

令和7年度環境省委託業務

令和7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CO₂型リチウム回収技術実証事業)

委託業務

成果報告書

令和8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 CO₂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、従来技術の湿式法において、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かつ低環境負荷、CO₂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7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

- ・令和6年度に見出したパイロット製膜処方を改良し、幅方向1mを6分割して選択性を評価した結果、すべての位置で目標である硫酸マグネシウム除去率99.5%以上を達成した。これにより、欠点のないパイロット製膜条件を確立した。
- ・パイロット製膜品から4インチエレメントを複数試作し、いずれも選択性60 (リチウムイオン透過率/多価イオン透過率) およびpH1条件下で1年相当の耐酸性を有することを実証した。
- ・さらに、当該4インチエレメントは、高性能化目標である選択性80およびpH1条件下で1.5年相当の耐酸性を有することを実証し、当初計画を1年前倒しして目標を達成した。

(2) 膜プロセスの開発、実証

- ・パイロット装置 (4インチ膜エレメント) の導入を完了し、稼働させた。

- ・パイロット装置を用いて、廃 LiB 酸浸出液の模擬液による実証をした結果、原液 103 L 中のリチウム 141 g に対して 139 g を回収し、回収率 98.5%、RO 濃縮後非透過液でリチウム純度 99.9%を達成した。
- ・実際の廃 LiB 由来酸浸出液では多価イオン濃度が高く、膜プロセスの中でも一段目の NF 膜処理（以下、NF1）工程が最もスケールリングリスクの高い工程となることに着目し、本年度はリン酸鉄を多く含む実液 Type D を対象に検討を実施した。その結果、NF1 における pH 上昇がスケールリングの主要因であり、pH 約 1.18 を境に沈殿生成が開始することを実験的に特定した。
- ・生成沈殿は非晶質・高含水の Fe-P-S 系化合物で、急激な希釈や pH 上昇により生成が促進されることを確認した。以上より NF1 では pH 1.2 以下での運転、酸性水による希釈、供給圧力・pH・濁度の同時監視がスケールリング抑制に有効であることを示した。
- ・実液を用いた NF 運転においてリチウムイオン電極によるオンライン測定を実施し、原水槽および透過水槽のリチウム濃度の経時変化を概ね再現できることから、実用可能性を確認した。一方で ICP-OES 値との差異が認められ、その偏向は槽ごとに異なったことから、多成分系実液に起因するマトリクス効果を考慮した校正の必要性が示唆された。
- ・Al リッチな酸浸出液（Type A 液）からのリチウム回収時のアルカリ化工程で回収した沈殿の固体分析から、Ca は一貫して $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ （Gypsum）として、Al は硫酸水酸化アルミニウムまたは水酸化アルミニウム（ $\text{Al}(\text{OH})_3$ ）として、それぞれ独立した化合物として沈殿することが明らかとなった。
- ・さらに、沈殿物分析およびモデル試験により、リチウム損失の主因が Al 沈殿物への吸着・共沈であることを定量的に明らかにするとともに、Al 沈殿物へのリチウム吸着は Langmuir 型の飽和吸着挙動を示し、硫酸系条件では塩酸系条件に比べて吸着容量および安定度が小さいことを示し、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ に対して SO_4 イオンが混入すると Li 吸着が阻害されることを明らかにした。
- ・LCA については、廃 LiB リサイクルにおいて想定される複数の工程選択肢や回収ルートを一体系的に整理した「スーパーストラクチャー」概念（複数の技術オプションを包含する設計空間）に基づき、膜分離の有無を含む複数のリサイクルルートを設定して評価を行った。その結果、温室効果ガス排出量評価では、全てのルートにおいて膜分離導入による排出量低減効果を確認した。
- ・特に Ni・Co を金属単体として回収するルートでは、膜分離により溶媒抽出工程が簡略化されることで、膜導入に伴う追加負荷を上回る排出量削減効果が得られることを示した。

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

- ・実液での使用を想定し、pH-0.5 硫酸酸性以外の条件でも耐久性の検証を行う。
- ・耐酸・高選択 NF 膜（選択性 60）のパイロット製膜品から、膜プロセス開発・スケールアップに関する検討用の 4 インチ径サイズエレメントを作製する。
- ・アルカリでの使用も想定し、膜およびエレメントでアルカリ条件下での分離選択性や、耐アルカリ性の評価を行う。

(2) 膜プロセスの開発、実証

- ・多様な組成および pH を有する廃 LiB 由来酸浸出液の実液を対象として、ベンチおよびパイロット規模での膜プロセス実証試験を継続的に実施し、分離性能、スケールアップ挙動および運転安定性に関するデータを体系的に蓄積する。
- ・酸浸出液中の多価イオン種、pH 変化および沈殿挙動を反映した化学モデルを構築し、NF1 工程における pH 制御、希釈操作および酸添加条件の最適化に反映する。
- ・パイロット装置において、4 インチエレメントを用いた連続運転試験を実施し、長期運転時の分離性能維持、スケールアップ発生状況および洗浄条件の妥当性を検証する。
- ・リチウムイオン電極について、実液条件下における多価イオン濃度や溶液組成の違いが測定精度に及ぼす影響を定量的に評価し、マトリクス適合校正手法を確立する。また、長期使用における安定性を評価する。
- ・種々の実液条件において、膜処理の有無が後処理工程（アルカリ化、Ca 除去等）におけるリチウム共沈挙動に及ぼす影響を整理し、沈殿物分析およびモデル化によりメカニズムの体系化を図る。
- ・温室効果ガス排出量に加え、資源利用、水資源、毒性等の評価指標を用いた多指標型 LCA を実施し、膜処理導入による環境影響低減効果を多面的に評価する。
- ・種々のリチウムイオン電池リサイクルプロセスにおけるベースライン工程について、工程構成、エネルギー使用量および薬品使用量等の技術情報を整理し、膜処理導入効果の定量評価に反映する。

Summary

1. Objective

To develop new lithium recovery technology from end-of life lithium-ion battery (EOL-LiB) with high purity and high recovery rate of lithium, low environmental impact, and low CO₂ emission.

2. Project overview

In this project, the following works are being done for the purposes described in section 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) and 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 a 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 CO₂ emission by installing new membrane process with NF membrane described in (1) prior to separating process for multivalent ions.

3. Results

The results in FY2025 are as follows.

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

- The pilot-scale membrane product formulation identified in FY2025 was further optimized. Evaluation of the product across six segments over a 1-m width confirmed that all positions achieved the target magnesium sulfate rejection of 99.5% or higher. As a result, defect-free pilot-scale membrane production conditions were successfully established.
- Multiple 4-inch elements were fabricated from the pilot-produced membranes. All elements demonstrated a selectivity of 60 (lithium ion permeability/divalent ion permeability) and acid resistance equivalent to one year under pH 1 conditions.
- Furthermore, the 4-inch elements achieved the enhanced performance targets of selectivity 80 and acid resistance equivalent to 1.5 years under pH 1 conditions, thereby accomplishing the project goals one year ahead of the original schedule.

- (2) Development of new membrane process

- The installation of a pilot-scale membrane system equipped with 4-inch membrane elements was completed, and the system was successfully commissioned and operated.
- Pilot-scale demonstration using a simulated leachate of waste lithium-ion battery (LiB) showed that 139 g of lithium was recovered from an initial 141 g contained in 103 L of feed solution, corresponding to a lithium recovery rate of 98.5%, while a lithium purity of 99.9% was achieved in the RO concentrate (retentate).
- In actual waste LiB acid leachates, where the concentration of multivalent ions is high, the first NF membrane treatment stage (hereinafter NF1) was identified as the process step with the highest scaling risk. Based on this consideration, a phosphate iron-rich real leachate (Type D) was investigated in detail. The results demonstrated that pH increase in the NF1 step is the primary driver of scaling, and that precipitation starts at a threshold pH of approximately 1.18.
- The precipitates formed were identified as amorphous, highly hydrated Fe–P–S–based compounds, whose formation is promoted by rapid dilution and pH increase. These findings indicate that scaling can be effectively suppressed by operating NF1 at $\text{pH} \leq 1.2$, applying dilution with acidic water, and simultaneously monitoring feed pressure, pH, and turbidity.
- Online monitoring using a lithium-ion selective electrode was carried out during NF operation with real leachate. The temporal changes in lithium concentration in both the feed tank and the permeate tank were reproduced with reasonable accuracy, confirming the practical applicability of this technique. However, systematic deviations from ICP-OES measurements were observed, and the direction of deviation differed between the two tanks, suggesting the necessity of calibration procedures that take matrix effects arising from multi-component real solutions into account.
- Solid-phase analysis of precipitates recovered during the alkalization step for lithium recovery from an Al-rich leachate (Type A) revealed that calcium consistently precipitates as $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (gypsum), whereas aluminum precipitates as aluminum hydroxy sulfate and/or aluminum hydroxide ($\text{Al}(\text{OH})_3$), forming chemically independent phases.
- Furthermore, precipitation analysis and model experiments quantitatively demonstrated that lithium loss is primarily caused by adsorption and co-precipitation onto aluminum precipitates. Lithium adsorption onto aluminum precipitates follows Langmuir-type saturation behavior, and both adsorption capacity and stability were lower under sulfate conditions than under chloride conditions, indicating that the presence of sulfate ions inhibits lithium adsorption onto $\text{Al}(\text{OH})_3$.
- For life cycle assessment (LCA), evaluations were conducted based on the superstructure concept, which systematically organizes multiple technology options and recovery routes in waste LiB recycling into an integrated design space. LCA comparisons across multiple recycling routes, including cases with and without membrane separation, confirmed that the introduction of membrane separation reduced greenhouse gas emissions in all evaluated routes.

- In particular, recycling routes in which Ni and Co are recovered as metallic products showed the largest emission reduction, as the simplification of solvent extraction processes enabled by membrane separation outweighed the additional environmental burden associated with membrane operation.

4. Future considerations

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

- Durability will be evaluated under conditions other than pH -0.5 sulfuric acid, assuming practical operation with real solutions.
- From the pilot-scale membrane products of the acid-resistant, high-selectivity NF membrane (selectivity 60), 4-inch elements will be fabricated for investigations related to membrane process development and scale-up.
- Alkali conditions are also anticipated during operation, and the separation selectivity and alkali resistance of both membranes and elements will be assessed under these conditions.

(2) Development of new membrane process

- Continuous bench- and pilot-scale demonstration tests of the membrane process will be conducted using real waste LiB acid leachates with diverse compositions and pH conditions, in order to systematically accumulate data on separation performance, scaling behavior, and operational stability.
- A chemical model incorporating the effects of multivalent ion species, pH variations, and precipitation behavior in acid leachates will be developed and applied to optimize pH control, dilution strategies, and acid addition conditions in the NF1 step.
- Continuous operation tests using 4-inch NF membrane elements will be carried out at the pilot scale to verify long-term stability, including sustained separation performance, scaling development, and the adequacy of cleaning protocols.
- For lithium-ion selective electrodes, the influence of multivalent ion concentrations and solution composition under real leachate conditions on measurement accuracy will be quantitatively evaluated, and matrix-matched calibration methods will be established. Additionally, stability during long-term use will be evaluated.
- Under various real leachate conditions, the effects of membrane separation on lithium co-precipitation behavior in downstream processes (e.g., alkalization and calcium removal steps) will be systematically analyzed, and the underlying mechanisms will be organized and clarified through precipitate analysis and modeling.

- In addition to greenhouse gas emissions, multi-indicator LCA will be conducted using indicators such as resource use, water use, and toxicity, in order to evaluate the environmental benefits of membrane separation from multiple perspectives.
- Technical information on baseline processes in various lithium-ion battery recycling routes, including process configurations as well as energy and chemical consumption, will be compiled and reflected in the quantitative assessment of the effects of membrane separation.

目次

| | |
|---|-----|
| 1. 背景・目的 | 13 |
| 1.1. 背景 | 13 |
| 1.2. 目的 | 16 |
| 1.3. 技術の概要 | 16 |
| 1.4. 技術の詳細と解決すべき課題 | 18 |
| 1.5. 本実証事業で開発する技術 | 21 |
| 2. 開発課題と令和7年度に実施する内容 | 23 |
| 2.1. 開発課題 | 23 |
| 2.2. 令和7年度の実施内容 | 23 |
| 3. 検討結果 | 25 |
| 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） | 25 |
| 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 | 25 |
| 3.1.2. 膜・エレメントの高性能化に関する検討 | 34 |
| 3.2. 膜プロセスの開発、実証事業（実証事業2） | 38 |
| 3.2.1. 膜プロセス開発・スケールアップに関する検討 | 38 |
| 3.2.2. 効果・LCA定量化に関する検討 | 70 |
| 4. 令和7年度の実施結果と今後の課題（まとめ） | 94 |
| 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） | 94 |
| 4.1.1. 実施結果 | 94 |
| 4.1.2. 課題 | 94 |
| 4.1.3. 今後の検討 | 94 |
| 4.2. 膜プロセスの開発、実証事業（実証事業2） | 95 |
| 4.2.1. 実施結果 | 95 |
| 4.2.2. 課題 | 96 |
| 4.2.3. 今後の検討 | 96 |
| 5. 参考文献 | 98 |
| 6. 実施体制 | 99 |
| 7. 学会発表、著書・論文投稿、報道、特許等の実績 | 100 |
| 8. 用語・略語の定義 | 102 |

図表目次

| | | |
|-----------|---|----|
| 図表 1.1-1 | EV の台数予測（各種公開資料から東レ作成） | 13 |
| 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） | 13 |
| 図表 1.1-3 | 欧州バッテリー規則改定内容（2023 年 8 月可決） | 14 |
| 図表 1.1-4 | ブラックマスのフロー（ICBR2024 参加情報から東レ作成） | 14 |
| 図表 1.1-5 | 代表的な既存 LiB リサイクル技術とリチウム回収の課題 | 15 |
| 図表 1.3-1 | NF 膜の位置づけ | 16 |
| 図表 1.3-2 | NF 膜の構造 | 17 |
| 図表 1.3-3 | NF 膜エレメントの概要 | 17 |
| 図表 1.3-4 | NF 膜の特徴 | 18 |
| 図表 1.3-5 | 膜技術を用いたリチウム回収技術（本提案） | 18 |
| 図表 1.4-1 | 耐酸・高選択 NF 膜の設計 | 19 |
| 図表 1.4-2 | 耐酸・高選択 NF 膜のラボ検討状況 | 20 |
| 図表 1.4-3 | 耐酸・高選択 NF 膜のイオン透過率(水溶媒, pH1~2(硫酸酸性),25°C) | 20 |
| 図表 1.5-1 | 耐酸・高選択 NF 膜を用いた Li 回収フロー | 21 |
| 図表 1.5-2 | 耐酸・高選択 NF 膜を用いた膜分離の期待性能（試算結果） | 22 |
| 図表 3.1-1 | 界面重合による分離機能層の形成 | 25 |
| 図表 3.1-2 | パイロット製膜の検討結果 | 26 |
| 図表 3.1-3 | パイロット製膜工程での欠点レス化の方針 | 26 |
| 図表 3.1-4 | パイロット製膜品の膜評価 | 27 |
| 図表 3.1-5 | クロスフローろ過 | 28 |
| 図表 3.1-6 | パイロット製膜した膜の製膜性評価結果 | 28 |
| 図表 3.1-7 | パイロット製膜した膜の選択性評価結果 | 28 |
| 図表 3.1-8 | 耐酸性試験フロー | 29 |
| 図表 3.1-9 | パイロット製膜した膜の耐酸性試験結果（従来水処理膜比較） | 29 |
| 図表 3.1-10 | パイロット製膜した膜の耐酸性試験結果（実証事業目標比較） | 30 |
| 図表 3.1-11 | エレメントの作製方法 | 31 |
| 図表 3.1-12 | 膜／エレメント開発ステージの位置づけ | 31 |
| 図表 3.1-13 | 4 インチエレメントの封止性評価結果 | 32 |
| 図表 3.1-14 | 4 インチエレメントの選択性評価結果 | 33 |
| 図表 3.1-15 | 4 インチエレメントの耐酸性試験 | 33 |
| 図表 3.1-16 | 4 インチエレメントの耐酸性試験結果 | 34 |
| 図表 3.1-17 | パイロット製膜した膜の選択性評価結果（目標：≥ 80） | 35 |
| 図表 3.1-18 | パイロット製膜した膜の耐酸性試験結果（目標：1.5 年相当） | 35 |

