

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7657367号  
(P7657367)

(45)発行日 令和7年4月4日(2025.4.4)

(24)登録日 令和7年3月27日(2025.3.27)

(51)国際特許分類		F I	
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
C 2 2 B	3/44 (2006.01)	C 2 2 B	3/44 1 0 1 A
C 2 2 B	3/06 (2006.01)	C 2 2 B	3/44 1 0 1 Z
C 2 2 B	9/02 (2006.01)	C 2 2 B	3/06
請求項の数 19 (全18頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2024-513899(P2024-513899)	(73)特許権者	523468334
(86)(22)出願日	令和4年9月5日(2022.9.5)		アウルピス エーゲー
(65)公表番号	特表2024-533154(P2024-533154 A)		Aurubis AG
(43)公表日	令和6年9月12日(2024.9.12)		ドイツ連邦共和国 2 0 5 3 9 ハンブルグ, ホーブシュトラッセ 5 0
(86)国際出願番号	PCT/EP2022/074579		Hovestrass e 5 0 , 2 0 5 3
(87)国際公開番号	WO2023/036726		9 Hamburg (DE)
(87)国際公開日	令和5年3月16日(2023.3.16)	(74)代理人	100105131
審査請求日	令和6年3月1日(2024.3.1)		弁理士 井上 満
(31)優先権主張番号	102021123151.5	(74)代理人	100105795
(32)優先日	令和3年9月7日(2021.9.7)		弁理士 名塚 聡
(33)優先権主張国・地域又は機関	ドイツ(DE)	(72)発明者	スリアノ, アン マリー
早期審査対象出願			ドイツ連邦共和国 2 2 3 0 3 ハンブルグ, バームベーカー ストリート 1 7 b
		(72)発明者	ブライソン, レスリー ジェームス
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ブラックマスから金属を回収するための方法及び設備

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- L i を含有するブラックマスを提供する工程 ( a )、  
- 前記ブラックマスに水を添加し、水中のブラックマスの懸濁液を生成する工程 ( b )、  
- 前記懸濁液を攪拌しながら、前記懸濁液に酸化剤としてオゾンを投入する工程 ( c )、  
及び、  
- 濾過し、水に溶解した L i O H を含有する濾液を前記ブラックマスの L i 枯濁残渣から分離する工程 ( d )  
を上記順序で含み、  
- 工程 ( c ) において、前記懸濁液は、前記懸濁液内で  $1\ 1\ 0\ 0\ 0\ s^{-1}$  より大きいせん断速度で攪拌されることを特徴とする、  
ブラックマスから金属を回収するための方法。

【請求項 2】

- 工程 ( c ) において、前記懸濁液は、前記懸濁液内で  $2\ 5\ 0\ 0\ 0\ s^{-1}$  より大きいせん断速度で攪拌されることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

- 工程 ( c ) は、少なくとも 3 h の間行われることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

- 工程 ( c ) において、少なくとも  $0.1\ g(O_3)/h/g(ブラックマス)$

）の速度で、及び／又は、2グラム（ $O_3$ ）／時／グラム（ブラックマス）の最高速度で、前記懸濁液にオゾンを投入することを特徴とする、請求項1～3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】

- 工程（c）において、前記懸濁液の温度は、70～95の範囲であることを特徴とする、請求項1～4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】

- 工程（c）において、水中のブラックマスの前記懸濁液は、6～8の範囲のpH値を有することを特徴とする、請求項1～5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項7】

- 工程（b）及び／又は工程（c）において前記懸濁液に酸を添加し、前記懸濁液のpH値を3.5～4.5の範囲のpH値に下げる工程を含むことを特徴とする、請求項1～5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項8】

- 工程（c）の後に、腐食剤を添加し、及び  
- 工程（d）の前に前記懸濁液のpH値を上昇させるか、又は工程（d）の前記濾液のpH値を6より高いpH値まで上昇させる工程を含むことを特徴とする、請求項7に記載の方法。

【請求項9】

- 水中に溶解したLiOHを含む前記濾液の少なくとも20vol%を蒸発させる工程を含むことを特徴とする、請求項1～8のいずれか一項に記載の方法。

【請求項10】

- 水中に溶解したLiOHを含む前記濾液から、蒸発及び／又は結晶化によって、水酸化リチウム（LiOH）を沈殿させる工程を含むことを特徴とする、請求項1～6のいずれか一項又は8に記載の、又は、請求項1～6のいずれか一項又は8に従属する請求項9に記載の方法。

【請求項11】

- 水中に溶解したLiOHを含む前記濾液に、  
- リン酸源、ならびに沈殿リン酸リチウム（ $Li_3PO_4$ ）、及び／又は  
- 炭酸塩源、ならびに沈殿炭酸リチウム（ $Li_2CO_3$ ）  
のいずれかの添加剤を加えることを特徴とする、請求項1～9のいずれか一項に記載の方法。

【請求項12】

- 水中に溶解したLiOHを含む前記濾液に、腐食剤を加えることを特徴とする、請求項10又は11に記載の方法。

【請求項13】

- 沈殿したリン酸リチウム（ $Li_3PO_4$ ）及び／又は炭酸リチウム（ $Li_2CO_3$ ）及び／又は水酸化リチウム（LiOH）を濾過して取り除き、濾液を再循環させて、工程（b）及び／又は（c）におけるブラックマス及び水の前記懸濁液に戻すことを特徴とする、請求項10～12のいずれか一項に記載の方法。

【請求項14】

- 前記再循環させた濾液を定期的にブリードすることを特徴とする、請求項13に記載の方法。

【請求項15】

- 工程（d）の前記Li枯濁残渣は、酸性浸出工程（e）において浸出され、少なくとも1つの酸、及び／又は再循環させた酸が加えられ、pH値がpH3未満に下げられることを特徴とする、請求項1～14のいずれか一項に記載の方法。

【請求項16】

- 前記酸性浸出工程（e）に、還元剤を加えることを特徴とする、請求項15に記載の方法。

10

20

30

40

50

## 【請求項 17】

- 工程 (e) の浸出液及び / 又は懸濁液に、カルシウム源を添加し、工程 (f) において懸濁液を濾過することを特徴とする、請求項 15 又は 16 に記載の方法。

## 【請求項 18】

- 工程 (g) において、攪拌しながら、工程 (f) の濾液に酸化剤としてオゾンを投入すること、及び

- pH 値を 2 ~ 4 の範囲に維持すること、及び

- 得られた懸濁液を濾過することを特徴とする、請求項 17 に記載の方法。

## 【請求項 19】

- 工程 (h) において、硫酸 ( $H_2SO_4$ ) を工程 (g) の濾液に添加すること、及び

- 硫酸 ( $H_2SO_4$ ) の濃度を少なくとも  $500\text{ g/l}$  に上げて、硫酸 Ni を結晶化させることを特徴とする、請求項 18 に記載の方法。

10

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、リチウムを含有するブラックマスからの金属の回収方法及び対応する設備に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

世界の電池生産量は、2030年までに4TWh以上に達すると推定される。前記製造に必要な資源、つまり、リチウム、グラファイト、ニッケル、コバルト及びマンガンのような原料は、したがって、2030年に1000万トンを超える推定量に達するであろう。必要とされる原材料の起源は主に鉱石からの一次供給源であるが、リサイクルからの二次供給源の割合は将来的に増加する。二次供給源は、寿命の終わったリチウムイオン電池、又は製造プロセスで選別された材料及び全電池であり得る。

