

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6599396号  
(P6599396)

(45) 発行日 令和1年10月30日(2019.10.30)

(24) 登録日 令和1年10月11日(2019.10.11)

(51) Int. Cl.	F 1
C 2 2 B 26/12 (2006.01)	C 2 2 B 26/12
C 2 2 B 3/26 (2006.01)	C 2 2 B 3/26
C 2 2 B 23/00 (2006.01)	C 2 2 B 23/00 1 O 2
C 2 2 B 3/44 (2006.01)	C 2 2 B 3/44 1 O 1 A
C 2 2 B 3/32 (2006.01)	C 2 2 B 3/44 1 O 1 Z
請求項の数 12 (全 11 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願2017-68967(P2017-68967)  
 (22) 出願日 平成29年3月30日(2017.3.30)  
 (65) 公開番号 特開2018-168456(P2018-168456A)  
 (43) 公開日 平成30年11月1日(2018.11.1)  
 審査請求日 平成30年9月27日(2018.9.27)

(73) 特許権者 502362758  
 J X 金属株式会社  
 東京都千代田区大手町一丁目1番2号  
 (74) 代理人 110000523  
 アクシス国際特許業務法人  
 (72) 発明者 荒川 淳一  
 福井県敦賀市若泉町1番地 J X 金属敦賀  
 リサイクル株式会社内  
 審査官 祢屋 健太郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム回収方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウムイオン及びナトリウムイオンを含むリチウム含有溶液からナトリウムを分離させ、リチウムを回収する方法であって、

第一抽出過程、第二抽出過程および第三抽出過程を有する少なくとも三段階の抽出過程と、少なくとも三段階の抽出過程を経た溶媒からリチウムイオンを逆抽出するリチウム逆抽出過程とを含む溶媒抽出工程を有し、

前記抽出過程にて、溶媒が、第一抽出過程、第二抽出過程、第三抽出過程の順序で各過程を経るとともに、前記リチウム含有溶液としての溶液が、前記溶媒の順序とは逆の順序で各過程を経るようにし、

第二抽出過程以降の各抽出過程のpHを、その一つ前の抽出過程のpH以下とし、少なくとも三段階の抽出過程における最終段階の抽出過程のpHを3.5~4.5とするリチウム回収方法。

【請求項2】

少なくとも三段階の抽出過程において、第一抽出過程から最終段階の抽出過程のうち当該最終段階の抽出過程を除く抽出過程のそれぞれで、溶液中のリチウムイオン及びナトリウムイオンを溶媒に抽出し、最終段階の抽出過程で、溶液中のリチウムイオンを溶媒に抽出するとともに溶媒中のナトリウムイオンを当該溶液に逆抽出する、請求項1に記載のリチウム回収方法。

【請求項3】

リチウム逆抽出過程でリチウムイオンが逆抽出された後の溶媒を、第一抽出過程の溶媒として用いる請求項 1 又は 2 に記載のリチウム回収方法。

【請求項 4】

少なくとも三段階の抽出過程において、第一抽出過程の pH を 6.0 ~ 6.5 とし、第二抽出過程から最終段階の抽出過程のうち当該最終段階の抽出過程を除く抽出過程の pH を 5.5 ~ 6.0 とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のリチウム回収方法。

【請求項 5】

前記リチウム含有溶液の pH が 2.0 ~ 7.0 である請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のリチウム回収方法。

【請求項 6】

前記リチウム含有溶液中のリチウム濃度に対するナトリウム濃度のモル比が、2 ~ 100 である請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のリチウム回収方法。

【請求項 7】

前記溶媒抽出工程に先立ち、リチウム及びニッケルを含む溶液からニッケルを分離するニッケル分離工程をさらに有し、前記リチウム含有溶液が、ニッケル分離工程で得られる請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のリチウム回収方法。

