

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6960926号
(P6960926)

(45) 発行日 令和3年11月5日 (2021. 11. 5)

(24) 登録日 令和3年10月14日 (2021. 10. 14)

(51) Int. Cl.	F I
C 2 2 B 7/00 (2006. 01)	C 2 2 B 7/00 C
B 0 9 B 3/00 (2006. 01)	B 0 9 B 3/00 3 0 3 Z
	B 0 9 B 3/00 Z A B

請求項の数 8 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2018-535127 (P2018-535127)	(73) 特許権者	501094270
(86) (22) 出願日	平成29年1月4日 (2017. 1. 4)		ユミコア
(65) 公表番号	特表2019-502826 (P2019-502826A)		ベルギー国 ブリュッセル、リュ ドゥ
(43) 公表日	平成31年1月31日 (2019. 1. 31)		マレ、3 1
(86) 国際出願番号	PCT/EP2017/050097	(74) 代理人	100108453
(87) 国際公開番号	W02017/121663		弁理士 村山 靖彦
(87) 国際公開日	平成29年7月20日 (2017. 7. 20)	(74) 代理人	100110364
審査請求日	令和1年11月20日 (2019. 11. 20)		弁理士 実広 信哉
(31) 優先権主張番号	16150857. 7	(74) 代理人	100133400
(32) 優先日	平成28年1月12日 (2016. 1. 12)		弁理士 阿部 達彦
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)	(72) 発明者	マールテン・クイックス
			ベルギー・B-2 6 6 0・ホボーケン・ア
			ドルフ・グライナーストラート・1 4
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムリッチな冶金スラグ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

Al_2O_3 、 SiO_2 、 CaO 、及び MnO を含む、リチウム担持電池、その構成部品、又はそのスクラップの再生利用で得られた Li_2O 担持冶金スラグであって、

3 % < Li_2O < 2 0 %、1 % < MnO < 7 %、3 8 % < Al_2O_3 < 6 5 %、0 % < CaO < 1 5 %、及び0 % < SiO_2 < 4 5 %、による重量組成であることを特徴とする、 Li_2O 担持冶金スラグ。

10

【請求項 2】

前記 Li_2O の濃度が5 %よりも高いことを特徴とする、請求項 1 に記載の Li_2O 担持冶金スラグ。

【請求項 3】

前記 SiO_2 の濃度が2 5 %未満であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の Li_2O 担持冶金スラグ。

【請求項 4】

前記 CaO の濃度が1 1 . 4 %以下であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の Li_2O 担持冶金スラグ。

【請求項 5】

20

前記 Al_2O_3 、 SiO_2 、 CaO 、 MnO 、及び Li_2O の濃度の合計が、80%よりも高いことを特徴とする、請求項1～4のいずれか一項に記載の Li_2O 担持冶金スラグ。

【請求項6】

Li_2O 担持冶金スラグの製錬プロセスにおける使用であって、

前記製錬プロセスは、 CaO を溶融性化合物として添加するステップと、 SiO_2 を溶融性化合物として添加するステップとを含み、

リチウム担持電池、その構成部品、又はそのスクラップを前記プロセスに供給して、金属担持合金及び前記リチウム担持冶金スラグを製造し、

前記 Li_2O 担持冶金スラグは、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 CaO 、及び MnO を含み、

$3\% < \text{Li}_2\text{O} < 20\%$ 、

$1\% < \text{MnO} < 7\%$ 、

$38\% < \text{Al}_2\text{O}_3 < 65\%$ 、

$0\% < \text{CaO} < 15\%$ 、及び

$0\% < \text{SiO}_2 < 45\%$ 、

による重量組成であることを特徴とする、使用。

【請求項7】

前記スラグ中の全コバルトが0.5%未満である前記 Li_2O 担持冶金スラグの、製錬プロセスにおける、請求項6に記載の使用。

【請求項8】

前記 SiO_2 の濃度が21.8%以上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 Li_2O 担持冶金スラグ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、消費者製品の製造における添加剤として好適な、又は含有リチウムの経済的回収に好適な、リチウム含有量が高いスラグ組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムは、通常、鉱石堆積物又はリチウムブラインを資源とする。しかし、以下で詳述する理由のため、リチウムの価値判断及び二次的材料からの回収は、重要な経済面及び環境面の問題となっている。

【0003】

商用鉱石堆積物のリチウム含有量 (Li_2O として表される) は、典型的には3%未満 (すべての%は重量基準で表される) である。ミル、分級、及び浮遊などの一般的採掘技術を用いて、鉱石を4～8%に濃縮することができる。鉱質濃縮物は、最終製品に直接使用することができ、又は炭酸リチウム若しくは水酸化リチウムなどの純化合物の調製のために使用することができる。リチウムブラインから抽出されたリチウムは、主に純リチウム化合物の製造に使用される。