20

## 【0003】

このような二次供給源はいわゆるブラックマス (又は、黒い塊 / black mass) に前処理され、これはリチウムイオン電池スクラップ及び / 又は微粉末製品に処理される電池製造プロセスからのスクラップ材料の混合物である。したがって、ブラックマスは、通常、リチウムイオン電池の活性アノード及び / 又はカソード材料の混合物を含有する。さらに、ブラックマスは、プラスチック及び / 又は銅及び / 又はアルミニウムのような導体を含有する可能性がある。

30

## 【0004】

従来技術では、前記ブラックマスから主要元素を回収するためのいくつかの方法が知られている。高温冶金プロセスルートの他に、いくつかの湿式冶金プロセスルートが知られている。

## 【0005】

例えば、EP3431618A1から、リチウムイオン電池スクラップを次のAl除去工程で浸出させ、続いてFe除去工程を行う方法が知られている。その後、Ni、Co回収工程が行われ、工程の最後にLiが抽出される。

40

## 【0006】

WO2020/212587A1には、リチウムがNi及びCoの回収プロセスの上流で抽出されるプロセスが開示されている。

## 【0007】

これらの方法は抽出速度が低く、及び / 又は中間生成物において選択性が低い。

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0008】

本発明の目的は、回収される金属の高い選択性を可能にする、ブラックマスからの金属の回収のための費用効率の高い方法を提供することである。

50

## 【課題を解決するための手段】

## 【0009】

本発明は、独立請求項の特徴を用いてこの問題を解決する。

## 【0010】

以下の工程を以下の順序で有する、ブラックマスから金属を回収するための方法が提案される：

- Liを含有するブラックマスを提供する工程(a)、
- ブラックマスに水を添加し、水中のブラックマスの懸濁液(又は、水中のブラックマスの懸濁物)を作製する工程(b)、
- 懸濁液を攪拌しながら、懸濁液に酸化剤としてオゾン投入する工程(c)、
- 濾過し、水に溶解したLiOHを含有する濾液を、好ましくは固体又はスラリーとしての、ブラックマスのLi枯渇残渣(Liを除去した残渣)から分離する行程(d)(又は、水に溶解したLiOHを含有する濾液を、好ましくは固体又はスラリーとしての、ブラックマスのLi枯渇残渣から濾過及び分離する行程(d))。

## 【0011】

本発明の意味におけるブラックマスは、廃棄されたリチウム系電池、特にリチウムイオン電池からの材料、及び/又はその廃棄された部分、及び/又は電池に完全に組み込まれなかった活性カソード材料(又は、カソード活物質/active cathode material)のようなLiイオン電池製造プロセスからの廃棄された材料である。上記の原料材料は、機械的に加工されて、高い表面对質量比(surface to mass ratio)を有するブラックマスと呼ばれる材料になる。ブラックマスの典型的な黒色は、Liイオン電池の活性アノード材料にしばしば使用されるカーボン、特にグラファイト又はカーボンブラックに起因し得る。しかし、ブラックマスは、ブラックマス中にカーボンブラックが存在することが必須ではないので、ブラックマスをブラックに着色するのに十分な割合(fraction)のカーボンの存在に限定されない。

## 【0012】

したがって、ブラックマスは、典型的には以下の元素のいくつか又はすべてを含有する：リチウム(Li)、炭素(C)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、銅(Cu)、アルミニウム(Al)、リン(P)、フッ素(F)。

## 【0013】

ブラックマスの原料物質に応じて、リサイクルプロセスにおいて回収される金属の画分(fraction)は、広範囲に変化してもよく、ゼロでさえあり得る。例えばNMC、NCA、LFPとして知られている異なる電池化学は、異なる画分(fraction)、又は例えばCo、Ni、又はMnなどの有価金属の不在をもたらす得る。したがって、様々な組成物中の他の要素と異なる構成要素が可能である。しかし、本発明の意味におけるブラックマスは、金属の回収方法を開始する際に元素Liを含有する。それにもかかわらず、ブラックマス中のLiの供給源は変化してもよく、例えば、それは活性カソード材料中に化学的に結合されることができ、及び/又は特に、活性アノード材料中、又はその周りの、金属Liであり得る。

## 【0014】

工程(b)に関して、ブラックマスを、水1l当たり10g~300gの範囲、好ましくは10g~250gの範囲、さらに好ましくは180g~220gの範囲の質量で水中に懸濁させることがさらに提案される。例えば、200gのブラックマスを1lの水に懸濁させる。

## 【0015】

提案された方法の工程(c)において、懸濁液を攪拌しながら、懸濁液に酸化剤としてオゾン投入される。好ましくは、オゾンが懸濁液の水に溶解される。したがって、ブラックマス又はブラックマスの少なくとも一部(fraction)がオゾンで酸化される。オゾン(O<sub>3</sub>)は、強酸化剤として知られている。しかし、オゾンを酸化剤として利用すると、二酸化炭素に対してオゾンが不安定になり、速やかに分解するため、いくつかの欠点があ

10

20

30

40

50

る。オゾンの半減期は水に溶解されたときにさらに減少し、温度の上昇に伴ってさらに減少し、これは、プロセスの非常に低い効率をもたらし、オゾンが精巧な温度で水に溶解されたときに、意図された方法で反応することさえ妨害し得る。オゾンの水への溶解度は非常に低い。

【0016】

水中のブラックマスの懸濁液を攪拌することによって、オゾンが分解する前に、懸濁液中でオゾンがブラックマス粒子、特にブラックマス粒子の表面と反応することを可能にする程度まで、物質移動 (mass transfer) を増加させ得ることが見出された。オゾンの効果的な使用は高い攪拌速度で始まり、さらに高い攪拌速度でさらにより効果的であり、その結果、非常に高い酸化電位 ( $> 850 \text{ mV}$ ) を生成し得る。

10

【0017】

したがって、オゾンを懸濁液に酸化剤として投入しながら、強力な攪拌又は高攪拌速度での攪拌を懸濁液に適用することがさらに提案される。好ましくは、工程 (c) の間、懸濁液を攪拌しながら、懸濁液にオゾンを投入することによって、酸化 / 還元電位 (ORP) は、 $> 850 \text{ mV}$  である。ORP は、工程 (c) の間、非常に強力に攪拌することによって  $> 1200 \text{ mV}$  までさらに増加させ得る。この用途におけるオゾンは、代替の回収プロセスで使用される過硫酸塩のような酸化剤よりも一桁安価である。ORP  $> 850 \text{ mV}$  の強力な酸化剤としてのオゾンは Co 及び Mn を酸化し、それらが回収のために Co (III) 及び Mn (IV) 状態にすでにあることに依存せず、様々な鉱物特性 (又は、鉱物学 / mineralogies) 及び前処理を有するブラックマスをうまく処理することを可能にする。

20

【0018】

さらに、工程 (c) の間に懸濁液を攪拌することによって、懸濁液内に乱流が生成されることが提案される。

【0019】

好ましくは、前記強力な攪拌又は高い攪拌速度での攪拌が閾値を超え、それを超えると、ブラックマスと反応し得るオゾンの割合 (fraction) は工程 (c) の開始時に早期に分解するオゾンの割合 (fraction) よりも大きい。