【請求項 8】

前記ニッケル分離工程で、溶媒抽出によりニッケルを分離させる請求項 7 に記載のリチウム回収方法。

【請求項 9】

前記ニッケル分離工程で、前記溶媒抽出にカルボン酸系抽出剤を用いる請求項 8 に記載のリチウム回収方法。

【請求項 10】

前記リチウム含有溶液がさらにニッケルイオンを含むとともに、リチウム逆抽出過程で得られる逆抽出後液がリチウムイオン及びニッケルイオンを含み、

溶媒抽出工程の後、前記逆抽出後液を中和してニッケルを除去する中和工程と、中和工程の後、中和後液から炭酸化により炭酸リチウムを得る炭酸化工程とをさらに有する請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載のリチウム回収方法。

【請求項 11】

前記リチウム含有溶液が、リチウムイオン電池スクラップを処理して得られる、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載のリチウム回収方法。

【請求項 12】

前記リチウムイオン電池スクラップに対する処理が、リチウムイオン電池スクラップを浸出させる浸出工程、及び、その浸出後液に溶解した金属を溶媒抽出により回収する回収工程を含む請求項 11 に記載のリチウム回収方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、リチウムイオン及びナトリウムイオンを含むリチウム含有溶液からナトリウムを分離させ、リチウムを回収する方法に関するものであり、特に、リチウムイオン電池スクラップからの金属の回収等に際し、高純度のリチウムを得ることのできる技術を提案するものである。

【背景技術】

【0002】

近年は、製品寿命その他の理由で廃棄されるリチウムイオン電池スクラップ等から、そこに含まれるニッケルやコバルト等の有価金属を湿式処理等により回収することが、資源の有効活用の観点から広く検討されている。

【0003】

たとえばリチウムイオン電池スクラップから有価金属を回収するには通常、リチウムイオン電池スクラップを焙焼して有害な電解液を除去し、その後、破砕、篩別を順に行い、

10

20

30

40

50

次いで、篩別の篩下に得られる粉末状の電池粉を浸出液に添加して浸出し、そこに含まれ得るリチウム、ニッケル、コバルト、マンガン、鉄、銅、アルミニウム等を液中に溶解させる。

そしてその後、浸出後液に溶解している各金属元素のうち、鉄、銅及びアルミニウム等を順次に又は同時に除去し、コバルト、マンガン及びニッケル等の有価金属を回収する。具体的には、浸出後液に対し、分離させる金属に応じた複数段階の溶媒抽出もしくは中和等を施し、さらには、各段階で得られたそれぞれの溶液に対して、逆抽出、電解、炭酸化その他の処理を施す。それにより、リチウムイオンを含むリチウム含有溶液が得られる。

【0004】

このようにして得られたリチウム含有溶液に対しては、炭酸塩の添加や炭酸ガスの吹込み等により炭酸化を行うことにより、リチウム含有溶液に含まれるリチウムイオンを炭酸リチウムとして回収することが一般に行われている。

【0005】

この種の技術として、特許文献1には、リチウムイオンを含む水溶液のpHをリチウムイオンの抽出に用いる酸性系溶媒抽出剤に応じてpH4~10の範囲に調整し、該酸性系溶媒抽出剤と接触させてリチウムイオンを抽出した後、その溶媒抽出剤をpH3.0以下の水溶液と接触させてリチウムイオンを逆抽出し、得られたリチウムイオン水溶液を用い上記逆抽出操作を繰り返してリチウムイオンを濃縮し、得られた高濃度リチウムイオン水溶液を50以上を保った状態で水溶性炭酸塩と混合することにより、リチウムイオンを固体の炭酸リチウムとして回収することが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特許第4581553号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

ところで、上述したようなリチウム含有溶液は、たとえばpHの調整を目的として水酸化ナトリウムを添加すること等に起因して、ナトリウムイオンを多く含んでいることがある。

この場合、炭酸化によりリチウム含有溶液から炭酸リチウムを得ると、炭酸リチウムにナトリウムが含まれることになり、それにより、リチウムが高品位で含まれる炭酸リチウムを得るには、炭酸リチウムの精製にかかる負担が大きいという問題があった。また、逆抽出液が硫酸系である場合、硫酸ナトリウムが析出して配管閉塞等の工程トラブルを発生させるおそれもある。

【0008】

この発明は、このような問題に着目してなされたものであり、その目的は、リチウムイオン及びナトリウムイオンを含むリチウム含有溶液から、高純度のリチウムを効率よく回収することのできるリチウム回収方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