【0004】

リチウムは、100種を上回る様々な鉱物に見られるが、実用的には、スポジューメン ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$)、レピドライト ($\text{KLi}_2\text{Al}(\text{Al}, \text{Si})_3\text{O}_{10}(\text{F}, \text{OH})_2$)、ベタライト ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$)、アンブリゴナイト ($\text{Li}, \text{Na})\text{AlPO}_4(\text{F}, \text{OH})$ 、及びユークリプタイト (LiAlSiO_4) のみから抽出される。

【0005】

ガラス、セラミックス、及びガラスセラミックの製造におけるものなどのいくつかの用途では、鉱質濃縮物及び純化合物の両方が必要とされる。グリース、アルミニウム製錬及び充電式電池のような他の用途では、純化合物のみが必要とされる。更にまたリチウムは、金属の形態でリチウム一次電池に、並びに特定の医薬品及び触媒に使われる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

純リチウム化合物の充電式電池における需要は、近い将来、すべての他の用途の需要を凌ぐと予想される。したがって、リチウム担持電池の再生利用は主要課題であり、そのような電池内に含まれるコバルト及びニッケルがリチウムと共に価値判断され得る場合、経済面からの動機付けが更に強まる。乾式冶金プロセスは、それ自体、この組み合わせった目標を十分にかなえる。

【0007】

例えばリチウム担持電池の再生利用のため、溶融浴炉を用いた公知の乾式冶金プロセスにおいて、溶融性化合物の添加は、アルミニウム、ケイ素、及びリチウムなどの易酸化性元素が回収されるスラグの形成につながる。銅、ニッケル、及びコバルトなどの難酸化性元素は、分離した合金相中で回収される。

【0008】

リチウム電池を溶融浴炉において処理する際に、 Al_2O_3 は、なおも重要な不可避のスラグ成分である。金属アルミニウムは実際に、典型的には、電極又はケーシング内に存在し、合金を形成するために維持されている強い還元条件であっても酸化される。従来的には、溶融性化合物として CaO 及び SiO_2 を添加することにより、スラグの融点を適正な加工温度に下げることができる。得られたスラグは、リチウムが融剤により希釈されるため、経済的価値が低い。また、スラグは大量の重金属を含む場合があり、いくつかの用途においてその再使用を妨げる。

【0009】

現在、 MnO と組み合わせた高濃度の Li_2O により、多量の Al_2O_3 が含まれるスラグの粘度を低下させることができると分かっている。その結果、融剤として CaO 及び SiO_2 が少なく済み、ひいてはリチウム希釈効果が回避される。また、組成の特定の範囲に関して、融点及び粘度の実用加工条件を、 1700 未満、又は更に 1600 未満とする。後者の温度限界は、エネルギー需要低減化、及び炉の内張りの長寿命化の点で有利である。

【課題を解決するための手段】

【0010】

より具体的には、好適な Li_2O 担持冶金スラグは、

$3\% < Li_2O < 20\%$ 、

$1\% < MnO < 7\%$ 、

$38\% < Al_2O_3 < 65\%$ 、

$CaO < 55\%$ 、及び

$SiO_2 < 45\%$ 、の構成とする必要がある。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】上で画定したドメインを、 $CaO - SiO_2 - (83\%のAl_2O_3及び17\%のLi_2O)$ の相図上の斜線領域として示す。なお、この表示は、近似及び指標に過ぎない。これは、典型的ではあるが固定されている Al_2O_3 の Li_2O に対する比(83対17)についてのみ有効であり、 MnO 又は FeO などの他の化合物を考慮していない。

【発明を実施するための形態】

【0012】

Li_2O の下限を3%に、並びに融剤 CaO 及び SiO_2 の上限をそれぞれ55%及び45%とすることにより、希釈に起因する過大な不利益に直面することなく、リチウムを価格安定化して経済的なものに留めるドメインが、画定される。

【0013】

Al_2O_3 含有量の上限は、 CaO 及び SiO_2 の合計の下限と共に、スラグの融点を確実に 1700 未満に留めるものである。 Al_2O_3 を55%までに限定することによ

り、更なる温度低下が可能となり、1600 以下に低下する。

【0014】

スラグは、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 CaO 、 Li_2O 、及び MnO から本質的になり、これらの5種の化合物が全組成の少なくとも73%を形成する。存在し得る他の典型的な化合物は、 FeO 及び MgO である。好ましい実施形態において、上記必須化合物は、全スラグ組成物の80%より多くを占める必要がある。