【0020】

言い換えれば、提案された方法によれば、水及びブラックマスの懸濁液は、特に中性浸出 (neutral leach) においてオゾンで浸出することができ、Li に対する非常に高い選択性に達し得る。

30

【0021】

工程 (d) に関して、提案された方法の濾液は水に溶解した LiOH (水酸化リチウム) を、ブラックマスの残りの材料から分離することを可能にし、次いで、これは、さらなるプロセス工程に向けることができる。

【0022】

提案された方法は、水中に溶解された LiOH 以外の他の成分の非常に低い割合 (fraction) をもち、Li に対して非常に高い選択性を有する。浸出は Ni、Co、及び Mn に対して、有利な実施形態では検出不可可能なレベルまで (to no detectable levels) 真に選択的であり、これらは、典型的には使用済みリチウムイオン電池材料中に存在し、したがって、ブラックマス中に存在する。Li に対する高い選択性は、ブラックマスの多種多様な鉱物特性及び前処理にわたって達成し得る。さらに、提案された方法は、90% を超える ( $> 90\%$ ) Li の高い抽出率も可能にする。したがって、この方法は非常に効率的であり、好ましくはバッチ法であり、この場合、高い選択性のために再循環が可能であり、以下にさらに説明するように非常に有利である。特に、回収されたりチウムのアルカリ元素、特に Na 及び / 又は K による汚染を回避し得る。

40

【0023】

Li の湿式冶金的除去全体は、ブラックマス中のグラファイト、カーボンブラック及び / 又は有機成分が高温で分解され及び揮発するときに発生する炭素ガス ( $\text{CO}_x$ ) 排出を

50

防止する。

【 0 0 2 4 】

固体及び / 又はスラリーとしてのブラックマスの L i 枯濁残渣からは、回収のプロセスの早期に L i が抽出される。したがって、フロントエンドでの抽出は貴重な元素、例えば、N i、C o、M n を含有する残渣の他の処理オプションとの独立した処理を可能にする。さらに、低い洗浄効率又は共沈による他の生成物及び中間体へのリチウム損失が低減される。

【 0 0 2 5 】

さらに、ナトリウム ( N a ) の必要量は、オゾンの使用のために非常に低い。

【 0 0 2 6 】

さらなる発展形態によれば、

- 工程 ( c ) において、懸濁液は懸濁液内で、 $11000\text{ s}^{-1}$  より大きい、好ましくは  $25000\text{ s}^{-1}$  より大きい、さらに好ましくは  $27000\text{ s}^{-1}$  より大きい、さらに好ましくは  $29000\text{ s}^{-1}$  より大きい、例えば  $30000\text{ s}^{-1}$  のせん断速度で撹拌されることが提案される。特に  $11000\text{ s}^{-1}$  を超える高せん断速度、例えば  $12000\text{ s}^{-1}$ 、好ましくは  $29000\text{ s}^{-1}$  を超える高せん断速度は、物質移動を十分な程度まで増大させ、オゾンが分解する以前にオゾンがブラックマスと反応することを可能にする。 $11000\text{ s}^{-1}$  を超える剪断速度、例えば  $12000\text{ s}^{-1}$  では、水及びブラックマスの懸濁液をオゾンで沈殿させるのに十分に高い O R P を達成することができ、この場合、さらに高い剪断速度はさらに高い O R P をもたらすことができる。例えば、 $29000\text{ s}^{-1}$  を超える剪断速度では、 $\text{O R P} > 850\text{ mV}$  を達成することができ、より高い剪断速度は、より高い O R P、例えば  $> 1200\text{ mV}$  をもたらし得る。

【 0 0 2 7 】

例えば、2つの平行なプレート間の流体のせん断速度は、2つのプレートの相対速度をプレートの距離で割ることによって決定し得る。

【 0 0 2 8 】

さらなる発展形態によれば、工程 ( c ) を少なくとも 3 h (又は、3 時間)、好ましくは少なくとも 3 . 5 h (又は、3 . 5 時間)、例えば 4 h (又は、4 時間) 実施することが提案される。

【 0 0 2 9 】

懸濁液の水中に溶解された L i の濃度は、例えば 4 時間以内に到達し得る最大抽出速度まで時間とともに上昇する。これに加えて、C o 及び M n の酸化は反応時間にも依存し、より長い反応時間は溶液からの完全な回収を可能にし、例えば、M n については 3 時間後、C o については 4 時間後である。C o 及び M o 酸化物は、したがって、溶液中に溶解された後に沈殿する。したがって、上記の時間の間、工程 ( c ) を実施することは、抽出プロセスの非常に高い選択性を可能にする。

【 0 0 3 0 】

工程 ( c ) において、少なくとも  $0.1\text{ グラム (O}_3\text{) / 時 / グラム (ブラックマス)}$ 、例えば  $1\text{ グラム (O}_3\text{) / 時 / グラム (ブラックマス)}$  の速度で、及び / 又は  $2\text{ グラム (O}_3\text{) / 時 / グラム (ブラックマス)}$  の最高速度で、懸濁液にオゾンを投入することがさらに提案される。したがって、1 時間当たりのオゾンの質量流量は、懸濁液中にリチウムを含有する提供されるブラックマスの質量にも依存する。例えば、 $1.5\text{ グラム (O}_3\text{) / 時 / グラム (ブラックマス)}$  の等速度でオゾンを提供するには、例えば、オゾンの質量流量は、提供されたブラックマスが 2 倍になったときに 2 倍にならないといけない。

【 0 0 3 1 】

十分な効果を得るためには、懸濁液へのオゾンの投入に下限があるが、上限は、提案された撹拌が供給されたオゾンの有効性を十分な方法で増加させるので、主に経済的理由によるものである。

【 0 0 3 2 】

さらなる発展形態によれば、工程 ( c ) において、懸濁液の温度は、 $70 \sim 95$  の

10

20

30

40

50

範囲であることが提案される。

【 0 0 3 3 】

7 0 以上の温度では 9 0 % を超える高い L i 抽出率が得られ、この抽出率は 9 0 で  
は 9 5 % 超えまで上昇され得る。したがって、懸濁液は好ましくは加熱される。

【 0 0 3 4 】

有利な実施形態では方法工程 ( c ) において、水中のブラックマスの懸濁液は 6 ~ 8 の  
範囲、好ましくは 7 ~ 8 の範囲の p H 値、例えば 8 の p H 値を有することが提案される。

【 0 0 3 5 】

工程 ( c ) における L i の抽出は有利な実施形態において、いかなる p H 調整もなしに  
、中性浸出において実施することができるが、この場合オゾンの効果は無視されるが、プ  
ロセスが単純化され、したがって、費用効率が高い。この場合、L i 回収プロセスにおけ  
るナトリウムの利用は、より一層低減され、好ましくはゼロに低減され得る。懸濁液を攪  
拌しながら、懸濁液に酸化剤としてオゾン投入すると、懸濁液は好ましくは 6 ~ 8 の範  
囲、特に 7 ~ 8 の範囲の p H 値を有し、これにより、L i についておよそ 7 0 % を超える  
抽出率が可能になる。さらに、提案された p H 範囲、特に 7 ~ 8 の p H 値は、C o、M n  
、及び特に N i が溶液から沈殿し、又は、溶液中に溶解せず、ブラックマスからの水中の  
L i O H としての L i 抽出の非常に高い選択性をもたらす一方で、依然として L i につい  
て良好な抽出速度を有するという有益な効果を有する。

