

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-99901
(P2019-99901A)

(43) 公開日 令和1年6月24日(2019.6.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 2 B 26/12 (2006.01)	C 2 2 B 26/12	4 D 0 2 5
C 2 2 B 3/44 (2006.01)	C 2 2 B 3/44 1 0 1 Z	4 D 0 3 4
C 2 2 B 3/24 (2006.01)	C 2 2 B 3/24	4 D 0 3 8
C 2 2 B 3/42 (2006.01)	C 2 2 B 3/42	4 D 6 2 4
C 2 2 B 3/22 (2006.01)	C 2 2 B 3/22	4 G 0 6 6
審査請求 未請求 請求項の数 16 書面 (全 12 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2017-244467 (P2017-244467)
(22) 出願日 平成29年12月5日 (2017.12.5)

(71) 出願人 300007132
ティーエムシー株式会社
京都府京都市中京区烏丸通四条上ル笋町6
9 1 番地 りそな京都ビル1 0 階
(72) 発明者 加藤 健治
京都府京都市中京区烏丸通四条上ル笋町6
9 1 番地 りそな京都ビル1 0 階 ティー
エムシー株式会社内
F ターム (参考) 4D025 AA10 AB18 BA09 BA10 BA11
BA17 BA22 DA10
4D034 BA01 CA12
4D038 AA01 AA03 AA10 AB58 BB13
BB17

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム含有水溶液からリチウムを回収する方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 含リチウム水溶液中のリチウムについて、リチウム塩や、炭酸リチウムとして、リチウムを効率よく回収する方法の提供。

【解決手段】 本発明は、リチウムを含む水溶液に、1.リン酸又はリン酸塩を添加して該リチウムをリン酸リチウムとして固化する工程、次いで2.固化したリン酸リチウムを分離する工程、次いで3.該固化したリン酸リチウムをリチウムの吸着材を含有する水または水溶液に添加し展開して該リン酸リチウムのリチウム分を吸着材に吸着させる工程、次いで4.該リチウムを吸着した吸着材を分離する工程、更に、5.該吸着材から、吸着されたリチウムを脱着し、リチウムの濃厚水溶液とする工程を含む、リチウム含有水溶液からのリチウム回収方法である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムを含む水溶液に、1.リン酸又はリン酸塩を添加して該リチウムをリン酸リチウムとして固化する工程、次いで2.固化したリン酸リチウムを分離する工程、次いで3.該固化したリン酸リチウムをリチウムの吸着材を含有する水または水溶液に添加し展開して該リン酸リチウムのリチウム分を吸着材に吸着させる工程、次いで、4.該リチウムを吸着した吸着材を分離する工程、更に、5.該吸着材から、吸着されたりチウムを脱着し、リチウムの濃厚水溶液とする工程を含む、リチウム含有水溶液からのリチウム回収方法。

【請求項 2】

リチウムを含む水溶液に、1.リン酸又はリン酸塩を添加して該リチウムをリン酸リチウムとして固化する工程、次いで2.固化したリン酸リチウムを分離する工程、次いで3.該分離したリン酸リチウムを水に展開してスラリーとする工程、4.次いで該スラリー中にリチウム吸着材を加え、リチウムを吸着する工程、更に、5.該リチウムを吸着した吸着材を分離する工程、次いで、6.該リチウムを吸着した吸着材から、吸着されたりチウムを脱着し、リチウムの濃厚水溶液とする工程を含む、リチウム含有水溶液からのリチウム回収方法。

