

逆抽出により硫酸ニッケル溶液等の逆抽出後液が得られた場合、必要に応じて電解及び溶解を行った後、40～120に加熱し、ニッケルを硫酸ニッケル等のニッケル塩として結晶化させることができる。これによりニッケル塩が得られる。ここで、結晶化後液には結晶化しなかったニッケルおよびリチウムが含まれる場合がある。そこで、結晶化後液は、結晶化に供する逆抽出後液に戻して混合させ、再度の結晶化に使用したり、また、ニッケル抽出後のスクラビングに使用するスクラビング液のニッケル濃度を調整する目的で使用したり、また、ニッケルの抽出に使用することが望ましい。このように工程内で繰り返し使用することで、ニッケルおよびリチウムをロスすることなく、工程内で循環ないし滞留させて濃縮することができる。

20

【0061】

ニッケルが抽出された後のニッケル抽出後液（硫酸リチウム溶液等）は、図1に示すように、酸浸出工程で濃硫酸を希釈して酸性浸出液のpHを調整する希釈液の少なくとも一部として使用することができる。それにより、ニッケル抽出後液に含まれるリチウムを、酸浸出工程、中和工程及び回収工程の一連の工程内で循環させることができる。好ましくは、そのようにリチウムを循環させたことによって、ニッケル抽出後液のリチウム濃度がある程度高くなった後、次に述べる水酸化を行うことができる。

30

【0062】

ニッケル抽出後に得られるニッケル抽出後液は、各金属が分離された結果、実質的にリチウムのみが含まれる硫酸リチウム溶液等の溶液である。これに対しては、必要に応じてイオン交換樹脂ないしキレート樹脂等を用いてニッケルやマグネシウム等の微量の陽イオンを除去した後、水酸化を行い、水酸化リチウム溶液を得ることができる。水酸化としては、たとえば次に述べるような、炭酸リチウムを作製した後に水酸化カルシウムを使用する炭酸化及び化成法、水酸化バリウムを使用する化成法、電気透析による手法等がある。

40

【0063】

炭酸化及び化成法による場合、まずニッケル抽出後液に炭酸塩を添加し又は炭酸ガスを吹き込むこと等により、炭酸リチウム溶液を得る。その後、いわゆる化成法では、炭酸リチウム溶液に水酸化カルシウムを添加し、 $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{LiOH} + \text{CaCO}_3$ の反応式の下、水酸化リチウム溶液を生成させることができる。液中に残留することがあるカルシウムは、陽イオン交換樹脂やキレート樹脂等により除去することが可能である。

50

【0064】

水酸化バリウムを使用する場合、ニッケル抽出後液に水酸化バリウムを添加し、 $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{LiOH} + \text{BaSO}_4$ の反応に基づき、水酸化リチウム溶液を得ることができる。なお、このときに液中に溶解し得るバリウムは、陽イオン交換樹脂やキレート樹脂等を用いて分離させて除去することができる。

【0065】

電気透析では、バイポーラ膜電気透析装置にて、陰イオン交換膜と陽イオン交換膜との間の脱塩室にニッケル抽出後液を入れるとともに、バイポーラ膜と陰イオン交換膜との間の酸室及び、陽イオン交換膜とバイポーラ膜との間のアルカリ室のそれぞれに純水を入れて、電極間に電圧を印加する。そうすると、脱塩室の金属含有溶液中のリチウムがアルカリ室に移動し、アルカリ室にて、バイポーラ膜によって純水が水酸化物イオンに分解され、水酸化リチウム溶液が得られる。なお、脱塩室の金属含有溶液中の硫酸等の無機酸の陰イオンは、陰イオン交換膜を通過して、酸室に移動する。

10

【0066】

上述したようにして得られた水酸化リチウム溶液の少なくとも一部は、中和工程及び回収工程からなる群から選択される少なくとも一つの工程（回収工程で複数の抽出が行われる場合はそれらのうちの少なくとも一つの抽出）で使用するアルカリ性のpH調整剤として有効に用いることができる。

【0067】

上述したように水酸化リチウム溶液をpH調整剤として中和工程やマンガンの抽出に戻すと、新たに投入される電池粉中のリチウムにより、液中のリチウム濃度が次第に上昇し得る。そのリチウム濃度に応じて、水酸化で得られる水酸化リチウム溶液に対して、加熱濃縮又は減圧蒸留等の晶析操作を行い、水酸化リチウムを析出させて回収してもよい。

20

【0068】

（リチウム浸出工程）

たとえば、先述した酸浸出工程の酸浸出残渣（酸浸出工程で、先述したように複数の浸出段階を行った場合は最終の浸出段階で得られる酸浸出残渣、第一浸出段階及び第二浸出段階の二段階の場合は第二浸出段階で得られる酸浸出残渣）や、中和工程の中和残渣等として、リチウム及びアルミニウムを含有する固体のLi-Al含有物が発生することがある。Li-Al含有物からリチウムを回収するため、Li-Al含有物に対してリチウム浸出工程が行われる。

30

【0069】

但し、Li-Al含有物は、リチウムイオン電池廃棄物に対する処理で発生するものであって、リチウム及びアルミニウムを含有するものであれば、上記の酸浸出残渣や中和残渣に限らない。Li-Al含有物は、典型的には、Li-Al化合物として $\text{LiCa}(\text{AlF}_6)$ やLi-Al複合水酸化物を含有するが、リチウム及びアルミニウム以外にさらに、リチウム及びアルミニウムが含まれない化合物、たとえば、後述する硫酸カルシウム等を含有するものであってもかまわない。

【0070】

リチウム浸出工程では、Li-Al含有物を水等の液体と接触させ、70以上の温度、好ましくは80以上の温度の下、Li-Al含有物中のリチウムを液体中に浸出させる。浸出時の温度が低すぎる場合は、リチウムをそれほど多く浸出させることができない。一方、浸出時の温度が高すぎる場合は、エネルギー消費が多くなるおそれがある。このため、浸出時の温度は、80～90とすることが好ましい。

40

【0071】

リチウム浸出後の固液分離で得られるリチウム含有溶液のpHを所定の範囲内に調整することができる。浸出前（Li-Al含有物と接触させる前）や浸出時の液体のpHは特に問わない。典型的には、液体は水、より詳細には水道水、工業用水、蒸留水、精製水、イオン交換水、純水、超純水等とすることができる。但し、後述するように、カルシウムを含む液体を使用したときは、リチウムの浸出率が向上するので、液体としての水は、