10

【 0 0 3 6 】

したがって、工程 ( d ) の L i を含有する濾液はまた、6 ~ 8、特に 7 ~ 8 の範囲の p  
H 値を有することができ、濾液の費用効率の高いさらなる処理を可能にする。

20

【 0 0 3 7 】

さらなる発展形態において、酸、好ましくは硫酸 ( H <sub>2</sub> S O <sub>4</sub> ) を工程 ( b ) 及び / 又  
は工程 ( c ) において懸濁液に添加し、懸濁液の p H 値を 3 . 5 ~ 4 . 5 の範囲の p H 値  
に低下させることが提案される。

【 0 0 3 8 】

4 . 5 未満の p H 値は、p H 値の低下のない本方法の実施形態と比較して、さらに L i  
の抽出速度を増加させ、これは、9 0 % を超える L i 抽出速度をもたらす、9 5 % を超え  
る L i の抽出速度も可能である。3 . 5 未満の p H 値は、L i 選択性の過剰な損失をもた  
らす。

30

【 0 0 3 9 】

C o 及び M n は上記の提案された反応時間、例えば 4 h によって完全に回収し得るが、  
3 . 5 ~ 4 . 5 の範囲の p H 値の低下は、N i 抽出がより長い時間 L i 抽出と共に増加す  
るという副作用を有する。したがって、L i の抽出速度は非常に高い値まで増加するが、  
N i も溶解する。

【 0 0 4 0 】

酸は好ましくは硫酸 ( H <sub>2</sub> S O <sub>4</sub> ) であり、これは、例えば硫酸 N i ( Ni-sulfate ) の  
結晶化のために、金属の回収方法の後段でさらに有利な作用を有し得る。しかしながら、  
金属の回収方法の所望の最終生成物に応じて、他の酸も適切に用いることができる。

【 0 0 4 1 】

工程 ( c ) の後、腐食剤 ( 又は、苛性アルカリ / 塩基 / caustic / base )、好ましくは  
水酸化ナトリウム ( N a O H ) 及び / 又は水酸化カルシウム ( C a ( O H ) <sub>2</sub> ) 及び / 又  
は酸化カルシウム ( C a O ) を添加し、工程 ( d ) の前の懸濁液の p H 値、又は工程 ( d )  
の濾液の p H 値を、6 より高い p H 値、好ましくは 9 より高い p H 値、さらに好ましく  
は 1 0 より高い p H 値に上げることがさらに提案される。

40

【 0 0 4 2 】

特に、9 より高い p H 値、例えば 1 0、好ましくは 1 0 より高い p H 値は、L i 含有浸  
出液から水酸化物として N i ( I I ) を完全に沈殿させることを可能にする。これは、L  
i 抽出速度を最大にするために、懸濁液の p H 値が酸で 6 以下に低下した場合、又は特に  
4 . 5 以下に低下した場合に特に有利である。したがって、溶解した N i の副作用を逆に

50

することができ、90%を超える、例えば95%の、水に溶解したLiの非常に高い抽出速度をもたらすと同時に、溶解したLiの非常に高い選択性又は純度を達成する。

【0043】

腐食剤による懸濁液又は濾液のpH値の上昇は、好ましくは25 ~ 70 の温度で行われる。

【0044】

好ましくは、懸濁液の濾過前のpH値が、 $pH > 9$ 、例えば $pH = 10$ 、さらに好ましくは $pH > 10$ に調整される。

【0045】

したがって、濾液は、水中にLiOHとして溶解したLiを非常に高純度で含有する。Ni、Co、Mn、Cu、Al、Feのようなブラックマス中に存在し得る他の元素は、残渣中に残存する。

10

【0046】

さらに、Ca含有腐食剤、特に水酸化カルシウム及び/又は酸化カルシウムによる前記pH調整は、溶液からF及び/又はPを除去し、その結果、濾液中のF及びPのより低い含有量が達成される。

【0047】

Na含有腐食剤、特に水酸化ナトリウムによる前記pH調整は、溶液中にF及びPを残し、残渣からのFの分離及び残渣のさらなる処理を可能にし、これは、有利には下流の他のプロセス、例えば、ブラックアシッド中でのHFの蓄積を防止し得る。pH値を上記の値に調整するために添加されるNaの必要量は、溶解度限界よりも著しく低く、Li生成物のNa汚染をもたらさない。

20

【0048】

その結果、高純度の水に溶解されたLiOHを含有する、提案された方法によって生成された濾液、及び、Li枯渇残渣、又は、Li含有量が大幅に低減された残渣は、互いに独立して、ブラックマスから回収された金属の最終生成物の所望の形態に処理し得る。その際、提案された方法のLiの高い選択性及び抽出速度を利用することが可能である。

【0049】

さらなる発展形態によれば、水に溶解したLiOHを含有する濾液の少なくとも20体積% (vol%) を蒸発させることが提案される。

30

【0050】

蒸発の程度を増加させることは、続くLi回収工程においてLi回収の程度を増加させる。これは、完全な沈殿を防止するLi塩の高い溶解度、ならびに、より高いLi出発濃度から生じる沈殿動態及び沈殿効率の増加に起因する。真空を使用する場合、蒸発温度は $> 60$  である。大気圧以上の圧力を使用する場合は、温度は $> 100$  になる。

【0051】

さらなる発展形態によれば、水中に溶解したLiOHを含む濾液から、好ましくは蒸発及び/又は結晶化によって水酸化リチウム(LiOH)を沈殿させることが提案される。したがって、水酸化リチウム(LiOH)は、好ましくは、水中に溶解されたLiOHを含む濾液からの蒸発及び/又は結晶化によって抽出される。好ましくは、水酸化リチウム(LiOH)はさらなる添加剤なしで抽出し得る。

40

【0052】

さらなる発展形態によれば、水に溶解したLiOHを含有する濾液に、以下の添加剤の1つを添加することが提案される：

- リン酸源、好ましくはリン酸( $H_3PO_4$ )及び/又はリン酸ナトリウム( $Na_3PO_4$ )、ならびにリン酸リチウム( $Li_3PO_4$ )の沈殿；及び/又は
- 炭酸源、好ましくは炭酸( $H_2CO_3$ )及び/又は二酸化炭素( $CO_2$ )及び/又は炭酸ナトリウム( $Na_2CO_3$ )、ならびに炭酸リチウム( $Li_2CO_3$ )の沈殿。

【0053】

水に溶解したLiOHを含有する濾液は、好ましくは工程(d)の濾液であるが、さら

50



なる濾過工程の濾液であってもよい。Li又はLi塩を沈殿させるために添加剤が前記濾液に添加されると、濾液はそれに応じて懸濁液になる。

【0054】

所望のリチウム塩に応じて、Li含有最終生成物に関して回収プロセスが非常に柔軟であるように、上記で提案したように適切な添加剤を選択し得る。リン酸リチウムは例えば、LFPタイプのLiイオン電池に適しており、リン酸リチウムは炭酸リチウムと比較してその低い溶解限界のために特に有利であり、より良好な回収率を可能にする。