【請求項 3】

前記リン酸塩がリン酸のアルカリ金属塩であることを特徴とする請求項 1 または 2 のいずれかのリチウム回収方法

【請求項 4】

前記固化し沈殿したリン酸リチウムの分離を濾過により行う事を特徴とする請求項 1 又は 2 のいずれかのリチウム回収方法。

【請求項 5】

前記水溶液が酸性度 10 ~ 12 であることを特徴とする請求項 1 または 2 のいずれかの、リチウム回収方法。

【請求項 6】

前記リチウム吸着材が -MnO_2 吸着材であることを特徴とする請求項 1 または 2 のいずれかのリチウム回収方法

【請求項 7】

前記リチウム吸着材が、陽イオン交換樹脂であることを特徴とする請求項 1 または 2 のいずれかのリチウム回収方法。

【請求項 8】

前記陽イオン交換樹脂が、カルボン酸型弱イオン交換樹脂であることを特徴とする請求項 6 のリチウム回収方法。

【請求項 9】

前記陽イオン交換樹脂が、スルホン酸型強イオン交換樹脂であることを特徴とする請求項 6 のリチウム回収方法。

【請求項 10】

前記リチウムの脱着を塩酸水溶液中で行う事を特徴とする、請求項 1 又は請求項 2 のいずれかのリチウム回収方法

【請求項 11】

前記リチウム濃厚水溶液が酸との塩水溶液であり、水分の蒸発乾固により固体塩として回収することを特徴とする請求項 1 または 2 のリチウム回収方法

【請求項 12】

前記リチウム濃厚水溶液に炭酸イオンを加えて、リチウムを炭酸リチウムとして回収する事を特徴とする請求項 1 または 2 のリチウム回収方法。

【請求項 13】

前記炭酸イオンの供給を炭酸アルカリ金属塩の添加により行う事を特徴とする、請求項 1 2 のリチウム回収方法。

10

20

30

40

50

【請求項 14】

前記炭酸イオンの供給を前記リチウム濃厚水溶液に、炭酸ナトリウム水溶液を添加することによって行う事の特徴とする請求項 12 または 13 のリチウム回収方法。

【請求項 15】

前記炭酸イオンの供給を前記リチウム濃厚水溶液に、炭酸カルシウムを添加することによって行う事の特徴とする請求項 12 のリチウム回収方法。

【請求項 16】

前記リチウム濃厚水溶液に水酸化カルシウム及び / 又は水酸化バリウムを添加することによって、リチウムを水酸化リチウムとして回収する事の特徴とする請求項 1 または 2 のリチウム回収方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム含有鉱石からの浸出水、リチウムを含有するかん水、海水、地下水、また、リチウムイオン電池をはじめとした、リチウムを含有する製品の廃棄物リサイクルプロセスなどから発生する、リチウム含有水溶液からリチウムを効率よく回収する回収方法に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム金属およびその化合物は、従来から、医薬品、冷媒、潤滑油、アルミニウムをはじめとする合金成分、ガラス・セラミックなどに利用されてきたが、近年特にリチウムイオン電池をはじめとする電池、特に二次電池への需要が急速に増加しており、今後はリチウムの供給が逼迫する可能性が問題となってきた。

20

【0003】

つまり、リチウムの生産は、現在、塩湖かん水（リチウム濃度 0.05 ~ 0.2%）からの蒸発濃縮による生産と、スポジューメン、アンブリゴナイト、ペタライト、レビトライト等のリチウム含有鉱石（リチウム含有量 2 ~ 6%）を原料として硫酸または石灰による浸出による生産の二種に大別されるが、最近の需要の増加に伴い、海水（0.17 ppm）や地熱水中に微量に含まれるリチウムを、酸化マンガンをセラミックなどから合成するリチウムを選択的に吸着する特殊な吸着剤を使用して採取し生産することが試みられている。

30

【0004】

また、使用済み電池を解体・粉碎・選別・焼成工程などを適宜組み合わせるうえで、最終的に酸などで浸出させるなどの方法によるリチウムの回収することも行われはじめており、今後はこのようなリチウムのリサイクルによる生産が増大していくと予想される。

【0005】

これらリチウムの回収プロセスでは、最終的にリチウムを水に浸出した後の含リチウム水溶液に、炭酸ガスもしくはアルカリ金属炭酸塩を添加することで、炭酸リチウムを析出させる。例えば塩化リチウム水溶液に炭酸ナトリウムを加え、炭酸リチウムとして析出させて、塩化ナトリウム水溶液と分離する等で、炭酸リチウムとしてリチウムを回収する。あるいは、アルカリ土類金属水酸化物を添加することによって、水酸化リチウム水溶液として回収する方法が行われている。例えば硫酸リチウム水溶液に水酸化カルシウムを加え、水酸化リチウム水溶液とし、同時に生成する硫酸カルシウムの沈殿を分離することによって、水酸化リチウムを分離回収している。

40

【0006】

この際の炭酸リチウムまたは水酸化リチウムの生成には、いずれもリチウム化合物がわずかながら溶解度を持つために、含リチウム水溶液中のリチウム濃度が高いほど反応効率が高くなり回収率が向上して、経済的に有利となるため、リチウム浸出後の含リチウム水溶液をいかに濃縮していくかが大きな課題である。

【0007】

50

特許文献1は、リチウムイオン廃電池からのリチウムの回収方法として、酸で溶解した後、リチウム以外の金属成分を分離回収した後に、リチウムの溶媒抽出/逆抽出を繰り返してリチウムを回収するプロセスが示されているが、操作自身が非常に複雑であり、またリチウムのためだけに溶媒抽出/逆抽出を繰り返し、またその間にpHのコントロールなど非常に複雑な工程を行っている。当然その間に必要以上に濃度が下がってしまう、また不純物を巻き込むなどが考えられ、操作が複雑で、しかも収率の大きな低下が懸念される。

