

(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
2020年7月2日(02.07.2020)



(10) 国際公開番号
WO 2020/137997 A1

- (51) 国際特許分類:
C22B 23/00 (2006.01) C22B 7/00 (2006.01)
B09B 3/00 (2006.01) H01M 10/54 (2006.01)
C22B 3/26 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/050411
- (22) 国際出願日: 2019年12月23日(23.12.2019)
- (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 2018-246257 2018年12月27日(27.12.2018) JP
- (71) 出願人: J X 金属株式会社 (JX NIPPON MINING & METALS CORPORATION) [JP/JP];

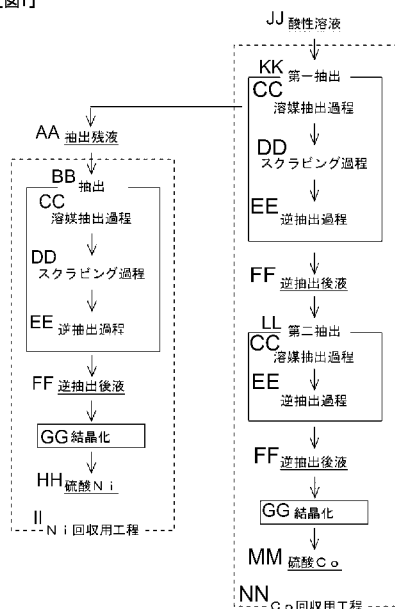
〒1008164 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 Tokyo (JP).

- (72) 発明者: 岡島 伸明 (OKAJIMA, Nobuaki); 〒3170056 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 Ibaraki (JP). 田尻 和徳 (TAJIRI, Kazunori); 〒3170056 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 Ibaraki (JP). 櫻村 弘道 (KASHIMURA, Hiromichi); 〒3170056 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 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: アクシス国際特許業務法人 (AXIS PATENT INTERNATIONAL); 〒1050004 東京

(54) Title: VALUABLE METAL RECOVERY METHOD

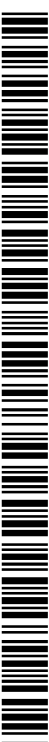
(54) 発明の名称: 有価金属の回収方法

[図1]



- AA Extraction residue
- BB Extraction
- CC Solvent extraction process
- DD Scrubbing process
- EE Reverse extraction process
- FF Post-reverse extraction liquid
- GG Crystallization
- HH Nickel sulfate
- II Nickel recovery step
- JJ Acid solution
- KK First extraction
- LL Second extraction
- MM Cobalt sulfate
- NN Cobalt recovery step

(57) Abstract: Provided is a method for recovering at least cobalt from among the valuable metals cobalt and nickel from an acid solution containing cobalt ions, nickel ions and impurities, obtained by subjecting waste containing positive electrode material of lithium-ion rechargeable batteries to a wet process. The method comprises a first extraction step for recovering Co reverse-extracted when extracting cobalt ions by solvent extraction from the acid solution; and a second extraction step for recovering cobalt, in which cobalt ions are reverse extracted and extracted by solvent extraction from



WO 2020/137997 A1

都港区新橋二丁目6番2号 新橋アイ
マークビル 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, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, 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, 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))

the post-reverse extraction liquid obtained in the first extraction step for cobalt recovery. The first extraction step for recovering Co has a solvent extraction process in which cobalt ions in the acid solution are extracted in a solvent; a scrubbing process in which the solvent used to extract the cobalt ions is scrubbed; and a reverse extraction process in which cobalt ions in the solvent after scrubbing are reverse extracted into solution.

(57) 要約: リチウムイオン二次電池の正極材を含む廃棄物に対して湿式処理を施して得られ、コバルトイオン、ニッケルイオン及び不純物を含有する酸性溶液から、有価金属であるコバルト及びニッケルのうちの少なくともコバルトを回収する方法であって、前記酸性溶液から、溶媒抽出によりコバルトイオンを抽出するとともに逆抽出するCo回収用の第一抽出工程と、Co回収用の第一抽出工程で得られる逆抽出後液から、溶媒抽出によりコバルトイオンを抽出するとともに逆抽出するCo回収用の第二抽出工程とを含み、前記Co回収用の第一抽出工程が、前記酸性溶液中のコバルトイオンを溶媒に抽出する溶媒抽出過程、コバルトイオンを抽出した前記溶媒をスクラビングするスクラビング過程、および、スクラビング後の前記溶媒中のコバルトイオンを溶液に逆抽出する逆抽出過程を有する。

明 細 書

発明の名称：有価金属の回収方法

技術分野

[0001] この明細書は、リチウムイオン二次電池の正極材を含む廃棄物に対して湿式処理を施して得られ、コバルトイオン、ニッケルイオン及び不純物を含有する酸性溶液から、有価金属であるコバルトやニッケルを回収する方法に関するものである。

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の正極材を含む廃棄物から、そこに含まれるコバルトやニッケルの有価金属を湿式処理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二次電池の正極材を含む廃棄物から有価金属を回収するには通常、焙焼その他の所定の工程を経て得られる電池粉等を、酸に添加して浸出し、そこに含まれ得るリチウム、ニッケル、コバルト、マンガ、鉄、銅、アルミニウム等が溶解した酸性溶液とする。

[0004] そしてその後、複数段階の溶媒抽出もしくは中和等により、酸性溶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、ニッケル、コバルト、マンガ及びリチウム等の有価金属を溶媒抽出によって分離と濃縮を行い、各金属が溶解した溶液を得る。ニッケルやコバルトは各溶液から電気分解等によって回収する（たとえば特許文献1～3参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2010-180439号公報

特許文献2：米国特許出願公開第2011/0135547号明細書

特許文献3：特許第5706457号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ところで、上述したような回収プロセスで、リチウムイオン二次電池の正極材を含む廃棄物から、高純度のコバルトやニッケルを、硫酸塩等の所定の無機酸との化合物の状態でも回収することができれば、それらの化合物をリチウムイオン二次電池の製造に用いることができるので、有限である資源を効率的に再利用する循環型社会を目指す上で望ましい。