【0055】

沈殿には50 ~ 95 の温度を使用できる。リン酸リチウムの場合、溶解度はより高い温度で増加するが、沈殿効率も同様に増加する。50 ~ 60 の範囲のより低い温度はより少ないエネルギーを必要とし、蒸発工程からの冷却が必要とされない場合に有利である。

10

【0056】

さらなる発展形態によれば、腐食剤、好ましくは水酸化ナトリウム(NaOH)及び/又は水酸化カルシウム(Ca(OH)<sub>2</sub>)を、水中に溶解したLiOHを含む濾液に添加することが提案される。好ましくは、pH値がそれによって、9以上、さらに好ましくは10、さらにより好ましくは10超えに増加又は維持される。

【0057】

前記腐食剤を添加することは、Liを沈殿させるために、水に溶解したLiOHを含有する濾液に酸を添加する場合に、pH値を安定化させるために使用し得る。さらに、腐食剤はpH値をpH > 9、例えばpH 10まで上昇させるために添加することができ、これは、pH値がpH 10まで上昇することにつれて、リチウム、特にリン酸リチウム(Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)の溶解度を低下させる。したがって、Liを沈殿させる場合、より高い回収率が可能である。前記腐食剤はLiを沈殿させるために添加された酸のpH値に対する影響を打ち消すために添加することができ、したがって、pH値を9より高く維持する。

20

【0058】

沈殿したLi塩は好ましくは濾別され、残渣中のLi塩は次いで、最終生成物へと処理される。

【0059】

さらなる発展形態によれば、沈殿したリン酸リチウム(Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)及び/又は炭酸リチウム(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)及び/又は水酸化リチウム(LiOH)を濾過し、濾液を工程(b)及び/又は(c)においてブラックマス及び水の懸濁液に再循環させることが提案される。

30

【0060】

再循環は、廃水流へのLi損失を防止する。これは、リン酸リチウム(Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)よりも高い溶解限界を有する炭酸リチウム(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)及び/又は水酸化リチウム(LiOH)にとって特に好都合である。溶解性による損失が再循環によって最小化されるので、生成物の選択は、溶解性限界に依存しないことができる。再循環により、より高い回収率が可能であり、その結果、炭酸リチウム及び水酸化リチウムのより低い回収率が補償され、全体として、より高いLiの回収率が達成可能である。したがって、所望のリチウム最終生成物の選択はより自由に行うことができ、その結果、直接再精製可能なリチウム塩の炭酸リチウム及び水酸化リチウムを、リン酸リチウムよりも合理的な方法で選択し得る。

40

【0061】

工程(b)及び/又は(c)における、ブラックマス及び水の懸濁液への濾液の再循環は特に、上述のプロセス工程において維持されるより高いpH値、好ましくはpH 4.5超、さらに好ましくはpH 6超、よりさらに好ましくはpH 7超、例えばpH 8と組み合わせると有益である。したがって、pH値は、好ましくはLi沈殿の前に追加の酸を添加することによって低下しない。工程(c)における前記より高いpHに対するより低いLi抽出速度は、オゾン及び攪拌を含む提案された方法の高いLi選択性のために、Li沈

50

殿からの濾液の懸濁液への再循環によって補償され得る。したがって、ブラックマス又は使用済み電池材料からLiを回収するためのナトリウム及び酸の必要性がより少なく、プロセス廃水をさらに処理する際の環境への影響を低減する。

【0062】

さらなる発展形態によれば、再循環された濾液を定期的にブリードする（又は、抜く/bleed）ことが提案される。

【0063】

前記ブリードはNa及びFをブリードするのに特に有益である。上述のようにLi含有濾液に添加されるNa含有腐食剤として水酸化ナトリウム（NaOH）を使用すると、溶液中で再循環するNaの濃度が高くなり、これは、考えられるNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の結晶化を防止するために定期的にブリードすることができ、全体的なLi回収率が低くなる可能性がある。

10

【0064】

Ca含有腐食剤として水酸化カルシウムを使用すると、工程（d）のLi枯渇残渣からのCa、F及びPをさらなる処理工程にて用いることができる。

【0065】

金属の回収のための提案されたプロセスのフロントエンドでの高いLi抽出速度は、他の方法では非効率又は不可能であり得る、下流の異なるプロセスを可能にする。

【0066】

さらなる発展形態によれば、工程（d）のリチウム枯渇残渣は、酸性浸出工程（e）において浸出され、ここで、少なくとも1つの酸、好ましくは硫酸（H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>）、及び/又は再循環された酸、特に再循環されたブラックアシッドが添加され、pH値はpH3未満に下げられることが提案される。好ましくは、還元剤、好ましくは二酸化イオウ（SO<sub>2</sub>）を酸性浸出工程（e）に添加する。

20

【0067】

さらなる発展形態によれば、カルシウム源、好ましくは水酸化カルシウム（Ca（OH）<sub>2</sub>）及び/又は酸化カルシウム（CaO）及び/又は炭酸カルシウム（CaCO<sub>3</sub>）を、工程（e）の浸出液及び/又は懸濁液に添加し、工程（f）において懸濁液を濾過することが提案される。

【0068】

さらなる発展形態によれば、工程（g）において攪拌しながら、工程（f）の濾液に酸化剤としてオゾン投入し、pH値を2～4の範囲、好ましくはpH値3に維持し、得られた懸濁液を濾過することが提案される。

30

【0069】

Coでは>95%、Mnでは>99%、Niでは<3%の回収率が得られた。工程（g）における濾過の結果として、Co及び/又はMnが残渣中に回収され、Niが工程（g）の濾液中に抽出される。

【0070】

さらなる発展形態によれば、工程（h）において、硫酸（H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>）を工程（g）の濾液に添加し、硫酸（H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>）濃度を少なくとも500g/lに上昇させて、硫酸Niを結晶化させることが提案される。

40

【0071】

結晶化した硫酸Niは、濾過により分離することが好ましい。濾過された溶液又は濾液は、ブラックアシッド（又は、黒色酸/black acid）と呼ばれる。

【0072】

好ましくは、工程（h）からのブラックアシッドとして知られる上記の濾過された溶液が酸性浸出工程（e）に再循環される。

【0073】

さらに、請求項1～20のいずれか1項に記載の処理を実行するための設備が提案される。

50

## 【図面の簡単な説明】

## 【0074】

以下において、本発明は、図面を参照して好ましい実施形態に基づいて説明される。

【図1】図1は、pH値に対するLi、Ni、Co及びMnの抽出程度EE(%)、

【図2】図2は、Li、Ni、Co及びMnの溶液濃度SC(g/l)の経時変化(分)、

【図3】図3は、pH値に対するNiの回収程度Ni RE(%)、及び

【図4】図4は、pH値に対するリン酸リチウム沈殿後のリチウム溶液濃度Li SC(g/l)を示す。

## 【0075】

金属を回収するための方法の第一の好ましい実施形態では、水に溶解したLiOHを含む濾液を、ブラックマスのLi枯渇残渣から分離する方法工程を、以下の実施例に記載する。

10

## 【0076】

工程(a)において、ブラックマスが、金属、特にLiを含む原料物質として提供される。ブラックマスは、粉末に変形されたLiイオン電池スクラップから作られる。ブラックマスの鉱物特性は、出発材料、又はスクラップ材料に応じて変化し得る。一例として、ブラックマスの2つの鉱物特性は以下の通りである：

