

令和5年度環境省委託業務

令和5年度国内資源循環体制構築に向けた再エネ関連製品及びベース素材の全体最適化実証事業  
(膜技術による廃リチウム蓄電池からの  
省CO<sub>2</sub>型リチウム回収技術実証事業)  
委託業務

成果報告書

令和6年3月

東レ株式会社



## 要約

### 1. 目的

廃リチウム蓄電池（LIB）から高純度のリチウムを高回収率かつ低環境負荷、省 CO<sub>2</sub> で回収できる技術を創出する。

### 2. 実証事業内容

本事業では、1. 記載の目的に対して以下を実施した。

#### (1) 耐酸・高選択ナノ濾過膜・エレメントの開発

強酸条件（pH1 近傍）下での耐久性を有し、1 価イオン（リチウムイオン）と多価イオン（コバルトイオン、ニッケルイオン、マンガンイオン等）を高選択で分離可能なナノ濾過膜（NF 膜）のスケールアップ、性能向上技術を創出する。

#### (2) 膜プロセスの開発

(1) の NF 膜を用い、廃 LIB 由来の酸浸出液から、高効率でリチウムイオンと多価イオンを分離するプロセスを構築する。

また、従来技術の多価イオンを分離する工程よりも前に、膜プロセスでリチウムを分離する工程を導入することで、高純度のリチウム化合物を高回収率でかつ低環境負荷、CO<sub>2</sub> 排出量を少なく回収することができることを実証する。

### 3. 実証事業結果

令和5年度の事業において、以下の検討結果を得た。

#### (1) 耐酸・高選択ナノ濾過膜・エレメントの開発

- ・選択性（リチウムイオン透過率／多価イオン透過率）が 60 の耐酸・高選択 NF 膜の製膜をベンチ製膜にスケールアップした。また小型（～2.5 インチ）のエレメントを作製し、分離特性が発現することを確認した。
- ・選択性の向上手段の検討を行い、ラボの枚葉製膜にて、選択性 80 以上とできる手法の候補を抽出した。

#### (2) 膜プロセスの開発、実証

- ・ラボ装置を用いて、廃 LIB 由来の酸浸出液の模擬液、実液のそれぞれを膜分離し、高純度のリチウム溶液を高回収率で得るプロセスを構築した。
- ・上記プロセスのスケールアップのため、膜プロセスのベンチ装置の製作を開始した。
- ・酸浸出液の組成変動に伴い生じる沈殿物の組成を評価した。
- ・炭酸リチウムの精製時の pH を高める工程において、①膜濾過液は膜濾過をしていない液に比べて、pH の安定化が速やかに起こること、②沈殿物の形成に伴うリチウムのロスが少ないこと、③添加する試薬を削減できることを明らかにした。

#### 4. 今後の検討

##### (1) 耐酸・高選択ナノ濾過膜・エレメントの開発

- ・耐酸・高選択 NF 膜（選択性 60）のパイロット製膜、4 インチサイズのエレメントへのスケールアップ検討を行う。
- ・選択性 80 以上の膜とすることができる手法の候補をベンチ製膜へスケールアップし、小型（～2.5 インチ）エレメントの作製検討を行う。

##### (2) 膜プロセスの開発、実証

- ・ベンチ装置を導入して、廃 LIB 由来の酸浸出液の模擬液、実液から高純度にリチウムを含む溶液を高回収率で得られることを検証する。
- ・上記プロセスのスケールアップのために、パイロット装置の設計を行う。
- ・酸浸出液の組成変動に伴い生じる沈殿物の組成の構造解析とモデル化、データ蓄積等を行う。
- ・膜処理液からの炭酸リチウム精製における物質収支とエネルギー収支データの取得を、ラボで検証し、ライフサイクルアセスメントの一次試算を行う。

## Summary

### 1. Objective

To develop new lithium recovery technology from end-of life lithium-ion battery (EOL-LIB) with high purity high recovery ratio of lithium, low environmental impact, and low CO<sub>2</sub> emission.

### 2. Project overview

In this project, the following works are being done for the purposes described in 1.

#### (1) Development of new nano-filtration (NF) membrane/element with high acid resistance & high selectivity

To develop scale up and performance improvement of NF membrane with high resistance in strong acidic condition (around pH 1) & high selectivity between monovalent ion (lithium ion) and multivalent ions (cobalt ion, nickel ion, manganese ion etc.)

#### (2) Development of new membrane process

To develop new membrane process which can separate multivalent ions and lithium ion in acidic leachate, then verify new lithium recovery process with high purity and high recovery ratio of lithium, low environmental impact, and low CO<sub>2</sub> emission by installing new membrane process with NF membrane described in (1) prior to separating process for multivalent ions.

### 3. Results

The results in FY2023 are as follows.

#### (1) Development of new nano-filtration (NF) membrane / element with high acidic resistance & high selectivity

- The new NF membrane with selectivity 60 was successfully scaled up to bench-scale equipment. Prototype of small size element (~2.5-inch size) with the membrane exhibited good separation properties.
- As a result of screening test in lab scale, methods for enhancement of selectivity to 80 or more are extracted.

#### (2) Development of new membrane process

- We processed model and actual acid leachate solutions derived from EOL-LIB using a new membrane process consisting of lab-scale equipment, demonstrating that high-purity lithium solutions could be obtained with a high recovery rate.
- As a first step for scale up, bench equipment fabrication of the membrane process has been started.
- In the process of increasing pH during purification of lithium carbonate, it was revealed that pH stabilization occurred faster in the membrane-filtered solution than in the non-membrane-filtered solution, and that lithium loss due to the formation of precipitates was lower. It was also revealed that the amount of reagents added could be reduced.

Detailed material balance data are being collected.

#### 4. Future considerations

(1) Development of new nano-filtration (NF) membrane / element with high acidic resistance & high selectivity

- Membrane preparation process for new NF membrane with selectivity 60 will be scale up to pilot-scale membrane preparation process. Making process for bigger prototype of element (4-inch size) with the membrane will be considered.
- Candidate methods that can achieve membrane selectivity of 80 or higher will be scaled up to a bench-scale membrane preparation process, and the fabrication of small element (~2.5 inch size) will be considered.

(2) Development of new membrane process

- Bench equipment of the membrane process will be installed and process studies using model and actual acid leachate solutions derived from EOL-LIB will be conducted.
- As a second step for scale up, pilot equipment design of the membrane process will be started.
- Structural analysis of sludges from acid leachate by pH change will be evaluated, then modeling and collecting related data will be conducted.
- After detailed material balance and energy consumption data during purifying lithium carbonate from acidic leachate are being collected by lab-scale equipment, primary LCA will be estimated based on the data.

## 目次

1. 背景・目的	9
1.1. 背景	9
1.2. 目的	12
1.3. 技術の概要	13
1.4. 技術の詳細と解決すべき課題	14
1.5. 本実証事業で開発する技術	17
2. 開発課題と令和5年度に実施する内容	19
2.1. 開発課題	19
2.2. 令和5年度の実施内容	19
3. 検討結果	21
3.1. 耐酸・高選択ナノ濾過膜・エレメントの開発事業（実証事業1）	21
3.1.1. 耐酸・高選択NF膜（選択性60）のスケールアップ技術に関する検討	21
3.1.2. 膜・エレメントの高性能化に関する検討	30
3.2. 膜プロセスの開発、実証事業（実証事業2）	33
3.2.1. 膜プロセス開発・スケールアップに関する検討	33
3.2.2. 効果・LCA定量化に関する検討	63
4. 令和5年度の実施結果と今後の課題（まとめ）	85
4.1. 耐酸・高選択ナノ濾過膜・エレメントの開発事業（実証事業1）	85
4.1.1. 実施結果	85
4.1.2. 課題	85
4.1.3. 今後の検討	85
4.2. 膜プロセスの開発、実証事業（実証事業2）	86
4.2.1. 実施結果	86
4.2.2. 課題	87
4.2.3. 今後の検討	88
5. 参考文献	89
6. 実施体制	91
7. 学会発表、著書・論文投稿、報道、特許等の実績	92
8. 用語・略語の定義	93

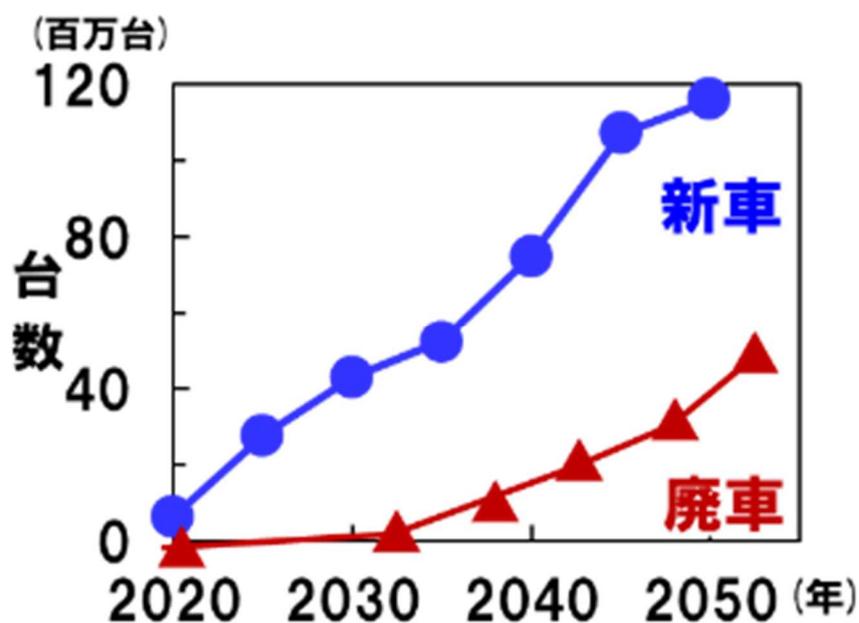
## 1. 背景・目的

### 1.1. 背景

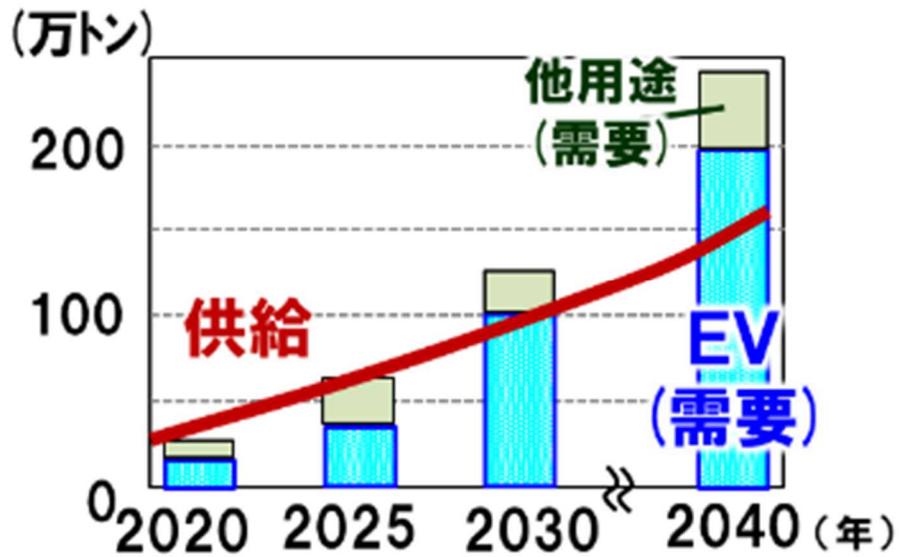
電気自動車（EV）の普及・拡大に伴い、リチウム蓄電池（LIB）の主要材料であるリチウム（Li）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）等のレアメタルの需要が拡大している（図表 1.1-1 図表 1.1-2）。

LIB に使用されるいずれの資源も将来的に供給不足が懸念されている（図表 1.1-2）。一方で、日本は、これらの資源をほぼ100%輸入に頼っているため、地政学的リスクも抱えている状況にある。また、EV の普及に伴って、将来、使用済みの EV などの大量廃棄による環境汚染も想定される。

そのため、資源の確保と、国際競争力の維持、環境負荷低減のために、世界各地で廃棄される LIB のリサイクル技術の開発が活発化しており、欧州では回収率、再生材の利用率の規制強化が進んでいる（図表 1.1-3）。



図表 1.1-1 EV の台数予測（各種公開資料から東レ作成）



図表 1.1-2 リチウムの需給予測 (各種公開資料から東レ作成)

図表 1.1-3 欧州バッテリー規則改定内容 (2023年8月可決)

	資源回収率		再生材利用率	
	2026年	2030年	2030年	2035年
Li	30% ⇒50% (2027年)	70% ⇒80% (2031年)	4% ⇒6% (2031年)	10%
Co	90%	95%	12% ⇒16% (2031年)	20%
Ni	90%	95%	4% ⇒6% (2031年)	10%

廃 LIB から各種元素をリサイクルする方法は、主に i) 「乾式法+湿式法」と ii) 「湿式法」がある。いずれの技術も、コバルト、ニッケルの回収に関しては技術開発が進み、現在は、実用化段階である<sup>(1)</sup> (図表 1.1-4)。

図表 1.1-4 代表的な既存 LIB リサイクル技術とリチウム回収の課題

リサイクルプロセス	Co,Ni 回収	Li 回収	環境 負荷
<b>乾式+湿式</b> 	○	×	スラグ化, 廃棄 高温 プロセス 回収検討
<b>湿式</b> 	○	△	(ブラックマス) 低純度 低回収 △~○ (粉碎) 多段精製

i) 「乾式法+湿式法」

乾式法では、溶融炉を用いて廃電池やブラックマスを高温度（1500℃以上）で加熱し、低融点のアルミニウム（Al）等を溶融させて分離して得られた高融点のコバルト、ニッケル含有物を回収する技術である。

湿式法では、乾式法で得られたニッケル、コバルト含有物を強酸（pH~1）に溶解させ、その溶液から溶媒抽出を経てコバルト、ニッケルをそれぞれ回収する。

乾式法と湿式法を組み合わせた本方法は、従来溶融炉を保有している企業を中心に開発が進められているが、1500℃以上の高温処理が必要となるため環境負荷が高く、また、リチウムはアルミニウムを主成分とするスラグの中に含まれ、当該スラグからの回収が試みられているが、不純物を多く含むため精製の難易度が高く、高純度のリチウムを回収する技術は確立されていない。

## ii) 「湿式法」

熔融炉と比較して低温条件で加熱することで形成されるブラックマスや、加熱工程を経ずに廃 LIB の直接粉砕物等を酸で浸出させ、それらの液から溶媒抽出技術によりコバルト、ニッケルを回収する技術であり、リチウムは主に溶媒抽出後の残液から回収することが検討されている。しかし、溶媒抽出後の残液にはキレート剤や有機溶媒、他のイオン、pH 調整由来のナトリウム (Na) 等の不純物を含み、高純度のリチウムを得るためには、多段階での精製が必要である。その精製過程でリチウムのロスが発生する問題がある。

上記の理由により、廃 LIB から高純度のリチウムを、高回収率かつ低環境負荷、省 CO<sub>2</sub> で回収できる技術が望まれているが、実現に至っていない。

## 1.2. 目的

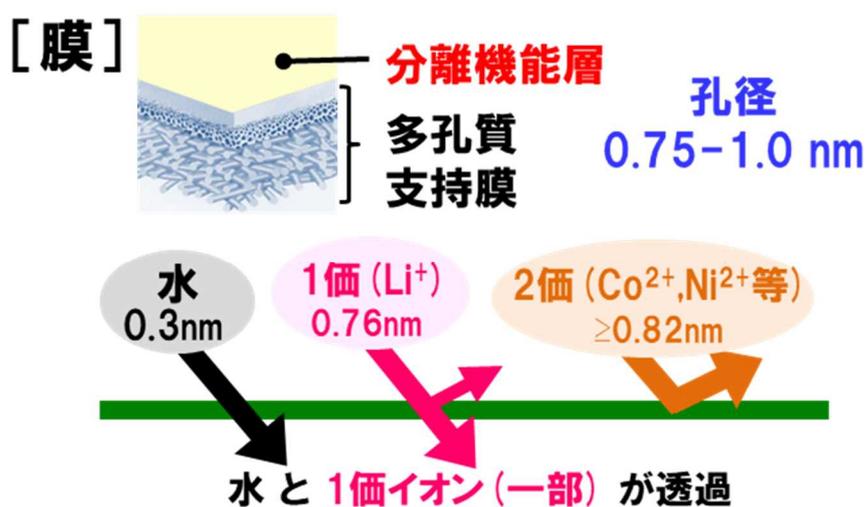
本委託事業の目的は、以下の通りである。

- ・強酸条件 (pH1 近傍) 下での耐久性を有し、1 価イオン (リチウムイオン : Li<sup>+</sup>) と多価イオン (コバルトイオン : Co<sup>2+</sup>、ニッケルイオン : Ni<sup>2+</sup>、マンガンイオン : Mn<sup>2+</sup>等) を高選択分離可能なナノ濾過膜 (NF 膜) のスケールアップ、性能向上技術を創出する。
- ・上記 NF 膜を用いて、コバルト、ニッケル、マンガンの溶媒抽出工程よりも前にリチウムの分離工程を導入してリチウムを先行して分離することで、高純度のリチウムを高回収率かつ低環境負荷、CO<sub>2</sub> 排出量の少ないリチウム回収技術を創出する。

### 1.3. 技術の概要

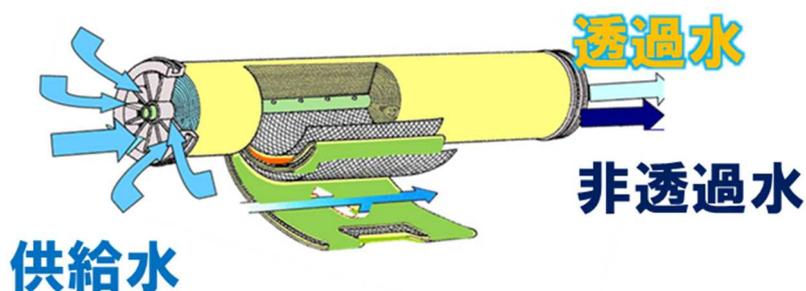
強酸条件（pH1 近傍）下で耐久性を有し、かつ高選択性でリチウムイオン（ $\text{Li}^+$ ：1 価イオン）を透過し、コバルトイオン、ニッケルイオン（ $\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ ：多価イオン）を阻止できるナノ濾過膜（NF 膜）を用いた、リチウム回収技術を創出するものである（図表 1.3-2、図表 1.3-3）。

本プロセスを溶媒抽出の前段の工程に導入して、不純物の少ないリチウム溶液が得られることで、リチウムの精製を簡略化、効率化でき、低環境負荷、省  $\text{CO}_2$  排出でのリチウム回収が実現できる。



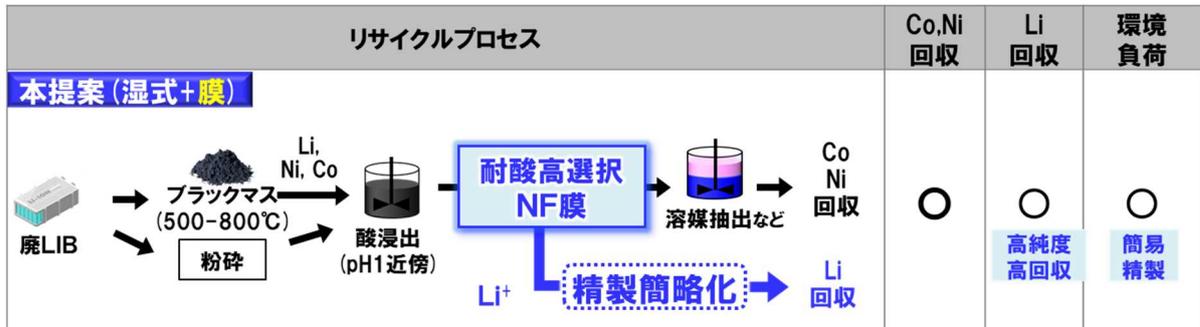
図表 1.3-1 NF 膜の概要

### [エレメント]



図表 1.3-2 エレメントの概要

図表 1.3-3 膜技術を用いたリチウム回収技術（本提案）



#### 1.4. 技術の詳細と解決すべき課題

NF 膜は、水に溶解している多価イオンや有機物を選択的に分離することが可能であり、地下水や河川水から硬度成分や農薬を除去する用途の他、食品・バイオ用途での脱塩・精製などに用いられている。通常、水処理用の NF 膜の常用運転可能な pH 範囲は 3~10 程度と中性近傍であり、適用範囲が限られている。

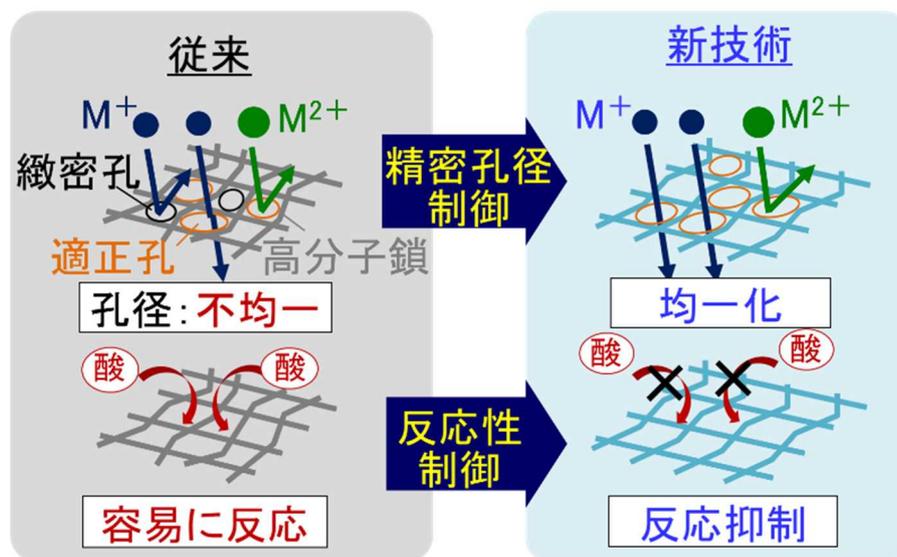
本事業の目的を実現するためには、pH1 程度の強酸性の溶液の使用に対する耐久性とリチウムイオンと多価イオンとを高選択性（選択性 60）で分離できることが必要である。選択性の定義を以下に示す。

$$\text{選択性} = \frac{\text{リチウムイオンの NF 膜透過率}(\%)}{\text{多価イオンの NF 膜透過率}(\%)}$$

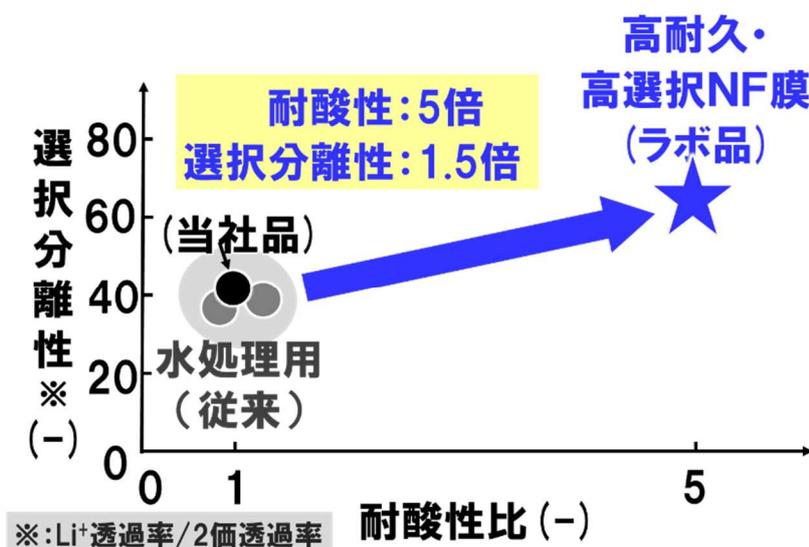
しかし、従来の水処理用の NF 膜は、pH1 の溶液での使用では 1 ヶ月未満で多価イオンが 10%以上漏れ出し、実用に耐えない。また、他社で pH1~2 で使用可能な膜は、多価イオンが常時 3%程度透過し、選択性が低い（選択性 20 未満）。そのため、本提案に必要な、強酸性の溶液中でも高い耐久性を有し、かつ高い選択性を兼ね備えた NF 膜の実現が必要である。

