

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6801090号
(P6801090)

(45) 発行日 令和2年12月16日(2020.12.16)

(24) 登録日 令和2年11月27日(2020.11.27)

(51) Int.Cl.	F 1	
C 2 2 B 7/00 (2006.01)	C 2 2 B 7/00	C
C 2 2 B 26/12 (2006.01)	C 2 2 B 26/12	
B 0 1 D 11/04 (2006.01)	B 0 1 D 11/04	B
C 2 2 B 3/06 (2006.01)	C 2 2 B 3/06	
C 2 2 B 3/26 (2006.01)	C 2 2 B 3/26	

請求項の数 12 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2019-510188 (P2019-510188)	(73) 特許権者	502362758 J X 金属株式会社 東京都港区虎ノ門二丁目10番4号
(86) (22) 出願日	平成30年3月29日(2018.3.29)	(74) 代理人	110000523 アクシス国際特許業務法人
(86) 国際出願番号	PCT/JP2018/013463	(72) 発明者	荒川 淳一 福井県敦賀市若泉町1番地J X金属敦賀リ サイクル株式会社内
(87) 国際公開番号	W02018/181816	(72) 発明者	芳賀 康文 福井県敦賀市若泉町1番地J X金属株式会 社敦賀工場内
(87) 国際公開日	平成30年10月4日(2018.10.4)	(72) 発明者	伊藤 順一 東京都千代田区大手町一丁目1番2号J X 金属株式会社内
審査請求日	令和1年9月30日(2019.9.30)		
(31) 優先権主張番号	特願2017-70419 (P2017-70419)		
(32) 優先日	平成29年3月31日(2017.3.31)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン電池スクラップの処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

Li、Ni、Co、Mn、Al、Cu及びFeを含むリチウムイオン電池スクラップを処理する方法であって、焙焼工程、破碎工程及び篩別工程をこの順序で行い、その後、

リチウムイオン電池スクラップを酸性溶液に添加して浸出させ、Cuの少なくとも一部を固体として残す浸出工程と、

浸出工程で得られる浸出後液中のAlに対するLiのモル比(Li/Al比)が1.1以上である状態で、該浸出後液が、酸化剤の添加によりpHを3.0~4.0の範囲内、ORP値(ORP vs Ag/AgCl)を500mV以上としてFeを分離させて除去する脱Fe過程、および、中和によりpHを4.0~6.0の範囲内、ORP値(ORP vs Ag/AgCl)を-500mV~100mVとしてAlの一部を分離させて除去する脱Al過程を、順不同で経ることを含む脱Fe・Al工程と、

溶媒抽出により、脱Fe・Al工程で得られる分離後液からAlの残部およびMnを抽出して除去するAl・Mn抽出工程と、

溶媒抽出により、Al・Mn抽出工程で得られる第一抽出後液からCoを抽出するとともに逆抽出し、電解採取によりCoを回収するCo回収工程と、

溶媒抽出により、Co回収工程の溶媒抽出により得られる第二抽出後液からNiの一部を抽出するとともに逆抽出し、電解採取により当該Niを回収するNi回収工程と、

溶媒抽出により、Ni回収工程の溶媒抽出により得られる第三抽出後液からNiの残部およびLiを抽出するとともに逆抽出し、当該抽出および逆抽出の操作を繰り返してLi

を濃縮するLi濃縮工程と、

Li濃縮工程で得られるLi濃縮液中のLiを炭酸化し、炭酸リチウムとして回収するLi回収工程と

を行うことを含む、リチウムイオン電池スクラップの処理方法。

【請求項2】

Ni回収工程の溶媒抽出で、前記第二抽出後液に対し、カルボン酸系抽出剤を用いる、請求項1に記載のリチウムイオン電池スクラップの処理方法。

【請求項3】

Li回収工程に先立ち、Li濃縮工程で得られるLi濃縮液を中和して、前記Niの残部を回収する中和工程をさらに含む、請求項1又は2に記載のリチウムイオン電池スクラップの処理方法。

10

【請求項4】

前記中和工程で、Li濃縮液のpHを10～13の範囲内とする、請求項3に記載のリチウムイオン電池スクラップの処理方法。

【請求項5】

Li、Co、Al、Cu及びFeを含み、Niを含まないリチウムイオン電池スクラップを処理する方法であって、焙焼工程、破砕工程及び篩別工程をこの順序で行い、その後、

リチウムイオン電池スクラップを酸性溶液に添加して浸出させ、Cuの少なくとも一部を固体として残す浸出工程と、

20

浸出工程で得られる浸出後液中のAlに対するLiのモル比(Li/Al比)が1.1以上である状態で、該浸出後液が、酸化剤の添加によりpHを3.0～4.0の範囲内、ORP値(ORP vs Ag/AgCl)を500mV以上としてFeを分離させて除去する脱Fe過程、および、中和によりpHを4.0～6.0の範囲内、ORP値(ORP vs Ag/AgCl)を-500mV～100mVとしてAlの一部を分離させて除去する脱Al過程を、順不同で経ることを含む脱Fe・Al工程と、

溶媒抽出により、脱Fe・Al工程で得られる分離後液からAlの残部およびMnを抽出して除去するAl・Mn抽出工程と、

溶媒抽出により、Al・Mn抽出工程で得られる第一抽出後液からCoを抽出するとともに逆抽出し、電解採取によりCoを回収するCo回収工程と、

30

溶媒抽出により、Co回収工程の溶媒抽出により得られる第二抽出後液からLiを抽出するとともに逆抽出し、当該抽出および逆抽出の操作を繰り返してLiを濃縮するLi濃縮工程と、