【0008】

特許文献2は、希薄リチウム液からリチウム吸着材でリチウムを吸着し、更に脱着した後に、電気透析を繰り返してリチウムを濃縮回収する事が示されているが、操作が極めて煩雑であり、コスト的にも非常に高価になるとことが懸念される。

10

【0009】

特許文献3では、リチウムを選択的に吸着可能なマンガン酸化物を合成し、低濃度のリチウム含有水溶液からのリチウム回収を実現している。吸着はアルカリ性で行う必要があるが、多くの不純物陽イオンはアルカリ性では水酸化物として沈殿するために、不純物含有液からの濃縮/分離が出来ないという問題があり、応用範囲が非常に限られるという問題がある。

【0010】

一方、特許文献4では、含リチウム水溶液にリン酸化合物を添加し、リン酸リチウムの沈殿を生成せしめ、これを固液分離回収することで、リチウムの濃縮を純粋な化学的方法で行っている。ただ、固形分として回収したリン酸リチウムは、再び、酸性溶液中で金属化合物と混合して、溶液中にリチウムを浸出させる必要があり、その方法が示されているが、操作が煩雑となる問題がある。また、この浸出工程で、再び他の金属イオンと混合することになるので、高純度品が得られにくくなる可能性がある。

20

【0011】

特許文献5には、難溶性のリン酸リチウム化合物を作り、それを他の金属イオンを加えることでリン酸を再溶解し、さらに炭酸リチウムとして沈殿させている。他の金属イオンが常に介在することから、操作は非常に煩雑である。また、リチウムの純度を保持するには通常の方法では不十分になると言う問題点を有している。

【0012】

非特許文献1では、含リチウム水溶液へリン酸を加えてリン酸リチウムとして分離した後、更にリン酸を過量に加えて再溶解し、再溶解液を陽イオン交換樹脂と混合して、リチウムを回収する方法が示されている。イオン交換樹脂がカラム内で浮くほどの記述から、強酸性下において、リン酸リチウムを完全に溶解させた状態での操作であり、取り扱いが複雑になるという問題点がある。また使用するイオン交換樹脂も強酸性対応でなくてはならず、溶解条件が煩雑になるという問題点があった。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】特開2007-122885号公報

【特許文献2】特開2004-142986号公報

40

【特許文献3】特開2004-25113号公報

【特許文献4】特開2011-168461号公報

【特許文献5】特表2015-515440号公報

【非特許文献】

【非特許文献1】CREATIVE 10, No 2, 2002

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明は、含リチウム水溶液中のリチウムについて、リン酸またはリン酸塩の添加により生成させた固形リン酸リチウムから、操作が簡便かつ他の金属元素などの残留を最小とす

50

る方法で、リチウム濃厚水溶液を得ることによって、リチウム塩や、炭酸リチウムとして、リチウムを効率よく回収する方法を提供することを課題とした。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明は、第一にリチウムを含む水溶液に、1.リン酸又はリン酸塩を添加して該リチウムをリン酸リチウムとして固化する工程、次いで2.固化したリン酸リチウムを分離する工程、次いで3.該固化したリン酸リチウムをリチウムの吸着材を含有する水または水溶液に添加し展開して該リン酸リチウムのリチウム分を吸着材に吸着させる工程、次いで、4.該リチウムを吸着した吸着材を分離する工程、更に、5.該吸着材から、吸着されたリチウムを脱着し、リチウムの濃硬水溶液とする工程を含む、リチウム含有水溶液からのリチウム回収方法であり、第二にリチウムを含む水溶液に、1.リン酸又はリン酸塩を添加して該リチウムをリン酸リチウムとして固化する工程、次いで2.固化したリン酸リチウムを分離する工程、次いで3.該分離したリン酸リチウムを水に展開してスラリーとする工程、4.次いで該スラリー中にリチウム吸着材を加え、リチウムを吸着する工程、更に、5.該リチウムを吸着した吸着材を分離する工程、次いで6.該リチウムを吸着した吸着材から、吸着されたリチウムを脱着し、リチウムの濃厚水溶液とする工程を含む、リチウム含有水溶液からのリチウム回収方法である。

10

【0016】

以下詳細に説明する。

リチウムはリン酸と結びついてリン酸リチウムとして沈殿する。この原理を応用して本発明では、比較的希薄なリチウム含有水溶液に、リン酸や、リン酸ナトリウムやリン酸カリウムなどの溶液を混合し反応させて、リン酸リチウムとして沈殿させる。このときの条件は特には指定されず、特に混合に当たった濃度や、温度は特定されない。ただリン酸塩水溶液は濃度の高い方が良いことは言うまでも無い。このとき使用するリン酸やリン酸塩は特には指定されないが、その後の分離、高純度化を考慮すると、アルカリ金属リン酸塩が望ましい。つまりリチウム塩以外のアルカリ金属リチウム塩はリン酸塩としても、あるいはその他の塩としても、水溶液中で析出することがないので、リチウムのみをリン酸リチウムの固体として分離する事ができる。