また、その NF 膜を用いて、酸浸出液から高回収率で高純度のリチウムイオンを分離できる膜プロセスの具現化が必要である。

一方、当社では、酸性溶液中での膜の性能劣化メカニズムを解析した上で、高耐久性を発現可能な分子骨格を設計し、また、その分子設計をベースに選択分離の発現に最適な 1nm 以下の精密で均一な細孔構造を形成する技術を構築した（図表 1.4-1）。これらの結果、従来の水処理用 NF 膜比約 5 倍の耐酸性と約 1.5 倍のイオンの選択性（選択性 60）を有する架橋高分子膜の創出をラボで枚葉実現している（図表 1.4-2）。



図表 1.4-1 耐酸・高選択 NF 膜の設計



図表 1.4-2 耐酸・高選択 NF 膜のラボ検討状況

耐酸・高選択 NF 膜の、各種イオンの酸性条件下での透過率の一例を示す (図表 1.4-3)。

図表 1.4-3 耐酸・高選択 NF 膜のイオン透過率例  
(溶媒：水、pH1~2 (硫酸酸性)、温度 25°C)

	透過率 (%)
Li <sup>+</sup>	40-60
Na <sup>+</sup>	
Al <sup>3+</sup>	<0.5
Co <sup>2+</sup>	
Cu <sup>2+</sup>	
Fe <sup>2+</sup>	
Mg <sup>2+</sup>	
Mn <sup>2+</sup>	
Ni <sup>2+</sup>	
Zn <sup>2+</sup>	

多価カチオンはいずれのイオン種も概ね耐酸・高選択 NF 膜を透過することができないので、阻止されることがわかる。これは、原水中に含まれる多価カチオンのうち 99.5%以上が図表 1.3-2 で示す分離された透過水と非透過水のうちの濃非透過水側の溶液に含まれることを示す。同様に、原水中に含まれるリチウムについても、透過水側に 40-60%は透過するが、濃縮水側には 60-40%含まれることを示す。

そのため、図表 1.1-3 に記載の欧州バッテリー規則におけるリチウムの回収率の目標 (80%, 2031 年) を満たすためには、非透過水からもさらにリチウムを取り出すように膜プロセスを工夫することが必要になる。

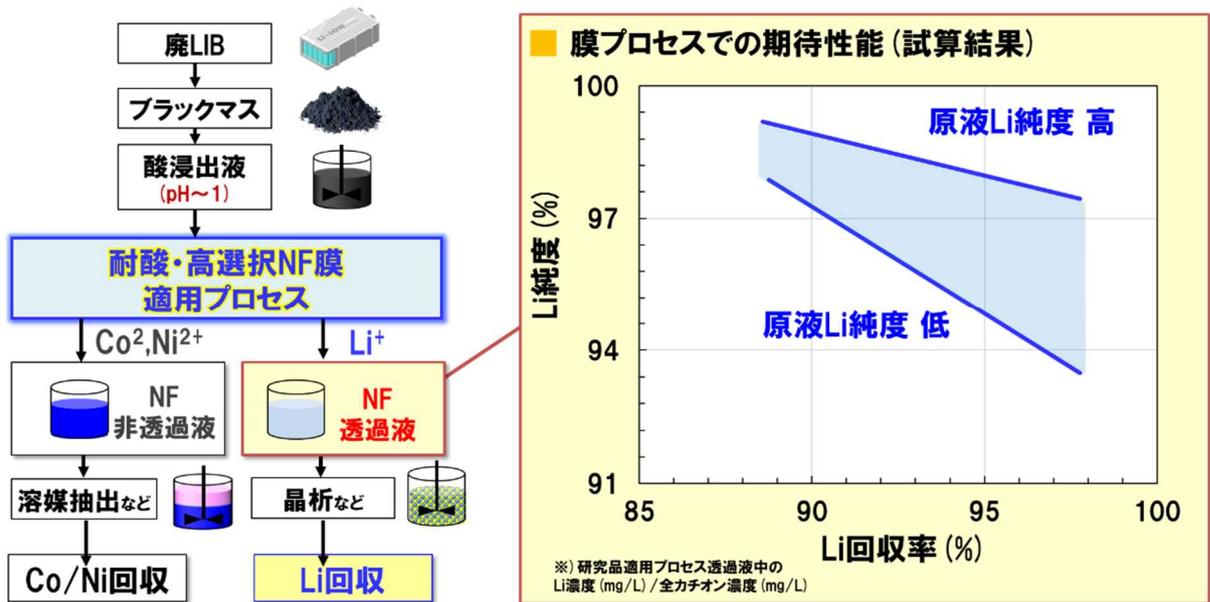
そのため、インプットする溶液である低純度のリチウムを含有する溶液を溶液中のリチウムが高純度となるように、またそれを高回収率で得られるような膜プロセスを構築することが重要である。

以上より、耐酸・高選択 NF 膜の開発・スケールアップとその膜を用いて高純度のリチウムを高回収率で得るための膜プロセスを開発することが課題である。

#### 1.5. 本実証事業で開発する技術

本実証事業では、膜、当該膜を用いたエレメントのスケールアップ技術と当該膜エレメントを用いた分離プロセスの技術を確立の上、湿式法の溶媒抽出工程の前に導入した際のリチウムの分離技術を実証する。

本実証事業で開発を行う膜・エレメントを用いた分離プロセスについては、ラボ装置を組み合わせることで開発を進めている。試算では、新規に開発している膜分離プロセスで廃 LIB 由来の酸浸出液を処理することで、多種多様なイオンが溶解する液の中から高純度でリチウムイオン ( $\text{Li}^+$ ) を含有する溶液を、高いリチウム回収率で得ることができる見込みを得ている (図表 1.5-1)。(なお、ここでは、リチウム純度は溶液中に含まれる全カチオン種の濃度 (mg/L) に対するリチウムイオン濃度 (mg/L) の割合 (重量%) として定義した。また、リチウムの回収率は、膜プロセスに入力された溶液中に含まれる全リチウムイオンの量 (g) に対する、「NF 透過液」として回収された液に含まれるリチウムイオン量 (g) である。各イオンの重量はそれぞれ対応する金属の重量と同じとみなして定義した。)



図表 1.5-1 耐酸・高選択 NF 膜を用いたプロセスの期待性能 (試算結果)

前述の通り、従来の廃 LIB からのリチウムの回収技術では、不純物を多く含む溶液から分離・回収した後、多段階での精製を経てリチウム化合物を得る。そのため、得られるリチウム化合物の純度、回収率はともに低い状況にある。一方、本膜分離プロセスを適用すると、リチウムのロスを抑えながら、溶液に含まれるリチウムの純度を大幅に高めることができるため、従来の回収技術に比べて後段の精製が容易になる。その結果、高純度のリチウム化合物を高回収率で得ることが可能となる。また、高効率でリチウム回収できるようになることで再生リチウム化合物を製造する際の環境負荷を抑えることが可能となる。

本膜・エレメントと分離プロセスの技術を確立の上、湿式法の溶媒抽出工程前に導入し、リチウムの分離技術の実証を行う。

## 2. 開発課題と令和5年度に実施する内容

本事業では、以下の開発課題を実行し、1.記載の膜プロセスによる省CO<sub>2</sub>型のリチウム回収技術を実証することを目的とする。

### 2.1. 開発課題

#### (1) 耐酸・高選択ナノ濾過膜・エレメントの開発事業（実証事業1）

- ・強酸条件（pH1 近傍）下での耐久性を有し、1 価イオン（Li<sup>+</sup>）と多価イオン（Co<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>等）を高選択分離可能なナノ濾過膜（NF 膜）及びそれを用いたエレメントのスケールアップを行う。
- ・上記膜、エレメントの選択性を向上可能な技術を創出する。

#### (2) 膜プロセスの開発、実証事業（実証事業2）

- ・上記NF膜を用いて、廃LIB由来の酸浸出液から高効率でリチウムイオンと多価イオンを分離するプロセスを構築する。
- ・上記プロセスを用い、多価イオンを分離する工程よりも前に膜プロセスでリチウムを分離する工程を導入して分離することで、高純度のリチウム化合物を高回収率かつ低環境負荷、CO<sub>2</sub>排出量を少なく回収することができることを実証する。

### 2.2. 令和5年度の実施内容

令和5年度は、上記各課題に対して、以下の検討を行った。

#### (1) 耐酸・高選択ナノ濾過膜・エレメントの開発事業（実証事業1）

- ・耐酸・高選択NF膜（選択性60）のベンチ製膜へのスケールアップ検討。
- ・上記の膜を用いた小型エレメント（～2.5インチ）の作製検討と4インチエレメントの作製準備。
- ・選択性を向上可能な（選択性80以上）手法の探索。

## (2) 膜プロセスの開発、実証事業（実証事業2）

- ・ラボ装置を用いた、廃 LIB 由来の酸浸出液の模擬液、実液から高純度のリチウム溶液を高回収率で得る膜プロセスの構築検討。
- ・ベンチ装置の設計、製作及びパイロット装置の設計。
- ・安定的なプロセス構築のための酸浸出液の組成変動に伴う挙動確認。
- ・溶液中に含まれるリチウムイオンを検出する技術の探索。
- ・ラボ装置を用いた、LCA 試算検討要膜分離データの収集と膜濾過液を用いた後処理工程（精製、晶析等による炭酸リチウム化）の基礎検討。

### 3. 検討結果

#### 3.1. 耐酸・高選択ナノ濾過膜・エレメントの開発事業（実証事業1）

実証事業1では、膜・エレメントのスケールアップ技術の創出と性能向上に必要な検討を行った。

##### 3.1.1. 耐酸・高選択 NF 膜（選択性 60）のスケールアップ技術に関する検討

###### 3.1.1.1. ベンチ製膜へのスケールアップ検討

作製する NF 膜は、図表 1.3-2 に示すように、基材となる不織布上に多孔質の支持層を設け、その上に分離機能層を積層した構成である。このうち最表面に位置する分離機能層は、支持層の表面に油相と水相を積層させ、その界面でモノマーと架橋剤を重合することによって形成される。

これまでラボにて手作業で作製して特性が得られた処方参考にベンチ製膜機を用いて支持層表面への分離機能層の製膜実験を実施した。

各種物性を発現させるポイントは、モノマーと架橋剤の処方とそれらを反応させる製膜条件であり、得られた膜の特性は濾過試験にて評価した。

#### （1）分離特性評価に用いた液

分離特性の評価には、NF 膜の多価イオンの阻止性を評価するのに広く用いられるマグネシウムイオン ( $Mg^{2+}$ ) を含む溶液を使用した。なお、マグネシウムイオンの水和イオン半径は後述の図表 3.2-2 の通りであり、今回分離対象となるリチウムイオンより大きく、コバルトイオンと同等のサイズである。

NF 膜の特性評価に使用した液の詳細は以下の通りである。

#### (a) NF 膜の製膜性評価

標準濾過性能評価として、2000 mg/L の硫酸マグネシウム ( $MgSO_4$ ) を含有し pH7 の水溶液を用いて、NF 膜の製膜性の評価を行った。製膜性が低い場合には多価イオンであるマグネシウムイオンの阻止率が低くなる。

(b) 酸性条件での選択性評価

650 mg/L の硫酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ) 及び 950 mg/L の硫酸マグネシウム ( $\text{MgSO}_4$ ) を含有する pH1 の硫酸酸性水溶液を準備して、選択性の評価を行った。

得られたリチウムイオン ( $\text{Li}^+$ ) とマグネシウムイオン ( $\text{Mg}^{2+}$ ) の透過率の比を計算し、選択性とした。

まず、ラボでの製膜条件を反映した条件を基準条件とし、ベンチスケールでの連続製膜で使用する際、分離機能層の形成の溶液組成を変更した2つの条件（条件変更①、②）にて製膜を実施した。各条件で得られた膜について、NF 膜の製膜性を評価した。

評価結果を図表 3.1-1 に示す。基準条件及び条件変更②の条件で得た膜は、いずれも硫酸マグネシウムの阻止率が 98%未満と低く、分離機能層の製膜性に乏しい結果であった。一方で、条件変更①で得た膜は、硫酸マグネシウムの阻止率が 99.6%と高い阻止率を発現した。

図表 3.1-1 ベンチ製膜した膜の製膜性評価結果

	<b>MgSO<sub>4</sub>阻止率 (%)</b>
<b>基準</b>	<b>97.4</b>
<b>条件変更①</b>	<b>99.6</b>
<b>条件変更②</b>	<b>97.3</b>

条件変更①にて、高い多価イオン阻止性を有する膜を形成できたことを確認したので、酸性条件での選択性評価を実施した。その結果を図表 3.1-2 に示す。

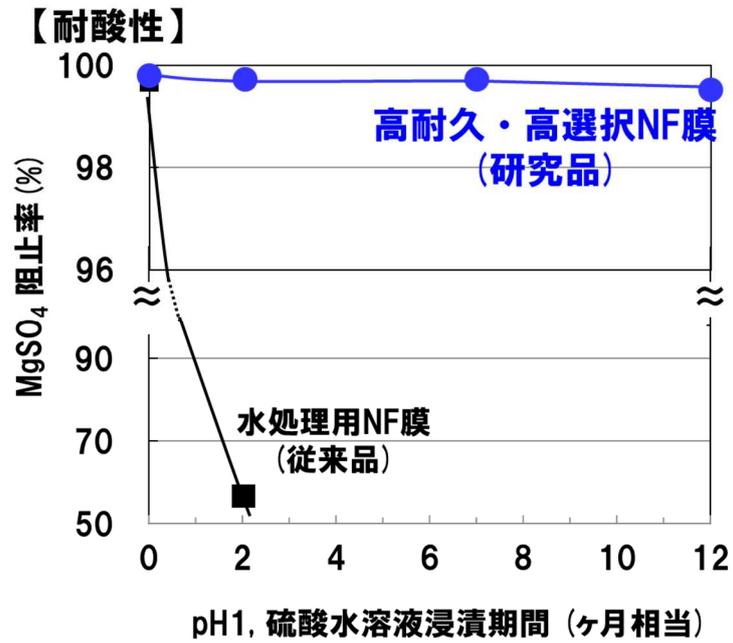
図表 3.1-2 ベンチ製膜した膜（条件変更①）の選択性評価結果

	<b>条件変更①</b>
<b>選択性 (Li<sup>+</sup>/Mg<sup>2+</sup>分離性)</b>	<b>62</b>

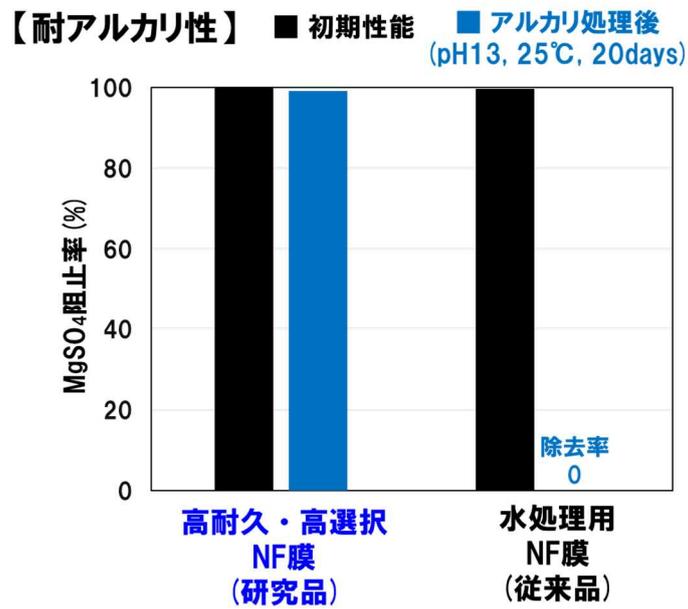
条件変更①で得た膜は、選択性 60 以上であり、多価イオンとリチウムイオンを選択的に分離ができることを確認した。

上記、特性の良好であった膜について、耐酸性の評価を行った。具体的には、加速試験として、pH0 の強酸性水溶液に 25 °C で所定時間浸漬を行ったのち、その膜の多価イオンの阻止性を (1) (a) NF 膜の製膜性評価に記載の方法と同じ方法で評価した。その結果を pH1 の溶液に浸漬した場合に相当する時間に変換し、図表 3.1-3 に示す。

また、使用時に膜が目詰まりが起こった際には、その目詰まりした物質によっては、強アルカリ性の水溶液での洗浄も行われる可能性もあるので、膜の耐アルカリ性の評価も行った。具体的には pH13 の強アルカリ性水溶液に 25°C で所定時間浸漬して、その膜の多価イオンの阻止性を (1) (a) NF 膜の製膜性評価に記載の方法と同じ方法で評価した。結果を図表 3.1-4 に示す。



図表 3.1-3 NF 膜の耐酸性 (25 °C)

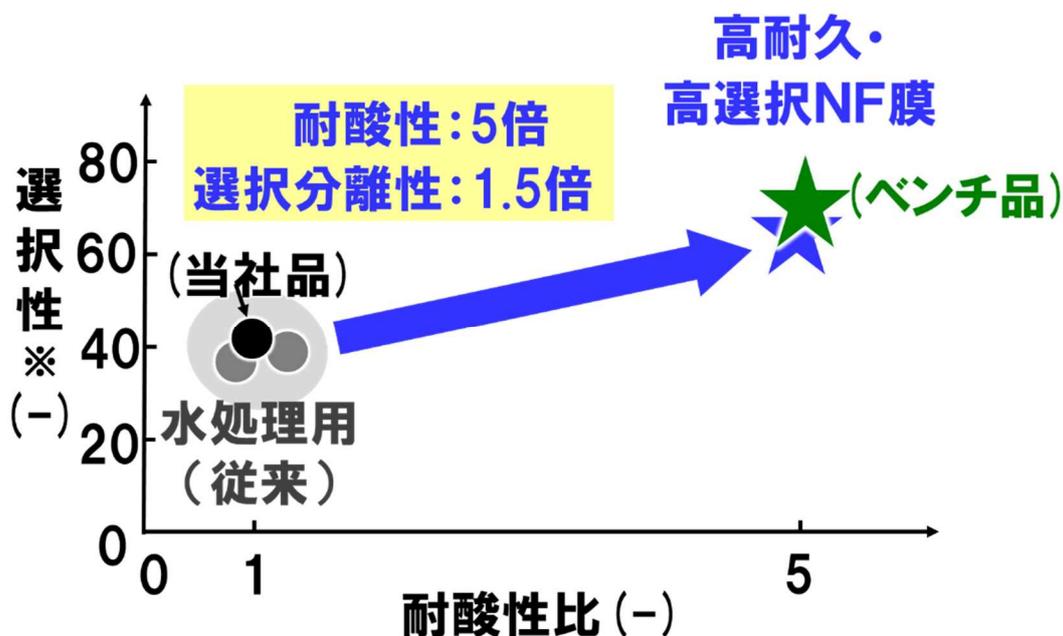


図表 3.1-4 NF 膜の耐アルカリ性 (25 °C)

従来の水処理用 NF 膜では、常用運転可能な pH 範囲は 3~10 程度であり、強酸性、強アルカリ性のいずれの溶液下でも多価イオンの阻止率が短期間で低下する。

一方で、新規高耐久・高選択 NF 膜は、強酸性の溶液、強アルカリ性溶液、いずれの条件下でも高い耐久性も有することが分かる。そのため、従来の NF 膜では使用できなかった強酸性や強アルカリ性溶液に対して使用可能であり、本用途への適用が可能なレベルの耐酸性を有する膜であることが分かった。