発明者は鋭意検討の結果、リチウムイオン及びナトリウムイオンを含むリチウム含有溶液に対して、所定の複数回の溶媒抽出を連続して行い、これらの溶媒抽出で溶媒の流れと溶液の流れを相互に逆向きとすることにより、ナトリウムイオンが有効に分離されることを見出した。

【0010】

この知見の下、この発明のリチウム回収方法は、リチウムイオン及びナトリウムイオンを含むリチウム含有溶液からナトリウムを分離させ、リチウムを回収する方法であって、第一抽出過程、第二抽出過程および第三抽出過程を有する少なくとも三段階の抽出過程と、少なくとも三段階の抽出過程を経た溶媒からリチウムイオンを逆抽出するリチウム逆抽

10

20

30

40

50

出過程とを含む溶媒抽出工程を有し、前記抽出過程にて、溶媒が、第一抽出過程、第二抽出過程、第三抽出過程の順序で各過程を経るとともに、前記リチウム含有溶液としての溶液が、前記溶媒の順序とは逆の順序で各過程を経るようにし、第二抽出過程以降の各抽出過程のpHを、その一つ前の抽出過程のpH以下とし、少なくとも三段階の抽出過程における最終段階の抽出過程のpHを3.5～4.5とするというものである。

【0011】

この発明のリチウム回収方法では、少なくとも三段階の抽出過程において、第一抽出過程から最終段階の抽出過程のうち当該最終段階の抽出過程を除く抽出過程のそれぞれで、溶液中のリチウムイオン及びナトリウムイオンを溶媒に抽出し、最終段階の抽出過程で、溶液中のリチウムイオンを溶媒に抽出するとともに溶媒中のナトリウムイオンを当該溶液に逆抽出することが好ましい。

10

【0012】

なお、この発明のリチウム回収方法では、リチウム逆抽出過程でリチウムイオンが逆抽出された後の溶媒を、第一抽出過程の溶媒として用いることが好適である。

【0013】

そしてまた、この発明のリチウム回収方法では、少なくとも三段階の抽出過程において、第一抽出過程のpHを6.0～6.5とし、第二抽出過程から最終段階の抽出過程のうち当該最終段階の抽出過程を除く抽出過程のpHを5.5～6.0とすることが好ましい。

【0014】

リチウム含有溶液のpHは2.0～7.0とすることができる。

また、リチウム含有溶液中のリチウム濃度に対するナトリウム濃度のモル比は、2～100であることが好適である。

20

【0015】

なお、この発明のリチウム回収方法は、前記溶媒抽出工程に先立ち、リチウム及びニッケルを含む溶液からニッケルを分離するニッケル分離工程をさらに有し、前記リチウム含有溶液が、ニッケル分離工程で得られるものとしてすることができる。

ニッケル分離工程では、溶媒抽出によりニッケルを分離させることができ、この溶媒抽出には、カルボン酸系抽出剤を用いることができる。

【0016】

この発明のリチウム回収方法では、前記リチウム含有溶液がさらにニッケルイオンを含むとともに、リチウム逆抽出過程で得られる逆抽出後液がリチウムイオン及びニッケルイオンを含むことがある。

この場合においては、溶媒抽出工程の後、前記逆抽出後液を中和してニッケルを除去する中和工程と、中和工程の後、中和後液から炭酸化により炭酸リチウムを得る炭酸化工程とをさらに有することが好ましい。

【0017】

なお、この発明のリチウム回収方法では、前記リチウム含有溶液が、リチウムイオン電池スクラップを処理して得られるものであることが好ましい。

具体的には、リチウムイオン電池スクラップに対する処理は、リチウムイオン電池スクラップを浸出させる浸出工程、及び、その浸出後液に溶解した金属を溶媒抽出により回収する回収工程を含むことができる。

30

40

【発明の効果】

【0018】

この発明のリチウム回収方法によれば、抽出過程にて、溶媒が、第一抽出過程、第二抽出過程、第三抽出過程の順序で各過程を経るとともに、前記リチウム含有溶液としての溶液が、前記溶媒の順序とは逆の順序で各過程を経ることにより、抽出過程の後、リチウムイオンは溶媒中に有効に抽出される一方で、ナトリウムイオンは溶媒から効果的に除去される。その結果として、高純度のリチウムを効率よく回収することができる。