20

【0017】

リン酸やこのようなリン酸塩を加えることでほぼ100%のリチウムイオンがリン酸リチウムとして沈殿する。なお、加えるリン酸やリン酸塩は十分にリチウムが反応するよう、わずかに過剰とすることが望ましい。つまり、過剰量は特には指定しないが、計算値に対して、10~20%過剰であることが望ましい。

30

【0018】

被処理材であるリチウム含有水溶液はpHが10以上のアルカリ性であることが望ましく、もしアルカリではない場合は、予めpH=10程度まで苛性ソーダや苛性カリ水溶液でアルカリ性とすることが望ましい。またその時、中和塩として不純物の沈殿が起こることがあるが、そのような沈殿が生じた場合は、濾過によって取り除いておくことが望ましい。

40

【0019】

次いで、被処理材である、上記の様に、必要に応じてアルカリ中和沈殿によりアルカリ可溶不純物を除いたリチウム含有水溶液に、リン酸、あるいはリン酸塩溶液を混合して反応させる。これによって、不溶性のリン酸リチウムが生成し、沈殿してくるが、その沈殿を含む混合液をさらに攪拌することで十分に反応させることによって、液中にリン酸リチウム固体が成長する。攪拌時間は、特には指定されないが、ピーカレベルでは30分程度保持することが望ましく、工業レベルではその規模に応じて、実験的に決めていくことが望ましい。

【0020】

生成し、成長した沈殿物はリン酸リチウムからなるので、これを濾過、分別する。このときの条件は特には指定されないが、少量の場合は通常の吸引濾過によってもよく、また多量

50

の場合はフィルタープレス型の濾過器を使用してもよい。ここで使用する濾紙または濾布の目開きは生成するリン酸リチウムの粒度によって決めればよいが、一般には200～300メッシュ程度の目開きの小さな濾布を使う事が望ましい。当然のことながら、ここで濾別したリン酸リチウムは水洗しておく。このものを純水中に展開して、スラリーとしてもよいが、そのまま固体で、次のプロセスである、リチウム吸着プロセスに移行することもできる。

【0021】

予めリチウムスラリーを生成させた懸濁液を作成した場合は、該スラリーに固体の吸着材をそのまま添加することができる。これによって、吸着材はリチウムと反応し、リチウム成分は固体の吸着材に吸着されると共に、リン酸成分は液中に溶解してしまう。なお当然のことながら吸着材を予め水に懸濁した吸着材と合わせることも可能であるが、この場合は、液量が必要以上に増加しないように配慮することが必要である。

10

【0022】

上記により得られたリン酸リチウム固体を、吸着材を懸濁した懸濁液に直接投入することも可能であり、この場合は懸濁液中で、リン酸リチウムは溶解しながら、生成するリチウムイオンは吸着材に吸着されていき、スラリーが解消すると共に、リン酸はリン酸液となる。ここでは、スラリー固形物の存在が見えなくなることによって、反応の終点を知ることができる。尚、これは、リン酸リチウム固体を、吸着材を含む水液に加えた場合も、あらかじめリン酸リチウムに水を加えてスラリーにし、それに吸着材を加えた場合でも同様である。

20

【0023】

使用する吸着材については、特には指定されないが、一つは、H型とした陽イオン交換樹脂があり、吸着時にはリチウムをほぼ完全に吸着をする事が可能であり、また酸により容易に脱着できる。陽イオン交換樹脂は、特には指定されないが、特にカルボン酸型弱イオン交換樹脂である事が望ましい。弱イオン交換樹脂は、この後に行われるリチウムイオンの脱離が容易になるという特徴があり、少ない酸でのリチウムの脱離が可能なのでその後の処理が容易になるという特徴を有する。

【0024】

また、H型とした陽イオン交換樹脂としては、入手がしやすく、安定な強酸型陽イオン交換樹脂も好ましく使用できる。この場合はリチウムの吸着が非常に活発であるという特徴を有するが、その代わりに、リチウムの脱着に当たっては強酸性にしなければならず、たとえば脱離後のリチウムは強酸中に存在する事になる。ただ、このような状態であっても、陽イオン交換樹脂を除いた強酸液に炭酸ソーダや炭酸カリウムで直接中和すると、リチウムは炭酸リチウムとして沈殿させることができる。