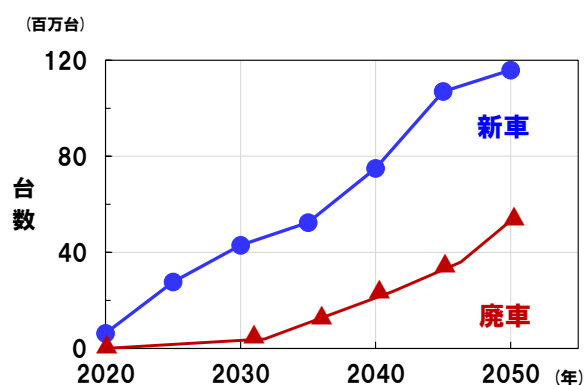
| | | |
|-----------|---|----|
| 図表 3.1-19 | 4 インチエレメントの選択性評価結果 | 36 |
| 図表 3.1-20 | 4 インチエレメントの耐酸性試験結果（目標：1.5 年相当） | 37 |
| 図表 3.2-1 | 酸浸出液のリチウム/多価イオン比の例(モル比)..... | 39 |
| 図表 3.2-2 | 各種金属イオンの水和イオンサイズ(nm) ⁽³⁾ | 39 |
| 図表 3.2-3 | 模擬液の組成 | 40 |
| 図表 3.2-4 | Type A 液の組成..... | 41 |
| 図表 3.2-5 | Type B 液の組成..... | 41 |
| 図表 3.2-6 | Type C 液の組成..... | 42 |
| 図表 3.2-7 | Type D 液の組成 | 42 |
| 図表 3.2-8 | 本事業で採用している NF-RO 膜プロセス..... | 43 |
| 図表 3.2-9 | ベンチ装置、パイロット装置の概要 | 44 |
| 図表 3.2-10 | パイロット装置での模擬液の膜プロセス検証結果（物質収支） | 47 |
| 図表 3.2-11 | 模擬液パイロット試験の NF1 透過液、非透過液、原液の pH 経時変化 .. | 48 |
| 図表 3.2-12 | 模擬液パイロット試験の NF2 透過液、非透過液、原液の pH 経時変化 .. | 49 |
| 図表 3.2-13 | 模擬液パイロット試験の RO 透過液、非透過液、原液の pH 経時変化.... | 49 |
| 図表 3.2-14 | 模擬液パイロット試験における NF1 の供給圧力の経時変化..... | 49 |
| 図表 3.2-15 | 模擬液パイロット試験における NF2 の供給圧力の経時変化..... | 50 |
| 図表 3.2-16 | 模擬液パイロット試験における RO の供給圧力の経時変化 | 50 |
| 図表 3.2-17 | Type D 液の NF1 における物質収支..... | 53 |
| 図表 3.2-18 | Type D 液の NF1 における透過水、原水の各 pH の経時変化 | 53 |
| 図表 3.2-19 | Type D 液の NF1 における供給圧力の経時変化..... | 54 |
| 図表 3.2-20 | リン酸イオンの電離平衡 ⁽⁴⁾ | 55 |
| 図表 3.2-21 | Type D 原液を純水で約 4 倍希釈した結果..... | 55 |
| 図表 3.2-22 | Type D 原液の希釈実験および生成沈殿の評価..... | 56 |
| 図表 3.2-23 | Type D 原液への純水添加に伴う沈殿挙動..... | 57 |
| 図表 3.2-24 | Type D における純水添加前後の pH、溶液重量、および主要成分濃度 ... | 57 |
| 図表 3.2-25 | 沈殿前後の主要成分濃度および pH の関係..... | 58 |
| 図表 3.2-26 | 沈殿前後の主要成分重量と pH の関係..... | 58 |
| 図表 3.2-27 | 化学分析および TGA に用いた試料と条件..... | 59 |
| 図表 3.2-28 | 純水添加試験により回収された Type D 由来沈殿の外観 | 59 |
| 図表 3.2-29 | Type D 純水添加試験（試料 1）で回収された沈殿の熱重量分析結果 | 60 |
| 図表 3.2-30 | Type D 純水添加試験（試料 2）で回収された沈殿の熱重量分析結果 | 60 |
| 図表 3.2-31 | 沈殿開始閾値付近における沈殿挙動および回収試験..... | 61 |
| 図表 3.2-32 | 沈殿閾値条件下で生成した二次沈殿（試料 3）の熱重量分析結果..... | 61 |
| 図表 3.2-33 | Type D 純水添加試験において上澄み液中に生成した二次沈殿の外観 | 62 |
| 図表 3.2-34 | 純水添加により生成した二次沈殿（試料 4）の熱重量分析結果..... | 62 |

| | | |
|-----------|--|----|
| 図表 3.2-35 | Type D 沈殿の元素重量比 (ICP-OES) および水分割合 (熱重量分析) .. | 63 |
| 図表 3.2-36 | Type D 沈殿の酸化物個数比および水分子数..... | 63 |
| 図表 3.2-37 | Type D 沈殿の経験式 (Li = 1 に基準化) | 63 |
| 図表 3.2-38 | イオン電極法に用いる装置の構造模式図..... | 65 |
| 図表 3.2-39 | Li イオン電極応答値の pH 影響 (比較電極改良後)..... | 65 |
| 図表 3.2-40 | イオン電極による Li 濃度測定を試料と組成概略 | 66 |
| 図表 3.2-41 | 手法別の Li イオン濃度測定結果 (模擬液) (mg/L) | 67 |
| 図表 3.2-42 | 手法別の Li イオン濃度測定結果 (膜処理後 透過液) (mg/L) | 67 |
| 図表 3.2-43 | 手法別の Li イオン濃度測定結果 (実液原液) (mg/L) | 67 |
| 図表 3.2-44 | Li イオン電極によるオンライン Li 濃度測定の概略..... | 68 |
| 図表 3.2-45 | Type D 液の NF1 運転時における Li 濃度のオンライン測定結果..... | 68 |
| 図表 3.2-46 | 図 3.2-38 に対応する Li イオン電極指示値と ICP-OES 測定値の比較 | 69 |
| 図表 3.2-47 | 廃 LiB 酸浸出液からの炭酸 Li 回収工程 ⁽⁵⁾ | 70 |
| 図表 3.2-48 | Type A 膜処理なし条件(A0)における溶液体積および pH 変化 | 71 |
| 図表 3.2-49 | Type A 膜処理なし条件 (A0) における濾液組成 | 71 |
| 図表 3.2-50 | XRF 測定結果 (単位: 質量%、主要元素抜粋) ^{注 1,2} | 72 |
| 図表 3.2-51 | ICP-OES 測定結果 (単位: 質量%) ^{注 3,4} | 73 |
| 図表 3.2-52 | ICP-OES 測定結果 (単位: 質量%) | 73 |
| 図表 3.2-53 | XRD 測定結果 | 74 |
| 図表 3.2-54 | SEM 観察像および SEM-EDX 元素マップ Pre1-2 | 75 |
| 図表 3.2-55 | ラマンスペクトル Pre1-2..... | 75 |
| 図表 3.2-56 | SEM 観察像および SEM-EDX 元素マップ Pre1-3 | 76 |
| 図表 3.2-57 | ラマンスペクトル Pre1-3..... | 76 |
| 図表 3.2-58 | SEM 観察像および SEM-EDX 元素マップ Pre1-4 | 76 |
| 図表 3.2-59 | ラマンスペクトル Pre1-4..... | 77 |
| 図表 3.2-60 | 中和剤添加前後における Li 濃度および溶液体積変化の模式図 | 81 |
| 図表 3.2-61 | Cl ⁻ 条件(NaOH 中和)での溶存 Li 濃度と Al 沈殿物中 Li 密度の関係 | 81 |
| 図表 3.2-62 | SO ₄ ²⁻ 条件(Ca(OH) ₂ 中和)での溶存 Li 濃度と沈殿物中 Li 密度の関係 | 84 |
| 図表 3.2-63 | Al 非存在下 SO ₄ ²⁻ 条件における溶存 Li 濃度と Ca 沈殿物中 Li 挙動 | 84 |
| 図表 3.2-64 | LCA 条件の精査・拡張..... | 87 |
| 図表 3.2-65 | 廃 LiB リサイクルにおけるスーパーストラクチャーの概念図 ⁽⁷⁾ | 88 |
| 図表 3.2-66 | リサイクルルート設定 | 89 |
| 図表 3.2-67 | 設定したリサイクルルートの模式図 | 90 |
| 図表 3.2-68 | LCA 結果 (赤字が膜分離導入による CO ₂ 排出削減量) | 91 |

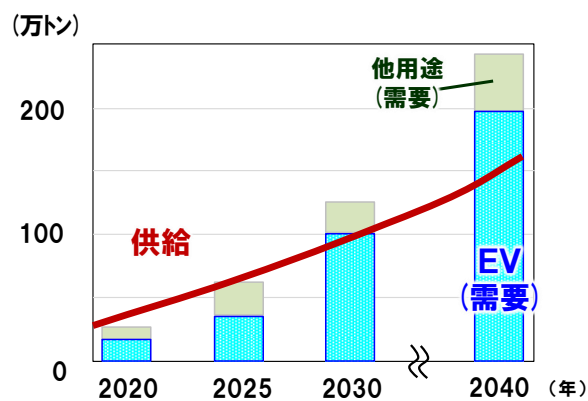
1. 背景・目的

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 1.1-1 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）

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 1.1-3 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% |

LiB リサイクル工程ではブラックマスと呼ばれる黒い粉体が発生し、リチウム、コバルト、ニッケルなどのレアメタルが含まれる。しかしながら、欧州、北米ではリサイクル技術が成熟しておらず、ブラックマスは一旦アジア諸国へ輸出され、日本を含むアジア諸国で精製され、その後、市場が大きくリサイクル技術も進む中国に輸出される、すなわち、中国にブラックマスが集まる傾向がある（図表 1.1-4）。

(1) 欧州、北米からのブラックマスは一旦アジアへ



(2) アジアで精製された高品質ブラックマスは中国



図表 1.1-4 ブラックマスのフロー（ICBR2024 参加情報から東レ作成）

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⁽¹⁾（図表 1.1-5）。

図表 1.1-5 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 |
|------------------|--|--------------|----------------------------|--------------------------------|
| 乾式+湿式 | | ○ | × スラグ化, 廃棄 ↓ 回収検討 | × 高温 プロセス |
| 湿式 | | ○ | △ 低純度 低回収 | △ (ブラックマス) △~○ (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°C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°C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」

溶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 の直接粉碎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、高回収率でかつ低環境負荷、省CO₂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⁺）と多価イオン（コバルトイオン：Co²⁺、ニッケルイオン：Ni²⁺、マンガンイオン：Mn²⁺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、CO₂ 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

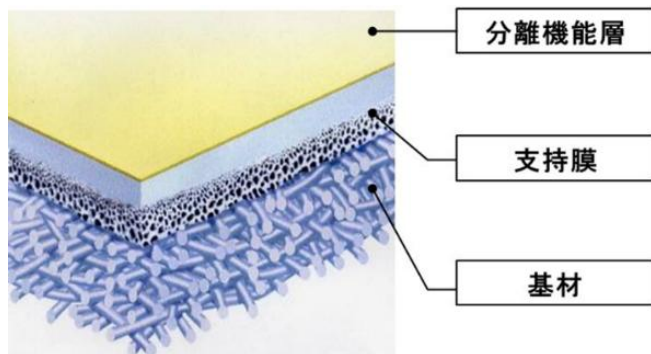
強酸条件（pH1 近傍）下で耐久性を有し、かつ高選択性でリチウムイオン（Li⁺：1 価イオン）を透過し、コバルトイオン、ニッケルイオン（Co²⁺,Ni²⁺：多価イオン）を阻止できるナノ濾過膜（NF 膜）を用いた、リチウム回収技術を創出するものである。NF 膜は農薬・有機物や、多価イオンの除去が可能であり、硬水の軟水化や有害物質の除去等に適用されている(図表 1.3-1)。



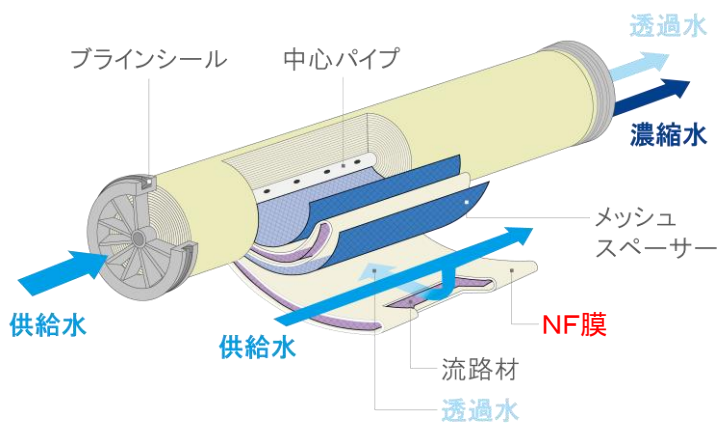
図表 1.3-1 NF 膜の位置づけ

NF 膜は基材、支持層、分離機能層の 3 層構造であり、最表面の分離機能層が膜分離特性を有する(図表 1.3-2)。通常は平膜ではなく、エレメントと呼ばれる形状で使用される。中心パイプの周囲には封筒状に加工した NF 膜が配置され、NF 膜を透過した水は中心パイプ

に集めて取り出される。膜を透過しなかった水は濃縮水として、供給水の逆側から排出される(図表 1.3-3)。



図表 1.3-2 NF膜の構造



図表 1.3-3 NF膜エレメントの概要

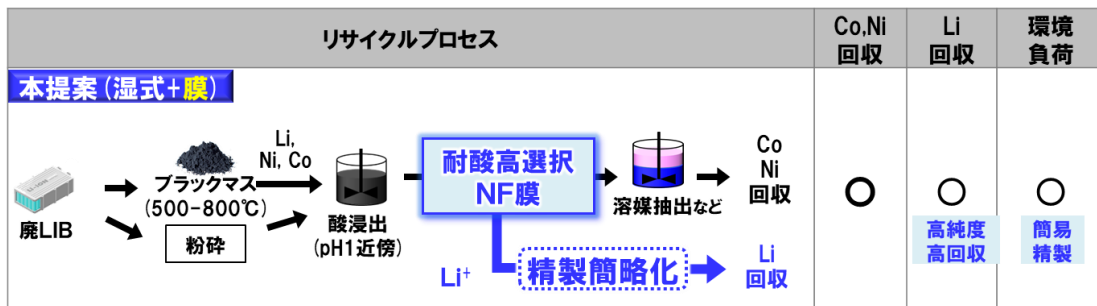
RO膜は水のみを透過する高除去が特徴であるのに対し、NF膜は二価イオンを除去、水と一価イオンを透過する選択分離性に特徴がある。NF膜を適用することで、リチウムの選択抽出が期待される(図表 1.3-4)。

図表 1.3-4 NF 膜の特徴

| | RO膜 | NF膜 |
|----------|--------------|-----------------|
| 孔径 | 0.5-0.8 nm | 1.0 nm 前後 |
| 除去性 | 水のみ透過 | 水と1価のイオンが透過 |
| 連続運転可能領域 | pH2-11 | pH3-10 |
| 特徴 | 高除去 | 選択分離、省エネ |
| 主な用途 | 海水、かん水の淡水化など | 浄水製造、分離用途など |

NF 膜プロセスを、湿式プロセスの溶媒抽出前段に導入すれば、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 CO₂ 排出でのリチウム回収が実現できる（図表 1.3-5）。当該 NF 膜プロセスは、NF 膜による分離と、RO 膜による濃縮を組み合わせたプロセスである。