【図面の簡単な説明】

50

## 【 0 0 1 9 】

【図 1】この発明の一の実施形態のリチウム回収方法の溶媒抽出工程の詳細を示すフロー図である。

【図 2】図 1 の溶媒抽出工程および、その後の工程を示すフロー図である。

【図 3】リチウムイオン電池スクラップから、図 1 のリチウム回収方法で用いることのできるリチウム含有溶液を得るための工程の一例を示すフロー図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【 0 0 2 0 】

以下に、この発明の実施の形態について詳細に説明する。

この発明の一の実施形態のリチウム回収方法は、リチウムイオン及びナトリウムイオンを含むリチウム含有溶液からナトリウムを分離させ、リチウムを回収する方法であり、図 1 に例示するように、第一抽出過程と、第二抽出過程と、第三抽出過程と、第三抽出過程後の溶媒からリチウムイオンを逆抽出するリチウム逆抽出過程とを含む溶媒抽出工程を有する。ここで、溶媒は、第一抽出過程、第二抽出過程、第三抽出過程、リチウム逆抽出過程の順序で各過程を経るとともに、リチウム含有溶液である溶液は、第三抽出過程、第二抽出過程、第一抽出過程の順序で各過程を経ることとする。

## 【 0 0 2 1 】

(リチウム含有溶液)

ここで対象とするリチウム含有溶液は、少なくともリチウムイオン及びナトリウムイオンを含むものとする。このようなリチウム含有溶液からナトリウムを効果的に除去して、後述する炭酸化工程等で高純度の炭酸リチウムを得るため、当該リチウム含有溶液に対して溶媒抽出工程を行う。

## 【 0 0 2 2 】

リチウム含有溶液中のリチウム濃度は、たとえば  $0.5 \text{ g/L} \sim 10.0 \text{ g/L}$ 、典型的には  $1.0 \text{ g/L} \sim 7.0 \text{ g/L}$  であり、またナトリウム濃度は、たとえば  $1.0 \text{ g/L} \sim 50.0 \text{ g/L}$ 、典型的には  $20.0 \text{ g/L} \sim 40.0 \text{ g/L}$  である。また、リチウム含有溶液中のリチウム濃度に対するナトリウム濃度のモル比 (Na/Li モル比) は、たとえば  $2 \sim 100$  であり、特に  $10$  以上の場合により有効である。この程度でナトリウムイオンを含むリチウム含有溶液に対して、この実施形態を適用することができる。

## 【 0 0 2 3 】

リチウム含有溶液はさらに、たとえば前工程のニッケル分離工程で分離されずにニッケルが残った場合等に、ニッケルが  $10 \text{ mg/L} \sim 500 \text{ mg/L}$ 、典型的には  $20 \text{ mg/L} \sim 100 \text{ mg/L}$  で含まれることがある。このようにニッケルを含むものであっても、後述するように、溶媒抽出工程で得られる逆抽出後液から当該ニッケルを有効に回収することができる。

リチウム含有溶液はさらに、コバルト、アルミニウム、カルシウム等を合計  $1.0 \text{ g/L}$  以下で含むものであってもよい。

## 【 0 0 2 4 】

(溶媒抽出工程)

上記のリチウム含有溶液からナトリウムを分離・除去するため、溶媒抽出工程には、第一抽出過程、第二抽出過程および第三抽出過程を有する抽出過程ならびに、リチウム逆抽出過程が含まれる。ここでは、第一抽出過程、第二抽出過程および第三抽出過程により、リチウム含有溶液に含まれるリチウムイオンは溶媒に抽出されるが、ナトリウムイオンは溶液中に残すことができ、その後、リチウム逆抽出過程で溶媒からリチウムイオンを逆抽出して、リチウムイオンを含みナトリウムイオンが除去された逆抽出後液が得られる。抽出過程を三段階としたこの実施形態では、第三抽出過程が、リチウム逆抽出過程の直前の最終段階の抽出過程に該当する。