上記の結果をもとに得られた膜の選択性と耐久性の関係を図表 3.1-5 に示す。



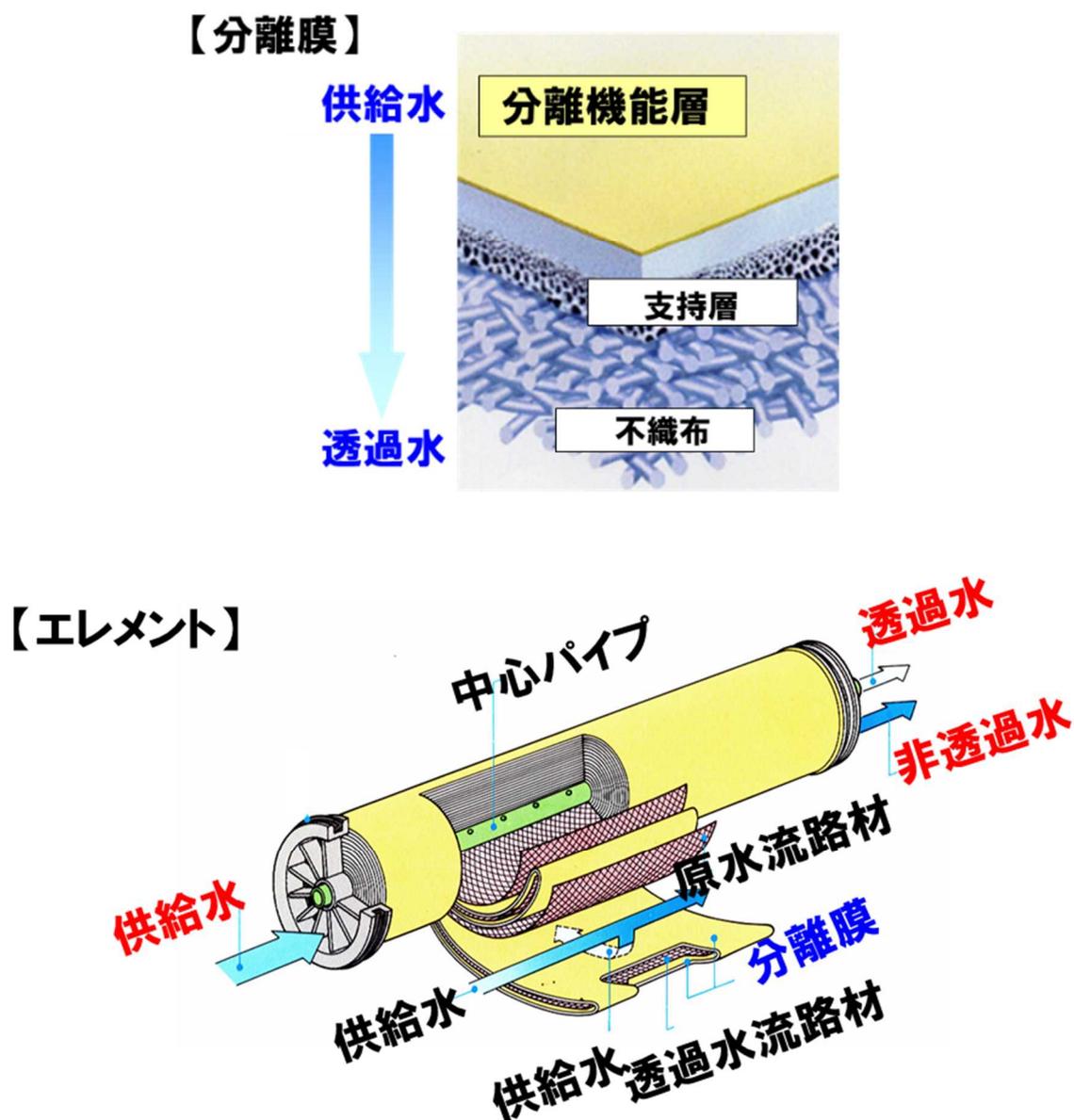
図表 3.1-5 耐酸性と選択性の関係

従来の水処理用途の膜と比べて、5 倍以上の耐久性を有し、かつ選択性が高く、ラボ品と同等の性能を有する膜がベンチ製膜で得られたことを確認した。

今後、パイロットレベルの製膜のスケールアップに向けて検討を行う予定である。

### 3.1.1.2. エレメントのスケールアップ

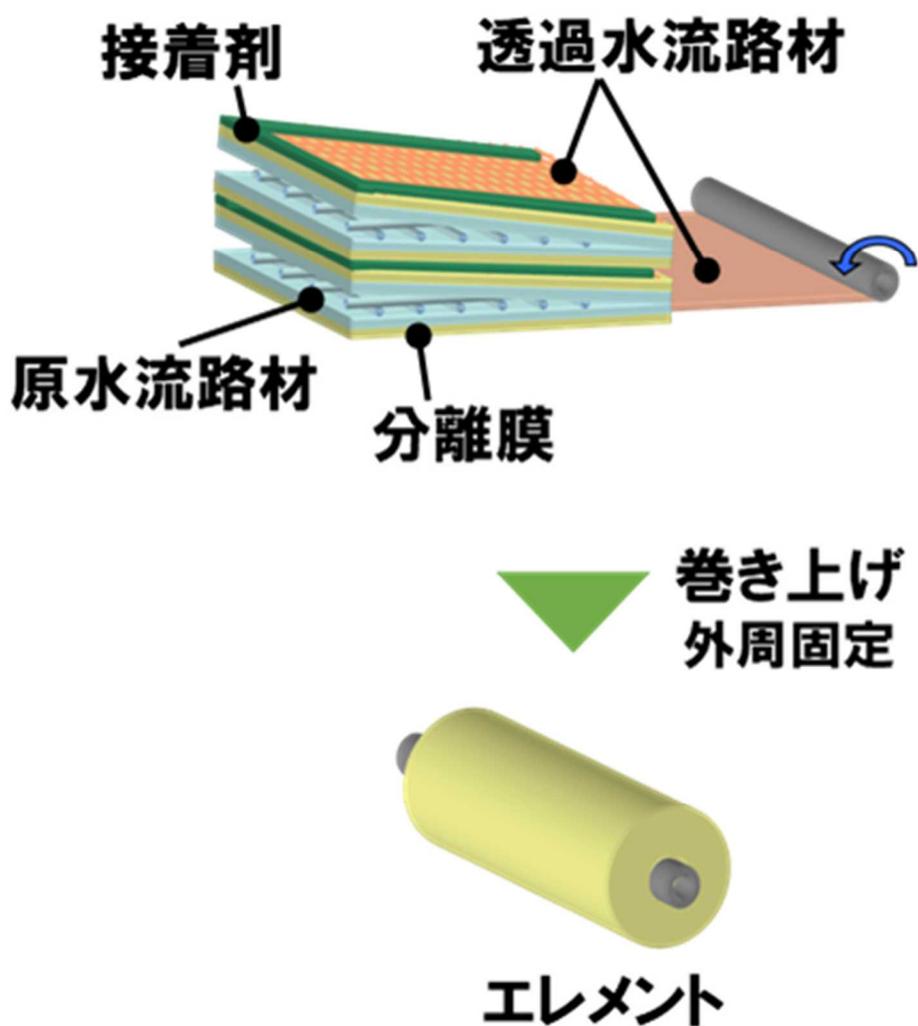
3.1.1.1 で得られた膜を用いて、直径 2.5 インチ、長さ 30 cm の小型エレメントの作製を行った。作製したエレメントは、図表 3.1-6 に示すように、主に分離膜、中心パイプ、原水流路材、透過水流路材から構成される。



図表 3.1-6 分離膜とエレメントの詳細構成

ラボスケールのエレメント作製装置を用いて、2.5 インチの小型エレメントの作製検討を以下①-④の手順で実施した（図表 3.1-7）。

- ① 分離膜を折りたたみ、その間に透過側流路材を挟みこんだ形態の膜リーフを複数セット作製する。
- ② 膜リーフを積層し、各リーフ間を接着剤で貼り合わせて封止する。
- ③ 中心パイプに巻き付けて固定をする。
- ④ ③で得たものの外周にテープを巻き付けて固定する。



図表 3.1-7 エレメントの作製方法

なお、エレメントでの選択性の発現のポイントは、エレメントを作製する際のリーフ間の接着による封止性を最大化することである。基準となる条件（条件 C）に対して、接着剤の硬化条件の変更（条件 A）、塗布位置の変更（条件 B）3 つの異なる作製条件でエレメントの作製を行い、得られたエレメントの特性を評価した。作製したエレメントの外観を図表 3.1-8 に示す。



図表 3.1-8 作製した小型エレメントの外観

エレメントの特性評価に使用した液の詳細は以下の通りである。

(a) エレメントの封止性評価

標準濾過性能評価として、2000 mg/L の硫酸マグネシウム ( $\text{MgSO}_4$ ) を含有し pH7 の水溶液を用いてエレメントの封止性の評価を行った。エレメントの封止性が低い場合には多価イオンであるマグネシウムイオンの阻止率が低くなる。

(b) 酸性条件での選択性評価

650 mg/L の硫酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ) 及び 950 mg/L の硫酸マグネシウム ( $\text{MgSO}_4$ ) を含有する、pH1 の硫酸酸性水溶液を準備して、選択性の評価を行った。

得られたリチウムイオン ( $\text{Li}^+$ ) とマグネシウムイオン ( $\text{Mg}^{2+}$ ) の透過率の比を計算し、選択性とした。

まず、各条件で作製したエレメントについて、エレメントの封止性評価を行った。検討結果を図表 3.1-9 に示す。

条件 B、条件 C では、いずれも硫酸マグネシウム (MgSO<sub>4</sub>) の阻止率が膜の特性に比べて顕著に低い結果であった。一方で、条件 A で得たエレメントでは、硫酸マグネシウム阻止率が 99.5%と高い阻止率を発現し、封止性に問題のないエレメントを得ることができた。

図表 3.1-9 2.5 インチ小型エレメント作製検討結果

	MgSO <sub>4</sub> 阻止率 (%)
<b>条件A</b>	<b>99.5</b>
<b>条件B</b>	<b>98.3</b>
<b>条件C</b>	<b>91.3</b>

条件 A にて、高い多価イオン阻止性を有する小型エレメントを作製できたことを確認したので、酸性条件での選択性の評価を実施した。その結果を図表 3.1-10 に示す。条件 A で得たエレメントは選択性 60 以上であり、多価イオンとリチウムイオンを選択的に分離ができることを確認した。

今後、4 インチエレメントへのスケールアップに向けた検討を行う予定である。

図表 3.1-10 2.5 インチ小型エレメント（条件 A）の選択性

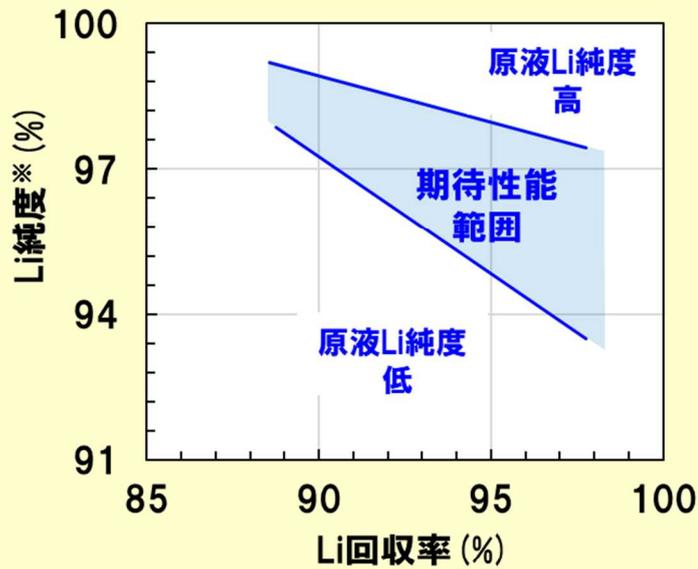
	<b>条件A</b>
<b>選択性 (Li<sup>+</sup>/Mg<sup>2+</sup>分離性)</b>	<b>61</b>

### 3.1.2. 膜・エレメントの高性能化に関する検討

膜の選択性は、後述の 3.2 で示すプロセスの効率に影響を与える。試算上は、選択性 60 の膜を用いることで、リチウムを高効率に分離、回収ができることを見出しているが、選択性をより高くすることによって、よりプロセスを効率化することができる。事前検証結果（試算結果）を図表 3.1-11 に示す。

膜の選択性を 60 から 80 に高めることによって、3.2 で開発する膜プロセスにおいて、純度、回収率のポテンシャルゾーンを向上させることが可能だけでなく、処理速度を 1.7 倍に高めることができると見込まれる。

**[選択性60]**



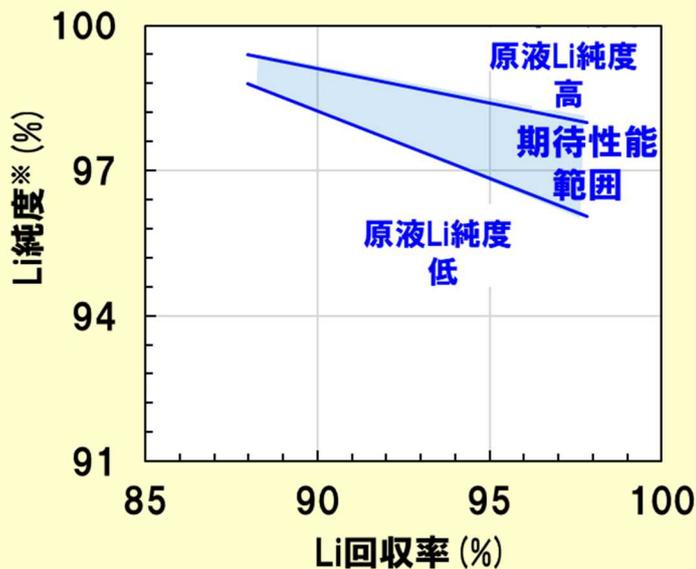
処理速度  
(相対値)

1(基準)

※) 膜プロセス透過液中の  
Li濃度 (mg/L) / 全カチオン濃度 (mg/L)



**[選択性80]**



処理速度  
(相対値)

約1.7倍

※) 膜プロセス透過液中の  
Li濃度 (mg/L) / 全カチオン濃度 (mg/L)

図表 3.1-11 選択性向上による膜プロセス効率化の見込み (試算結果)

### 3.1.2.1. ラボ製膜検討結果

3.1.2 に記載の通り、膜の選択性を 60 から 80 に高めることで、3.2 で開発する膜プロセスにおいて、純度、回収率のポテンシャルを向上と、処理速度を高めることができると見込まれる。そこで膜の選択性を 80 以上に高めることを目指し、ラボにて枚葉での製膜を 3 つのアプローチ（製膜時の原料を変更したアプローチ①、製膜条件を変更したアプローチ②、従来処方の膜を後加工したアプローチ③）について検討した。結果を図表 3.1-12 に示す。

図表 3.1-12 性能向上に向けたラボでの製膜検討結果

	選択性 ( $\text{Li}^+ / \text{Mg}^{2+}$ 分離性)
従来処方	61
アプローチ①	20
アプローチ②	94
アプローチ③	14

アプローチ①及びアプローチ③では選択性が低下した。一方でアプローチ②では選択性を向上させることができ、目標の 80 以上の選択性を有する膜を得ることができた。引き続き手法、条件等の探索を行い、ベンチ製膜へのスケールアップ検討に進める予定である。

### 3.2. 膜プロセスの開発、実証事業（実証事業2）

実証事業2では、3.1で開発する膜・エレメントを用いてリチウムを分離するプロセス技術の構築とスケールアップに必要な装置設計の検討を行った。また、膜プロセスによる廃 LIB からのリチウム回収の効率化の効果や本膜プロセスを導入した際のライフサイクルアセスメント（LCA）の明確化に向けて必要な検討を行った。

#### 3.2.1. 膜プロセス開発・スケールアップに関する検討

分離特性評価は、ラボの評価装置を用いて実施した。

##### （1）評価に用いた液

分離特性評価には以下の廃 LIB 由来の酸浸出液の模擬液と実液を用いた。

##### i) 模擬液

廃 LIB 由来の酸浸出液を模擬した模擬液を設定して作製した。

本実証事業の目的は、多価イオンとリチウムイオンを含む酸性の溶液から膜プロセスによって多価イオンとリチウムイオンを分離することであるため、模擬液の設定において重要な因子は液の①pH と②多価イオンの総濃度に対するリチウムイオン濃度の比である。特許・文献調査や有識者ヒアリング等の結果、概ね以下の範囲が想定された。

##### ① pH

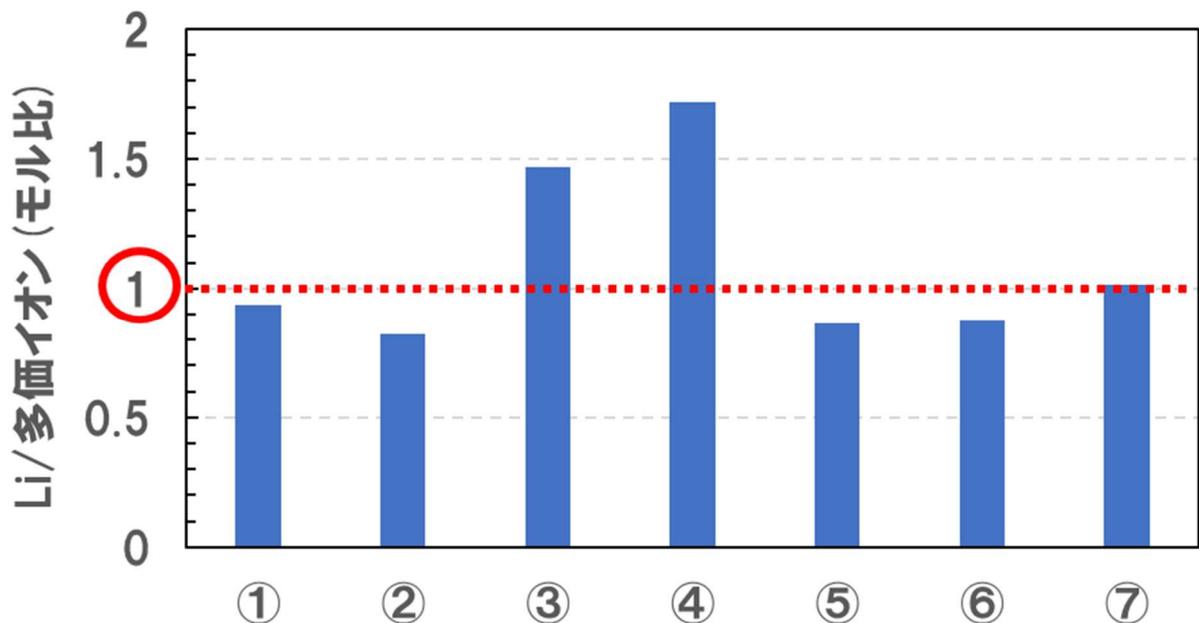
- ・酸浸出液の組成は pH0～3 の範囲で様々である。
- ・廃 LIB には多種多様な金属元素が存在し、リチウムはニッケルやコバルト等と固溶体の形となった正極材として使われている。また電解質には六フッ化リン酸等が用いられている。廃 LIB からリチウムを高回収率にて回収するためには、リチウムだけでなく他の金属元素も溶解可能な pH で浸出することが求められる。

そのため、耐酸・高選択 NF 膜が適用できる範囲で、種々の金属種が溶解可能な pH である pH1.4 で実施した。

- ・酸浸出に用いる酸の種類については、試薬コストや装置の耐腐食性の観点から塩酸や硝酸ではなく硫酸が使用されることが多いとのことであったので、硫酸酸性の水溶液とした。

② 多価イオンの総濃度に対するリチウムイオン濃度の比

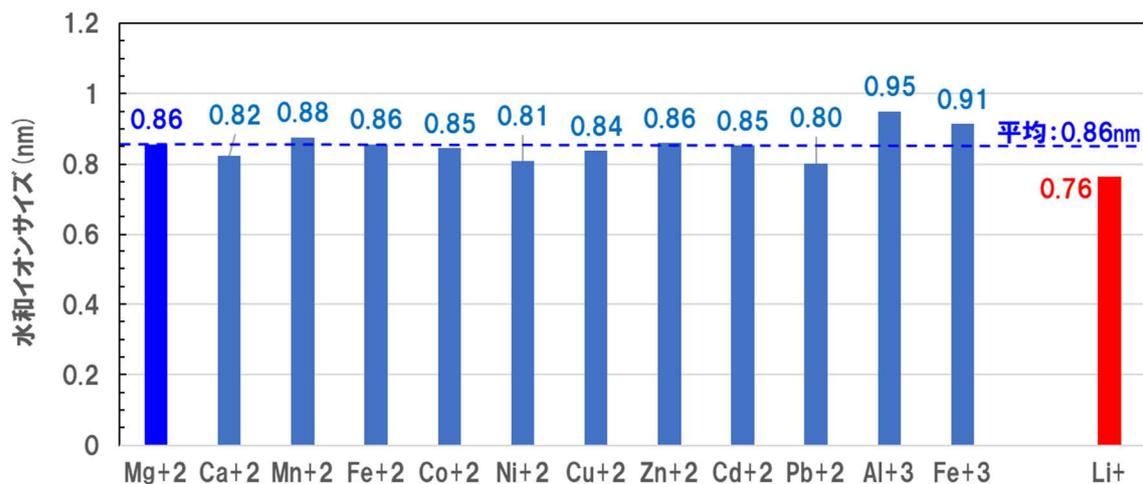
- ・想定される酸浸出液の Li/多価イオン（モル比）例を図表 3.2-1 に示す。図中の①～⑦は複数種の酸浸出液を示し、Li/多価イオン（モル比）について東レが情報収集の上、作成した。



図表 3.2-1 酸浸出液のリチウム/多価イオン比の例(モル比)

- ・図表 3.2-1 より、酸浸出液のリチウムと多価イオンのモル比は概ね1程度であることが想定されるため、模擬液のリチウム/多価イオン比（モル比）を1に設定した。
- ・廃 LIB 由来の酸浸出液の実液では、多種の多価イオン（ $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , など）が存在することが想定されるが、模

擬液を作製するにあたっては、多価イオンをすべてマグネシウムイオン ( $Mg^{2+}$ ) とした。なお、多価イオンをマグネシウムイオンで代表させることの妥当性は水和イオンサイズが指標となり、BY E. R. NIGHTINGALE らの文献に記載の水和イオンサイズのデータを引用し、以下図表 3.2-2 にまとめた<sup>(2)</sup>。



図表 3.2-2 各種金属イオンの水和イオンサイズ(nm)<sup>(2)</sup>

- ・図表 3.2-2 より、多価のカチオンの水和イオンサイズの平均値はマグネシウムイオン ( $Mg^{2+}$ ) の水和イオンサイズと同等である。そのため、模擬液中の多価イオンをマグネシウムイオンに代表することにした。また、マグネシウムイオンは他の酸浸出液に含まれる多価カチオン（主に重金属イオン）に比べて、取り扱いが容易であることから、マグネシウムイオンを模擬液における多価カチオン種として採用し、pH1.4 とした。
- ・模擬液の組成を ICP で測定した結果を図表 3.2-3 に、また調整した液の外観を図表 3.2-4 示す。

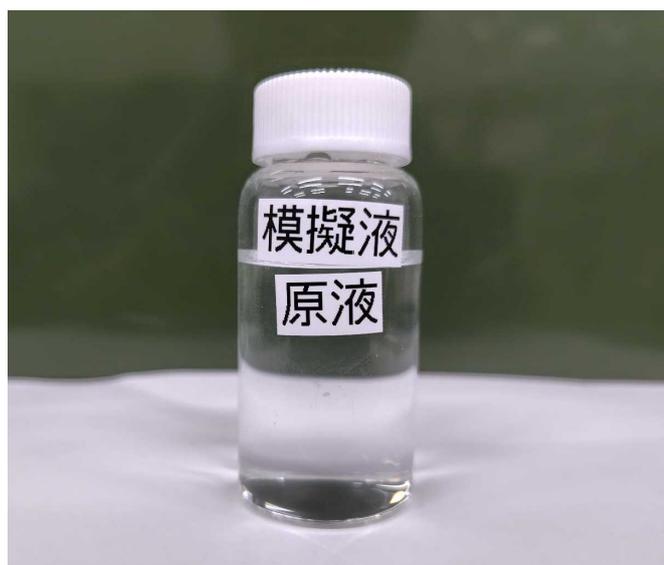
図表 3.2-3 模擬液の組成

濃度 (mg/L)	Mg <sup>2+</sup>	5,000
	Li <sup>+</sup>	1,500
Li/多価 (モル比)		1
Li純度 <sup>※</sup> (%)		10

※前述の通り、リチウムの純度は液中の全カチオン濃度 (mg/L) に対するリチウム濃度 (mg/L) の割合 (重量%) であるが、模擬液中のカチオンは全てマグネシウムイオンであり、酸浸出液に通常多く含まれるコバルト、ニッケル、マンガン、銅、鉄などの重金属に対して原子量が半分程度と小さい。そのため、上記のリチウム純度の定義ではリチウム純度が高く計算される。そのため、模擬液におけるリチウムの純度としては、溶液中のマグネシウムイオンの mol 数がすべてコバルトイオンであると仮定し、マグネシウムからコバルトへ原子量で換算し、次式でリチウムの純度を定義した。

$$\text{Li 純度}^{\ast} (\%) = \frac{\text{Mg 濃度} \left( \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) \times \frac{M_{\text{Co}}}{M_{\text{Mg}}}}{\text{Li 濃度} \left( \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) + \text{Mg 濃度} \left( \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) \times \frac{M_{\text{Co}}}{M_{\text{Mg}}}} \times 100$$

$M_{\text{Co}}$  : Co の原子量(g/mol)、 $M_{\text{Mg}}$  : Mg の原子量(g/mol)



図表 3.2-4 模擬液の外観

ii)実液

以下の廃 LIB 由来の 2 種類の酸浸出液を用いて実施した。

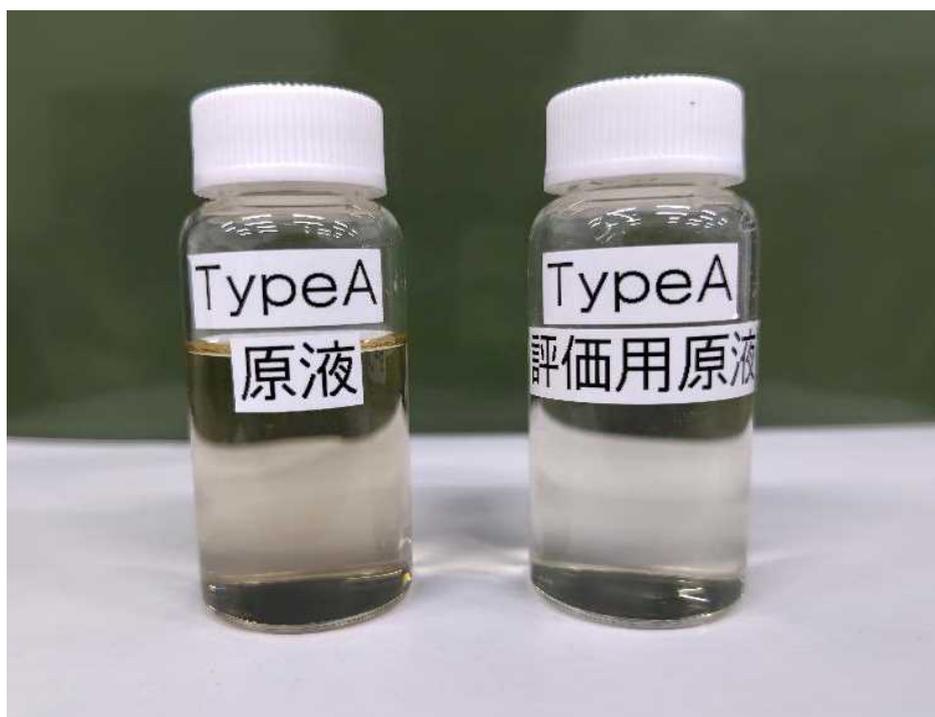
① Type A

原液の組成、および原液を膜濾過評価用に希釈した液組成を ICP で測定し図表 3.2-5 に、また液の外観を図表 3.2-6 に示す。

図表 3.2-5 TypeA 液の組成

Type A		原液	評価用原液
濃度 (mg/L)	Li <sup>+</sup>	9,100	3,400
	Al <sup>3+</sup>	29,000	12,000
	他多価	18,400	7,200
Li/多価 (モル比)		0.9	
Li純度 (%)		16	

