

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7128836号

(P7128836)

(45)発行日 令和4年8月31日(2022.8.31)

(24)登録日 令和4年8月23日(2022.8.23)

(51)国際特許分類

F I

C 2 2 B	26/12	(2006.01)	C 2 2 B	26/12	
C 2 2 B	3/08	(2006.01)	C 2 2 B	3/08	
C 2 2 B	3/44	(2006.01)	C 2 2 B	3/44	1 0 1 A
C 2 2 B	3/22	(2006.01)	C 2 2 B	3/44	1 0 1 Z
C 2 2 B	7/04	(2006.01)	C 2 2 B	3/22	

請求項の数 5 (全8頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2019-554763(P2019-554763)

(86)(22)出願日 平成30年3月26日(2018.3.26)

(65)公表番号 特表2020-516769(P2020-516769
A)

(43)公表日 令和2年6月11日(2020.6.11)

(86)国際出願番号 PCT/EP2018/057569

(87)国際公開番号 WO2018/184876

(87)国際公開日 平成30年10月11日(2018.10.11)

審査請求日 令和3年2月10日(2021.2.10)

(31)優先権主張番号 17165533.5

(32)優先日 平成29年4月7日(2017.4.7)

(33)優先権主張国・地域又は機関
欧州特許庁(EP)

(73)特許権者 501094270

ユミコア

ベルギー国 ブリュッセル、リュ ドゥ
マレ、3 1

(74)代理人 100108453

弁理士 村山 靖彦

(74)代理人 100110364

弁理士 実広 信哉

(74)代理人 100133400

弁理士 阿部 達彦

(72)発明者 ハラルド・オウステルホフ

ベルギー・B - 2 2 5 0・オレン・ワー

テルトーレンストラート・3 3・ユミコ

ア・パテント・デパートメント

(72)発明者 ダヴィド・デュボン

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウムを回収する方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム及びアルミニウムを含有する冶金組成物からリチウムを回収する方法であって、

- 冶金組成物を、pH 3以下で硫酸水溶液と接触させることにより浸出させ、これにより、不溶性化合物を含む残渣、並びにリチウム及びアルミニウムを含む第1の浸出液を得る工程と、

- 任意選択で、リチウム及びアルミニウムを含む第1の浸出液をpH 2～4に中和し、これにより、アルミニウムの第1の部分を含む残渣を沈殿させ、リチウムを含む第2の浸出液を得る工程と、

- リン酸イオン源を、リチウム及びアルミニウムを含む第1の浸出液に添加するか、又は、任意選択の第1の浸出液の中和を行うことを条件として、リチウム及びアルミニウムを含む第2の浸出液に添加し、これにより、アルミニウムの第2の部分を含む残渣を沈殿させ、リチウムを含む第3の浸出液を得る工程と、

- 任意選択で、リチウム及びアルミニウムを含む第3の浸出液をpH 3～4に中和し、これにより、アルミニウムの第3の部分を含む残渣を沈殿させ、リチウムを含む第4の浸出液を得る工程と、

- アルミニウムの第2の部分を含む残渣を濾過により第3の浸出液から分離するか、又は、第3の浸出液の任意選択の中和を行うことを条件として、アルミニウムの第3の部分を含む残渣を濾過により第4の浸出液から分離する工程とを含む方法。

10

20

【請求項 2】

前記第 1 の浸出液を得る工程の後かつリン酸イオン源を添加する工程の前に、リチウム及びアルミニウムを含む第 1 の浸出液を濾過により分離する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

任意選択の第 1 の浸出液の中和工程の後かつリン酸イオン源を添加する工程の前に、リチウム及びアルミニウムを含む第 2 の浸出液を濾過により分離する、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

リチウムを第 4 の浸出液から沈殿させ、濾過により分離する、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

冶金組成物が冶金スラグである、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルミニウムも含有する組成物からリチウムを回収する改良された方法に関する。