## 【 0 0 2 5 】

なお、溶媒抽出工程で用いる溶媒は、たとえば、ホスホン酸エステル系抽出剤 (PC-88A)、リン酸エステル系抽出剤 (D2EHPA) 等とすることができる。これにより、

10

20

30

40

50

ナトリウムを効果的に分離できるという効果がある。

【 0 0 2 6 】

溶媒抽出工程では、図 1 に示すように、第一抽出過程、第二抽出過程および第三抽出過程での溶媒の流れと溶液の流れとを、相互に逆向きとすることが肝要である。より詳細には、第一抽出過程後の溶媒を第二抽出過程の溶媒として用い、第二抽出過程後の溶媒を第三抽出過程の溶媒として用いる。また、リチウム含有溶液はまず第三抽出過程で使用し、そして、第三抽出過程後の溶液を第二抽出過程の溶液として用い、第二抽出過程後の溶液を第一抽出過程の溶液として用いる。

【 0 0 2 7 】

第一抽出過程では、未使用の新しい溶媒もしくは、図示のようにリチウム逆抽出過程でリチウムが逆抽出された後の溶媒と、第三抽出過程及び第二抽出過程を順に経た後の溶液とを用いて溶媒抽出を行う。ここでは、当該溶液中のリチウムイオン及びナトリウムイオンを、溶媒に抽出することを目的とする。

10

【 0 0 2 8 】

第一抽出過程の pH は、6.0 ~ 6.5 とすることが好ましい。このときの pH が高すぎると、ナトリウムの過剰抽出となるおそれがあり、この一方で、pH が低すぎると、リチウムの抽出不足となることが懸念される。それ故に、第一抽出過程の pH は、6.1 ~ 6.3 とすることがより好ましい。

【 0 0 2 9 】

第二抽出過程では、第一抽出過程を経た後の溶媒と、第三抽出過程を経た後の溶液とを用いて溶媒抽出を行う。これにより、当該溶液中のリチウムイオン及びナトリウムイオンが、溶媒に抽出される。

20

第二抽出過程の pH は、第一抽出過程の pH 以下とし、特に 5.5 ~ 6.0 とすることが好ましい。第二抽出過程の pH が高すぎると、ナトリウムの過剰抽出となる可能性があり、また、pH が低すぎると、リチウムの抽出不足となり得るからである。この観点から、第二抽出過程の pH は 5.7 ~ 5.9 とすることがより好ましい。

【 0 0 3 0 】

第三抽出過程では、第一抽出過程および第二抽出過程を順に経た後の溶媒と、溶媒抽出工程で未だ用いられていないリチウム含有溶液とを用いて溶媒抽出を行う。第三抽出工程により、当該溶媒に含まれるナトリウムイオンは溶液中に移行して逆抽出され、また、リチウム含有溶液中のリチウムイオンは溶媒に抽出される。

30

【 0 0 3 1 】

第三抽出過程の pH は、第二抽出過程の pH 以下とすることが好適であり、なかでも 3.5 ~ 4.5 とすることが好ましい。第三抽出過程の pH が高すぎると、ナトリウムの逆抽出不足となることが考えられる。一方、第三抽出過程の pH が低すぎると、リチウムも逆抽出される懸念がある。したがって、第三抽出過程の pH は、4.0 ~ 4.2 とすることがより好ましい。

【 0 0 3 2 】

このように第一抽出過程、第二抽出過程および第三抽出過程を経ることにより、一度抽出したナトリウムを溶媒から取り除くことになるので、第三抽出過程後の溶媒中にリチウムイオンを確実に含ませるとともに、該溶媒からナトリウムイオンを有効に除去することができて、リチウム含有溶液のリチウムイオンとナトリウムイオンとを効果的に分離することができる。

40

【 0 0 3 3 】

上述した各抽出過程は、一般的な手法に基づいて行うことができる。その一例としては、溶液（水相）と溶媒（有機相）を接触させ、典型的にはミキサーにより、これらをたとえば 5 ~ 60 分にわたって 200 ~ 500 rpm の速度で攪拌混合し、イオンを抽出剤と反応させる。抽出時の温度は、常温（15 ~ 25 程度）~ 60 以下とし、抽出速度、分相性、有機溶剤の蒸発の理由により 35 ~ 45 で実施することが好ましい。その後、セトラーにより、混合した有機相と水相を比重差により分離する。O/A 比（水相に対する

