

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7636635号
(P7636635)

(45)発行日 令和7年2月26日(2025.2.26)

(24)登録日 令和7年2月17日(2025.2.17)

(51)国際特許分類

C 22 B	7/00 (2006.01)	F I	C 22 B	7/00	C
C 22 B	3/26 (2006.01)		C 22 B	3/26	
C 22 B	26/12 (2006.01)		C 22 B	26/12	
C 22 B	47/00 (2006.01)		C 22 B	47/00	
C 22 B	23/00 (2006.01)		C 22 B	23/00	1 0 2

請求項の数 7 (全15頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2024-521372(P2024-521372)
 (86)(22)出願日 令和5年7月14日(2023.7.14)
 (65)公表番号 特表2024-535567(P2024-535567)
 A)
 (43)公表日 令和6年9月30日(2024.9.30)
 (86)国際出願番号 PCT/JP2023/026111
 (87)国際公開番号 WO2024/014541
 (87)国際公開日 令和6年1月18日(2024.1.18)
 審査請求日 令和6年4月9日(2024.4.9)
 (31)優先権主張番号 特願2022-113465(P2022-113465)
 (32)優先日 令和4年7月14日(2022.7.14)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)
 早期審査対象出願

(73)特許権者 324007312
 J X 金属サーキュラーソリューションズ
 株式会社
 東京都港区虎ノ門二丁目10番4号
 (74)代理人 110000523
 アクシス国際弁理士法人
 荒川 淳一
 茨城県日立市白銀町1-1-2 J X 金属
 株式会社技術開発センター内
 横村 弘道
 茨城県日立市白銀町1-1-2 J X 金属
 株式会社技術開発センター内
 上山 恵梨子
 茨城県日立市白銀町1-1-2 J X 金属
 株式会社技術開発センター内
 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 金属回収方法

(57)【特許請求の範囲】**【請求項1】**

リチウムイオン電池廃棄物の電池粉から、金属を回収する方法であり、前記電池粉中の金属を酸で浸出させ、リチウムイオンと、マンガンイオン及び/又はアルミニウムイオンを含む他の金属イオンとを含有する金属含有溶液を得る酸浸出工程と、前記金属含有溶液から前記他の金属イオンを分離させる金属分離工程であって、前記金属含有溶液から溶媒へのマンガンイオン及び/又はアルミニウムイオンの抽出、並びに、前記抽出の後、前記溶媒から逆抽出液へのマンガンイオン及び/又はアルミニウムイオンの逆抽出を含む金属分離工程と、

前記金属分離工程の後、リチウムイオン及びフッ化物イオンを含有する金属含有溶液に対し、バイポーラ膜を用いた電気透析を行い、水酸化リチウム溶液、及び、前記フッ化物イオンを含有する酸性溶液を得る電気透析工程とを含み、

前記電気透析工程で得られる前記酸性溶液を、前記金属分離工程で前記逆抽出液に含ませる、金属回収方法。

【請求項2】

前記金属分離工程で、前記逆抽出の後に得られる逆抽出後液がフッ化物イオンを含有し、前記逆抽出後液に対して排水処理を行う、請求項1に記載の金属回収方法。

【請求項3】

リチウムイオン電池廃棄物の電池粉から、金属を回収する方法であり、

前記電池粉中の金属を酸で浸出させ、リチウムイオンと、マンガンイオン及び／又はアルミニウムイオンを含む他の金属イオンとを含有する金属含有溶液を得る酸浸出工程と、

前記金属含有溶液から前記他の金属イオンを分離させる金属分離工程であって、前記金属含有溶液から溶媒へのマンガンイオン及び／又はアルミニウムイオンの抽出、前記抽出の後、前記溶媒から逆抽出液へのマンガンイオン及び／又はアルミニウムイオンの逆抽出、並びに、逆抽出の後、スカベンジング液により前記溶媒から残留成分を除去するスカベンジングを含む金属分離工程と、

前記金属分離工程の後、リチウムイオン及びフッ化物イオンを含有する金属含有溶液に対し、バイポーラ膜を用いた電気透析を行い、水酸化リチウム溶液、及び、前記フッ化物イオンを含有する酸性溶液を得る電気透析工程と
10
を含み、

前記電気透析工程で得られる前記酸性溶液を、前記金属分離工程で前記スカベンジング液に含ませる、金属回収方法。

【請求項 4】

前記金属分離工程で、前記スカベンジングの後に得られるスカベンジング後液がフッ化物イオン及びカルシウムを含み、フッ化カルシウムを生成させる、請求項 3 に記載の金属回収方法。

【請求項 5】

前記スカベンジング後液を、前記フッ化カルシウムの分離後に、前記酸浸出工程で前記酸として使用する、請求項 4 に記載の金属回収方法。
20

【請求項 6】

前記水酸化リチウム溶液のフッ化物イオン濃度が、前記酸性溶液のフッ化物イオン濃度よりも低い、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の金属回収方法。

【請求項 7】

前記他の金属イオンが、コバルトイオン及び／又はニッケルイオンを含み、

前記金属分離工程で、前記金属含有溶液からコバルトイオン及び／又はニッケルイオンを溶媒抽出により分離させる、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の金属回収方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この明細書は、金属回収方法を開示するものである。
30

【背景技術】

【0002】

近年は、製品寿命もしくは製造不良その他の理由より廃棄されたリチウムイオン電池廃棄物から、そこに含まれるコバルトやニッケル等の有価金属を回収することが、資源の有効活用の観点から広く検討されている。

【0003】

リチウムイオン電池廃棄物から有価金属を回収するプロセスには、たとえば、リチウムイオン電池廃棄物の焙焼その他の所定の乾式処理および、その乾式処理を経た後に得られる電池粉に対する湿式処理が含まれ得る。
40

【0004】

湿式処理では、具体的には、電池粉中のコバルト、ニッケル、マンガン、リチウム、アルミニウム、鉄等の金属を酸で浸出させ、当該金属が溶解した金属含有溶液を得る。次いで、たとえば特許文献 1 に記載されているように、中和や溶媒抽出により、金属含有溶液からアルミニウムイオン、鉄イオン及びマンガンイオン等を順次に又は同時に除去する。その後、金属含有溶液中のコバルトイオンやニッケルイオンを溶媒抽出によって分離する。ニッケルイオンを抽出によって分離させた後は、リチウムイオンが残留した金属含有溶液が得られる。このようにして得られた金属含有溶液に対しては、溶媒抽出を繰り返すこと等によってリチウムイオンを濃縮すること等が行われる。

