(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2025年1月9日(09.01.2025)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2025/009576 A1

(51) 国際特許分類:
C22B 26/12 (2006.01) *C22B 3/06* (2006.01)
C22B 1/02 (2006.01) *C22B 3/20* (2006.01)
C22B 3/02 (2006.01) *C22B 3/44* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/024151

(22) 国際出願日： 2024年7月3日(03.07.2024)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2023-109269 2023年7月3日(03.07.2023) JP
特願 2024-107349 2024年7月3日(03.07.2024) JP

(71) 出願人: 三菱マテリアル株式会社 (**MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1008117 東京都千代田区丸の内三丁目２番３号 Tokyo (JP).

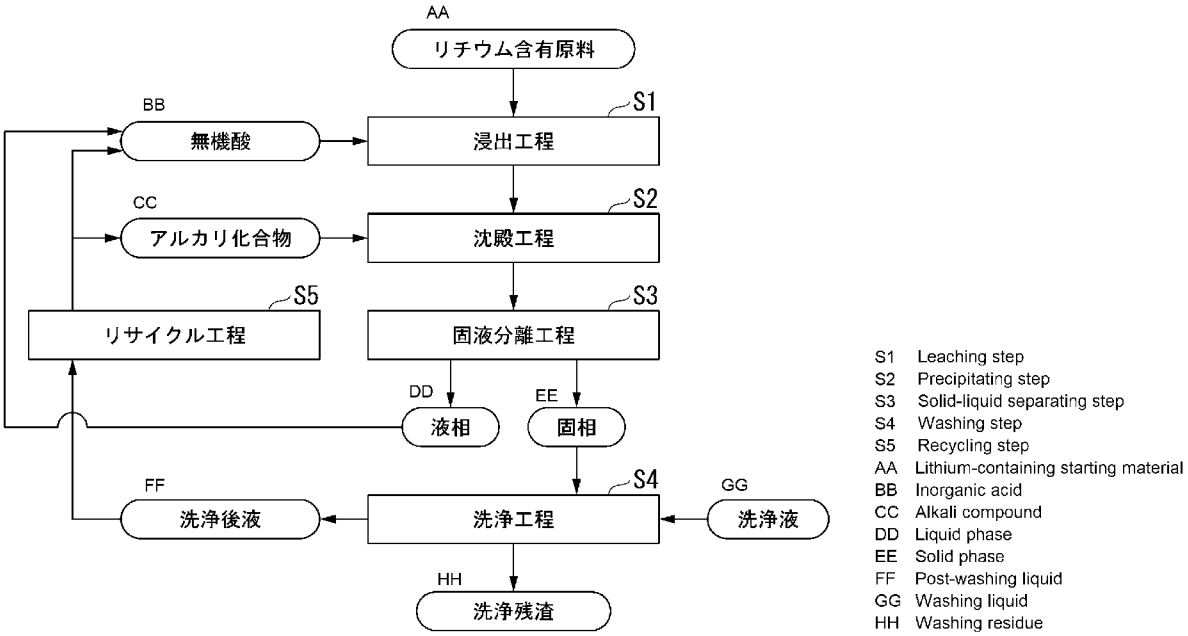
(72) 発明者: 佐藤 亮介 (**SATO Ryosuke**); 〒9718101 福島県いわき市小名浜字吹松１５－２ 三菱マテリアル株式会社 イノベーションセンター 小名浜支所内 Fukushima (JP). 村岡 弘樹 (**MURAOKA Hiroki**); 〒9718101 福島県いわき市小名浜字吹松１５－２ 三菱マテリアル株式会社 イノベーションセンター 小名浜支所内 Fukushima (JP).

(74) 代理人: 松沼 泰史, 外 (**MATSUNUMA Yasushi et al.**); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

(54) **Title:** LITHIUM RECOVERY METHOD AND LITHIUM RECOVERY DEVICE

(54) 発明の名称： リチウムの回収方法及びリチウムの回収装置



(57) **Abstract:** Provided are a lithium recovery method and a lithium recovery device with which it is possible to improve the lithium recovery rate while reducing impurities when recovering lithium from a roasted spent lithium ion battery (black mass), said lithium recovery method having: a leaching step in which an acidic solution containing an inorganic acid is added to a lithium-containing starting material to cause lithium to leach into the acidic solution; a precipitating step in which a first slurry obtained in the leaching step is neutralized to obtain a precipitate; a solid-liquid separating step in which a second slurry obtained in the precipitating step is subjected to solid-liquid separation; a washing step in which a

WO 2025/009576 A1

［続葉有］

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能):ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一　国際調査報告(条約第21条(3))

solid phase obtained in the solid-liquid separating step is washed with a washing liquid; and a recycling step in which a post-washing liquid obtained in the washing step is reused in one or both of the leaching step and the precipitating step.

(57) 要約:本発明のリチウムの回収方法は、リチウム含有原料に無機酸を含有する酸性溶液を加えて、前記酸性溶液にリチウムを浸出させる浸出工程と、前記浸出工程で得た第１のスラリーを中和して、沈殿物を得る沈殿工程と、前記沈殿工程で得た第２のスラリーを固液分離する固液分離工程と、前記固液分離工程で得られた固相を洗浄液で洗浄する洗浄工程と、前記洗浄工程で得られた洗浄後液を、前記浸出工程及び前記沈殿工程の何れか又は両方で再利用するリサイクル工程と、を有するリチウムイオン電池焼成物（ブラックマス）からリチウムを回収する際に、不純物を低減させながら、リチウムの回収率を改善可能なリチウムの回収方法及びリチウムの回収装置を提供する。

明　細　書

発明の名称 ： リチウムの回収方法及びリチウムの回収装置

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムの回収方法及びリチウムの回収装置に関する。

本願は、２０２３年７月３日に日本に出願された特願２０２３－１０９２６９号、及び２０２４年７月３日に日本に出願された特願２０２４－１０７３４９号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 近年、リチウムイオン電池の需要の高まりによって、リチウム資源の逼迫が懸念されている。このため、製品寿命などによって廃棄されるリチウムイオン電池から、リチウムを回収して再利用することが検討されている。

[0003] リチウムイオン電池からリチウムを回収する際には、リチウムイオン電池を焼成、粉砕して得るリチウムイオン電池焼成物、いわゆるブラックマスと称される再生原料を用いることが一般的である。