[0007] ここで、電池粉等を酸で溶解した後に所定の中和ないし溶媒抽出等を施した酸性溶液には、ナトリウム、アルミニウム、マンガン等といったような不純物が含まれることがある。このような不純物は、最終的に得られるコバルトやニッケルの無機酸との化合物の純度を低下させることから、コバルトやニッケルの回収時にできる限り除去することが求められる。

[0008] この明細書は、所定の不純物を有効に除去することができる有価金属の回収方法を提案するものである。

課題を解決するための手段

[0009] この明細書で開示する有価金属の回収方法は、リチウムイオン二次電池の正極材を含む廃棄物に対して湿式処理を施して得られ、コバルトイオン、ニッケルイオン及び不純物を含有する酸性溶液から、有価金属であるコバルト及びニッケルのうちの少なくともコバルトを回収する方法であって、前記酸性溶液から、溶媒抽出によりコバルトイオンを抽出するとともに逆抽出するC○回収用の第一抽出工程と、C○回収用の第一抽出工程で得られる逆抽出後液から、溶媒抽出によりコバルトイオンを抽出するとともに逆抽出するC○回収用の第二抽出工程とを含み、前記C○回収用の第一抽出工程が、前記酸性溶液中のコバルトイオンを溶媒に抽出する溶媒抽出過程、コバルトイオンを抽出した前記溶媒をスクラビングするスクラビング過程、および、スクラビング後の前記溶媒中のコバルトイオンを溶液に逆抽出する逆抽出過程を有するものである。

発明の効果

[0010] 上述した有価金属の回収方法によれば、特に、Co回収用の第一抽出工程が、コバルトイオンを抽出した前記溶媒をスクラビングするスクラビング過程を有することにより、所定の不純物を有効に除去することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]一の実施形態に係る有価金属の回収方法を示すフロー図である。

[図2]図1の酸性溶液を得るための工程の一例を示すフロー図である。

[図3]実施例の方法を示すフロー図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下に、この明細書で開示する実施の形態について詳細に説明する。

一の実施形態に係る有価金属の回収方法は、リチウムイオン二次電池の正極材を含む廃棄物に対して湿式処理を施して得られ、コバルトイオン、ニッケルイオン及び不純物を含有する酸性溶液に対し、図1に例示するような各工程を行い、そこから有価金属であるコバルト及びニッケルのうちの少なくともコバルトを回収するものである。具体的には、この実施形態は、酸性溶液から、溶媒抽出によりコバルトイオンを抽出するとともに逆抽出するCo回収用の第一抽出工程と、Co回収用の第一抽出工程で得られる逆抽出後液から、溶媒抽出によりコバルトイオンを抽出するとともに逆抽出するCo回収用の第二抽出工程とを含むものであり、このうちCo回収用の第一抽出工程が、酸性溶液中のコバルトイオンを溶媒に抽出する溶媒抽出過程、コバルトイオンを抽出した溶媒をスクラビングするスクラビング過程、および、スクラビング後の溶媒中のコバルトイオンを溶液に逆抽出する逆抽出過程を有する。

[0013] <酸性溶液>

酸性溶液を得るには、たとえば図2に示すように、リチウムイオン二次電池の正極材を含む廃棄物を焙焼する焙焼工程の後、必要に応じて篩別工程を行い、その篩下に対して水等を用いてリチウムを溶解させるリチウム溶解工程及び、リチウム溶解工程の残渣を酸で浸出させる酸浸出工程を行うことが

できる。この浸出後液を酸浸出液とすることができる。場合によっては、酸浸出工程の後に、その浸出後液に対し、中和工程のみ、もしくはAl・Mn抽出工程のみ、または、中和工程及びAl・Mn抽出工程の順にそれらの両方を行い、その中和後液又は抽出後液を酸性溶液とすることもできる。以下にそれぞれを詳細に述べる。但し、酸性溶液は、リチウムイオン二次電池の正極材を含む廃棄物に対して何らかの湿式処理を施して得られるものであれば、ここで述べるものに限らない。

[0014] (リチウムイオン二次電池の正極材を含む廃棄物)

対象とするリチウムイオン二次電池の正極材を含む廃棄物（以下、単に「電池廃棄物」ともいう。）は、携帯電話その他の種々の電子機器等で使用さ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正極材を含むものである。このような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。またここでは、有価金属であるコバルト及びニッケルを高純度で回収し、リチウムイオン二次電池の製造に再度使用できるものとするを目的とする。

[0015] ここで、この実施形態では、少なくともコバルト及びニッケルを含む電池廃棄物を対象とする。特に、電池廃棄物は通常、コバルトを30質量%以下、ニッケルを30質量%以下で含むことがある。電池廃棄物は、たとえば、コバルトを0.1質量%～40.0質量%、ニッケルを0.1質量%～15.0質量%で含むことがある。

[0016] リチウムイオン二次電池は、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。また、リチウムイオン二次電池は、上記の筐体内に、リチウム、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の単独金属酸化物又は、二種以上の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、リチウムイオン二次電池には、銅、鉄等が含まれる場合がある。さらに、リチウムイオン二次電池には通常、筐体内に電解液が含まれる。電解液としては、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。

[0017] 電池廃棄物は、筐体に包まれたままの形態であってもよいが、既に破碎、分解もしくは分離等の何らかの処理が施されて粉末状になったものでもよい。このような粉末状の電池廃棄物は黒色を呈することがある。一方、筐体に包まれた形態の電池廃棄物を対象とする場合は、焙焼工程後に、筐体から正極材及び負極材を取り出すための破碎工程を行うことができる。

[0018] (焙焼工程)

焙焼工程では、上記の電池廃棄物を加熱する。この焙焼工程は、たとえば、電池廃棄物に含まれるリチウム、コバルト等の金属を、溶かしやすい形態に変化させること等を目的として行う。

焙焼工程では、電池廃棄物を、たとえば450℃～1000℃、好ましくは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。この焙焼工程は、ロータリーキルン炉その他の各種の炉や、大気雰囲気中で加熱を行う炉等の様々な加熱設備を用いて行うことができる。

