(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7577255号
(P7577255)

(45)発行日　令和6年11月5日(2024.11.5)

(24)登録日　令和6年10月25日(2024.10.25)

(51)国際特許分類		FI		
C22B 7/00 (2006.01)		C22B	7/00	C
C22B 26/12 (2006.01)		C22B	26/12	
C22B 1/02 (2006.01)		C22B	1/02	
C22B 3/04 (2006.01)		C22B	3/04	
C22B 3/44 (2006.01)		C22B	3/44	101Z

請求項の数　7　（全12頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2023-545250(P2023-545250)
(86)(22)出願日　令和5年3月27日(2023.3.27)
(65)公表番号　特表2024-517044(P2024-517044A)
(43)公表日　令和6年4月19日(2024.4.19)
(86)国際出願番号　PCT/KR2023/004018
(87)国際公開番号　WO2023/191414
(87)国際公開日　令和5年10月5日(2023.10.5)
審査請求日　令和5年7月25日(2023.7.25)
(31)優先権主張番号　10-2022-0040519
(32)優先日　令和4年3月31日(2022.3.31)
(33)優先権主張国・地域又は機関
韓国(KR)
早期審査対象出願

(73)特許権者　519197594
高麗亞鉛株式会社
ＫＯＲＥＡ ＺＩＮＣ ＣＯ．，ＬＴＤ．
大韓民国 ０３１５９ ソウル チョンロ－グ チョン－ロ ３３
(73)特許権者　523282235
ケムコ
大韓民国 ０３１５９ ソウル チョンロ－グ チョン－ロ ３３
(74)代理人　100077838
弁理士　池田 憲保
(74)代理人　100129023
弁理士　佐々木 敬
(72)発明者　チェ，チャン ヨン
大韓民国 ０６０１０ ソウル カンナム
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　ブラックマスから二次電池素材を製造する方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

窒素雰囲気でブラックマスを焼成する焼成工程（Ｓ１０）と、

前記焼成工程（Ｓ１０）から焼成された、焼成されたブラックマスを水で浸出してリチウム（Ｌｉ）溶液とケーキに分離する先抽出工程（Ｓ２０）と、

前記先抽出工程（Ｓ２０）で生成されたリチウム（Ｌｉ）溶液を蒸発濃縮して炭酸リチウム（Ｌｉ２ＣＯ３）結晶を製造する第１蒸発濃縮工程（Ｓ３０）と、

前記先抽出工程（Ｓ２０）で分離されたケーキを硫酸及び過酸化水素で浸出する浸出工程（Ｓ４０）と、

前記浸出工程（Ｓ４０）により生成された浸出溶液から銅及びアルミニウムを除去する第１浄液工程（Ｓ５０）と、

前記第１浄液工程（Ｓ５０）からの溶液を中和してリチウム（Ｌｉ）溶液とＮｉ、Ｃｏ、及びＭｎを含むケーキ（ＮＣＭケーキ）に分離する後抽出工程（Ｓ６０）と、

前記第１蒸発濃縮工程（Ｓ３０）により生成された炭酸リチウム（Li_2CO_3）結晶と前記後抽出工程（Ｓ６０）により生成されたリチウム（Ｌｉ）溶液を、炭酸リチウム（Li_2CO_3）結晶とリチウム（Ｌｉ）溶液とを用いて水酸化リチウム（ＬｉＯＨ）を製造する水酸化リチウム（ＬｉＯＨ）製造工程に移送する移送工程と、を含み、

前記水酸化リチウム（ＬｉＯＨ）製造工程は、

前記後抽出工程（Ｓ６０）により生成されたリチウム（Ｌｉ）溶液にリン酸（H_3PO_4）及び水酸化ナトリウム（ＮａＯＨ）を投入してリン酸リチウム（Li_3PO_4）ケーキ

を生成するリン酸塩沈殿工程（Ｓ７０）と、
前記第１蒸発濃縮工程（S_30）により生成された炭酸リチウム（Li_2CO_3）結晶と、前記リン酸塩沈殿工程（Ｓ７０）のリン酸リチウム（Li_3PO_4）ケーキを硫酸で浸出して硫酸リチウム（Li_2SO_4）溶液を製造する硫酸塩製造工程（Ｓ８０）と、
前記硫酸塩製造工程（Ｓ８０）で生成された硫酸リチウム（Li_2SO_4）に炭酸ナトリウム（Na_2CO_3）を投入して炭酸リチウム（Li_2CO_3）を沈殿させる炭酸塩沈殿工程（Ｓ９０）と、
前記炭酸リチウム（Li_2CO_3）に酸化カルシウム（ＣａＯ）及び水を投入して水酸化リチウム（ＬｉＯＨ）溶液を製造する水酸化塩製造工程（Ｓ１００）と、
前記水酸化塩製造工程（Ｓ１００）で生成された水酸化リチウム（ＬｉＯＨ）溶液を蒸発濃縮する第２蒸発濃縮工程（Ｓ１１０）と、を含む、ブラックマスから二次電池素材を製造する方法。

【請求項２】
前記後抽出工程（Ｓ６０）で生成されたＮＣＭケーキを硫酸で浸出し、ｐＨが１．５～２．５であり、Ｎｉ、Ｃｏ、及びＭｎを含む溶液（ＮＣＭ溶液）を製造する弱酸浸出工程（Ｓ１２０）と、
前記弱酸浸出工程（Ｓ１２０）で生成されたＮＣＭ溶液から不純物を除去する第２浄液工程（Ｓ１３０）と、
前記第２浄液工程（Ｓ１３０）を経たＮＣＭ溶液を二次電池の前駆体原料を生産する工場に送液する工程（Ｓ１４０）と、をさらに含む、請求項１に記載のブラックマスから二次電池素材を製造する方法。