【先行技術文献】

10

20

30

40

50

【特許文献】**【0005】**

【文献】国際公開第2018/181816号

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

ところで、コバルトイオン及び／又はニッケルイオンその他の金属を溶媒抽出等によって分離した後に得られる上記の金属含有溶液は、リチウムイオンを含むものである。そこから水酸化リチウム溶液を作製することができれば、これをpH調整剤等として有効に利用することができます。

10

【0007】

但し、金属含有溶液には、フッ化物イオン等の不純物が含まれる。そのような金属含有溶液から不純物を分離させて水酸化リチウム溶液を得ることができたとしても、その際に分離させた不純物を含む溶液の処理が必要になる。

【0008】

この明細書では、金属含有溶液から水酸化リチウム溶液を作製するとともに、その際に分離させた不純物を適切に処理することができる金属回収方法を提供する。

【課題を解決するための手段】**【0009】**

この明細書で開示する一の金属回収方法は、リチウムイオン電池廃棄物の電池粉から、金属を回収する方法であり、前記電池粉中の金属を酸で浸出させ、リチウムイオンと、マンガンイオン及び／又はアルミニウムイオンを含む他の金属イオンとを含有する金属含有溶液を得る酸浸出工程と、前記金属含有溶液から前記他の金属イオンを分離させる金属分離工程であって、前記金属含有溶液から溶媒へのマンガンイオン及び／又はアルミニウムイオンの抽出、並びに、前記抽出の後、前記溶媒から逆抽出液へのマンガンイオン及び／又はアルミニウムイオンの逆抽出を含む金属分離工程と、前記金属分離工程の後、リチウムイオン及びフッ化物イオンを含有する金属含有溶液に対し、バイポーラ膜を用いた電気透析を行い、水酸化リチウム溶液、及び、前記フッ化物イオンを含有する酸性溶液を得る電気透析工程とを含み、前記電気透析工程で得られる前記酸性溶液を、前記金属分離工程で前記逆抽出液に含ませるというものである。

20

【0010】

この明細書で開示する他の金属回収方法は、リチウムイオン電池廃棄物の電池粉から、金属を回収する方法であり、前記電池粉中の金属を酸で浸出させ、リチウムイオンと、マンガンイオン及び／又はアルミニウムイオンを含む他の金属イオンとを含有する金属含有溶液を得る酸浸出工程と、前記金属含有溶液から前記他の金属イオンを分離させる金属分離工程であって、前記金属含有溶液から溶媒へのマンガンイオン及び／又はアルミニウムイオンの抽出、前記抽出の後、前記溶媒から逆抽出液へのマンガンイオン及び／又はアルミニウムイオンの逆抽出、並びに、逆抽出の後、スカベンジング液により前記溶媒から残留成分を除去するスカベンジングを含む金属分離工程と、前記金属分離工程の後、リチウムイオン及びフッ化物イオンを含有する金属含有溶液に対し、バイポーラ膜を用いた電気透析を行い、水酸化リチウム溶液、及び、前記フッ化物イオンを含有する酸性溶液を得る電気透析工程とを含み、前記電気透析工程で得られる前記酸性溶液を、前記金属分離工程で前記スカベンジング液に含ませるというものである。

30

【発明の効果】**【0011】**

上述した金属回収方法によれば、金属含有溶液から水酸化リチウム溶液を作製するとともに、その際に分離させた不純物を適切に処理することができる。

40

【図面の簡単な説明】**【0012】**

【図1】一の実施形態の不純物除去方法を含む金属回収方法の一例を示すフロー図である。

50

【図2】リチウムイオン電池廃棄物から電池粉を得る前処理工程の一例を示すフロー図である。

【図3】一の実施形態の不純物除去方法に含まれる電気透析工程で使用可能なバイポーラ膜電気透析装置の一例を模式的に示す断面図である。

【図4】実施例の電気透析前後の各液の成分を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下に、上述した金属回収方法の実施の形態について詳細に説明する。

金属回収方法の実施形態は、リチウムイオン電池廃棄物の電池粉から、金属を回収する方法であって、電池粉中の金属を酸で浸出させ、リチウムイオンと、マンガンイオン及び／又はアルミニウムイオンを含む他の金属イオンとを含有する金属含有溶液を得る酸浸出工程と、金属含有溶液から他の金属イオンを分離させる金属分離工程であって、金属含有溶液から溶媒へのマンガンイオン及び／又はアルミニウムイオンの抽出、並びに、抽出の後、溶媒から逆抽出液へのマンガンイオン及び／又はアルミニウムイオンの逆抽出を含む金属分離工程と、金属分離工程の後、リチウムイオン及び不純物のフッ化物イオンを含有する金属含有溶液に対し、バイポーラ膜を用いた電気透析を行い、水酸化リチウム溶液、及び、フッ化物イオンを含有する酸性溶液を得る電気透析工程とが含まれる。

10

【0014】

一の実施形態では、電気透析工程で得られる酸性溶液を、金属分離工程で逆抽出液に含ませる。マンガンイオン及び／又はアルミニウムイオンの抽出では、溶媒に比較的多くの金属ないし物質が抽出される傾向があり、その溶媒に対して逆抽出を行って得られる逆抽出後液は、同様に多くのものが含まれることから廃棄することが望ましい。ここでは、その逆抽出に上記の酸性溶液を有効に利用しつつ、酸性溶液に含まれていた不純物のフッ化物イオンを、逆抽出後液に含ませて適切に廃棄処理することができる。

20

【0015】

他の実施形態では、金属分離工程のマンガンイオン及び／又はアルミニウムイオンの抽出及び逆抽出後に、さらにスカベンジング液により溶媒から残留成分を除去するスカベンジングが行われる。そして、電気透析工程で得られる酸性溶液を、金属分離工程でスカベンジング液に含ませる。スカベンジング後のスカベンジング後液には、フッ化物イオンと化合し得るカルシウム等の物質が含まれることがある。それ故に、フッ化物イオンを含有する酸性溶液をスカベンジング液に含ませることで、スカベンジング後液でフッ化物イオンを析出・沈殿させて除去できる。フッ化物イオンが除去されたスカベンジング後液は、酸浸出工程で酸として使用可能である。

30

【0016】

仮に、電気透析工程で得られる酸性溶液をそのまま、酸浸出工程の酸として使用すると酸性溶液中のフッ化物イオンが湿式処理内で蓄積して濃縮され、湿式処理に影響を及ぼすことが懸念される。これに対し、上述した実施形態では、酸性溶液を逆抽出液やスカベンジング液に含ませるので、フッ化物イオンの蓄積及び濃縮が抑えられる。