[0019] (リチウム溶解工程)

リチウム溶解工程では、焙焼工程を経た電池廃棄物を水と接触させ、それに含まれるリチウムを溶解させる。これにより、電池廃棄物に含まれるリチウムを、回収プロセスの早い段階で分離させることができる。ここで使用する水は、水道水、工業用水、蒸留水、精製水、イオン交換水、純水、超純水等とすることができる。

[0020] (酸浸出工程)

酸浸出工程では、上記のリチウム溶解工程で得られた残渣を、硫酸等の酸に添加して浸出させる。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、酸性溶液のpHは0～2.0とすること、酸性溶液の酸化還元電位

(ORP値、銀／塩化銀電位基準)を0mV以下とすることが好適である。

[0021] (中和工程)

酸浸出工程で得られる浸出後液に対しては、浸出後液に水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア等のアルカリを添加して、pHを上昇させる中和工程を行うことができる。これにより、浸出後液中のアルミニウムを沈殿させて除去することができる。但し、この中和工程は省略することも可能である。

[0022] 中和工程では、pHを4.0～6.0とすること、ORP値 (ORP vs Ag / AgCl) を-500mV～100mVとすること、液温を50℃～90℃とすることが好ましい。

中和工程では通常、共沈によるコバルトやニッケルのロスを抑制するため、浸出後液に含まれるアルミニウムの一部が除去される条件とする。それにより、中和後液には、アルミニウムの残部が溶けた状態で残留することになる。このアルミニウムの残部は、次の抽出工程で除去することができる。中和工程後のアルミニウム濃度は、一般に0.1g/L～1.0g/L、典型的には0.3g/L～0.8g/Lである。

[0023] (Al・Mn抽出工程)

酸浸出工程後、又は中和工程を行った場合は中和工程後、浸出後液又は中和後液からアルミニウムの残部およびマンガンを抽出するAl・Mn抽出工程を行う。そしてここでは、アルミニウムの残部およびマンガンを抽出することによって、それらが除去された抽出残液(水相)を得る。このAl・Mn抽出工程は省略することもできる。但し、この実施形態では、後述するスクラビング過程等でアルミニウムやマンガンを除去することは困難であるから、アルミニウムイオン及び／又はマンガンイオンを比較的多く含む場合は、Al・Mn抽出工程を行ってこれらを十分に取り除いておくことが望ましい。

[0024] Al・Mn抽出工程では、浸出後液又は中和後液に対して、燐酸エステル系抽出剤及びオキシム系抽出剤を含有する混合抽出剤を使用することが好ま

しい。ここで、燐酸エステル系抽出剤としては、たとえばジ-2-エチルヘキシルリン酸（商品名：D2EHPA又はDP8R）等が挙げられる。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：LIX84）、5-ドデシルサリシルアルドオキシム（商品名：LIX860）、LIX84とLIX860の混合物（商品名：LIX984）、5-ノニルサリチルアルドオキシム（商品名：ACORGAM5640）等があり、そのなかでも価格面等から5-ノニルサリチルアルドオキシムが好ましい。

この溶媒抽出では、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。

[0025] 上述した酸浸出工程で得られる浸出後液、中和工程で得られる中和後液、または、Al・Mn抽出工程で得られる抽出残液を、後述するCo回収用工程で対象とする酸性溶液とすることができる。

[0026] このような酸性溶液は、コバルトイオンを、たとえば0g/L~15g/L、典型的には5g/L~10g/Lで含むことがあり、またニッケルイオンを、たとえば0g/L~50g/L、典型的には5g/L~30g/Lで含むことがある。

また、酸性溶液は、不純物として、ナトリウムイオン、アルミニウムイオン、マンガンイオン、リチウムイオンからなる群から選択される少なくとも一種を含むことがある。なかでもナトリウムイオンは、中和工程等といったような様々な工程で混入する可能性のある不純物であり、後述する工程でこれを有効に取り除くことが重要である。ナトリウムイオンを含む場合、ナトリウム濃度は、たとえば0g/L~30g/L、典型的には10g/L~20g/Lである。アルミニウムイオンを含む場合、アルミニウム濃度は、たとえば0.000g/L~0.050g/L、典型的には0.010g/L~0.020g/Lである。マンガンイオンを含む場合、マンガン濃度は、たとえば0.000g/L~0.100g/L、典型的には0.010g/L

L~0.050 g/Lである。アルミニウム及びマンガンは以下の工程で除去できないことが懸念されるので、アルミニウム及びマンガンの合計濃度は、たとえば1 mg/L以下程度に十分に低くしておくことが望ましい。リチウムイオンを含む場合、リチウム濃度は、たとえば0.000 g/L~2 g/L、典型的には0.100 g/L~1.5 g/Lである。その他、酸性溶液は、鉄イオン及び/又は銅イオンを含むことがあるが、鉄濃度は10 mg/L以下、さらに0.005 g/L以下であることが好ましく、銅濃度は10 mg/L以下、さらに0.005 g/L以下であることが好ましい。

[0027] <Co回収用工程>

(第一抽出工程)

上述した酸性溶液から、コバルト及びニッケルのうちのコバルト又は両方を回収するため、第一抽出工程を行う。この第一抽出工程は、溶媒抽出により、酸性溶液中の、主としてコバルトイオンを抽出するとともに逆抽出するものであるので、Co回収用の第一抽出工程ともいう。

[0028] 具体的には、はじめに、好ましくはホスホン酸エステル系抽出剤を使用し、酸性溶液からコバルトイオンを溶媒である抽出剤（有機相）に抽出する溶媒抽出過程を行う。ホスホン酸エステル系抽出剤としては、ニッケルとコバルトの分離効率の観点から2-エチルヘキシルホスホン酸2-エチルヘキシル（商品名：PC-88A、Ionquest 801）が好ましい。抽出時のpHは、好ましくは5.0~6.0、より好ましくは5.2~5.7とする。