Li 純度：液中の全カチオン濃度(mg/L)に対する  
リチウムイオン濃度(mg/L)の重量%



図表 3.2-6 Type A 液の外観 (左) 原液、(右) 評価用原液

Type A 液は、アルミニウムイオン (Al) が多価イオンの中で最も多く含まれる pH2.9 の酸浸出液である。原液の状態では総イオン濃度が高く、NF 膜での濾過時に透過時に大きな浸透圧が生じる可能性があったため、希釈したものを評価用原液として使用した。

## ②Type B

原液の組成、原液を膜評価用に希釈した液の組成を ICP で測定し図表 3.2-7 に、液の外観を図表 3.2-8 に示す。

図表 3.2-7 TypeB 液の組成

Type B		原液	評価用原液
濃度 (mg/L)	Li <sup>+</sup>	4,800	2,500
	Ni <sup>2+</sup> ,Co <sup>2+</sup>	25,200	12,700
	他多価	14,900	7,700
Li/多価 (モル比)		0.9	
Li純度 (%)		11	

リチウム純度：液中の全カチオン濃度(mg/L)に対する  
リチウム濃度(mg/L)の重量%



図表 3.2-8 Type B 液の外観 (左) 原液、(右) 評価用原液

Type B 液は、ニッケルとコバルトを主成分として含むものであり、pH0.8 の酸浸出液である。Type A の液と同様に、原液の状態では総塩濃度が高く、NF 膜透過時に大きな浸透圧が生じる可能性があったため、希釈して評価用原液として使用した。

### 3.2.1.1.膜プロセス開発①：模擬液でのプロセス設計

図表 3.2-3 の模擬液、および 3.1.1 の検討にて選択性を確認した直径 2.5 インチ、長さ 30 cm の小型エレメントを用いて、ラボ装置で膜プロセスの検証を実施した。

検証後の液の組成を ICP で測定し図表 3.2-9 に示す。

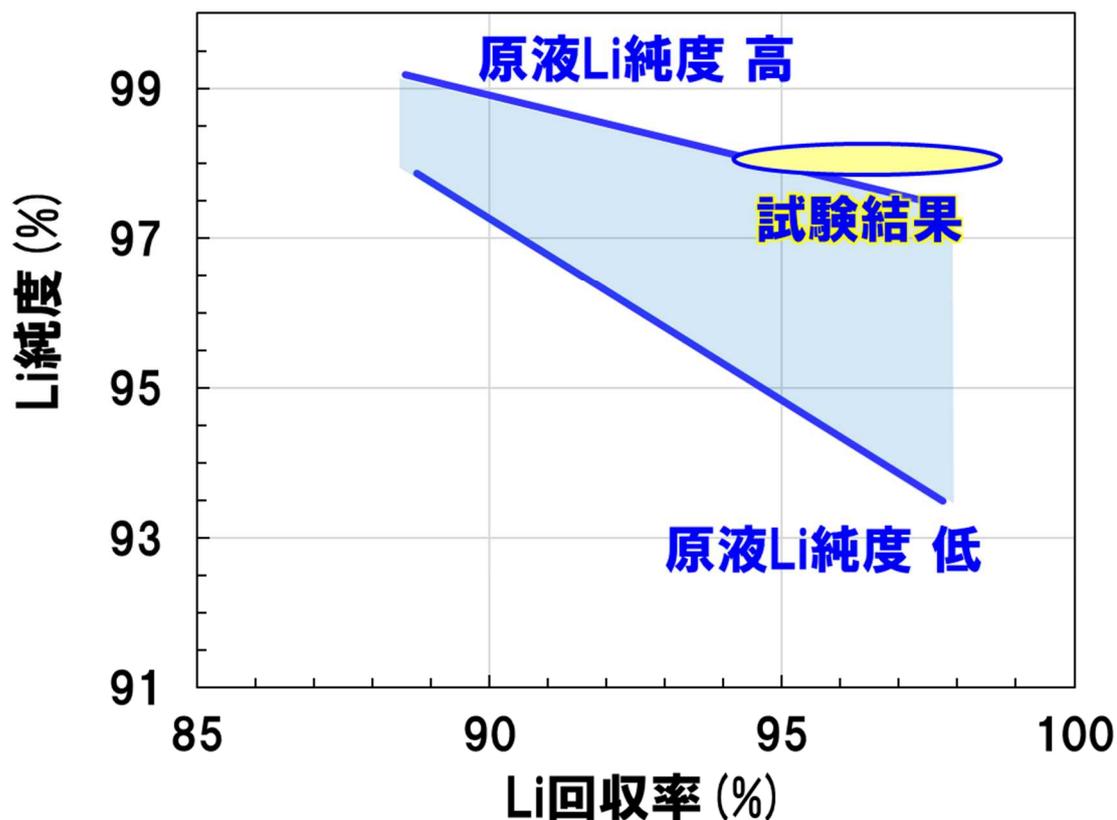
図表 3.2-9 模擬液での膜プロセス検証結果  
(膜プロセスで処理後の液の組成)

液種		透過液	非透過液
濃度 (mg/L)	Mg <sup>2+</sup>	10	4,700
	Li <sup>+</sup>	1,500	10
Li/多価 (モル比)		530	<0.01
Li純度※ (%)		98	<0.1

※リチウムの純度は、溶液中のマグネシウムイオン (Mg<sup>2+</sup>) のモル数がすべてコバルトイオン (Co<sup>2+</sup>) であると仮定し、マグネシウム (Mg) の原子量をコバルト (Co) の原子量に換算して算出。

ラボ装置を用いて膜プロセスを検証した結果、高リチウム純度の透過液を得ることができた。一方で、非透過液中にはリチウムが殆ど含まれないことを確認した。

図表 3.2-9 で得られた結果から、膜プロセス工程におけるリチウムの回収率を計算した結果と、リチウムの純度の結果を合わせて図表 3.2-10 に示す。



図表 3.2-10 模擬液を用いたラボ装置による膜プロセスの検証結果

(※リチウム純度は、溶液中のマグネシウムイオン ( $Mg^{2+}$ ) のモル数がすべてコバルトイオン ( $Co^{2+}$ ) であると仮定し、マグネシウム ( $Mg$ ) の原子量をコバルト ( $Co$ ) の原子量に換算して算出。)

透過液のリチウム回収率は95%以上で、リチウムの純度は98%となり、試算で見込まれた結果と概ね同等の範囲の結果となった。本結果により、耐酸・高

選択 NF 膜を用いた膜プロセスを経ることで、廃 LIB 由来の酸浸出液から、高純度リチウム溶液を高いリチウム回収率で得られる可能性を確認した。

### 3.2.1.2.膜プロセス開発②：実液での評価

3.2.1.1 では、マグネシウム (Mg) とリチウム (Li) をカチオン種とした硫酸酸性の模擬液を用いて、膜プロセスの有効性をラボ装置で検証を行った。本項では、2 種類の廃 LIB 由来の酸浸出液の実液 (Type A 液、Type B 液) を用いて、膜プロセスによるリチウムの分離性についてラボ装置で検証した。

廃 LIB 由来の酸浸出液の実液には、模擬液とは異なり、多種の電池材料に由来するカチオン種、アニオン種が混在しており、pH や組成が変動すると錯体を形成したり、不溶化して沈殿として形成したりすることがある。

分離対象のイオンが錯体を形成すると NF 膜の透過性に影響を及ぼし、沈殿の形成は膜表面へのファウリングによる膜の閉塞に繋がる。また、発生する沈殿物がリチウムイオンを伴って共沈した場合には、リチウムのロスにも繋がる。

そのため、安定的に運転可能な膜プロセスを確立するためには、イオンの錯体形成挙動の把握と沈殿物が発生しない pH の範囲の把握が必要である。

そこで、シミュレーションと実験により、Type A 液、Type B 液において、沈殿物が発生する傾向を検証した。

#### (1) シミュレーションによる沈殿傾向の予測

沈殿物の発生傾向についてまずシミュレーションによる予測を行った。計算方法、条件を以下に示す。

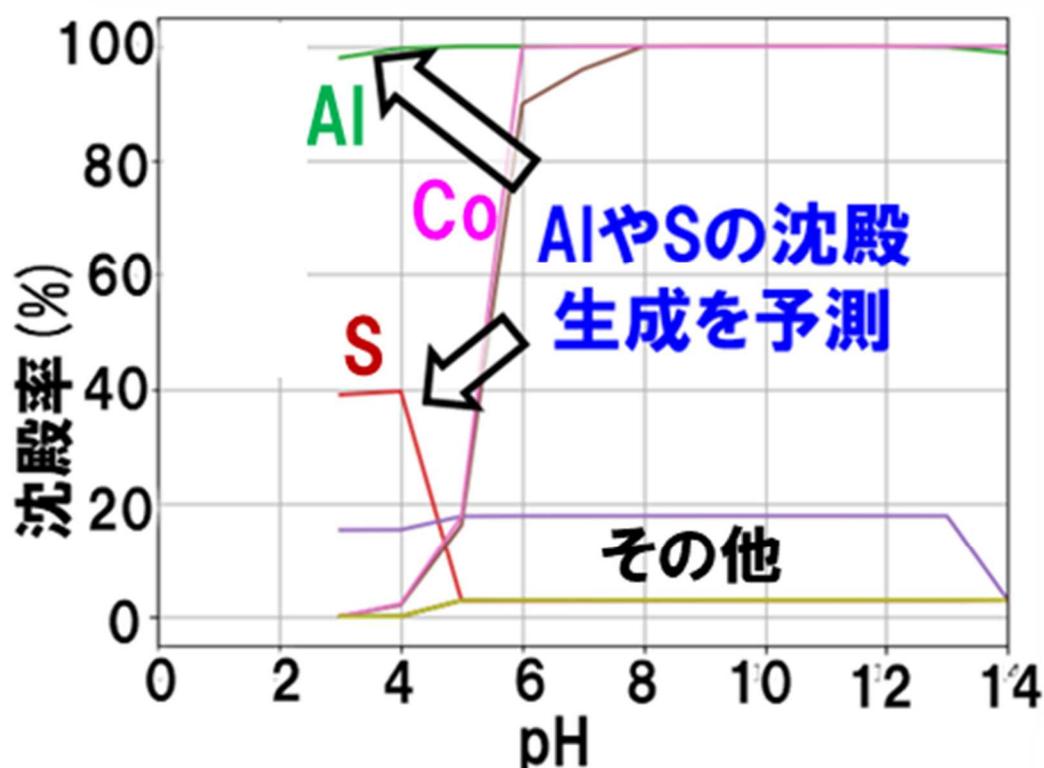
- ・ソフトウェア：汎用地球科学モデリングコード PHREEQC
- ・熱力学データベース：minteq.v4, llnl
- ・実施内容：溶液に水酸化ナトリウム (NaOH) を添加して pH を高めた。

その際の、各種イオンの濃度、溶存形態と沈殿物が 生じる場合には組成・量を計算した。

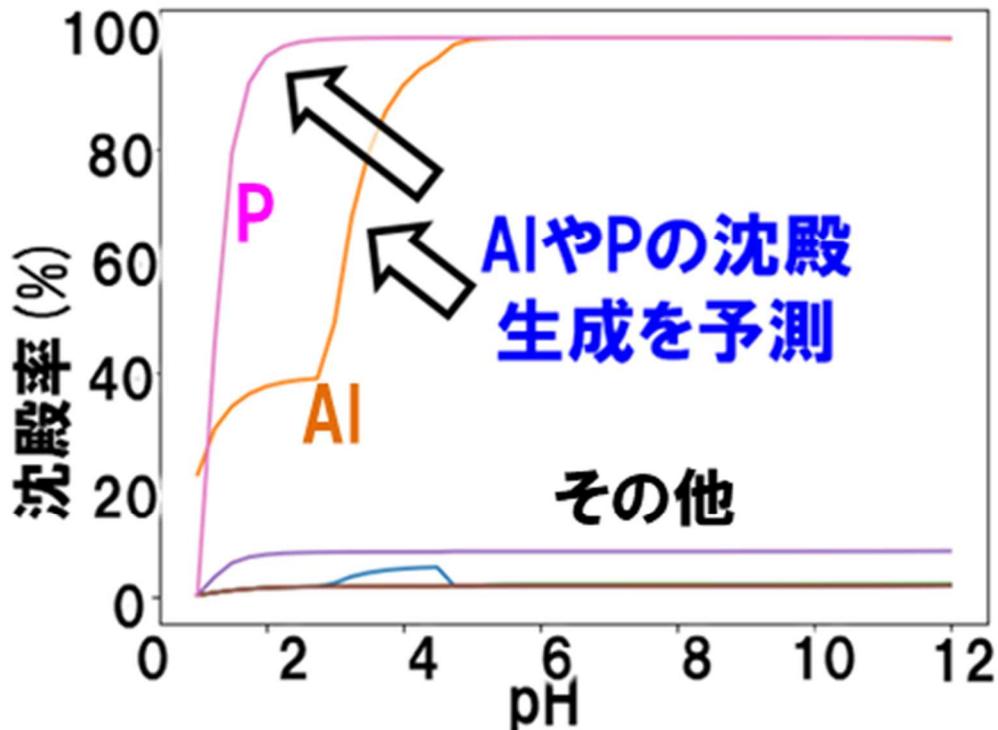
上記の既存の熱力学データベースには、廃 LIB 由来の酸浸出液に含まれるイオン種及び固相種のすべてが含まれるわけではなく、考慮されていないも

のがある。しかし、今回は大まかな沈殿傾向を把握する目的での検討として、Type A、Type B の系でそれぞれシミュレーションを実施した。

上記の条件で平衡計算を実施した結果について、Type A のシミュレーション結果を図表 3.2-11 に、Type B のシミュレーション結果を図表 3.2-12 に、それぞれ示す。



図表 3.2-11 Type A 液のシミュレーション結果



図表 3.2-12 Type B 液のシミュレーション結果

Type A 液、Type B 液ともに、アルミニウム (Al) 含有の沈殿の形成が予測された。

① Type A 液

- ・原液の状態でもアルミニウムや硫黄をはじめとした複数の元素を含む沈殿物が生じる傾向が示唆された。
- ・pH を高めると、原液の状態で示唆された沈殿物とは別の沈殿物も発生することが示唆された。

② TypeB 液

- ・原液の状態では沈殿する傾向はないことが分かった。

- ・一方で、pH を高めるに伴ってアルミニウムとリンをはじめとした複数の元素を含む沈殿が生じる傾向が示唆された。

## (2) 実験による沈殿状態の確認

(1) でのシミュレーション結果を参考に、Type A 液についてラボ実験による沈殿状態の確認を実施した。

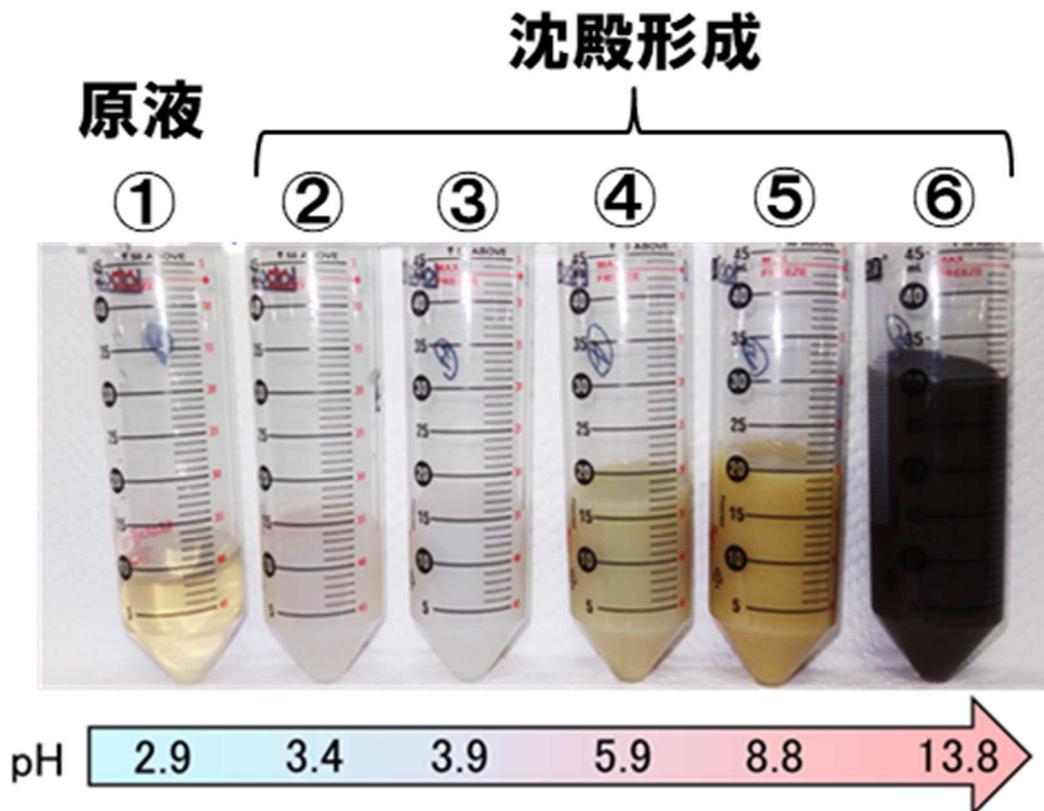
Type A 液に 4 mol/L の水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液の添加量を変化させ、6 種のサンプルを作製した。作製した水準を図表 3.2-13 に示す。

図表 3.2-13 Type A 液の pH 変化試験の水準表

サンプル	typeA原液 / mL	4M NaOH aq / mL
①	10	0.0
②	10	2.5
③	10	5.0
④	10	7.5
⑤	10	10.0
⑥	10	20.0

次に、上記サンプル①～⑥について、1 時間攪拌を行った後に遠心分離を行った。サンプルの外観を図表 3.2-14 に示す。

次いで、上澄み液をサンプリングして、pH 測定と誘導結合プラズマ発光分光分析法 (以下、ICP と記載) 測定を実施した。



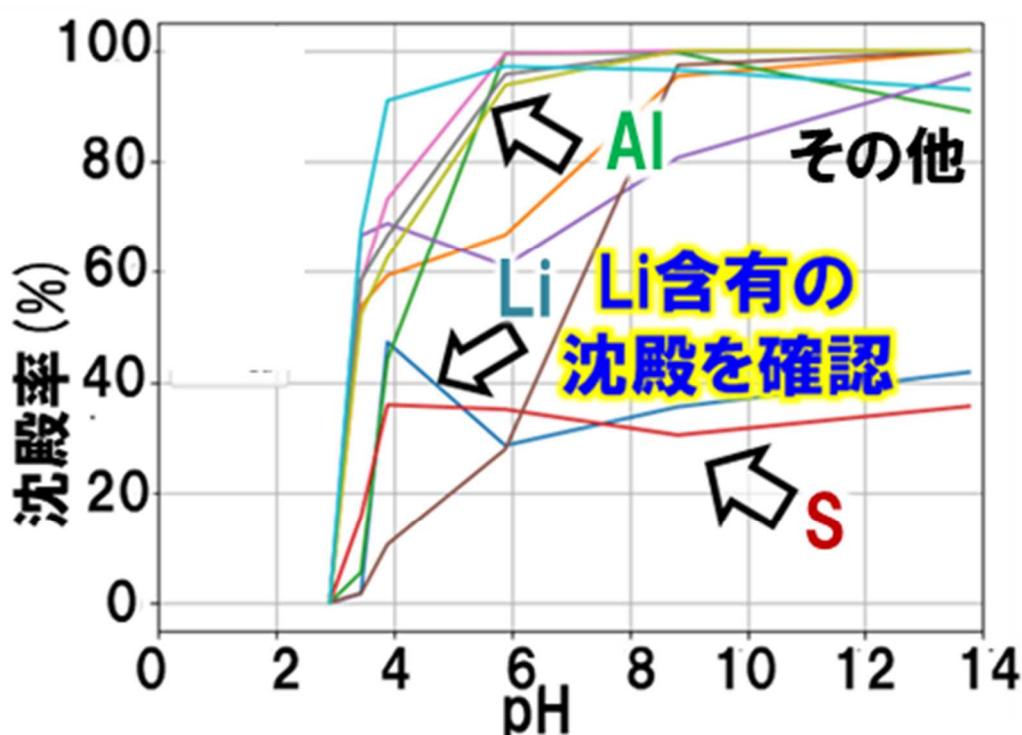
図表 3.2-14 Type A 液の pH 変化試験（左からサンプル①～⑥）

pH を 2.9 から 3.4 及び 3.9 に高くしたサンプル②、③については、遠心分離後の上澄み液が固形化した。すなわち、これらの溶液は一部が非平衡状態となっており、反応が非常に緩慢に起こることがわかった。また、pH を 13.8 までにアルカリ性側にまで高めたサンプル⑥では、遠心分離をした直後は茶色と黒色の沈殿物が混在していたが、その後 1 週間放置後には完全に黒色に変化した。

サンプル①～⑥について、沈殿物を遠心分離で沈降させた後の上澄み液中に含まれる各イオンの濃度を ICP 測定により分析し、以下の式により、初期の液（サンプル①）中に含まれる各イオン重量から各サンプルの各イオン重量を、それぞれ差し引くことで、沈殿物として固相に移行した各イオンの割合を求め、それを各イオンの沈殿率とした。得られた結果を図表 3.2-15 に示す。

$$\text{沈殿率} = \frac{C_0V_0 - C_1(V_0 + V_a)}{C_0V_0} \times 100 (\%)$$

$C_0$  (mg/L) : 各イオンの初期濃度 (サンプル①)、 $V_0$  (L) : 初期体積(10mL)、  
 $C_1$  (mg/L) : 各イオンの上澄み液中の濃度、 $V_a$  (L) : 添加した 4M NaOH 水溶液の体積



図表 3.2-15 pH を変更した時の沈殿率の推移 (実験結果)

図表 3.2-11 のシミュレーション結果では、リチウムを含有する沈殿物の形成は予測されなかったが、図表 3.2-15 の実験結果ではリチウムを含有する沈殿物が形成されていることを確認した。また、得られた沈殿物の X 線回折法 (XRD) 分析を行った結果、Al-SO<sub>4</sub> 系の硫酸複塩が存在し、リチウムは他の塩が形成する沈殿物と共沈して、ロスすることが示唆された。そのため、今後は沈殿物にリチウムがどのような形態で取り込まれているかなどの詳細分析を検討してい

る。また、Type B 液については、今回実施した方法と同様の試験を実施する予定である。

なお、シミュレーション結果と実験結果で乖離が生じている部分については、今回の実験で生じた現象を表現できていない可能性があるため、予測精度向上のためにデータ蓄積等も今後進めていく予定である。