図表 1.3-5 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。

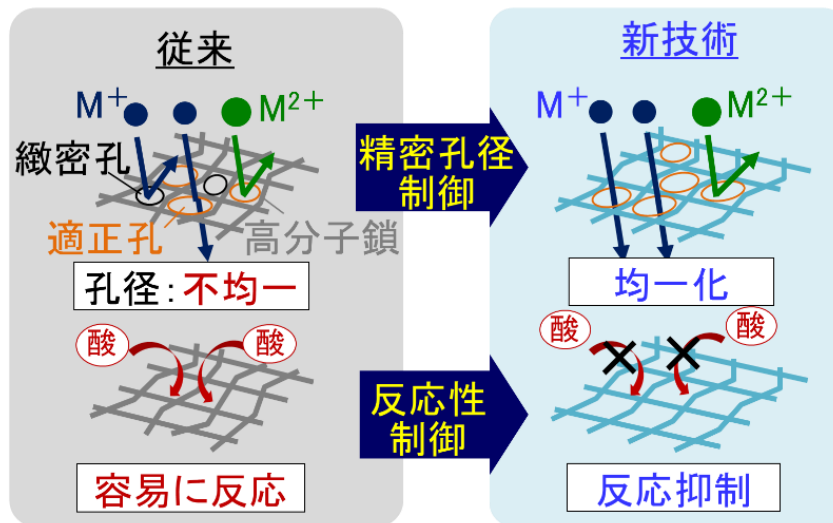
本事業の目的を実現するためには、pH1 程度の強酸性の溶液の使用に対する耐久性とリチウムイオンと多価イオンとを高選択性（選択性 60）で分離できることが必要である。選択性の定義を以下に示す。

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

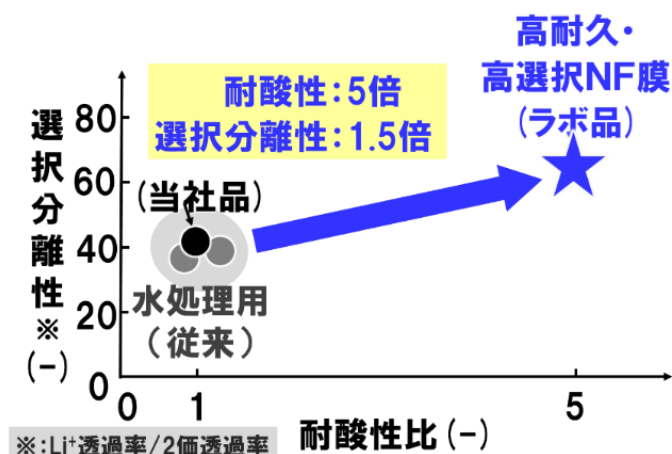
しかし、従来の水処理用の NF 膜は、pH1 の溶液中での使用では 1 ヶ月未満で多価イオンが 10%以上漏れ出し、実用に耐えない。また、他社で pH1~2 で使用可能な膜は、多価イオンが常時 3%程度透過し、選択性が低い（選択性 20 未満）。そのため本提案に必要な、強酸性の溶液中でも高い耐久性を有し、かつ高い選択性を兼ね備えた NF 膜の実現が必要である。

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(水溶媒, pH1~2(硫酸酸性), 25°C)

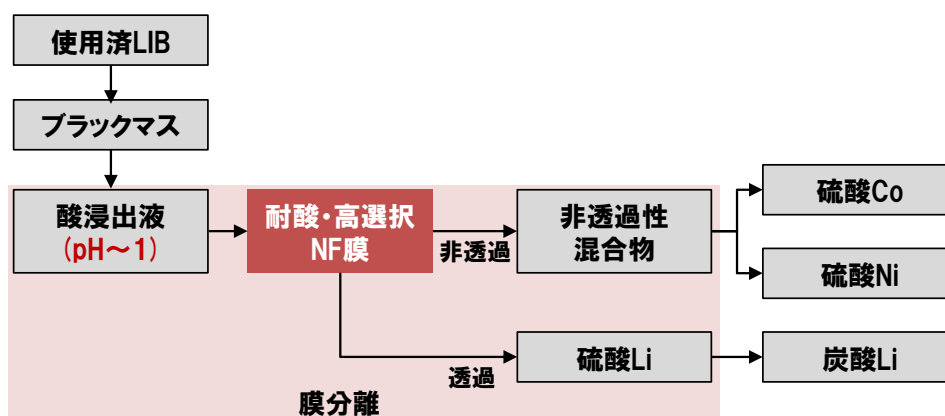
| | 透過率 (%) |
|------------------|---------|
| Li ⁺ | 40-60 |
| Na ⁺ | |
| Al ³⁺ | <0.5 |
| Co ²⁺ | |
| Cu ²⁺ | |
| Fe ²⁺ | |
| Mg ²⁺ | |
| Mn ²⁺ | |
| Ni ²⁺ | |
| Zn ²⁺ | |

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、原液中に含まれる多価カチオンのうち 99.5%以上が図表 1.4-3 で示す分離された透過液と非透過液のうちの非透過液側の溶液に含まれることを示す。同様に、原液中に含まれるリチウムについても、透過液側に 40~60%は透過するが、非透過液側には 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、非透過液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。

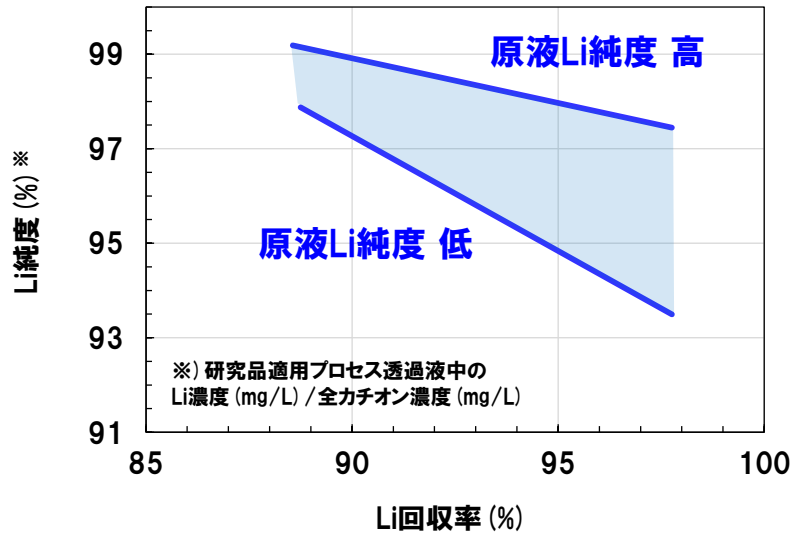
1.5. 本実証事業で開発する技術

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、湿式法と組み合わせた際のリチウム分離効果を実証する（図表 1.5-1）。



図表 1.5-1 耐酸・高選択 NF 膜を用いた Li 回収フロー

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 (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 1.5-2）。なお、ここでは、Li 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 1.5-2 耐酸・高選択 NF 膜を用いた膜分離の期待性能 (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・エレメントと離プロセスの技術を確立の上、湿式法の前段に導入し、リチウムの分離技術の実証を行う。

2. 開発課題と令和7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CO₂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⁺）と多価イオン（Co²⁺、Ni²⁺、Mn²⁺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、CO₂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7年度の実施内容

令和7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）

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

- ・膜幅方向の製膜バラつき低減に向けて、令和6年度に見出したパイロット製膜機での製膜処方を基準として、製膜条件を変えた検討を行った。
- ・上記パイロット製膜品について、硫酸マグネシウム除去率評価による欠点の確認、選択分離性評価、耐酸性評価を実施した。
- ・上記パイロット製膜品について、4インチエレメントを複数本作製し、エレメントでの特性評価を実施した。

② 膜・エレメントの高性能化に関する検討

- ・令和6年度に見出したベンチスケールでの連続製膜における高性能化の処方を基準に長尺製膜を行い、分離性能の評価を実施した。
- ・上記①のパイロット製膜品と高性能化処方品の比較検討を行い、本実証事業との高性能化の方針を検討した。

- ・上記パイロット製膜品について、高性能化の目標に対する位置づけの評価を実施した。
- ・上記パイロット製膜品について、4 インチエレメントを作製し、エレメントでの特性評価を実施した。

(2) 膜プロセスの開発、実証事業（実証事業2）

① 膜プロセス開発・スケールアップに関する検討

- ・酸浸出液の膜処理を想定した複数の制御機構を備えたベンチ装置を用い、LFP系酸浸出液（実液）を対象とした膜プロセス検証を実施した。
- ・LFP系酸浸出液における膜ろ過中の沈殿生成挙動を把握するため、低pH領域での懸濁物形成と膜スケールリング発生条件に関する調査を実施した。
- ・LFP酸浸出液中で低pH条件下に生成する固相について、化学組成（リン酸・硫酸・鉄系複塩）を把握するための構造解析（XRD・形態観察等）を実施した。
- ・2.5 インチエレメントでの検証に基づき、4 インチエレメントスケールのパイロット膜装置を構築し、100 L規模の模擬酸浸出液を用いた膜プロセス実験を実施した。
- ・事業で使用しているリチウムイオン電極（比較電極）をベンチ装置に組み込み、実液による膜プロセス運転におけるオンライン測定の実用性評価を実施した。
- ・学会、展示会等において、本事業に関連する技術動向の情報収集および本成果の周知活動を実施した。

② 効果・LCA 定量化に関する検討

- ・Alリッチな酸浸出液から炭酸Liを回収する際のLi損失の原因について、アルカリ化工程で生じる沈殿物の固体分析を実施した。
- ・炭酸Li回収工程におけるAl-Li共沈の寄与を明確化するため、モデル溶液を用いた吸着挙動解析を実施し、Al化学種（ $\text{Al}(\text{OH})_3$ ・水酸化硫酸塩等）へのLi吸着特性を評価した。
- ・本事業に適した環境性能評価手法を検討し、既存ベースラインが確立していない状況を踏まえ、設計型LCA（スーパーストラクチャー）の適用方針を整理した。
- ・スーパーストラクチャー解析を用いて、NMC系酸浸出液からの炭酸Li回収プロセスへの膜処理導入に関する工程シナリオの検討を実施した。
- ・展示会や、学会等で電池材料及びリサイクルに関する情報収集・発信を行った。

3. 検討結果

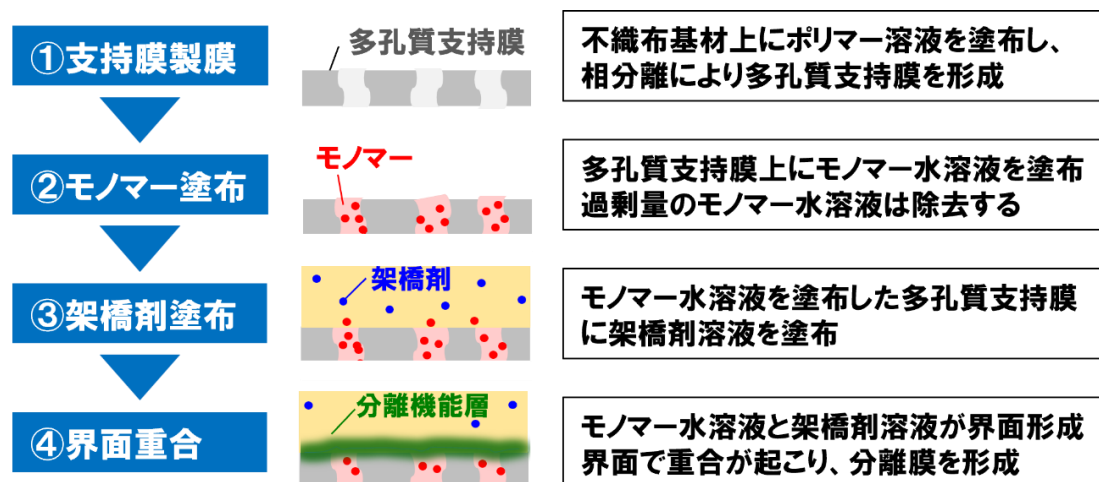
3.1. 耐酸・高選択ナノ濾過膜・エレメントの開発事業（実証事業1）

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. パイロット製膜へのスケールアップ検討

NF 膜は、図表 3.1-1 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をとる。このうち最表面に位置する分離機能層は、図表 3.1-1 に示すように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。



図表 3.1-1 界面重合による分離機能層の形成

本事業において耐酸・高選択 NF 膜の各種物性を発現させるための重要な要素は、モノマーおよび架橋剤を反応させる製膜条件である。一価イオンと二価イオンの透過率比から算出される高選択性については、特に二価イオンの高い除去性が求められ、分離機能層を欠点なく形成することで達成される。

図表 3.1-2 に、令和 6 年度に実施したパイロット製膜における検討結果を示す。分離機能層の欠点レス化を目的として、R2（製膜速度の低下）および R3（モノマー除去の強化）条

件について検討を行った。その結果、R3 条件では膜の幅方向や位置によって低除去性を示す部位が一部確認されたものの、平均性能としては目標とする除去性能を達成した。

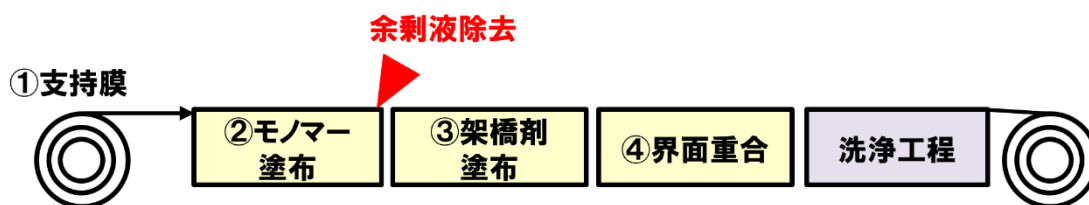
令和7年度は、R3 条件を基本としてパイロット製膜機における幅方向の製膜安定性向上に関する検討を進め、パイロットスケールでの製膜条件確立を目指した。

図表 3.1-2 パイロット製膜の検討結果

| パイロット 製膜水準 | MgSO ₄ 除去率 (%) (目標: ≥99.5%) | | | | | | Ave. |
|---------------------------|--|------|------|------|------|------|------|
| | 評価位置 | | | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | |
| R1(ブランク) 令和5年度:ベンチ製膜条件 | 93.4 | 94.6 | 93.8 | 93.6 | 93.4 | 94.4 | 93.9 |
| R2 令和6年度:製膜速度低下 | 97.4 | 96.2 | 95.8 | 98.3 | 96.5 | 98.6 | 97.1 |
| R3 令和6年度:モノマー除去強化 | 99.7 | 99.3 | 99.2 | 99.6 | 99.7 | 99.7 | 99.5 |

図表 3.1-3 に、パイロット製膜工程における欠点レス化の方針を示す。工程②において支持膜上にモノマー水溶液を塗布した後、支持膜上には微細な液滴が残存する。後段の工程③で架橋剤溶液を塗布する際にこれらの液滴が残存していると、界面重合時に液滴を含んだ状態で分離機能層が形成され、当該部位が欠点となった分離機能層となる可能性があるため、余剰液を除去する必要がある。

そこで本検討では、モノマー塗布後の余剰液除去について、1 m の幅方向において均一性を確保することに留意し、除去精度の向上に主眼を置いたパイロット製膜を実施した。



図表 3.1-3 パイロット製膜工程での欠点レス化の方針

得られた膜について、図表 3.1-4 に示すように、幅方向で6分割して円形状の平膜をサンプリングした。性能評価には、NF 膜の多価イオン除去性を評価するのに広く用いられるマグネシウムイオン (Mg²⁺) 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。