【0015】

Li_2O の濃度は、好ましくは5%より高く、より好ましくは10%より高い。これにより、スラグを処理する際、例えば炭酸リチウム又は水酸化リチウムとしてのリチウムの回収率が確実に、より良好となり、純リチウム化合物が得られる。このための好適なプロセスは、既知の酸又はアルカリ浸出プロセス工程のうちの任意の1つでよく、スポジューメンからのリチウム回収に用いられるプロセスと同様である。

10

【0016】

20%より高い濃度に達したときに粘度が非実用的なものとなることから、スラグ中の Li_2O の上限は実用的なものである。

【0017】

SiO_2 の上限は最小量の MnO と組み合わせた場合に、融点に近い温度であってもスラグの粘度を十分に低く維持するのに役立つ。低粘度は、金属合金相の迅速かつ完全な沈降を可能にするのに重要である。デカンテーションが不足することにより、実際に、合金液滴はスラグ中に分散して残存することとなる。これは、コバルトの収率を損なうものとなる。

20

【0018】

また、 MnO は、ガラス、セラミックス、及びガラスセラミックスの製造における添加剤としても利点がある。 MnO を多くの場合添加し、褐色から紫までの色を得る。また、モールドパウダに MnO を使用することにより、例えば鋼スラブ鑄造において、潤滑をもたらす、伝熱を制御する。

【0019】

合金相中のコバルト及びニッケルを回収するために、製錬中に適切な還元レベルを必要とする。より低レベルの還元により、スラグの再使用は、青色ガラスの製造など、酸化コバルトが実際に歓迎される希な用途に限定されるものとなる。ともかく、より包括的な再利用が妨げられることとなる。

30

【0020】

実際に、現行の欧州REACH規制は、化学物質の製造及び使用、並びにヒトの健康に対する化学物質の潜在的影響を取り上げている（参照は、CLP規制番号1272/2008の付属書VI）。それにより、コバルト金属と同様に酸化コバルトを考慮して、物質の分類を決定する。両方のコバルト担持種が大きく寄与するが、他の典型的なスラグ不純物もまた考慮すべきである。好都合に分類する観点から、スラグ中の全コバルト含有量は、好ましくは1%未満、より好ましくは0.5%未満である。

【0021】

好ましい実施形態によれば、選択される SiO_2 の濃度は、25%未満、より好ましくは15%未満である。 SiO_2 を低減すること、ひいては図1中の斜線領域の左下部分の加工条件を選択することの特定の利点は、次による。

40

SiO_2 はスラグの粘度を上昇させる傾向があり、望ましくない。

SiO_2 はリチウム精製工程のうちのいくつかを阻害する。

【0022】

好ましい実施形態によれば、25%未満、より好ましくは15%未満の CaO 濃度が選択される。図1中の斜線領域の右上部分の加工条件を選択することの特定の利点は、次による。

リチウムは CaO により希釈されないため、より濃縮されたりチウムスラグが得られる。この効果に関して、 Li_2O が CaO と置換可能と推定されることから、 Li_2O が

50

より多いことは、低粘度の保証のために必要とされるCaOが更により少ないことを意味する。

通常、カルシウムは炭酸イオンを含む石灰石として添加されているため、カルシウムをCaOに変換し、それにより不要になったCO₂を放出するには相当な大きさのエネルギーを必要とする。

CaOが尽きたスラグは、ガラスセラミックス製造など、カルシウムがあまり許容されない用途に使用することができる。

また、純化合物としてリチウムを回収するためにスラグを処理する際に、CaO含有量が低いことは望ましい。カルシウムは実際に、精製工程のうちのいくつかを阻害する。

【0023】

10

本発明の別の実施形態では、リチウム担持電池、その構成部品、又はそのスクラップを画定するための乾式冶金プロセスが特定され、それにより、前述の特徴による金属担持合金及びLi₂O担持冶金スラグが製造される。

【0024】

様々な実施形態を、以下の実施例により例示する。

【0025】

熔融金属合金の上に滞留するスラグ層中に直接ガスを吹き込むためのランスを備えた溶融炉を含む装置を使用する。同様の条件で行われる前の操作から、溶融スラグのいわゆるスターティングバスが提供される。

【0026】

20

使用済み充電式リチウムイオン電池は100kg/時の速度で炉に供給され、一方、石灰石(CaCO₃)及び砂(SiO₂)が、それぞれ10kg/時及び5.5kg/時の速度で同時に添加される。1トンの電池当たり約38Nm³のO₂がランスを介して供給され、炉は加熱される。この量は、強い還元条件を保証するように選択される、すなわち、銅、ニッケル、鉄、及びコバルトの各々を、好ましくは総元素投入量に対し95%より高い収率にて回収する、合金の形成につながる。