### (3) ラボ装置での膜プロセスの検証

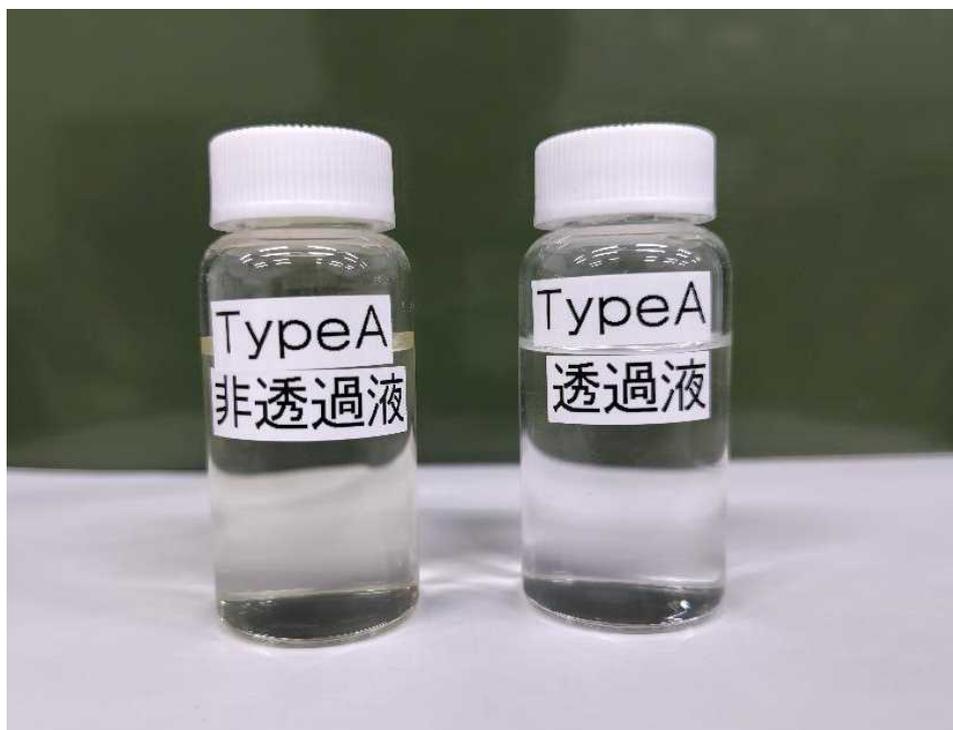
#### i) Type A 液 :

図表 3.2-5 の Type A 液、および 3.1.1 の検討にて選択性を確認した直径 2.5 インチ、長さ 30 cm の小型エレメントを用いて、ラボ装置での膜プロセス検証を実施した。その結果、得られた膜プロセスを経て得られた液の組成を ICP で測定し図表 3.2-16 に、また、当該液の外観を図表 3.2-17 に示す。

図表 3.2-16 Type A 液の膜プロセス検証結果  
(膜プロセスで処理後の液組成)

Type A		透過液	非透過液
濃度 (mg/L)	Li <sup>+</sup>	2,300	<10
	Al <sup>3+</sup>	27	6,000
	他多価	91	3,300
Li/多価 (モル比)		115	<0.01
Li純度 (%)		95	<0.1

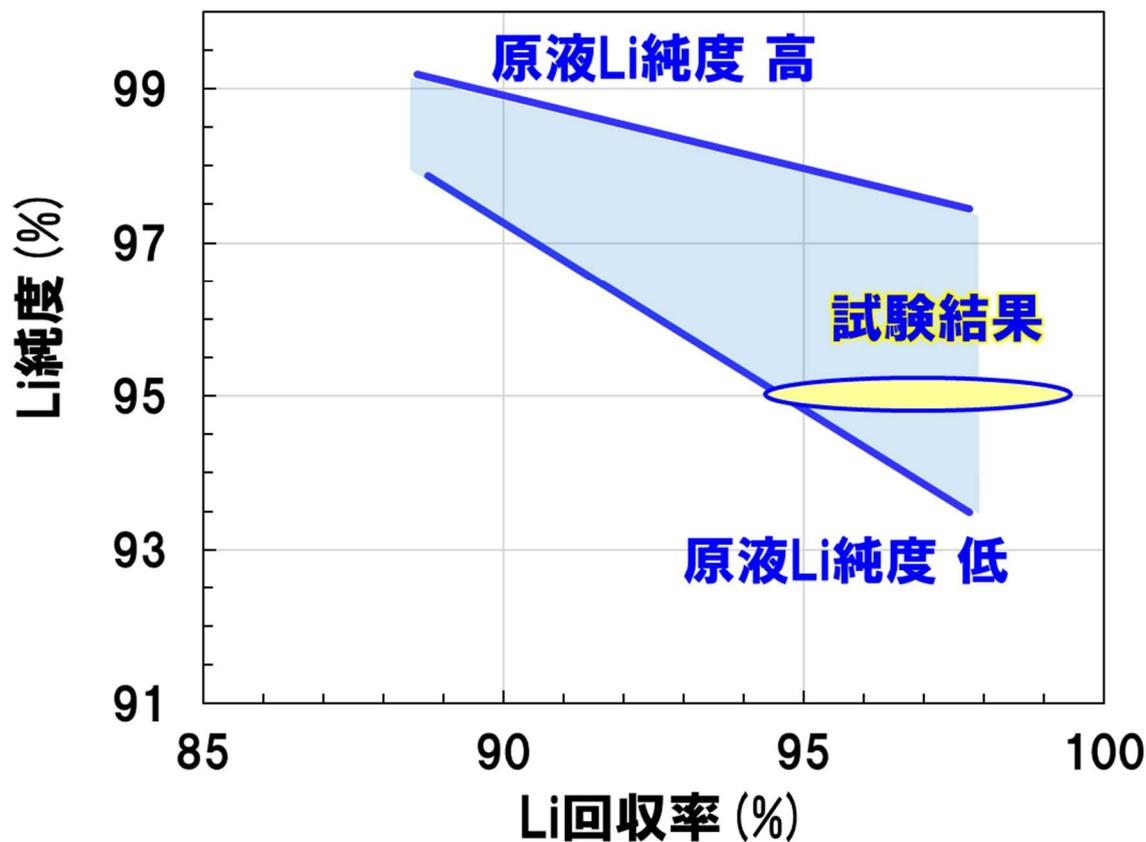
リチウム純度：液中の全カチオン濃度(mg/L)に対する  
リチウム濃度(mg/L)の重量%



図表 3.2-17 Type A 液の膜処理後の液の外観 (左) 非透過液、(右) 透過液

Type A 液を用いてラボ装置で膜プロセスを検証した結果、高純度のリチウムを含有する透過液を得ることができた。一方で、非透過液中にはリチウムがほとんど含まれないことを確認した。液の外観も、透過液はほぼ無色透明を呈しており、評価用の原液や膜処理での非透過液に比べて着色がほとんどないので、液中には有色の多価イオンの含有量が少ないことが分かった。

図表 3.2-16 で得られた結果から、膜プロセスを経た後のリチウムの回収率と純度の関係を計算した結果を図表 3.2-18 に示す。



図表 3.2-18 Type A 液を用いたラボ装置での膜プロセス検証結果

膜プロセスを経て得られた透過液に含まれるリチウムの回収率は 95%以上であり、また、リチウムの純度は 95%となり、試算で見込まれた結果と概ね同等の範囲の結果となった。

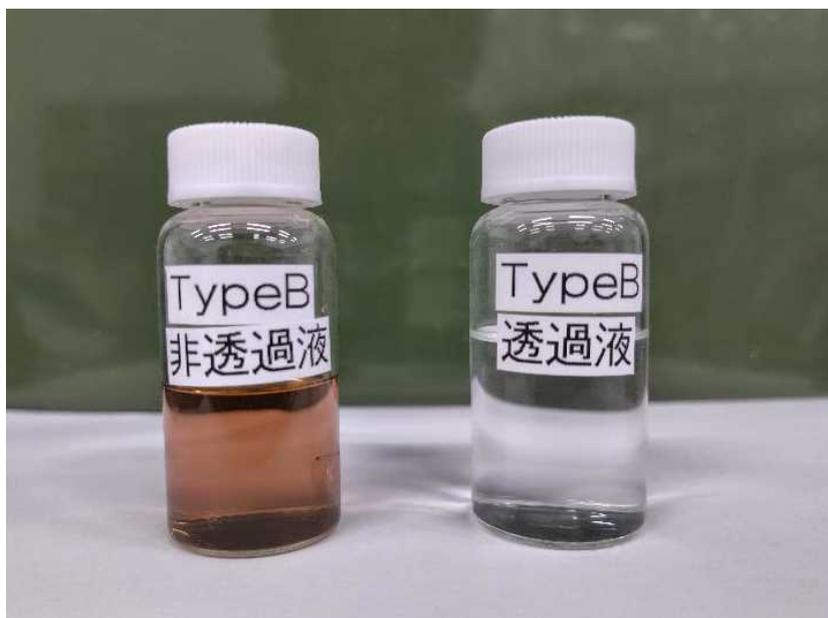
ii) Type B 液

図表 3.2-7 に示した Type B 液、および 3.1.1 の検討にて選択性を確認した直径 2.5 インチ、長さ 30 cm の小型エレメントを用いて、ラボ装置での膜プロセス検証を実施した。その結果、膜プロセスを経て得られた液の組成を ICP で測定し図表 3.2-19 に、また、当該液の外観を図表 3.2-20 に示す。

図表 3.2-19 Type B 液での膜プロセス検証結果  
(膜プロセスで処理後の液組成)

Type B		透過液	非透過液
濃度 (mg/L)	Li <sup>+</sup>	2,100	60
	Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup>	4	11,200
	他多価	36	6,300
Li/多価 (モル比)		250	0.03
Li純度 (%)		98	0.3

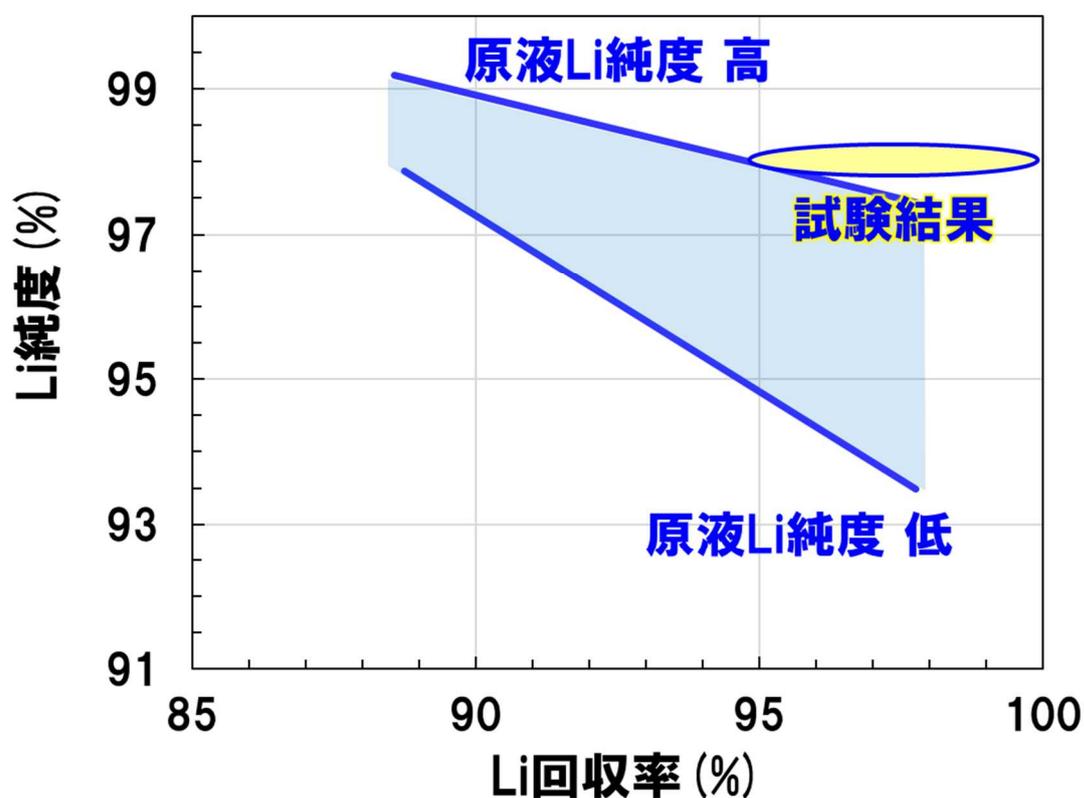
リチウム純度：液中の全カチオン濃度(mg/L)に対する  
リチウム濃度(mg/L)の重量%



図表 3.2-20 Type B 液の膜処理後の液の外観 (左) 非透過液、(右) 透過液

Type B液を用いてラボ装置で膜プロセスを検証した結果、高純度のリチウムを含有する透過液を得ることができた。一方で、非透過液中にはリチウムがほとんど含まれないことを確認した。液の外観も、透過液は評価用原液や非透過液に比べ無色透明であり、有色の多価イオンが少ないことが分かった。

図表 3.2-19 で得られた結果から、膜プロセスを経たりチウムの回収率と純度の関係を計算し、結果を図表 3.2-21 に示す。



図表 3.2-21 Type B液を用いたラボ装置での膜プロセス検証結果

膜プロセスを経て得られた透過液へのリチウム回収率は95%以上で、リチウムの純度は98%となり、試算で見込まれた結果と概ね同等の範囲の結果となった。

上記の TypeA および TypeB の液を用いた結果により、耐酸・高選択 NF 膜を用いた膜プロセスを経ることで、廃 LIB 由来の酸浸出液から高純度のリチウム含有する溶液を高いリチウム回収率で得られる可能性を確認した。

### 3.2.1.3. リチウムの検出技術の検討

廃 LIB からの酸浸出液は、電池の構成や正極材の種類により、多種多様なイオンを含み、その濃度も多種多様である。膜プロセスを用いてリチウムを安定的に分離・回収するためには、原液や透過液、非透過液の各リチウムイオンの濃度を評価して膜処理の状況を把握しできることが好ましい。

本事業においては、測定対象となる液体が強酸性の溶液で、濃度の幅が広いものである。また、使用しやすさを考えると、維持管理が容易で、1 回の測定にかかる時間が短く、周辺機器の構成がシンプルであることが望ましい。検出感度や精度面では、原子吸光光度法や誘導結合プラズマ発光分光法(ICP-OES)が、オフライン測定では有望で一般的に用いられる手法であるが、測定装置の筐体が大きく、かつアセチレンやアルゴンなどのガス供給が必要であることなどから大掛かりな測定となる。

そのため、本項では、溶液中のリチウムイオンの濃度を簡便に検出するための手法を選定し、膜プロセスの設計に反映させることを目的とする。

#### (1) リチウムイオンの濃度の定量・測定技術の調査

リチウムイオンの濃度の定量・測定技術について、国内外の先行事例、学術論文、特許等の基礎情報の調査・情報収集を行った結果、リチウムの検出・定量方法として以下の 25 手法があることを確認した。

<リチウムの検出・定量手法>

1. 重量法
2. 容量法（滴定法）
3. 比色法
4. 吸光光度法 トリン吸光光度法
5. 蛍光光度法
6. 赤外線分光法（IR）
7. 炎光光度法
8. 原子吸光光度法（AAS） フレームレス型、フレーム型
9. 誘導結合プラズマ発光分光分析法（ICP-OES）
10. レーザー誘起ブレイクダウン分光法（LIBS）
11. X線光電子分析（XPS）
12. NMR（核磁気共鳴法）
13. 電極法
14. イオンクロマトグラフィー法（IC）
15. キャピラリー電気泳動法（CE）
16. 誘導結合プラズマ重量分析（ICP-MS）
17. SIMS（二次イオン質量分析法）
18. 光学センサー
19. 放射化分析法
20. レーザーマイクロプローブ質量分析（LAMMA）
21. 中性子反射率測定法
22. 反跳粒子検出法（ERDA）
23. 飛行時間測定型の弾性反跳粒子検出（TOF-ERDA）法
24. ラザフォード後方散乱法（RBS）
25. 核反応分析法（RNA）

これら挙げられた手法の内、溶液中のリチウムイオン濃度の検出に使用実績があると考えられるものは概ね 10 手法あった。その内、オンライン型で利用

されている手法はイオンクロマトグラフィー、キャピラリー電気泳動法及びイオン電極法の3手法であった。以下に、抽出した3手法の概要を述べる。

#### i)電極法

電気化学的手法としては、電位差測定やボルタンメトリーなどがあるが、電位差測定の中でもよく用いられるがイオン選択電極 (ISE) を用いた電極法である。本手法は電極を液体の試料に直接挿入すればよいため、試料を運搬する必要がなく、迅速にリアルタイムで測定することができる。

イオン選択電極 (ISE) のリチウム濃度の定量範囲は  $10^{-5}$ ~1 mol/L であり、幅広い分野で液体試料中のリチウムの濃度測定に実用され、それを用いて研究開発が進んでいる<sup>(3)</sup>。オンラインでのリチウムの濃度測定も既に実用されており、それを用いた電解質の自動分析装置が多数製品化されている<sup>(4)</sup>。

溶液中のリチウムの濃度測定の例としては、血液や尿に含まれるリチウムの濃度測定が例示される。Convergys® ISE auto (Convergent Technologies 社) の場合は、100 µL 前後の量の液体試料中のリチウム濃度を1分前後で測定可能であり、定量範囲はおよそ 0.10~5.00 mmol/L 程度である。なお、これらの装置は卓上設置型でオフラインの仕様である。

イオン選択電極 (ISE) のその他の使用例として、以下の例がある。

#### a) 水質の自動監視

水質の自動監視において、監視装置に各種イオン検出装置が組み込まれてモニタリングを行っている<sup>(5)</sup>。本例では、河川水や湖沼水において、水温・濁度・色度・pH・残留塩素・導電率・水圧の他、シアンイオン、フッ素イオン、ナトリウムイオン等の濃度をオンラインでモニタリングされている。(水質自動監視装置におけるリチウムイオンの濃度をモニタリングする例があるかどうかは確認できなかった)

## b) リモート監視

イオン選択電極 (ISE) は、電極を液体試料に直接挿入して使用することができるため、オンライン (リモート) での濃度監視に応用されている。例えば、原子炉の一次サーキット水中に含まれるリチウムイオンの濃度をオンラインでモニタリングする例がある<sup>(6)</sup>。この場合のリチウム濃度の定量範囲は  $1 \times 10^{-6} \sim 1 \text{ mol/L}$  等である。

またその他には、薬注濃度制御システム内のリチウム濃度をオンラインでモニタリングする例がある。

## c) リチウムイオンセンサー

妨害を受ける共存元素に対してより選択性の高いイオン選択電極や ISE を用いた低コストのリチウムイオンセンサーも研究開発が進められている。この場合のリチウム濃度の検出限界は  $9.94 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$  等である<sup>(7)</sup>。

## ii) イオンクロマトグラフィー法 (IC)

イオンクロマトグラフィー法 (IC) は、環境分析から工業分野での品質管理、水質管理等、幅広い分野で用いられており、液体試料中のリチウムの濃度測定についても、複数分野で実用・研究が進められている。本手法は、オンラインでのリチウム濃度の測定が実用されている例がある。

イオンクロマトグラフィー法 (IC) でのリチウム濃度の定量範囲は概ね  $0.1 \sim 10 \text{ mg/L}$  の範囲であり、検出限界は  $2 \text{ } \mu\text{g/L}$  程度である<sup>(3)</sup>。原子炉の一次サーキット水に含まれるリチウム濃度をオンライン (リモート) でモニタリングを行う実用例がある<sup>(8)</sup>。また、かん水からのリチウムを回収する工程において、リチウムの濃度の測定をオンラインで行うための研究も行われている<sup>(9)</sup>。また、オフラインで測定する技術としては、河川水や水道中に含まれているリチウム濃度を測定する事例があり、リチウム濃度の検出限界は約  $1 \text{ } \mu\text{g/L}$  レベルでの測定事例が示されている<sup>(10)</sup>。

その他、リチウムイオン電池の正極材料の製造工程におけるリチウムの濃度測定の実例もある<sup>(11)</sup>。製品化されている分析装置も複数あり、火力発電所を中心に多価イオン種をリアルタイムでモニタリングする実用例もある<sup>(4)</sup>。

### iii)キャピラリー電気泳動法 (CE)

キャピラリー電気泳動法 (CE) は、イオンクロマトグラフィー法 (IC) と同様に、環境分析から工業分野での品質管理、水質管理など幅広い分野で用いられており、液体試料中のリチウムの濃度測定についても、複数分野で実用・研究が進められている。本手法は、オンラインでのリチウム濃度の測定が実用されている例がある。

キャピラリー電気泳動法 (CE) は、ブラインからのリチウム回収プロセスにおいて、自動でサンプルを汲み取り、別チューブで近接された CE 分析器にサンプルの溶液を送り込み、分析を行う方法である。本方法を用いた実用例としては、オンラインでのリチウムの濃度のモニタリングの実例がある。また、血液や尿に含まれるリチウムイオン濃度をキャピラリー電気泳動 (CE) 装置に連続的に試料注入することで、モニタリングに活用しようとする研究もある。これらの場合のリチウム濃度の検出限界は尿の測定の場合は 0.02 mmol/L、血清の測定の場合は 0.05 mmol/L になる<sup>(12)</sup>。

上記で挙げられた候補 3 手法について、いずれの方法も、オンライン型でリチウムイオンのモニタリングが可能な検出装置としての製品が一般販売されている例は確認されなかった。このようなオンライン検出装置は、使用環境や水質、機構などに合わせて、各種カスタマイズが必要となることから一般には販売されていないことが考えられた。

## (2) 抽出した技術の特徴

(1) にて抽出した、イオン電極法、イオンクロマトグラフィー法及びキャピラリー電気泳動法について測定手法の特徴を図表 3.2-22 にまとめた。

図表 3.2-22 リチウムの検出の候補手法の特徴

項目	電極法	イオンクロマト グラフィー法	キャピラリー 電気泳動法
測定手法 の概要	<ul style="list-style-type: none"> <li>・イオン電極の感応膜部が試料溶液中の特定イオンと接すると、そのイオン活量に応じた膜電位を生じる。</li> <li>・試料溶液中に浸せきした比較電極をイオン電極の対極として、高入力抵抗の直流電位差計に接続し、両電極間の電位差を測定する。</li> <li>・電位差は試料中のイオン活量に比例し、イオン活量は試料溶液の濃度とイオン強度に影響される。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・溶離液を移動相として、イオン交換体などを固定相とした分離カラム内で試料溶液中のイオン種成分を展開溶離させ、電気伝導度検出器、電気化学検出器、分光光度検出器、蛍光検出器などによって測定するクロマトグラフを用いた分析方法。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・高圧電源によりキャピラリー両端に-30～+30 kVの直流電圧を印加する。</li> <li>・電圧印加により電気浸透流が起こり、同時に電気泳動を伴うことで、試料成分の短時間分離、検出を行う。</li> </ul>
Li 測定 における 留意点	<ul style="list-style-type: none"> <li>・妨害を与える主なイオン <math>K^+</math>、<math>Na^+</math>、<math>Cs^+</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・分離カラムには低交換容量の強酸性陽イオン交換樹脂を充填したカラムを用いる。</li> <li>・電気伝導度検出法を用いる場合、溶離剤には硝酸（5mM程度）が広く用いられる。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・組成による。</li> </ul>
注目 される 特徴	<ul style="list-style-type: none"> <li>・血液中のリチウム定量のために、医療機関向けの製品が多い。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・多種のイオンを同時に分析することが可能。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・高い分離機能を有し、短時間での測定が可能。</li> </ul>
測定に かかる 時間	数分	～30分	～30分

これらの分析手法について、原液や透過液、非透過液の各リチウムイオンの濃度を安定的に検出できるかどうか、測定手法の測定範囲が適するものかは、実液でリチウム濃度を測定するなどしての検証が必要である。