[0004] リチウムイオン電池焼成物からリチウムを回収する方法としては、例えば、特許文献１には、ブラックマスに水と無機酸とを添加してｐＨを３～１０の範囲に調整し、ブラックマス中の水溶性のリチウムを水に浸出させることで、リチウムを回収することが開示されている。

[0005] 特許文献２では、ブラックマスに含有されるアルミン酸リチウムに着目し、アルミン酸リチウムを含有するブラックマスを酸性溶液中で浸出させ、リチウムを回収する方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：日本国特許第５７９１９１７号公報（Ｂ）

特許文献2：日本国特許第６９９８２４１号公報（Ｂ）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] ブラックマスからリチウムを回収するには、通常水又は酸性溶液を用いて、ブラックマスからリチウムを浸出させる。

特許文献１に開示のリチウムの回収方法では、ブラックマス中のマンガン、ニッケル、及びコバルトがリチウムと共に溶出することを防ぐためのｐＨを選択して、水溶性のリチウムを水に浸出させている。しかし、特許文献１の方法では、ブラックマス中のフッ化リチウム（ＬｉＦ）のような水に難溶解性のリチウム化合物について、リチウムの水への浸出率が低くなるという課題があった。

[0008] 特許文献１では、浸出液におけるリチウム濃度を向上させるために、得られた浸出液にブラックマスを加えてリチウムの浸出工程を繰り返すことを検討している。しかし、このような特許文献１の方法では、ブラックマスからのリチウムの回収率は向上しないという課題がある。

[0009] 特許文献２で取り上げられているアルミン酸リチウムは水に難溶解性である。特許文献２では、ブラックマス中のアルミン酸リチウムを浸出するために、ｐＨ１～６の範囲の酸性溶液を用いている。特許文献２の方法では、浸出液にリチウムだけではなく、コバルトやアルミニウムなどの有価金属も含まれるという課題があった。従って、特許文献２では、浸出液を中和して、コバルトやアルミニウムなどの有価金属を沈殿させている。

しかし、特許文献２の方法でも、ブラックマスからのリチウムの回収率は十分ではないという課題がある。

[0010] 本発明は、前述した事情に鑑みてなされたものであって、リチウムイオン電池焼成物（ブラックマス）からリチウムを回収する際に、不純物を低減させながら、リチウムの回収率を改善可能なリチウムの回収方法及びリチウムの回収装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明は、上記課題を解決するために、以下のいずれかの態様を有することを特徴とする。

（１） リチウム含有原料に無機酸を含有する酸性溶液を加える浸出工程と

、

前記浸出工程で得た第１のスラリーを中和して、沈殿物を得る沈殿工程と、

前記沈殿工程で得た第２のスラリーを固液分離する固液分離工程と、

前記固液分離工程で得られた固相を洗浄液で洗浄する洗浄工程と、

前記洗浄工程で得られた洗浄後液を、前記浸出工程及び前記沈殿工程の何れか又は両方で再利用するリサイクル工程と、を有するリチウムの回収方法。

[0012] （２） 前記リチウム含有原料が、リチウムイオン電池を４００℃～６００℃で焼成して得た熱分解物を、分級して得た粒度が１ｍｍ以下のリチウムイオン電池焼成物である、（１）に記載のリチウムの回収方法。

[0013] （３） 前記沈殿物がコバルト、ニッケル、及びマンガンから選択される少なくとも１種の金属を含む、（１）又は（２）に記載のリチウムの回収方法。

[0014] （４） 前記浸出工程において、固体成分である前記リチウム含有原料と、液体成分である前記酸性溶液と固液比（固体：液体）が質量比で１：３～１：７である、（１）～（３）の何れか一項に記載のリチウムの回収方法。

[0015] （５） 前記洗浄工程において、前記固相と前記洗浄液との固液比（固相：洗浄液）が質量比で１：２～１：９である、（１）～（４）の何れか一項に記載のリチウムの回収方法。

[0016] （６） 前記固液分離工程で得られた液相を、前記浸出工程で供給する、（１）～（５）の何れか一項に記載のリチウムの回収方法。

[0017] （７） リチウム含有原料供給デバイスと、酸性溶液供給デバイスと、中和剤供給デバイスと、を備える反応槽と、

スラリーを固液分離する固液分離槽と、

前記固液分離槽から回収される固相を洗浄する洗浄槽と、

前記洗浄槽から回収される洗浄後液を、前記反応槽に供給するリサイクルデバイスと、を備えるリチウムの回収装置。

[0018] （８） 前記反応槽が、前記リチウム含有原料供給デバイス及び前記酸性溶液供給デバイスを備える浸出槽と、前記中和剤供給デバイスを備える中和槽と、を備える（７）に記載のリチウムの回収装置。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、不純物を低減させながら、リチウムの回収率を改善可能なリチウムの回収方法及びリチウムの回収装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]本発明の一実施形態のリチウムの回収方法を段階的に示したフローチャートである。

[図2]本発明の一実施形態のリチウムの回収装置の概略構成図である。

発明を実施するための形態

[0021] 以下、図面を参照して、本発明の一実施形態のリチウムの回収方法、リチウムの回収装置について説明する。なお、以下に示す各実施形態は、発明の趣旨をより良く理解させるために具体的に説明するものであり、特に指定のない限り、本発明を限定するものではない。

[0022] （リチウムの回収方法）

本実施形態のリチウムの回収方法は、図１で示す通り、リチウム含有原料に無機酸を含有する酸性溶液を加えて、前記酸性溶液にリチウムを浸出させる浸出工程Ｓ１と、前記浸出工程Ｓ１で得た第１のスラリーを中和して、沈殿物を得る沈殿工程Ｓ２と、前記沈殿工程Ｓ２で得た第２のスラリーを固液分離する固液分離工程Ｓ３と、前記固液分離工程Ｓ３で得られた固相を洗浄液で洗浄する洗浄工程Ｓ４と、前記洗浄工程Ｓ４で得られた洗浄後液を、前記浸出工程Ｓ１及び前記沈殿工程Ｓ２の何れか又は両方で再利用するリサイクル工程Ｓ５と、を少なくとも有する。

[0023] 本実施形態のリチウムの回収方法は、好ましくは、図２に示すリチウムの回収装置１００によって実施される。本実施形態で用いるリチウムの回収装置１００は、リチウム含有原料供給デバイス４０、酸性溶液供給デバイス５０、及び中和剤供給デバイス６０を備える反応槽１０、固液分離槽２０、洗