[0029] 次いで、コバルトイオンが抽出された溶媒をスクラビングするスクラビング過程を行う。このスクラビング過程は、溶媒中に含まれ得る酸性溶液を洗い流すためのものというよりも、溶媒中にコバルトイオンとともに抽出されることがあるナトリウムイオンを取り除くことを目的とするものである。これは、酸性溶液中にナトリウムイオンが含まれる場合、溶媒抽出後の溶媒のスクラビングにより、そこに抽出されたナトリウムイオンを有効に除去できるとの新たな知見による。

[0030] 溶媒中のナトリウムイオンをより有効に除去するため、スクラビング過程で用いるスクラビング液のpHは4～5とすることが好ましい。スクラビング液のpHが4未満では、溶媒中のコバルトのロスを増加させるおそれがあり、この一方で、当該pHが5を超えると、ナトリウムが十分に除去されないことが懸念される。この観点から、スクラビング液のpHは4.3～4.6とすることがより一層好ましい。スクラビング液は、たとえば硫酸酸性溶液とすることができる。

[0031] スクラビング過程での溶媒のスクラビングの回数及びO/A比については、液組成その他の条件に応じて適宜決定することができるが、スクラビング回数は1回以上、O/A比は0.5～1.5とすることがそれぞれ好ましい。

このようなスクラビング過程を経ることにより、溶媒中のナトリウム濃度を5mg/L以下、好ましくは1mg/L以下にすることができる。

[0032] スクラビングに用いた後のスクラビング液は、コバルトイオンが含まれる場合があるので、コバルトのロスを減らすため、Co回収用の第一抽出工程でコバルトイオンを抽出しようとする酸性溶液に混合することができる。

[0033] その後、スクラビング過程を経たコバルトイオンを含有する抽出剤に対し、逆抽出過程を行う。逆抽出過程に用いられる溶液は、硫酸、塩酸、硝酸等の無機酸のいずれでもよいが、汎用的には硫酸が望ましい。ここでは、できる限り全てのコバルトイオンが有機相から溶液（水相）に抽出されるようなpHの条件で行う。具体的にはpHは2～4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。なお、O/A比と回数については、適宜決めることができる。液温は常温でもよいが、好ましくは0℃～40℃である。

（第二抽出工程）

溶上記のCo回収用の第一抽出工程で得られる逆抽出後液からコバルトイオンを、ニッケルイオンから分離させて選択的に抽出するため、溶媒抽出による第二抽出工程（Co回収用の第二抽出工程）を行う。なお、Co回収用

工程では、ニッケルイオンは不純物として取り扱われ得る。

[0034] なおここでは、コバルトイオンを選択的に抽出するため、ニッケルイオンをマスクングして抽出時に水相に残すマスクング剤を用いることが好ましい。このマスクング剤としては、アンモニアイオンが、コバルトイオンをマスクングしないがニッケルイオンをマスクングすることから特に有効である。またアンモニアイオンは、抽出時のpH調整剤としても機能する。

具体的には、第一抽出工程で得られた逆抽出後液と、この第二抽出工程での抽出剤とを接触させる前もしくは後に、逆抽出後液にアンモニアイオンを添加してpHを調整し、コバルトイオンを抽出することができる。アンモニアイオンは、たとえば、アンモニア水または、塩化アンモニウム (NH_4Cl) 等の形態として添加することができる。アンモニア水を添加する場合、アンモニア水の添加量は、コバルト溶解液に対する体積比で1%~10%とすることが好適である。

[0035] 第一抽出工程で得られた逆抽出後液と接触させる抽出剤は、ホスホン酸 (phosphonic acid) 系抽出剤やリン酸 (phosphoric acid) 系抽出剤とすることも可能であるが、ホスフィン酸 (phosphinic acid) 系抽出剤とすることが好ましく、なかでも、ビス (2, 4, 4-トリメチルペンチル) ホスフィン酸を含むことがより一層好ましい。具体的には、SOLVAY社のALBRITECT TH1 (商品名) または、Cyanex 272 (商品名) とすることが特に好適であるが、これらに限定されるものではない。これにより、たとえば、2-エチルヘキシルホスホン酸2-エチルヘキシル (PC-88A、Ionquest 801) 等の抽出剤に比して、pHの低い側と高い側に十分離れたコバルト及びニッケルの抽出曲線となって、コバルトイオンは抽出するがニッケルイオンは抽出しない範囲が拡大することになる。つまり、コバルトイオンのみの選択的な抽出がさらに容易になる。抽出剤がビス (2, 4, 4-トリメチルペンチル) ホスフィン酸を含む場合、その純度は、たとえば95%以上とすることができる。

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10～30体積%となるように希釈して使用することができる。

[0036] 抽出の手順の一例としては、アンモニア水等を添加しつつ、第一抽出工程で得られた逆抽出後液（水相）と上記の抽出剤（有機相）を接触させ、ミキサーにより、たとえば200～500rpmで5～60分にわたって攪拌混合し、コバルトイオンを抽出剤と反応させる。この際の液温は、15℃～60℃とする。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。

溶媒抽出は繰り返し行ってもよく、たとえば有機相と水相が向流接触するようにした多段方式とすることもできる。O/A比（水相に対する有機相の体積比）は0.1～1.0とすることが一般的である。

[0037] 抽出時の平衡pHは4～7とすることが好ましく、特に5～6とすることがより一層好ましい。これにより、ニッケルイオンを水相に残し、コバルトイオンを有機相に有効に抽出することができる。但し、適切なpH範囲は、コバルト濃度や抽出剤の体積分率、油と水の相比、温度などの組み合わせによって変化するので、上記の範囲外とする場合もあり得る。

[0038] 抽出後は、コバルトイオンを含有する有機相に対して逆抽出を行う。逆抽出は、硫酸もしくは塩酸の酸性水溶液等の逆抽出液を使用して、ミキサー等により、200～500rpmで5～60分にわたって攪拌混合することにより行うことができる。

逆抽出液としては、次工程である硫酸コバルトの結晶化工程を考慮すると、硫酸を使用することが好ましい。逆抽出液の酸濃度はpH：1.0～3.0に調整することが好ましく、pH：1.5～2.5に調整することがより好ましい。