測定結果の妥当性を評価する手段として、図表 3.2-22 に記載の測定手法に加え、誘導結合プラズマ発光分光分析法（ICP-OES）、原子吸光光度法（AAS）を今回の検証に加えた（各装置の仕様を図表 3.2-23 に示す）。

図表 3.2-23 リチウムイオン濃度測定に用いた装置仕様

手法	誘導結合 プラズマ 発光分光分析法 ICP-OES	原子吸光光度法 AAS	イオンクロマト グラフィー法 IC	キャピラリー 電気泳動法 CE
メーカー	Agilent	日立ハイテク サイエンス	メトローム	Agilent
機種	5110VDV ICP- OES	ZA3300	881 Compact IC Pro	Agilent7100
サイズ(mm)	W800 D740 H940	W800 D650 H650	W400 D500 H500	W350 D510 H590
付帯装置 ・備品	アルゴンガス	アセチレンガス 冷却水, 圧空	なし	なし
測定レンジ (mg/L)	0.1~2.0	0.01~1	0.02~10	1~20
妨害元素など	Al,B,Ca,Co,Cu, Fe,Mg,Mn,Ni,Zn ,S,P,Na,K	イオン化干渉	Na	組成により 異なる
測定時間(min) (※注1)	1	1	30	30
試料前処理	酸分解または 酸添加, 濾過,希釈	酸分解または 酸添加, 濾過,希釈	濾過,希釈	濾過,希釈

※注1 試料の測定時間のみを対象とした。試料の前処理、濾過、希釈、装置ウォームアップ、検量線作成、解析などの作業時間は含まない。

誘導結合プラズマ発光分光分析法（ICP-OES）、原子吸光光度法（AAS）を加えた理由は、一般的にイオン種を測定するのに広く普及している方法であり、本事業の開始前からデータの蓄積があること、また、原子吸光光度法（AAS）はリチウムを含むアルカリ金属の定量に適しているといわれるためである。

これら2種の手法と図表 3.2-22 に記載の3手法を比較することで妥当性を検証することとした（なお、本年度はイオン電極法を用いる装置は保有していないため、測定は実施していないので来年度以降に検討する）。

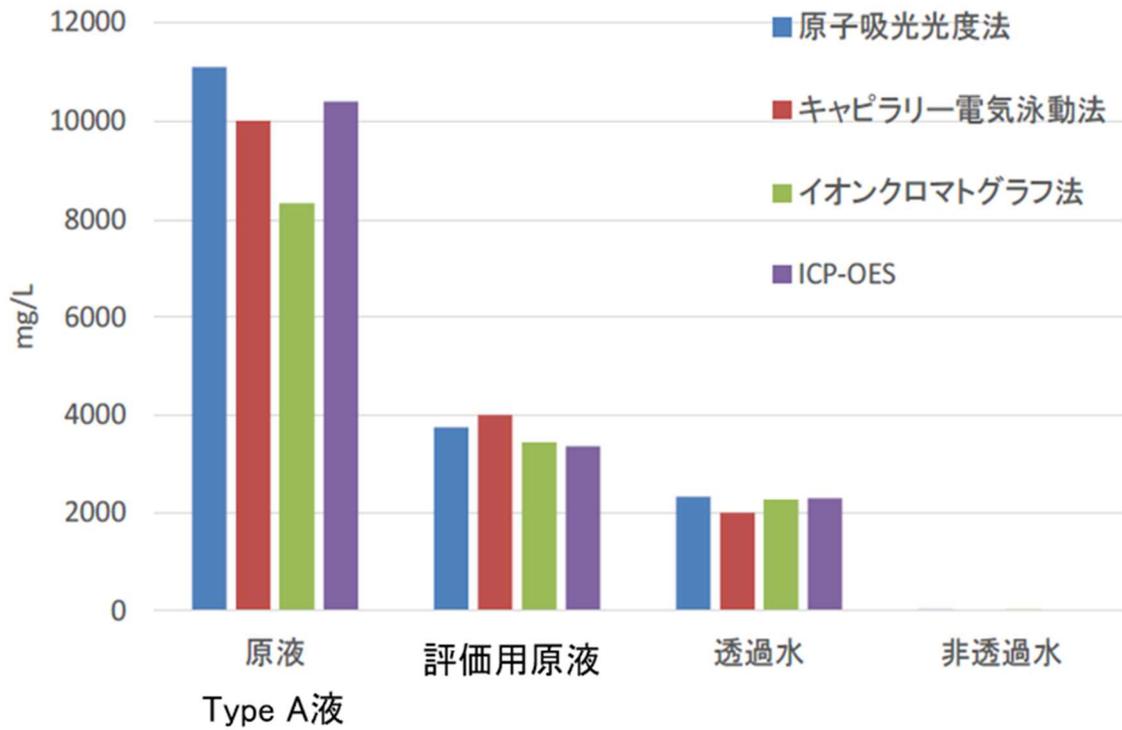
### （3）抽出した手法によるリチウム濃度測定結果

図表 3.2-5、図表 3.2-7、図表 3.2-19、図表 3.2-16 で示した TypeA 液および TypeB 液の原液や透過液、非透過液の各リチウムイオンの濃度を、現在保有している、図表 3.2-23 に示す仕様の装置を用いて測定した。

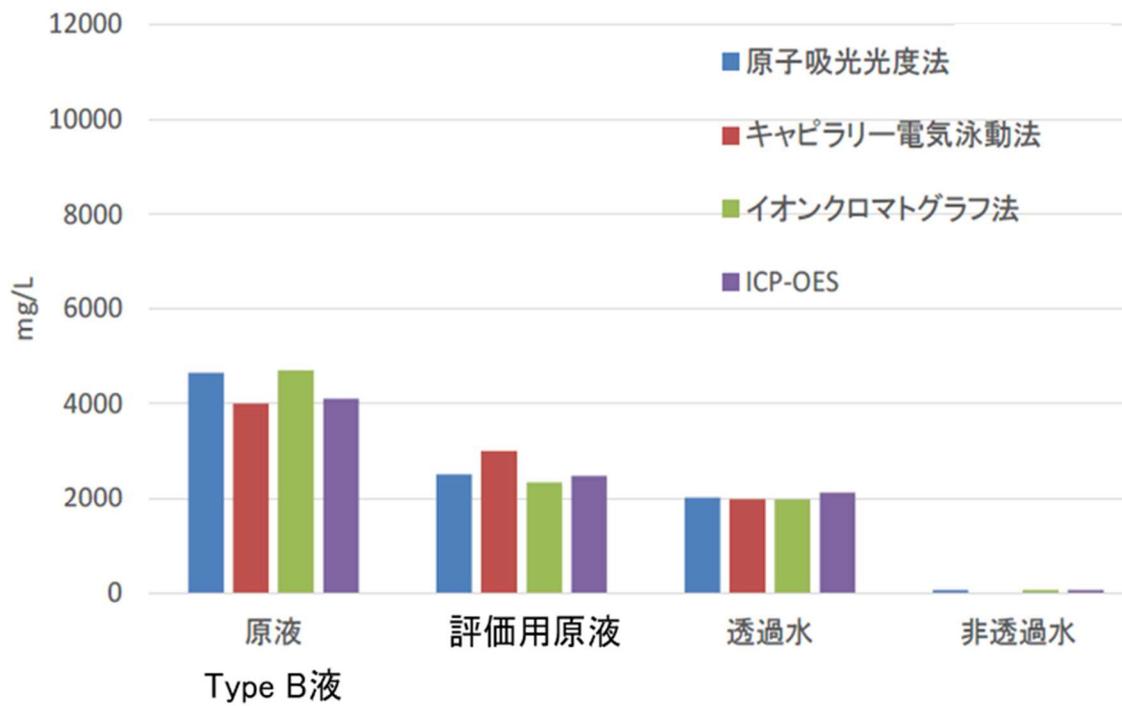
原液や透過液、非透過液の各リチウムイオンの濃度を、図表 3.2-23 に示す仕様の装置を用いて測定した結果を、図表 3.2-24～図表 3.2-26 に示す。

図表 3.2-24 各分析手法による各種溶液のリチウムイオン濃度の測定結果(

試料名		誘導結合 プラズマ 発光分光分析 法	原子吸光 光度法 AAS	イオンクロマト グラフィー法 IC	キャピラリー 電気泳動法 CE
Type A 液 (mg/L)	原液	10400	11100	8330	10000
	評価用原水	3360	3760	3440	4000
	透過水	2310	2340	2280	2000
	非透過水	1.94	41	40.6	<1000
Type B 液 (mg/L)	原液	4110	4650	4700	4000
	評価用原水	2490	2520	2350	3000
	透過水	2130	2030	2000	2000
	非透過水	57.0	52	54.0	<1000



図表 3.2-25 各手法での溶液のリチウムイオン濃度の測定結果 (Type A 液)



図表 3.2-26 各手法での溶液のリチウムイオン濃度の測定結果 (Type B 液)

分析結果を比較すると、リチウムを含むアルカリ金属の定量に適しているといわれる原子吸光光度法（AAS）の結果を基準としたとき、それぞれの手法のデータは概ね±20%以内の範囲に収まっている。強酸性、かつ、比較的高濃度で多種多様なイオンが共存する溶液であり、種々の定量妨害が懸念される中、いずれの手法においても同等の値を得られたことが確認できた。

来年度は、図表 3.2-22 に候補として選定した 3 手法のうち、今年度は未実施の電極法によるリチウム濃度の測定精度の検証を実施し、計 3 種の候補手法について、膜プロセスにおける評価に適したものを見据えて精査し、リチウム検出装置の設計を検討していく。

#### 3.2.1.4.膜プロセススケールアップに関する検討

今年度実施したラボ装置での膜プロセスの検討（3.2.1.1 と 3.2.1.2 項にて実施）をスケールアップさせた検証を行うため、処理量を高め、詳細なプロセス検討ができるベンチ装置、パイロット装置を順次導入することを予定している。

現状保有しているラボ装置とベンチ装置、パイロット装置の概要について図表 3.2-27 に示す。

図表 3.2-27 ベンチ装置、パイロット装置の概要

	ラボ装置 (導入済)	ベンチ 装置	パイロット 装置
エレメントサイズ (inch)	2.5	2.5	4
エレメントの 配列の変更	不可	可	可
想定処理台数※ (台/年)	約5-10	15-20	200-250

※フル稼働した場合を前提とした値

膜プロセスをスケールアップするにあたっては、処理方法や処理量に適した形で複数本のエレメントを適切に配列する必要がある。そのため、ベンチ装置、パイロット装置については、ラボ装置よりも処理量が大きく、かつエレメントの配列等の検討もできるような装置を予定している。まず、ベンチ装置を導入し、運転方法についてのデータを蓄積した上で、その結果を反映して4インチエレメントにスケールアップした際に同様な運転できるかを確認していく予定である。

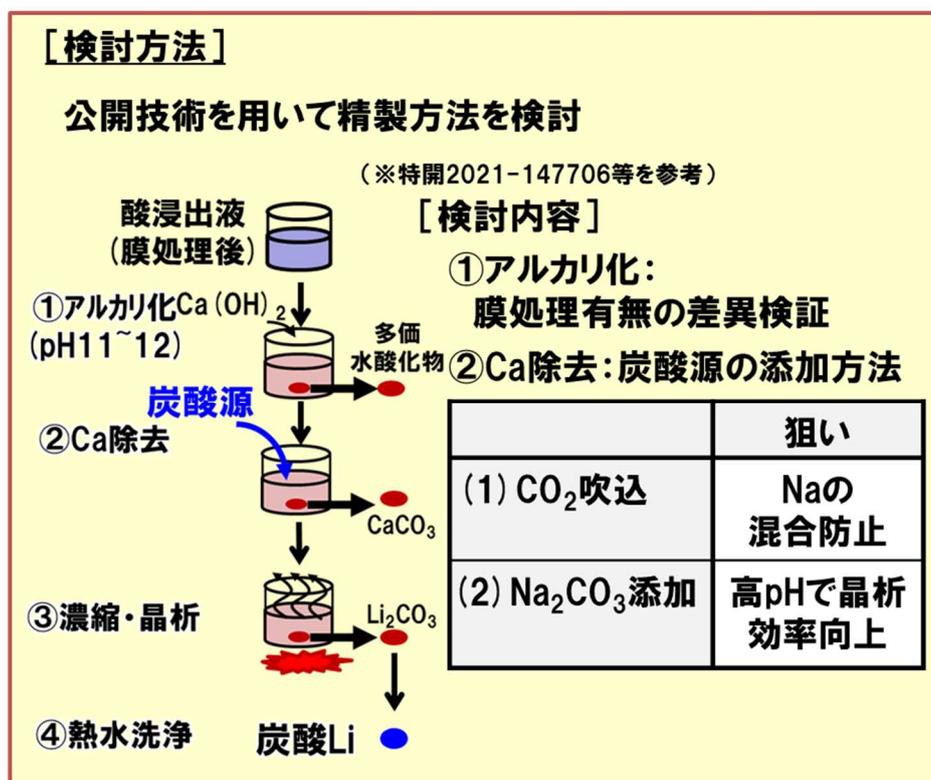
### 3.2.2. 効果・LCA 定量化に関する検討

#### 3.2.2.1. 膜処理効果に関する検討

3.2.1.2 で得た膜処理液を用いて、膜プロセスを行うことによって後処理工程にどのような効果を与えるかについて検証を行った。

##### (1) 検証方法

検証方法を図表 3.2-28 に示す。



図表 3.2-28 膜処理効果に関する検討方法<sup>(13)</sup>

具体的には、公開されている技術（文献（13）等）を参照して、以下の手順で行った。

#### ①対象液

- ・膜処理前の液（リチウムイオンと多価イオンが含有）、膜処理あり液（膜処理前の液から多価イオンを除去したもの）を、それぞれ溶液中のリチウム濃度が同程度になるように調整したものを準備した。

#### ① アルカリ化

- ・溶液を攪拌しながら水酸化カルシウム（ $\text{Ca(OH)}_2$ ）を添加して、 $\text{pH}11\sim12$  に調整した。
- ・ $\text{pH}11\sim12$  に調整した後しばらく攪拌を続けて、 $\text{pH}11\sim12$  に安定するまでにどの程度の時間を要するかを確認した。
- ・安定せず、 $\text{pH}$  が低下した場合は、水酸化カルシウム（ $\text{Ca(OH)}_2$ ）を追加で添加して、 $\text{pH}11\sim12$  に再度調整した。
- ・上記作業を  $\text{pH}$  が安定するまで繰り返し行った。
- ・溶液の  $\text{pH}$  が安定化した後、濾紙と吸引濾過器を用いて、沈殿物を濾別して取り除いた。（なお、本工程で濾別される沈殿物の主成分は、多価イオンの水酸化物や、硫酸カルシウムである。硫酸カルシウムは、酸浸出液中の硫酸や硫酸リチウム（ $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ）が水酸化カルシウム（ $\text{Ca(OH)}_2$ ）とイオン交換して、水（ $\text{H}_2\text{O}$ ）や水酸化リチウム（ $\text{LiOH}$ ）となって溶解し、一方で硫酸カルシウム（ $\text{CaSO}_4$ ）は溶解度が低いため沈殿物を生成する）
- ・回収した沈殿物の重量を測定し、湿潤時の重量  $W_w$  (g) とした。
- ・回収した沈殿物を、真空乾燥して、水分を除いた。
- ・真空乾燥後の沈殿物の重量を測定して、乾燥時の重量  $W_d$  (g) とした。
- ・沈殿物の含水率  $G$  を以下の式により算出した。

$$G \text{ (wt. \%)} = \left(1 - \frac{W_d}{W_w}\right) \times 100$$

## ② カルシウム (Ca) 除去

- ・本工程では、①で濾別した後のリチウムを含有する濾過液から、①で添加した水酸化カルシウム由来のカルシウム (Ca) 分を除去する目的とリチウムの含有量に対して当量以上の炭酸源を溶液に含有させる目的がある。
- ・①で濾別した後の濾過液を用いて、カルシウム (Ca) を除去するために二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) を吹込む方法、または、炭酸ナトリウム (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) を添加する方法の 2 種類の方法を実施した。2 つの方法を行う理由は、以下の通りである

### (1)二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) の吹込み

リチウムイオンと同様の一価イオンであるナトリウムイオンが混入することなく炭酸源を溶液に含有でき、ナトリウムとリチウムの分離をする必要がなくなる期待がある。

### (2)炭酸ナトリウム (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) の添加

炭酸ナトリウムは弱アルカリであり、添加後も高い pH を保つことができるため、炭酸源を CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>として溶液に多く含有でき、炭酸リチウムを晶析するときの晶析効率を高くできるという期待がある。

- ・二酸化炭素の吹込みは、2000 ml のメスシリンダー、攪拌装置、パドル式攪拌翼、ガス分散器 (散気管)、二酸化炭素ガスボンベ、二酸化炭素用流量計付きレギュレーターを搭載した図表 3.2-29 に示す装置で実施した。



図表 3.2-29 二酸化炭素の吹込み試験に用いた装置の概要

- ・ (1)または(2)の方法で炭酸源を加え、溶液から沈殿物を発生させたのち、濾紙と吸引濾過器を用いて、沈殿物を濾別して取り除いた（なお、沈殿物の主成分は炭酸カルシウムである。）
- ・ 得られた沈殿物を上記①と同様の方法で沈殿物の含水率を測定した。

### ③ 濃縮・晶析

- ・ エバポレータ等を用いて、上記②で得られた濾液を加熱・濃縮した。
- ・ 濃縮によって沈殿した固形物を、濾紙と吸引濾過器を用いて濾別して回収を行った。（なお、この固形物には、目的物である炭酸リチウム以外に硫酸ナトリウムなどの不純物も含まれる）
- ・ 上記②と同様の方法によって、含水率を測定した。

④ 熱水洗浄

- ・ 上記③で得られた乾燥した固形物に対して、80～90℃の熱水を添加して洗浄した。
- ・ 熱水洗浄後に残った固形物を、濾紙と吸引濾過器を用いて回収した。
- ・ 回収した固形物を、真空乾燥し、乾燥させた固形物を得た。

(2) 検討結果

本年度は、まず①アルカリ化において、膜処理の有無による差異の検証を行った。次いで②カルシウム除去については、溶液中に溶解させた際に1価のイオンとなるナトリウムイオンの混入を防げる(1) CO<sub>2</sub> 吹き込みと高 pH の状態を保ち晶析効率の向上が期待できる(2) 炭酸ナトリウム(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) の添加の二つの方法で、ラボ装置を用いて検討を実施した。

① アルカリ化

検討結果を図表 3.2-30 に示す。

図表 3.2-30 膜濾過の有無によるアルカリ化での差異の検討結果

	膜処理なし	膜処理あり
<p>酸浸出液</p> <p>Ca(OH)<sub>2</sub> ①中和・アルカリ化</p> <p>炭酸源 ②Ca除去</p> <p>③濃縮・晶析</p> <p>④洗浄 炭酸Li</p>	<p>Li:1.2g/L 多価:1.4g/L</p> <p>[添加時の様子] 初期 後期</p> <p>pH安定化に数日</p> <p>[濾別した不純物] 含水率 大 Liロス 大</p>	<p>Li:1.2g/L 多価:0.05g/L</p> <p>[添加時の様子]</p> <p>速やかにpHが安定</p> <p>[濾別した不純物] 含水率 小 Liロス 小</p>
試薬量(相対値)	(基準)	約半分

#### i)水酸化カルシウム添加時の状況

膜処理をしていない液をスターラーで攪拌させながら、水酸化カルシウムを添加した場合は、添加初期では緑色、後期には茶色の沈殿物が生成した。これは、廃 LIB 由来の酸浸出液には種々の金属イオンが存在し、その沈殿する pH が異なるためであると思われる。また添加後、一旦は pH が 11~12 まで高くなったが、しばらく攪拌・放置したら酸性側に pH がシフトした。そのため、追加で水酸化カルシウムを添加して攪拌を繰り返したが、pH11~12 に安定するのに数日を要した。

一方で膜濾過により多価イオンを除去した溶液では、水酸化カルシウムを添加した際に白色沈殿が生じ、比較的速やかに pH11~12 で安定した。

#### ii)沈殿物の評価

次いで、生成した沈殿物を濾紙で吸引濾過を行い、濾別して採取したものの重量を測定した結果、膜処理をしていない液からの沈殿物は含水率が高かった。また、当該沈殿物の組成を評価した結果、リチウムを多く含有していた。これは、3.2.1.2 項の結果を鑑みると、溶液中に含まれるアルミニウムイオンが中和されることで水酸化アルミニウムになり、それが水と共にゲル状に形成された際に、リチウムも共沈している、及び／またはリチウムが溶解した溶液を抱き込んだ形でアルミニウムが沈殿しているものと推測される。今後、詳細の分析を行っていく予定である。

一方、膜濾過により多価イオンを除去した溶液からの沈殿物については、膜処理をしていない液からの沈殿物に比べて含水率は低く、また、その沈殿物のリチウムの含有量も少ないことが分かった。そのため、膜処理を行って多価イオンを除去することで、アルカリ化工程におけるリチウムのロスを減らすことができることが分かった。

iii)その他効果

上記 i),ii)以外に、以下の効果もあることが分かった。今後詳細検討を進める。

- ・水酸化カルシウムの添加量が約半分でアルカリ化 (pH11~12 で安定) でき、試薬量の削減が可能となる。
- ・pH が速やかに安定化することで、アルカリ化工程に必要な時間が短縮できる。

② カルシウム (Ca) 除去

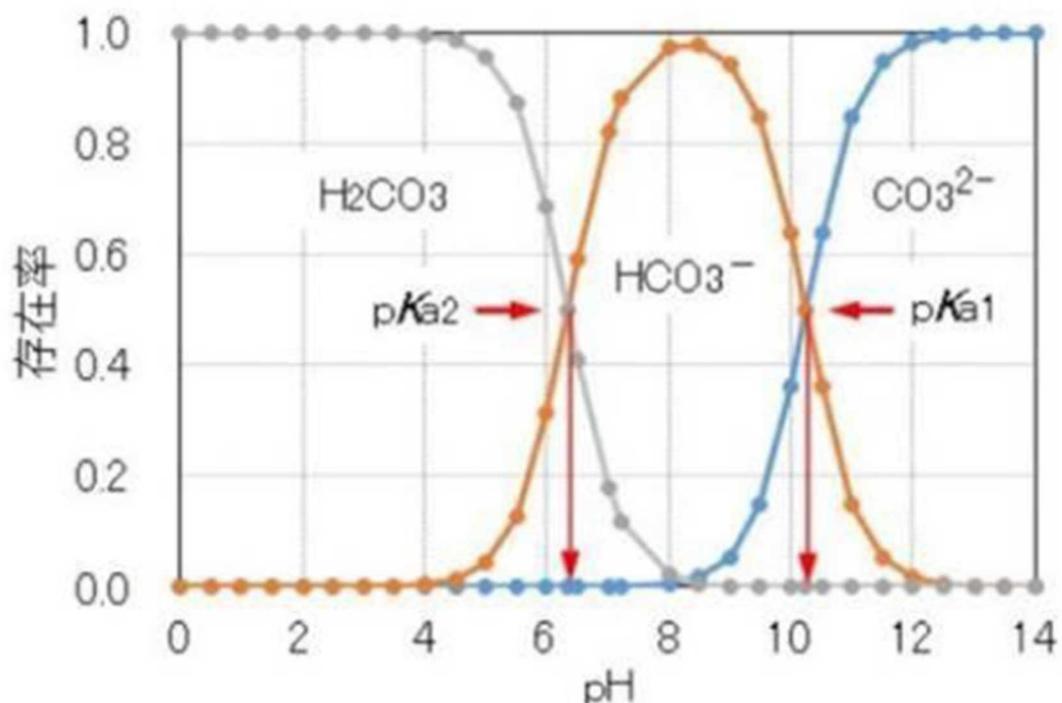
次に、①アルカリ化後の液に、炭酸源を添加して、①アルカリ化で添加したカルシウムを炭酸カルシウムとして除去し、リチウムと当量以上の炭酸イオンを溶液中に含有することを目的として検討を行った。結果を図表 3.2-31 に示す。