浄槽３０、並びにリサイクルデバイス７０を少なくとも備える。本実施形態において、反応槽１０は、１つの槽であっても、浸出槽１１と中和槽１２との２つの槽を備える槽であってもよい。

[0024] （浸出工程：Ｓ１）

本実施形態の浸出工程Ｓ１では、リチウム含有原料に無機酸を含有する酸性溶液を加えて、酸性溶液にリチウムを浸出させて、浸出液と不溶解物からなる第１のスラリーが得られる。

[0025] リチウム含有原料としてより具体的には、リサイクル原料として回収されたリチウムイオン電池を用いて形成されたリチウムイオン電池焼成物（ブラックマス）を挙げることができる。

[0026] 本実施形態で用いるブラックマスは、例えば、以下の方法で得ることができる。

リチウムイオン電池の正極活物質には、コバルト酸リチウム（$LiCoO_2$）、ニッケル酸リチウム（$LiNiO_2$）、マンガン酸リチウム（$LiMn_2O_4$）などのリチウム化合物が含まれている。また、負極活物質には、チタン酸リチウムなどのリチウム化合物が含まれているものがある。更に、電解液には、六フッ化リン酸リチウム（$LiPF_6$）や四フッ化ホウ酸リチウム（$LiBF_4$）などのリチウム化合物が含まれている。

[0027] まず、リチウムイオン電池を熱分解炉に入れ、好ましくは、過熱水蒸気雰囲気または窒素ガス雰囲気などの非酸化性雰囲気下で、例えば、４００℃～６００℃程度の温度範囲で、３０分～５時間程度焼成し、リチウムイオン電池を熱分解する。

こうした熱分解によって、リチウムイオン電池に含まれるフッ素成分である有機フッ素化合物は熱分解してフッ化水素を生成する。また、電解質の六フッ化リン酸リチウムや四フッ化ホウ酸リチウムなどは熱分解してフッ化水素とリン酸を生成する。

[0028] そして、生成したフッ化水素と、電極活物質に含まれるリチウム化合物、例えば、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウムな

どとから、それぞれ酸化マンガン、酸化ニッケル、酸化コバルトなどの金属酸化物と、フッ化リチウム（ＬｉＦ）とが生成される。

[0029] また、熱分解によって生じたリン酸もリチウム化合物と反応して、リン酸リチウム（Li_3PO_4）が生成する。また、熱分解の過程で生成した二酸化炭素とリチウム化合物が反応して炭酸リチウム（Li_2CO_3）なども生成する。

[0030] このように、リチウムイオン電池に含まれる電極活物資や電解質の熱分解によって、フッ化リチウム、リン酸リチウム、炭酸リチウムなどのリチウム化合物を含有する熱分解物が生成される。

[0031] 次に、得られたリチウム化合物を含有する熱分解物を破砕する。破砕によって、熱分解後の電極活物質は、概ね粒径が１ｍｍ未満の微細な破砕物にされる。破砕には、例えば、二軸剪断破砕機のようなせん断式破砕機やハンマーミルのような衝撃式破砕機を単独あるいは組み合わせて用いることができる。

[0032] 次に、リチウム化合物を含有する熱分解物の破砕物を、適切な目開きの篩を用いて分級して、例えば、１ｍｍ未満、好ましくは０．５ｍｍ以下の細粒物と、これより大きい粗粒物とに篩分けする。分級には、例えば、目開き０．１ｍｍ～１．０ｍｍ、好ましくは目開き０．１ｍｍ～０．５ｍｍ程度の振動篩などを用いて篩分けすればよい。こうした分級によって、粗粒物に含まれる外装ケースの金属塊や集電体由来の金属箔と、細粒物に含まれる電極活物質の熱分解物とを分級することができる。

[0033] 以上の工程によって、本実施形態のリチウム化合物を含有する、粒度が１ｍｍ以下のリチウムイオン電池焼成物（ブラックマス）を得ることができる。

本実施形態の浸出工程Ｓ１では、上述したようなリチウム化合物を含有するリチウムイオン電池焼成物（ブラックマス）をリチウム含有原料として用いる。

[0034] 本実施形態では、上述したブラックマスを、樹脂製の反応槽１０に入れ、

更に反応槽１０に水と無機酸とを含有する酸性溶液入れた後、反応槽１０を撹拌振盪させる。なお、反応槽１０内で反応効率を向上するためにブラックマスの微粉砕や摩滅粉砕を行っても良い。

[0035] 無機酸としては、硫酸、塩酸、及び硝酸からなる群より選択される１種以上を用いることが好ましい。

反応槽１０において、リチウム含有原料であるブラックマスと、無機酸を含有する酸性溶液とを混合し、酸性溶液にリチウムを浸出させる。

第１回目の浸出工程Ｓ1においては、酸性溶液は、更に水を含有していてもよい。

[0036] 酸性溶液にリチウムを浸出させるための酸性溶液のｐＨの条件は、ｐＨ６以下であることが好ましく、ｐＨ１～ｐＨ３の範囲であることがより好ましい。

酸性溶液のｐＨが６以下であれば、炭酸リチウム、フッ化リチウム、アルミン酸リチウムなどの水に難溶解性を示すリチウム化合物が以下の式（１）～（３）で示すように溶解し、酸性溶液中にリチウムを浸出させることができる。

$Li_2CO_3+H_2SO_4 \rightarrow Li_2SO_4$(液相)$+H_2O$(液相)$+CO_2$(ガス)　（１）

$2LiF+H_2SO_4 \rightarrow Li_2SO_4$(液相)$+2HF$(液相)　（２）

$2LiAlO_2+4H_2SO_4 \rightarrow Li_2SO_4$(液相)$+Al_2(SO_4)_3+4H_2O$　（３）

[0037] 本実施形態においては、特に酸性溶液として硫酸を含有する酸性溶液を用いることが好ましく、温度：２０℃～８０℃、ｐＨ：１～３の条件下において浸出工程Ｓ1を実施することがより好ましい。このような条件下では、水には難溶解性のフッ化リチウムおよびアルミン酸リチウムを溶解し、リチウムが浸出している酸性溶液を得ることが出来る。

上記の条件下では、水に難溶解性を示す他のリチウム化合物も溶解しやすく、ブラックマスからのリチウムの回収率を向上させることが出来る。

[0038] 浸出工程Ｓ１においては、ブラックマス（固体成分）と、無機酸を含有する酸性溶液（液体成分）との固液比（固体：液体）は特に限定されないが、質量比で１：３～１：７とすることができる。固液比は質量比で１：４～１：５であるとより好ましい。