Li濃縮工程で得られるLi濃縮液中のLiを炭酸化し、炭酸リチウムとして回収するLi回収工程と

を行うことを含む、リチウムイオン電池スクラップの処理方法。

【請求項6】

脱Fe・Al工程の脱Fe過程で用いる前記酸化剤がMnを含む、請求項1～5のいずれか一項に記載のリチウムイオン電池スクラップの処理方法。

【請求項7】

浸出工程で、酸性溶液のpHを0～2とし、酸化還元電位(ORP vs Ag/AgCl)を-500mV～0mVとする、請求項1～6のいずれか一項に記載のリチウムイオン電池スクラップの処理方法。

40

【請求項8】

Al・Mn抽出工程で、前記分離後液に対し、燐酸エステル系抽出剤及びオキシム系抽出剤を含む抽出剤を用いる、請求項1～7のいずれか一項に記載のリチウムイオン電池スクラップの処理方法。

【請求項9】

Co回収工程の溶媒抽出で、前記第一抽出後液に対し、ホスホン酸エステル系抽出剤を用いる、請求項1～8のいずれか一項に記載のリチウムイオン電池スクラップの処理方法

50

。

【請求項 10】

Li 濃縮工程の溶媒抽出で、2 - エチルヘキシルホスホン酸 2 - エチルヘキシルまたはジ - 2 - エチルヘキシルリン酸を含む抽出剤を用いる、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載のリチウムイオン電池スクラップの処理方法。

【請求項 11】

Li 回収工程で、Li の炭酸化を、Li 濃縮液に対する炭酸塩の添加又は炭酸ガスの吹込みにより行う、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載のリチウムイオン電池スクラップの処理方法。

【請求項 12】

Li 回収工程で、前記炭酸リチウムをリパルプ洗浄するとともに、炭酸ガスを吹き込んだ後、固液分離により不純物を除去し、炭酸リチウムを精製する、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載のリチウムイオン電池スクラップの処理方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、チウムイオン電池スクラップを処理する方法に関するものであり、特に、リチウムイオン電池のスクラップからの有価金属の回収に有効に用いることのできる技術を提案するものである。

【背景技術】

【0002】

各種の電子デバイスをはじめとして多くの産業分野で使用されているリチウムイオン電池は、マンガン、ニッケルおよびコバルトを含有するリチウム金属塩を正極活物質として用いたものであり、近年は、その使用量の増加および使用範囲の拡大に伴い、電池の製品寿命や製造過程での不良により廃棄される量が増大している状況にある。

かかる状況の下では、大量に廃棄されるリチウムイオン電池スクラップから、上記のニッケルおよびコバルト等の高価な元素を、再利用するべく比較的低コストで容易に回収することが望まれる。

【0003】

有価金属の回収のためにリチウムイオン電池スクラップを処理するには、はじめに、たとえば、所要に応じて焙焼、破碎および篩別等の各工程を経て得られた粉状ないし粒状のリチウムイオン電池スクラップを、過酸化水素水を用いて酸浸出し、そこに含まれ得るリチウム、ニッケル、コバルト、マンガン、鉄、銅、アルミニウム等を酸性溶液中に溶解させて浸出後液を得る。

【0004】

次いで、その浸出後液に対して溶媒抽出法を実施して、各金属元素を分離させる。ここでは、浸出後液に浸出しているそれぞれの金属を分離させるため、浸出後液に対し、分離させる金属に応じた複数段階の溶媒抽出もしくは中和等を順次に施し、さらには、各段階で得られたそれぞれの溶液に対して、逆抽出、電解、炭酸化その他の処理を施す。具体的には、まず鉄およびアルミニウムを回収し、続いてマンガンおよび銅、そしてコバルト、その後ニッケルを回収して、最後に水相にリチウムを残すことで、各有価金属を回収することができる。

【0005】

なおこの種の従来技術として、特許文献 1 には、ニッケル及びコバルトと鉄、アルミニウム及びマンガンその他の不純物元素とを含有する硫酸酸性水溶液から、ニッケルを回収する方法であって、硫酸酸性水溶液から、鉄およびアルミニウムを酸化中和処理にて除去し、次いで、中和処理によりニッケルおよびコバルトを含有する混合水酸化物を分離回収した後、その混合水酸化物を溶解して得た濃縮液から、溶媒抽出処理によってコバルトおよびニッケルをそれぞれ含有する逆抽出液を得ることが記載されている。

また、特許文献 2 には、リチウム、マンガン、ニッケル、及びコバルトからなる金属群

10

20

30

40

50

Aと、銅、アルミニウム及び鉄からなる金属群Bとを含有する金属混合水溶液に対して、所定の条件の溶媒抽出を順次に施し、各金属を分離することが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2010-180439号公報

【特許文献2】特許第5706457号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上述したようなリチウムイオン電池スクラップからの金属の回収に際する各工程については従来、個々の手法やその部分的な工程順序等に関する技術が多数提案されているも、現状では、比較的少ない工数ないし低コストで、各種金属を十分高い回収率にて回収することが可能な、特に浸出工程から回収工程に至るまでの一連のプロセスが確立されているとは言い難い。