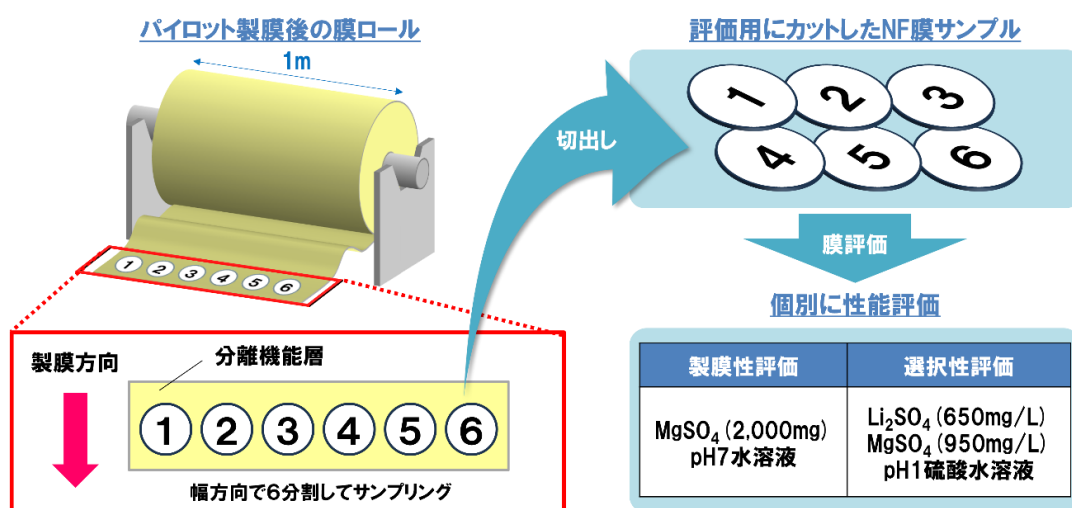
NF 膜の特性評価に使用した液の詳細は以下の通りである。

(a) NF 膜の製膜性評価

標準濾過性能評価として、2,000 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。

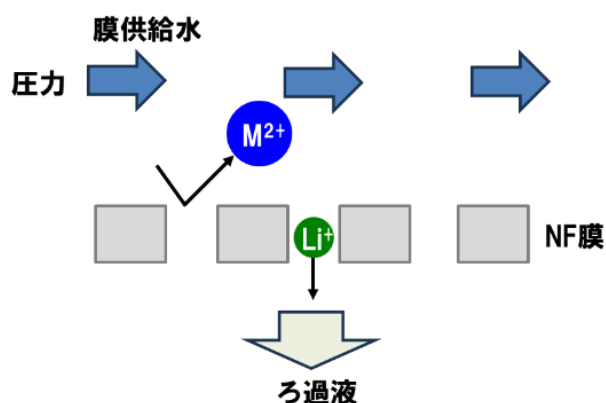
(b) 酸性条件での選択性評価

650 mg/L の硫酸リチウム (Li_2SO_4) 及び 950 mg/L の硫酸マグネシウム (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 (Li^+) とマグネシウムイオン (Mg^{2+}) の透過率の比を計算し、選択性とした。



図表 3.1-4 パイロット製膜品の膜評価

カットした円形状の平膜サンプルを評価装置にセットし、0.5 MPa の圧力を印加して NF 膜に評価溶液を供給した。クロスフローろ過 (図表 3.1-5) 方式で膜のろ過性を評価するとともに、電導度計を用いて透過液および供給液中の硫酸マグネシウム濃度を測定し、硫酸マグネシウムの除去率を算出した。NF 膜の製膜性を評価した結果を図表 3.1-6 に示す。



図表 3.1-5 クロスフローろ過

図表 3.1-6 パイロット製膜した膜の製膜性評価結果

| パイロット 試作膜 | MgSO ₄ 除去率 (%) (目標: ≥ 99.5%) | | | | | | |
|--------------|---|------|------|------|------|------|------|
| | 評価位置 | | | | | | Ave. |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | |
| 令和6年度 | 99.7 | 99.3 | 99.2 | 99.6 | 99.7 | 99.7 | 99.5 |
| 令和7年度 | 99.7 | 99.6 | 99.6 | 99.6 | 99.6 | 99.6 | 99.6 |

得られたパイロット製膜品は、いずれも硫酸マグネシウムの除去率が 99.6%を超え、目標の 99.5%を達成する結果を得た。

続いて、高い硫酸マグネシウムの除去率を有することを確認した膜について、酸性条件での Li 選択性評価を実施した。評価した結果を図表 3.1-7 に示す。一価イオンと二価イオンの透過率比から算出した選択性は、硫酸マグネシウム除去率が高いことから目標の 60 を達成する結果を得た。

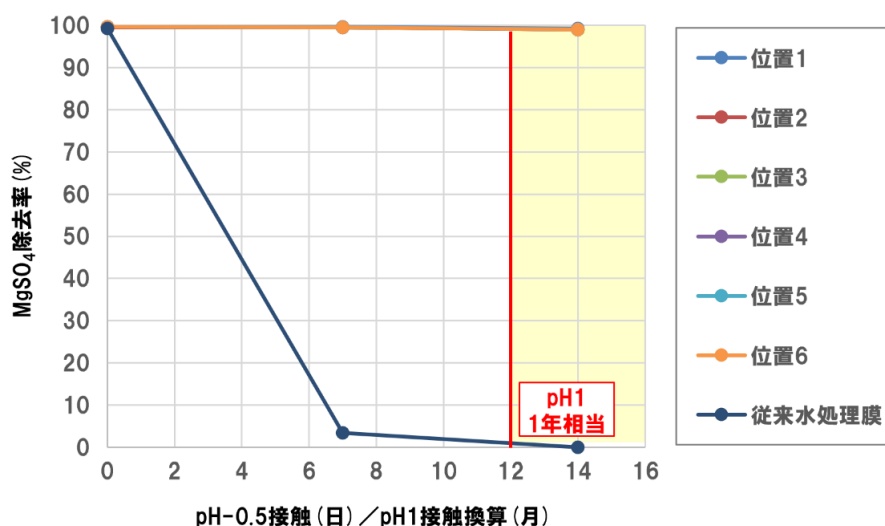
図表 3.1-7 パイロット製膜した膜の選択性評価結果

| パイロット 試作膜 | 選択性 (目標: ≥ 60) | | | | | | |
|--------------|----------------|----|----|----|----|----|------|
| | 評価位置 | | | | | | Ave. |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | |
| 令和7年度 | 75 | 93 | 92 | 92 | 95 | 88 | 89 |

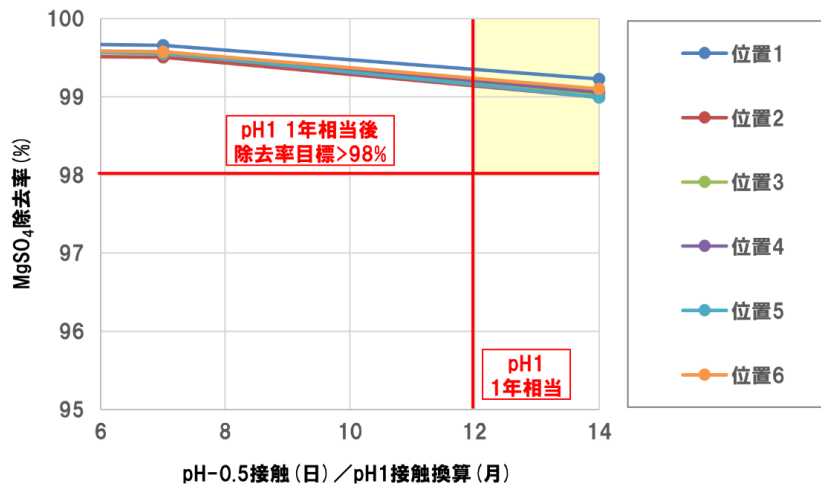
次に、得られたパイロット製膜品の耐酸性評価を実施した。耐酸性評価は加速試験として、pH -0.5（32 倍加速相当）の硫酸水溶液⁽²⁾に膜を浸漬し、硫酸マグネシウムの除去率を評価することで行った。目標とする pH 1 溶液での耐久性 1 年は、pH -0.5 の硫酸水溶液に 12 日間浸漬する条件に相当する。膜の評価は、図表 3.1-8 に示すとおり、初期性能評価を行った同一膜を用い、硫酸への浸漬と所定日数後の取り出しを繰り返し、7 日目および 14 日目に評価を行うことで実施した。結果を図表 3.1-9、図表 3.1-10 に示す。



図表 3.1-8 耐酸性試験フロー



図表 3.1-9 パイロット製膜した膜の耐酸性試験結果（従来水処理膜比較）



図表 3.1-10 パイロット製膜した膜の耐酸性試験結果（実証事業目標比較）

図表 3.1-9 より、従来の水処理膜は pH -0.5 の硫酸溶液への接触 7 日目に硫酸マグネシウム除去率が 5%以下まで低下したのに対し、パイロット製膜品はいずれも 14 日経過後も高い除去率を維持した。さらに図表 3.1-10 に示す本実証事業の目標との比較において、pH 1 溶液での耐久性 1 年に相当する 12 日間の pH -0.5 硫酸溶液への接触後においても、目標値である硫酸マグネシウム除去率 98%を大きく上回る 99%以上を維持しており、酸性溶液に対する高い耐酸性が実証された。

これらの結果より、パイロットスケールでの製膜バラつきが低減され目標とする膜性能に到達するとともに、pH 1 溶液での耐久性 1 年に相当する耐酸性が実証された。

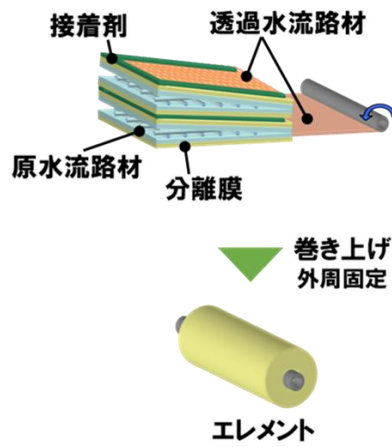
以上より、パイロット製膜条件を確立した。引き続き、パイロット製膜品をエレメント化することで、エレメント性能の確認を実施した。

3.1.1.2. エレメント作製／評価

上記パイロット製膜にて良好な分離性能を得た膜について長尺製膜を行い、図表 3.1-4 に示した 1m 幅の膜を用いて、直径 4 インチ、長さ 1m のエレメントの作製を行った。作製したエレメントは、図表 1.3-3 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。

パイロットスケールのエレメント作製装置を用いて、図表 3.1-11 に示すように 4 インチ径のエレメントの作製検討を以下①-④の手順で実施した。


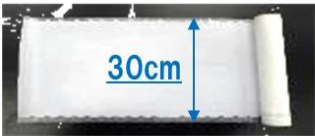
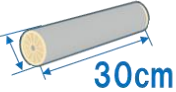
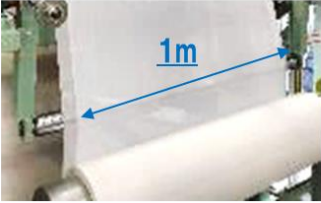
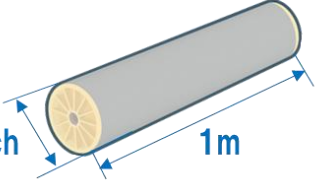
- ① 分離膜を折りたたみ、その間に透過側流路材を挟みこんだ形態の膜リーフを複数セット作製する。
- ② 膜リーフを積層し、各リーフ間を接着剤で貼り合わせて封止する。
- ③ 中心パイプに巻き付けて固定をする。
- ④ ③で得たものの外周にテープを巻き付けて固定する。



図表 3.1-11 エレメントの作製方法

なお、エレメントで膜と同様の選択分離性を発現させるためには、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が重要である。令和5年度に見出した2.5インチ径の小型エレメントの作製条件を基準条件として、4インチエレメントの作製を行った。本事業において、作製したエレメントは図表 3.1-12 に示す通りパイロットスケールであることを意味する。

図表 3.1-12 膜／エレメント開発ステージの位置づけ

| | 膜 | エレメント |
|--------|---|---|
| ①ラボ |  10cm×20cm(枚葉) | 作製不可 |
| ②ベンチ |  30cm×製膜長(連続製膜) |  2.5inch 30cm 2.5inchエレメント(約0.5m ²) |
| ③パイロット |  1m 1m×製膜長(連続製膜) |  4inch 1m 4inchエレメント(約7m ²) |

得られたエレメントの特性評価は、3.1.1.1 に記載の平膜の評価と同様に、圧力をかけ、図表 3.1-1 のように溶液をエレメントの端面から供給し、もう一方の端面から透過水と濃縮水を採取した後、各溶液中のイオン濃度を電導度計または誘導結合プラズマ発光分光法 (ICP-OES) で測定することで、溶液中のイオン濃度を算出した。

エレメントの特性評価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、2,000 mg/L の硫酸マグネシウム (MgSO₄) 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

硫酸 Li、硫酸 Mg (硫酸 Ni、硫酸 Co、硫酸 Mn 模擬) を用いて、Li 濃度 6,000 mg/L、Mg 濃度 30,000 mg/L となるよう pH 2 の硫酸酸性水溶液を調製し、選択性の評価を行った。なお、本評価では平膜評価時の模擬液組成よりも高濃度条件としている。これは、実証事業において酸浸出液の調査を進めた結果、実液ではより高濃度となる例が多く確認されたため、その結果を反映したものである。

得られたリチウムイオン (Li⁺) と多価イオンであるニッケルイオン (Ni²⁺)、コバルトイオン (Co²⁺)、マンガンイオン (Mn²⁺) の透過率の比を計算し、選択性とした。

まず、作製した 4 インチエレメントの封止性評価を行った。検討結果を図表 3.1-13 に示す。得られたエレメントは、いずれも硫酸マグネシウムの除去率が 99.7% を超え、目標の 99.5% を達成した。以上の結果から、封止性に問題がないことを確認した。

図表 3.1-13 4 インチエレメントの封止性評価結果

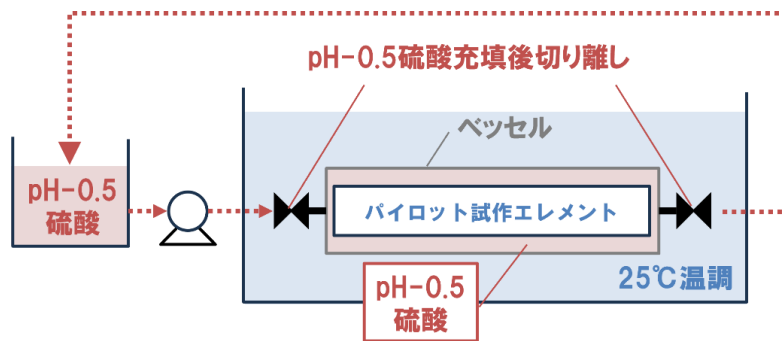
| パイロット 試作エレメント | 評価水準 | | |
|--|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 |
| MgSO ₄ 除去率 (%) (目標: ≥ 99.5%) | 99.75 | 99.73 | 99.77 |

続いて、高い硫酸マグネシウムの除去率を有することを確認したパイロット試作エレメントについて、酸性条件での Li 選択性評価を実施した。評価した結果を図表 3.1-14 に示す。硫酸マグネシウム除去率が高い値を示していることもあり、一価イオンと二価イオンの透過率比から算出した選択性は、目標の 60 を大きく上回る結果を得た。

図表 3.1-14 4 インチエレメントの選択性評価結果

| パイロット 試作エレメント | 評価水準 | | |
|-------------------------|------|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 |
| 選択性 (目標: ≥ 60) | 151 | 124 | 131 |

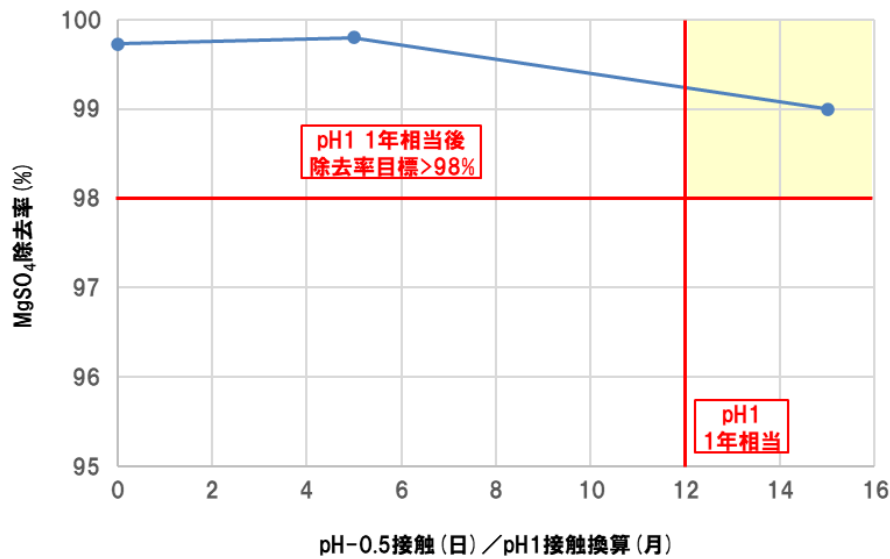
次に、高い選択分離性を確認したパイロット試作エレメントについて、耐酸性評価を実施した。耐酸性評価は膜評価と同様に加速試験として行い、pH -0.5 (32 倍加速相当) の硫酸水溶液⁽²⁾を用いた浸漬試験とした。