固液比が１：３未満である場合、流動性が低下するためリチウムの回収率の低下が懸念される。一方、固液比が１：７を超えてもリチウムの回収率は変化せず、コスト削減の観点から上限値は１：７であってもよい。

[0039] 反応槽１０の振盪時間は、例えば、３０分以上、２０時間以下の範囲であればよい。振盪時間が３０分未満では、ブラックマスに含まれる、水に難溶解性のリチウム化合物が無機酸と十分に反応しない懸念がある。また、振盪時間が２０時間を超えるようにしても、それ以上反応が進まず、処理効率が低下する懸念がある。

[0040] 本実施形態の浸出工程Ｓ１では、ブラックマスに含まれるリチウムの酸性溶液への浸出が進行するだけではなく、コバルト、マンガン、ニッケルなどの金属成分も酸性溶液に溶解する。

[0041] （沈殿工程：Ｓ２）

次に、沈殿工程Ｓ２にて、浸出工程Ｓ１で得た第１のスラリーを中和して、沈殿物を得る。

本実施形態では、浸出液と不溶解物からなる第１のスラリーが保持されている反応槽１０に、中和剤供給デバイス６０より中和剤を添加することが好ましい。

本実施形態では、第１のスラリーに含有されるリチウムの損失を避けるため、浸出工程Ｓ１と沈殿工程Ｓ２とを同じ反応槽１０で行うことがより好ましい。

[0042] 中和剤としては、水酸化カルシウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ化合物を挙げることが出来る。なかでも、水酸化カルシウムは安価であり、後工程のナトリウム負荷が軽減されるため好ましい。

[0043] 沈殿工程Ｓ２では、中和剤を第１のスラリーに添加することで、第１のス

ラリーのｐＨを９～１１とすることが好ましい。

第１のスラリーのｐＨを上記範囲とすることで、第１のスラリーの浸出液中に含有されるコバルト、マンガン、ニッケルなどの金属成分が析出し、沈殿する。なお、ｐＨが９未満の場合、金属成分が十分析出しないことが懸念される。

本実施形態の沈殿工程Ｓ２によれば、コバルト、マンガン、ニッケルなどの金属成分が沈殿物として析出し、沈殿している第２のスラリーが得られる。

[0044] （固液分離工程：Ｓ３）

本実施形態の固液分離工程Ｓ３（第１の固液分離）では、固液分離槽２０にて、沈殿工程Ｓ２で得られた第２のスラリーを液相と固相とに分離する。

固液分離槽２０は濾過装置を備えていることが好ましく、濾過装置を用いて、沈殿工程Ｓ２で得られた第２のスラリーを濾過することにより、固相と液相とを濾別すればよい。こうした固液分離工程Ｓ３によって、コバルト、マンガン、ニッケルなどを含む沈殿物と浸出工程Ｓ１の不溶解分とを含有する固相と、リチウムが硫酸リチウム、塩化リチウム、及び硝酸リチウムの何れかの形で溶解した液相と、をそれぞれ得ることができる。液相はリチウムを含み、沈殿工程Ｓ２で沈殿しきれないコバルト、ニッケル、マンガンが含まれた溶液であってもよい。

[0045] （洗浄工程：Ｓ４）

本実施形態の洗浄工程Ｓ４では、洗浄槽３０にて、固液分離工程Ｓ３で分離された固相を、洗浄液を用いて洗浄し、洗浄後スラリーを得ることができる。

固液分離工程Ｓ３で分離された固相では、固相の表面にリチウムが付着している。本実施形態では、該固相を洗浄して固相の表面に付着しているリチウムを洗浄液に移行させる。

[0046] 洗浄液としては、水、希硫酸、石灰水等を用いることが出来る。なお、希硫酸の濃度は０．１ｍｏｌ／Ｌ以下、石灰水の濃度は０．１質量％以下であ

ることが好ましい。

洗浄槽３０では、固液分離工程Ｓ３で分離された固相を洗浄液に浸漬させて、洗浄するとよい。

[0047] 洗浄槽３０における、洗浄液との固液比（固相：洗浄液）は質量比で１：２～１：９であることが好ましい。固液比は質量比で１：２～１：４であるとより好ましい。

固液比が上記の範囲であれば、固相表面に付着したリチウムを除去して、固相に残留しているリチウムを回収できる。固液比が１：２未満の場合、固相と洗浄液とからなるスラリーの流動性が低く、固相表面に付着したリチウムを洗浄液に移行させ難い傾向がある。一方、固液比が１：９を超えても回収できるリチウムの量に変化はなく、コスト削減の観点から上限値は１：９であることが好ましい。

なお、洗浄工程Ｓ４は洗浄槽３０ではなく、固液分離工程Ｓ３で用いた固液分離槽２０で行ってもよい。

[0048] （リサイクル工程：Ｓ５）

本実施形態のリサイクル工程Ｓ５では、洗浄工程Ｓ４で得られた洗浄後液を、浸出工程Ｓ１及び沈殿工程Ｓ２の何れか又は両方で再利用する。

[0049] 先ず、洗浄工程Ｓ４で得た洗浄後スラリーを、洗浄後液と洗浄残渣とに固液分離する（第２の固液分離）。固液分離は、濾過装置を用いて、洗浄後スラリーを濾過することにより、洗浄後液と洗浄残渣とを濾別すればよい。

[0050] 次に、洗浄後液を、リサイクルデバイス７０を用いて、反応槽１０に供給する。

洗浄後液を反応槽１０に供給し、浸出工程Ｓ１で再利用する場合は、無機酸を有する酸性溶液で用いた水に代えて、洗浄後液を用いることができる。

洗浄後液を反応槽１０に供給し、沈殿工程Ｓ２で再利用する場合は、中和剤と共に中和剤供給デバイス６０を介して洗浄後液を第１のスラリーに添加することができる。

このとき、洗浄後液から、浸出工程Ｓ１で得る第１のスラリーに必要な液

量を分取して浸出工程Ｓ１で再利用し、その後、洗浄後液の残液を沈殿工程Ｓ２で再利用してもよい。

[0051] すなわち、本実施形態のリサイクル工程Ｓ５を有するリチウムの回収方法では、２回目以降の浸出工程Ｓ１、沈殿工程Ｓ２の何れか又は両方において、洗浄工程Ｓ４で回収したリチウムを含有する洗浄後液を使用できる。