50

そのような他の物質を含むものであってもよく、当該物質によって浸出前や浸出時の pH は変化する可能性がある。

【 0 0 7 2 】

リチウムを浸出させる際に、液体には硫酸カルシウム等の形態でカルシウムが含まれることが好ましい。具体的には、Li - Al 含有物がカルシウムを予め含有するものであれば、液体は、その Li - Al 含有物との接触によりカルシウムを含むものになる。また、Li - Al 含有物にカルシウムを添加した後に、リチウム浸出工程を行ってもよい。また、リチウム浸出工程で Li - Al 含有物中のリチウムを浸出させている間に、液体にカルシウムを添加してもよい。このようにして液体にカルシウムが含まれると、Li - Al 含有物中のリチウムの浸出率が高くなるとともに、アルミニウムの浸出をより有効に抑制することができる。これは、液体にカルシウムが含まれることにより、Li - Al 含有物が溶解した後、そのアルミニウムがカルシウムと再結合して沈殿することで、アルミニウムの浸出が抑制されることによるものと考えられる。Li - Al 含有物がカルシウムを含有する場合、液体にカルシウムを添加することを要しないことがあるが、Li - Al 含有物がカルシウムを含有するか否かに関わらず、別途カルシウムを液体に添加してもよい。先述したように、酸浸出工程で酸性浸出液にカルシウムを添加した場合や、中和工程で金属含有溶液にカルシウムを添加した場合は、その酸浸出残渣や中和残渣としての Li - Al 含有物にカルシウムが含まれることがある。

10

【 0 0 7 3 】

液体に硫酸カルシウム等のカルシウムを添加する場合、Li - Al 含有物のアルミニウム含有量に応じて、その添加量を決定することが好ましい。Li - Al 含有物に含まれることがあるカルシウムの含有量も考慮し、たとえば、カルシウムの総モル数が、Li - Al 含有物中のアルミニウムのモル数の 0.5 倍 ~ 3.0 倍になるように、カルシウムの添加量等を調整することがある。

20

【 0 0 7 4 】

また、液体は硫酸を含むものであってもよい。硫酸を含む液体をリチウムの浸出に使用したときは、リチウムをさらに浸出することができる。硫酸の添加量は、リチウムのモル数の 0.5 倍 ~ 1.0 倍とすることが好ましい。この場合、液体の pH は、3 ~ 4 となる場合がある。

【 0 0 7 5 】

リチウムが浸出している間に、液体中のリチウム濃度が高くなりすぎると、リチウムがそれ以上浸出されなくなる場合がある。このため、リチウムの浸出率を向上させるとの観点からは、液体へのリチウムの浸出後の固液分離で得られるリチウム含有溶液のリチウム濃度が 150 mg / L 以下となるように調整することが好ましい。たとえば、Li - Al 含有物中のリチウム含有量に応じて、パルプ濃度を変更すること等により、浸出後のリチウム含有溶液のリチウム濃度を調整することが可能である。なお、ここでいうパルプ濃度は、リチウムの浸出に用いる液体の量に対する Li - Al 含有物の質量を意味する。

30

【 0 0 7 6 】

リチウムの浸出時間は 20 分以上とすることが好ましい。浸出時間の経過とともに、リチウムの浸出率が上昇する傾向があるからである。但し、浸出時間を長くし過ぎると、効率が低下する。そのため、リチウムの浸出時間は、60 分 ~ 500 分とすることが好適である。

40

【 0 0 7 7 】

リチウム浸出工程でリチウムを浸出させた後に固液分離により得られるリチウム含有溶液の pH は、3 ~ 10 の範囲内、好ましくは 4 ~ 9 とする。このときの pH が低すぎるとアルミニウムの溶解が増えることが懸念され、高すぎると不要なアルカリを添加することが必要になるおそれがある。リチウム含有溶液の pH が上記の範囲になるように、浸出前や浸出時の液体の pH ないし添加物等を調整することができる。なお、上記の pH は、リチウム浸出及び固液分離後にリチウム含有溶液が室温まで低下したときの pH を意味する。

50

【 0 0 7 8 】

リチウム含有溶液は、上述した湿式処理で使用する。具体的には、リチウム含有溶液は、予備浸出工程で電池粉と接触させる水の少なくとも一部として使用すること、酸浸出工程で酸性浸出液の少なくとも一部として使用すること（酸性浸出液のpHを調整する希釈液の少なくとも一部として使用すること）等が可能である。特に、リチウム含有溶液を酸浸出工程で使用したときは、リチウムを含まない水等の希釈液をリチウム含有溶液に代替することになるため、浸出後液のリチウム濃度を高め、一連の工程での液中の高リチウム濃度の維持に寄与することができる。

【 0 0 7 9 】

上述したニッケル抽出工程後のリチウムイオンの水酸化において水酸化リチウムとして回収されないリチウムは、そのまま廃棄されるとロスとなる。リチウムの回収量は、ニッケル抽出後液中のリチウムイオンの量と当該リチウムのロス量との差分であるから、リチウムの回収率は、ニッケル抽出後液中のリチウムイオン濃度が高いほど高くなる。ここで、これまでは、ニッケル抽出後液中のリチウムイオン濃度が低いため、リチウム濃縮工程を行って液中のリチウムイオン濃度を高める必要があったが、本実施形態においては、このようなリチウム濃縮工程を行う必要がなく、複雑な工程を行うことなく高濃度のリチウム水溶液を得ることができるため、当該工程におけるリチウムのロスや製造コストを低減することができる。

【 0 0 8 0 】

リチウム含有溶液は、酸浸出工程で発生する酸浸出残渣や、中和工程で発生する中和残渣の洗浄に用いる洗浄液の少なくとも一部として使用することも可能である。この場合、その洗浄後に得られる洗浄後液を一連の工程に戻すことができる。リチウム含有溶液を酸浸出残渣の洗浄液として用いるとき、酸浸出工程での浸出が一段階のみの場合は、酸浸出残渣の洗浄後液を浸出後液に混ぜて一連の工程に戻すことができる。あるいは、酸浸出工程での浸出が複数段階の場合、第一浸出段階で発生する酸浸出残渣の洗浄後液は、第一浸出段階で得られる浸出後液とともに中和工程等の後工程に送ることができ、また、第二浸出段階で得られる浸出後液は、回目の第一浸出段階で使用するところ、第二浸出段階で発生する酸浸出残渣の洗浄後液は、この浸出後液とともに回目の第一浸出段階で使用することができる。このようにすれば、Li-Al含有物に含まれていたリチウムのロスを抑制できる他、当該リチウムを有効に活用することができる。また、リチウムを含まない水を洗浄液に使用する場合に比較して、リチウム含有溶液を洗浄液に使用すれば、洗浄後液を一連の工程に戻した後の当該一連の工程内のリチウムイオン濃度をより高い濃度に維持することができる。

【 0 0 8 1 】

一方、リチウム浸出工程で浸出されずに残ったリチウム浸出残渣は、アルミニウムがある程度多く含まれる。酸浸出残渣及び/又は中和残渣を含むLi-Al含有物に対して、リチウム浸出工程を行った場合、リチウム浸出残渣には、浸出されずに残留したLiCa(A₁F₆)の他、Ca₃A₁₂F₈(OH)₂SO₄が含まれ得る。そのような成分の有無は、X線回折法(XRD)により確認することができる。