【請求項３】
前記後抽出工程（Ｓ６０）で生成されたＮＣＭケーキを２回以上リパルプして残留ナトリウム塩を除去する工程をさらに含む、請求項２に記載のブラックマスから二次電池素材を製造する方法。

【請求項４】
前記第１浄液工程（Ｓ５０）は硫化水素ナトリウム（ＮａＨＳ）を投入して銅（Ｃｕ）を除去し、水酸化ナトリウム（ＮａＯＨ）を投入してアルミニウム（Ａｌ）を除去する工程を含む、請求項１に記載のブラックマスから二次電池素材を製造する方法。

【請求項５】
前記硫酸塩製造工程（Ｓ８０）で生成された硫酸リチウム（Li_2SO_4）溶液を蒸発濃縮して硫酸リチウム（Li_2SO_4）結晶とリン酸（H_3PO_4）ろ液に分離する工程をさらに含む、請求項１に記載のブラックマスから二次電池素材を製造する方法。

【請求項６】
前記炭酸塩沈殿工程（Ｓ９０）で生成された炭酸リチウム（Li_2CO_3）ケーキのうち残留ナトリウム塩を除去するためのリパルプ工程をさらに含む、請求項１に記載のブラックマスから二次電池素材を製造する方法。

【請求項７】
前記硫酸塩製造工程（Ｓ８０）で溶液に硫酸アルミニウム（$Al_2(SO_4)_3$）を投入して不純物を除去する工程をさらに含む、請求項１に記載のブラックマスから二次電池素材を製造する方法。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、二次電池スクラップから回収されたブラックマス（Ｂｌａｃｋ Ｍａｓｓ）からリチウム及び二次電池の前駆体原料（ニッケル（Ｎｉ）、コバルト（Ｃｏ）、マンガン（Ｍｎ））などの二次電池素材を製造する方法に関するものである。

【背景技術】
【０００２】
近年、二次電池スクラップから回収されたブラックマスに含まれているリチウムを回収

するための研究が持続的になされている。ブラックマスを還元焼成して過酸化形態のリチウムを炭酸リチウムに変形させ、リチウム水溶液に分配して抽出する先抽出方法またはブラックマスを複合硫酸塩溶液で浸出して後段工程でリチウムを分離して抽出する後抽出方法などが用いられている。

【０００３】

先抽出方法は、ブラックマスを窒素雰囲気で還元焼成してブラックマスに含まれたリチウムを炭酸リチウムに還元させた後、水浸出工程で回収するので、不純物濃度が非常に低く、高純度の炭酸リチウムを回収することができる。しかし、リチウム還元率が制限的であるため、リチウム回収率が約８５％に留まる。

【０００４】

後抽出方法は、ブラックマスを複合硫酸塩溶液で抽出した後にリチウムを分離するので、工程を比較的単純化させることができる。しかし、様々な不純物除去工程を経て発生する工程副産物によるリチウム廃棄率が高く、リチウム回収率は約８０％に留まる。

【０００５】

また、ブラックマスを硫酸溶液に抽出時に投入される過酸化水素のような副原料がブラックマスの焼成の有無によってその量が２倍以上差が出る問題点がある。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

本発明は、ブラックマスからリチウムを先抽出する工程及び後抽出する工程による問題点を解決し、リチウム及び二次電池前駆体金属の回収率を向上させることを解決しようとする課題とする。

【課題を解決するための手段】

【０００７】

このような課題を解決するために、本発明の一実施例によるブラックマスから二次電池素材を製造する方法は、ブラックマスを焼成する焼成工程（Ｓ１０）と、前記焼成工程（Ｓ１０）から焼成された、焼成されたブラックマスを水で溶解してリチウム（Ｌｉ）溶液とケーキに分離する先抽出工程（Ｓ２０）と、前記先抽出工程（Ｓ２０）で生成されたリチウム（Ｌｉ）溶液を蒸発濃縮して炭酸リチウム（Li_2CO_3）結晶を製造する第１蒸発濃縮工程（Ｓ３０）と、前記先抽出工程（Ｓ２０）で分離されたケーキを浸出する浸出工程（Ｓ４０）と、前記浸出工程（Ｓ４０）により生成された浸出溶液から銅及びアルミニウムを除去する第１浄液工程（Ｓ５０）と、前記第１浄液工程（Ｓ５０）からの溶液を中和してリチウム（Ｌｉ）溶液とＮｉ、Ｃｏ、及びＭｎを含むケーキ（ＮＣＭケーキ）に分離する後抽出工程（Ｓ６０）と、前記第１蒸発濃縮工程（Ｓ３０）により生成された炭酸リチウム（Li_2CO_3）結晶と前記後抽出工程（Ｓ６０）により分離されたリチウム（Ｌｉ）溶液を水酸化リチウム（ＬｉＯＨ）製造工程に移送する移送工程とを含んでいる。