【0017】

ここで述べる実施形態の金属回収方法では、図1に例示するように、湿式処理として、リチウムイオン電池廃棄物の電池粉を酸で浸出させ、金属含有溶液を得る酸浸出工程と、上記の金属分離工程及び電気透析工程とを行う。電気透析工程で得られる水酸化リチウム溶液は、必要に応じて濃縮した後、金属分離工程でpH調整剤として使用される。図1では、金属分離工程には、中和、マンガンイオン及び／又はアルミニウムイオンの溶媒抽出(Mn等抽出)、コバルトイオンの溶媒抽出、並びに、ニッケルイオンの溶媒抽出が含まれる。但し、金属含有溶液に含まれるリチウムイオン以外の他の金属イオンの種類に応じて、中和及び、複数回の溶媒抽出のうちの少なくとも一つを省略してもよい。

40

【0018】

(リチウムイオン電池廃棄物)

対象とするリチウムイオン電池廃棄物は、携帯電話その他の種々の電子機器等で使用さ

50

れ得るリチウムイオン二次電池で、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。このようなりチウムイオン電池廃棄物から有価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。

【0019】

リチウムイオン電池廃棄物は、その周囲を包み込む外装として、アルミニウムを含む筐体を有する。この筐体としては、たとえば、アルミニウムのみからなるものや、アルミニウム及び鉄、アルミラミネート等を含むものがある。

【0020】

また、リチウムイオン電池廃棄物は、上記の筐体内に、リチウムと、ニッケル、コバルト及びマンガンからなる群から選択される一種類とを含む単独金属酸化物又は、二種以上とを含む複合金属酸化物等からなる正極活物質や、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）を含むことがある。またその他に、リチウムイオン電池廃棄物には、銅、鉄等が含まれる場合がある。

10

【0021】

さらに、リチウムイオン電池廃棄物の筐体内には通常、六フッ化リン酸リチウム等の電解質を有機溶媒に溶解させた電解液が含まれる。有機溶媒としては、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。

【0022】

20

（前処理工程）

リチウムイオン電池廃棄物に対しては、多くの場合、乾式処理の前処理工程を行う。前処理工程には、焙焼、破碎及び篩別のうちの少なくとも一つが含まれることがある。リチウムイオン電池廃棄物は、前処理工程を経ることにより電池粉になる。前処理工程の焙焼、破碎、篩別は、それぞれを必要に応じて行ってもよい他、順不同で行われ得る。図2に示す例では、焙焼、破碎及び篩別をこの順序で行っている。

【0023】

なお、電池粉とは、リチウムイオン電池廃棄物に何らかの処理を施して、正極材成分が分離濃縮された粉を意味する。電池粉は、リチウムイオン電池廃棄物に対し、熱処理を行って又は熱処理を行わずに、破碎及び篩別を行うことにより正極材成分が濃縮された粉状のものとして得られることもある。

30

【0024】

焙焼では、上記のリチウムイオン電池廃棄物を加熱する。焙焼を行うと、たとえば、リチウムイオン電池廃棄物に含まれるリチウム、コバルト等の金属が、溶けやすい形態に変化し得る。焙焼時には、リチウムイオン電池廃棄物を、たとえば450～1000、さらに600～800の温度範囲で0.5時間～4時間にわたって保持する加熱を行うことが好適である。焙焼は、大気雰囲気下又は窒素等の不活性雰囲気下で行うことができる他、大気雰囲気下と不活性雰囲気下の両雰囲気をこの順次で又はこれとは逆の順序で行ってもよい。焙焼炉は、バッチ式でも連続式でもよく、例えば、バッチ式では定置炉、連続式ではロータリーキルン炉等があり、その他の各種の炉を用いることもできる。

【0025】

40

焙焼の際には、電解液が蒸発すること等により、リチウムイオン電池廃棄物から電解液の少なくとも一部が除去される。多くの場合、焙焼時にリチウムイオン電池廃棄物が加熱されると、内部の電解液の成分中の低沸点のものから順次に蒸発する。また、リチウムイオン電池廃棄物がさらに高い温度になったときに、有機バインダー等の樹脂が分解ないし氣化する。このようにして電解液や有機バインダーの一部が除去されても、電解液や有機バインダーに含まれていたフッ素等の所定の成分は残留し、前処理工程後に得られる電池粉に含まれる場合がある。焙焼を行った場合、電解液は除去されて無害化され、また、有機バインダーは分解されて、後述する破碎及び篩別の際にアルミニウム箔と正極活物質との分離が促進される。なお、正極活物質は焙焼により組成が変化するが、ここでは焙焼を経たものであっても正極活物質と呼ぶこととする。

50

【 0 0 2 6 】

焙焼の後は、リチウムイオン電池廃棄物の筐体から正極活物質等を取り出すための破碎を行うことができる。破碎では、リチウムイオン電池廃棄物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。

【 0 0 2 7 】

破碎には、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廃棄物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、ハンマークラッシャ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廃棄物は、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

【 0 0 2 8 】

リチウムイオン電池廃棄物を破碎した後は、適切な目開きの篩を用いて篩分けする篩別を行う。それにより、篩上にはアルミニウムや銅が残り、篩下にはアルミニウムや銅がある程度除去された電池粉を得ることができる。

【 0 0 2 9 】

前処理工程で得られる電池粉は、リチウムを含むものであり、リチウム以外に、コバルト、ニッケル、マンガン、アルミニウム、鉄及び銅からなる群から選択される少なくとも一種類の他の金属を含む。典型的には、電池粉には、リチウムと、ニッケル及びコバルトのうちの少なくとも一方とが含まれる。たとえば、電池粉のリチウム含有量は2質量%～8質量%、コバルト含有量は1質量%～30質量%、ニッケル含有量は1質量%～30質量%、マンガン含有量は1質量%～30質量%、アルミニウム含有量は1質量%～10質量%、鉄含有量は1質量%～5質量%、銅含有量は1質量%～10質量%である。また、電池粉は、フッ素を、0.1質量%～10質量%で含むことがある。

20

【 0 0 3 0 】

電池粉は、そこから実質的にリチウムのみを取り出すため、後述する酸浸出工程の前に水と接触させることができる。それにより、電池粉中のリチウムが水に浸出する。この場合、その水浸出残渣としての電池粉を酸浸出工程に供する。但し、水浸出を行う場合、その設備が必要になるとともに、当該水浸出と酸浸出工程の酸浸出との両方を行うことにより処理時間が増大する他、水によってリチウムを有効に浸出させるための焙焼等の条件を管理することを要する場合がある。またそのように管理しても、水によるリチウムの浸出率をそれほど高めることができないことがある。それ故に、上述したようにして得られた電池粉は、水浸出を行わずに酸浸出工程の酸浸出に供してもよい。水浸出を行わない場合、酸浸出工程以降の湿式処理での液中のリチウムイオン濃度を高く維持しやすくなる。