図表 3.2-31 炭酸源の添加方法の検討結果

		(1) CO <sub>2</sub> 吹込	(2) Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 添加
<b>炭酸源添加量</b> (eqCO <sub>2</sub> /eqLi)		0.06	2
<b>結果</b>	<b>添加後pH</b>	7	12
	<b>CaCO<sub>3</sub>溶解度</b>	高 (重炭酸Ca) (Ca除去困難)	低 (Ca除去可能)
	<b>炭酸Li中Ca</b> (%)	—	<0.1%
<b>概要</b>		・吹込んだCO <sub>2</sub> は液中でLi <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> のSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> と交換されない (pH低下のみに寄与)	・高pHを維持 ・Liと等量以上のCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> を添加可能

(1) 二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) の吹込み

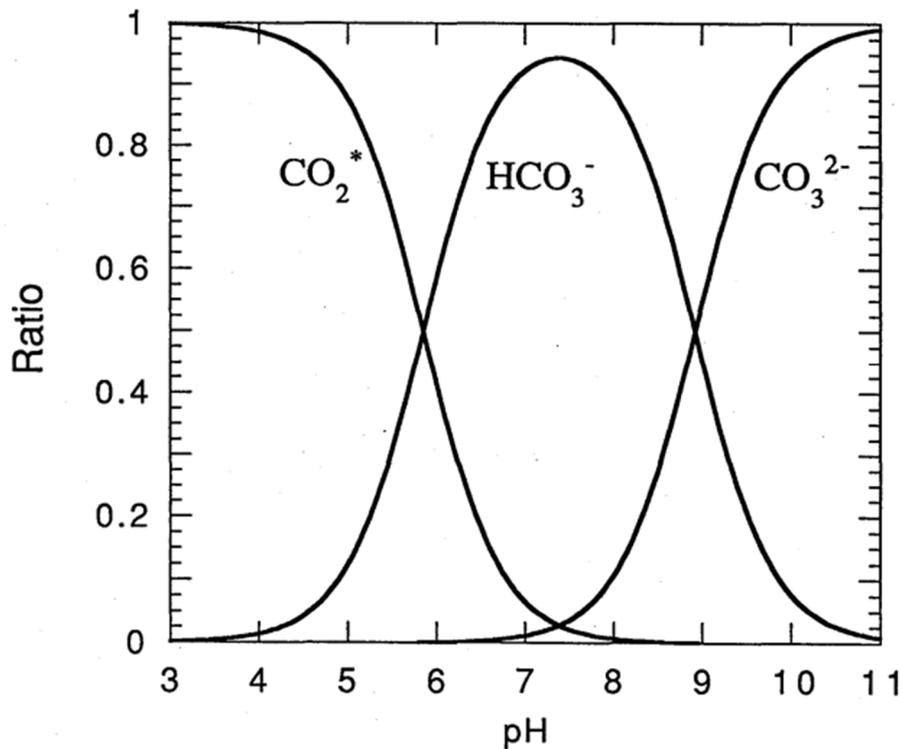
- ・期待に反して、リチウムイオンの濃度に対して圧倒的に少ない量の二酸化炭素が添加されただけで溶液中で pH11 から pH 7 まで低くなった。
- ・各 pH における、純水中での炭酸の各解離種の存在率を、気象研究所技術報告, 第 41 号,(2000),6 頁より引用し、図表 3.2-32 に示す<sup>(14)</sup>。



図表 3.2-32 各 pH における純水中での炭酸の各解離種の存在率

気象研究所技術報告, 第 41 号,(2000),6 頁より引用<sup>(14)</sup>

- ・さらに、今回の対象とするような高濃度の溶液の系では、図表 3.2-33 の平衡がずれることが知られている。例として、海水中における各 pH での炭酸の各解離種の存在率を、環境技術学会連携サイトより引用し、図表 3.2-33 に示す<sup>(15)</sup>。



図表 3.2-33 各 pH における海水中的の炭酸の各解離種の存在率  
環境技術学会連携サイトより引用<sup>(15)</sup>

- ・ 図表 3.2-32 と図表 3.2-33 を比べると、高塩濃度下では、酸解離定数  $pK_{a1}$ 、 $pK_{a2}$  ともに低 pH 側にシフトすることがわかる。
- ・ 図表 3.2-33 において、pH7 では、二酸化炭素が溶解して形成した炭酸の解離状態は炭酸イオン  $CO_3^{2-}$  ではなく、ほとんどが重炭酸イオン  $HCO_3^-$  として存在する。すなわち、カルシウムは炭酸カルシウムではなく重炭酸カルシウムとして存在する。この重炭酸カルシウムは水に対する溶解度が炭酸カルシウムより高いため、溶液中にカルシウムが残り、除去困難であることが分かった。
- ・ 二酸化炭素の吹込みをした際に、吹込んだ二酸化炭素の量に対して pH の低下が大きくなった理由としては、硫酸イオン ( $SO_4^{2-}$ ) の存在が主要因であると考えられる。①アルカリ化工程において水酸化カルシウムを添加した際、酸浸出液中に存在する硫酸イオンは硫酸カルシウム

として沈殿物を形成して除去される。一方で、リチウムイオン等が溶解するカチオンと等量分の硫酸イオンは、各カチオンのカウンターアニオンとして存在するため、水酸化カルシウムの添加では除去が難しい成分であると思われる。

- ・また、二酸化炭素を吹き込んだ際も同様に、炭酸イオンは溶液中で硫酸リチウムの硫酸イオンとはイオン交換が起こらず、単に pH を低下させることのみで済んだと考えられる。更には、仮にイオン交換したとみなしても、硫酸が発生することになり pH は同様に低下する。
- ・濃縮・晶析工程を実施したが、最終的に得られた晶析物には炭酸リチウムはほぼ含まれず、硫酸カルシウムが主成分であった。pH7 では少量添加された炭酸源はそのほとんどが重炭酸イオンとして存在し、重炭酸リチウムとして微量に存在するが、重炭酸リチウムは炭酸リチウムに対して溶解度が高く、晶析効率は低くなると推測される。

## (2) 炭酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) の添加

- ・添加後も高い pH を維持し、炭酸源は  $\text{CO}_3^{2-}$  として溶液中に含有することが可能であるので、カルシウムの炭酸塩は、前述の重炭酸カルシウムに比較して溶解度が低い炭酸カルシウムとなり、沈殿により効率的にカルシウムが除去できたものと思われる。また、二酸化炭素の吹込みと比べて、高い pH の状態を保ちながらリチウムと当量以上の炭酸源を溶液に含有することができた。
- ・濃縮・晶析工程において、回収された炭酸リチウムはカルシウムをほとんど含まず、カルシウム除去工程でカルシウムが十分に除去されていることが分かった。晶析を実施すると、リチウムが前述の重炭酸リチウムより溶解度の低い炭酸リチウムとなり、二酸化炭素吹込みよりも炭酸ナトリウム添加の方が、リチウムの回収率がより高くなることが期待できる。

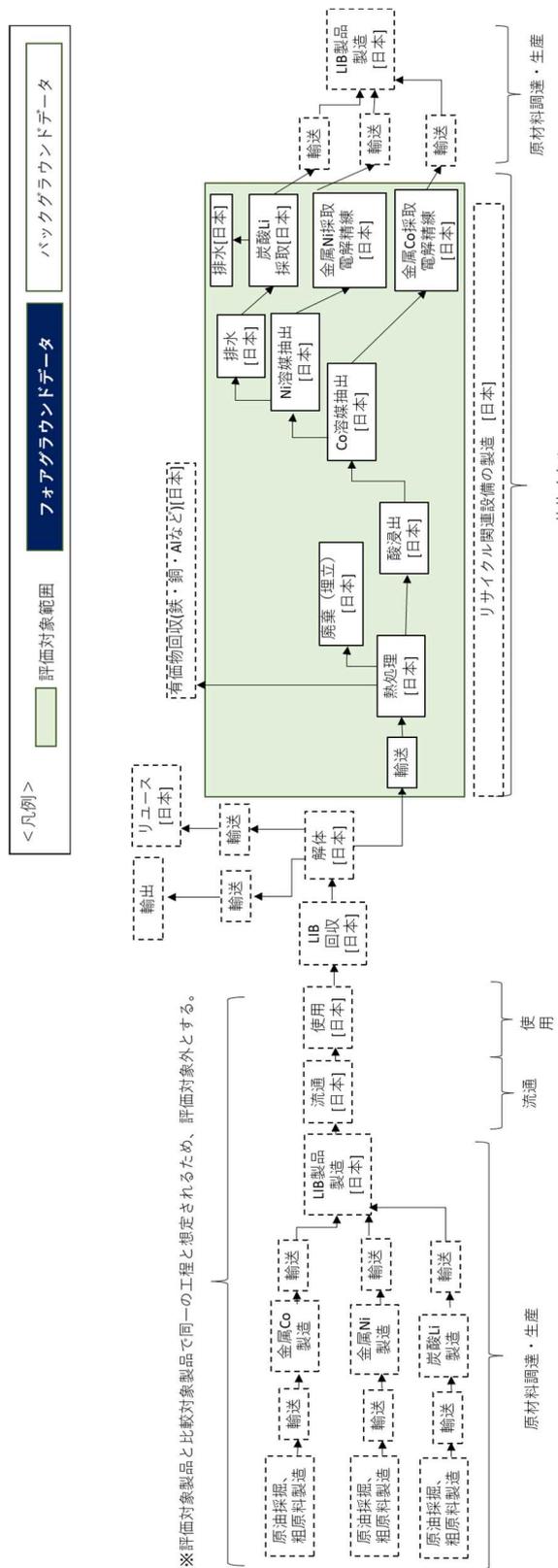
上記の結果から、炭酸源での添加方法としては、二酸化炭素の吹込みより炭酸ナトリウム添加の方が、カルシウムの除去が高く、有用であることが判明したので、本方法で詳細な物質収支の検討を進めている。

#### 3.2.2.2. 効果・LCA 定量化に関する検討

本実証事業で検討するライフサイクルアセスメント（LCA）の定量化に関して、最終目標は、商業レベルで社会実装時の環境影響効果の予測である。また、LCA を明らかにする機能単位は、LIB グレードの炭酸リチウム（純度 99.5%以上）であり、評価対象範囲およびベースラインを図表 3.2-34、図表 3.2-35 に示す。



図表 3.2-35 本実証事業における環境影響改善効果、  
CO<sub>2</sub> 排出量削減効果の評価<ベースライン>



## (1) 検討方針

本実証事業においては、膜処理プロセスについて、ラボ装置を用いた検討から、ベンチ装置、パイロット装置へのスケールアップを行う計画である。最終的には、商業レベルで社会実装時の環境影響効果の予測に繋げることが必要であるが、廃 LIB のリサイクルプロセスの LCA のスケールアップを見込む方法は、先制的 LCA、プロスペクティブ LCA と呼ばれ、種々提案されているもののまだ確立された方法はない。そのため、以下の方針で進めることにした。

### ① 前処理工程

- ・酸浸出液作製までのデータについては、産業関連表のデータなど DB 収載データを引用して計算を行う。

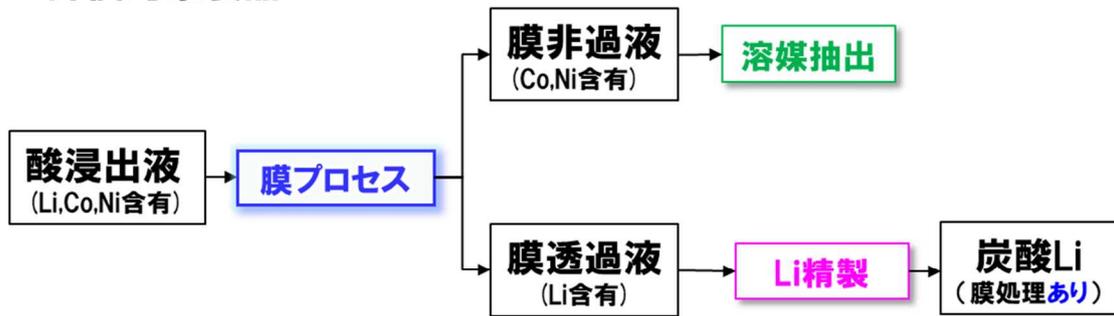
### ② 膜処理工程

- ・ラボ装置、ベンチ装置、パイロット装置でそれぞれ物質収支データ、電力等の用役データを採取する。
- ・用役データのうち、電力データは、各設備の配電盤等からラインセパレータを介して分岐して電力計を設置して収集を行う。
- ・その結果をもとに、スケールアップの影響を確認し、商用スケールへの外挿方法を検証する。

### ③ 後処理工程

- ・公開特許情報等を参照して、ラボ検討にて、炭酸リチウムの回収にかかる各後処理工程の物質収支データ、用役データを採取する。
- ・本年度は、ラボ装置での検証段階であるため、ラボ装置を用いて各種データ収集の検討を実施する。検討のフローは図表 3.2-36 のとおりである。

### <評価対象製品>



### <ベースライン>



図表 3.2-36 LCA 計算のためのデータ収集フロー

- ・後処理工程のエネルギー収支については、収集可能なものについては、ラボ装置に電力計を設置するなどして収集を行う。
- ・なお、後処理工程のうち、最も電力を使用するのは、加熱工程のある炭酸リチウムを含む溶液の濃縮と炭酸リチウムの晶析工程であることが推測されるので、そのデータの収集を優先して行う。
- ・下記評価対象製品の比較となるベースラインのデータについては、ラボ検討にて、膜処理なし/ありの液を用いて、前処理、溶媒抽出を行い、コバルト、ニッケルの回収にかかる物質収支データをそれぞれ採取する。
- ・また、膜処理なしの液については、前処理、溶媒抽出を行った後の残液を回収し、その残液から、公開特許情報を参照して、ラボ装置を用いた検討にてリチウムの回収にかかる物質収支データの収集を行う。
- ・実際にデータ採取ができないものについては、産業関連表のデータなど DB 収載データを引用して計算を行う。

## (2) ラボ装置を用いた膜処理工程のデータ収集状況

ラボ装置での物質収支データについては 3.2.1.にて採取したデータを活用する。また、用役データのうち、電力データの収集については、ラボ装置への電力計の設置等、測定環境の整備を進めている。測定環境が整い次第、次年度以降に実施する予定である。

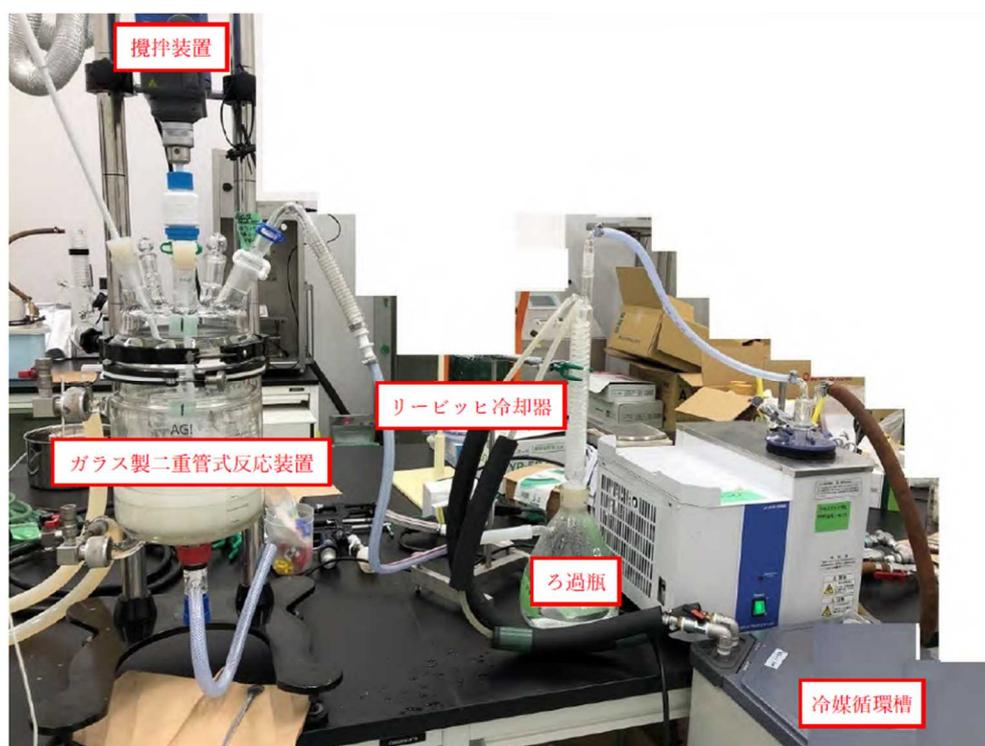
## (3) ラボ装置での後処理工程のデータ収集

### ①膜処理液からのリチウム精製工程

(1) で記載の通り、最も電力を使用するのは、加熱工程のある濃縮・晶析工程であることが推測されるため、その電力データの収集をラボにて行った。

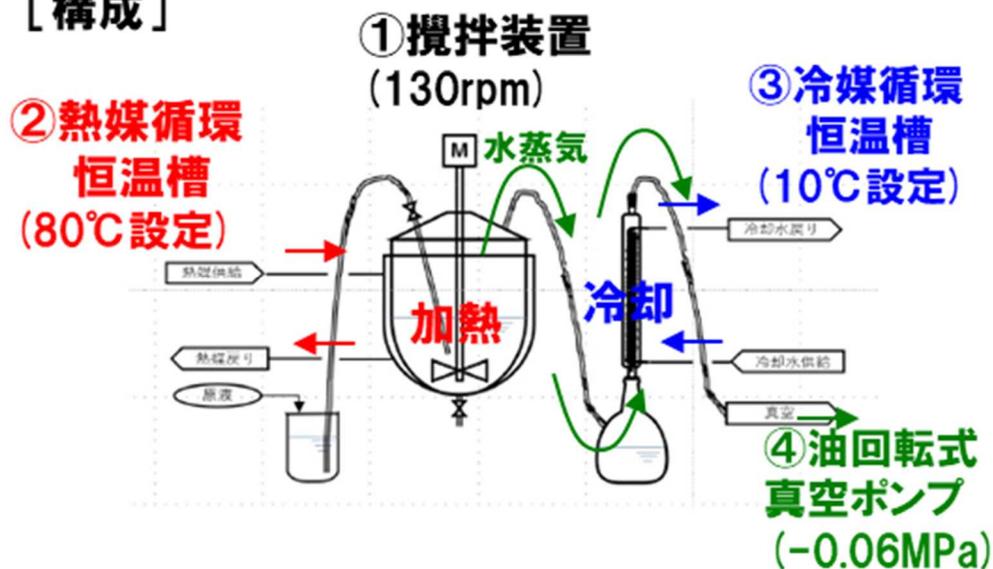
#### i)評価方法

実験装置の外観を図表 3.2-37 に、評価装置の概要を図表 3.2-38 に示す。



図表 3.2-37 ラボでの実験装置の外観

## [構成]



図表 3.2-38 ラボでの濃縮・晶析工程での電力データ収集方法

容量 3L のガラス製二重管式反応装置、攪拌装置、攪拌翼、温度制御付き熱媒循環恒温槽、リービッヒ冷却器、冷媒循環恒温槽、濾過瓶、油回転式真空ポンプを備えた装置を用いた。

### ii) 検討結果

本装置で、アルカリ化とカルシウム除去をした後の溶液 5.9kg を 0.5kg に濃縮した際の、①攪拌装置、②熱媒循環恒温槽、③冷媒循環恒温槽、④油回転式真空ポンプの各消費電力量を求めた。結果を図表 3.2-39 に示す。

図表 3.2-39 ラボ装置での濃縮・晶析工程の消費電力量

	消費電力量(kWh)
①攪拌装置	0.002
②熱媒循環恒温槽	11.43
③冷媒循環恒温槽	0.07
④油回転式真空ポンプ	0.07

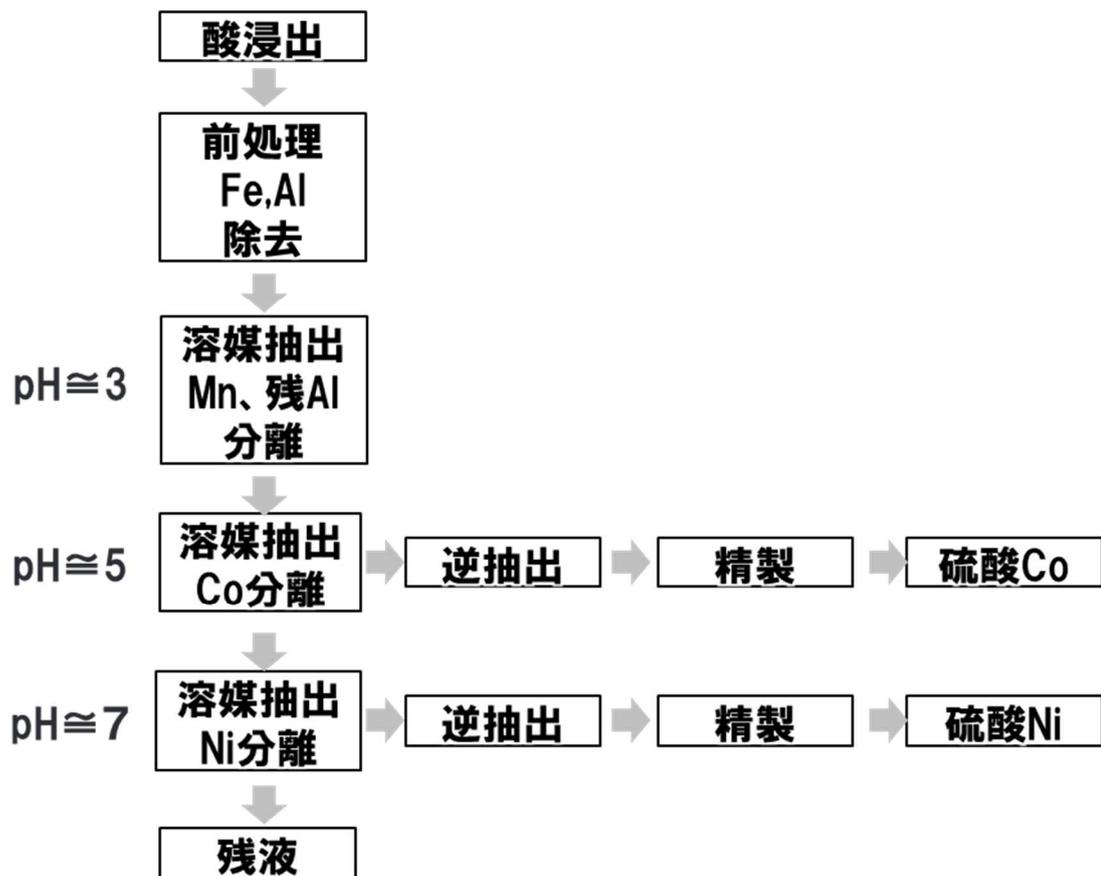
結果より、①攪拌装置が使用する消費電力量が最も低く、その次に③熱媒循環恒温槽と④油回転式真空ポンプであった。また、予想通り、溶液を加熱する②熱媒循環恒温槽が最も電力消費量が大きく、③熱媒循環恒温槽と④油回転式真空ポンプの1桁以上、①攪拌装置の3桁以上大きい結果であった。