【０００８】

本発明の一実施例によるブラックマスから二次電池素材を製造する方法は、前記後抽出工程（Ｓ６０）により分離されたリチウム（Ｌｉ）溶液にリン酸（H_3PO_4）及び水酸化ナトリウム（ＮａＯＨ）を投入してリン酸リチウム（Li_3PO_4）ケーキを生成するリン酸塩沈殿工程（Ｓ７０）と、前記第１蒸発濃縮工程（Ｓ３０）により生成された炭酸リチウム（Li_2CO_3）結晶と前記リン酸塩沈殿工程（Ｓ７０）のリン酸リチウム（Li_3PO_4）ケーキを硫酸で溶解して硫酸リチウム（Li_2SO_4）溶液を製造する硫酸塩製造工程（Ｓ８０）と、前記硫酸塩製造工程（Ｓ８０）で生成された硫酸リチウム（Li_2SO_4）に炭酸ナトリウム（Na_2CO_3）を投入して炭酸リチウム（Li_2CO_3）を沈殿させる炭酸塩沈殿工程（Ｓ９０）と、前記炭酸リチウム（Li_2CO_3）に酸化カルシウム（ＣａＯ）及び水を投入して水酸化リチウム（ＬｉＯＨ）溶液を製造する水酸化塩製造工程（Ｓ１００）と、前記水酸化塩製造工程（Ｓ１００）で生成された水酸化リチウム（ＬｉＯＨ）溶液を蒸発濃縮する第２蒸発濃縮工程（Ｓ１１０）とをさらに含んでいる。

【０００９】

本発明の一実施例によるブラックマスから二次電池素材を製造する方法は、前記後抽出工程（Ｓ６０）で生成されたＮＣＭケーキを硫酸で溶解し、Ｎｉ、Ｃｏ、及びＭｎを含む溶液（ＮＣＭ溶液）を製造する弱酸浸出工程（Ｓ１２０）と、前記弱酸浸出工程（Ｓ１２０）で生成されたＮＣＭ溶液から不純物を除去する第２浄液工程（Ｓ１３０）と、前記第２浄液工程（Ｓ１３０）を経たＮＣＭ溶液を、例えば、前駆体原料を生産する工場や施設に送液する工程（Ｓ１４０）とをさらに含んでいる。

【００１０】

本発明の一実施例によるブラックマスから二次電池素材を製造する方法は、前記後抽出工程（Ｓ６０）で生成されたＮＣＭケーキを２回以上リパルプして残留ナトリウム塩を除去する工程をさらに含んでいる。

【００１１】

前記第１浄液工程（Ｓ５０）は硫化水素ナトリウム（ＮａＨＳ）を投入して銅（Ｃｕ）を除去し、水酸化ナトリウム（ＮａＯＨ）を投入してアルミニウム（Ａｌ）を除去する工程を含んでいる。

【００１２】

本発明の一実施例によるブラックマスから二次電池素材を製造する方法は、前記硫酸塩製造工程（Ｓ８０）で生成された硫酸リチウム（Li_2SO_4）溶液を蒸発濃縮して硫酸リチウム（Li_2SO_4）結晶とリン酸（H_3PO_4）ろ液に分離する工程をさらに含んでいる。

【００１３】

本発明の一実施例によるブラックマスから二次電池素材を製造する方法は、前記炭酸塩沈殿工程（Ｓ９０）で生成された炭酸リチウム（Li_2CO_3）ケーキのうち残留ナトリウム塩を除去するためのリパルプ工程をさらに含んでいる。

【００１４】

本発明の一実施例によるブラックマスから二次電池素材を製造する方法は、前記硫酸塩製造工程（Ｓ８０）で溶液に硫酸アルミニウム（$Al_2(SO_4)_3$）を投入して不純物を除去する工程をさらに含んでいる。

【発明の効果】

【００１５】

本発明によれば、二次電池から回収したブラックマスを利用して高収率工程を通じてリチウム（Ｌｉ）の回収率は９２％以上を達成することができ、二次電池の原料であるニッケル（Ｎｉ）、コバルト（Ｃｏ）及びマンガン（Ｍｎ）の回収率は９５％以上を達成することができる。また、多量のバッテリー副産物をリサイクル処理して環境汚染問題を減らすことができる効果がある。

【００１６】

本発明によれば、リチウム先抽出のために還元焼成をする過程を通じて硫酸浸出時に投入される副原料の使用量が減る効果がある。

【００１７】

本発明によれば、浄液工程の回数とｐＨを調節することにより高純度のＮＣＭ複合硫酸塩溶液を製造するための濃度まで不純物を除去することができる。

【００１８】

本発明によれば、乾式工程である先抽出工程と湿式工程である後抽出工程を混合構成することによって、ニッケル（Ｎｉ）、コバルト（Ｃｏ）、マンガン（Ｍｎ）等の有価金属の回収率を向上させ、ブラックマスからリチウム（Ｌｉ）を効果的に分離することができる。

【００１９】

本発明によれば、不純物含量の高い後抽出工程のリチウム（Ｌｉ）溶液からリチウムを回収する工程と、相対的に不純物含量の低い先抽出工程のリチウム（Ｌｉ）溶液を蒸発濃縮後に炭酸リチウム（Li_2CO_3）として回収する工程を分離して別途の精製工程で運営することで、リチウム精製工程におけるリチウムの損失を減らし、加工費を節減するこ