【0027】

この特定の場合には更なる燃料が必要とされないため、プロセスは内因的に見える。これは、処理された使用済み電池における、金属アルミニウム(約6%)及び炭素(約20~25%)などの比較的多量の還元剤に起因する。浴温度を1400~1700にすると、スラグ及び合金の両方を、容易な捕集及び取り扱いに十分な流動性に維持するのに好適である。次に、製造された合金及びスラグは、一定期間ごと、又は連続的のいずれかにて捕集される。

30

【0028】

表1に、プロセスの投入段階及び産出段階の量及び分析を、時系列で示す。カッコ内の数字は、元素濃度を、スラグ中に広がっていると推定される主な酸化種の重量%として表したものに相当する。リチウムのうち、実質的に50%より多くがスラグに入り、一方微量の画分は煙と共に出ていく。スラグは流動性であり金属液滴を含まない。

【0029】

表2に、同様のプロセスを用いて得られた他のスラグ組成を示す。これらのスラグは、前述の好適なLi₂O担持冶金スラグに相当し、及び/又は上記第1若しくは第2の好ましい実施形態によるものである。

40

【0030】

【表 1】

表 1 プロセスの投入段階及び産出段階（時系列）

投入	質量 (kg)	組成								
		Cu	Ni	Fe	Co	Mn (MnO)	Al (Al ₂ O ₃)	Si (SiO ₂)	Li (Li ₂ O)	CaCO ₃ (CaO)
電池	100	10	4.0	14	10	2.0	6.0		1.5	
砂	5.5							(100)		
石灰石	10									100
産出										
合金	40	25	10	35	25	4.0				
スラグ1	26	0.08	0.05	0.17	0.1	(2.1)	(44.4)	(21.8)	(8.4)	(22)

10

【0031】

【表 2】

表 2 製造された他のスラグの組成

	組成(%)								
	Cu	Ni	Fe	Co	MnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Li ₂ O	CaO
スラグ2	0.60	0.20	1.60	0.90	2.6	44.2	30.0	9.0	11.4
スラグ3	0.10	0.06	0.40	0.25	1.3	48.0	36.4	11.6	2.5
スラグ4	0.30	0.10	1.00	0.20	3.9	39.1	25.7	8.1	8.0
スラグ5	0.18	0.07	0.46	0.35	2.5	47.6	21.1	9.0	16.6
スラグ6	0.09	0.02	0.36	0.21	1.2	48.4	18.9	9.8	22.8

20

【0032】

記載された冶金スラグは、製錬プロセスそのものに関して、リチウムなどの易酸化性金属と、コバルト及びニッケルなどの難酸化性金属とを望ましく分離することが可能という点において好適である。スラグのLi₂O含有量は、鉱物に見られる濃度より十分に高いものにすることができ、スラグがリチウム回収のための経済的な資源となる。このプロセスはまた、他の高価な金属、特にコバルト及びニッケルを合金中にて金属形態で濃縮し、回収を可能にする。

30

【図 1】

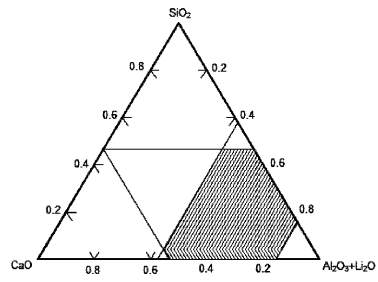


Fig. 1

フロントページの続き

- (72)発明者 ダヴィッド・ファン・ホレベーク
ベルギー・B - 3 3 9 0・ティールト・ウィング・ブルクストラート・2アー
(72)発明者 トマス・セテンス
ベルギー・B - 2 2 6 0・ウェスターロ・ステーケルベスストラート・9

審査官 ▲来▼田 優来

- (56)参考文献 国際公開第2 0 1 5 / 1 9 7 4 7 0 (WO, A 1)
特開2 0 1 0 - 1 2 5 5 0 9 (JP, A)
特表2 0 1 7 - 5 2 8 3 2 1 (JP, A)
Al₂O₃-CaO-SiO₂の3元系状態図, Slag Atlas, Fig.58, 1981年
Elwert et al, Phase Composition of High Lithium Slags from the Recycling of Lithium Ion Batteries, World of Metallurgy-ERZMETALL, vol.65(2012), No.3, p163-173
- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 2 2 B 7 / 0 0