【実施例】

【 0 0 8 2 】

次に、上述したような金属回収方法のリチウム浸出工程を試験的に実施し、その効果を検証したので、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。

【 0 0 8 3 】

リチウムイオン電池廃棄物に対して焙焼を含む前処理を施し、電池粉を得た。焙焼では、リチウムイオン電池廃棄物を、はじめに不活性雰囲気下で加熱し、その後、雰囲気を切り替えて大気雰囲気下で加熱した。このような電池粉を用いて、次に述べる各試験を行った。

【 0 0 8 4 】

10

20

30

40

50

(試験例 1)

上記の電池粉中の金属を、先述したような第一浸出段階及び第二浸出段階を含む酸浸出により浸出させた。これにより、第二浸出段階で酸浸出残渣が得られた。酸浸出残渣のリチウム、アルミニウム及びカルシウムの含有率を表 1 に示す。

【 0 0 8 5 】

【表 1】

酸浸出残渣

| | Li | Al | Ca |
|-----|------|-----|-----|
| 質量% | 0.49 | 2.9 | 8.5 |

10

【 0 0 8 6 】

上記の酸浸出残渣 2 g 又は 2 0 g を液体としての水に接触させ、パルプ濃度が異なる条件 (1 0 g / L 又は 1 0 0 g / L) 及び温度が異なる条件 (9 0 又は 2 5) のリチウム浸出を行った。ここでは、浸出時間を 3 0 0 分とした。それにより得られた固液分離後のリチウム浸出残渣 (固) 及びリチウム含有溶液 (液) のそれぞれに含まれるリチウム、アルミニウム及びカルシウムの質量及び分配率 (酸浸出残渣中の成分を 1 0 0 とした場合の質量割合) を表 2 ~ 表 4 に示す。リチウム含有溶液の pH は室温にて、表 2 及び 3 の試験では 5 前後、表 4 の試験では 6 程度であった。また、温度を 9 0 でパルプ濃度を 1 0 g / L とした表 2 の試験で、電池粉中の成分を 1 0 0 とした場合の酸浸出残渣中及びリチウム浸出残渣中の成分の質量割合を、表 5 に示す。

20

【 0 0 8 7 】

【表 2】

温度 90°C
パルプ濃度 10g/L

| 固液分配 | Li | Al | Ca |
|-----------|-------|--------|-------|
| 固 (g) | 0.004 | 0.054 | 0.092 |
| 液 (g) | 0.006 | 0.0001 | 0.072 |
| 固 分配率 (%) | 41 | 99.8 | 56 |
| 液 分配率 (%) | 59 | 0.2 | 44 |

30

【 0 0 8 8 】

【表 3】

温度 90°C
パルプ濃度 100g/L

| 固液分配 | Li | Al | Ca |
|-----------|-------|--------|-------|
| 固 (g) | 0.076 | 0.55 | 1.6 |
| 液 (g) | 0.022 | 0.0005 | 0.082 |
| 固 分配率 (%) | 78 | 99.9 | 95 |
| 液 分配率 (%) | 22 | 0.1 | 5 |

40

【 0 0 8 9 】

50

【表 4】

温度 25°C(室温)
 パルプ濃度 100g/L

| 固液分配 | Li | Al | Ca |
|-----------|-------|--------|------|
| 固 (g) | 0.095 | 0.566 | 1.5 |
| 液 (g) | 0.002 | 0.0000 | 0.17 |
| 固 分配率 (%) | 98 | 100 | 90 |
| 液 分配率 (%) | 2 | 0 | 10 |

10

【0090】

【表 5】

| | Li | Al |
|-------------|-----|----|
| 酸浸出残渣(分配%) | 6.4 | 68 |
| Li浸出残渣(分配%) | 2.6 | 67 |

【0091】

表 2 ~ 4 より、リチウム浸出時の温度を 90 と高くした場合は、25 とした場合に比して、多くのリチウムが浸出されてリチウム含有溶液中に含まれることがわかる。また表 5 より、リチウム浸出残渣中のリチウムの質量割合が酸浸出残渣中のリチウムの質量割合よりも大幅に低いことがわかる。換言すると、表 5 より、酸浸出残渣中のリチウムの多くが、リチウム浸出工程の後に固液分離を行うことにより得られるリチウム含有溶液に分配したことがわかる。このことは、酸浸出残渣をそのまま廃棄する場合に比較して、酸浸出残渣に対して高温のリチウム浸出を行い、リチウム含有溶液から上述の方法でリチウムを回収することにより、リチウムのロスを有効に抑制できることを示す。なお、いずれの試験でも、アルミニウムの浸出は抑制されていた。

20

【0092】

また、リチウムの浸出を行う前の酸浸出残渣と、90 でリチウムの浸出を行った後に得られたリチウム浸出残渣について、R i g a k u 製 S m a r t l a b X - R A Y D I F F R A C T O M E T E R で X 線源に C u K を用いて、 $2\theta = 5 \sim 90^\circ$ となるように、ステップ 0.01°、スキャンスピード 20°/分の条件で粉末 X 線回折法による分析を行ったところ、それぞれ図 4 及び 5 に示す X 線回折パターンが得られた。酸浸出残渣には、図 4 に示すように、 $C a_3 A l_2 F_8 (O H)_2 S O_4$ が確認されなかったのに対し、リチウム浸出残渣には、図 5 に示すように、 $C a_3 A l_2 F_8 (O H)_2 S O_4$ が含まれていた。このことから、リチウムの浸出時に、酸浸出残渣中の L i - A l 化合物が分解してアルミニウムが溶解した後、そのアルミニウムがカルシウムと再結合して沈殿したと推測される。それにより、ここでは、アルミニウムの浸出が有効に抑制されたと考えられる。

30

40

【0093】

(試験例 2)

上記の電池粉中の金属を、先述したような第一浸出段階及び第二浸出段階を含む酸浸出により浸出させた。これにより、第二浸出段階で酸浸出残渣が得られた。酸浸出残渣のリチウム、アルミニウム及びカルシウムの含有率を表 6 に示す。

【0094】

50

【表 6】

酸浸出残渣

| | Li | Al | Ca |
|-----|------|-----|----|
| 質量% | 0.37 | 2.3 | 12 |

【0095】

上記の酸浸出残渣 4 g を液体としての水に接触させ、温度が異なる条件（90 °C 又は 70 °C）のリチウム浸出を行った。ここでは、パルプ濃度を 20 g / L とし、浸出時間を 300 分とした。それにより得られた固液分離後のリチウム浸出残渣（固）及びリチウム含有溶液（液）のそれぞれに含まれるリチウム、アルミニウム及びカルシウムの質量及び分配率（酸浸出残渣中の成分を 100 とした場合の質量割合）をそれぞれ表 7、表 9 に、また、電池粉中の成分を 100 とした場合の酸浸出残渣中及びリチウム浸出残渣中の成分の質量割合をそれぞれ表 8、表 10 に示す。リチウム含有溶液の pH は室温にて 5 前後であった。