30

【 0 0 3 1 】**(酸浸出工程)**

酸浸出工程では、上記の電池粉を、硫酸、硝酸又は塩酸その他の無機酸の酸性浸出液に添加すること等により、リチウムイオン電池廃棄物に含まれていたリチウム及び他の金属を酸で浸出させる。

40

【 0 0 3 2 】

酸浸出工程は公知の方法ないし条件で行うことができるが、pHは0.0～2.0とすることが好ましく、酸化還元電位(ORP値、銀／塩化銀電位基準)は0mV以下になることがある。

【 0 0 3 3 】

酸による浸出で溶け残った浸出残渣は、フィルタープレスやシックナー等の公知の装置及び方法による濾過等の固液分離で、金属含有溶液から分離させることができる。電池粉中の銅の多くは、浸出残渣に含ませることができる場合がある。この固液分離は省略可能であり、浸出後に固液分離なしで中和等の金属分離工程を行うこともある。

【 0 0 3 4 】

50

酸浸出工程では、リチウムイオン及び他の金属イオンを含有する金属含有溶液が得られる。他の金属イオンは、コバルトイオン、ニッケルイオン、マンガンイオン、アルミニウムイオン、鉄イオン及び銅イオンからなる群から選択される少なくとも一種である場合があり、典型的には、コバルトイオン及び／又はニッケルイオンが含まれる。金属含有溶液は、さらにフッ化物イオンも含有することがある。

【0035】

酸浸出工程で得られる金属含有溶液は、コバルトイオン濃度が10 g / L ~ 50 g / L、ニッケルイオン濃度が10 g / L ~ 50 g / L、マンガンイオン濃度が0 g / L ~ 50 g / L、アルミニウムイオン濃度が1.0 g / L ~ 20 g / L、鉄イオン濃度が0.1 g / L ~ 5.0 g / L、銅イオン濃度が0.005 g / L ~ 0.2 g / L、フッ化物イオン濃度が0.01 g / L ~ 20 g / Lである場合がある。この金属含有溶液は、次に述べる金属分離工程に供される。

【0036】

(中和)

酸浸出工程で得られる金属含有溶液に、アルミニウムイオン及び／鉄イオンが含まれる場合、金属分離工程では、はじめに、金属含有溶液のpHを上昇させ、中和残渣を分離させて中和後液を得る中和を行うことができる。中和には、脱アルミニウム段階と脱鉄段階が含まれ得る。但し、金属含有溶液にアルミニウムイオン及び／又は鉄イオンが含まれない場合等には、脱アルミニウム段階及び／又は脱鉄段階を省略することもある。

【0037】

脱アルミニウム段階では、金属含有溶液のpHを上昇させることにより、アルミニウムイオンの少なくとも一部を析出させて、固液分離で除去する。このとき、たとえば50 ~ 90 の液温にて、pH調整剤によってpHを4.0 ~ 5.0の範囲内に上昇させると、ニッケルイオン及び／又はコバルトイオンの析出を抑えつつ、アルミニウムイオンを有效地に分離させることができる。

【0038】

脱鉄段階では、酸化剤を添加し、更にpH調整剤を添加してpHを上昇させる。それにより鉄イオンが2価から3価へ酸化され、酸化物又は水酸化鉄(Fe(OH)₃)等の固体となって析出し、これを固液分離で除去することができる。酸化時のORP値は、好ましくは300mV ~ 900mVとする。酸化剤は、鉄を酸化できるものであれば特に限定されないが、二酸化マンガン、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ン含有浸出残渣とすることが好ましい。正極活物質を酸で浸出して得られるマンガン含有浸出残渣には、二酸化マンガンが含まれ得る。酸化剤として上記の正極活物質等を用いる場合、液中に溶解しているマンガンが二酸化マンガンとなる析出反応が生じるので、析出したマンガンを鉄とともに除去することができる。

【0039】

上述した脱アルミニウム段階や脱鉄段階等の中和で使用するpH調整剤としては、たとえば水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア等があるが、後述の電気透析工程で得られる水酸化リチウム溶液を用いることが好ましい。この場合、湿式処理内でリチウムイオンが循環する。

【0040】

(マンガン等抽出)

金属含有溶液は、必要に応じて上記の中和を経た後、溶媒抽出により、マンガンイオンを抽出して除去することができる。ここでは、金属含有溶液にアルミニウムイオンが含まれている場合、マンガンイオンのみならずアルミニウムイオンも抽出されて除去される。

【0041】

マンガンイオンの抽出には、リン酸エステル系抽出剤を含有する抽出剤を使用することが好ましい。リン酸エステル系抽出剤の具体例としては、ジ-2-エチルヘキシリリン酸(略称:D2EHPA又は商品名:DP-8R)が挙げられる。

【0042】

10

20

30

40

50

また、抽出剤は、リン酸エステル系抽出剤に加えて、オキシム系抽出剤を混合させたものであってもよい。この場合、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：LIX 84）、5-デシルサリシルアルドオキシム（商品名：LIX 860）、LIX 84とLIX 860の混合物（商品名：LIX 984）、5-ノニルサリチルアルドキシム（商品名：ACORGAM 5640）等がある。

【0043】

抽出剤は、芳香族系、パラフィン系、ナフテン系等の炭化水素系有機溶剤を用いて、濃度が10体積%～30体積%となるように希釈し、これを溶媒とする場合がある。

【0044】

抽出時には、平衡pHを、好ましくは2.3～3.5、より好ましくは2.5～3.0とする。このときに使用するpH調整剤には、後述する電気透析工程で得られる水酸化リチウム水溶液を用いることが好ましい。

【0045】

抽出に際しては、各抽出に供する水相と溶媒との流れの向きが逆向きの向流式の多段抽出で抽出を行うことが望ましい。このようにすることで、コバルトイオン、ニッケルイオン、リチウムイオンが抽出されることを抑制し、マンガンイオンの抽出率を高めることができる。向流式の多段抽出とする場合、たとえば一段階目の抽出時の平衡pHを上述の範囲内の値とし、段階を重ねるごとに抽出時の平衡pHを下げていくことが有効である。