【背景技術】

【0002】

そのような冶金組成物の例は、高温冶金製錬プロセスを使用してリチウムイオン電池又はそれらに由来する製品をリサイクルするときに得られる冶金スラグである。電池と造滓剤と一緒に高温で溶解される。コバルト - ニッケル - 銅の金属相及びスラグが形成される酸素ポテンシャルが選択される。より酸化されやすい元素は、リチウムに隠れてスラグの一部となる。電池における有機画分は効果的に熱分解され、残留揮発物が排ガス精製システムに捕捉される。

【0003】

そのような関連する冶金組成物の他の例は、幾つかの高性能リチウムアルミニウム合金及び溶接フラックスである。

【0004】

そのような組成物からのリチウムの回収について研究が行われてきたが、依然として複雑で高価である。

【0005】

公知の方法によると、スラグを酸性条件下で浸出させる。このようにして、リチウムのほとんどを含有する浸出液が得られる。スラグ中のアルミニウムは、部分的に可溶性であり、アルミン酸リチウムの沈殿、及びリチウムを吸収する傾向のある水酸化アルミニウムフレークの形成などの問題が生じる。この現象により、リチウムの回収率が大幅に悪化することがある。

【0006】

CN105907983(A)は、リチウムをスラグから抽出する方法も提案している。溶液を pH 約 6 に中和する際にアルミン酸リチウムが沈殿するのを防止するために、スラグを希釈条件で硫酸に溶解する。濾液は、リチウム回収のために更に処理する前に、大部分の水を蒸発させて濃縮する必要がある。したがって、このプロセスは技術的には実施可能であるが、特に費用がかかる。また、中和及び精製に必要な試薬の量が膨大であり、石膏が生成され、その価格を安定させることができない。

【0007】

WO2011141297(A1)は、リチウムイオン電池の高温冶金処理により生じたリチウム含有スラグを、コンクリートの添加剤として利用している。この方法は、コンクリート中でアルカリ金属の反応を低減させるというリチウムの有利な特性を利用している。こうすることで、スラグ自体に存在するリチウムは有意義に利用されるが、他の領域でリサイクルするためのリチウムの現実的な回収には至らない。

10

20

30

40

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【文献】CN105907983(A)

WO2011141297(A1)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

したがって、多くの材料の場合、特に冶金スラグの場合に、アルミニウムとリチウムが両方一緒に酸性媒体中に浸出しているようである。更に、両方の元素は、浸出溶液の精製の間に共沈する傾向がある。したがって、開示される方法の主な目的は、リチウムはそのまま、浸出溶液中のアルミニウムを低減させることである。その後、リチウムを比較的純粋な成分として浸出液から沈殿させることができる。

10

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、上記の組成物に準じた材料からリチウムを回収する方法であって、

- 特にスラグを扱う場合に、任意選択で、材料のサイズを縮小する工程と、
- 冶金組成物を、pH 3以下で硫酸水溶液と接触させることにより浸出させ、これにより、不溶性化合物を含む残渣、並びにリチウム及びアルミニウムを含む第1の浸出液を得る工程と、

20

- 任意選択で、リチウム及びアルミニウムを含む第1の浸出液をpH 2~4に中和し、これにより、アルミニウムの第1の部分を含む残渣を沈殿させ、リチウムを含む第2の浸出液を得る工程と、

- リン酸イオン源を、リチウム及びアルミニウムを含む第1の浸出液に添加するか、又は、任意選択の第1の浸出液の中和を行うことを条件として、リチウム及びアルミニウムを含む第2の浸出液に添加し、これにより、アルミニウムの第2の部分を含む残渣を沈殿させ、リチウムを含む第3の浸出液を得る工程と、

- 任意選択で、リチウム及びアルミニウムを含む第3の浸出液をpH 3~4に中和し、これにより、アルミニウムの第3の部分を含む残渣を沈殿させ、リチウムを含む第4の浸出液を得る工程と、

30

- アルミニウムの第2の部分を含む残渣を濾過により第3の浸出液から分離するか、又は、任意選択の第3の浸出液の中和を行うことを条件として、アルミニウムの第3の部分を含む残渣を濾過により第4の浸出液から分離する工程とを含む方法を開示する。

【発明を実施するための形態】

【0011】

任意選択のサイズ縮小は、浸出速度を向上させるのに有利である。スラグのサイズ縮小には、様々な技術を適用することができる。速い浸出速度を達成するためには、250 μm未満の粒径(d₅₀)が望ましい。粒径がより大きいと、浸出時間が増加するであろう。