10

【0096】

【表 7】

温度 90°C
パルプ濃度 20g/L

| 固液分配 | Li | Al | Ca |
|-----------|-------|--------|------|
| 固 (g) | 0.004 | 0.084 | 0.33 |
| 液 (g) | 0.011 | 0.0003 | 0.10 |
| 固 分配率 (%) | 29 | 99.6 | 76 |
| 液 分配率 (%) | 71 | 0.4 | 24 |

20

【0097】

【表 8】

温度 90°C
パルプ濃度 20g/L

| | Li | Al |
|-------------|-----|----|
| 酸浸出残渣(分配%) | 5.6 | 65 |
| Li浸出残渣(分配%) | 1.6 | 65 |

30

【0098】

【表 9】

温度 70°C
パルプ濃度 20g/L

| 固液分配 | Li | Al | Ca |
|-----------|-------|-------|------|
| 固 (g) | 0.011 | 0.081 | 0.29 |
| 液 (g) | 0.001 | 0.001 | 0.15 |
| 固 分配率 (%) | 89 | 99 | 67 |
| 液 分配率 (%) | 11 | 1 | 33 |

40

【0099】

50

【表 1 0】

温度 70°C
パルプ濃度 20g/L

| | Li | Al |
|-------------|-----|----|
| 酸浸出残渣(分配%) | 5.6 | 65 |
| Li浸出残渣(分配%) | 4.9 | 65 |

【0 1 0 0】

表 7 及び表 9 より、リチウム浸出時の温度を 9 0 と高くした場合は、7 0 とした場合に比して、多くのリチウムが浸出されてリチウム含有溶液中に含まれることがわかる。また、表 8 及び表 1 0 より、高温のリチウム浸出を行うことにより、リチウムのロスを有効に抑制できることがわかる。なお、いずれの試験でも、アルミニウムの浸出は抑制されていた。

【0 1 0 1】

また、リチウムの浸出を行う前の酸浸出残渣の X 線回折パターンを図 6 に示し、9 0 でリチウムの浸出を行った後に得られたリチウム浸出残渣の X 線回折パターンを図 7 に示す。酸浸出残渣には、図 6 に示すように、 $Ca_3Al_2F_8(OH)_2SO_4$ が含まれていないが、リチウム浸出残渣には、図 7 に示すように、 $Ca_3Al_2F_8(OH)_2SO_4$ が含まれていた。このことから、リチウムの浸出時に、酸浸出残渣中の Li - Al 化合物が分解してアルミニウムが溶解した後、そのアルミニウムがカルシウムと再結合して沈殿し、その結果として、アルミニウムの浸出が有効に抑制されたと考えられる。

【0 1 0 2】

(試験例 3)

温度を 7 0 とし、浸出時間を 5 時間又は 8 時間としたことを除いて試験例 2 と同様にして、表 6 に示す組成の酸浸出残渣を用いてリチウム浸出を行った。それにより得られた固液分離後のリチウム浸出残渣(固)及びリチウム含有溶液(液)のそれぞれに含まれるリチウム、アルミニウム及びカルシウムの質量及び分配率(酸浸出残渣中の成分を 1 0 0 とした場合の質量割合)をそれぞれ表 1 1、表 1 3 に、また、電池粉中の成分を 1 0 0 とした場合の酸浸出残渣中及びリチウム浸出残渣中の成分の質量割合をそれぞれ表 1 2、表 1 4 に示す。リチウム含有溶液の pH は室温にて 6 前後であった。

【0 1 0 3】

【表 1 1】

温度 70°C 5時間
パルプ濃度 20g/L

| 固液分配 | Li | Al | Ca |
|-----------|-------|-------|------|
| 固 (g) | 0.052 | 0.42 | 1.5 |
| 液 (g) | 0.013 | 0.003 | 0.70 |
| 固 分配率 (%) | 81 | 99 | 68 |
| 液 分配率 (%) | 19 | 1 | 32 |

【0 1 0 4】

10

20

30

40

50

【表 1 2】

温度 70°C 5時間
 パルプ濃度 20g/L

| | Li | Al |
|-------------|-----|----|
| 酸浸出残渣(分配%) | 5.6 | 65 |
| Li浸出残渣(分配%) | 4.5 | 65 |

【0 1 0 5】

【表 1 3】

温度 70°C 8時間
 パルプ濃度 20g/L

| 固液分配 | Li | Al | Ca |
|-----------|-------|-------|------|
| 固 (g) | 0.041 | 0.42 | 1.5 |
| 液 (g) | 0.028 | 0.002 | 0.64 |
| 固 分配率 (%) | 60 | 99.5 | 70 |
| 液 分配率 (%) | 40 | 0.5 | 30 |

10

20

【0 1 0 6】

【表 1 4】

温度 70°C 8時間
 パルプ濃度 20g/L

| | Li | Al |
|-------------|-----|----|
| 酸浸出残渣(分配%) | 5.6 | 65 |
| Li浸出残渣(分配%) | 3.3 | 65 |

30

【0 1 0 7】

(試験例 4)

温度を 90 又は 80 とし、浸出時間を 8 時間、5 時間、2 時間又は 20 分としたことを除いて試験例 2 と同様にして、表 6 に示す組成の酸浸出残渣を用いてリチウム浸出を行った。ここでは、パルプ濃度を 20 g / L とした。それにより得られた固液分離後のリチウム浸出残渣(固)及びリチウム含有溶液(液)のそれぞれに含まれるリチウム、アルミニウム及びカルシウムの質量及び分配率(酸浸出残渣中の成分を 100 とした場合の質量割合)をそれぞれ表 15、表 17、表 19、表 21 に、また、電池粉中の成分を 100 とした場合の酸浸出残渣中及びリチウム浸出残渣中の成分の質量割合をそれぞれ表 16、表 18、表 20、表 22 に示す。リチウム含有溶液の pH は室温にて、表 15、表 17 及び表 21 の試験では 5 前後、表 19 の試験では 6 程度であった。

40

【0 1 0 8】

50

【表 1 5】

温度90°C、8時間

パルプ濃度 20g/L

| 固液分配 | Li | Al | Ca |
|-----------|-------|-------|------|
| 固 (g) | 0.007 | 0.41 | 1.6 |
| 液 (g) | 0.071 | 0.002 | 0.57 |
| 固 分配率 (%) | 9 | 99.6 | 74 |
| 液 分配率 (%) | 91 | 0.4 | 26 |

10

【0 1 0 9】

【表 1 6】

温度90°C、8時間

パルプ濃度 20g/L

| | Li | Al |
|-------------|-----|----|
| 酸浸出残渣(分配%) | 5.6 | 65 |
| Li浸出残渣(分配%) | 0.5 | 65 |