【0046】

マンガンイオン及び/又はアルミニウムイオンを抽出した溶媒に対しては、必要に応じてスクラビングを行った後、逆抽出が行われる。逆抽出に用いる逆抽出液は、硫酸、硝酸又は塩酸等の無機酸が用いられるが、その一部又は全部を、後述の電気透析工程で得られる酸性溶液とすることが好ましい。逆抽出後液には、マンガンイオン等の他、様々な金属ないし物質が混入していることがある。上記の酸性溶液を逆抽出液に含ませることにより、酸性溶液中のフッ化物イオンが逆抽出後液に含まれ、当該フッ化物イオンを、逆抽出後液中の他の金属ないし物質とともに廃棄処理することができる。逆抽出時は、たとえば、pHを0.0～1.0、O/A比を0.5～2.0とする場合がある。この際の酸濃度は10g/L～100g/Lとすることがある。

【0047】

マンガンイオン及び/又はアルミニウムイオンやフッ化物イオンを含有する逆抽出後液に対しては、排水可能な状態にする排水処理を行うことができる。排水処理としては、他の排水と混合させてフッ化物イオン濃度を排水基準値よりも低下させること等が挙げられる。また、消石灰や塩化カルシウムを添加して、フッ化物イオンをフッ化カルシウムとして析出させ、その析出物を除去ないし廃棄してもよい。なお、フッ化物イオン以外のマンガンイオン等については、必要に応じて水酸化物等として析出させるため、逆抽出後液を中和してもよい。

【0048】

逆抽出を経た溶媒は、スカベンジングに供されて再利用できるようにする。スカベンジングでは、スカベンジング液と溶媒をミキサー等で攪拌しながら混合することで行われる。それにより、溶媒からスクラビングや逆抽出で分離されなかった残留成分が除去される。スカベンジング時の酸濃度は300g/L～550g/Lとし、O/Aは0.5～2.0とすることがある。このようにスカベンジング時の酸濃度は、上述した逆抽出時の酸濃度よりも高い場合がある。

【0049】

スカベンジングに用いる硫酸、硝酸又は塩酸等の無機酸のスカベンジング液の一部又は全部は、後述の電気透析工程で得られる酸性溶液とすることが好適である。スカベンジング後液には、溶媒に含まれていたカルシウム等が蓄積していることがあり、酸性溶液に含まれていたフッ化物イオンを、スカベンジング後液中で、このカルシウム等と反応させて除去できる場合があるからである。一例では、カルシウム濃度は、逆抽出液では0.02

10

20

30

40

50

5 g / L であるのに対し、スカベンジング液では 0 . 1 8 6 g / L である場合がある。スカベンジング後液は、その一部を酸浸出工程に用いることがあるが、残部をスカベンジング液としてスカベンジングで繰り返し使用することが多く、それにより、スカベンジング液中にカルシウムが蓄積され得る。スカベンジング後液がフッ化物イオン及びカルシウムを含む場合、それらの反応で、フッ化カルシウム (CaF₂) が生成されると考えられる。フッ化物イオンとカルシウムとの反応で生成された析出物は、バックフィルター又はフィルタ プレス等により除去することができる。

【 0 0 5 0 】

上記のようにしてフッ化物イオンが除去されたスカベンジング後液は、酸浸出工程で酸の少なくとも一部として使用され得る。仮に電気透析工程で得られる酸性溶液を直接に酸浸出に用いると、酸性溶液内のフッ化物イオンが湿式処理の工程中に戻されることになり、酸浸出工程に新たに投入される電池粉に含まれるフッ化物イオンと合わせて、湿式処理の工程中にフッ化物イオンが蓄積する。これに対し、ここでは、酸性溶液をスカベンジング液に含ませ、その後に得られるスカベンジング後液を酸浸出に用いることにより、上述したようにスカベンジング時にフッ化物イオンが除去されるので、湿式処理の工程中のフッ化物イオンの蓄積を抑制することができる。

【 0 0 5 1 】

またここでは、電気透析工程で得られる酸性溶液をスカベンジング液に含ませ、それにより、上述したようにスカベンジング液中のカルシウムが除去される。その結果、マンガン抽出工程でのカルシウムによる配管の詰まりを抑制することができる。この配管の詰まりは、スカベンジング液中のカルシウムが硫酸カルシウムとして析出することによって発生すると考えられる。特にスカベンジング液は硫酸濃度がある程度高いことが多く、硫酸カルシウムの溶解度は硫酸濃度が高いほど低くなることから、硫酸カルシウムが析出しやすくなる。

【 0 0 5 2 】

(コバルト抽出及び結晶化)

たとえばマンガニオンを抽出した後、そのマンガン抽出後液（金属含有溶液）から、溶媒抽出によりコバルトイオンを抽出して分離させることができる。

【 0 0 5 3 】

コバルトイオンの抽出には、ホスホン酸エステル系抽出剤を含む溶媒を用いることが好ましい。特に、ニッケルとコバルトの分離効率等の観点から 2 - エチルヘキシリホスホン酸 2 - エチルヘキシリ（商品名：P C - 8 8 A、I o n q u e s t 8 0 1 ）が好適である。抽出剤は濃度が 1 0 体積 % ~ 3 0 体積 % となるように炭化水素系有機溶剤で希釈して、溶媒として使用され得る。

【 0 0 5 4 】

コバルトイオンを抽出する際には、抽出時の平衡 pH を、好ましくは 5 . 0 ~ 6 . 0 、より好ましくは 5 . 0 ~ 5 . 5 とする。pH が 5 . 0 より小さい場合、コバルトイオンが十分に溶媒に抽出できないおそれがある。この際の pH 調整剤としては、後述の電気透析工程で得られる水酸化リチウム水溶液を用いることが好ましい。

【 0 0 5 5 】

コバルトイオンの抽出に際しても、各抽出に供する水相と溶媒との流れの向きが逆向きの向流式の多段抽出で抽出を行うことが望ましい。このようにすることで、ニッケルイオンやリチウムイオンが抽出されることを抑制しつつ、コバルトイオンの抽出率を高めることができる。

【 0 0 5 6 】

上記の抽出時には、溶媒にコバルトイオンのみならず、ニッケルイオンやリチウムイオンも若干抽出されることがある。この場合、必要に応じて、コバルトイオンを抽出した溶媒に対し、スクラビング液を用いて、該溶媒に含まれ得るニッケルイオンやリチウムイオンを除去する一回以上のスクラビングを行ってもよい。スクラビング液は、たとえば、硫酸溶液と/or でき、pH は 3 . 5 ~ 5 . 5 と/or ことができる。スクラビング後液