とができる。

【図面の簡単な説明】

【００２０】

【図１】ブラックマスから先抽出工程及び後抽出工程を経て製造されたリチウム（Ｌｉ）を水酸化リチウム（ＬｉＯＨ）製造工程に移送する工程図である。

【図２】高純度水酸化リチウム（ＬｉＯＨ）を製造する工程図である。

【図３】高純度ＮＣＭ（Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎ）溶液を製造する工程図である。

【発明を実施するための形態】

【００２１】

以下、図面を参照しながら本発明を説明する。

【００２２】

図１は、ブラックマスから先抽出工程及び後抽出工程を経て製造されたリチウム（Ｌｉ）を水酸化リチウム（ＬｉＯＨ）製造工程に移送する工程図である。

【００２３】

［焼成工程（Ｓ１０）］

焼成炉にブラックマスを投入して窒素（$Ｎ_2$）雰囲気、８００～９００℃で１～３時間還元焼成する工程である。炉内の反応式は、下記（式１）の通りである。

【００２４】

$２Ｌｉ（ＮＣＭ）Ｏ_2＋２ＣＯ→Ｌｉ_2ＣＯ_3＋ＮＣＭ＋（ＮＣＭ）Ｏ＋ＣＯ_2$…（式１）

【００２５】

非活性気体である窒素雰囲気でブラックマスを焼成することによって、リチウム（Ｌｉ）を水に溶けることができる形態に転換させることができる。リチウム先抽出のためにブラックマスを還元焼成する過程で、一部高酸化物（$Ｍｅ_2Ｏ_3$、Ｍｅ＝Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎ）が低酸化物（ＭｅＯ、Ｍｅ＝Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎ）に還元されて硫酸浸出時に投入される副原料（$Ｈ_2Ｏ_2$、過酸化水素）の使用量が減る。

【００２６】

［先抽出工程（Ｓ２０）］

焼成工程（Ｓ１０）で還元焼成された、焼成されたブラックマスに水を添加して２０～３０℃で１～３時間リチウム（Ｌｉ）を浸出して分離する工程であり、炭酸リチウム（$Ｌｉ_2ＣＯ_3$）溶液が製造される。還元焼成されたブラックマスから総リチウム（Ｌｉ）の６５％以上を水を用いて分離して得ることができる。

【００２７】

先抽出工程（Ｓ２０）を通じて、後の工程であるリン酸塩沈殿工程（Ｓ７０）の運転費用及び副原料費を節減することができ、高純度水酸化リチウム（ＬｉＯＨ）製造工程への不純物の混入を最小化し、水酸化リチウム（ＬｉＯＨ）製造工程の加工費を節減することができる。

【００２８】

［第１蒸発濃縮工程（Ｓ３０）］

前記先抽出工程（Ｓ２０）のろ液を蒸発濃縮して炭酸リチウム（$Ｌｉ_2ＣＯ_3$）結晶を製造する工程である。

【００２９】

［浸出工程（Ｓ４０）］

【００３０】

前記先抽出工程（Ｓ２０）でリチウムを先抽出して生成されたケーキを硫酸（$Ｈ_2ＳＯ_4$）及び過酸化水素（$Ｈ_2Ｏ_2$）で８０～８５℃で８時間還元浸出させる工程であり、反応式は次の通りである。

【００３１】

$ＭｅＯ＋Ｈ_2ＳＯ_4→ＭｅＳＯ_4＋Ｈ_2Ｏ$ ［Ｍｅ＝Ｎｉ/Ｃｏ/Ｍｎ］…（式２）

【００３２】

$Me_2O_3+2H_2SO_4+H_2O_2 \rightarrow 2MeSO_4+2H_2O+O_2$…（式３）

【００３３】

$Me+H_2SO_4 \rightarrow MeSO_4+H_2$ ［Ｍｅ＝Ｎｉ/Ｃｏ/Ｍｎ］…（式４）

【００３４】

先抽出工程（Ｓ２０）を通じてリチウム（Ｌｉ）が先抽出されたケーキからニッケル（Ｎｉ）、コバルト（Ｃｏ）及びマンガン（Ｍｎ）を浸出する場合、副原料の使用量を最小化し、連続工程における安定した工程管理が可能である。

【００３５】

［第１浄液工程（Ｓ５０）］

複雑な設備構成、環境的リスク、高い加工費が必要な溶媒抽出（Ｓｏｌｖｅｎｔ Ｅｘｔｒａｃｔｉｏｎ）と対比して簡単な沈殿反応だけで浸出工程（Ｓ４０）で製造された浸出溶液（硫酸塩溶液）中の銅（Ｃｕ）、アルミニウム（Ａｌ）、ケイ素（Ｓｉ）等の不純物を除去できるように構成された１次浄液工程であり、不純物の除去効率を向上させる。

【００３６】

脱銅（Ｃｕ）工程は、硫化水素ナトリウム（ＮａＨＳ）を投入（１.２ｅｑ）して６０～８０℃で４時間反応させて液中のＣｕをＣｕＳに沈殿除去する工程であり、反応式は次（式５）の通りである。ここで、単位ｅｑは当量を意味するもので、化学反応において物質の量的関係を根拠として各元素または化合物ごとに割り当てられた一定量を意味する。

【００３７】

$2CuSO_4+2NaHS \rightarrow 2CuS\downarrow+Na_2SO_4+H_2SO_4$…（式５）

【００３８】

脱アルミニウム（Ａｌ）工程は、水酸化ナトリウム（ＮａＯＨ）を投入（ｐＨ ４.０）して７０～８５℃で８時間反応させてアルミニウム（Ａｌ）を$Al(OH)_3$に沈殿除去する工程であり、反応式は次（式６）の通りである。

【００３９】

$Al_2(SO_4)_3+6NaOH \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow+3Na_2SO_4$…（式６）

【００４０】

アルミニウム（Ａｌ）が$Al(OH)_3$に沈殿する過程でＦｅ及びＳｉの一部が共沈除去される。

【００４１】

［後抽出工程（Ｓ６０）］

前記第１浄液工程（Ｓ５０）のろ液を水酸化ナトリウム（ＮａＯＨ）で中和（ｐＨ １０～１２）して７０～８５℃で４時間反応させてニッケル（Ｎｉ）、コバルト（Ｃｏ）、マンガン（Ｍｎ）は沈殿回収し、リチウム（Ｌｉ）はろ液に分配されて分離される工程である。後抽出工程（Ｓ６０）でニッケル（Ｎｉ）、コバルト（Ｃｏ）、マンガン（Ｍｎ）の沈殿率は９９.９％以上である。