ブラックマス#1：C<sub>1</sub>；Co<sub>0.2069</sub>Li<sub>0.756</sub>Ni<sub>0.793</sub>O<sub>2</sub>；Ni<sub>1</sub>O<sub>1</sub>；Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>；

ブラックマス#2：C<sub>1</sub>；Fe<sub>1</sub>Ni<sub>3</sub>；Mn<sub>1</sub>O<sub>1</sub>；Cu<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>；C<sub>0.5</sub>H<sub>8</sub>・9Fe<sub>3</sub>O<sub>8.95</sub>；Al<sub>1</sub>Li<sub>1</sub>O<sub>2</sub>；Cu<sub>1</sub>O<sub>1</sub>；

20

## 【0077】

本実施例で使用されるブラックマスは、表1による元素の組成を有し得る：

表 1:

元素	Li	Ni	Co	Mn	F	P
ブラックマス [ wt %]	4,3	13,5	14,6	9,9	2,3	0,37

30

## 【0078】

残りは、例えば、C、H、O、Fe、Al、Cuなどの元素を含み得る。

## 【0079】

ブラックマスを工程(b)において水に懸濁させ、表1の組成を有するブラックマス50gを1lの水に懸濁させる。

## 【0080】

懸濁液を70℃に加熱し、オゾン(O<sub>3</sub>)を0.9l/分で懸濁液に投入し、この懸濁液を工程(c)においてオゾン投入しながら攪拌する。懸濁液を激しく攪拌し、約29000s<sup>-1</sup>の懸濁液中のせん断速度を作り出す。pH値はpH8に落ち着く。4時間後、70℃で反応を停止する。

40

## 【0081】

次の工程(d)において、懸濁液を濾過し、濾液は初期ブラックマスのリチウムの約70%を含有し、このリチウムは水に溶解される。したがって、残渣は初期ブラックマスのリチウムの約30%を含有し、残渣は実質的にNi、Co、Mnの全てをさらに含有し、その結果、溶液中の高純度のLiが、溶液のさらなる処理に利用可能である。これは、pH値に依存するLi、Ni、Co及びMnの抽出程度(又は、抽出範囲/extraction extent)EEを示す図1にも示されている。その中で、水中のブラックマスの懸濁液の高温でのオゾンによる浸出プロセスのLiに対する高い選択性が6を超えるpH値について示され、ここで、懸濁液にオゾンを供給しながら非常に高い剪断速度で懸濁液を攪拌することは、オゾンによるブラックマスの意図された酸化を達成するために不可欠である。

50

## 【 0 0 8 2 】

金属を回収するための方法の第二の好ましい実施形態において、水に溶解した  $\text{LiOH}$  を含有する濾液を、ブラックマスの  $\text{Li}$  枯渇残渣から分離する処理工程は、以下の実施例に記載される。

## 【 0 0 8 3 】

第一実施形態から逸脱すると、工程 (c) の開始後に、ブラックマス及び水の懸濁液に酸を添加し、すなわち、懸濁液を攪拌しながら、懸濁液にオゾンを投入する。この好ましい実施形態では、50%の硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) を添加して、 $\text{pH}$  値を4に下げる。次いで、反応を4時間続ける。

## 【 0 0 8 4 】

図2は  $\text{Li}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$  及び  $\text{Mn}$  の溶液濃度  $\text{SC} (\text{g/l})$  を経時的に分 (min) 単位で示し、 $\text{Co}$  及び  $\text{Mn}$  の酸化の程度は反応時間に依存することを示している。 $\text{Co}$  及び  $\text{Mn}$  は  $\text{Co}(\text{III})$  - 及び  $\text{Mn}(\text{IV})$  - 酸化物に酸化され、したがって、期間が長くなると  $\text{Co}$  及び  $\text{Mn}$  が溶液から完全に回収されることを可能にする。 $\text{Li}$  及び  $\text{Ni}$  抽出は、上記  $\text{pH}$  値でより長い期間と共に増加する。

## 【 0 0 8 5 】

したがって、 $\text{Li}$  の抽出率は、追加の酸が懸濁液に供給されない第一実施形態の約70%と比較して90%を超えるまで増加させ得る。これも図1のデータに従う。したがって、第二実施形態では、 $\text{Ni}$  が一部  $\text{Ni}(\text{II})$  として抽出されるプロセスのいくらかの選択性を放棄する一方で、 $\text{Li}$  のより高い抽出速度が達成される。

## 【 0 0 8 6 】

上記反応、又は工程 (c) の後、この有利な実施形態では、酸化カルシウム ( $\text{CaO}$ ) の12ml 懸濁液を、50 で上記懸濁液500ml に添加し、 $\text{pH}$  値を10に増加させる。反応は1.5時間後に終了する。溶液中の  $\text{Ni}$  が析出し、 $\text{pH}$  値にわたる析出  $\text{Ni RE}$  の程度を図3に示す。したがって、 $\text{pH}$  値を  $\text{pH} 10$  まで上昇させると、溶解した  $\text{Ni}$  が完全に回収される。

## 【 0 0 8 7 】

また、水酸化ナトリウム ( $\text{NaOH}$ ) 及び / 又は水酸化カルシウム ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) などの他の腐食剤も使用し得る。 $\text{pH} 10$  への  $\text{pH}$  調整後の典型的な溶液濃度を、異なる腐食剤について表2に示す。

表 2:

腐食剤	Li	Ni	Co	Mn	Cu	Al
Ca-系 [g/l]	1,63	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na-系 [g/l]	1,51	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
腐食剤	Fe	F	P	Ca	Na	
Ca-系 [g/l]	0,00	0,24	0,00	0,30	0,00	
Na-系 [g/l]	0,00	0,39	0,047	0,00	0,99	

## 【 0 0 8 8 】

第一実施形態と同様に、次の工程 (d) において、懸濁液を濾過し、第二実施形態の濾液は初期ブラックマスのリチウムの90%超含有し、このリチウムは水に溶解する。したがって、残渣はさらに  $\text{Li}$  が枯渇しており、初期ブラックマスのリチウムの10%未満を含有する。

## 【 0 0 8 9 】

表2に示されるように、本方法は非常に高い抽出速度及び  $\text{Li}$  の高い選択性を有し、同

時に、本方法は、非常に費用効率が高い。

#### 【0090】

第三の好ましい実施形態では、第一又は第二実施形態又は本発明による方法による任意の実施形態の、水に溶解したLiOHを含有する濾液からリチウムを回収するためのさらなる処理が記載される。

#### 【0091】

水に溶解したLiOHを含有する濾液を蒸発させてリチウムを濃縮し、蒸発の程度（又は、蒸発量/the extent of evaporation）は $>20\text{ vol}\%$ である。蒸発の程度を増加させることは、以下のLi回収プロセスにおけるLi回収量を増加させる。

#### 【0092】

例えば、第二実施形態に続く処理は、以下のようにしてもよい。Li含有溶液、例えば $300\text{ ml}$ を $95^\circ\text{C}$ に加熱し、ここでpHは10である。出発溶液濃度を表3に示す。

表 3:

[g/l]	Li	Ni	Co	Mn	F	P	Na
出発溶液	1,68	0,00	0,00	0,00	0,41	0,071	1,093

#### 【0093】

リン酸 $\text{H}_3\text{PO}_4$ を添加して $\text{Li}_3\text{PO}_4$ を形成し、ここで、NaOH及び/又は代替の実施形態では $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が、 $>10$ のpHを維持するために添加される。pH $>10$ を維持することは、pHがpH10まで上昇することにつれて溶液中の $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 溶解度が低下するため、リチウム回収率を増大させる。リン酸リチウム（Li-phosphate）溶解によるLi回収後の溶液中に残存するLi、LiSCを図4に示す。

#### 【0094】

析出には $50^\circ\text{C}$ ～ $95^\circ\text{C}$ の温度を使用できる。 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 溶解度は高温で増加するが、析出効率も増加する。 $50^\circ\text{C}$ 付近の低温は、必要なエネルギーが少なく、蒸発工程からの冷却が必要でない場合に好ましい。

#### 【0095】

上記の実施形態では、 $1.29\text{ ml}$ の $85\%$   $\text{H}_3\text{PO}_4$ を溶液に添加する。 $55.5\text{ ml}$ の $1\text{ M NaOH}$ を添加することによって、pHを10に維持する。 $95^\circ\text{C}$ での反応は1時間後に終了する。濾液濃度を表4に示す。Li沈殿組成物は、 $19.57\text{ wt}\%$ のLiを有する。

#### 【0096】

Li回収後のLi含有濾液を、工程（b）のブラックマス及び水の懸濁液、及び/又は、工程（c）の浸出液、特に中性浸出液に、補給溶液として再循環させる。再循環は、廃棄物流へのLi損失を防止する。Na系の腐食剤が使用される場合、濾液の周期的なブリード（bleed）が使用され、ブリードはNa及びFを制限するためである。Li回収濾液の再循環は濾液中の低い不純物のために可能であり、濾液分析を表4に示す。

表 4:

[g/l]	Li	Ni	Co	Mn	F	P	Na
再循環用濾液	0,223	0,00	0,00	0,00	0,12	0,13	4,867

#### 【0097】

この再循環は添加された酸によってpH値が低下しない第一実施形態との組合せにおいて特に有利であり、その結果、溶解液のpH値を上げてNiを再度沈殿させ、Li回収率を高めるために高pH値を達成するために、より少ない苛性剤が必要とされる。さらに、溶液中に残存するLi、LiSCが10より低いpH値では廃棄物流に失われないので

、さらに低い pH 値を使用し得る（図 4 参照）。

【 0 0 9 8 】

例えば、Ni、Co、及び / 又は Mn を含む、Li が枯渇したブラックマス又は残渣からの残りの元素の回収は、以下の有利な実施形態において説明される。

【 0 0 9 9 】

第一工程において、第一又は第二実施形態からの残渣又は提案された方法による残渣は概して、酸性浸出工程において硫酸（ $H_2SO_4$ ）及び  $SO_2$ （ガス状）で浸出する。温度は  $70^\circ$ 、ORP  $< 200\text{ mV}$  である。pH は、再循環された酸又はブラックアシッド（プロセス工程（h）を参照されたい）及び / 又は硫酸添加によって  $< 2$  に制御される。残りのすべての金属は、ブラックマスから浸出する。グラファイトは残渣中に留まる。懸濁液は、好ましくは浸出後に濾過されない。

10

【 0 1 0 0 】

第二工程において、フッ素（F）は Ca 源、例えば、水酸化カルシウム（ $Ca(OH)_2$ ）、酸化カルシウム（ $CaO$ ）及び / 又は炭酸カルシウム（ $CaCO_3$ ）を添加することによって、酸性浸出工程から沈殿される。HF と F イオンは  $CaF_2$  としてカルシウムとともに沈殿する。沈殿後、懸濁液を濾過する。

【 0 1 0 1 】

第三工程では、Co 及び Mn が回収される。したがって、オゾン（ $O_3$ ）は、F - 沈殿濾液に添加される。pH は、水酸化カルシウム（ $Ca(OH)_2$ ）を添加することによって pH 3 に制御される。Co 及び Mn は溶液から沈殿する。回収率は  $> 95\% \text{ Co}$ 、 $> 99\% \text{ Mn}$ 、 $< 3\% \text{ Ni}$  である。

20

【 0 1 0 2 】

Li 枯渇ブラックマス又は残渣からの残存元素の回収の第四工程では、硫酸（ $H_2SO_4$ ）及び再循環された酸又はブラックアシッドを、Co、Mn 回収濾液に  $150 \sim 400\text{ g/L}$  の濃度で添加する。蒸発温度は  $> 100^\circ$  である。蒸発の程度（又は、蒸散量 / evaporation extent）は  $H_2SO_4$  濃度  $800\text{ g/L}$  に達する。Ni、Cu 及び Al は溶液から結晶化し、回収される。濾過された溶液はブラックアシッドと呼ばれ、好ましくは酸性浸出工程に再循環される。

【 0 1 0 3 】

一般に、ブラックマスからの金属の回収のための提案された方法は、湿式冶金法で可能である。

30

【 0 1 0 4 】

下記は、本願の出願当初に記載の発明である。

< 請求項 1 >

- Li を含有するブラックマスを提供する工程（a）、
- 前記ブラックマスに水を添加し、水中のブラックマスの懸濁液を生成する工程（b）、
- 前記懸濁液を攪拌しながら、前記懸濁液に酸化剤としてオゾンを投入する工程（c）、
- 及び、
- 濾過し、水に溶解した  $LiOH$  を含有する濾液を前記ブラックマスの Li 枯渇残渣から分離する工程（d）

40

を上記順序で含むことを特徴とする、ブラックマスから金属を回収するための方法。

< 請求項 2 >

- 工程（c）において、前記懸濁液は、前記懸濁液内で  $11000\text{ s}^{-1}$  より大きいせん断速度で攪拌されることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

< 請求項 3 >

- 工程（c）において、前記懸濁液は、前記懸濁液内で  $25000\text{ s}^{-1}$  より大きいせん断速度で攪拌されることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

< 請求項 4 >

- 工程（c）は、少なくとも 3 h の間行われることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

50

## &lt; 請求項 5 &gt;

- 工程 (c) において、少なくとも 0.1 グラム ( $O_3$ ) / 時 / グラム (ブラックマス) の速度で、及び / 又は、2 グラム ( $O_3$ ) / 時 / グラム (ブラックマス) の最高速度で、前記懸濁液にオゾンを投入することを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

## &lt; 請求項 6 &gt;

- 工程 (c) において、前記懸濁液の温度は、70 ~ 95 の範囲であることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

## &lt; 請求項 7 &gt;

- 工程 (c) において、水中のブラックマスの前記懸濁液は、6 ~ 8 の範囲の pH 値を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

10

## &lt; 請求項 8 &gt;

- 工程 (b) 及び / 又は工程 (c) において前記懸濁液に酸を添加し、前記懸濁液の pH 値を 3.5 ~ 4.5 の範囲の pH 値に下げることを含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

## &lt; 請求項 9 &gt;

- 工程 (c) の後に、腐食剤を添加し、及び  
- 工程 (d) の前に前記懸濁液の pH 値を上昇させるか、又は工程 (d) の前記濾液の pH 値を 6 より高い pH 値まで上昇させることを含むことを特徴とする、請求項 8 に記載の方法。

20

## &lt; 請求項 10 &gt;

- 水中に溶解した LiOH を含む前記濾液の少なくとも 20 vol % を蒸発させる工程を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