30

【0025】

強酸型陽イオン交換樹脂を用いた場合に、リチウムの脱着用の酸としては塩酸(HCl)を使用する事が望ましい。つまり、リチウムを、炭酸リチウムとして、分離し取り出す場合に、副生する塩化ナトリウムなどの溶解度が十分に高いために、炭酸リチウムのみを高純度沈殿として取り出すことができる。なおリチウムを酸中に高濃度に保持すること、あるいは高濃度の硫酸リチウムを製品として考えるのであれば、塩酸による脱離ではなく、硫酸での脱離を行える事は言うまでも無い。

40

【0026】

当然のことながら吸着材はイオン交換樹脂である必要はなく、その後の脱離によりリチウムの高濃度液が生成できるものであれば特に指定はされず、たとえばMnO₂などが好ましく使用される。ただ、物質によって、取り扱いが異なり、また通常では取り扱いが複雑になる可能性があるので、特に注意を要する。たとえば上記MnO₂での吸着では脱着を酸で行う場合に、脱着の効率がイオン交換樹脂より10%程度悪くなるという傾向がある。この非効率分の吸着材が不純物として回収したリチウム中に残ることがあるので、用途によっては注意が必要である。

【0027】

50

このようにして吸着材から分離することによって高濃度リチウム水溶液を得ることができる。この高濃度リチウム液に、炭酸イオンを反応させて、炭酸リチウムとして沈殿分離してリチウムを回収することが出来る。この場合の炭酸イオンの供給は、典型的には、炭酸アルカリの添加により、また能率は悪いがCO₂ガスを吹き込んでもよい。さらにはCO₂を空気(酸素)と共に電解で反応させて、炭酸イオン(CO₃⁻)を生成し、それを供給することに

よってより効率的に炭酸塩を得る事ができる。(電気化学反応は $02 + CO2 + H2O + 4e^- \rightarrow CO3^{--} + 2OH^-$ と考えられる。)

【0028】

又吸着材からのリチウムイオンの脱着を硫酸によって行った場合、一部のアルカリ土類金属の硫酸塩はほとんど水に対する溶解度を有しない事を利用して、アルカリ土類金属水酸化物を添加してアルカリ土類金属硫酸塩として沈殿させ、リチウムを高濃度の水酸化リチウム水溶液として得ることもできる。アルカリ土類金属水酸化物としては水酸化カルシウム、水酸化バリウムがよく、アルカリ土類金属水酸化物の添加の終点は、pHを厳密に測定することにより、pH=7となる点を確認することによって得られる。アルカリ土類金属は硫酸塩として沈殿するので濾過によって、高濃度の水酸化リチウムが得られる。

【発明の効果】

【0029】

本発明によれば、廃リチウムイオン電池からのリチウムの抽出などで出てくる、希薄なりチウム水溶液をアルカリ性にし、不純物を取り除いてから、比較的単純な操作で、また化学操作ながら他からの不純物の入る可能性なしに、なおかつ経済的に、高濃度のリチウム溶液、あるいは純炭酸リチウム固体として回収する事ができる様になった。

【0030】

本発明におけるリチウム源として、リチウム含有鉱石、かん水、海水、地下水、リチウムイオン電池等リチウムを含有する製品の廃棄物から、リチウムを水、酸またはアルカリで浸出したリチウム浸出水を用いる。その時のリチウム含有濃度は、300mg/lから128000mg/lがよく、好ましくは1000mg/l以上の濃度が良い。なお、リチウム濃度が300mg/l以下ではリン酸化が不十分となる傾向があるので、好ましくない。ここで、リチウム浸出水のpHが10より大きい場合はそのまま、10以下の場合は、アルカリ水酸化物を加えて、pH10以上、好ましくはpH11から13の間に予め調整する。これは、pHが低い場合、次工程のリン酸化に際してリン酸リチウムの溶解度が大きくなり、固形分として回収できるリチウムが少なくなるためである。また、pHが高すぎると、装置材料への影響が懸念される。これによって、もし不純物があればそれが沈殿するので、その沈殿物を濾過などによって、除去する。

【0031】

このリチウム液に、リン酸を加えて攪拌しながら反応させ、リン酸リチウムとして析出させる。つまり、この条件では、リン酸リチウムは水への溶解度がほとんど無いために、沈殿として析出する。ここで、液のpHが10より低いとリン酸リチウムの溶解度が大きくなり、その分回収効率が低下する可能性があるので必要に応じて、水酸化アルカリ液を加えてpHを10より大きくなるようにしておく。このようにしたリン酸リチウムの析出物を濾過により分離する。