【００４２】

濾過されたＮＣＭケーキを２回以上リパルプ（Ｒｅｐｕｌｐｉｎｇ）して残留ナトリウム塩（Ｎａ Ｓａｌｔ）を除去する。ケーキ中のナトリウム（Ｎａ）の品位は３.４３％→０.４％まで除去される。

【００４３】

図２は、高純度水酸化リチウム（ＬｉＯＨ）を製造する工程図である。

【００４４】

高純度水酸化リチウム（ＬｉＯＨ）製造工程は、前述した先抽出工程（Ｓ２０）及び第１蒸発濃縮工程（Ｓ３０）を通じて回収した炭酸リチウム（Li_2CO_3）、及び後抽出工程（Ｓ６０）を通じて分離回収したリチウム溶液から沈殿製造されたリン酸リチウム（Li_3PO_4）に硫酸を添加して硫酸リチウム（Li_2SO_4）を製造し、硫酸リチウムに炭酸ナトリウム（Na_2CO_3）を添加して炭酸リチウム（Li_2CO_3）を製造した後、炭酸リチウム（Li_2CO_3）に酸化カルシウム（ＣａＯ）を添加して水酸化リチウム（ＬｉＯＨ）溶液を製造及び蒸発濃縮する工程で構成され、リチウム回収率に優れた高純度

炭酸リチウム（Li_2CO_3）及び高純度水酸化リチウム（$LiOH・H_2O$）を製造する工程である。具体的な高純度水酸化リチウム（ＬｉＯＨ）製造工程は、下記の通りである。

【００４５】

［第１蒸発濃縮工程（Ｓ３０）］

前述した通り、先抽出工程（Ｓ２０）のろ液を蒸発濃縮して炭酸リチウム（Li_2CO_3）結晶を製造する工程である。

【００４６】

［リン酸塩沈殿工程（Ｓ７０）］

後抽出工程（Ｓ６０）で生成されたリチウム（Ｌｉ）溶液にリン酸（H_3PO_4）を投入（１.２ｅｑ）して７０～８５℃で２時間反応させてリチウム（Ｌｉ）をリン酸リチウム（Li_3PO_4）の形態に沈殿回収する工程である。水酸化ナトリウム（ＮａＯＨ）を投入してｐＨ １０.０～１２.０に中和し、反応式は次の通りである。

【００４７】

$3Li_2SO_4+2H_3PO_4 \rightarrow 2Li_3PO_4\downarrow+3H_2SO_4$…（式７）

【００４８】

$Li_2CO_3+H_3PO_4 \rightarrow Li_3PO_4\downarrow+H_2O+CO_2$…（式８）

【００４９】

$H_2SO_4+2NaOH \rightarrow Na_2SO_4+2H_2O$…（式９）

【００５０】

リン酸リチウム（Li_3PO_4）は、炭酸リチウム（Li_2CO_3）に比べて溶解度が低いため、リチウム（Ｌｉ）沈殿回収率（９４.０％）が高い（リン酸リチウム（Li_3PO_4）の溶解度はＬｉ ０.０７ｇ／Ｌ、２５℃であり、炭酸リチウム（Li_2CO_3）の溶解度はＬｉ ２.４ｇ／Ｌ、２５℃である）。リン酸塩沈殿工程（Ｓ７０）のろ液のうちリチウム（Ｌｉ）の濃度は０.１ｇ／Ｌであり、リチウム損失は６.０％である。

【００５１】

好ましくは、リン酸塩沈殿工程（Ｓ７０）のろ液を浄水処理するためにＰ（０.５ｇ／ｌ）を除去するための工程（脱リン（Ｐ）工程）が必要なこともある。前記脱リン工程は５０～７０℃、ｐＨ ５.５～６.５で４時間反応させることができる。その反応式は次の通りである。

【００５２】

$Al_2(SO_4)_3+2H_3PO_4 \rightarrow 2AlPO_4+3H_2SO_4$…（式１０）

【００５３】

［硫酸塩製造工程（Ｓ８０）］

リン酸塩沈殿工程（Ｓ７０）で生成されたリン酸リチウム（Li_3PO_4）を含むケーキ及び第１蒸発濃縮工程（Ｓ３０）で生成された炭酸リチウム（Li_2CO_3）結晶を硫酸に浸出して硫酸リチウム（Li_2SO_4）溶液（Ｌｉ ３５ｇ／ｌ）を製造する工程である。このとき、温度は６０～８０℃であり、反応時間は２時間でｐＨは２.０以下である。反応式は次の通りである。

【００５４】

$2Li_3PO_4+3H_2SO_4 \rightarrow 3Li_2SO_4+2H_3PO_4$…（式１１）

【００５５】

$Li_2CO_3+H_2SO_4 \rightarrow Li_2SO_4+H_2O+CO_2$…（式１２）

【００５６】

リチウム（Ｌｉ）先抽出工程（Ｓ２０）から製造された溶液（炭酸リチウム（Li_2CO_3）溶液）を蒸発濃縮して回収された炭酸リチウム（Li_2CO_3）を硫酸塩製造工程（Ｓ８０）に投入する。

【００５７】

前記炭酸リチウム（Li_2CO_3）はリン酸塩沈殿工程（Ｓ７０）を経ないので、リン酸（H_3PO_4）及び水酸化ナトリウム（ＮａＯＨ）の使用量が４０％以上節減され、リン酸塩沈殿工程（Ｓ７０）のろ液に分配されるリチウム（Ｌｉ）の損失が大きく減る。