図表 3.1-15 4 インチエレメントの耐酸性試験

パイロット試作エレメントの酸接触方法は、図表 3.1-15 に示す。まず、パイロット試作エレメントを水処理用圧力容器 (ベッセル) に装填し、循環系を構築した後、pH -0.5 の硫酸水溶液を通水した。ベッセル内の空気が完全に除去され、硫酸水溶液が充填されたことを確認した後、ベッセルの入口および出口のコックを閉止して封止した。

その後、封止したベッセルを 25 °C に温調した水浴に浸漬し、所定時間、酸接触を行った。硫酸への浸漬と所定日数後の取り出しを繰り返す、5 日目および 15 日目に硫酸マグネシウムで評価を行った。結果を図表 3.1-16 に示す。



図表 3.1-16 4 インチエレメントの耐酸性試験結果

図表 3.1-16 より、pH 1 溶液での耐久性 1 年に相当する 12 日間の pH -0.5 硫酸溶液への接触後においても、目標値である硫酸マグネシウム除去率 98% を大きく上回る 99% 以上を維持しており、酸性溶液に対する高い耐酸性が実証された。この結果は、図表 3.1-10 で示したパイロット製膜した膜の耐酸性試験結果を良好に再現するものである。

以上より、パイロット製膜品から作製したエレメントについても、本実証事業で目標とする選択性 60、pH1、1 年相当後の硫酸マグネシウム除去率 98% 以上の達成を実証した。

次年度は、本年度確立したパイロット製膜品でのエレメントを用いて、膜プロセスの開発、実証事業（実証事業 2）において、顧客実液を用いた長期的な実証評価を進める計画である。

3.1.2. 膜・エレメントの高性能化に関する検討

3.1.2.1. ベンチ製膜検討結果

令和 6 年度は、選択性 60 膜の製膜条件を改良することで、ベンチスケールにおいて選択性 80 の膜を得た。さらに、このベンチスケール膜から 2.5 インチ径の小型エレメントを作製し、目標である選択性 80 を達成した。

令和 7 年度は、これらの成果をパイロットスケール製膜へ適用するための検証を進める方針であったが、上記 3.1.1 に示すとおり、現在、パイロットスケールにおいても本項目標に相当する膜性能が得られつつある。図表 3.1-17 に、パイロット製膜した膜の選択性 80 に対する到達度を検証した結果を示す。

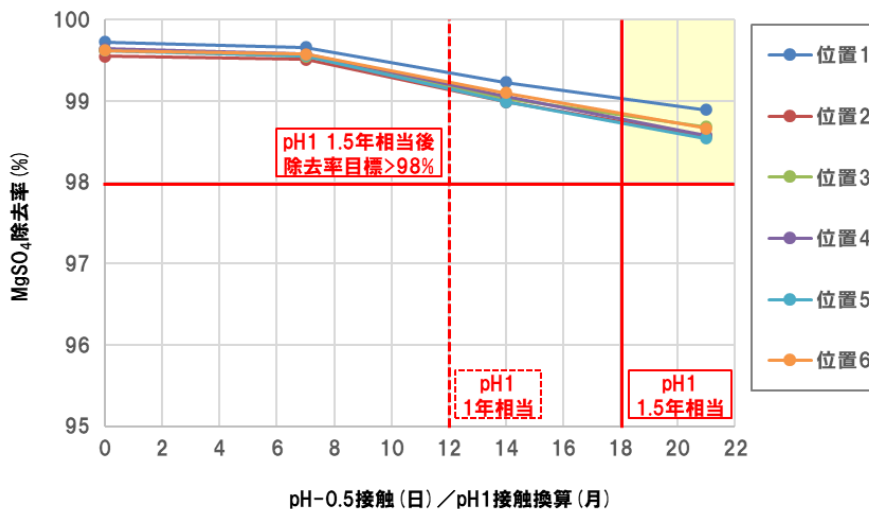
図表 3.1-17 パイロット製膜した膜の選択性評価結果（目標：≥ 80）

| パイロット 試作膜 | 選択性(目標: ≥ 80) | | | | | | |
|--------------|---------------|----|----|----|----|----|------|
| | 評価位置 | | | | | | Ave. |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | |
| 令和7年度 | 75 | 93 | 92 | 92 | 95 | 88 | 89 |

選択性 80 の目標に対し、評価位置 1 のみが未達であったが、それ以外の位置および全体平均では目標性能を達成した。評価位置 1 では、硫酸マグネシウムの除去率が最も高い一方で、一価イオンであるリチウムの除去率も高いため、結果として選択性が低下したものと考えられる。選択性を向上させるためには、膜欠点を抑制するとともに、膜孔径が過度に小さくならないよう適切に制御することが重要である。

次に、得られたパイロット製膜品について長期の耐酸性評価を実施した。耐酸性評価は 3.1.1 と同様、加速試験として pH -0.5（32 倍加速相当）の硫酸水溶液⁽²⁾ に膜を浸漬し、硫酸マグネシウム除去率の変化により評価した。目標とする pH 1 溶液での耐久性 1.5 年は、pH -0.5 硫酸水溶液への 18 日間浸漬に相当する。

膜の評価は図表 3.1-8 に示す方法に従い、初期性能評価を行った同一膜を用いて、硫酸への浸漬と所定日数後の取り出しを繰り返しながら、7 日目、14 日目および 21 日目に性能評価を実施した。結果を図表 3.1-18 に示す。



図表 3.1-18 パイロット製膜した膜の耐酸性試験結果（目標：1.5 年相当）

図表 3.1-18 に示すとおり、pH 1 溶液での耐久性 1.5 年に相当する 18 日間の pH -0.5 硫酸溶液への接触後においても、硫酸マグネシウム除去率は目標値である 98%を上回る値を維持した。以上より、本膜は酸性溶液に対して高い耐酸性を有することが実証された。

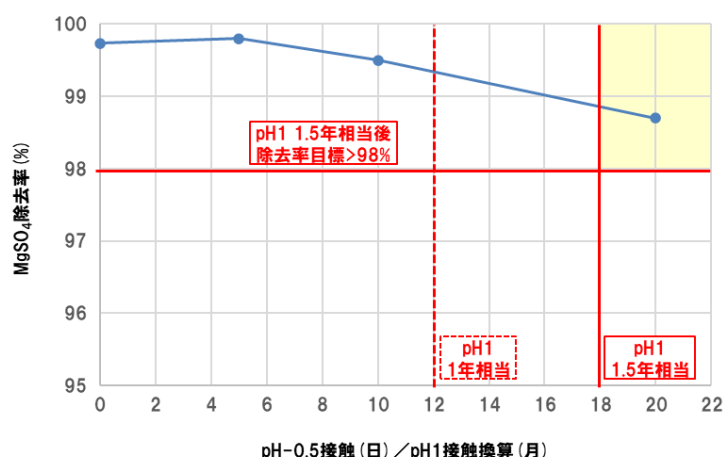
また、位置の異なる 6 種類の膜のうち、位置 1 の膜が最も高い耐久性を示した。構造評価の結果、位置 1 の膜は他の位置に比べて分離機能層の強度が高いこと、選択性評価でマグネシウムおよびリチウムの除去率がともに高いことから、孔径が小さく緻密な構造を有する膜であることに起因すると考えられる。

続いて、パイロット試作エレメントについて、選択性 80 を目標とした酸性条件下でのリチウム選択性評価を実施した。評価結果を図表 3.1-19 に示す。図表 3.1-17 では一部に選択性の低い位置も認められたが、エレメント全体としては目標値である選択性 80 を大きく上回る結果が得られた。

図表 3.1-19 4 インチエレメントの選択性評価結果

| パイロット 試作エレメント | 評価水準 | | |
|-------------------------|------|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 |
| 選択性 (目標: ≥ 80) | 151 | 124 | 131 |

次に、高い選択分離性を確認した当該パイロット試作エレメントについて、pH1 溶液で 1.5 年相当の耐久性を目標とする耐酸性評価を実施した。耐酸性評価は 3.1.1.1 と同様に、図表 3.1-15 に示す方法に従い、封止したベッセルを 25 °C に制御した水浴に浸漬して所定時間酸接触させることで行った。硫酸への浸漬と所定日数後の取り出しを繰り返し、5 日目、10 日目および 20 日目に硫酸マグネシウム除去率を測定した。結果を図表 3.1-20 に示す。



図表 3.1-20 4 インチエレメントの耐酸性試験結果（目標：1.5 年相当）

図表 3.1-20 に示すとおり、pH 1 溶液での耐久性 1.5 年に相当する 18 日間の pH -0.5 硫酸溶液への接触後においても、硫酸マグネシウム除去率は目標値である 98%を上回る性能を維持した。以上より、本エレメントは酸性溶液に対して高い耐酸性を有することが実証された。本結果は、図表 3.1-18 に示したパイロット製膜の耐酸性試験結果を良好に再現するものである。

以上のことから、選択性 80 および pH1 条件下で 1.5 年相当の耐久性（硫酸マグネシウム除去率 98%以上）という目標について、当初計画を 1 年前倒しし、4 インチエレメントでの達成を実証した。

一方で、委員からは、リチウム浸出プロセス全体を俯瞰し、硫酸浸出が最適解であるか、膜分離後に炭酸リチウムとして回収するのか、あるいは他の化合物として分離・回収するのかを含め、総合的なプロセス設計を検討すべきとの意見が示されている。現時点では、リチウムを硫酸浸出し炭酸リチウムとして回収するプロセスを第一案としているが、リサイクラーの要望やブラックマスの特性によっては、アルカリ浸出により水酸化リチウムとして回収する選択肢も想定される。

次年度は、本年度確立したパイロット製膜品およびエレメントを用い、アルカリ浸出条件を想定した膜技術の適用性を検証する計画である。

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

昨年度はベンチ装置にて膜プロセスの分離特性評価を実施し、模擬液、および、実液（図表3.2-6）にてLiを高純度かつ高回収可能であることを示した。今年度は、異なる実液（図表3.2-7）を使用した場合に、膜プロセスの分離性に及ぼす影響の評価、ならびに、パイロット装置を導入し、模擬液の膜プロセスの分離特性評価を実施した。

（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。膜プロセスに使用する希釈水には硫酸水溶液を用いた。

i) 模擬液

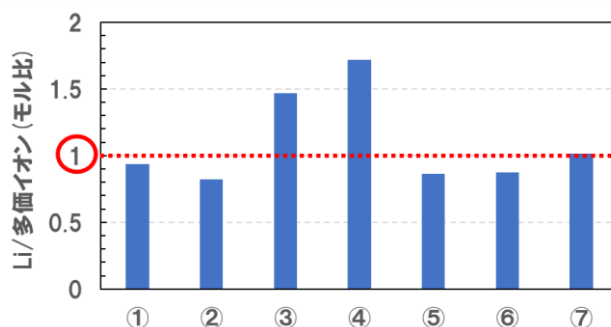
廃LiB由来の酸浸出液を模擬した模擬液を設定して作製した。本実証事業の目的は、多価イオンとリチウムイオンを含む酸性の溶液から膜プロセスによって多価イオンとリチウムイオンを分離することであるため、模擬液の設定において重要な因子は液の①pHと②多価イオンの総濃度に対するリチウムイオン濃度の比である。有識者ヒアリング等の結果、概ね以下の範囲が想定された。

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。

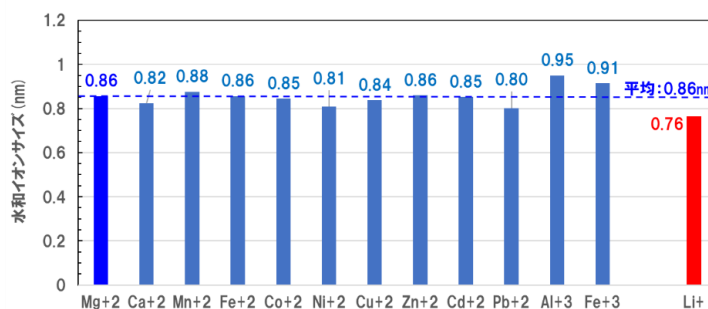
② 多価カチオンの総濃度に対するリチウムイオン濃度の比

- 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（ Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , 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、BYE. R. NIGHTINGALE らの文献⁽³⁾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。



図表 3.2-2 各種金属イオンの水和イオンサイズ(nm)⁽³⁾

- 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。

- ・ 模擬液は、硫酸リチウム一水和物 ($\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) および硫酸マグネシウム七水和物 ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) を水に溶解し、 Li^+ および Mg^{2+} がそれぞれ0.22 mol/Lとなるように調製した。pHは硫酸で調整した。水は、東レ製RO膜(TM720-400)で水道水进行处理し、電気伝導度が10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 未満となるようにした。模擬液の組成を誘導結合プラズマ発光分光法(ICP-OES)で測定した結果を図表3.2-3に示す。

図表 3.2-3 模擬液の組成

| | | |
|--------------|------------------|-------|
| 濃度 (mg/L) | Mg^{2+} | 5,000 |
| | Li^+ | 1,500 |
| Li/多価(モル比) | | 1 |
| Li純度* (%) | | 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Li純度の定義ではLi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Li純度を定義した。

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

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

ii) 実液

以下の廃LiB由来の3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-OES で測定し図表 3.2-4 に示す。

図表 3.2-4 Type A 液の組成

| Type A | | 原液 | 評価用原液 |
|--------------|------------------|--------|--------|
| 濃度 (mg/L) | Li ⁺ | 9,100 | 3,400 |
| | Al ³⁺ | 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)に対するリチウム濃度(mg/L)の重量%

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。

② Type B

原液の組成、原液を膜評価用に希釈した液の組成を ICP-OES で測定し図表 3.2-5 に示す。

図表 3.2-5 Type B 液の組成

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

Li 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%

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 Type C

原液の組成を ICP-OES で測定し図表 3.2-6 に示す。

図表 3.2-6 Type C 液の組成

| Type C | | 原液 |
|--------------|------------------------------------|--------|
| 濃度 (mg/L) | Li ⁺ | 3,400 |
| | Ni ²⁺ ,Co ²⁺ | 3,300 |
| | 他多価 | 11,900 |
| | SO ₄ ²⁻ | 48,000 |
| Li/多価(モル比) | | 1.7 |
| Li純度(%) | | 18 |

Li 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%

Type C 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、pH2 の酸浸出液である。組成は Type A の液 Type B の液の中間的な組成であるが、NF 膜処理時に希釈は不要であった。

④ Type D

原液の組成を ICP-OES で測定し図表 3.2-7 に示す。

図表 3.2-7 Type D 液の組成

| Type D | | 原液 |
|--------------|-------------------------------|--------|
| 濃度 (mg/L) | Li ⁺ | 2,600 |
| | Fe ²⁺ | 17,000 |
| | 他多価 | 2,700 |
| | PO ₄ ³⁻ | 29,000 |
| | SO ₄ ²⁻ | 61,000 |
| Li/多価(モル比) | | 1.0 |
| Li純度(%) | | 12 |