このような本実施形態のリサイクル工程Ｓ５によれば、ブラックマスに含有されるリチウムが、リチウム浸出液として回収される以外の形で、リチウムの回収装置１００の系外に排出されることを防ぎ、リチウムの回収率を改善することが出来る。

また、本実施形態のリサイクル工程によれば、リチウムの回収装置１００の系外に排出される液体はリチウムを含有する液相だけとなり、排液の処理コストを削減できる。

[0052] 更に、本実施形態では、固液分離工程Ｓ３（第１の固液分離）で得た液相を、液相供給デバイス８０を介して浸出工程Ｓ１に供給してもよい。

固液分離工程Ｓ３で得た液相を浸出工程Ｓ１に供給して、２回目以降の浸出工程Ｓ１を行う場合、２回目以降の液相におけるリチウム濃度を高くすることが出来る。

[0053] 以上説明した実施形態においては、浸出工程Ｓ１と沈殿工程Ｓ２とを１つの反応槽１０で行った。他の実施形態として、浸出槽１１と中和槽１２との２つの槽を備える反応槽１０を用いて、浸出工程Ｓ１と沈殿工程Ｓ２とを行ってもよい。

この場合、浸出槽１１がリチウム含有原料供給デバイス４０及び酸性溶液供給デバイス５０を備え、中和槽１２が中和剤供給デバイス６０を備える。そして、浸出工程Ｓ１において浸出槽１１で生成された第１のスラリーを中和槽１２に移動させてから、中和剤供給デバイス６０より第１のスラリーに中和剤を添加して、沈殿工程Ｓ２を行うとよい。

反応槽１０が浸出槽１１と中和槽１２とを備える場合、リサイクルデバイス７０を用いて、洗浄後液を浸出槽１１と中和槽１２との何れか、又は両方

に供給し、洗浄後液をリサイクルすることが好ましい。

[0054] 以上説明した本発明の何れの実施形態においても、浸出工程Ｓ１と沈殿工程Ｓ２との間において、固液分離を行うことはなく、固液分離の固体残渣に残留するリチウムのロスを防ぎ、ブラックマスからのリチウムの回収率を向上することができる。

[0055] （リチウムの回収装置）

本実施形態のリチウムの回収装置１００は、図２に示すとおり、リチウム含有原料供給デバイス４０、酸性溶液供給デバイス５０、及び中和剤供給デバイス６０を備える反応槽１０、固液分離槽２０、洗浄槽３０、並びにリサイクルデバイス７０を少なくとも有する。

なお、反応槽１０は、１つの槽であっても、浸出槽１１と中和槽１２との２つの槽を備える槽であってもよい。

本実施形態の反応槽１０（浸出槽１１）は、硫酸、塩酸、及び硝酸からなる群より選択される１種以上の無機酸を用いて、リチウム含有原料からリチウムを浸出させることが出来る反応槽であればよい。また、本実施形態の反応槽１０（中和槽１２）は、リチウム浸出液を含む第１のスラリーを中和することができる反応槽であればよい。固液分離槽２０は、中和後の第２のスラリーを固液分離する分離装置、例えば、濾過装置であればよい。洗浄槽３０は表面にリチウムが付着している固相の表面を洗浄し、リチウムを洗浄液に移行できる構成を有していればよい。リサイクルデバイス７０は、リチウムを含有する洗浄後液を反応槽に供給する、洗浄後液送液デバイスを有するものであればよい。

実施例

[0056] 本発明のリチウムの回収方法の効果を検証した。

[0057] （リチウム含有原料）

リチウムイオン電池セルを５００℃で加熱して熱分解した。この焼成物を破砕、分級して粒径が０．５ｍｍ以下のリチウムイオン電池焼成物（ブラックマス）を回収した。

得られたブラックマスの組成を表１に示す。ブラックマスの組成は、ブラックマスを酸溶解したのち、誘導結合プラズマ発光分光分析法（ＩＣＰ－ＡＥＳ）にて測定した。

[0058] [表1]

元素	C	Li	Co	Ni	Mn	Al	F
含有率（質量%）	40	3.1	8	10	4.3	7.4	4.3

[0059] （試験例１）

ブラックマスと、硫酸及び水を含有する酸性溶液と、を反応槽１０に供給し、ｐＨ：１．８～１．９、温度：２５℃の条件で、反応槽１０で６０分攪拌させて、酸性溶液中にブラックマス中のリチウムを浸出させ、第１のスラリーを得た（浸出工程Ｓ１）。このとき、ブラックマス（固体）と酸性溶液（液体）との固液比（固体：液体）は１：７とした。

ｐＨは、リチウム浸出中のｐＨをｐＨメーター（東亜ディーケーケー製）で測定して得たものである。

[0060] 次に、反応槽１０に水酸化カルシウムを添加し、ｐＨ：９以上、温度：２５℃の条件で第１のスラリーを中和して、浸出液内に含まれる、コバルト、マンガン、ニッケル、アルミニウムを析出・沈殿させ、第２のスラリーを得た（沈殿工程Ｓ２）。

[0061] 次に、第２のスラリーを、減圧濾過装置（固液分離槽２０）により濾過して、固相と液相とに濾別した（固液分離工程Ｓ３）。固相が残る減圧濾過装置内に、水（洗浄液）を固液比（固相：洗浄液）が質量比で１：３となるように添加し、再び減圧濾過することで、固相の表面に付着しているリチウムを洗浄液に移行させた洗浄後スラリーを得た（洗浄工程Ｓ４）。

[0062] 洗浄工程Ｓ４の後に洗浄後スラリーを固液分離して得られた洗浄残渣におけるリチウム濃度は０．２質量％であった。また、洗浄後スラリーを固液分離して得られた第１の洗浄後液におけるリチウム濃度は７ｇ／Ｌであった。

なお、洗浄残渣におけるリチウム濃度は、洗浄残渣を水で洗浄後、その洗

浄液のリチウム濃度をＩＣＰ（サーモフィッシャー製ｉＣＡＰ７６００Ｄｕｏ）を用いて測定して求めた。洗浄後液におけるリチウム濃度はＩＣＰ（サーモフィッシャー製ｉＣＡＰ７６００Ｄｕｏ）を用いて測定した。