【0008】

この発明は、このような課題を解決するべくなされたものであり、その目的とするところは、リチウムイオン電池のスクラップから有価金属を回収するに当って実施する、特に浸出工程から各金属の回収工程を含む一連のプロセスに有効に用いることのできるリチウムイオン電池スクラップの処理方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

この発明のリチウムイオン電池スクラップの処理方法は、Li、Ni、Co、Mn、Al、Cu及びFeを含むリチウムイオン電池スクラップを処理する方法であって、焙焼工程、破碎工程及び篩別工程をこの順序で行い、その後、リチウムイオン電池スクラップを酸性溶液に添加して浸出させ、Cuの少なくとも一部を固体として残す浸出工程と、浸出工程で得られる浸出後液中のAlに対するLiのモル比(Li/Al比)が1.1以上である状態で、該浸出後液が、酸化剤の添加によりpHを3.0~4.0の範囲内、ORP値(ORP vs Ag/AgCl)を500mV以上としてFeを分離させて除去する脱Fe過程、および、中和によりpHを4.0~6.0の範囲内、ORP値(ORP vs Ag/AgCl)を-500mV~100mVとしてAlの一部を分離させて除去する脱Al過程を、順不同で経ることを含む脱Fe・Al工程と、溶媒抽出により、脱Fe・Al工程で得られる分離後液からAlの残部およびMnを抽出して除去するAl・Mn抽出工程と、溶媒抽出により、Al・Mn抽出工程で得られる第一抽出後液からCoを抽出するとともに逆抽出し、電解採取によりCoを回収するCo回収工程と、溶媒抽出により、Co回収工程の溶媒抽出により得られる第二抽出後液からNiの一部を抽出するとともに逆抽出し、電解採取により当該Niを回収するNi回収工程と、溶媒抽出により、Ni回収工程の溶媒抽出により得られる第三抽出後液からNiの残部およびLiを抽出するとともに逆抽出し、当該抽出および逆抽出の操作を繰り返してLiを濃縮するLi濃縮工程と、Li濃縮工程で得られるLi濃縮液中のLiを炭酸化し、炭酸リチウムとして回収するLi回収工程とを行うことを含むものである。

【0010】

この場合、Ni回収工程の溶媒抽出では、前記第二抽出後液に対し、カルボン酸系抽出剤を用いることが好ましい。

またここでは、Li回収工程に先立ち、Li濃縮工程で得られるLi濃縮液を中和して、前記Niの残部を回収する中和工程をさらに含むことが好適である。前記中和工程では、Li濃縮液のpHを10~13の範囲内とすることが好ましい。

【0011】

また、この発明のリチウムイオン電池スクラップの処理方法は、Li、Co、Al、Cu及びFeを含み、Niを含まないリチウムイオン電池スクラップを処理する方法であっ

10

20

30

40

50

て、焙焼工程、破碎工程及び篩別工程をこの順序で行い、その後、リチウムイオン電池スクラップを酸性溶液に添加して浸出させ、Cuの少なくとも一部を固体として残す浸出工程と、浸出工程で得られる浸出後液中のAlに対するLiのモル比(Li/Al比)が1.1以上である状態で、該浸出後液が、酸化剤の添加によりpHを3.0~4.0の範囲内、ORP値(ORP vs Ag/AgCl)を500mV以上としてFeを分離させて除去する脱Fe過程、および、中和によりpHを4.0~6.0の範囲内、ORP値(ORP vs Ag/AgCl)を-500mV~100mVとしてAlの一部を分離させて除去する脱Al過程を、順不同で経ることを含む脱Fe・Al工程と、溶媒抽出により、脱Fe・Al工程で得られる分離後液からAlの残部およびMnを抽出して除去するAl・Mn抽出工程と、溶媒抽出により、Al・Mn抽出工程で得られる第一抽出後液からCoを抽出するとともに逆抽出し、電解採取によりCoを回収するCo回収工程と、溶媒抽出により、Co回収工程の溶媒抽出により得られる第二抽出後液からLiを抽出するとともに逆抽出し、当該抽出および逆抽出の操作を繰り返してLiを濃縮するLi濃縮工程と、Li濃縮工程で得られるLi濃縮液中のLiを炭酸化し、炭酸リチウムとして回収するLi回収工程とを行うことを含むものである。

10

【0012】

脱Fe・Al工程の脱Fe過程で用いる前記酸化剤はMnを含むことがある。

【0013】

浸出工程では、酸性溶液のpHを0~2とし、酸化還元電位(ORP vs Ag/AgCl)を-500mV~0mVとすることが好ましい。

20

【0015】

Al・Mn抽出工程では、前記分離後液に対し、燐酸エステル系抽出剤及びオキシム系抽出剤を含む抽出剤を用いることが好適である。

Co回収工程の溶媒抽出では、前記第一抽出後液に対し、ホスホン酸エステル系抽出剤を用いることが好適である。

【0016】

Li濃縮工程の溶媒抽出では、2-エチルヘキシルホスホン酸2-エチルヘキシルまたはジ-2-エチルヘキシルリン酸を含む抽出剤を用いることが好適である。

【0017】

Li回収工程では、Liの炭酸化を、Li濃縮液に対する炭酸塩の添加又は炭酸ガスの吹込みにより行うことが好適である。

30

また、Li回収工程では、前記炭酸リチウムをリパルプ洗浄するとともに、炭酸ガスを吹き込んだ後、固液分離により不純物を除去し、炭酸リチウムを精製することができる。

【発明の効果】

【0018】

この発明のリチウムイオン電池スクラップの処理方法によれば、上述した所定の工程を行うことにより、リチウムイオン電池のスクラップから有価金属を効果的に回収することができる。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】この発明の一の実施形態に係るリチウムイオン電池スクラップの処理方法を示すフロー図である。