10

20

30

40

50

にはニッケルイオンやリチウムイオンが含まれ得る。そのため、スクラビング後液の一部または全部をマンガン抽出後液と混合させ、それを抽出前液としてコバルトイオンの抽出を行うことが望ましい。これにより、ニッケルイオンおよびリチウムイオンをロスすることなく、湿式処理内で循環ないし滞留させることができる。ただし、コバルトイオンを抽出した溶媒に、ニッケルイオンやリチウムイオンが含まれない場合には、スクラビング工程は行わなくてもよい。

【0057】

その後、コバルトイオンを抽出した溶媒に対し、逆抽出を行う。逆抽出に用いる逆抽出液は、硫酸、塩酸、硝酸等の無機酸のいずれでもよいが、次に行われる結晶化で硫酸塩を得る場合は硫酸が望ましい。ここでは、できる限り全てのコバルトイオンが溶媒から逆抽出液に移行するようなpHの条件で行う。具体的にはpHは2.0～4.0の範囲とすることが好ましく、2.5～3.5の範囲とすることがより一層好ましい。

10

【0058】

逆抽出後液に対しては、結晶化を行うことができる。ここでは、逆抽出後液を、たとえば40～120に加熱して濃縮する。それにより、コバルトイオンが結晶化し、硫酸コバルト等のコバルト塩が得られる。このようにして得られたコバルト塩は、ニッケル含有量が、好ましくは5質量ppm以下であり、ニッケルが十分に除去されていることから、リチウムイオン二次電池その他の電池の製造の原料として有効に用いることができる。ここで、結晶化後液には結晶化しなかったコバルトイオンおよびリチウムイオンが含まれている場合がある。そこで、結晶化後液は、結晶化前の逆抽出後液に混合させて再度の結晶化に供することや、コバルトイオンを抽出した溶媒に使用するスクラビング液のコバルトイオン濃度の調整に使用すること、マンガン抽出後液に混合させてコバルトイオンの抽出に供することが望ましい。このようにすれば、コバルトイオンおよびリチウムイオンをロスすることなく、湿式処理内で循環ないし滞留させて濃縮することができる。

20

【0059】

(ニッケル抽出及び結晶化)

コバルトイオンを抽出した後のコバルト抽出後液(金属含有溶液)に対しては、溶媒抽出を行い、ニッケルイオンを抽出することができる。

【0060】

ニッケルイオンの抽出では、好ましくはカルボン酸系抽出剤を使用し、コバルト抽出後液からニッケルイオンを分離させる。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、なかでもニッケルイオンの抽出能力の理由によりネオデカン酸が好ましい。抽出剤は、芳香族系、パラフィン系、ナフテン系等の炭化水素系有機溶剤を用いて、濃度が10体積%～30体積%となるように希釈し、これを溶媒とする場合がある。

30

【0061】

抽出時の平衡pHは、好ましくは6.0～8.0、より好ましくは6.8～7.2とする。このときのpHの調整に使用するpH調整剤としては、後述する電気透析工程で得られる水酸化リチウム水溶液を用いることが好適である。ニッケルイオンを抽出する際には、向流式の多段抽出を行うことが望ましい。このようにすることで、リチウムイオンの抽出が抑制され、ニッケルイオンの抽出率を高めることができる。

40

【0062】

ニッケルイオンを抽出した溶媒に対しては、必要に応じて、スクラビング液を用いて、該溶媒に含まれ得るリチウムイオンを除去する一回以上のスクラビングを行ってもよい。スクラビング液は、たとえば、硫酸溶液とことができ、pHは5.0～6.0とすることができる。ここで、スクラビング後液にはリチウムイオンが含まれることがある。そのため、スクラビング後液の一部または全部をコバルト抽出後液と混合させ、それを抽出前液としてニッケルイオンの抽出を行うことが望ましい。これにより、リチウムイオンをロスすることなく、湿式処理内で循環ないし滞留させて濃縮することができる。ただし、ニッケルイオンを抽出した溶媒に、リチウムイオンが含まれない場合には、スクラビング

50

は行わなくてもよい。

【0063】

その後、当該溶媒に対して、硫酸、塩酸もしくは硝酸等の逆抽出液を使用して逆抽出を行う。その後に結晶化を行う場合は、なかでも硫酸が望ましい。 pH は $1.0 \sim 3.0$ の範囲が好ましく、 $1.5 \sim 2.5$ がより好ましい。なお、O/A比と回数については適宜決めることができるが、O/A比は $5 \sim 1$ 、より好ましくは $4 \sim 2$ である。

【0064】

逆抽出により硫酸ニッケル溶液等の逆抽出後液が得られた場合、必要に応じて電解及び溶解を行った後、結晶化として $40 \sim 120$ に加熱し、ニッケルイオンを硫酸ニッケル等のニッケル塩として結晶化させることができる。これによりニッケル塩が得られる。ここで、結晶化後液には結晶化しなかったニッケルイオンおよびリチウムイオンが含まれる場合がある。そこで、結晶化後液は、結晶化前の逆抽出後液に混合させて再度の結晶化に供することや、ニッケルイオンを抽出した溶媒に対するスクラビング液のニッケルイオン濃度の調整に使用すること、コバルト抽出後液に混合させてニッケルイオンの抽出に供することが望ましい。このように工程内で繰り返し使用することで、ニッケルイオンおよびリチウムイオンをロスすることなく、湿式処理内で循環ないし滞留させて濃縮することができる。

10

【0065】

ニッケルイオンが抽出された後のニッケル抽出後液は、主としてリチウムイオンが含まれ、酸浸出工程で酸性浸出液に加えてもよい。それにより、ニッケル抽出後液に含まれるリチウムイオンを、酸浸出からニッケル抽出までの一連の工程内で循環させることができる。好ましくは、そのようにリチウムイオンを循環させたことによって、ニッケル抽出後液のリチウムイオン濃度がある程度高くなった後に、次に述べる電気透析工程を行うことができる。

20

【0066】

(電気透析工程)

上述した金属分離工程で得られるニッケル抽出後液等の金属含有溶液は、リチウムイオン及び不純物以外の金属が十分に分離されたものであり、主としてリチウムイオンが含まれる。金属含有溶液には、不純物として、たとえば電池粉に含まれていた電解液等に由来して、フッ化物イオン(F^-)が含まれる。

30

【0067】

なお、金属含有溶液は、金属分離工程で分離しきれなかったニッケルイオンやマグネシウムイオン等の微量の陽イオンを含むことがある。ニッケルイオンやマグネシウムイオンは、リチウムイオンと同様に陽イオンであり、電気透析時に、リチウムイオンと同様の挙動を示すことからリチウムイオンと分離することが困難である。また、ニッケルイオンやマグネシウムイオンを含む金属含有溶液に対して電気透析を行うと、それにより得られる水酸化リチウム溶液中にニッケルやマグネシウムの水酸化物が発生し、工程トラブルによって電気透析を継続できなくなることも懸念される。このため、そのような場合、次に述べる電気透析に先立って、金属含有溶液からニッケルイオンやマグネシウムイオン等の陽イオンを除去する洗浄を行うことが望ましい。この洗浄には、たとえばイオン交換樹脂ないしキレート樹脂を使用することができる。