Li 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%

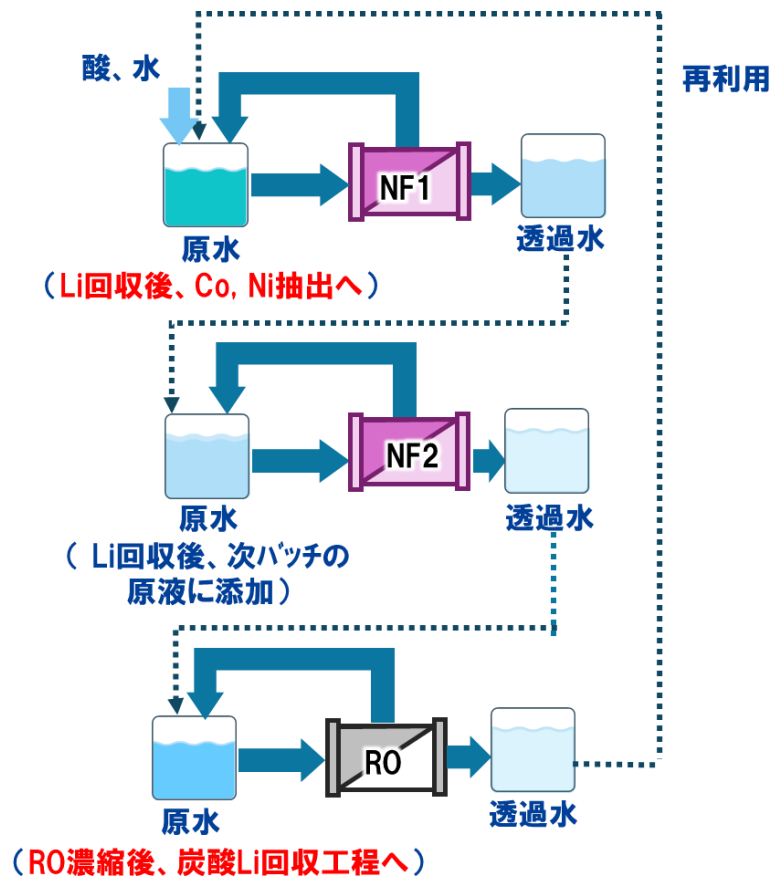
Type D 液は、リン酸鉄を主成分として含むものであり、pH1 の酸浸出液である。

iii) 希釈水

膜プロセスに使用した希釈水は水に硫酸を添加して所定の pH に調整して使用した。

(2) 膜プロセス

本事業で採用している膜プロセスを図表 3.2-8 に示す。



図表 3.2-8 本事業で採用している NF-RO 膜プロセス

本事業で採用した酸浸出液からのリチウム分離回収プロセスは、NF-RO 膜を組み合わせた希釈を伴うバッチプロセスである。本報告では、NF 透過段数を 2 段とする代表的なプロセス構成について述べる。

まず、一段目の NF 膜処理（以下、NF1）では、原水を NF 膜へ供給し、多価カチオンを選択的に阻止しつつ、リチウムおよび酸成分を透過させる。リチウムと酸の透過に伴い、原水側には主として多価イオン由来の塩類が蓄積し、浸透圧が上昇する。この浸透圧上昇に起因する運転圧力の増加を抑制するため、NF1 では透過流量と同等量の希釈水を原水側に添加して原水量を一定に保ち、効率的なリチウム回収を可能としている。

次に、二段目の NF 膜処理（以下、NF2）では、NF1 透過水を原水として供給し、NF1 透過水中に残存する微量の多価カチオンの除去を目的とする。NF1 では希釈水を添加するため NF1 透過水の塩濃度は低く、NF2 では希釈水の追加を行わず濃縮のみを実施する。NF2 処理後の非透過液に残存するリチウムは、次バッチにおける NF1 の原水として回収し、循環利用する。

さらに、RO 膜工程（以下、RO）では、NF2 透過水を供給し、リチウムの高濃度化を図る。RO 透過液は微量の酸および極微量のリチウムを含む水溶液であり、NF1 における希釈水として再利用される。すなわち、本膜プロセスは、原水・水・酸を投入し、NF1 原水槽側には多価イオンが濃縮された溶液（Co・Ni 溶媒抽出工程へ送液）、RO 原水槽側にはリチウムが濃縮された溶液（炭酸リチウム回収工程へ送液）を得る体系である。

以上の操作を複数バッチにわたり逐次的に実施することで、多価カチオンおよびリチウムを含む廃 LiB 浸出液から、高純度かつ高回収率でリチウムを回収することが可能となる。また、本プロセスでは NF2 非透過液を次バッチへ循環させる構成であるため、バッチの進行に伴いリチウム回収率や純度といったプロセス性能が徐々に変動し、複数バッチ経過後に定常状態へと到達する。

3.2.1.1. 膜プロセススケールアップに関する検討

(1) 本事業で導入する装置の位置づけと進捗

ラボ装置、ベンチ装置、パイロット装置の位置づけを図表 3.2-9 ベンチ装置、パイロット装置の概要に示す。

昨年度はベンチ装置を使用して膜プロセス開発の検討を実施した。今年度は膜プロセスをスケールアップさせた検討を行うため、パイロット装置を導入し、パイロットケール実証を実施した。

図表 3.2-9 ベンチ装置、パイロット装置の概要

| | | ラボ | ベンチ | パイロット |
|---------------|------------|------------|---------|---------------|
| エレメント | サイズ (inch) | 2.5 | 2.5 | 4.0 |
| | 本数 (NF/RO) | 1 | 2/2 | 4/4 |
| NF+RO連動制御 | | 不可 | 可 | 可 |
| 流量制御 | | なし | あり | あり |
| 処理液* (t/day) | | 0.05 | 0.1 | 1 |
| 想定処理台数* (台/年) | | 5-10 | 15-20 | 200-250 |
| 運搬 | | 不可 | 可 | 可 |
| 位置づけ | | 膜エレメント性能評価 | 膜プロセス評価 | 4inchELプロセス評価 |

※フル稼働した場合を前提とした値。処理液 (t/day) は装置 1 台あたりが 1 日に処理可能な液量、想定処理台数 (台/年) は、年間処理可能な LiB 量を EV 換算台数とした指標である。

膜プロセスのスケールアップにあたっては、処理量および処理方式に応じて複数本の膜エレメントを適切に配列する必要がある。このため、ベンチ装置およびパイロット装置については、ラボ装置よりも処理量を増加させるとともに、エレメント配列の検討が可能となる仕様とした。

ラボ装置は本来、膜エレメント単体の基本性能評価を目的とした装置であり、リチウム回収を目的とした一連の膜プロセスを想定した構成にはなっていない。特に、流量調整が手動操作であること、また NF 膜処理と RO 膜処理を連動させて実施することができず、片方の工程終了後に膜を入れ替えて処理を行う必要があった点が課題であった。

これに対し、ベンチ装置およびパイロット装置は、本事業におけるリチウム回収プロセスの検証を目的として設計した膜処理装置である。これらの装置は自動制御による流量管理機能を備えており、さらに NF 膜エレメントユニットおよび RO 膜エレメントユニットをそれぞれ搭載していることから、NF による分離と RO による濃縮を連動して実施することが可能である。また、装置は可搬型として設計しており、廃 LiB リサイクルプロセスに併設したオンサイト実証にも対応できる構成としている。

特にパイロット装置については、実機仕様に近い 4 インチエレメントを使用したプロセス評価を目的としており、商業スケールを見据えた膜プロセスの実証が可能となる。

(2) パイロット装置を用いた模擬液による膜プロセス実証

パイロット装置を用いて、図表 3.2-8 に示す膜プロセスの実証試験を実施した。1 バッチ分の NF2 段+RO 処理を行い、リチウムの分離・回収性能を評価した。主な評価条件を以下に示す。

i) 使用膜エレメント

- ・NF 膜：選択性 60 以上を確認した、直径 4 インチ、長さ 100 cm の NF 膜エレメントを 2 本直列で使用した。
- ・RO 膜：海水淡水化用途における高い塩分除去性能を目的として設計された、直径 4 インチ、長さ 100 cm の東レ製 RO 膜エレメント 1 本を使用した。

ii) 使用液

- ・原液：図表 3.2-3 に示した組成の模擬液 103 L
- ・希釈液：pH 2 の硫酸水溶液 927 L

iii) 運転条件

NF1

- ・透過流束：17 L/m²/h
- ・液回収率：14%（膜供給流量(m³/h)に対する透過流量(m³/h)の割合）
- ・濃縮水を原水槽に還流しつつ、透過流量と同等の流量で希釈液を原水槽へ添加した。
- ・希釈液を 927 L 添加した時点で NF1 を終了した。

NF2

- ・NF1 透過液を原水として、透過流束 17 L/m²/h、液回収率 14% の定流量運転を実施した。
- ・濃縮水を原水槽に還流しながらろ過を継続し、852 L の溶液を透過した時点、すなわち、原水槽内の原水槽内の溶液量が 80 L (= 927 L - 852 L) に達した時点で、NF2 を終了した。

RO

- ・NF2 透過水が一定量排出された時点で RO を開始し、透過流束 34 L/m²/h、液回収率 14% で濃縮を開始した。すなわち、NF2 と RO は連動して実施した。
- ・濃縮の進行に伴う運転圧力の上昇に応じて、透過流束および液回収率を段階的に低減した。
- ・NF1 の初期原液に相当するリチウム濃度（約 1,400 mg/L）に到達した時点で RO 処理を終了した。

iv) 結果

NF1、NF2、RO の各工程における物質収支を評価し、その結果を図表 3.2-10 に示す。

図表 3.2-10 パイロット装置での模擬液の膜プロセス検証結果（物質収支）

| | | NF分離1段目 | | | NF分離2段目 | | | RO濃縮 | | | | |
|-----------------|-----------------|---------|-------|------|---------|------|-----|------|-------|------|------|------|
| 工程 | 入力 | | 出力 | | 入力 | | 出力 | | 入力 | | 出力 | |
| | 濃度 (mg/L) | 原液 | 希釈水 | 非透過 | 透過 | 原液 | 非透過 | 透過 | 原液 | 非透過 | 透過 | 透過 |
| Li | 1370 | 0 | 20 | 150 | → | 540 | 連動 | → | 1440 | 0.1 | 0.1 | |
| Mg | 4600 | 0 | 4600 | 8 | → | 90 | 連動 | → | 1 | 0 | 0 | |
| SO ₄ | 35000 | 500 | 23000 | 1900 | → | 5300 | 連動 | → | 23000 | 20 | 20 | |
| 液量 (L) | 103 | 927 | 98 | 932 | → | 80 | 連動 | → | 67 | 785 | 785 | |
| Li純度※ (%) | 11% | 0% | <0.5% | 89% | → | 71% | 連動 | → | 99.8% | 100% | 100% | |
| 量 (g) | Li | 141 | 0 | 2 | 139 | → | 43 | 連動 | → | 96 | <0.1 | <0.1 |
| | Mg | 460 | 0 | 450 | <10 | → | <10 | 連動 | → | <0.1 | 0 | 0 |
| | SO ₄ | 3600 | 500 | 2200 | 1900 | → | 400 | 連動 | → | 1500 | <20 | <20 |

Ni, Co分離・精製工程

次バッチのNF1段目 原液に回収

Li精製工程

希釈水に再利用

← ← ←

Li回収率 ≒ 98.5% ((43+96)/141)

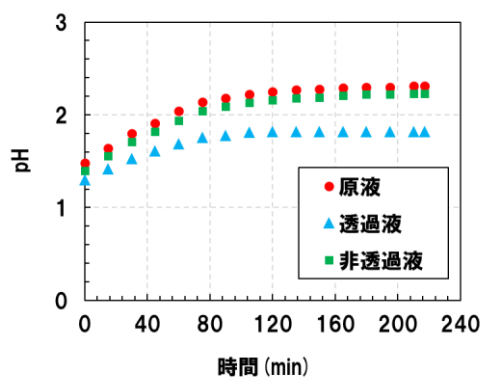
Li 純度：液中の全カチオン濃度(mg/L) (Mg は Co に換算) に対するリチウム濃度(mg/L) の重量%

本実証試験では、原液 103 L に含まれるリチウム 141 g を処理対象とし、NF2 の非透過液から 43 g、RO 濃縮後の非透過液から 96 g、合計 139 g のリチウムを回収した。これにより、本プロセスは 98.5% (=139 g / 141 g) の高いリチウム回収率を示すことが明らかとなった。

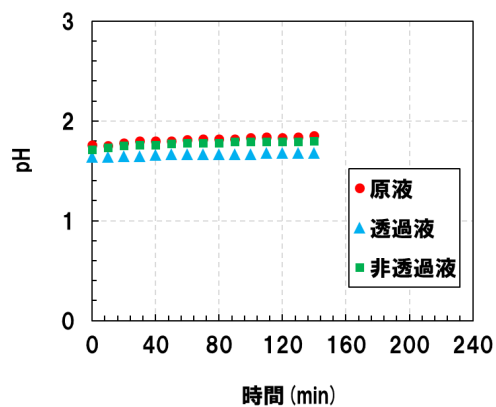
特に、RO 濃縮後の非透過液におけるリチウム純度は 99.8% に達し、高純度回収が可能であることを確認した。一方、NF2 非透過液のリチウム純度は 71% であり、NF1 原液のリチウム純度 11% と比較して大幅に高い。このため、実プロセスにおいて NF2 非透過液を次バッチの NF1 原液に循環添加する運転方式とすることで、2 バッチ目以降は NF1 原液中のリチウム純度が段階的に上昇し、RO 濃縮後の最終産物の純度もより向上することが期待される。

これらの結果より、昨年度のベンチ装置 (2.5 インチ NF 膜エレメント、RO 膜エレメント) で得られた成果と同様、本年度のパイロット装置 (4 インチサイズエレメント) においても、リチウムを高純度かつ高回収率で回収できる膜プロセスの成立性が実証された。

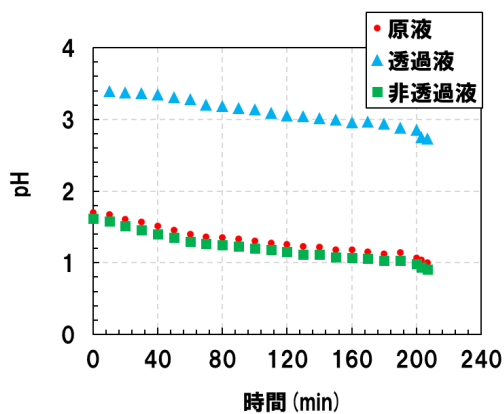
本膜プロセスでは、pH1.4 の模擬浸出液を原水とし、NF1 において pH2 の希釈水を添加しながら定流量運転を実施した。NF1、NF2、RO 各工程における原液、非透過液、透過液の pH の経時変化を図表 3.2-11-図表 3.2-13 に、供給圧力の経時変化を図表 3.2-14-図表 3.2-16 に示す。



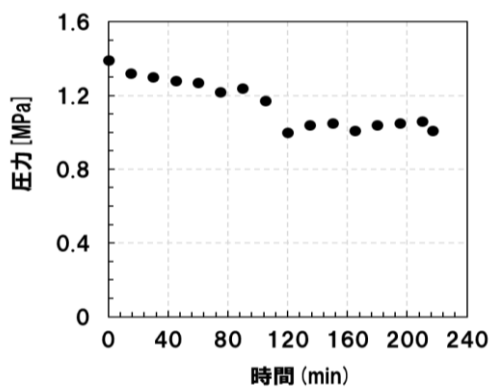
図表 3.2-11 模擬液パイロット試験の NF1 透過液、非透過液、原液の pH 経時変化



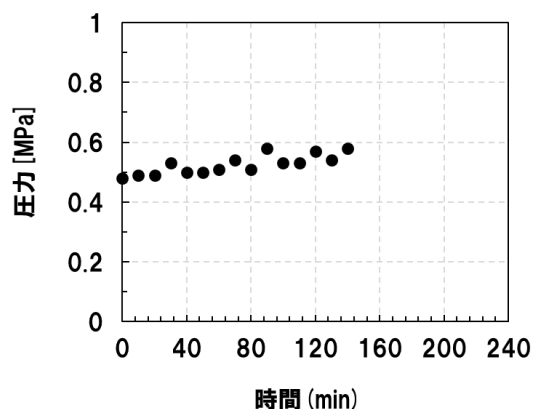
図表 3.2-12 模擬液パイロット試験のNF2透過液、非透過液、原液のpH経時変化