[0063]（実施例１）

ブラックマスと、硫酸及びリチウム含有液を含有する酸性溶液と、を反応槽１０に供給し、ｐＨ：１．８～１．９、温度：２５℃の条件で、反応槽１０で酸性溶液中にブラックマス中のリチウムを浸出させ、第１のスラリーを得た（浸出工程Ｓ１）。このとき、ブラックマス（固体）と酸性溶液（液体）との固液比（固体：液体）は１：７とした。

リチウム含有液におけるリチウム濃度は７ｇ／Ｌとした。これは、試験例１で得られる第１の洗浄後液におけるリチウム濃度と同じ濃度である。このようなリチウム含有液を試験例１で使用した水の代わりに酸性溶液に使用することで、本発明のリサイクル工程を模擬した。

[0064] 次に、反応槽１０に水酸化カルシウムを添加し、ｐＨ：９以上、温度：２５℃の条件で、反応槽１０で第１のスラリーを中和して、浸出液内に含まれる、コバルト、マンガン、ニッケル、アルミニウムを析出・沈殿させ、第２のスラリーを得た（沈殿工程Ｓ２）。

[0065] 次に、第２のスラリーを、減圧濾過装置（固液分離槽２０）を用いて濾過して、固相と液相とに濾別した（固液分離工程Ｓ３）。そして、固相が残る減圧濾過装置に、水（洗浄液）を添加して、固液比（固相：洗浄液）が質量比で１：２とし、固相を洗浄して固相の表面に付着しているリチウムを洗浄液に移行させた洗浄後スラリーを得た（洗浄工程Ｓ４）。

[0066] 洗浄工程Ｓ４の後に洗浄後スラリーを固液分離して得られた洗浄残渣におけるリチウム濃度は０．８質量％であった。結果を表２に示す。

なお、洗浄工程Ｓ４の後に洗浄後スラリーを固液分離して得られた第２の洗浄後液におけるリチウム濃度は７．０ｇ／Ｌであった。

[0067]（実施例２）

実施例１の浸出工程Ｓ１におけるブラックマス（固体）と酸性溶液（液体

）との固液比（固体：液体）を１：３と変更した以外は、実施例１と同じ条件で、浸出工程Ｓ１、沈殿工程Ｓ２、固液分離工程Ｓ３、洗浄工程Ｓ４を行った。

洗浄工程Ｓ４の後に洗浄後スラリーを固液分離して得られた洗浄残渣におけるリチウム濃度は０．８質量％であった。結果を表２に示す。

なお、洗浄工程Ｓ４の後に洗浄後スラリーを固液分離して得られた第２の洗浄後液におけるリチウム濃度は４．７ｇ／Ｌであった。

[0068]（実施例３）

実施例１の浸出工程Ｓ１におけるブラックマス（固体）と酸性溶液（液体）との固液比（固体：液体）を１：３とし、洗浄工程Ｓ４における固液比（固相：洗浄液）を質量比で１：５と変更した以外は、実施例１と同じ条件で、浸出工程Ｓ１、沈殿工程Ｓ２、固液分離工程Ｓ３、洗浄工程Ｓ４を行った。

洗浄工程Ｓ４の後に洗浄後スラリーを固液分離して得られた洗浄残渣におけるリチウム濃度は０．４質量％であった。結果を表２に示す。

なお、洗浄工程Ｓ４の後に洗浄後スラリーを固液分離して得られた第２の洗浄後液におけるリチウム濃度は３．０ｇ／Ｌであった。

[0069]（実施例４）

実施例１の洗浄工程Ｓ４における固液比（固相：洗浄液）を質量比で１：９と変更した以外は、実施例１と同じ条件で、浸出工程Ｓ１、沈殿工程Ｓ２、固液分離工程Ｓ３、洗浄工程Ｓ４を行った。

洗浄工程Ｓ４の後に洗浄後スラリーを固液分離して得られた洗浄残渣におけるリチウム濃度は０．３質量％であった。結果を表２に示す。

なお、洗浄工程Ｓ４の後に洗浄後スラリーを固液分離して得られた第２の洗浄後液におけるリチウム濃度は１．６ｇ／Ｌであった。

[0070]

[表2]

	浸出条件				中和条件	洗浄条件	洗浄残渣
	浸出元液	pH	固液比	温度 ℃	pH	固液比	Li含有量 (質量%)
実施例1	Li液	1.8-1.9	1:7	25	9<	1:2	0.8
実施例2	Li液	1.8-1.9	1:3	25	9<	1:2	0.8
実施例3	Li液	1.8-1.9	1:3	25	9<	1:5	0.4
実施例4	Li液	1.8-1.9	1:7	25	9<	1:9	0.3

[0071] （比較例１）

実施例１と同じ条件で、浸出工程Ｓ１、沈殿工程Ｓ２、固液分離工程Ｓ３を行った。

固液分離工程Ｓ３で得られた、固相におけるリチウム含有量は、２．０質量％であった。結果を表３に示す。

すなわち、固液分離工程Ｓ３で得られる固相を洗浄する洗浄工程Ｓ４と、洗浄後液をリサイクルするリサイクル工程Ｓ５が実施されない場合、固液分離工程後に、固相中により多くのリチウムが残存するため、常にリチウムのロスが生じ、リチウムの回収率が低下することが確認された。

[0072] [表3]

	浸出条件				中和条件	浸出残渣
	浸出元液	pH	固液比	温度 ℃	pH	Li含有量 (質量%)
比較例1	Li液	1.8-1.9	1:7	25	9<	2.0

[0073] 上記実施例１～４より、本発明の洗浄工程Ｓ４及びリサイクル工程Ｓ５を実施することで、本発明のリチウムの回収装置１００の系外に排出されるリチウムの濃度、即ち洗浄後スラリーを固液分離して得られる洗浄残渣におけるリチウムの濃度が低く、リチウムの回収率が改善されていることが示された。

実施例２においては、浸出工程Ｓ１における固液比が１：３以下であれば、浸出工程のハンドリングに問題が無く、洗浄後液のリサイクルを繰り返し

行うことが可能であることが示された。

実施例１、３、及び４では、洗浄工程Ｓ４における洗浄液の量を増加させることで、第２の洗浄後液におけるリチウム濃度が減少していることが確認された。すなわち、洗浄工程Ｓ４における洗浄液の量を増加させると、より効果的に固相の表面に付着しているリチウムを洗浄液に移行させて、リサイクル工程Ｓ５で使用するとともに、本発明のリチウムの回収装置１００の系外に排出されるリチウムの濃度を低減することができることが示された。