40

【0068】

電気透析工程前の金属含有溶液は、たとえば、リチウムイオン濃度が $1.0 \text{ g/L} \sim 3.0 \text{ g/L}$ 、フッ化物イオン濃度が $0.01 \text{ g/L} \sim 5.0 \text{ g/L}$ である場合がある。

【0069】

上記の金属含有溶液から水酸化リチウム溶液を得るに当り、炭酸化及び化成法等を適用すると、不純物が除去されずに水酸化リチウム溶液に残留し得る。不純物を多く含む水酸化リチウム溶液を、 pH 調整剤として金属分離工程で使用することは、リチウムイオンのみならず不純物も、湿式処理内で循環ないし蓄積することから望ましくない。

【0070】

50

そこで、この実施形態では、金属含有溶液に対して電気透析工程を行い、当該金属含有溶液から水酸化リチウム溶液及び酸性溶液を得る。これにより、不純物の多くが酸性溶液に含まれることから、不純物が十分に除去された水酸化リチウム溶液を得ることができる。

【0071】

電気透析工程は、たとえば市販されているバイポーラ膜電気透析装置を用いて行うことが可能である。一例として、図3に示すバイポーラ膜電気透析装置1(以下、単に「電気透析装置1」ともいう。)は、セル内に、陽極2及び陰極3と、それらの陽極2及び3の相互間に、陽極2側から陰極3側に向けて順次に配置されたバイポーラ膜4、陰イオン交換膜5、陽イオン交換膜6及びバイポーラ膜7とを有するものである。それにより、セル内は、陰イオン交換膜5と陽イオン交換膜6との間の脱塩室R1、バイポーラ膜4と陰イオン交換膜5との間の酸室R2及び、陽イオン交換膜6とバイポーラ膜7との間のアルカリ室R3に区画されている。バイポーラ膜4及び7はそれぞれ、陽イオン交換層と陰イオン交換層とを重ね合わせて構成されている。

【0072】

図示の電気透析装置1で電気透析を行うには、脱塩室R1に金属含有溶液を入れるとともに、酸室R2及びアルカリ室R3のそれぞれに純水を入れて、陽極2と陰極3との間に所定の電圧を印加する。そうすると、脱塩室R1の金属含有溶液中のリチウムイオン(Li^+)が陽イオン交換膜6を通過して、アルカリ室R3に移動する。アルカリ室R3では、バイポーラ膜7で水(H_2O)が分解されて、水酸化物イオン(OH^-)が存在するので、水酸化リチウム溶液が得られる。

【0073】

一方、脱塩室R1の金属含有溶液中の無機酸の陰イオンは、陰イオン交換膜5を通過して、酸室R2に移動する。酸室R2では、その陰イオンと、バイポーラ膜4によって水(H_2O)から生じた水素イオン(H^+)により、硫酸溶液等の酸性溶液が生成される。なお、無機酸の陰イオンは、図示の例では硫酸イオン(SO_4^{2-})であるが、酸浸出工程で用いる酸の種類等によっては、硝酸イオン(NO_3^-)又は塩化物イオン(Cl^-)である場合がある。

【0074】

脱塩室R1では、上述したようにして金属含有溶液からリチウム塩が分離され、脱塩後液が残留する。無機酸の陰イオン濃度は、水酸化リチウム溶液よりも酸性溶液のほうが高くなり、また、水酸化リチウム溶液よりも脱塩後液のほうが高くなる傾向がある。

【0075】

この電気透析では、金属含有溶液中の不純物のフッ化物イオンの多くは、陰イオン交換膜5を通って脱塩室R1から酸室R2に移動し、酸性溶液に含まれる。これにより、アルカリ室R3では、フッ化物イオンをほぼ含まない水酸化リチウム溶液が得られる。したがって、水酸化リチウム溶液のフッ化物イオン濃度は、酸性溶液のフッ化物イオン濃度よりも低くなる。

【0076】

上述したような電気透析によって不純物が除去された水酸化リチウム溶液は、金属分離工程でpH調整剤として有効に使用することができる。電気透析の後、必要に応じて、加熱濃縮等によって、水酸化リチウム溶液のリチウムイオン濃度を高めた後、これをpH調整剤として使用してもよい。

【0077】

電気透析で得られる酸性溶液は、フッ化物イオンを含むものである。この酸性溶液はそのまま廃棄することも可能であるが、先述したように、金属分離工程におけるマンガン等抽出の逆抽出液やスカベンジング液に含ませて使用することが好ましい。

【0078】

(晶析工程)

電気透析工程で得られる水酸化リチウム溶液は、その一部を晶析工程に供することができる。たとえば、上述したように水酸化リチウム溶液をpH調整剤として湿式処理に戻す

10

20

30

40

50

と、湿式処理に新たに投入される電池粉中のリチウムにより、液中のリチウマイオン濃度が次第に上昇することがある。そのリチウマイオン濃度に応じて、晶析工程を行い、水酸化リチウムを回収してもよい。

【0079】

晶析工程では、水酸化リチウムを析出させるため、加熱濃縮又は減圧蒸留等の晶析操作を行うことができる。加熱濃縮の場合、晶析時の温度は高いほど処理が速く進むので好ましい。ただし、晶析後、晶析物の乾燥時の温度は、結晶水が脱離しない60℃未満の温度とすることが好ましい。結晶水が脱離した無水の水酸化リチウムは、潮解性を有することから取り扱いが困難となるためである。

【0080】

なおその後、上記の水酸化リチウムを、必要な物性に調整するため、粉碎処理等を行うことができる。

【実施例】

【0081】

次に、上述した金属回収方法に関する試験を行い、その効果を確認したので以下に説明する。但し、この説明は単なる例示を目的としたものであり、これに限定されることを意図するものではない。

【0082】

電池粉を硫酸で浸出させて得られた金属含有溶液に対し、中和、マンガン抽出、コバルト抽出及びニッケル抽出を行って各金属を分離させた。

【0083】

次いで、当該分離後の金属含有溶液に対し、図3に示すような構造を有するバイポーラ膜電気透析装置（株式会社アストム製）を用いて、電気透析を行った。ここでは、脱塩室、アルカリ室、酸室及び電極室にそれぞれ、図4に示す組成の金属含有溶液、純水、電極液を入れた。電気透析の条件は、32Vの定電圧とした。