40

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下に、この発明の実施の形態について詳細に説明する。

この発明の一の実施形態に係るリチウムイオン電池スクラップの処理方法では、概して、図1に例示するように、リチウムイオン電池スクラップに対し、焙焼工程、破碎工程、篩別工程、浸出工程、脱Fe・Al工程、Al・Mn抽出工程、Co回収工程、Ni回収工程、Li濃縮工程、中和工程およびLi回収工程をこの順序で行うものである。但し、詳細については後述するが、このうちNi回収工程、中和工程は省略することも可能であ

50

る。

特にここでは、浸出工程からLi回収工程までの一連のプロセスが肝要であり、各工程で所定の金属を分離ないし回収する。それにより、回収対象の金属の高い回収率および、処理コストの低減等を実現することができる。

【0021】

(リチウムイオン電池スクラップ)

この発明で対象とするリチウムイオン電池スクラップは、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。このようなリチウムイオン電池スクラップから金属を回収することは、資源の有効活用の観点から好ましい。

10

【0022】

ここで、この発明では、少なくともLi、Co、Al、Cu及びFeを含むリチウムイオン電池スクラップを対象とする。さらに、リチウムイオン電池スクラップは、Ni及びMnのうちの少なくとも一種を含むことがある。この発明の実施形態では、リチウムイオン電池スクラップは一般に、Liを1.0質量%~2.5質量%、Niを0.1質量%~15.0質量%、Coを0.1質量%~15.0質量%、Mnを0.1質量%~15.0質量%、Alを5.0質量%~20.0質量%、Cuを5.0質量%~20.0質量%、Feを1.0質量%~10.0質量%で含む。

【0023】

リチウムイオン電池スクラップ中のLi、Ni、CoおよびMnは、それらの金属のうちの一種以上の単独金属酸化物又は、二種以上の複合金属酸化物等からなる正極活物質として含まれることが多い。

20

【0024】

リチウムイオン電池スクラップ中のAlは通常、リチウムイオン電池スクラップの周囲を包み込む外装である筐体や、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)として含まれる。このうち筐体としては、たとえば、Alのみかなるものや、Al及びFe、アルミラミネート等を含むものがある。

【0025】

また、リチウムイオン電池スクラップ中のCuやFeは、負極材等に含まれることがある。

30

さらに、リチウムイオン電池スクラップには一般に、筐体内に電解液が含まれる。電解液としては、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。

【0026】

(焙焼工程)

焙焼工程では、上記のリチウムイオン電池スクラップを加熱する。この焙焼工程は一般に、リチウムイオン電池スクラップの温度を上昇させ、内部の電解液を除去して無害化するとともに、アルミニウム箔と正極活物質を結着させているバインダーを分解し、破碎・篩別時のアルミニウム箔と正極活物質の分離を促進して篩下に回収される正極活物質の回収率を高くし、さらには、リチウムイオン電池スクラップに含まれるCo等の金属を、酸による浸出で溶かしやすい形態に変化させること等を目的として行う。

40

【0027】

焙焼工程では、融点が660のアルミニウムが融解しないように、リチウムイオン電池スクラップを、たとえば、450~650の温度範囲で20分~120分にわたって加熱することができる。それにより、正極材のリチウム金属塩(Co系の場合はLiCoO₂)が分解され、多くのコバルトを、酸浸出しやすい酸化コバルト(CoO)や単体コバルトの形態とすることができる。また、ニッケルはLiNiO₂から単体ニッケルとなり、マンガンはLiMnO₂、LiMn₂O₄から単体マンガンとなることがある。

【0028】

50

焙焼工程は、ロータリーキルン炉その他の各種の炉や、大気雰囲気中で加熱を行う炉等の様々な加熱設備を用いて行うことができる。

【0029】

(破碎工程)

上記の焙焼工程でリチウムイオン電池スクラップを加熱した後、筐体から正極材及び負極材を取り出すための破碎工程を行うことができる。

破碎工程は、リチウムイオン電池スクラップ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ために行う。

【0030】

ここでは、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スクラップ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、ハンマークラッシュ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スクラップは、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。

10

【0031】

(篩別工程)

破碎工程でリチウムイオン電池スクラップを破碎した後は、たとえばAlの粉末を除去する目的で、適切な目開きの篩を用いてリチウムイオン電池スクラップを篩別する。それにより、篩上にはAlやCuが残り、篩下にはAlやCuがある程度除去された粉状ないし粒状のリチウムイオン電池スクラップを得ることができる。

20

【0032】

(浸出工程)

浸出工程では、上記のようにして得られた粉状ないし粒状のリチウムイオン電池スクラップを、硫酸等の酸性溶液に添加して浸出させる。

ここでは、先述の焙焼工程により、電池粉末中のCo成分が酸化コバルト(CoO)及び単体コバルトに有効に形態変化していることから、当該Co成分を酸性溶液に容易に溶解させることができる。