逆抽出は、15℃～60℃以下で実施することができる。

[0039] 逆抽出により、コバルトイオンは有機相から水相側に移動し、コバルトイオンを含む逆抽出後液（水相）を得ることができる。ここでは、先述したよ

うに抽出時に多くのニッケルイオンを水相に残したことから、逆抽出後液にはニッケルイオンがほぼ含まれない。

抽出後液中のコバルト濃度は、たとえば1 g/L~200 g/L、典型的には80 g/L~100 g/Lになる。また抽出後液中のニッケル濃度は、たとえば2 mg/L以下、典型的には1 mg/L以下とすることができる。

[0040] (結晶化工程)

第二抽出工程で得られた逆抽出後液に対しては、そこに含まれるコバルトイオンを結晶化させるCo回収用の結晶化工程を行う。ここでは、逆抽出後液を、たとえば40℃~120℃に加熱して濃縮し、コバルトイオンを硫酸コバルトとして晶析させる。

[0041] なお、第二抽出工程で得られた逆抽出後液は、先述した工程を経たことによりコバルトイオン以外の不純物が十分に除去されている。そのため、この実施形態では、第二抽出工程の後、結晶化工程に先立って、不純物を除去するための洗浄工程を行うことを省略することができる。したがって、この実施形態では、第二抽出工程で得られた逆抽出後液に対し、当該洗浄工程を経ることなく、結晶化工程を行うことができる。

[0042] このようにして製造した硫酸コバルトは、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。

[0043] <Ni回収用工程>

(抽出工程)

Ni回収用の抽出工程では、はじめに溶媒抽出過程として、上述したCo回収用の第一抽出工程で得られる抽出残液に対し、好ましくはカルボン酸系抽出剤を使用し、その抽出残液からニッケルイオンを分離させ、ニッケルイオンを溶媒に抽出する。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。

溶媒抽出過程では、pHを、好ましくは6.0～8.0、より好ましくは6.8～7.2とする。

[0044] 次いで、溶媒中に抽出され得るナトリウムイオンを取り除くことを目的として、ニッケルイオンが抽出された溶媒をスクラビングするスクラビング過程を行う。

[0045] スクラビング過程で用いるスクラビング液のpHは4～5とすることが好ましい。これにより、溶媒中のニッケルイオンをスクラビング液に多く残すことなく、ナトリウムイオンをより有効に除去することができる。スクラビング液のpHが4未満では、溶媒中のニッケルのロス招くおそれがあり、この一方で、当該pHが5を超えると、ナトリウムが十分に除去されないことが懸念される。この観点から、スクラビング液のpHは4.3～4.6とすることがより一層好ましい。スクラビング液は、たとえば硫酸酸性溶液とすることができる。

[0046] スクラビング過程での溶媒のスクラビングの回数及びO/A比については、液組成その他の条件に応じて適宜決定することができるが、スクラビング回数は1回以上、O/A比は0.5～1.5とすることがそれぞれ好ましい。

スクラビング過程により、溶媒中のナトリウム濃度を5mg/L以下、好ましくは1mg/L以下にすることができる。

[0047] スクラビングに用いた後のスクラビング液は、ニッケルイオンが含まれる場合がある。スクラビング後のスクラビング液を、Ni回収用の抽出工程でニッケルイオンの抽出をする前の酸性溶液に混合した場合は、このようなニッケルイオンのロスを減らすことができる。

[0048] スクラビング過程の後には、ニッケルイオンを含有する有機相に対して、硫酸、塩酸もしくは硝酸等の逆抽出液を使用して逆抽出過程を行う。汎用的には、硫酸が望ましい。ここでは、ニッケルイオンが有機相から酸性溶液（水相）に100%抽出されるようなpHの条件で行う。具体的にはpHは1.0～3.0の範囲が好ましく、1.5～2.5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5～1、より好ましくは4～2である。逆抽出回数を増やすことで、目的金属濃度を高め、電解工程に有利な濃度とすることができる。

[0049] (結晶化工程)

Ni回収用の結晶化工程では、上記のNi回収用の抽出工程で得られた逆抽出後液を、たとえば40℃～120℃に加熱して濃縮し、ニッケルイオンを硫酸ニッケルとして晶析させる。

この結晶化工程で得られた硫酸コバルトは、不純物がほぼ含まれておらず、リチウムイオン二次電池の製造の原料として用いることに適している。

実施例

[0050] 次に、上述したような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] 酸性溶液に対し、図3に示す各工程を行い、硫酸コバルト及び硫酸ニッケルを得た。より詳細に述べると、次のとおりである。

[0052] (酸性溶液)

黒色粉末状のリチウムイオン二次電池の正極材を含む廃棄物に対し、先に述べたように、焙焼、リチウム溶解、酸浸出、中和及びAl・Mn抽出の各工程を順次に行って、コバルトイオン及びニッケルイオンを含む酸性溶液(溶液B)を得た。この酸性溶液(溶液B)を得たAl・Mn抽出の前後の液中の各種金属濃度を表1に示す。表1中、溶液Aは、Al・Mn抽出工程を行う前の溶液である。

[0053] [表1]

	Co	Ni	Al	Fe	Cu	Li	Mn	Na
前(溶液A)[mg/L]	15,000	43,000	103	52	<10	1,500	15,000	8,500
後(溶液B)[mg/L]	11,000	35,000	14	<10	<10	1,000	0.28	24,000

[0054] (Co回収用工程)

上記の酸性溶液(溶液B)に対して第一抽出工程を行った。第一抽出工程

の溶媒抽出過程の条件は、2-エチルヘキシルホスホン酸2-エチルヘキシル（商品名：PC-88A）を用い、抽出時のpHは5.5とした。これにより、コバルトイオンを抽出した抽出剤（溶媒a）を得た。抽出残液（溶液C）における各種金属濃度は表2に示すとおりとなった。

[0055] [表2]