【００５８】
好ましくは、前記硫酸塩製造工程（Ｓ８０）で製造された硫酸リチウム（Li_2SO_4）溶液を蒸発濃縮して硫酸リチウム（Li_2SO_4）結晶とリン酸（H_3PO_4）ろ液に分離することができる。リン酸（H_3PO_4）ろ液はリン酸塩沈殿工程（Ｓ７０）でリサイクルしてリチウム沈殿副原料として用いられ得る。前記蒸発濃縮工程で発生した蒸発凝縮水をリチウム（Ｌｉ）先抽出工程の工程液としてリサイクルすることができる。これを通じて、系外への廃液発生量の減少及び系内新水流入量を減少させることができる。
【００５９】
［炭酸塩沈殿工程（Ｓ９０）］
硫酸塩製造工程（Ｓ８０）で製造された硫酸リチウム（Li_2SO_4）に炭酸ナトリウム（Na_2CO_3）を投入して８０～８５℃で４時間反応させて炭酸リチウム（Li_2CO_3）を沈殿させる工程である。反応式は次の通りである。
【００６０】
$Li_2SO_4+Na_2CO_3 \rightarrow Li_2CO_3\downarrow+Na_2SO_4$…（式１３）
【００６１】
好ましくは、炭酸塩沈殿工程（Ｓ９０）のケーキのうち残留ナトリウム（Ｎａ）塩の除去のためにリパルプ（Ｒｅｐｕｌｐｉｎｇ）工程を行うことができる。リチウム（Ｌｉ）の損失を最小化するために８０℃（Ｌｉ １.６ｇ／Ｌ）でリパルプする。炭酸塩沈殿工程（Ｓ９０）のろ液（Ｌｉ １.６ｇ／Ｌ）はリン酸塩沈殿工程（Ｓ７０）でリサイクルされる。
【００６２】
好ましくは、炭酸リチウム（Li_2CO_3）を沈殿させる前に、脱リン（Ｐ）工程を通じて硫酸塩製造工程（Ｓ８０）の溶液中の不純物（Ｐ、Ｆｅ等）を除去することができる。硫酸塩製造工程（Ｓ８０）で製造された溶液に硫酸アルミニウム（$Al_2(SO_4)_3$）を投入してｐＨ ５.０～６.０に調節し５０～７０℃で４時間反応させることで、大部分のリン（Ｐ）を沈殿除去することができ、鉄（Ｆｅ）及びその他の不純物も共沈除去することができる。反応式は次の通りである。
【００６３】
$Al_2(SO_4)_3+2H_3PO_4 \rightarrow 2AlPO_4+3H_2SO_4$…（式１４）
【００６４】
［水酸化塩製造工程（Ｓ１００）］
炭酸塩沈殿工程（Ｓ９０）で製造された炭酸リチウム（Li_2CO_3）ケーキに酸化カルシウム（ＣａＯ）及び水を投入し７０～８０℃で２時間反応させ、水酸化リチウム（ＬｉＯＨ）溶液に転換する工程である。反応式は次の通りである。
【００６５】
$Li_2CO_3(s)+CaO(s)+H_2O \rightarrow 2LiOH(aq)+CaCO_3(s)$…（式１５）
【００６６】
溶液中、リチウム（Ｌｉ）の濃度が最大１０ｇ／Ｌの条件で水酸化リチウム（ＬｉＯＨ）への転換率は９５％以上である。
【００６７】
好ましくは、水酸化塩製造工程（Ｓ１００）を２回実施することができる。
【００６８】
好ましくは、水酸化塩製造工程（Ｓ１００）で生成された炭酸カルシウム（$CaCO_3$）残渣中に内在したリチウム（Ｌｉ）の回収のためのリパルプ工程を行うことができる。
【００６９】
［第２蒸発濃縮工程（Ｓ１１０）］
水酸化塩製造工程（Ｓ１００）で製造された水酸化リチウム（ＬｉＯＨ）溶液を窒素（N_2）雰囲気で蒸発濃縮して$LiOH \cdot H_2O$製品を製造する工程である。$LiOH \cdot H_2O$製造工程までのリチウム（Ｌｉ）の総回収率は９２％以上である。

図３は、高純度ＮＣＭ（Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎ）溶液を製造する工程図であり、後抽出工程（Ｓ６０）で生成されたケーキを硫酸浸出及び精製して、ＮＣＭ溶液を製造する工程に関するものである。

【００７０】

第１浄液工程（Ｓ５０）でｐＨ ４までｐＨを段階的に上げ一次的に不純物を除去した後、第２浄液工程（Ｓ１３０）でｐＨ ５に調節して高純度ＮＣＭ複合硫酸塩溶液を製造するための濃度まで不純物を除去することができる。第２浄液工程（Ｓ１３０）の残渣は、浸出工程（Ｓ４０）で再使用することで工程副産物として分配される有価金属（Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎ及びＬｉ）を最小限にして回収率を増加させることができる。具体的な工程は下記の通りである。

【００７１】

［弱酸浸出工程（Ｓ１２０）］

後抽出工程（Ｓ６０）でリチウム（Ｌｉ）が分離されたＮＣＭケーキを６０～８０℃で４時間硫酸（H_2SO_4）に浸出（ｐＨ １.５～２.５）する。ＮＣＭケーキの溶解率向上のために少量の還元剤を投入することができ、このとき、還元剤は過酸化水素（H_2O_2）を用いる。