【0033】

この一方で、酸性溶液中に上記のCoや、Ni、Mn、Fe、Al等の金属が固体として残っている間、特にこれらの金属の単体が全て溶解するまでの間は、Cuの浸出率の増加が抑制されることになる。これは、Co、Ni、Mn、Fe、Al等はCuよりも標準酸化還元電位が小さく卑な金属であることから、リチウムイオン電池スクラップに含まれるCuよりも先にCo等の溶解反応が進み、また、既に酸性溶液中に溶解していたCuが析出することによるものと考えられる。つまり、酸性浸出液中に上記の単体金属が固体として残っている間は、酸化還元電位(銀/塩化銀電位基準)が低く抑えられて、Cuの浸出率の増加が抑制される。

30

【0034】

特にここでは、浸出時の酸性浸出液の酸化還元電位(ORP値、銀/塩化銀電位基準)が0mV以下となるように、リチウムイオン電池スクラップの成分やその他の条件を調整することが好適である。これは、酸化還元電位が0mVを超えるとCuの浸出率が増加し始めることによる。Cuの浸出率をさらに有効に抑制するとの観点から、酸化還元電位が-100mV以下とすることがより一層好ましい。

40

【0035】

また、この浸出工程では、CoやNi等は溶解するがCuは溶解しないように、酸性溶液のpHを次第に上昇させる。具体的には、浸出時の酸性溶液のpHは0~2.0とすることができる。このときのpHが大きすぎると、Co及びNiの浸出速度が十分でない可能性があり、この一方で、pHが小さすぎると、メタルのCoやNi、Al等の浸出が急速に進み、Cuが浸出してしまい、また、後工程にてpHを上げる必要がある際はpH調

50

整のためコスト増となる可能性があるからである。

【0036】

また浸出工程で、リチウムイオン電池スクラップを酸性溶液に添加したときから浸出終了までの浸出時間は0.5時間～10時間とすることが好ましい。反応時間が短すぎると、溶かしたいCoやNiが十分に溶解しない場合がある。一方、浸出時間が長すぎると、Co等の溶解が終了し、Cuの溶解が始まる可能性があるからである。浸出時間のより好ましい範囲は、1時間～5時間、さらに好ましくは1時間～3時間である。

【0037】

上記のように浸出することにより、浸出終了時における浸出後液へのCuの浸出率は、1%以下となることが好ましく、特に、Cuが浸出後液に全く浸出せず、Cuの浸出率が0%となることがより好ましい。

10

【0038】

(脱Fe・Al工程)

浸出工程で得られる浸出後液に対しては、脱Fe過程および脱Al過程を含む脱Fe・Al工程を行い、それにより、Feと一部のAlを分離させて除去した分離後液を得る。脱Fe・Al工程では、脱Fe過程を脱Al過程よりも先に行うことができ、あるいは脱Al過程を脱Fe過程よりも先に行うことができる。すなわち、脱Fe過程と脱Al過程の順序の前後は問わない。

【0039】

脱Fe過程では、浸出後液に酸化剤を添加することにより、浸出後液中のFeを沈殿させ、その後の固液分離により、かかるFeを除去する。

20

脱Fe過程では、酸化剤の添加により、Feが2価から3価へ酸化され、3価のFeは2価のFeよりも低いpHで酸化物(水酸化物)として沈殿することから、比較的低いpHに調整することで、Feを沈殿させることができる。多くの場合、Feは、水酸化鉄($Fe(OH)_3$)等の固体となって沈殿する。pHを大きく上昇させた場合はCoの沈殿を招くが、脱Fe過程では、それほどpHを上昇させることなしに、Feを沈殿させることができるので、この際のCoの沈殿を有効に抑制することができる。

【0040】

脱Fe過程で、pHが低すぎるとFeを十分に沈殿させることができず、この一方で、pHが高すぎると、Co等の他の金属も沈殿してしまう。この観点より、脱Fe過程におけるpHは、好ましくは3.0～4.0、より好ましくは3.0～3.5とする。

30

また脱Fe過程における酸化還元電位(ORP vs Ag/AgCl)、つまりORP値は、脱Fe過程を脱Al過程より先に行う場合は、好ましくは500mV～1400mV、より好ましくは700mV～1200mVとし、この一方で、脱Fe過程を脱Al過程より後に行う場合は、好ましくは300mV～900mV、より好ましくは500mV～700mVとする。このときのORP値が高すぎる場合は、Coが酸化され酸化物として沈殿するおそれがあり、この一方で、ORP値が低すぎると、Feが酸化されない可能性がある。

【0041】

脱Fe過程で添加する酸化剤は、Fe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、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含有浸出残渣とすることが好ましい。これらはFeを効果的に酸化させることができる。なお、正極活物質を酸等により浸出して得られるマンガ含有浸出残渣には、二酸化マンガが含まれ得る。酸化剤として上記の正極活物質を用いる場合、浸出後液に溶解しているMnが二酸化マンガとなる析出反応を生じるので、析出したMnをFeとともに除去できることがある。酸化剤はMnを含むものが好適である。

40

また、脱Fe過程では、上述した範囲にpHを調整するため、たとえば、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア等のアルカリを添加することができる。

【0042】

脱Al過程では、pHを、4.0～6.0の範囲内に上昇させて中和することにより、

50

Alを沈殿させ、その後の固液分離により、かかるAlを除去する。

この脱Al過程で、pHが低すぎるとAlを十分に沈殿させることができず、この一方で、pHが高すぎると、Co等の他の金属も沈殿してしまう。この観点より、脱Al過程におけるpHは、4.0～6.0とすることがより好ましく、特に4.5～5.0とすることがさらに好ましい。