	Co	Ni	Al	Fe	Cu	Li	Mn	Na
前(溶液B)[mg/L]	11,000	35,000	14	<10	<10	1,000	0.25	24,000
後(溶液C)[mg/L]	0.01	30,000	<1	<1	<1	770	<1	35,000

[0056] 次いで、コバルトイオンを抽出した抽出剤（溶媒a）に対して、スクラビング液を用いたスクラビング過程を行い、表3に示すようにニッケルイオン等を低減した溶媒bとし、その後、逆抽出過程を行って、表4に示す濃度の逆抽出後液（溶液D）を得た。スクラビング過程はpH4.5の条件で、逆抽出はpH2.0の条件でそれぞれ行った。

[0057] [表3]

	Co	Ni	Al	Fe	Cu	Li	Mn	Na	Vol[L]
前(溶媒a)[mg/L]	10,000	5,000	<1	<1	<1	50	0.25	500	60
後(溶媒b)[mg/L]	10,000	44	<1	<1	<1	<1	0.25	1	60

[0058] [表4]

	Co	Ni	Al	Fe	Cu	Li	Mn	Na	Vol[L]
後(溶液D)[mg/L]	125,000	625	<1	<1	<1	<1	3	9	6.45

[0059] 上記の逆抽出後液（溶液D）を希釈し、それにより得られた溶液D'に対して第二抽出工程を行った。第二抽出工程の抽出の条件は、ALBRITECT TH1を用い、抽出時のpHは5.5とし、逆抽出の条件はpH2.0とした。この第二抽出工程の抽出前後の金属濃度および、逆抽出後液（溶液F）の金属濃度をそれぞれ表5、6に示す。なお、表5の溶液Eは、第二抽出工程の抽出残液である。なおここでは、溶液Dを希釈した溶液D'を第二抽出工程に供したが、このような希釈は、液の粘度ないし分相性等に勘案して適宜行うことができる。この希釈は行わないこともある。

[0060]

[表5]

	Co	Ni	Al	Fe	Cu	Li	Mn	Na	Vol[L]
前(溶液D')[mg/L]	20,000	100	<1	12	<1	<1	1	100	4.65
後(溶液E)[mg/L]	200	100	<1	<1	<1	<1	0	100	4.65

[0061] [表6]

	Co	Ni	Al	Fe	Cu	Li	Mn	Na	Vol[L]
後(溶液F)[mg/L]	120,000	3	<1	<1	<1	<1	3	4	0.86

[0062] 第二抽出工程の逆抽出後液（溶液F）について、80℃の条件で結晶化工程を行い、硫酸コバルトを得た。硫酸コバルトの金属品位は表7に示すとおりであった。表7に示すところから、この硫酸コバルトは、ニッケルやナトリウム等の不純物が十分に低減されており、コバルトの純度が高いものであることが解かる。

[0063] [表7]

	Co	Ni	Al	Fe	Cu	Li	Mn	Na
[ppm]	20.4%	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1

[0064] (Ni回収用工程)

Co回収用工程における第一抽出工程で得られた抽出残液（溶液C）を用いて、ニッケルイオンを抽出・逆抽出する抽出工程を行った。このときの抽出過程の条件は、ネオデカン酸を用いてpH7とし、スクラビング過程の条件はpH4.5とし、逆抽出過程の条件はpH2とした。この溶媒抽出過程の前後の液中の各種金属濃度を表8に、またスクラビング過程の前後の各種金属濃度を表9に、また逆抽出過程後に得られた逆抽出後液（溶液H）の各種金属濃度を表10にそれぞれ示す。なお、表8の溶液Gは、この抽出工程の抽出残液であり、表9の溶媒c及びdはそれぞれ、スクラビング前後の各溶媒である。

[0065] [表8]

	Co	Ni	Al	Fe	Cu	Li	Mn	Na	Vol[L]
前(溶液C)[mg/L]	<1	30,000	<1	<1	<1	770	<1	35,000	60
後(溶液G)[mg/L]	<1	1,500	<1	<1	<1	770	<1	39,000	60

請求の範囲

- [請求項1] リチウムイオン二次電池の正極材を含む廃棄物に対して湿式処理を施して得られ、コバルトイオン、ニッケルイオン及び不純物を含有する酸性溶液から、有価金属であるコバルト及びニッケルのうちの少なくともコバルトを回収する方法であって、
- 前記酸性溶液から、溶媒抽出によりコバルトイオンを抽出するとともに逆抽出するC o回収用の第一抽出工程と、C o回収用の第一抽出工程で得られる逆抽出後液から、溶媒抽出によりコバルトイオンを抽出するとともに逆抽出するC o回収用の第二抽出工程とを含み、
- 前記C o回収用の第一抽出工程が、前記酸性溶液中のコバルトイオンを溶媒に抽出する溶媒抽出過程、コバルトイオンを抽出した前記溶媒をスクラビングするスクラビング過程、および、スクラビング後の前記溶媒中のコバルトイオンを溶液に逆抽出する逆抽出過程を有する、有価金属の回収方法。
- [請求項2] C o回収用の第一抽出工程の前記スクラビング過程で、前記溶媒のスクラビングに用いるスクラビング液のpHを4～5とする、請求項1に記載の有価金属の回収方法。
- [請求項3] 前記酸性溶液に含まれる不純物に、ナトリウムイオンが含まれ、
- C o回収用の第一抽出工程の前記スクラビング過程で、前記溶媒中のナトリウム濃度を5mg/L以下にする、請求項1又は2に記載の有価金属の回収方法。
- [請求項4] C o回収用の第一抽出工程で得られる抽出残液から、溶媒抽出によりニッケルイオンを抽出するとともに逆抽出するN i回収用の抽出工程をさらに含み、
- 前記N i回収用の抽出工程が、前記酸性溶液中のニッケルイオンを溶媒に抽出する溶媒抽出過程、ニッケルイオンを抽出した前記溶媒をスクラビングするスクラビング過程、および、スクラビング後の前記溶媒中のニッケルイオンを溶液に逆抽出する逆抽出過程を有する、請