【0032】

なお、加えるリン酸は、リン酸化合物でもよく、たとえばリン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸鉄(III)などが挙げられる。ここで加えるリン酸又はリン酸化合物量は理論量からその20%過剰量の間が望ましく特に10から20%過剰であることが望ましい。それ以上では使用するリン酸量が増加するだけで実質的な効果は無い。また理論量より少なければ、十分にリチウムをとらえられない。リン酸化合物との反応は、40から90、好ましくは50から70の間で行うことが望ましい。リン酸又はリン酸化合物とリチウムとの反応は、温度が高いほど、反応効率は良くなる傾向にあり、60

10

20

30

40

50

以上で理論量に近いリン酸リチウムを得ることができる。

【0033】

このリン酸リチウムからなる分離物をリチウムの吸着材を含有する水中に添加して攪拌し、リン酸リチウムをリチウム吸着材と反応させて、リチウムを固体の吸着材に吸着させ、リン酸を分離溶解してリン酸水溶液とすると共に、固体である、吸着材を濾過分離する。ここで反応の終点は固体成分が吸着材のみとなり、残りが液体となるので容易にわかる。なお、吸着材を含む水の量はリン酸リチウム量が液中に5wt%から50wt%の間、好ましくは10wt%から30wt%存在するようにすることが望ましい。

【0034】

また別の方法として、リン酸リチウム分離物を、純水にあらかじめ懸濁してスラリー状とし、それにリチウムの吸着材を直接加えて反応させ、リチウムを吸着材に吸着させる。これにより、不溶性のリン酸リチウムからリン酸へと変化し、液中に溶解してしまう。リチウムを含む吸着材は濾過によって、分離する。この場合のスラリー作成に当たっても固形分が液中に5wt%から50wt%の間、好ましくは10wt%から30wt%とすることが望ましい。

【0035】

リチウム吸着物質は、例えば、強酸性イオン交換樹脂、弱酸性イオン交換樹脂、キレート樹脂などの有機系吸着剤、酸化マンガン、酸化チタン、酸化アンチモン、酸化ニオブ、酸化ジルコニウム、ヒ酸トリウム、リン酸スズ、水酸化アルミニウム、活性炭、リチウム-ランタン-ジルコネート、スメクタイト、ゼオライト、リン酸ジルコニウムなどの無機系吸着剤などが挙げられる。無機系吸着剤は、粉末のままもしくは、有機または無機バインダーを用いて造粒されたものも使用できる。これらは単体、またはそれぞれ適宜組み合わせた混合物の状態で使用してもよい。このようなリン酸リチウムとリチウム吸着物質を混合すれば、リン酸リチウムがスラリー状となり、それが吸着剤に吸着される。所定の時間攪拌後、ろ過や遠心分離等公知の方法で固液分離を行い、リチウムを吸着した、リチウム吸着物質と、リン酸イオンを含んだ濾液をそれぞれ回収する。

【0036】

このようにして、リチウムをリチウム吸着物質に吸着させた後に、濾過にてリン酸イオンを含む液層とリチウムが吸着された固体に分離される。リン酸液はそのまま、あるいは必要に応じて金属塩として回収して次のリチウム処理に使用する。

【0037】

次いで、リチウムを吸着したリチウム吸着物質から、使用したリチウム吸着物質に応じたリチウム溶離液を用いて吸着したリチウムを回収する。溶離液としては、塩酸、希硫酸、希硝酸などの酸水溶液が使用される。これら酸水溶液中にリチウム吸着物質を分散、攪拌して酸水溶液中にリチウムを脱着するか、またはリチウム吸着物質をカラム等に充填し、このカラムに酸水溶液を通水することで酸水溶液中にリチウムを溶離させてもよい。ただし、リチウム溶離時の液量によって、溶離液のリチウム濃度が決まるので、使用液量は得られるリチウム塩の溶解度に応じて出来るだけ少ない液量に決定する必要がある。

【0038】

一例として、リチウム吸着済みの強酸性陽イオン交換樹脂から、塩酸水溶液によってリチウムを溶離する場合を以上に示す。つまり、市販の強酸性陽イオン交換樹脂(イオン交換容量 2.0 eq/l-R 、見掛け密度 840 g/l-R)にリチウムを吸着させた場合、このイオン交換樹脂 840 g 当たり、吸着するリチウムは、 2 mol となるので、塩酸水溶液によって溶離させた場合、塩化リチウム(式量 42.39)として 84.78 g が溶出液中に存在する。塩化リチウムは 25 において、水 100 ml に 55 g 溶解するので、 154.15 ml の水量があれば、析出することなく塩化リチウム飽和水溶液が得られる。なお、イオン交換樹脂に吸着させるリチウムの量は必ずしも交換容量を満たす必要はなく、交換容量以内であれば任意の量のリチウムを吸着させて良い。また、溶離液の濃度も必ずしも飽和溶液である必要はなく、後工程の炭酸化工程あるいは水酸化物とする工程に差し支えない範囲であれば、任意の濃度に調整してもよい。