50

有機相の体積比)は、抽出したい金属の含有量によるが、ミキサーセトラーでの操作を考慮すると0.1~10とするのが一般的であり、1~5が好ましい。

【0034】

そして、リチウム逆抽出過程では、第三抽出過程を経て得られた溶媒を、硫酸、塩酸等の逆抽出液と混合させ、ミキサー等により、たとえば5~60分にわたって200~500rpmの速度で攪拌することができる。逆抽出液としては硫酸を使用することが好ましい。逆抽出液の酸濃度は、溶媒中のリチウムイオンを効果的に逆抽出するため、0.05~200g/l(pH:-0.6~3.0)に調整することが好ましく、1.5~15g/l(pH:0.5~1.5)に調整することがより好ましい。逆抽出の温度は、常温~60以下とすることができ、逆抽出速度、分相性、有機溶剤の蒸発の理由により35~45で実施することが好ましい。

10

【0035】

リチウム逆抽出過程で得られる逆抽出後液は、リチウムイオンが高い濃度で含まれるが、ナトリウムイオンはほぼ除去されている。逆抽出後液のリチウム濃度は、好ましくは5.0g/L~30.0g/L、より好ましくは10.0g/L~20.0g/Lである。また、逆抽出後液のナトリウム濃度は、好ましくは60.0g/L以下、より好ましくは40.0g/L以下である。それにより、後述の炭酸化工程で高純度の炭酸リチウムを得ることができる。

【0036】

なお、逆抽出後液は、後述するように、そこに含まれるリチウムを回収した後に、リチウム逆抽出過程での逆抽出液として繰り返し利用することができる。

20

【0037】

なお、抽出過程は、上述したように、第一抽出過程、第二抽出過程および第三抽出過程の少なくとも三段階は必要であるも、図示は省略するが、四段階以上とすることもできる。この場合、溶媒は、第一抽出過程から昇順に各過程を経るものとし、一方、溶液は、溶媒がリチウム逆抽出過程の前に最後に経る抽出過程から降順(つまり溶媒の順序とは逆の順序)で各過程を経るものとする。

【0038】

抽出過程が四段階以上である場合、第二抽出過程から最終段階の抽出過程のうち最終段階の抽出過程を除く抽出過程のpHを、5.5~6.0、特に5.7~5.9範囲とすることが好適である。

30

具体的には、たとえば四段階の抽出過程を有する実施形態では、第二抽出過程、第三抽出過程および第四抽出過程のうち、最終段階である第四抽出過程を除いた第二抽出過程および第三抽出過程のpHを、好ましくは5.5~6.0、より好ましくは5.7~5.9とする。また、このような四段階の抽出過程を有する場合、最終段階である第四抽出過程を除いた第一抽出過程~第三抽出過程のそれぞれにて、溶液中のリチウムイオン及びナトリウムイオンを溶媒に抽出し、第四抽出過程で、溶液中のリチウムイオンを溶媒に抽出するとともに溶媒中のナトリウムイオンを当該溶液に逆抽出することが好ましい。

【0039】

(中和工程)

40

リチウム含有溶液にニッケルイオンが含まれていた場合、当該ニッケルイオンは、上記の溶媒抽出工程で、リチウムイオンとともに抽出・逆抽出されるので、逆抽出後液に含まれる。この場合、逆抽出後液からニッケルを分離させるため、中和工程を行うことができる。リチウム含有溶液に含まれるニッケルイオンは溶媒抽出工程でリチウムイオンとともに濃縮されるので、逆抽出後液中のニッケル濃度は、たとえば200mg/L~5000mg/L、典型的には500mg/L~3000mg/Lである。なお、リチウム含有溶液にニッケルイオンが含まれない場合、中和工程は省略することができる。