【００７２】

［第２浄液工程（Ｓ１３０）］

前記弱酸浸出工程（Ｓ１２０）により製造されたＮＣＭ溶液中に含まれた銅（Ｃｕ）とアルミニウム（Ａｌ）をそれぞれ５ｍｇ／Ｌ以下まで除去する２次精製工程である。脱銅工程は、硫化水素ナトリウム（ＮａＨＳ） １.２ｅｑを投入して６０～８０℃で４時間反応させる。脱アルミニウム工程ではｐＨ ４.０～５.５、温度７０～８５℃で８時間反応させる。

【００７３】

［ＮＣＭ溶液送液工程（Ｓ１４０）］

第２浄液工程（Ｓ１３０）を通じて銅及びアルミニウムが除去されたＮＣＭ溶液は、例えば、前駆体原料を生産する工場または施設に送液されて組成ごとに製造される。

【００７４】

［実施例］

本実施例においては、前述した工程を通じてＬｉＯＨ・H_2O製品とＮＣＭ溶液を製造した。各工程による詳細条件は、下記の通りである。

【００７５】

焼成工程（Ｓ１０）－焼成炉温度９００℃、窒素（N_2）雰囲気で２時間焼成を行った。

【００７６】

先抽出工程（Ｓ２０）－焼成工程（Ｓ１０）で還元焼成された、焼成されたブラックマスに２５℃の水を添加し、２時間浸出を行った。

【００７７】

第１蒸発濃縮工程（Ｓ３０）－先抽出工程（Ｓ２０）のろ液を蒸発濃縮した。

【００７８】

浸出工程（Ｓ４０）－先抽出工程（Ｓ２０）でリチウムを先抽出して生成されたケーキに硫酸及び６０％の過酸化水素（H_2O_2）を投入してろ液のうちニッケル（Ｎｉ）濃度１００ｇ／Ｌ、最終ｐＨ ３.０基準として８０℃の温度で８時間浸出を行った。過酸化水素（H_2O_2）の量はケーキ原料の５ｗｔ％を投入した。

【００７９】

第１浄液工程（Ｓ５０）－浸出工程（Ｓ４０）で製造された浸出溶液に３０％の硫化水素ナトリウム（ＮａＨＳ）を１.２ｅｑ投入し、７０℃の温度で４時間脱銅（Ｃｕ）工程を行った。その後、水酸化ナトリウム（ＮａＯＨ）を投入（ｐＨ ４.０）し、８５℃の温度で８時間脱アルミニウム（Ａｌ）工程を行った。

【００８０】

後抽出工程（Ｓ６０）－第１浄液工程（Ｓ５０）のろ液に水酸化ナトリウム（ＮａＯＨ

）を投入し、ｐＨを１１.０に調節し、８５℃の温度で４時間分離工程を行った。

【００８１】

リン酸塩沈殿工程（Ｓ７０）－後抽出工程（Ｓ６０）で生成されたリチウム（Ｌｉ）溶液に８５％リン酸（H_3PO_4）を１.２ｅｑ投入し、水酸化ナトリウム（ＮａＯＨ）を投入してｐＨを１１.０に調節した。７０℃の温度条件で２時間沈殿工程を行った。また、沈殿工程で生成されたろ液を浄水処理するために硫酸アルミニウム（$Al_2(SO_4)_3$）を１.５ｅｑ投入し、ｐＨ ６.０、６０℃の温度条件で４時間脱リン（Ｐ）工程を行った。

【００８２】

硫酸塩製造工程（Ｓ８０）－リン酸塩沈殿工程（Ｓ７０）で生成されたリン酸リチウム（Li_3PO_4）を含むケーキ及び第１蒸発濃縮工程（Ｓ３０）で生成された炭酸リチウム（Li_2CO_3）結晶にリチウム（Ｌｉ）濃度３５ｇ／Ｌを基準に硫酸を１.１ｅｑ投入し、ｐＨ＜２.０の条件で２時間行った。また、硫酸塩製造工程（Ｓ８０）で製造された硫酸リチウム（Li_2SO_4）溶液を蒸発濃縮して、硫酸リチウム（Li_2SO_4）結晶とリン酸（H_3PO_4）ろ液に分離した。

【００８３】

炭酸塩沈殿工程（Ｓ９０）－硫酸塩製造工程（Ｓ８０）で製造された硫酸リチウム（Li_2SO_4）に炭酸ナトリウム（Na_2CO_3）を１.２ｅｑ投入し、８５℃の温度で４時間沈殿工程を行った。

【００８４】

水酸化塩製造工程（Ｓ１００）－炭酸塩沈殿工程（Ｓ９０）で製造された炭酸リチウム（Li_2CO_3）ケーキに酸化カルシウム（ＣａＯ） １.０５ｅｑ及び水を投入し、７０℃の温度で２時間行った。

【００８５】

第２蒸発濃縮工程（Ｓ１１０）－水酸化塩製造工程（Ｓ１００）で製造された水酸化リチウム（ＬｉＯＨ）溶液を窒素（N_2）雰囲気で蒸発濃縮した。

【００８６】

弱酸浸出工程（Ｓ１２０）－後抽出工程（Ｓ６０）でリチウム（Ｌｉ）が分離されたＮＣＭケーキに硫酸（H_2SO_4） １.０ｅｑ及び６０％の過酸化水素（H_2O_2）をＮＣＭケーキの５ｗｔ％ほど投入して浸出工程を行った。

【００８７】

第２浄液工程（Ｓ１３０）－弱酸浸出工程（Ｓ１２０）により製造されたＮＣＭ溶液に３０％の硫化水素ナトリウム（ＮａＨＳ）を１.２ｅｑ投入し、６０℃の温度で４時間脱銅（Ｃｕ）工程を行った。その後、水酸化ナトリウム（ＮａＯＨ）を投入してｐＨを５.０に調節し、８５℃の温度で８時間脱アルミニウム（Ａｌ）工程を行った。