【0012】

リチウム含有組成物の浸出は典型的には、アルミニウムの共溶解を回避しながら、リチウム収率を最大化することを目的とする穏やかな条件下で行われる。50 超の温度が好ましく、その理由は、この温度で溶解速度が加速されるからである。しかしながら、浸出を圧力容器内で行う必要はない。浸出工程は、リチウムの良好な浸出率を保証するために、pH 3以下で行われる必要がある。pH 1~3の範囲内において、良好なリチウム収率を、アルミニウムに対するいくらかの選択率と組み合わせることができる。

40

【0013】

第1の浸出液を任意選択で中和することにより、残渣中のアルミニウムの第1の部分を沈殿させることができる。ホスフェートは典型的には、通常の中和剤、例えば石灰又は石灰石よりも費用がかかる。したがって、従来の中和剤を使用して溶存アルミニウムの一部

50

を事前に除去すると、次工程で単にホスフェートを添加することによりアルミニウムを沈殿させるのに比べて、経済的利点となる。アルミニウムはpH 2で沈殿を開始するが、この任意選択の工程では、pH 4を上回るべきでなく、その理由は、pH 4を上回ると共沈によるリチウムの損失を招くことがあるからである。中和は、より高いpH値でのリチウムの共沈を回避するために、典型的にはpH 3未満で行われる。スラグ中に存在するリチウムのうち十分な割合が溶解するように中和のpHが選択されている限り、例えばリチウム含有スラグ自体を使用して浸出溶液の中和が実施可能でもあることは、注目に値する。pH 3未満が適切である。

【0014】

溶存アルミニウムの更なる部分の除去は、リチウム含有溶液に適切なホスフェート源を添加することにより行われる。添加するホスフェートの量は、溶存アルミニウムの量に対して化学量論であることが好ましい。適切なホスフェート源は、 H_3PO_4 、 Na_3PO_4 、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 、 Li_3PO_4 、並びに NH_4 、K及びCaのリン酸塩、及びリン酸塩スラッジである。

10

【0015】

第3の浸出液を任意選択で中和することにより、残渣中のアルミニウムの第3の部分を沈殿させることができる。この選択肢は、ホスフェートの添加が非常に低いpHで行われる場合、又は酸性ホスフェート源、例えばリン酸を使用する場合に有用である。このとき、ホスフェート添加の間におけるアルミニウムの前記第2の部分の沈殿は、完全ではないであろう。その理由は、リン酸アルミニウムの溶解度は、pHに強く依存するからである。この残留アルミニウムは、先の通常の中和剤を使用してpHを3~4に上昇させることにより沈殿可能である。典型的には、pH 3~4への中和後は、1mg/L未満のAlが溶液中に存在するであろう。

20

【0016】

当業者が理解するように、沈殿物が形成される各工程の後に、更なる固体-液体分離工程を挿入して、様々な残渣を互いに分離することができる。これらの分離は完全に任意選択であり、定義される方法を著しく変更することはない。

【0017】

したがって、本方法の本質は、リン酸アニオンを、溶存アルミニウムに対して少なくとも化学量論量で浸出液に添加し、pHを2~4、好ましくは3~4に制御し、これによりリン酸アルミニウムを沈殿させ、これを浸出液から分離することができることである。

30

【0018】

本発明の優れた特徴は明らかに、リン酸アルミニウムの形成が、不所望なアルミン酸リチウムの沈殿に優先するという事実である。したがって、アルミニウムを本質的に溶液から排除しながら、著しいリチウム損失を回避することができる。

【0019】

アルミニウムを除去した後に、リチウム溶液の更なる精製を公知の方法により行ってもよい。これらは、加水分解、蒸発、並びに濃縮、炭酸塩沈殿によるマグネシウム及びカルシウムの除去を含みうる。最後に、純粋な炭酸リチウムを、例えば精製された溶液を炭酸ナトリウムと反応させることにより、調製することができる。

40

【0020】

[実施例1]