20

【0 1 1 0】

【表 1 7】

温度90°C、2時間

パルプ濃度 20g/L

| 固液分配 | Li | Al | Ca |
|-----------|-------|-------|------|
| 固 (g) | 0.046 | 0.43 | 1.7 |
| 液 (g) | 0.029 | 0.004 | 0.66 |
| 固 分配率 (%) | 62 | 99 | 72 |
| 液 分配率 (%) | 38 | 1 | 28 |

30

【0 1 1 1】

【表 1 8】

温度90°C、2時間

パルプ濃度 20g/L

| | Li | Al |
|-------------|-----|----|
| 酸浸出残渣(分配%) | 5.6 | 65 |
| Li浸出残渣(分配%) | 3.4 | 65 |

40

【0 1 1 2】

50

【表 1 9】

温度90°C、20分

パルプ濃度 20g/L

| 固液分配 | Li | Al | Ca |
|-----------|-------|-------|------|
| 固 (g) | 0.059 | 0.40 | 1.6 |
| 液 (g) | 0.006 | 0.008 | 0.66 |
| 固 分配率 (%) | 90 | 98 | 71 |
| 液 分配率 (%) | 10 | 2 | 29 |

10

【0 1 1 3】

【表 2 0】

温度90°C、20分

パルプ濃度 20g/L

| | Li | Al |
|-------------|-----|----|
| 酸浸出残渣(分配%) | 5.6 | 65 |
| Li浸出残渣(分配%) | 5.0 | 64 |

20

【0 1 1 4】

【表 2 1】

温度80°C、5時間

パルプ濃度 20g/L

| 固液分配 | Li | Al | Ca |
|-----------|-------|-------|------|
| 固 (g) | 0.037 | 0.40 | 1.6 |
| 液 (g) | 0.035 | 0.003 | 0.60 |
| 固 分配率 (%) | 51 | 99 | 73 |
| 液 分配率 (%) | 49 | 1 | 27 |

30

【0 1 1 5】

【表 2 2】

温度80°C、5時間

パルプ濃度 20g/L

| | Li | Al |
|-------------|-----|----|
| 酸浸出残渣(分配%) | 5.6 | 65 |
| Li浸出残渣(分配%) | 2.9 | 65 |

40

【0 1 1 6】

上記の試験より、浸出時間に対するリチウム浸出率の変化は、図8に示すグラフのようになる。図8は、表7、表15、表17及び表19に示す各試験結果をプロットしたものであり、それらの試験は、いずれもパルプ濃度20g/L、温度90℃であって、浸出時間のみを変更したものである。また、表4、表7、表9及び表21の各試験結果から得られたリチウム浸出時の温度に対するリチウム浸出率の変化のグラフを、図9に示す。

【0 1 1 7】

50

図 8 に示すように、浸出時間が長いほど、リチウム浸出率が高くなることがわかる。また図 9 より、リチウム浸出時の温度が 70 以上であれば、リチウム浸出率が十分に高くなり、さらに 80 以上とすれば、リチウムの多くが浸出することがわかる。

【 0 1 1 8 】

また、リチウムの浸出を行う前の酸浸出残渣は、試験例 2 で用いた酸浸出残渣と同じであり、その X 線回折パターンは図 6 に示すものである。90 でリチウムの浸出を 2 時間行った後に得られたリチウム浸出残渣（表 1 7 及び表 1 8 の残渣）の X 線回折パターンを、図 1 0 に示す。それらの図 6 及び 1 0 の X 線回折パターン並びに、90 でリチウムの浸出を 5 時間行った後に得られたリチウム浸出残渣（表 7 及び表 8 の残渣）についての図 7 の X 線回折パターンを比較すると、図 6 の一番左側に位置する最も強いピークは、CaSO₄もしくはLi-Al 複合水酸化物のいずれかについてのものであるが、図 1 0 の 2 時間の浸出ではそれほど強度が低下していないのに対し、図 7 の 5 時間の浸出では強度が低下している。このことから、一番左側に位置する最も強いピークは、比較的短時間で溶解するCaSO₄のピークではなく、Li-Al 複合水酸化物のピークであると認められる。このピークは、図 7 に示すように、5 時間の浸出では強度が低下しているので、ここではLi-Al 複合水酸化物が溶解したと推測される。この結果から、Li-Al 複合水酸化物が溶解した場合でも、表 7 及び 8 に示すように、リチウムを多く浸出させることができるといえる。

10

【 0 1 1 9 】

（試験例 5）

水に硫酸を異なる量で添加した液体に、酸浸出残渣を接触させたことを除いて試験例 2 と同様にして、表 6 に示す組成の酸浸出残渣を用いてリチウム浸出を行った。硫酸の添加量はそれぞれ、酸浸出残渣中のリチウムに対して 0.5 倍のモル量、1 倍のモル量とした。ここでは、パルプ濃度を 20 g / L とし、浸出時間を 5 時間とし、浸出時の温度を 90 とした。それにより得られた固液分離後のリチウム浸出残渣（固）及びリチウム含有溶液（液）のそれぞれに含まれるリチウム、アルミニウム及びカルシウムの質量及び分配率（酸浸出残渣中の成分を 100 とした場合の質量割合）をそれぞれ表 2 3、表 2 5 に、また、電池粉中の成分を 100 とした場合の酸浸出残渣中及びリチウム浸出残渣中の成分の質量割合をそれぞれ表 2 4、表 2 6 に示す。リチウム含有溶液の pH は室温にて、表 2 3 の試験では 4.68 となり、表 2 5 の試験では 3.44 となった。

20

30

【 0 1 2 0 】

【表 2 3】

温度90°C、5時間、硫酸添加 (Liの1/2倍のモル量)

パルプ濃度 20g/L

| 固液分配 | Li | Al | Ca |
|-----------|-------|-------|------|
| 固 (g) | 0.040 | 0.42 | 1.8 |
| 液 (g) | 0.033 | 0.007 | 0.58 |
| 固 分配率 (%) | 55 | 98 | 75 |
| 液 分配率 (%) | 45 | 2 | 25 |

40

【 0 1 2 1 】

50

【表 2 4】

温度90°C、5時間、硫酸添加 (Liの1/2倍のモル量)

パルプ濃度 20g/L

| | Li | Al |
|-------------|-----|----|
| 酸浸出残渣(分配%) | 5.6 | 65 |
| Li浸出残渣(分配%) | 3.1 | 64 |

【0 1 2 2】

【表 2 5】

温度90°C、5時間、硫酸添加 (Liの1倍のモル量)

パルプ濃度 20g/L

| 固液分配 | Li | Al | Ca |
|-----------|-------|-------|------|
| 固 (g) | 0.046 | 0.38 | 1.6 |
| 液 (g) | 0.022 | 0.063 | 0.59 |
| 固 分配率 (%) | 68 | 86 | 73 |
| 液 分配率 (%) | 32 | 14 | 27 |

【0 1 2 3】

【表 2 6】

温度90°C、5時間、硫酸添加 (Liの1倍のモル量)