本結果をラボ検討でのLCA試算に反映を行っていく。また本工程での詳細物質収支データを採取して、試算への反映も行う予定である。

## ②溶媒抽出工程

膜プロセスの適用がコバルト、ニッケルの溶媒抽出工程に与える影響について検証する。本年度は実施方法の調査・検討を行い、以下の検討を行うことにした。

廃 LIB 由来の酸浸出液に対して前処理や溶媒抽出をする方法は様々あるが、本検証ではより一般的な方法を採用することとし、公開特許情報（文献（16））に記載内容をベースに検討を実施することとした。公開特許情報に記載のフローを図表 3.2-40 に示す。



図表 3.2-40 溶媒抽出の検討フロー (WO2018/181816 を参考<sup>(16)</sup>)

酸浸出液に対して、鉄 (Fe) やアルミニウム (Al) の沈殿除去、マンガン (Mn) と残存するアルミニウム (Al) 等の溶媒抽出による分離・除去、コバルト (Co) 及びニッケル (Ni) の溶媒抽出による分離を逐次的に実施を行う。

#### (1) 検討方針

本検証では、コバルト、ニッケル分を含む Type B 液を用いて検討を行う。

各工程の実施方針を以下に示す。

①溶媒抽出前の前処理：鉄 (Fe)、アルミニウム (Al) 除去

- ・ 溶液を pH3.0~3.5 に調整して、沈殿したものを濾別して分離・除去する（本作業で鉄が除去される）。
- ・ 次に、上記で得た溶液の pH を 4.5~5.0 に調整して、沈殿したものを濾別して分離・除去する（本作業でアルミニウムが除去される）。
- ・ なお、pH 調整には添加時に溶液中の pH が局所的に急激に高くなって意図しない沈殿の発生を防ぐため、1mol/L 程度の濃度の水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液を使用する。

②溶媒抽出

- ・ 各抽出工程では各イオンに適した陽イオン型抽出剤を用いて、水相から油相への所定の金属イオンの抽出を実施する。その際の、物質収支は抽出前、抽出後の水相側の金属イオン濃度を用いて、除去された割合の算出を行う。

i) マンガン (Mn)、残存アルミニウム (Al) 等の抽出

- ・ 抽出時の平衡状態の pH が 2.8~3.3 になるように水相の pH を調整して抽出作業を行う。

ii) コバルト (Co) の抽出

- ・ i)にて残った水相を用いて、抽出時の平衡状態の pH が 4.8~5.2 になるように水相の pH を調整して抽出作業を行う。

iii) ニッケル (Ni) の抽出

- ・ ii)にて残った水相を用いて、抽出時の平衡状態の pH が 6.8~7.2 になるように水槽の pH を調整して抽出作業を行う。

## (2) 検討結果

今年度は、まず鉄 (Fe)、アルミニウム (Al) の除去を実施した。

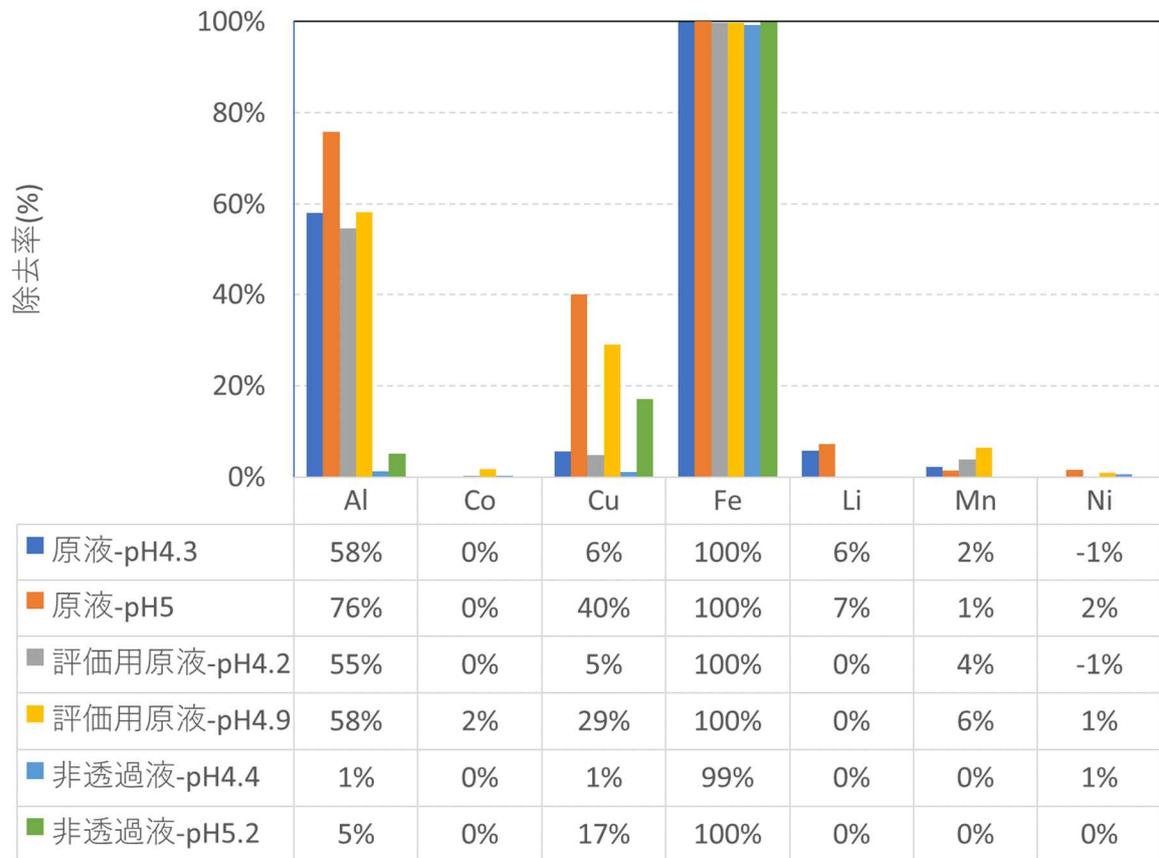
Type B 液について、図表 3.2-7 の原液、評価用原液と、図表 3.2-19 の非透過液を用いて、各液に 1mol/L の水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液を添加して pH4.5~5.5 に調整した。常温で 1 時間攪拌した後、一晩静置し、上澄み液の組成を ICP 測定により確認し、得られた結果から、各イオン種が沈殿物として除去された割合 (除去率) を以下の式で算出した。結果をを 図表 3.2-41 に示す。

$$\text{除去率} = \frac{C_0V_0 - C_1(V_0 + V_a)}{C_0V_0} \times 100 (\%)$$

$C_0$  (mg/L) : 各イオンの初期濃度、 $V_0$  (L) : 初期体積、

$C_1$  (mg/L) : 攪拌・静置後のサンプルの上澄み液中の各イオン濃度、

$V_a$  (L) : 添加した 1mol/L NaOH 水溶液の体積



図表 3.2-41 鉄 (Fe) 及び、アルミニウム (Al) 除去試験結果  
(常温、Type B 液)

全ての液種において、鉄はほぼ 100%除去することができた。一方で、アルミニウムはまだ溶液中に残存していることが分かった。公開特許情報 (WO2018/181816) によれば、Al 除去率が高くならない場合には、反応率を上げるために 50 °C 以上で加熱することが好ましい記載があるため、必要に応じて高温での処理を検討する。

図表 3.2-41 より、銅は pH が高いほど除去率が高くなる。一方で、マンガン、ニッケル、コバルトはいずれの液種、pH においても低い除去率であった。

リチウムについては、評価用原液や膜処理後の非透過液ではほぼ除去されていないものの、原液では 10 %程度除去されていたので、今回除去対象となっているアルミニウムや鉄との共沈が示唆された。

引き続き、残る工程の検討を進めていく。

#### 4. 令和5年度の実施結果と今後の課題（まとめ）

##### 4.1. 耐酸・高選択ナノ濾過膜・エレメントの開発事業（実証事業1）

###### 4.1.1. 実施結果

###### 4.1.1.1. 耐酸・高選択 NF 膜（選択性 60）のスケールアップ技術に関する検討

- ・選択性（リチウムイオン透過率／多価イオン透過率）が 60 の耐酸・高選択 NF 膜の製膜をベンチ製膜にスケールアップした。また小型（～2.5 インチ）のエレメントを作製し、分離特性が発現することを確認した。

###### 4.1.1.2. 膜・エレメントの高性能化に関する検討

- ・選択性向上手段の探索とラボでの検討を行い、ラボでの枚葉製膜にて、選択性 80 以上とできる手法候補を抽出した。

###### 4.1.2. 課題

###### 4.1.2.1. 耐酸・高選択 NF 膜（選択性 60）のスケールアップ技術に関する検討

- ・選択性が 60 の耐酸・高選択 NF 膜のパイロット製膜へのスケールアップと安定製膜技術の構築。
- ・4 インチサイズのエレメントへのスケールアップ、作製方法の構築。

###### 4.1.2.2. 膜・エレメントの高性能化に関する検討

- ・選択性 80 以上の膜とすることができる手法候補の絞り込み。
- ・上記技術のベンチ製膜へのスケールアップ。
- ・小型（～2.5 インチ）エレメントの作製、作製方法の構築。

###### 4.1.3. 今後の検討

###### 4.1.3.1. 耐酸・高選択 NF 膜（選択性 60）のスケールアップ技術に関する検討

- ・耐酸・高選択 NF 膜（選択性 60）のパイロット製膜、および 4 インチサイズのエレメントへのスケールアップ検討を行う。

#### 4.1.3.2. 膜・エレメントの高性能化に関する検討

- ・選択性 80 以上に向上できる手法候補について、ベンチ製膜へのスケールアップを行い、小型（～2.5 インチ）エレメントの作製検討を行う。

### 4.2. 膜プロセスの開発、実証事業（実証事業2）

#### 4.2.1. 実施結果

##### 4.2.1.1. 膜プロセスのスケールアップと実証

- ・開発中の耐酸・高選択 NF 膜の 2.5 インチエレメントおよびラボ装置を用いて、廃 LIB 由来の酸浸出液を模擬した模擬液による膜プロセスの検証を実施し、試算通りに高純度のリチウム溶液を高回収率で得ることができることを実証した。
- ・廃 LIB 由来の酸浸出液の実液を用いて上記プロセスを検証した結果、組成の大きく異なる Type A 液（アルミニウムが主成分）、Type B 液（ニッケル、コバルトが主成分）の 2 種類いずれも、試算通りに高純度のリチウム溶液を高回収率で得ることができることを確認した。
- ・上記プロセスのスケールアップのため、膜プロセスのベンチ装置の製作を開始した。
- ・酸浸出液の組成変動に伴う沈殿物の組成を評価した。
- ・膜プロセス装置に付帯させるリチウムイオンの検出方法について、リチウムイオンの検出速度・感度の観点から 3 手法（イオン電極法、イオンクロマトグラフィー法、キャピラリー電気泳動法）の候補を抽出した。

##### 4.2.1.2. 膜プロセスによる効率化の効果、LCA の明確化に向けた検討

- ・膜濾過による炭酸リチウムを精製、晶析について検討に着手した。膜濾過した液を用いると、膜濾過していない液と比べて、pH を高める際に pH の安定化が速やかに起こること、沈殿物形成に伴うリチウムのロスが少ないこと、また添加する試薬を削減できることを明らかとした。詳細な物質収支データの収集を進めている。

- ・炭酸リチウムに変換する際の炭酸源の添加方法については、CO<sub>2</sub> 吹込みよりも、炭酸ナトリウム添加による方法の方が好ましい結果を得た。
- ・LCA の明確化に向け、物質収支とエネルギー収支のラボ実験データの取得に着手している。ラボ装置での検討において膜プロセスについては物質収支データを、また炭酸リチウム精製工程では最も電力消費量の大きい濃縮・晶析工程での電力データを取得した。引き続きデータ収集を進めていく。
- ・溶媒抽出によるコバルト、ニッケルの回収への膜処理の効果を検証方法について、公開技術を用いて前処理と溶媒抽出の具体的な検証方法を決定し、検討を開始した。

#### 4.2.2. 課題

##### 4.2.2.1. 膜プロセスのスケールアップと実証

- ・多種多様な酸浸出液の実液における膜プロセスのラボ検証の実施による、膜プロセスの適用可能性の把握とデータ蓄積。
- ・酸浸出液の実液の pH や組成を変化させた際のイオンや沈殿の挙動を反映した、膜プロセスの運転条件の構築。
- ・ベンチ装置による運転実証とパイロット装置へのスケールアップ
- ・リチウムイオンの検出方法の絞り込みと、膜プロセス装置への付帯のための設計。

##### 4.2.2.2. 膜プロセスによる効率化の効果、LCA の明確化に向けた検討

- ・膜処理なし／ありによる後処理工程での物質収支等の定量化と各工程でのリチウムの物質移動に関するメカニズムの把握。
- ・得られる炭酸リチウムの純度の確認。
- ・溶媒抽出によるコバルト、ニッケル回収への膜処理の効果の検証。
- ・各工程での物質収支とエネルギー収支のラボ実験データの取得と、それを反映した LCA 試算。

### 4.2.3. 今後の検討

#### 4.2.3.1. 膜プロセスのスケールアップと実証

- ・今回実施した以外の酸浸出液の実液を用いて膜プロセスのラボ検証を実施し、組成が異なる際のデータの蓄積を行う。
- ・ベンチ装置を導入して、廃 LIB 由来の酸浸出液の模擬液、実液から高純度リチウムの溶液を高回収率で得ることを検証する。
- ・上記プロセスのスケールアップのために、パイロット装置の設計を行い、製作を開始する。
- ・酸浸出液の組成変動に伴う沈殿物の組成の構造解析とモデル化、データ蓄積等を行う。
- ・リチウムイオンの検出方法の絞り込みと、膜プロセス装置への付帯のための設計を行う。

#### 4.2.3.2. 膜プロセスによる効率化の効果、LCA の明確化に向けた検討

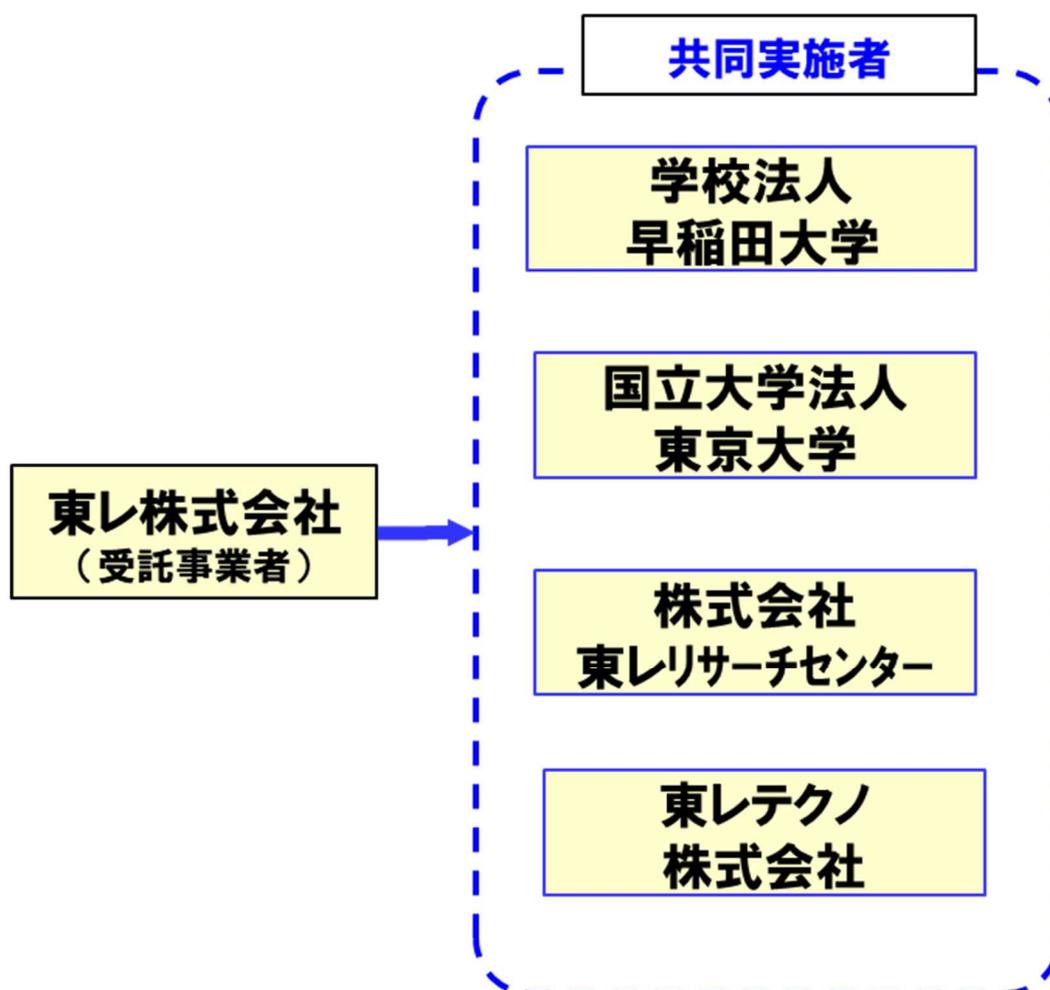
- ・膜処理液からリチウムの炭酸化の物質収支やエネルギー収支をラボで検証し、ライフサイクルアセスメント (LCA) の一次試算を行う。
- ・酸浸出液の実液の pH や組成を変化させた際のイオンや沈殿の挙動のモデル化とデータ蓄積を行う。
- ・上記を反映した、膜プロセスの運転条件の構築を行う。
- ・膜処理液から炭酸リチウムを精製し、正極材合成、電池作製を実施し、膜処理を経て得られた再生炭酸リチウムの電池性能を評価する。

## 5. 参考文献

- ( 1 ) 22年3月 日経エレクトロニクス、第2部：技術革新 再生正極材は新品より高性能か
- ( 2 ) BY E. R. NIGHTINGALE, JR., Phenomenological Theory of Ion Solvation EFFECTIVE RADII OF HYDRATED IONS, Vol. 63, p.1381-1387(1959).
- ( 3 ) 分析化学便覧改訂六版、5.1.1.a リチウム、社団法人 日本分析化学会 (2021)
- ( 4 ) 水化学部会 第13回定例研究会、オンライン化学センサーによるプラントの水質管理例、オルガノ株式会社 (2011)
- ( 5 ) 松前鼎一・奥原史郎 (東 亜電 波工業株)、環境技術、水質自動監視装置と化学センサ、Vol.12、No.10 (1983)
- ( 6 ) CN107247096, Multi-channel online lithium ion concentration analysis instrument, HAINAN NUCLEAR POWER CO., LTD.
- ( 7 ) Mojtaba Abdollahzadeh a, Bitu Bayatsarmadi b, Mikko Vepsäläinen b c, Amir Razmjou d, Mohsen Asadnia, Highly stable Li<sup>+</sup> selective electrode with metal-organic framework as ion-to-electron transducer, Sensors and Actuators B: Chemical, vol. 350 (2022)
- ( 8 ) CN110097986, BORON CONCENTRATION MONITORING METHOD UNDER NUCLEAR REACTOR ALKALINE WATER QUALITY CONDITIONS, AND APPLICATIONS THEREOF, Nuclear Powere Institute of China
- ( 9 ) WO2021/113948, PROCESS AND METHOD FOR REFINING LITHIUM CARBONATE STARTING FROM AN IMPURE LITHIUM CHLORIDE SOLUTION, THE UNVERSITY OF BRITISH COLUMBIA
- ( 10 ) 星加安之、村山忍三、武藤義一、イオンクロマトグラフィーによる河川水及び水道水中の微量 リチウムの定量、分析化学、vol. 36 (1987)

- ( 1 1 ) 特開 2010-025791、イオンクロマトグラフ法によるリチウムの高精度分析方法、住友金属鉱山株式会社
- ( 1 2 ) Tsandni Jamal, Carole Hennequin, Rabah Gahoual, Annie Leyris, Jean-Louis eaudeux, Frédéric J. Baud, and Pascal Houzé, Is Capillary Electrophoresis a New Tool to Monitor Acute Lithium Poisoning in Human?, Journal of Analytical Toxicology, vol. 43, Issue 7 (2019)
- ( 1 3 ) 特開 2021-147706、有価物の回収方法、DOWA エコシステム株式会社
- ( 1 4 ) 環境技術学会連携サイトより。  
[http://water-solutions.jp/h2co3\\_ph\\_species/](http://water-solutions.jp/h2co3_ph_species/)
- ( 1 5 ) 気象研究所技術報告、第 41 号、2000 年、6 頁
- ( 1 6 ) WO2018/181816、リチウムイオン電池スクラップの処理方法、JX 金属株式会社

6. 実施体制



## 7. 学会発表、著書・論文投稿、報道、特許等の実績

### ■学会発表・論文投稿

学会・誌名	タイトル	著者・所属	発表(掲載)日
膜シンポジウム 2023	高耐久・高選択ナノ濾過膜の開発と資源回収への応用	青山滋、吉崎友哉、宮本竜馬 ・東レ株式会社 地球環境研究所	2023/11/30
膜	高耐久・高選択ナノ濾過膜の開発と資源回収への応用	青山滋、吉崎友哉、宮本竜馬 ・東レ株式会社 地球環境研究所	2024年1月号
第57回 化学工学の進歩講習会 「サステナブル社会に貢献する固液分離技術－水浄化と資源循環－」	リチウムイオン電池・太陽光パネルの資源循環のための分離技術	所千晴 ・早稲田大学	2023/12/14

### ■展示会出展・取材等

種類	内容	展示日
展示会	エコプロ2023（東京ビッグサイト）にて事業概要パンフレット配布	2023/12/6-8
取材	（非公開）	2024/1/29

## 8. 用語・略語の定義

用語・略語	定義
LIB	リチウム蓄電池(Lithium ion battery)
EV	電動自動車(Electrical vehicle)
CO <sub>2</sub>	二酸化炭素 (Carbonate dioxide)
Li	リチウム (Lithium)
Co	コバルト (Cobalt)
Ni	ニッケル (Nickel)
Mg	マグネシウム (Magnesium)
Al	アルミニウム (Aluminum)
Ca	カルシウム (Calcium)
Na	ナトリウム (Sodium)
Zn	亜鉛 (Zinc)
Fe	鉄 (Iron)
Cu	銅 (Copper)
S	硫黄 (Sulfur)
P	リン (Phosphorous)
H <sub>2</sub> O	水 (Water)
SO <sub>4</sub>	硫酸イオン (Sulfate ion)
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 、	硫酸リチウム (Lithium sulfate)
MgSO <sub>4</sub>	硫酸マグネシウム (Magnesium sulfate)
CaCO <sub>3</sub>	炭酸カルシウム (Calcium carbonate)
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	炭酸ナトリウム (Sodium carbonate)
NaOH	水酸化ナトリウム (Sodium hydroxide)
Ca(OH) <sub>2</sub>	水酸化カルシウム (Calcium hydroxide)
pH	水素イオン指数
NF膜	ナノ濾過膜 (Nanofiltration membrane)
EL	エレメント (Element)
LCA	ライフサイクルアセスメント (LCA)

ICP-OES	誘導結合プラズマ発光分光分析法
IC	イオンクロマトグラフィー
CE	キャピラリー電気泳動
AAS	原子吸光光度法
IR	赤外線分光法
LIBS	レーザー誘起ブレイクダウン分光法
XPS	X線光電子分析
NMR	核磁気共鳴法
SIMS	二次イオン質量分析法
LAMMA	レーザーマイクロプローブ質量分析
ERDA	反跳粒子検出法
TOF-ERDA	飛行時間測定型の弾性反跳粒子検出
RBS	ラザフォード後方散乱法
RNA	核反応分析法
ISE	イオン選択電極

リサイクル適性の表示：印刷用の紙にリサイクルできます

この印刷物は、グリーン購入法に基づく基本方針における「印刷」に係る判断の基準にしたがい、印刷用の紙へのリサイクルに適した材料〔Aランク〕のみを用いて作製しています。