10

20

30

40

50

【0039】

ここで得られた溶液は吸着材からの脱着時に使用する酸との塩として得られ、そのままでもよく、あるいは加熱濃縮して塩の固体として、硫酸塩、塩化物、あるいは硝酸塩として得ても良い。

【0040】

また上記の様に炭酸リチウムや、水酸化リチウムとしても良い。つまり、既知の方法で炭酸または金属炭酸塩を加えることで、炭酸リチウムとして析出させ、炭酸塩として固体で分離回収することもできる。たとえば、得られた高濃度リチウム塩溶液に、炭酸カルシウム溶液、または、炭酸ナトリウム水溶液を加えていくと、炭酸リチウムの結晶が析出してくる。また、上記で得た、リチウム塩水溶液にCO₂ガスをバブリングすることによって

10

も過剰のCO₂ガスが必要であるが炭酸リチウムを固体として得ることが出来る。又脱着酸を硫酸として硫酸リチウム水溶液としておき、これにアルカリ土類金属の水酸化物、つまり水酸化カルシウム及び/又は水酸化バリウムで中和する事によって、水酸化リチウム水溶液としてリチウム化合物を得ることができる。

【実施例】

【実施例1】

【0041】

リチウム回収液の模擬液として、試薬の硫酸リチウム一水和物（関東化学株式会社製、鹿一級）90.23gを純水に溶解し、500mlとした。この硫酸リチウム水溶液のリチウム濃度は19574.8ppmであった。このものに、無水リン酸三ナトリウム（キシダ化学株式会社製、試薬1級）41.01gを水に溶解し、500mlとした。このリン酸ナトリウム水溶液の濃度は0.5mol/lであった。これを60 に加熱した上記硫酸リチウム水溶液50mlを撈拌しながら、上記リン酸ナトリウム水溶液96mlをゆっくり添加していった。全量添加後一時間撈拌を続けた後のpHは11.6であった。定量濾紙（東洋濾紙株式会社製、No.5C）にて析出物を濾別し、110 で24時間乾燥し、粒状リン酸リチウム5.62gを得た。

20

【表1】

30

Li液予め60°Cに加熱

No.	1	2	3	4
Li ₂ SO ₄ 液(ml)	50	10	5	3
H ₂ O(ml)	0	90	95	98
初期Li(ppm)	19575	1957	979	489
pH	6.80	6.78	6.47	6.76
0.5mol/l Na ₃ PO ₄ (ml)	96.0	19.2	9.6	4.8
添加後pH	11.60	11.60	11.82	11.70
析出状況	すぐ析出	すぐ析出	1分後白濁	20分後白濁

ろ液(ml)	230	195	205	143
Li(ppm)	265.8	53.8	23.6	205.3
P(ppm)	299.4	87.2	78.0	153.7

40

Li残存率(%)	6.25	5.36	4.94	59.99
P残存率(%)	4.63	5.72	10.76	29.57

【0042】

上記19574.8ppm硫酸リチウム水溶液に、純水を加え、それぞれリチウム濃度が1957.5ppm、978.7ppm、489.4ppmとなるように調節した他はまったく同様の操作でリン酸三ナトリウム水溶液を添加した場合の結果を表1に示す。これによって、リチウム液希薄液とリン酸塩とにより、リン酸リチウムを固体として、析出分

50

離できることがわかった。

このものをリン酸塩として、以下の実施例で高濃度リチウム塩、あるいは炭酸リチウムとしての回収を示す。

【実施例 2】

【0043】

実施例 1 で得られた粒状リン酸リチウム 3.04 g を水 100 ml へ加えて攪拌し、スラリーとした。このスラリーの pH は 12.27 であった。スラリー中にリンは 0.8131 g、リチウムは 0.5466 g 存在する。

次にこのスラリーを攪拌しながら、膨潤状態で約 50 g の粒状の強イオン交換樹脂（オルガノ株式会社製アンバーライト IR120B）を添加した。

約 5 分の攪拌後、スラリー中の固形分は溶解し、無色透明となったところでも過によりイオン交換樹脂を分離回収した。イオン交換樹脂を分離回収した後の濾液は pH 1.62 を示し、液中には、0.7140 g の P と、0.1620 g のリチウムが存在した。一方、回収したイオン交換樹脂は、塩酸水溶液（1:1）に浸漬し、5 分間攪拌した後も過した。ろ液中には 0.0144 g のリンと、0.3228 g のリチウムが存在した。以上の結果より、固形リン酸リチウムスラリーにイオン交換樹脂を添加して攪拌するだけの簡単な操作によって、イオン交換樹脂中に回収率 $100 \times 0.3228 / 0.5466 = 59.1\%$ でリチウムを回収でき、酸による溶出によって含リチウム水溶液を得ることができた。また、液中にはリン酸のみが残留し（リン（P）としての回収率 $100 \times 0.7140 / 0.8131 = 87.8\%$ ）、リン酸水溶液が得られた。