パルプ濃度 20g/L

| | Li | Al |
|-------------|-----|----|
| 酸浸出残渣(分配%) | 5.6 | 65 |
| Li浸出残渣(分配%) | 3.8 | 56 |

【0 1 2 4】

表 2 3 及び表 2 5 より、硫酸を添加した場合でも、アルミニウムの浸出を抑制しつつ、リチウムを浸出できることがわかった。硫酸の添加量をある程度の量に留めて pH を下げ過ぎないことにより、表 2 3 に示すように、アルミニウムの浸出を有効に抑制することができる。これらの試験の結果より、リチウム含有溶液の pH は 4 . 5 以上が好ましいと考えられる。

【0 1 2 5】

(試験例 6)

上記の電池粉中の金属を、先述したような第一浸出段階及び第二浸出段階を含む酸浸出により浸出させた。これにより得られた金属含有溶液を中和し、主としてアルミニウムを析出させて、表 2 7 に示す成分の中和残渣 A を得た。

【0 1 2 6】

【表 2 7】

中和残渣 A

| | Li | Al | Ca |
|-----|-----|----|-----|
| 質量% | 1.3 | 13 | 7.2 |

【0 1 2 7】

上記の中和残渣 A の 1 . 5 g を液体としての水に接触させ、90 でリチウム浸出を行った。ここでは、パルプ濃度を 7 . 5 g / L とし、浸出時間を 300 分とした。それによ

り得られた固液分離後のリチウム浸出残渣（固）及びリチウム含有溶液（液）のそれぞれに含まれるリチウム、アルミニウム及びカルシウムの質量及び分配率（中和残渣 A 中の成分を 100 とした場合の質量割合）、並びに、電池粉中の成分を 100 とした場合の中和残渣 A 中及びリチウム浸出残渣中の成分の質量割合をそれぞれ、表 28 及び表 29 に示す。リチウム含有溶液の pH は室温にて 6 程度となった。

【0128】

【表 28】

温度 90°C
パルプ濃度 7.5g/L

| 固液分配 | Li | Al | Ca |
|-----------|-------|-------|--------|
| 固 (g) | 0.010 | 0.17 | 0.11 |
| 液 (g) | 0.008 | 0.021 | 0.0000 |
| 固 分配率 (%) | 53 | 89 | 100 |
| 液 分配率 (%) | 47 | 11 | 0 |

10

【0129】

【表 29】

温度 90°C
パルプ濃度 7.5g/L

| | Li | Al |
|-------------|-----|----|
| 中和残渣(分配%) | 1.7 | 78 |
| Li浸出残渣(分配%) | 0.9 | 69 |

20

【0130】

表 28 より、中和残渣を対象とした場合、リチウムは、酸浸出残渣を対象とした場合に比して浸出率が低いものの比較的多く浸出し、アルミニウムもある程度浸出することがわかる。

30

【0131】

また、上記の中和残渣 A を用いて、水に硫酸カルシウムを添加したことを除いて同様のリチウム浸出を行った。硫酸カルシウムの添加量は、元のアルミニウムのモル数に対して 1 倍とした。なお、中和残渣 A に含まれていたカルシウムを含めると、カルシウムのモル数は、アルミニウムのモル数の 1.4 倍であった。それにより得られた固液分離後のリチウム浸出残渣（固）及びリチウム含有溶液（液）のそれぞれに含まれるリチウム、アルミニウム及びカルシウムの質量及び分配率（中和残渣 A 中の成分を 100 とした場合の質量割合）、並びに、電池粉中の成分を 100 とした場合の中和残渣 A 中及びリチウム浸出残渣中の成分の質量割合をそれぞれ、表 30 及び表 31 に示す。リチウム含有溶液の pH は室温にて 5 前後となった。

40

【0132】

50

【表 3 0】

温度 90°C Ca添加
パルプ濃度 7.5g/L

| 固液分配 | Li | Al | Ca |
|-----------|-------|-------|------|
| 固 (g) | 0.008 | 0.17 | 0.28 |
| 液 (g) | 0.009 | 0.005 | 0.14 |
| 固 分配率 (%) | 47 | 97 | 66 |
| 液 分配率 (%) | 53 | 3 | 34 |

10

【0 1 3 3】

【表 3 1】

温度 90°C Ca添加
パルプ濃度 7.5g/L

| | Li | Al |
|-------------|-----|----|
| 中和残渣(分配%) | 1.7 | 78 |
| Li浸出残渣(分配%) | 0.8 | 76 |

20

【0 1 3 4】

表 3 0 より、カルシウムを添加することにより、アルミニウムの浸出が抑制されるとともに、リチウムがより多く浸出することがわかる。

【0 1 3 5】

また、同様の酸浸出及び中和を行って、表 3 2 に示す成分の別の中和残渣 B を得た。

【0 1 3 6】

【表 3 2】

中和残渣 B

| | Li | Al | Ca |
|-----|------|----|-----|
| 質量% | 0.70 | 13 | 7.9 |

30

【0 1 3 7】

上記の中和残渣 B の 1 . 5 g を液体としての水に接触させ、90 でリチウム浸出を行った。ここでは、パルプ濃度を 7 . 5 g / L とし、浸出時間を 300 分とした。それにより得られた固液分離後のリチウム浸出残渣（固）及びリチウム含有溶液（液）のそれぞれに含まれるリチウム、アルミニウム及びカルシウムの質量及び分配率（中和残渣 B 中の成分を 100 とした場合の質量割合）、並びに、電池粉中の成分を 100 とした場合の中和残渣 B 中及びリチウム浸出残渣中の成分の質量割合をそれぞれ、表 3 3 及び表 3 4 に示す。リチウム含有溶液の pH は室温にて 5 . 5 程度となった。

40

【0 1 3 8】

50

【表 3 3】

温度 90°C
パルプ濃度 7.5g/L

| 固液分配 | Li | Al | Ca |
|-----------|-------|-------|--------|
| 固 (g) | 0.005 | 0.17 | 0.11 |
| 液 (g) | 0.005 | 0.018 | 0.0000 |
| 固 分配率 (%) | 47 | 90 | 100 |
| 液 分配率 (%) | 53 | 10 | 0 |

10

【0 1 3 9】

【表 3 4】

温度 90°C
パルプ濃度 7.5g/L

| | Li | Al |
|-------------|-----|----|
| 中和残渣(分配%) | 0.8 | 55 |
| Li浸出残渣(分配%) | 0.4 | 50 |