脱Al過程では、pHを上記した範囲内に上昇させるため、たとえば、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア等のアルカリを添加することができる。

【0043】

また、脱Al過程では、ORP値(ORP vs Ag/AgCl)を-500mV～100mVとすることが好ましく、さらには、-400mV～0mVとすることがより好ましい。このときのORP値が高すぎる場合は、Coが四酸化三コバルト(Co_3O_4)として沈殿するおそれがあり、この一方で、ORP値が低すぎると、Coが単体金属(Coメタル)に還元されて沈殿することが懸念される。

10

【0044】

そしてまた、脱Al過程では、液温を、好ましくは50～90、より好ましくは60～90とする。これはすなわち、液温を50未満とした場合は、反応性が悪くなることが懸念され、また、90より高くした場合は、高熱に耐えられる装置が必要になる他、安全上も好ましくない。

【0045】

なおここで、脱Al過程、脱Fe過程の順序とする場合、脱Al過程の固液分離により、浸出工程で溶かさずに固体として残したCuや、リチウムイオン電池スクラップに含まれ得るカーボンもまた分離できることがある。従って、この場合は、たとえば浸出工程直後にCuを単独で除去するための固液分離を省略することができて、処理能率の向上およびコストの低減を図ることができる。

20

【0046】

先述の浸出工程で得られる浸出後液中のAlに対するLiのモル比(Li/Al比)は、1.1以上としておくことが、脱Al過程での沈殿物の濾過性向上の点で好ましい。この場合、脱Al過程における沈殿物に含まれるAlが、ゲル状のAl(OH)₃の他、結晶性のあるLiAlO₂、LiAl₂(OH)₇等の複合酸化物、複合水酸化物を生成し、粉末状に近い形態となるこの沈殿物は、固液分離時に濾過し易いことから、脱Al過程での固液分離の際の濾過に要する時間を短縮化することができる。

30

【0047】

脱Al過程では通常、浸出後液に含まれるAlの一部が除去される。ここで、Alを全て除去しようとする、共沈によりCo、Niも除去されロスとなることから、あえてAlのすべてを除去する条件とはしない。それにより、分離後液には、Alの残部が溶けた状態で残留することになる。このAlの残部は、次のAl・Mn抽出工程で除去することができる。分離後液のAl濃度は、一般に0.1g/L～1.0g/L、典型的には0.3g/L～0.8g/Lである。

【0048】

(Al・Mn抽出工程)

40

脱Fe・Al工程の後、それにより得られた分離後液からAlの残部およびMnを抽出する溶媒抽出を行う。そしてここでは、Alの残部およびMnを抽出することによって、それらが除去された抽出残液(水相)としての第一抽出後液を得る。なお、リチウムイオン電池スクラップがMnを含まないものであっても、上記の脱Fe・Al工程の脱Fe過程で添加する酸化剤はMnを含むことが多いので、それに起因して分離後液にMnが含まれることがある。

【0049】

具体的には、分離後液に対して、燐酸エステル系抽出剤及びオキシム系抽出剤を含有する混合抽出剤を使用することが好ましい。

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(商

50

品名：D 2 E H P A 又は D P 8 R) 等が挙げられる。オキシム系抽出剤は、アルドキシムやアルドキシムが主成分のものが好ましい。具体的には、たとえば 2 - ヒドロキシ - 5 - ノニルアセトフェノンオキシム (商品名：L I X 8 4)、5 - ドデシルサリシルアルドオキシム (商品名：L I X 8 6 0)、L I X 8 4 と L I X 8 6 0 の混合物 (商品名：L I X 9 8 4)、5 - ノニルサリチルアルドキシム (商品名：A C O R G A M 5 6 4 0) 等があり、そのなかでも価格面等から 5 - ノニルサリチルアルドキシムが好ましい。

【 0 0 5 0 】

A l ・ M n 抽出工程の溶媒抽出では、p H を、好ましくは 2 . 5 ~ 4 . 0、より好ましくは 2 . 8 ~ 3 . 3 とする。

【 0 0 5 1 】

(C o 回収工程)

A l ・ M n 抽出工程で得られる第一抽出後液には、主として、L i 及び C o、場合によっては N i が含まれる。これに対し、好ましくはホスホン酸エステル系抽出剤を使用して溶媒抽出を行い、その抽出残液 (第二抽出後液) から C o を溶媒に抽出する。

ホスホン酸エステル系抽出剤としては、ニッケルとコバルトの分離効率の観点から 2 - エチルヘキシルホスホン酸 2 - エチルヘキシル (商品名：P C - 8 8 A、I o n q u e s t 8 0 1) が好ましい。

【 0 0 5 2 】

C o 回収工程の溶媒抽出では、p H を、好ましくは 4 . 5 ~ 5 . 5、より好ましくは 4 . 8 ~ 5 . 2 とする。

溶媒抽出後の C o を含有する抽出剤 (有機相) に対しては、逆抽出を行うことができる。逆抽出で水相側に移動した C o は、電解採取によって回収する。

【 0 0 5 3 】

(N i 回収工程)