【0040】

中和工程では、酸性の逆抽出後液にアルカリを添加することにより、逆抽出後液を中和し、ニッケルを固体として回収する。このときのアルカリとしては、水酸化ナトリウム、

50

水酸化カルシウム等を挙げることができる。

【0041】

先述のリチウム逆抽出過程で得られた逆抽出後液のpHは、たとえば0.5～1.5であるところ、中和工程で、逆抽出後液へのアルカリの添加により、pHを10～13とすることが好適である。中和工程での液温は常温とすることができ、アルカリの添加後、所定の速度および時間で攪拌することができる。

これにより、逆抽出後液中のニッケル濃度を、10mg/L以下程度にまで低下させることができる。

【0042】

(炭酸化工程)

上記の中和工程でニッケルを除去して得られた中和後液に対しては、それに含まれるリチウムを回収するため、炭酸化工程を行うことができる。ここでは、中和後液に炭酸塩を添加し、又は炭酸ガスを吹き込むことにより、中和後液中のリチウムイオンを炭酸リチウムとして回収する。

【0043】

炭酸塩の添加ないし炭酸ガスの吹込み後は、たとえば、液温を20～50の範囲内として、必要に応じて攪拌して所定の時間を保持する。

中和後液に添加する炭酸塩としては、炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム等を挙げることができるが、回収率の観点から炭酸ナトリウムが好ましい。炭酸塩の添加量は、たとえばLiモル量の1.0～1.7倍、好ましくは1.2～1.5倍とすることができる。炭酸ガスの添加量は、たとえばLiモル量の1.0～1.7倍、好ましくは1.2～1.5倍とすることができる。

【0044】

炭酸塩を添加する場合、炭酸塩を、水等に溶かさずに固体で中和後液に添加することが好ましい。炭酸塩を溶かして溶液として添加すると、その分液量が増えるので、炭酸リチウムの溶ける量が多くなってリチウムのロスを招くからである。

【0045】

炭酸化の際の中和後液のpHは10～13と比較的高くすることが好適である。pHが低い状態で炭酸塩を添加すると炭酸ガスとして抜けてしまうので、反応効率が低下することが懸念される。先述の中和工程でアルカリを添加することにより、中和後液のpHを上記の範囲程度に調整することができる。

【0046】

このようにして得られた炭酸リチウムは、先述の溶媒抽出工程でナトリウムを除去したことにより、ナトリウムが含まれず純度の高いものとなる。炭酸リチウムのリチウム品位は、好ましくは17%以上、より好ましくは18%以上である。

なお、炭酸リチウムのリチウム品位が所定の値より低い場合、さらに高品位の炭酸リチウムを得るため、炭酸リチウムを精製することができる。この精製は、一般的に知られている手法にて行うことができる。

【0047】

(リチウムイオン電池スクラップの処理)

この発明は、ナトリウムイオンを含むものであれば様々なリチウム含有溶液に対して適用することが可能であるが、たとえば、携帯電話その他の種々の電子機器等で使用されて製品寿命や製造不良等の理由によって廃棄されたリチウムイオン電池スクラップを処理して得られるリチウム含有溶液に対して適用することが好ましい。

【0048】

リチウムイオン電池スクラップの処理の一例としては、リチウムイオン電池スクラップに対して必要に応じて焙焼処理、化学処理を施し、これを破碎するとともに篩別して電池粉とした後、図3に示すように、酸浸出により電池成分が溶解した浸出後液を得る。なおここで、リチウムイオン電池スクラップに含まれ得る銅は溶解させずに、浸出後の固液分離により除去することができる。

10

20

30

40

50

次いで、浸出後液に対して複数段階の溶媒抽出を含む回収工程を行い、鉄、アルミニウム、マンガン、コバルト、ニッケルを順次に分離させることで、リチウム含有溶液を得ることができる。

【0049】

このようにして得られたリチウム含有溶液は、前工程である溶媒抽出によるニッケル分離工程でニッケルが完全に分離されなかった場合にニッケルを含むことがある。

またpHを調整するために水酸化ナトリウムを添加していた場合等は、上記のリチウム含有溶液はナトリウムイオンを含む。

【実施例】

【0050】

10

次に、この発明のリチウム回収方法を試験的に実施し、その効果を確認したので以下に説明する。但し、ここでの説明は単なる例示を目的としたものであり、それに限定されることを意図するものではない。

【0051】

(実施例1)