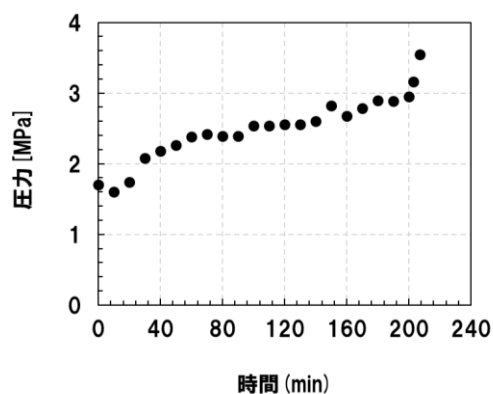
図表 3.2-13 模擬液パイロット試験のRO透過液、非透過液、原液のpH経時変化



図表 3.2-14 模擬液パイロット試験におけるNF1の供給圧力の経時変化



図表 3.2-15 模擬液パイロット試験における NF2 の供給圧力の経時変化



図表 3.2-16 模擬液パイロット試験における RO の供給圧力の経時変化

i) NF1 および NF2 における pH 挙動

NF1 および NF2 のグラフより、いずれの工程においても透過液の pH が原水および非透過液よりも低い傾向を示した。これは NF 膜が酸を透過する特性を有していることを示している。

NF1 では、pH1.4 の原水に対して pH2 の希釈水を継続的に添加したことで、原液側の pH は時間とともに上昇し、最終的に pH2.3 程度に漸近した。模擬液中の多価イオンは Mg^{2+} のみであり、pH3 未満では析出物が形成されないため、今回の条件下では析出リスクは低いと判断される。しかし、実液では多価イオンの種類・濃度が異なるため、NF1 における pH 上昇は析出・スケーリングを誘発し得る。このため、NF1 では希釈水に酸を適切量添加し、析出が生じない範囲に pH を制御することが重要である。

一方で、希釈水として酸を過剰に添加すると、後段の RO 濃縮において酸が過度に濃縮され、リチウム濃縮液の酸濃度が原水に比べて大きく上昇する可能性がある。したがって、NF1 では「析出を回避できる範囲で酸量を最小限に抑える」運転方針が適切である。多価

イオン由来の塩の析出 pH は液組成に大きく依存するため、実液を用いた詳細検討を後段で実施した。

NF2 では希釈水の添加を行っていないこともあり、pH はほぼ一定で推移した。これは NF1 で多価イオンが大きく除去されたことにより、NF2 では pH 変動因子が限定されている結果である。

ii) RO における pH 挙動

RO の pH 挙動では、透過液の pH が原液・非透過液よりも 1~2 程度高く、酸が 90%以上除去されていると推定される。RO 濃縮後の原水 pH は約 1 に低下しており、これは NF1 で添加した酸が濃縮過程で強く反映された結果である。なお、RO 工程の原水は主に硫酸リチウム溶液であり多価イオンはほぼ含まれないため、スケーリングリスクは低い。

iii) 圧力挙動の考察

- ・ NF1：圧力は運転時間とともに緩やかに低下した。NF 膜を透過した硫酸および水、リチウムに対し、希釈水として硫酸・水を添加しているため、原水側の浸透圧が低下し、定流量運転下で要求される供給圧力が低下したと考えられる。
- ・ NF2：初期から低圧で推移し、時間とともに緩やかに増加した。これは NF1 で多価イオンの大部分が除去され浸透圧が低い状態で NF2 が開始される一方、濃縮により Mg^{2+} が蓄積し、時間とともに浸透圧が増加したためと考えられる。
- ・ RO：硫酸リチウム濃度の上昇に伴い運転圧力は継続的に増加し、終盤で顕著な圧力上昇を示した。これはリチウム濃度の急激な増加に伴う浸透圧の増大を反映したものであり、想定される挙動と整合する。

以上より、スケーリングリスクが最も高く、pH 制御の重要性が特に高い工程は NF1 であることが示された。実液を用いた膜プロセス設計では、NF1 において析出物を生じさせず、かつ RO 工程で酸が過度に濃縮されないよう、添加酸量を最小限に抑える運転条件の最適化が求められる。

3.2.1.2. 膜プロセス開発に関する検討

(1) 膜プロセスの運転条件最適化検討

前述の通り、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。特に、膜処理プロセスにおいて、NF1 でスケーリングリスクが最も大きい。

i) Type D 液

図表 3.2-7 の Type D 液について、ベンチ装置を使用し、以下の条件でスケーリングリ
スクが最も大きい NF1 を実施した。

i-1) 使用膜エレメント

・NF 膜：選択性 60 以上を確認した、直径 2.5 インチ、長さ 53cm の NF 膜エレメントを 1
本使用した。

i-2) 使用液

- ・原液：図表 3.2-6 に示した組成の模擬液 10 L
- ・希釈液：pH 1 の硫酸水溶液 95 L、圧力上昇に伴い適宜濃硫酸添加。

i-3) 運転条件

NF1

- ・透過流束：17 L/m²/h
- ・液回収率：15%（膜供給流量(m³/h)に対する透過流量(m³/h)の割合）
- ・濃縮水を原水槽に還流しつつ、透過流量と同等の流量で希釈液を原水槽へ添加した。
- ・希釈液を 95 L 添加した時点で NF1 を終了した。

i-4) NF1 の運転結果

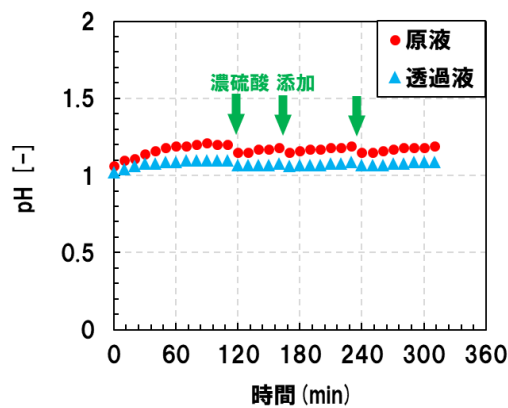
NF1 の運転における物質収支を図表 3.2-17 に示す。

図表 3.2-17 Type D 液の NF1 における物質収支

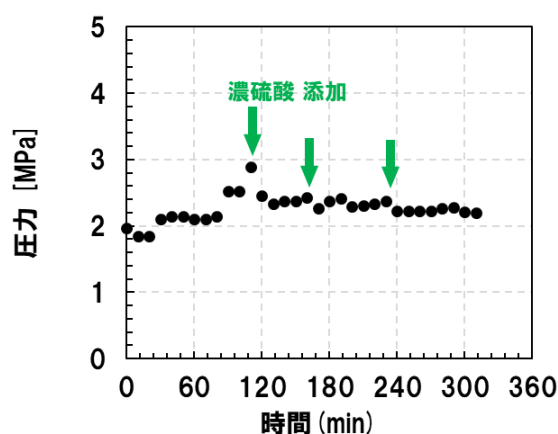
| 工程 | | NF分離1段目 | | | |
|--------------|-----------------|---------|-------|------------|--------|
| | | | | | |
| | | 入力 | | 出力 | |
| | | 原液 | 希釈水 | 非透過 | 透過 |
| 濃度 (mg/L) | Li | 2,600 | 0 | 20 | 290 |
| | Fe | 17,000 | 0 | 15,000 | 60 |
| | 他多価 | 2,700 | 0 | 2,200 | 20 |
| | PO ₄ | 29,000 | 0 | 10,000 | 1,900 |
| | SO ₄ | 54,300 | 7,000 | 35,000 | 11,000 |
| 液量 (L) | | 11 | 97 | 11 | 97 |
| Li純度 (%) | | 12% | 13% | <1% | 79% |
| 量 (g) | Li | 29 | 0 | <1 | 28 |
| | Fe | 190 | 0 | 170 (14沈殿) | 6 |
| | 他多価 | 30 | 0 | 25 (3沈殿) | 2 |
| | PO ₄ | 290 | 0 | 100 | 190 |
| | SO ₄ | 700 | 690 | 390 | 1000 |

Li回収率≒97% (28g/29g)
FePO4回収工程
NF2へ

NF1 において、原水から Li を 97% 回収したことを確認した。NF1 における原水、透過水の pH の経時変化を図表 3.2-18 に、供給圧力の経時変化を図表 3.2-19 示す。



図表 3.2-18 Type D 液の NF1 における透過水、原水の各 pH の経時変化



図表 3.2-19 Type D 液の NF1 における供給圧力の経時変化

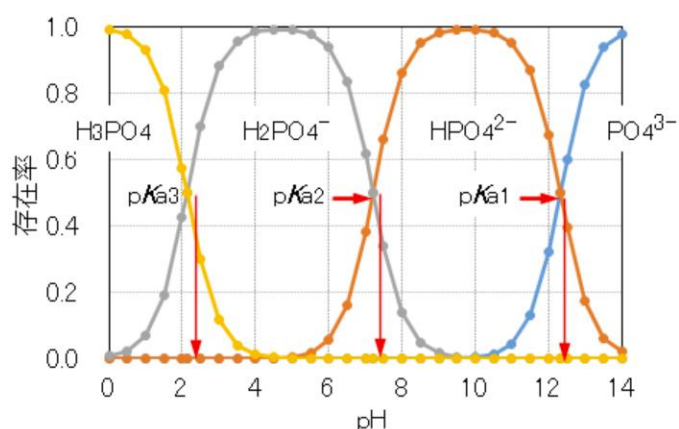
pH の経時変化については、前述の模擬液を用いたパイロット試験時の NF1 と同様に、原水 pH に対して透過水の pH が低下しており、NF 膜が酸を透過する特性を有することが確認された。

一方、供給圧力の挙動については、模擬液パイロット試験では NF1 においてリチウムの透過に伴う浸透圧の低下により圧力が減少したのに対し、本試験では圧力が低下せず、むしろ増加する挙動を示した。圧力の増加は原水 pH の上昇と同時に発生しており、原水 pH が上昇した時点で硫酸を適宜添加して pH を低下させることで、圧力上昇を抑制できた。

これらの結果から、本液系では原水 pH の上昇に伴い、pH に応じて可逆的に形成・消失するスケーリングが NF1 で発生している可能性が示唆される。特に、Type D 液のようにリン酸鉄を高濃度に含有する酸浸出液では、リン酸と鉄に起因する化合物がスケーリングしやすいと推測される。Type D 液において NF1 のスケーリングを抑制するためには、pH 1.2 以下という低い pH 領域での厳密な運転制御が必要であることが明らかとなった。

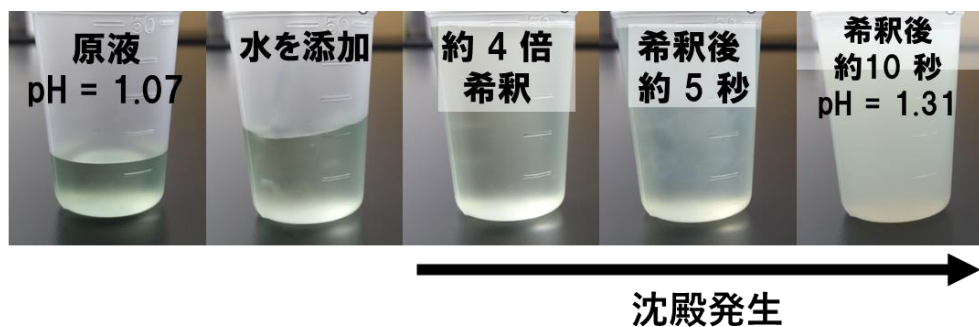
i-5) Type D 液 NF1 処理時におけるスケーリング成分の分析

Type D 液の NF1 処理時に観察されるスケーリングは、主としてリン酸 (P) と鉄 (Fe) に起因する化合物であると推測される。一方で、pH ≈ 1 の酸性域では、リン酸種は主として H_3PO_4 および H_2PO_4^- として存在し、 PO_4^{3-} は無視できる (図表 3.2-20: リン酸イオンの電離平衡)。したがって、 FePO_4 (リン酸鉄(III)) の直接析出は平衡上起こりにくいと考えられる。この矛盾を解消するため、Type D 液におけるスケール前駆体の化学形態を実験的に特定した。



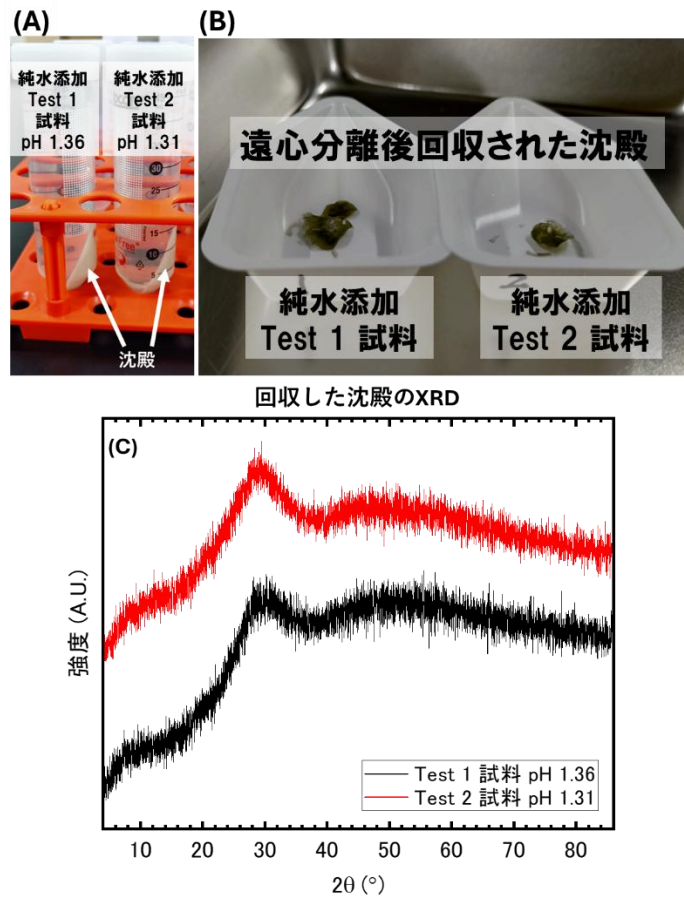
図表 3.2-20 リン酸イオンの電離平衡⁽⁴⁾

Type D 原液に純水を添加したところ、約 4 倍希釈条件で約 5 秒後に白濁・沈殿の形成を確認した（図表 3.2-21）。この結果は、急激な中和・希釈が沈殿（＝スケール前駆体）を誘発することを示し、純水中和時には緩やかな水添加が望ましいことを示唆する。



図表 3.2-21 Type D 原液を純水で約 4 倍希釈した結果
（約 5 秒後に沈殿発生）

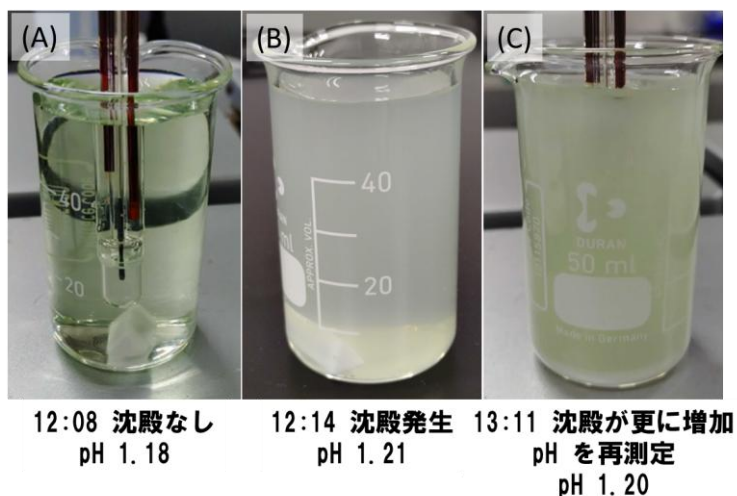
さらに、純水添加で得られた沈殿を XRD 解析した結果、すべて非晶質であった（図表 3.2-22）。



図表 3.2-22 Type D 原液の希釈実験および生成沈殿の評価

(A) Type D 原液を純水で約 4 倍希釈した際に生じた沈殿の遠心分離後, (B) 遠心分離後に乾燥した沈殿, (C) Type D 由来沈殿の XRD 結果。