【００８８】

本実施例により工程を行った結果、ブラックマスに含まれたリチウム（Ｌｉ）量の９２％に該当する水酸化リチウム（ＬｉＯＨ）を回収することができ、これは従来の先抽出方法を通じたリチウム回収率（８５％）及び後抽出方法を通じたリチウム回収率（８０％）に比べて高い回収率である。

【００８９】

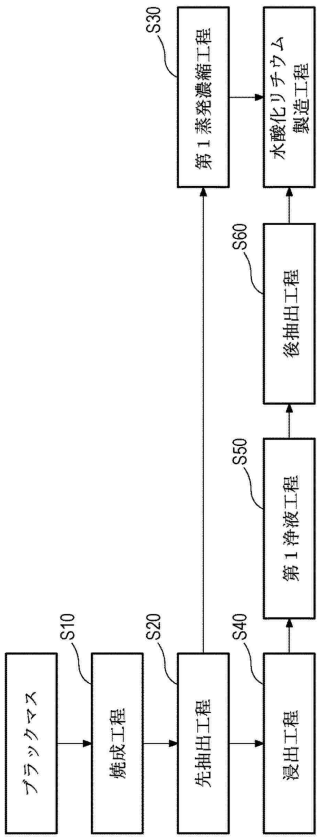
また、本実施例により工程を行った結果、ブラックマスに含まれたニッケル（Ｎｉ）、コバルト（Ｃｏ）及びマンガン（Ｍｎ）の９５％を回収することができた。

【００９０】

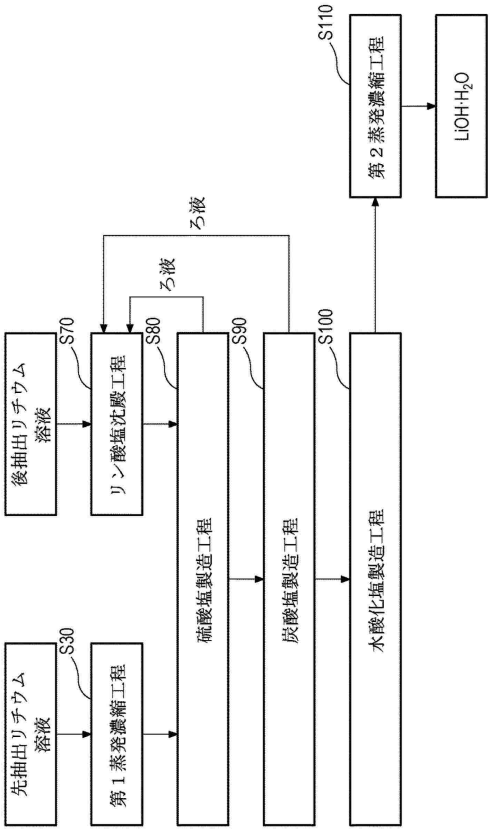
本明細書では、本発明を一部実施例と関連して説明したが、本発明の属する技術分野の通常の技術者が理解できる本発明の思想及び範囲を逸脱しない範囲で多様な変形及び変更がなされ得るという点を理解すべきである。また、そのような変形及び変更は、本明細書に添付の特許請求の範囲内に属するものであると考えられるべきである。

【図面】

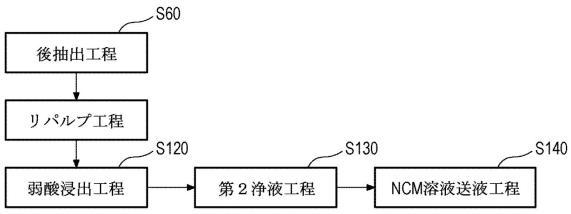
【図１】


ブラックマス
焼成工程
先抽出工程
浸出工程
第１浄液工程
後抽出工程
第１蒸発濃縮工程
水酸化リチウム製造工程
S10
S20
S40
S50
S60
S30

【図２】


後抽出リチウム溶液
リン酸塩沈殿工程
硫酸塩製造工程
炭酸塩製造工程
水酸化塩製造工程
第２蒸発濃縮工程
LiOH·H2O
先抽出リチウム溶液
第１蒸発濃縮工程
ろ液
ろ液
S70
S80
S90
S100
S110
S30

【図３】


後抽出工程
リパルプ工程
弱酸浸出工程
第２浄液工程
NCM溶液送液工程
S60
S120
S130
S140

フロントページの続き

(51)国際特許分類　　F I
Ｃ２２Ｂ　3/20 (2006.01)　　Ｃ２２Ｂ　3/20
Ｃ０１Ｄ　15/02 (2006.01)　　Ｃ０１Ｄ　15/02

ーグ アックジョンーロ ７５ギル ３３，１－２０２
(72)発明者　イ，ジェ ジュン
大韓民国 ０６０４１ ソウル カンナムーグ ドサンーデロ ２６ギル ４６，Ｂ－４０４
審査官　池ノ谷 秀行
(56)参考文献　特表２０２１－５２１３２７（ＪＰ，Ａ）
特開２０１２－１０６８７４（ＪＰ，Ａ）
特開２０１４－１０３００４（ＪＰ，Ａ）
特表２０２１－５１２２１５（ＪＰ，Ａ）
米国特許出願公開第２０１８／０１７０７６３（ＵＳ，Ａ１）
特開２０２０－０７２０３２（ＪＰ，Ａ）
特開２０２１－１７２５３７（ＪＰ，Ａ）
(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ２２Ｂ　１／００－６１／００