20

【0 1 4 0】

また、同様の酸浸出及び中和を行って、表 3 5 に示す成分の別の中和残渣 C を得た。

【0 1 4 1】

【表 3 5】

中和残渣 C

| | Li | Al | Ca |
|-----|-----|----|------|
| 質量% | 2.7 | 24 | 0.23 |

【0 1 4 2】

上記の中和残渣 C の 1 . 5 g を液体に接触させ、同様の条件でリチウム浸出を行った。ここでは、パルプ濃度 7 . 5 g / L 又は 2 . 5 g / L、硫酸カルシウムの添加の有無について条件を変更した。硫酸カルシウムを添加した試験では、硫酸カルシウムの添加量は、中和残渣中のアルミニウムと同じモル数になる量とした。それにより得られた固液分離後のリチウム浸出残渣（固）及びリチウム含有溶液（液）のそれぞれに含まれるリチウム、アルミニウム及びカルシウムの質量及び分配率（中和残渣 C 中の成分を 1 0 0 とした場合の質量割合）をそれぞれ、表 3 6 ~ 表 3 8 に示す。リチウム含有溶液の pH は室温にて 6 程度となった。

30

【0 1 4 3】

【表 3 6】

温度 90°C 硫酸Caなし
パルプ濃度 7.5g/L

| 固液分配 | Li | Al | Ca |
|-----------|-------|--------|-------|
| 固 (g) | 0.15 | 1.6 | 0.008 |
| 液 (g) | 0.084 | 0.0000 | 0.005 |
| 固 分配率 (%) | 64 | 100 | 61 |
| 液 分配率 (%) | 36 | 0 | 39 |

40

50

【 0 1 4 4 】

【 表 3 7 】

温度 90°C 硫酸Caなし
 パルプ濃度 2.5g/L

| 固液分配 | Li | Al | Ca |
|-----------|-------|--------|-------|
| 固 (g) | 0.033 | 0.56 | 0.002 |
| 液 (g) | 0.031 | 0.0000 | 0.001 |
| 固 分配率 (%) | 52 | 100 | 76 |
| 液 分配率 (%) | 48 | 0 | 24 |

10

【 0 1 4 5 】

【 表 3 8 】

温度 90°C 硫酸Ca添加
 パルプ濃度 2.5g/L

| 固液分配 | Li | Al | Ca |
|-----------|-------|--------|------|
| 固 (g) | 0.030 | 0.53 | 0.33 |
| 液 (g) | 0.036 | 0.0000 | 0.62 |
| 固 分配率 (%) | 45 | 100 | 35 |
| 液 分配率 (%) | 55 | 0 | 65 |

20

【 0 1 4 6 】

表 3 6 ~ 表 3 8 より、中和残渣 C に対する試験では、リチウム浸出時のアルミニウムの浸出を十分に抑制することができたことがわかる。また、パルプ濃度を低くすること、硫酸カルシウムを添加することにより、リチウムの浸出率が高まることがわかる。

【 0 1 4 7 】

また、同様の酸浸出及び中和を行って、表 3 9 に示す成分の別の中和残渣 D を得た。

30

【 0 1 4 8 】

【 表 3 9 】

中和残渣 D

| | Li | Al | Ca |
|-----|-----|----|------|
| 質量% | 2.8 | 24 | 0.06 |

【 0 1 4 9 】

上記の中和残渣 D の 1 . 5 g を液体に接触させ、同様の条件でリチウム浸出（一回目のリチウム浸出）を行った後、そのリチウム浸出残渣について再度、硫酸を添加した液体を用いてリチウム浸出（二回目のリチウム浸出）を行った。二回目のリチウム浸出では、硫酸を添加したときの pH を室温で 3 . 4 とし、硫酸の添加量を、酸浸出残渣中のリチウムに対して 0 . 5 倍のモル量とした。一回目と二回目の各リチウム浸出で得られた固液分離後のリチウム浸出残渣（固）及びリチウム含有溶液（液）のそれぞれに含まれるリチウム、アルミニウム及びカルシウムの質量及び分配率（中和残渣 D 中の成分を 1 0 0 とした場合の質量割合）をそれぞれ、表 4 0 及び表 4 1 に示す。リチウム含有溶液の pH は室温にて、一回目では 6 程度となり、二回目では 3 . 5 程度となった。

40

【 0 1 5 0 】

50

【表 4 0】

温度 90°C 1 回目
3.5g/L

| 固液分配 | Li | Al | Ca |
|-----------|-------|--------|--------|
| 固 (g) | 0.055 | 0.77 | 0.001 |
| 液 (g) | 0.047 | 0.0000 | 0.0000 |
| 固 分配率 (%) | 54 | 100 | 100 |
| 液 分配率 (%) | 46 | 0 | 0 |

10

【 0 1 5 1】

【表 4 1】

温度 90°C 2 回目 硫酸添加
3.5g/L

| 固液分配 | Li | Al | Ca |
|-----------|-------|-------|--------|
| 固 (g) | 0.014 | 0.73 | 0.0001 |
| 液 (g) | 0.087 | 0.064 | 0.0000 |
| 固 分配率 (%) | 14 | 92 | 100 |
| 液 分配率 (%) | 86 | 8 | 0 |

20

【 0 1 5 2】

表 4 0 及び表 4 1 に示すように、二回のリチウム浸出を行うことで、中和残渣中のリチウムの多くを浸出させることができた。

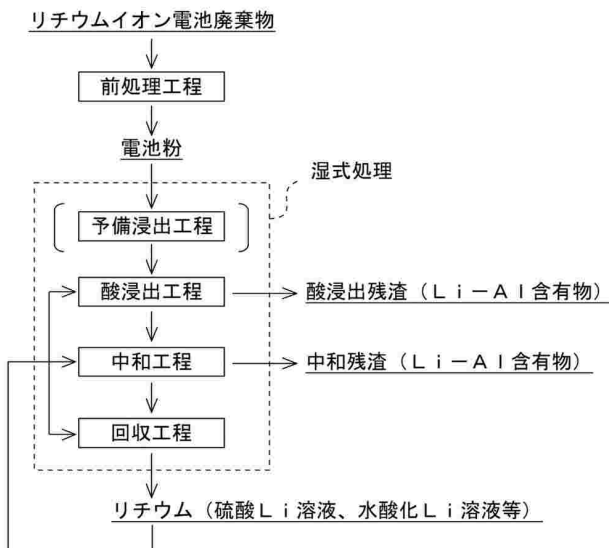
【 0 1 5 3】

以上より、Li - Al 含有物から得られたリチウム含有溶液を湿式処理で使用すれば、リチウムのロスが抑制されるとともに、Li - Al 含有物中のリチウムを有効に活用できる可能性が示唆された。