【実施例 3】

【0044】

実施例 1 で得られた粒状リン酸リチウム 3.02 g を水 100 ml へ加えて攪拌し、スラリーとした。このスラリーの pH は 12.27 であった。スラリー中に P は 0.8078 g、Li は 0.5430 g 存在する。次にこのスラリーを攪拌しながら、膨潤状態で約 50 g の粒状イオン交換樹脂（オルガノ株式会社製アンバーライト IR120B）を添加した。スラリーは 5 分でイオン交換樹脂を除いて無色透明溶液となった。その後 12 時間攪拌を行った後、ろ過によりイオン交換樹脂を分離回収した。イオン交換樹脂を分離回収した後のろ液は pH 1.68 を示し、液中には、0.7420 g のリンと、0.0669 g のリチウムが存在した。液中のリン量から、リンとしての回収率は $100 \times 0.7420 / 0.8078 = 91.9\%$ と計算できる。

一方、回収したイオン交換樹脂は、35% 塩酸 15 ml を純水 15 ml と混合した塩酸水溶液に浸漬後、ろ過し、ろ過時の洗液を合わせて 42 ml のろ液を得た。ろ液中にリンは検出されず、0.4617 g のリチウムの存在が見られた。

【0045】

以上の結果より、イオン交換樹脂中に回収率 $100 \times 0.4617 / 0.5430 = 85.0\%$ でリチウムを回収できたことになる。さらに、上記のろ過した塩酸水溶液のうち、リンおよびリチウムの分析に供した液を除いた 28 ml の液に粉末状の炭酸ナトリウム 8.86 g を添加したところ、pH = 11.25 となり、0.24 g の白色析出物を得た。この析出物中のリチウム含有量を調べたところ、18.50% であり、炭酸リチウム中の理論値 18.89% とほぼ一致することから、この析出物は、炭酸リチウムである事がわかった。

【実施例 4】

【0046】

0.3749 g のリチウムを含有するマンガン酸リチウム 10 g を 1 N の塩酸水溶液に一晚浸漬し、 $-MnO_2$ を作成した。塩酸液中に脱離したリチウムは、0.2773 g であった。上記 $-MnO_2$ 含有スラリーに、実施例 1 で得られた粒状リン酸リチウム 0.82 g を添加し、ろ過したところ、濾液中のリチウムは 0.0073 g であった。一方、濾過物を 1 N 塩酸で攪拌後ろ過した濾液中に、リチウムは 0.1081 g 存在した。添加したリン酸リチウム中のリチウムは 0.1474 g と計算できるので、リチウムの回収率

は $100 \times 0.1081 / 0.1474 = 73.3\%$ である事がわかった。

【産業上の利用可能性】

【0047】

今後ますます重要になるリチウムイオン電池などのリチウムの原料を低濃度から高濃度化して回収出来る本技術は、特にEV, PHV等自動車分野で大量に使用され、また大量にスクラップとして出てくる、リチウムイオン二次電池の回収、リサイクル技術であり、また、今後更に貴重になる、リチウム資源の保護回収にかかるものであって、極めて重要であり、また実用化することが必須である。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I			テーマコード(参考)
C 0 2 F 1/58 (2006.01)	C 2 2 B	3/44	1 0 1 A	4 K 0 0 1
C 0 2 F 1/28 (2006.01)	C 0 2 F	1/58	J	
C 0 2 F 1/04 (2006.01)	C 0 2 F	1/28	E	
B 0 1 J 20/06 (2006.01)	C 0 2 F	1/28	A	
B 0 1 J 20/34 (2006.01)	C 0 2 F	1/04	Z	
C 0 2 F 1/42 (2006.01)	B 0 1 J	20/06	A	
	B 0 1 J	20/34	G	
	C 0 2 F	1/42	B	

Fターム(参考) 4D624 AA09 AB15 BA02 BA07 BA13 BA14 BA17 BA18 BB01 BC04
 DA07 DB03 DB07 DB19 DB20
 4G066 AA26B AA34D BA32 BA36 DA07 GA11
 4K001 AA34 BA19 BA22 BA24 CA02 DB22 DB23 DB35 DB36