リチウムイオン電池スクラップが N i を含むものであった場合は、C o 回収工程の後、その溶媒抽出で得られる第二抽出後液に対して、好ましくはカルボン酸系抽出剤を使用して溶媒抽出を行い、その抽出残液 (第三抽出後液) から N i を分離する。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 N i の抽出能力の理由によりネオデカン酸が好ましい。溶媒抽出後の N i を含有する抽出剤 (有機相) に対して、逆抽出を行うことができる。水相側に移動した N i は、電解採取によって回収する。

【 0 0 5 4 】

但し、N i 回収工程の溶媒抽出では、全て N i を抽出しようとする、p H を、たとえば 7 . 5 以上といった高い値まで上げることが必要になり、この場合、分相性の悪化や薬剤費のコスト増となる。それ故に、N i 回収工程では、全ての N i を抽出せず一部の N i のみを抽出することとし、それにより、第三抽出後液には、抽出されずに残った N i が、たとえば 0 . 0 0 1 g / L ~ 0 . 2 g / L、典型的には 0 . 0 1 g / L ~ 0 . 0 5 g / L の濃度で含まれる。

【 0 0 5 5 】

N i 回収工程の溶媒抽出では、p H を、好ましくは 6 . 0 ~ 8 . 0、より好ましくは 6 . 8 ~ 7 . 2 とする。

【 0 0 5 6 】

なお、リチウムイオン電池スクラップが N i を含まないものであった場合は、図示は省略するが、この N i 回収工程は省略可能である。

【 0 0 5 7 】

(L i 濃縮工程)

リチウムイオン電池スクラップが N i を含み、上記の N i 回収工程を行った場合は、N i 回収工程の溶媒抽出で得られる第三抽出後液から N i の残部および L i を抽出するとともに逆抽出し、当該抽出および逆抽出の操作を繰り返して L i を濃縮する。一方、リチウムイオン電池スクラップが N i を含まず、N i 回収工程を省略した場合は、C o 回収工程

10

20

30

40

50

の後にその溶媒抽出で得られる第二抽出後液から、Liを抽出するとともに逆抽出し、当該抽出および逆抽出の操作を繰り返してLiを濃縮することができる。それによりLi濃縮液を得る。

このLi濃縮で用いる抽出剤としては、2-エチルヘキシルホスホン酸2-エチルヘキシルヤジ-2-エチルヘキシルリン酸を含むものを用いることが好ましい。

【0058】

ここでは、Liを抽出した有機相を逆抽出し、この抽出と逆抽出を繰り返すことにより、逆抽出液中のLi濃度が上昇し、Liを濃縮することができる。

好ましくは、Li濃縮液のLi濃度が5.0g/L以上、特に10.0g/L以上になるまで抽出と逆抽出を繰り返す。この程度までLi濃度を高めたLi濃縮液とすることにより、後述のLi回収工程後に高い品位の炭酸リチウムを得ることができる。

10

【0059】

(中和工程)

リチウムイオン電池スクラップがNiを含み、Ni回収工程を行った場合は、第三抽出後液に残ったNiは、上記のLi濃縮工程でLiとともに抽出・逆抽出されるので、Li濃縮液に含まれる。この場合、Li濃縮液からNiを分離させるため、Li回収工程に先立って中和工程を行うことができる。第三抽出後液に含まれるNiは溶媒抽出工程でリチウムイオンとともに濃縮されるので、Li濃縮液中のNi濃度は、たとえば200mg/L~5000mg/L、典型的には500mg/L~3000mg/Lである。

【0060】

20

中和工程では、酸性のLi濃縮液にアルカリを添加することにより、Li濃縮液を中和し、Niを固体として回収する。このときのアルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム等を挙げることができる。先述のLi濃縮工程で得られたLi濃縮液のpHは、たとえば0.5~1.5であるところ、中和工程で、Li濃縮液へのアルカリの添加により、pHを10~13とすることが好適である。中和工程では液温は常温とすることができ、アルカリの添加後、所定の速度および時間で攪拌することができる。これにより、Li濃縮液中のNi濃度を、10mg/L以下程度にまで低下させることができる。

【0061】

但し、リチウムイオン電池スクラップがNiを含まない場合は、Ni回収工程のみならず、この中和工程も省略することができる。

30

【0062】

(Li回収工程)

Li濃縮工程の後または中和工程の後、Li濃縮工程に対し、それに含まれるLiを回収するため、Li回収工程を行う。ここでは、Li濃縮液に炭酸塩を添加し、又は炭酸ガスを吹き込むことにより、Li濃縮液中のLiを炭酸リチウムとして回収する。

【0063】

炭酸塩の添加ないし炭酸ガスの吹込み後は、たとえば、液温を20~50の範囲内として、必要に応じて攪拌して所定の時間を保持する。

Li濃縮液に添加する炭酸塩としては、炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム等を挙げることができるが、回収率の観点から炭酸ナトリウムが好ましい。炭酸塩の添加量は、たとえばLiモル量の1.0~1.7倍、好ましくは1.2~1.5倍とすることができる。炭酸ガスの添加量は、たとえばLiモル量の1.0~1.7倍、好ましくは1.2~1.5倍とすることができる。

40

【0064】

炭酸塩を添加する場合、炭酸塩は、水等に溶かさずに固体でLi濃縮液に添加することが好ましい。炭酸塩を溶かして溶液として添加すると、その分液量が増えるので、炭酸リチウムの溶ける量が多くなってLiのロスを招くからである。