## &lt; 請求項 11 &gt;

- 水中に溶解した LiOH を含む前記濾液から、好ましくは蒸発及び / 又は結晶化によって、水酸化リチウム (LiOH) を沈殿させる工程を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法。

## &lt; 請求項 12 &gt;

- 水中に溶解した LiOH を含む前記濾液に以下の添加剤のいずれかを加えることを特徴とする、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法。

30

- リン酸源、好ましくはリン酸 ( $H_3PO_4$ ) 及び / 又はリン酸ナトリウム ( $Na_3PO_4$ )、ならびに沈殿リン酸リチウム ( $Li_3PO_4$ )、及び / 又は  
- 炭酸塩源、好ましくは炭酸 ( $H_2CO_3$ ) 及び / 又は二酸化炭素 ( $CO_2$ ) 及び / 又は炭酸ナトリウム ( $Na_2CO_3$ )、ならびに沈殿炭酸リチウム ( $Li_2CO_3$ )。

## &lt; 請求項 13 &gt;

- 水中に溶解した LiOH を含む前記濾液に、腐食剤、好ましくは水酸化ナトリウム (NaOH) 及び / 又は水酸化カルシウム ( $Ca(OH)_2$ ) を加えることを特徴とする、請求項 11 又は 12 に記載の方法。

## &lt; 請求項 14 &gt;

- 沈殿したリン酸リチウム ( $Li_3PO_4$ ) 及び / 又は炭酸リチウム ( $Li_2CO_3$ ) 及び / 又は水酸化リチウム (LiOH) を濾過して取り除き、濾液を再循環させて、工程 (b) 及び / 又は (c) におけるブラックマス及び水の前記懸濁液に戻すことを特徴とする、請求項 11 ~ 13 のいずれか一項に記載の方法。

40

## &lt; 請求項 15 &gt;

- 前記再循環させた濾液を定期的にブリードすることを特徴とする、請求項 14 に記載の方法。

## &lt; 請求項 16 &gt;

- 工程 (d) の前記 Li 枯渇残渣は、酸性浸出工程 (e) において浸出され、少なくとも 1 つの酸、好ましくは硫酸 ( $H_2SO_4$ )、及び / 又は再循環させた酸が加えられ、pH 値が pH 3 未満に下げられる、請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載の方法。

50

< 請求項 1 7 >

- 前記酸性浸出工程（e）に、還元剤、好ましくは二酸化イオウ（SO<sub>2</sub>）を加えることを特徴とする、請求項 1 6 に記載の方法。

< 請求項 1 8 >

- 工程（e）の浸出液及び／又は懸濁液に、カルシウム源、好ましくは水酸化カルシウム（Ca（OH）<sub>2</sub>）及び／又は酸化カルシウム（CaO）及び／又は炭酸カルシウム（CaCO<sub>3</sub>）を添加し、工程（f）において懸濁液を濾過することを特徴とする、請求項 1 6 又は 1 7 に記載の方法。

< 請求項 1 9 >

- 工程（g）において、攪拌しながら、工程（f）の濾液に酸化剤としてオゾンを投入すること、及び

- pH 値を 2 ～ 4 の範囲に維持すること、及び

- 得られた懸濁液を濾過することを特徴とする、請求項 1 8 に記載の方法。

< 請求項 2 0 >

- 工程（h）において、硫酸（H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>）を工程（g）の濾液に添加すること、及び

- 硫酸（H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>）の濃度を少なくとも 5 0 0 g / l に上げて、硫酸 Ni を結晶化させることを特徴とする、請求項 1 9 に記載の方法。

< 請求項 2 1 >

請求項 1 ～ 2 0 のいずれか一項に記載の方法を実行するための設備。

【 図 面 】

【 図 1 】

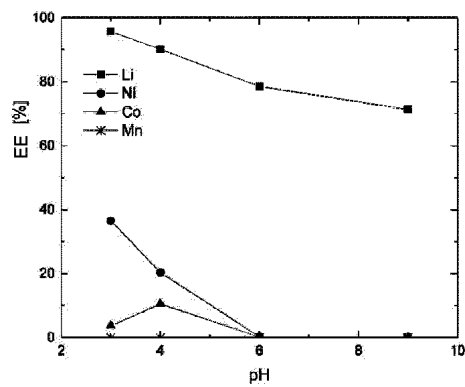


Fig. 1

【 図 2 】

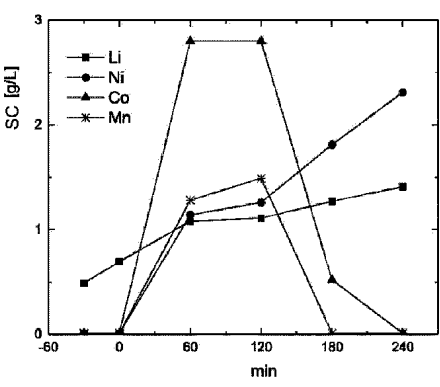


Fig. 2

10

20

30

40

50



【 図 3 】

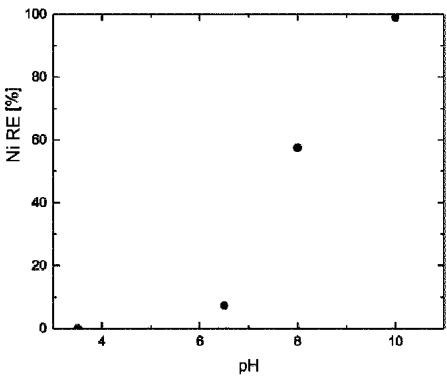


Fig. 3

【 図 4 】

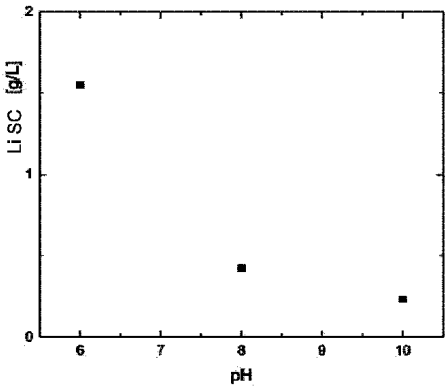


Fig. 4

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 9/02

ドイツ連邦共和国 2 2 6 0 9 ハンブルグ, ミンダーマンウェグ 5 3  
(72)発明者 エッシェン, マーカス  
ドイツ連邦共和国 4 8 3 0 8 センデン, アップルヒュルセナー ストリート 4 3

審査官 有田 恭子

(56)参考文献

中国特許出願公開第 1 0 9 8 5 2 8 0 7 ( C N , A )  
米国特許出願公開第 2 0 1 4 / 0 2 2 7 1 5 4 ( U S , A 1 )  
国際公開第 2 0 2 0 / 2 1 2 5 8 7 ( W O , A 1 )  
国際公開第 2 0 1 7 / 1 5 9 7 4 3 ( W O , A 1 )  
特開 2 0 2 1 - 0 7 3 3 7 5 ( J P , A )  
特開 2 0 2 0 - 0 3 5 7 2 3 ( J P , A )  
特開 2 0 1 2 - 1 2 6 9 4 5 ( J P , A )

(58)調査した分野

(Int.Cl., D B 名)  
C 2 2 B 1 / 0 0 - 6 1 / 0 0  
H 0 1 M 1 0 / 5 4