産業上の利用可能性

[0074] 本発明のリチウムの回収方法及びリチウムの回収装置によれば、コバルト、マンガン、ニッケルなどの不純物を低減させながら、排出されるリチウムのロスを低減して、リチウムの回収率を改善することができる。

符号の説明

[0075] １００　リチウムの回収装置

１０　反応槽

１１　浸出槽

１２　中和槽

２０　固液分離槽

３０　洗浄槽

４０　リチウム含有原料供給デバイス

５０　酸性溶液供給デバイス

６０　中和剤供給デバイス

７０　リサイクルデバイス

請求の範囲

[請求項1] リチウム含有原料に無機酸を含有する酸性溶液を加える浸出工程と、

前記浸出工程で得た第１のスラリーを中和して、沈殿物を得る沈殿工程と、

前記沈殿工程で得た第２のスラリーを固液分離する固液分離工程と、

前記固液分離工程で得られた固相を洗浄液で洗浄する洗浄工程と、

前記洗浄工程で得られた洗浄後液を、前記浸出工程及び前記沈殿工程の何れか又は両方で再利用するリサイクル工程と、を有するリチウムの回収方法。

[請求項2] 前記リチウム含有原料が、リチウムイオン電池を４００℃～６００℃で焼成して得た熱分解物を、分級して得た粒度が１ｍｍ以下のリチウムイオン電池焼成物である、請求項１に記載のリチウムの回収方法。

[請求項3] 前記沈殿物がコバルト、ニッケル、及びマンガンから選択される少なくとも１種の金属を含む、請求項１に記載のリチウムの回収方法。

[請求項4] 前記浸出工程において、固体成分である前記リチウム含有原料と、液体成分である前記酸性溶液と固液比（固体：液体）が質量比で１：３～１：７である、請求項１に記載のリチウムの回収方法。