実施例1は、リチウムスラグの浸出の間におけるアルミニウムの共溶解を示す。

【0021】

およそ2.5%のLiを含有するスラグに浸出試験を行い、リチウムの浸出性を評価した。およそ300gのスラグを、1.0Lの水中で再び鉍液にして、スラリーを70に加熱した。この温度に達したら、 H_2SO_4 をゆっくりと添加して、鉍液を酸性化し、リチウムを溶解させた。鉍液の酸性度がpH 4に達するように、 H_2SO_4 を添加した。12時間の期間にわたりpH 4で平衡させた後に、第1のスラリー試料を採取した。次に、スラリーのpHを段階的に更に低下させ、pHをそれぞれ調整した後に、スラリーを

50

少なくとも12時間にわたり平衡させ、その後試料を採取した。

【0022】

pH 3、2.5、2及び1で採取した試料を、すべて濾過及び洗浄した。両方の濾過物、すなわち洗浄水及び残渣を、Liについて、並びに一般的なスラグ形成体であるCa、Si及びAlについて分析した。濾液組成及び算出した金属浸出率の概要をTable 1(表1)に示す。

【0023】

これらの結果から、大部分のリチウムがすでにpH 2.5で溶解可能であることが明らかである。残念ながら、このpHでは、Alの共溶解がすでに著しい。この不所望なAlの挙動の結果、より低いpH領域で得られる濾液は、Liよりもかなり多くのAlを含有する。

10

【0024】

このタイプのスラグでは、良好なLi浸出率を、Alに対する良好な選択率と組み合わせることはできないという結論を導くことができる。このことは、Li浸出率が高いと、溶液中に多量の不所望なAlが存在する結果に必ずなることを意味する。

【0025】

【表1】

Table 1. スラグを浸出させる場合のpHに応じた組成及び収率

20

	濾液(g/L)				浸出率(%)			
	Li	Ca	Si	Al	Li	Ca	Si	Al
試料採取のpH								
4.0	2.6	0.62	0.29	0.07	30	1	1	0
3.0	3.7	0.72	0.28	3.5	46	1	1	7
2.5	5.8	0.73	0.29	27	96	1	1	60
2.0	5.5	0.62	0.38	31	97	1	1	73
1.0	5.3	0.59	0.53	26	98	1	2	86

30

【0026】

[実施例2]

実施例2は、ホスフェートを使用する場合に、どのようにAlを溶液から選択的に沈殿させることができるかを示す。

【0027】

Li₂CO₃、並びにAl及びFeの硫酸塩を使用して、20g/LのLi、10g/LのAl及び3g/LのFe²⁺を含有する合成溶液を調製した。H₂SO₄を添加して、pH 1.5の酸性溶液を得た。次に、145gの固体リン酸ナトリウム(Na₃PO₄・12H₂O)を1.0Lの合成溶液に添加した；この添加は、溶液中のAlの量に対して100%の化学量論を示した。

40

【0028】

50

【表 2】

Table 2. ホスフェートを用いて沈殿させる場合のpHに応じた組成

		Li	Al	PO ₄ ³⁻	Fe
開始溶液	(g/L)	20	10	0	3
試料採取のpH					
2.6	濾液(g/L)	16	8.6	31	2.6
	残渣(%)	<0.05	17		1
3	濾液(g/L)	15	0.7	3.1	2.1
	残渣(%)	<0.05	18		0.4
4	濾液(g/L)	14	0.005	<0.3	2.1
	残渣(%)	<0.05	19		0.5

【0029】

リン酸ナトリウムを添加するとpHがわずかに上昇したが、NaOHを使用して溶液をpH 2.6に更に中和し、この後に第1の試料を採取した。

【0030】

次に、pHをpH 3及び4に更に上昇させ、対象の様々な金属の挙動を調べた。3つの試料のそれぞれを濾過及び洗浄し、その後、濾液及び残渣の両方を分析した。分析結果をTable 2(表2)に記載する。

【0031】

これらの結果から、pH 2.6で沈殿するAlの量は限られていることが明らかになる。pHが高いほど除去が効率的になり、pH 4.0において、残留Al濃度は5mg/Lと低い。