求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の有価金属の回収方法。

[請求項5] Ni 回収用の抽出工程で得られる逆抽出後液で、該逆抽出後液に含まれるニッケルイオンを結晶化させる Ni 回収用の結晶化工程をさらに含む、請求項 4 に記載の有価金属の回収方法。

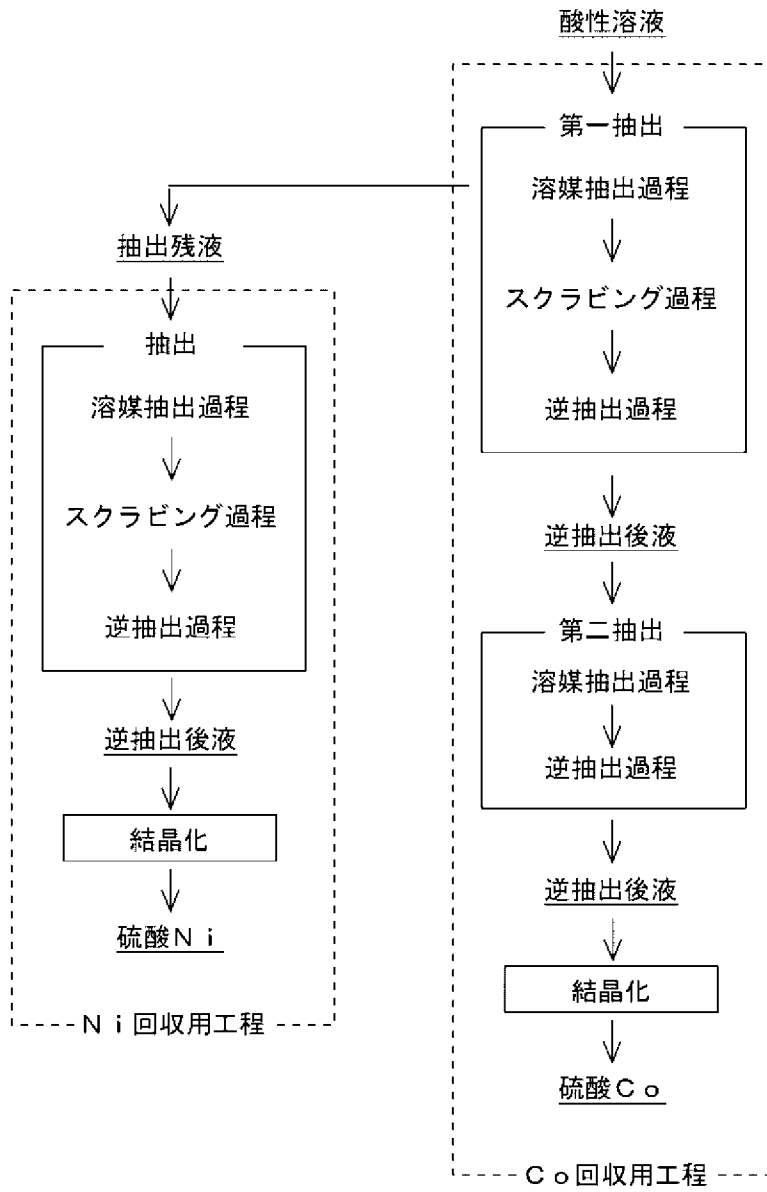
[請求項6] Ni 回収用の抽出工程の前記スクラビング過程で、前記溶媒のスクラビングに用いるスクラビング液の pH を 4 ～ 5 とする、請求項 4 又は 5 に記載の有価金属の回収方法。

[請求項7] 前記酸性溶液に含まれる不純物に、ナトリウムイオンが含まれ、Ni 回収用の抽出工程の前記スクラビング過程で、前記溶媒中のナトリウム濃度を 5 mg / L 以下にする、請求項 4 ～ 6 のいずれか一項に記載の有価金属の回収方法。

[請求項8] 前記酸性溶液が含有する不純物に、アルミニウム及び／又はマンガンが含まれ、該酸性溶液中のアルミニウム及びマンガンの合計濃度が 1 mg / L 以下である、請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の有価金属の回収方法。

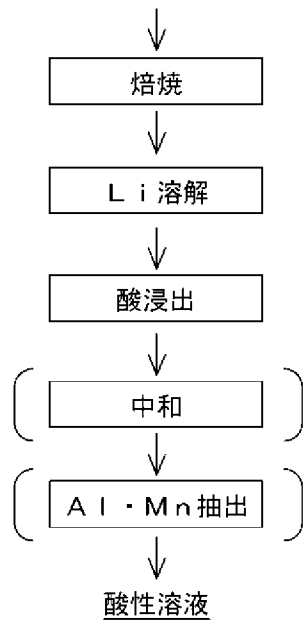
[請求項9] 前記酸性溶液が含有する不純物に、アルミニウム及び／又はマンガンが含まれ、
前記酸性溶液が、溶媒抽出によりアルミニウムイオン及び／又はマンガニオンを抽出するとともに逆抽出する Al · Mn 抽出工程を経て得られたものである、請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の有価金属の回収方法。

[図1]