第一抽出過程～第三抽出過程および、Li逆抽出過程を行い、第一抽出過程のpHを6.0とし、第二抽出過程のpHを5.8とし、第三抽出過程のpHを4.0とした。

抽出前液(リチウム含有溶液)のLi濃度は1.5g/L、Na濃度は45g/Lであり、この抽出前液からLi濃度12.2g/L、Na濃度47.3g/Lの逆抽出後液を作成した。抽出前液のNa/Liモル比は9.09であり、逆抽出後液のNa/Liモル比は1.173となり、Liの濃度に対するNaの濃度の比が0.13程度であり、Naの濃度を十分低下させることができた。

20

【0052】

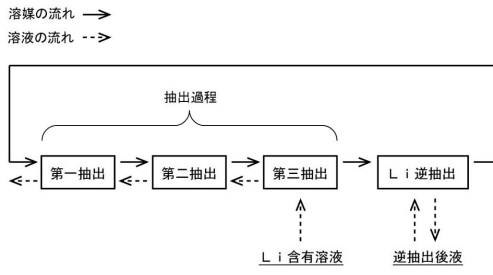
(実施例2)

第一抽出過程～第三抽出過程および、Li逆抽出過程を行い、第一抽出過程のpHを6.0とし、第二抽出過程のpHを5.9とし、第三抽出過程のpHを4.8とした。

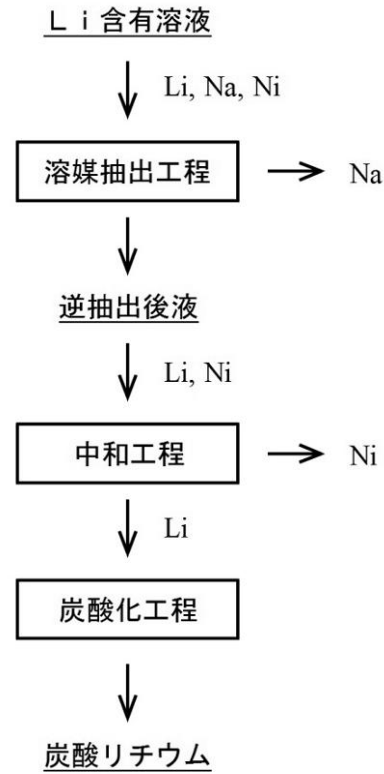
抽出前液(リチウム含有溶液)のLi濃度は1.1g/L、Na濃度は36g/Lであり、この抽出前液からLi濃度8.5g/L、Na濃度46.0g/Lの逆抽出後液を作成した。抽出前液のNa/Liモル比は9.90であり、逆抽出後液のNa/Liモル比は1.62となり、Liの濃度に対するNaの濃度の比が0.16程度であり、実施例1ほどNaの濃度が低下しない結果となった。

30

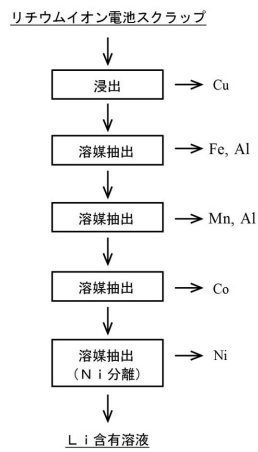
【図1】



【図2】



【図3】



## フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I  
C 2 2 B 7/00 (2006.01) C 2 2 B 3/32  
C 2 2 B 47/00 (2006.01) C 2 2 B 7/00 C  
C 2 2 B 47/00

(56) 参考文献 特開 2 0 0 7 - 1 2 2 8 8 5 ( J P , A )  
特開 2 0 0 9 - 1 9 3 7 7 8 ( J P , A )  
特開 2 0 1 6 - 0 6 0 9 2 6 ( J P , A )  
特開 2 0 1 4 - 1 6 2 9 8 2 ( J P , A )  
特開 2 0 1 1 - 0 1 1 9 6 1 ( J P , A )

(58) 調査した分野(Int.Cl. , DB名)  
C 2 2 B 2 6 / 1 2  
C 2 2 B 3 / 2 6  
C 2 2 B 3 / 4 4  
C 2 2 B 7 / 0 0