【0084】

その結果も図4に示している。なお図4で、電気透析後の脱塩後液、水酸化リチウム溶液、酸性溶液及び電極液における各イオンの分配率を足し合わせても100%にならない理由は、分析値のばらつき（分析の定量下限によって定量できなかった分が含まれていないこと等）によるものと考えられる。

【0085】

図4より、電気透析後に得られる水酸化リチウム溶液中のフッ化物イオン濃度、リン濃度及びケイ素濃度はいずれも十分に低いことがわかる。このことから、電気透析で、不純物のほとんどが除去された水酸化リチウム溶液が得られることがわかる。

【0086】

上記の試験より、金属含有溶液から水酸化リチウム溶液を作製できること、電気透析で得られる酸性溶液に不純物のフッ化物イオンが多く含まれることがわかった。

【符号の説明】

【0087】

1 バイポーラ膜電気透析装置

40

2 陽極

3 陰極

4、7 バイポーラ膜

5 陰イオン交換膜

6 陽イオン交換膜

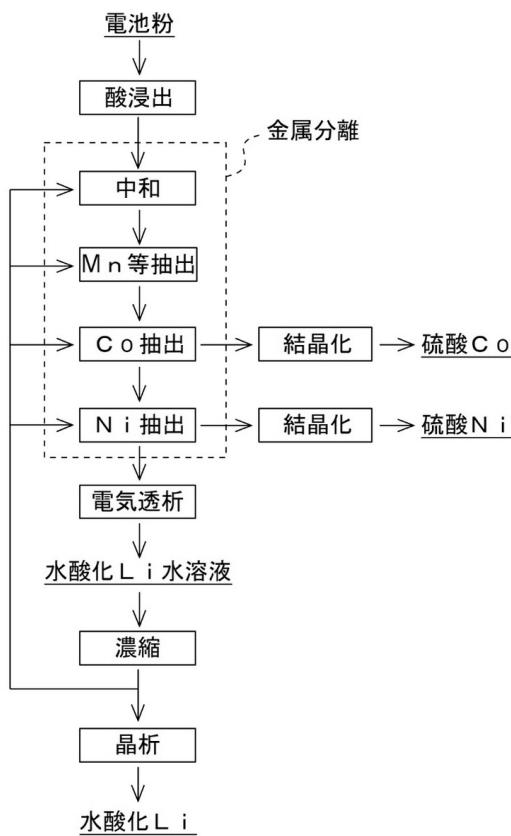
R 1 脱塩室

R 2 酸室

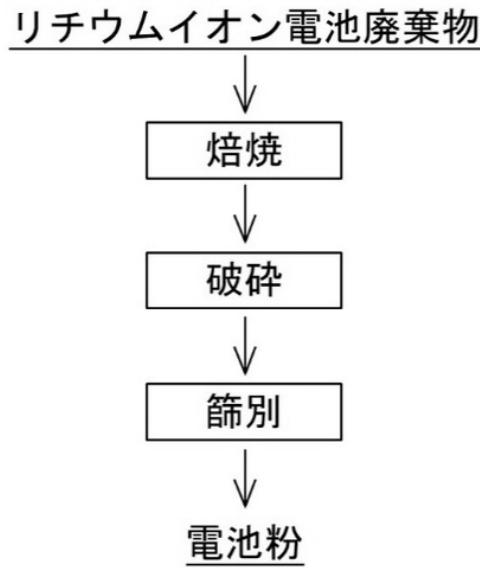
R 3 アルカリ室

【図面】

【図 1】



【図 2】



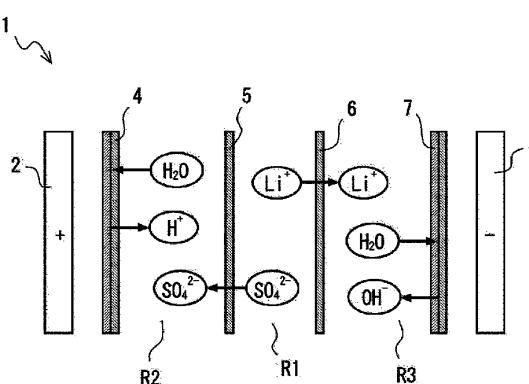
10

20

30

【図 3】

[Fig. 3]



【図 4】

金属含有溶液(脱塩室)				純水(アルカリ室)				純水(酸室)				電極液			
液量	濃度(g/L)	重量(g)	分配率(%)												
900 mL				500 mL				900 mL				500 mL			
Li	17.0	15.3	100	Li	0.00	0.0	-	Li	0.00	0.0	-	Li	3.5	1.8	-
F	0.20	0.2	100	F	0.00	0.0	-	F	0.00	0.0	-	F	0.00	0.0	-
P	0.005	0.0	100	P	0.00	0.0	-	P	0.00	0.0	-	P	0.00	0.0	-
SO ₄ ²⁻	120	108.0	100	SO ₄ ²⁻	0.00	0.0	-	SO ₄ ²⁻	0.00	0.0	-	SO ₄ ²⁻	0.00	0.0	-
Si	0.290	0.0	100	Si	0.00	0.0	-	Si	0.00	0.0	-	Si	0.00	0.0	-

電気透析															
脱塩後液(脱塩室)				水酸化Li溶液(アルカリ室)				酸性溶液(酸室)				電極液			
液量	濃度(g/L)	重量(g)	分配率(%)												
535 mL				800 mL				930 mL				485 mL			
Li	0.13	0.1	0.5	Li	18.8	15.0	98.1	Li	0.21	0.2	1.2	Li	3.26	1.6	-
F	<0.05	0.0	0.0	F	<0.05	0.0	0.0	F	0.12	0.1	62.0	F	<0.05	0.0	0.0
P	0.006	0.0	71.3	P	<0.001	0.0	0.0	P	<0.001	0.0	0.0	P	<0.001	0.0	0.0
SO ₄ ²⁻	15	8.0	7.4	SO ₄ ²⁻	1.2	1.0	0.9	SO ₄ ²⁻	100	93.0	86.1	SO ₄ ²⁻	0.20	0.1	0.1
Si	0.011	0.0	22.5	Si	<0.001	0.0	0.0	Si	0.02	0.0	71.3	Si	0.001	0.0	1.9

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類 F I
C 22B 3/06 (2006.01) C 22B 3/06

審査官 池田 安希子

(56)参考文献 中国特許出願公開第108517409(CN, A)
特開2017-115179(JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C 22B 1/00 - 61/00