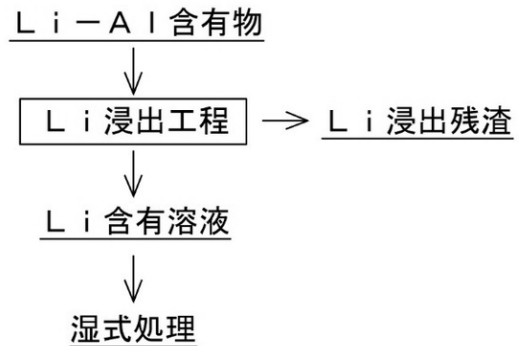
30

【 図 面】

【 図 1】



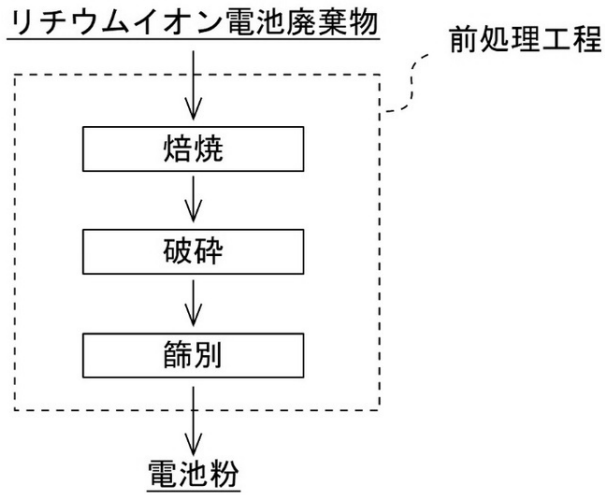
【 図 2】



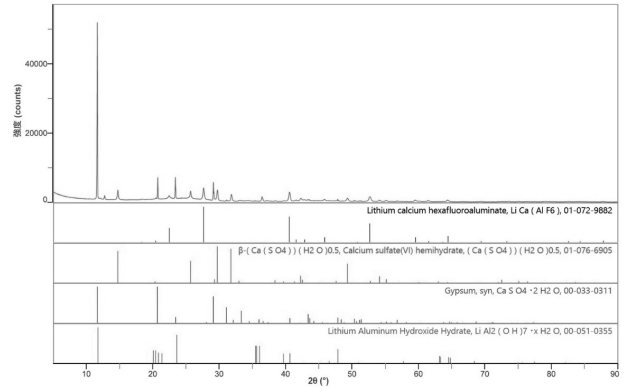
40

50

【 図 3 】

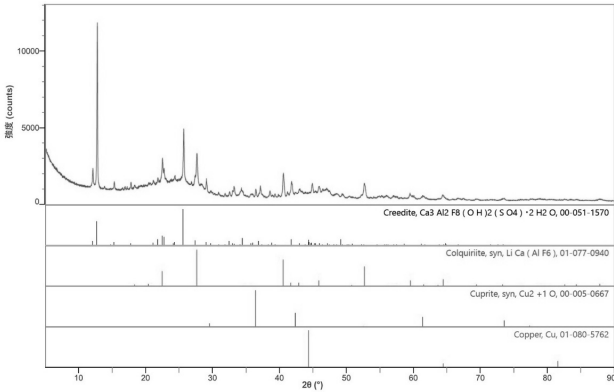


【 図 4 】

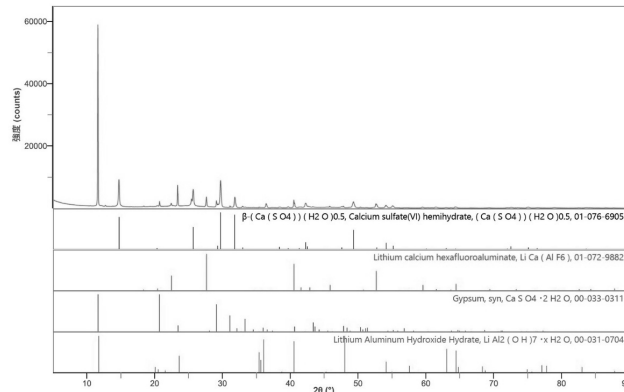


10

【 図 5 】



【 図 6 】



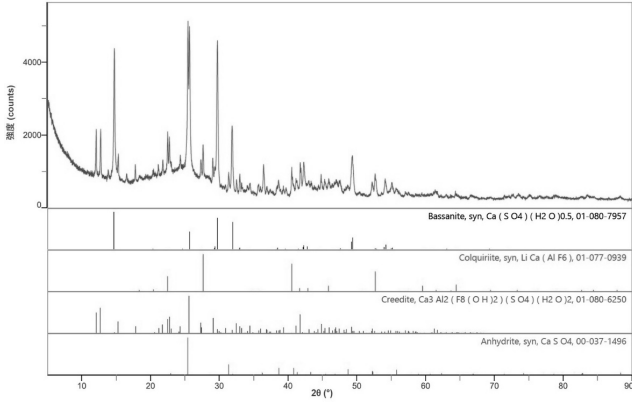
20

30

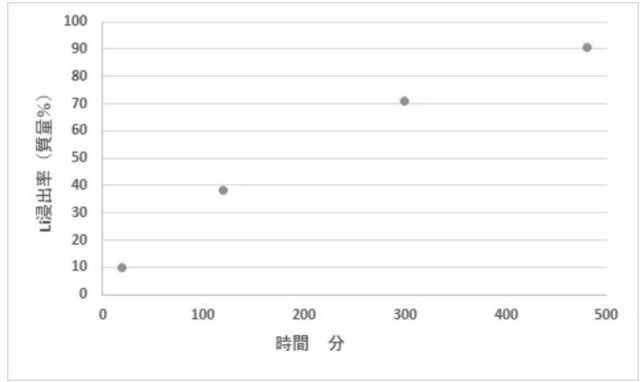
40

50

【 図 7 】

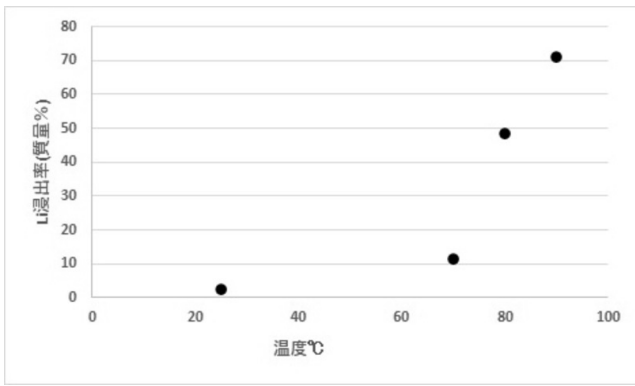


【 図 8 】

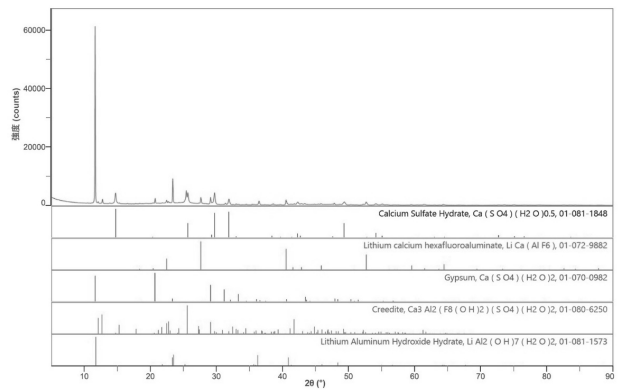


10

【 図 9 】



【 図 10 】



20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

H 0 1 M 10/54 (2006.01)

F I

H 0 1 M 10/54

テーマコード (参考)