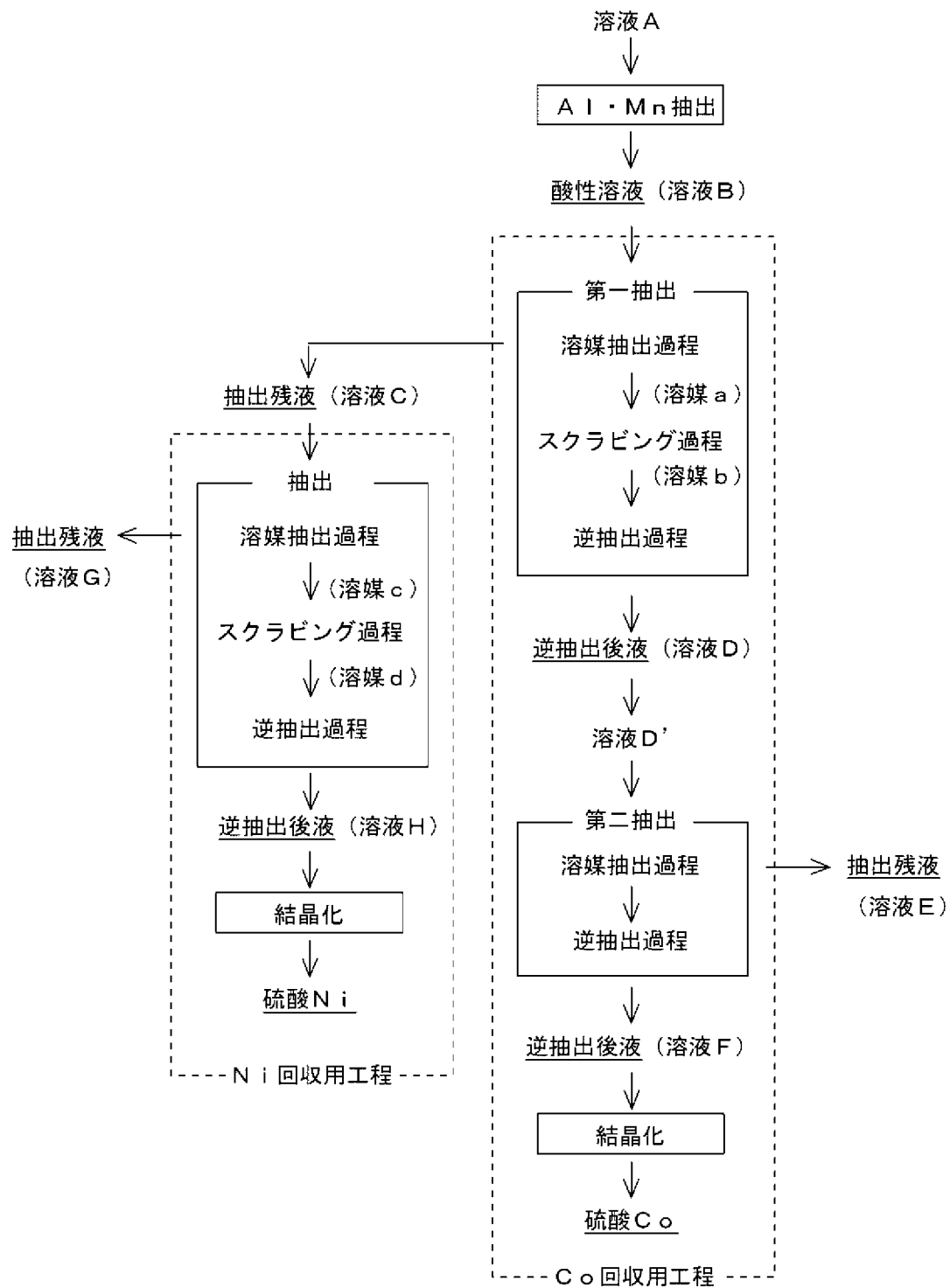


[図2]

リチウムイオン二次電池廃棄物



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/050411

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C22B23/00 (2006.01) i, B09B3/00 (2006.01) i, C22B3/26 (2006.01) i, C22B7/00 (2006.01) i, H01M10/54 (2006.01) i
 FI: C22B23/00 102, C22B3/26, C22B7/00 C, H01M10/54, B09B3/00 304Z
 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)
 Int. Cl. G22B23/00, B09B3/00, G22B3/26, C22B7/00, H01M10/54

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 1971-2020
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2020
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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.
A	WO 2018/181816 A1 (NIPPON MINING & METALS CORPORATION) 04 October 2018, entire text, all drawings	1-9
A	JP 2009-193778 A (NIPPON MINING & METALS CO., LTD.) 27 August 2009, paragraph [0021], fig. 2	1-9
A	JP 2015-183292 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP.) 22 October 2015, entire text, all drawings	1-9
A	JP 2013-7107 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 10 January 2013, paragraph [0044]	1-9

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
- “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
 25.02.2020

Date of mailing of the international search report
 10.03.2020

Name and mailing address of the ISA/
 Japan Patent Office
 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
 Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

 Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2019/050411

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2018/181816 A1	04.10.2018	CA 3058572 A CN 110475879 A KR 10-2019-0127864 A TW 201842707 A	
JP 2009-193778 A	27.08.2009	KR 10-2009-0087801 A CN 101509071 A TW 200934879 A	
JP 2015-183292 A	22.10.2015	(Family: none)	
JP 2013-7107 A	10.01.2013	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C22B 23/00(2006.01)i; B09B 3/00(2006.01)i; C22B 3/26(2006.01)i; C22B 7/00(2006.01)i; H01M 10/54(2006.01)i FI: C22B23/00 102; C22B3/26; C22B7/00 C; H01M10/54; B09B3/00 304Z		
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）） C22B23/00; B09B3/00; C22B3/26; C22B7/00; H01M10/54 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 - 2020年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2020年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2020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
A	WO 2018/181816 A1 (J X金属株式会社) 04.10.2018 (2018 - 10 - 04) 全文・全図	1-9
A	JP 2009-193778 A (日鉱金属株式会社) 27.08.2009 (2009 - 08 - 27) [0021]、図2	1-9
A	JP 2015-183292 A (三菱マテリアル株式会社) 22.10.2015 (2015 - 10 - 22) 全文・全図	1-9
A	JP 2013-7107 A (住友金属鉱山株式会社) 10.01.2013 (2013 - 01 - 10) [0044]	1-9
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な技術水準を示すもの “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 25.02.2020	国際調査報告の発送日 10.03.2020	
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） 池ノ谷 秀行 4E 4142 電話番号 03-3581-1101 内線 3425	

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/JP2019/050411

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2018/181816	A1	04.10.2018	CA	3058572	A	
				CN	110475879	A	
				KR	10-2019-0127864	A	
				TW	201842707	A	
JP	2009-193778	A	27.08.2009	KR	10-2009-0087801	A	
				CN	101509071	A	
				TW	200934879	A	
JP	2015-183292	A	22.10.2015	(ファミリーなし)			
JP	2013-7107	A	10.01.2013	(ファミリーなし)			