【0032】

残渣の化学的分析により、Li含量がすべての場合で500ppmの検出限界未満のみであることが示される。このことは、Liがアルミナ含有ケーキへと失われていないことを明らかに示す。最終的に、様々なFe分析により、その金属のうち10%未満が残渣の一部となっていることが示される。

【0033】

この試験から導くことができる重要な結論は、以下の通りである：AlをAlPO₄沈殿物として溶液から除去する場合、Liの著しい損失は起こらない。

【0034】

[実施例3]

実施例3は、ホスフェート源としてNa₃PO₄を適用する場合に、どのようにスラグ浸出操作の濾液からAlを選択的に除去することができるかを示す。

【0035】

実施例3の最初の部分は、実施例1の最初の部分と同様に行う：およそ300gのLi含有スラグを、1.0Lの水中で再び鉍液にして、スラリーを70に加熱した。この温度に達したら、H₂SO₄をゆっくりと添加して、鉍液を酸性化し、Liを溶解させた。pHを2.5に安定させるように、H₂SO₄を添加した。5時間後、これ以上酸が消費されなくなり、浸出操作を停止した。スラリーを濾過し、化学的に分析することにより、6.8g/LのLi及び2.4g/LのAlが浸出溶液中に存在していたことが示された。Li及びAlについて算出したところ、浸出率は94%及び47%であった。

【0036】

およそ500mLの濾液をわずかに希釈し、90に加熱し、Alを沈殿させるためのホスフェート源としてNa₃PO₄をゆっくりと添加した。化学量論についてのNa₃P

O₄要件を算出したところ、73 gであった。この量を添加した後に、pHを3.9に増大させた。スラリーをおよそ3時間にわたり平衡させたままにし、その後、これを濾過した。次に、残渣を洗浄し、濾液及び残渣の両方を分析した。濾液は、10 mg/L未満のAlを含有していることが判明した。残渣の化学的な分析からリチウム損失を算出したところ、1%未満であった。

【0037】

この実施例からの結果は、適切なホスフェート源を沈殿剤として使用する場合に、リチウムに対する高い選択率を伴って、スラグ浸出濾液から比較的多くの量のAlを沈殿させることができることを示す。

【0038】

[実施例4]

実施例4は、Li含有スラグ及び適切なホスフェート源をどのように1つの方法において使用することができるかを示すために提示する。

【0039】

18 g/LのLi及び50 g/LのH₂SO₄を含有する合成溶液を、70℃に加熱し、粉碎されたLi含有スラグを使用してpH 2.5に中和した。溶解していない画分を濾過により除去した後に濾液を分析したところ、19.1 g/LのLi及び6.2 g/LのAlを含有していた。

【0040】

すべてのAlを溶液から沈殿させるために、化学量論量の38 gのNa₃PO₄を1.0 Lの浸出溶液に添加した。次に、溶液をpH 4.1に更に中和して、もう一度濾過を行った。濾液を分析したところ、10 mg/L未満のAlを含有していた。

【0041】

この実験により得られた結果は、一般にスポジューメンの処理で生じる酸性溶液を効果的に中和するのに、Liスラグと適切なホスフェート(この場合はNa₃PO₄であった)との組合せの使用が可能であることを示している。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I
C 2 2 B 7/04 B

ベルギー・B - 2 2 5 0 ・ オレン・ワーテルトーレンストラート・3 3 ・ ユミコア・パテント・デ
パートメント

(72)発明者 ウェンディ・ドゥルアール

ベルギー・B - 2 2 5 0 ・ オレン・ワーテルトーレンストラート・3 3 ・ ユミコア・パテント・デ
パートメント

審査官 中西 哲也

(56)参考文献

中国特許出願公開第 1 0 5 9 0 7 9 8 3 (C N , A)

特開 2 0 1 7 - 0 3 6 4 7 8 (J P , A)

特開 2 0 1 4 - 1 1 4 4 7 0 (J P , A)

米国特許第 4 4 0 2 9 1 9 (U S , A)

韓国公開特許第 1 0 - 2 0 1 2 - 0 1 3 9 7 0 1 (K R , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B名)

C 2 2 B 1 / 0 0 - 6 1 / 0 0