【0065】

炭酸化の際のLi濃縮液のpHは10~13と比較的高くすることが好適である。pHが低い状態で炭酸塩を添加すると炭酸ガスとして抜けてしまうので、反応効率が低下する

50

ことが懸念される。たとえば、先述の中和工程でアルカリを添加することにより、中和後液のpHを上記の範囲程度に調整しておくことができる。

【0066】

このようにして得られた炭酸リチウムのLi品位は、好ましくは17%以上、より好ましくは18%以上である。

炭酸リチウムのLi品位が所定の値より低い場合、さらに高品位の炭酸リチウムを得るため、炭酸リチウムを精製することができる。

【0067】

炭酸リチウム精製は具体的には、Li濃縮液への炭酸塩の添加等により得られた粗炭酸リチウムに対してリパルプ洗浄を行うとともに、そこに炭酸ガスを吹き込んで、液中に炭酸を溶解させ、次いで、固液分離により、炭酸水素リチウム液と、CaやMgなどを分離させる。その後、脱酸・濃縮を行った後、固液分離により、精製炭酸リチウムと濾液とに分離させる。この精製炭酸リチウム中のNa等の溶解性の不純物品位が高い場合は、さらに洗浄を行うことができる。

【実施例】

【0068】

次に、この発明のリチウムイオン電池スクラップの処理方法を試験的に実施し、その効果を確認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、それに限定されることを意図するものではない。

【0069】

発明例として、Liを3.5質量%、Niを1.7質量%、Coを27.1質量%、Mnを1.1質量%、Alを5.4質量%、Cuを3.8質量%、Feを0.3質量%を含むリチウムイオン電池スクラップに対し、焙焼工程、破碎工程、篩別工程、浸出工程、脱Fe・Al工程、Al・Mn抽出工程、Co回収工程、Ni回収工程、Li濃縮工程、中和工程およびLi回収工程を順に行う試験を実施した。

【0070】

ここで、Li濃縮工程では、2-エチルヘキシルホスホン酸2-エチルヘキシルを抽出剤として用いて溶媒抽出を行った。この溶媒抽出時のpHは6.0とした。その後、得られた溶媒を、酸濃度が1.5g/LでpHが1.5の硫酸を含む逆抽出液と混合させて攪拌し、逆抽出を行った。これらの抽出および逆抽出を繰り返し、Li濃縮液を得た。Li濃縮液中のLi濃度は10.0g/Lであり、Ni濃度は1.0g/Lであった。

Li回収工程で得られた炭酸リチウムのLi品位を測定し、それからLi回収率を求めたところ、Li回収率は14.7%であった。

【0071】

また比較例として、Li濃縮工程を行わず、Ni回収工程後の抽出後液に対してLi回収工程を行ったことを除いて、発明例と同様の試験を実施した。この場合、Liは回収できたもののLi回収率は5%以下であった。

【0072】

以上の発明例および比較例より、Li濃縮工程を行うことでLi回収率を大きく向上できることが解かった。

10

20

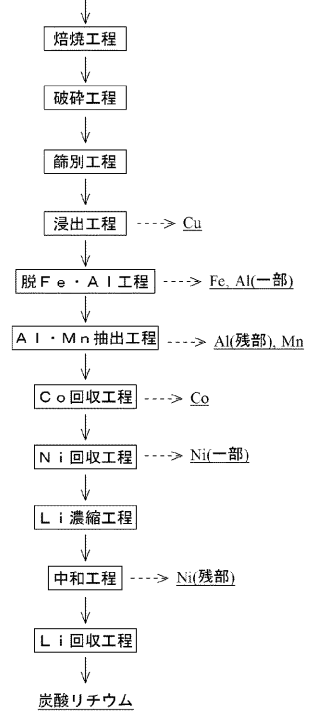
30

40

【図1】

リチウムイオン電池スクラップ

Li, Ni, Co, Mn, Al, Cu, Fe,



フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I		
<i>C 2 2 B</i>	<i>3/32</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 2 2 B</i>	<i>3/32</i>	
<i>C 2 2 B</i>	<i>3/38</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 2 2 B</i>	<i>3/38</i>	
<i>C 2 2 B</i>	<i>3/44</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 2 2 B</i>	<i>3/44</i>	<i>1 0 1 A</i>
<i>C 2 2 B</i>	<i>23/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 2 2 B</i>	<i>3/44</i>	<i>1 0 1 Z</i>
<i>C 2 2 C</i>	<i>24/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 2 2 B</i>	<i>23/00</i>	<i>1 0 2</i>
<i>B 0 9 B</i>	<i>3/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 2 2 C</i>	<i>24/00</i>	
<i>B 0 9 B</i>	<i>5/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 0 9 B</i>	<i>3/00</i>	<i>Z</i>
			<i>B 0 9 B</i>	<i>3/00</i>	<i>3 0 3 Z</i>
			<i>B 0 9 B</i>	<i>5/00</i>	<i>Z</i>
			<i>B 0 9 B</i>	<i>3/00</i>	<i>3 0 4 J</i>

審査官 中西 哲也

- (56) 参考文献 特開 2014 - 162982 (JP, A)
 特開 2016 - 037661 (JP, A)
 特開 2013 - 076112 (JP, A)
 特開 2016 - 191093 (JP, A)

(58) 調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C 2 2 B 1 / 00 - 61 / 00
B 0 1 D 11 / 00 - 11 / 04
C 2 2 C 24 / 00