[請求項5] 前記洗浄工程において、前記固相と前記洗浄液との固液比（固相：洗浄液）が質量比で１：２～１：９である、請求項１に記載のリチウムの回収方法。

[請求項6] 前記固液分離工程で得られた液相を、前記浸出工程で供給する、請求項１に記載のリチウムの回収方法。

[請求項7] リチウム含有原料供給デバイスと、酸性溶液供給デバイスと、中和剤供給デバイスと、を備える反応槽と、

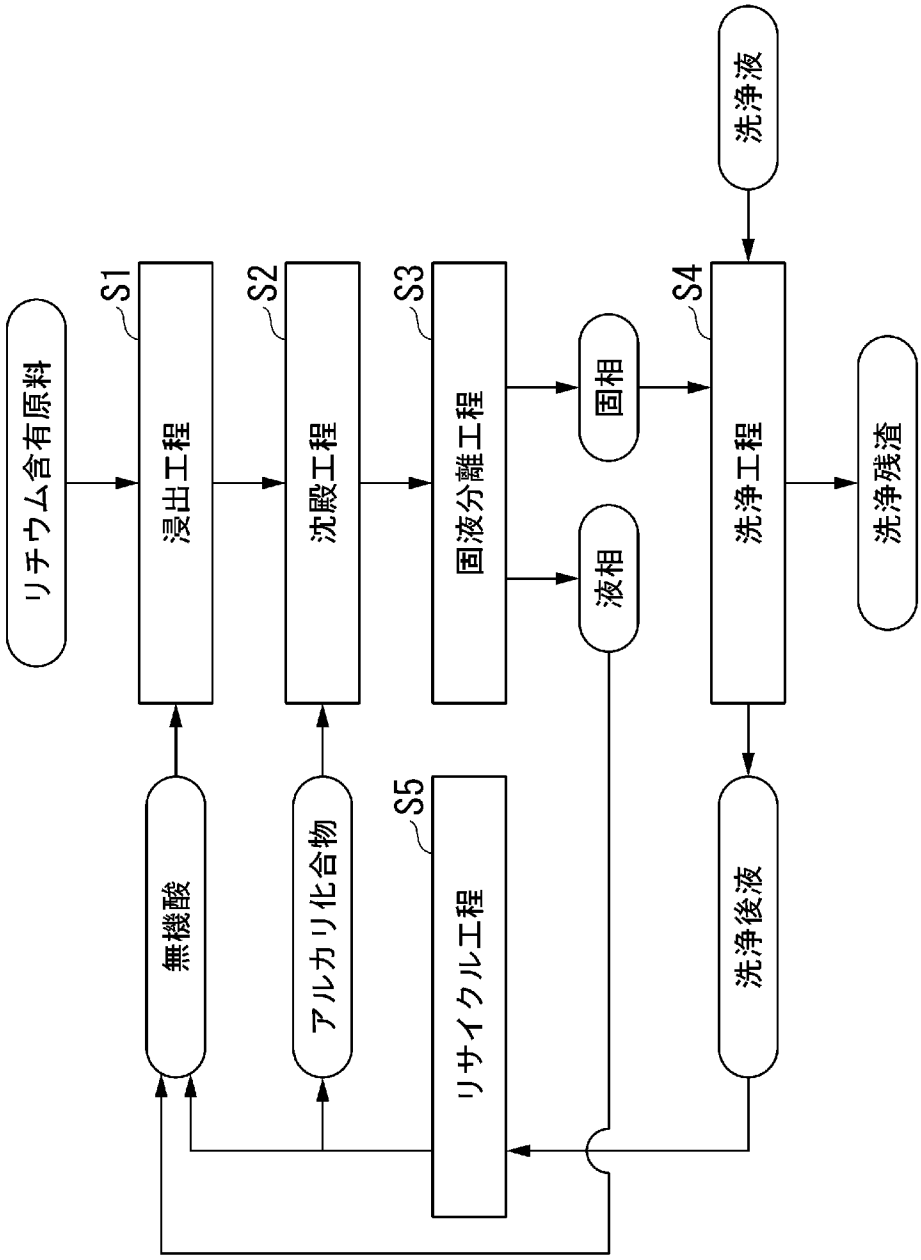
スラリーを固液分離する固液分離槽と、

前記固液分離槽から回収される固相を洗浄する洗浄槽と、

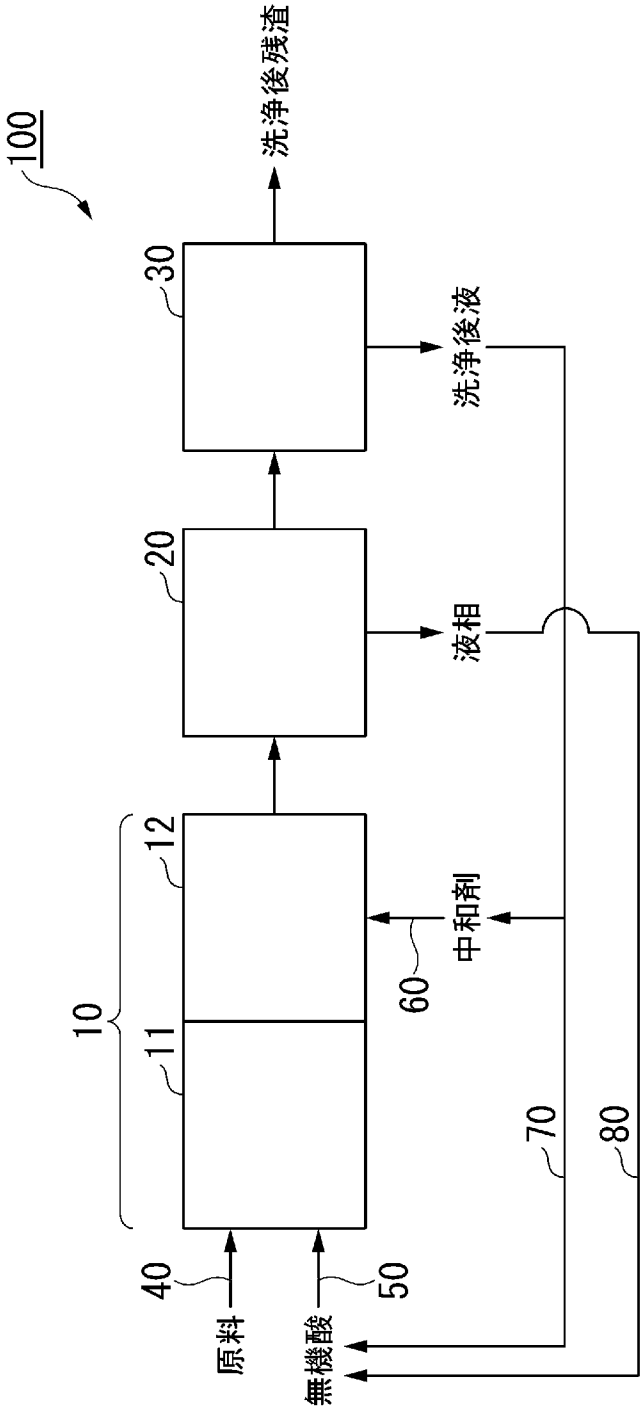
前記洗浄槽から回収される洗浄後液を、前記反応槽に供給するリサイクルデバイスと、を備えるリチウムの回収装置。

[請求項8] 前記反応槽が、前記リチウム含有原料供給デバイス及び前記酸性溶液供給デバイスを備える浸出槽と、前記中和剤供給デバイスを備える中和槽と、を備える請求項７に記載のリチウムの回収装置。

[図1]


リチウム含有原料
S1
浸出工程
S2
沈殿工程
S3
固液分離工程
固相
液相
S4
洗浄工程
洗浄液
洗浄残渣
洗浄後液
無機酸
アルカリ化合物
S5
リサイクル工程

[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/024151

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22B 26/12(2006.01)i; ***C22B 1/02***(2006.01)i; ***C22B 3/02***(2006.01)i; ***C22B 3/06***(2006.01)i; ***C22B 3/20***(2006.01)i; ***C22B 3/44***(2006.01)i
FI: C22B26/12; C22B3/06; C22B3/44 101A; C22B3/20; C22B1/02; C22B3/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22B26/12; C22B1/02; C22B3/02; C22B3/06; C22B3/20; C22B3/44

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2022-528969 A (NORTHVOLT AB) 16 June 2022 (2022-06-16) claim 1, paragraphs [0049]-[0051]	1, 3, 7-8
Y		2, 4-6
Y	WO 2023/034971 A1 (COMSTOCK IP HOLDINGS LLC.) 09 March 2023 (2023-03-09) claim 1, paragraphs [0080], [0088]	2
Y	JP 2012-172223 A (NIPPON MINING & METALS CO., LTD.) 10 September 2012 (2012-09-10) claim 1, paragraph [0031], fig. 1	4-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
26 August 2024	**10 September 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/024151

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2022-528969 A	16 June 2022	WO 2020/212363 A1 claim 1, paragraphs [0051]-[0053]	
		US 2022/0149452 A1	
		US 2023/0042034 A1	
		EP 3956487 A1	
		EP 4372112 A2	
		SE 1950468 A	
		CN 113924374 A	
		KR 10-2022-0031997 A	
		CA 3135949 A	
		SE 1950468 A1	
WO 2023/034971 A1	09 March 2023	US 2023/0115052 A1	
JP 2012-172223 A	10 September 2012	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/024151

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C22B 26/12(2006.01)i; C22B 1/02(2006.01)i; C22B 3/02(2006.01)i; C22B 3/06(2006.01)i;
C22B 3/20(2006.01)i; C22B 3/44(2006.01)i
FI: C22B26/12; C22B3/06; C22B3/44 101A; C22B3/20; C22B1/02; C22B3/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C22B26/12; C22B1/02; C22B3/02; C22B3/06; C22B3/20; C22B3/44

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2022-528969 A (ノースボルト・エービー) 16.06.2022 (2022-06-16) 請求項1、[0049]－[0051]	1,3,7-8
Y		2,4-6
Y	WO 2023/034971 A1 (COMSTOCK IP HOLDINGS LLC) 09.03.2023 (2023-03-09) 請求項1、[0080]、[0088]	2
Y	JP 2012-172223 A (ＪＸ日鉱日石金属株式会社) 10.09.2012 (2012-09-10) 請求項1、[0031]、図1	4-6

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
26.08.2024	10.09.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
池田　安希子 4E 4175
電話番号 03-3581-1101 内線 3423

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/024151

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2022-528969 A	16.06.2022	WO 2020/212363 A1 請求項1、[051]－[053] US 2022/0149452 A1 US 2023/0042034 A1 EP 3956487 A1 EP 4372112 A2 SE 1950468 A CN 113924374 A KR 10-2022-0031997 A CA 3135949 A SE 1950468 A1	
WO 2023/034971 A1	09.03.2023	US 2023/0115052 A1	
JP 2012-172223 A	10.09.2012	（ファミリーなし）	