純水の添加により pH の上昇と沈殿生成が確認されたため、純水を 1 mL ずつ段階添加し、沈殿生成の閾値 pH を評価した結果、沈殿開始 pH = 1.18 を得た (図表 3.2-23)。この値は NF1 におけるスケーリング発生開始 pH と概ね一致し、pH ≈ 1.18 付近で形成する沈殿が、NF1 スケールの実体 (前駆体) である可能性を強く示す。沈殿発生前後の溶液組成を図表 3.2-24 に示す。



図表 3.2-23 Type D 原液への純水添加に伴う沈殿挙動

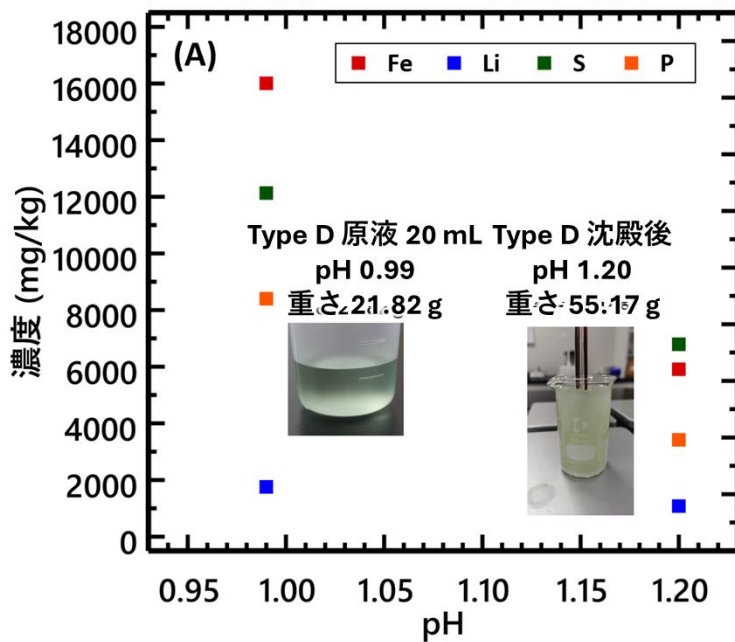
(A) 純水を 1 mL ずつ添加して評価した沈殿開始直前の溶液状態, (B) 約 6 分静置後の白濁状態, (C) 約 1 時間静置後の沈殿進行状態。

図表 3.2-24 Type D における純水添加前後の pH、溶液重量、および主要成分濃度

| 溶液 | pH | 重量 (g) | Fe [mg/kg] | Li [mg/kg] | S [mg/kg] | P [mg/kg] |
|-----------------|------|--------|---------------|---------------|--------------|--------------|
| Type D 原液 | 0.99 | 21.82 | 16000 | 1760 | 12100 | 8400 |
| Type D 純水添加後 | 1.20 | 55.17 | 5900 | 1080 | 6800 | 3400 |

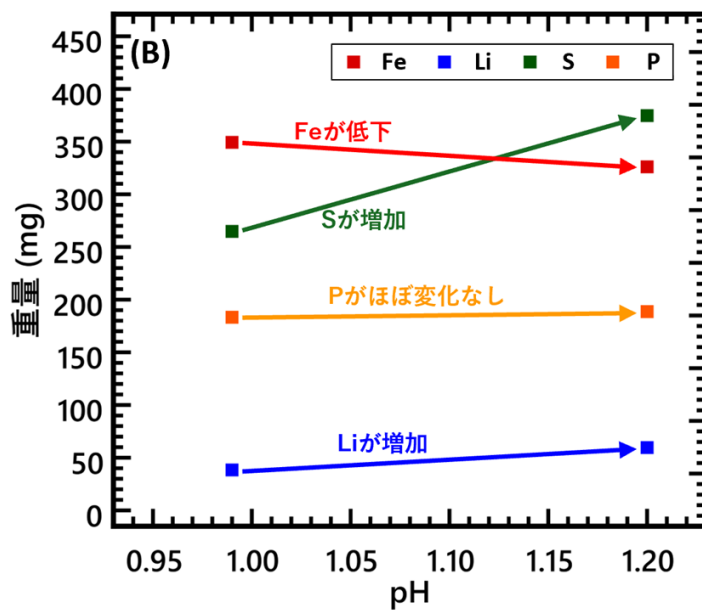
さらに、この際の主要成分濃度と pH の関係を図表 3.2-25、図表 3.2-26 に示す。一部の元素で沈殿後にも成分量が減少しない、あるいは増加する不自然な結果が得られた。これは沈殿が大量の結晶水を含み、沈殿後の溶液が一時的に過飽和状態となった可能性を示唆する。

純水中和前後における主要成分濃度の比較



図表 3.2-25 沈殿前後の主要成分濃度および pH の関係

沈殿前後における主要成分の重量の試算

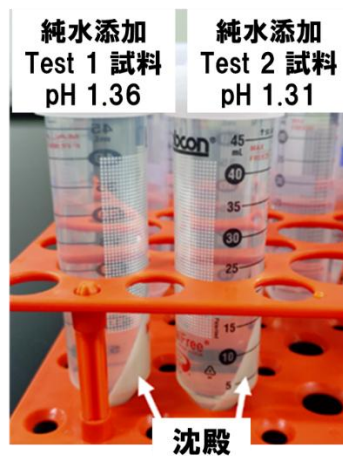


図表 3.2-26 沈殿前後の主要成分重量と pH の関係

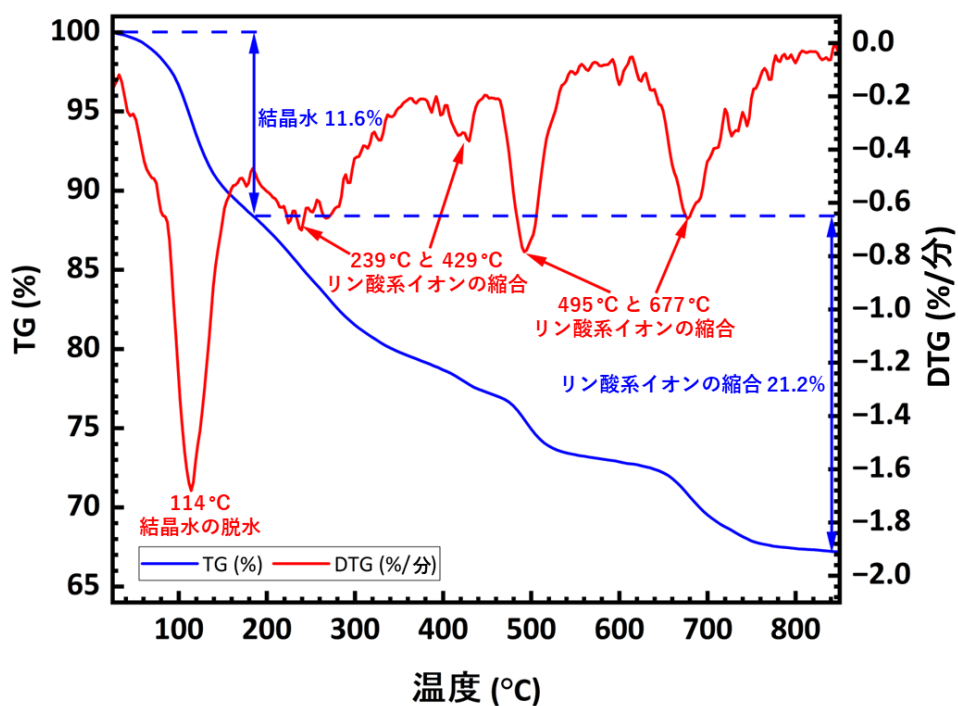
一連の純水添加試験で生じた沈殿生成物について、ICP-OES と 熱重量分析 (TGA) に より組成推定を行った (図表 3.2-27~図表 3.2-34)。

図表 3.2-27 化学分析および TGA に用いた試料と条件

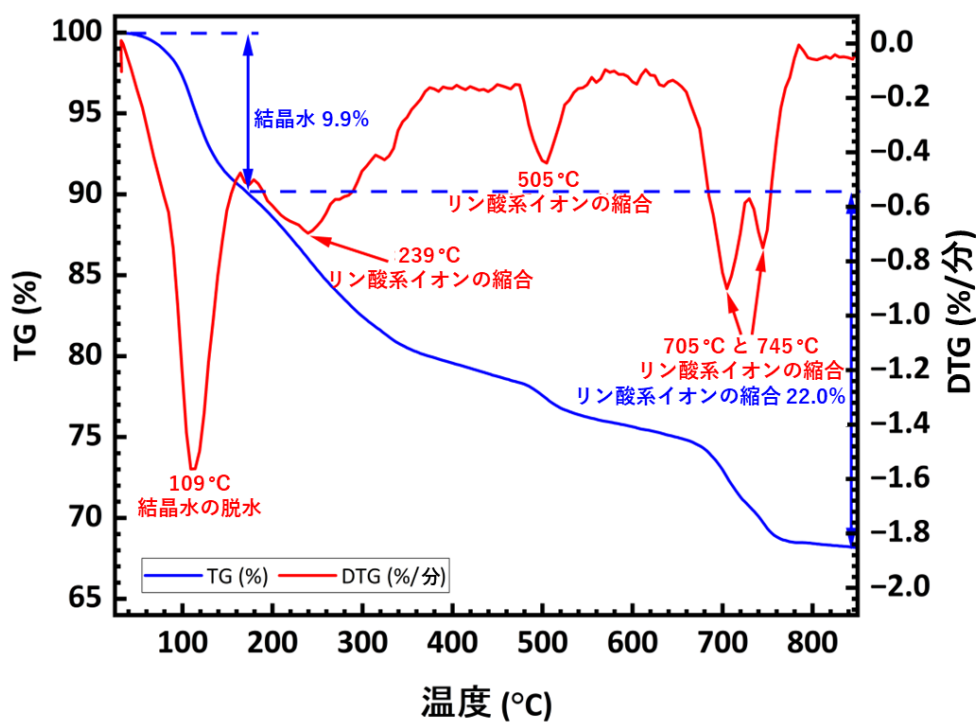
| 試料 番号 | Type D : 水体积比 | 補足 |
|----------|---------------|---|
| 1 | 約 1:3 | 予察試験 |
| 2 | 約 1:3 | 予察試験 |
| 3 | 約 20:33 | Type D に純水を少量ずつ添加し、 沈殿生成開始の閾値を検討した。 一次沈殿の回収が困難のため、二次沈殿を分析した |
| 4 | 約 1:3 | 試料 2 番を数日放置した二次沈殿を回収した |



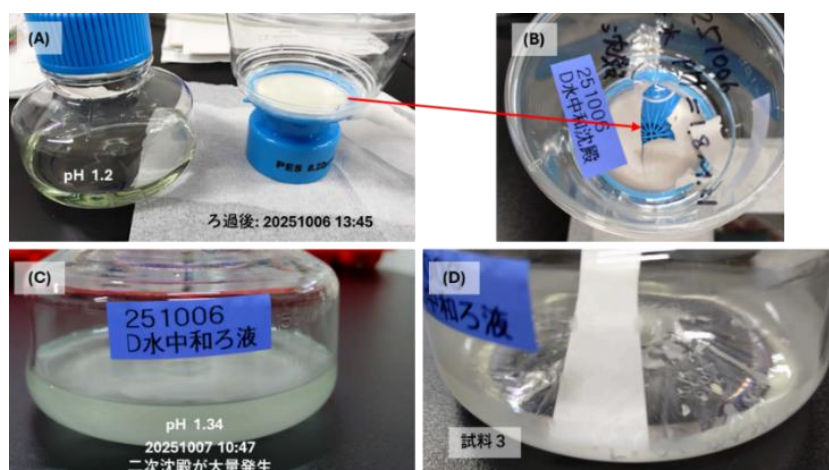
図表 3.2-28 純水添加試験により回収された Type D 由来沈殿の外観
(図表 3.2-25 の試料 1 および試料 2)



図表 3.2-29 Type D 純水添加試験（試料 1）で回収された沈殿の熱重量分析結果

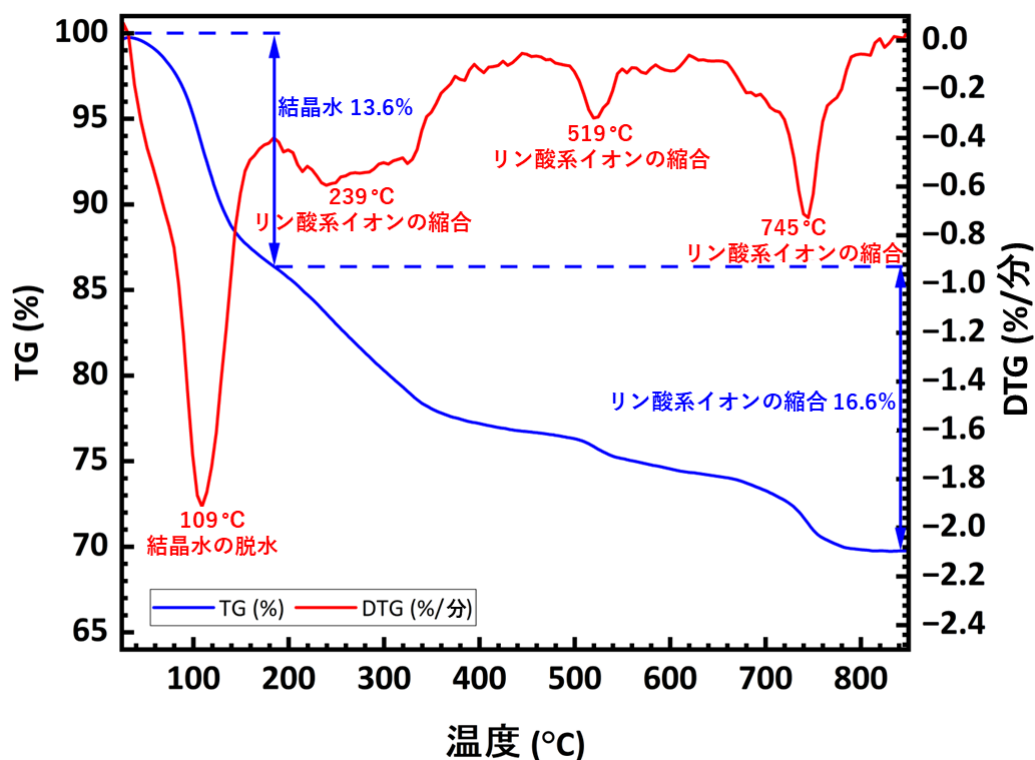


図表 3.2-30 Type D 純水添加試験（試料 2）で回収された沈殿の熱重量分析結果

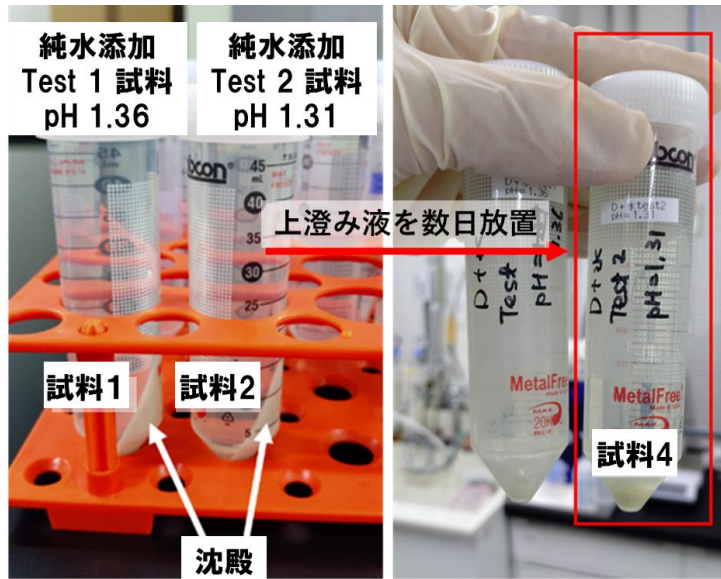


図表 3.2-31 沈殿開始閾値付近における沈殿挙動および回収試験

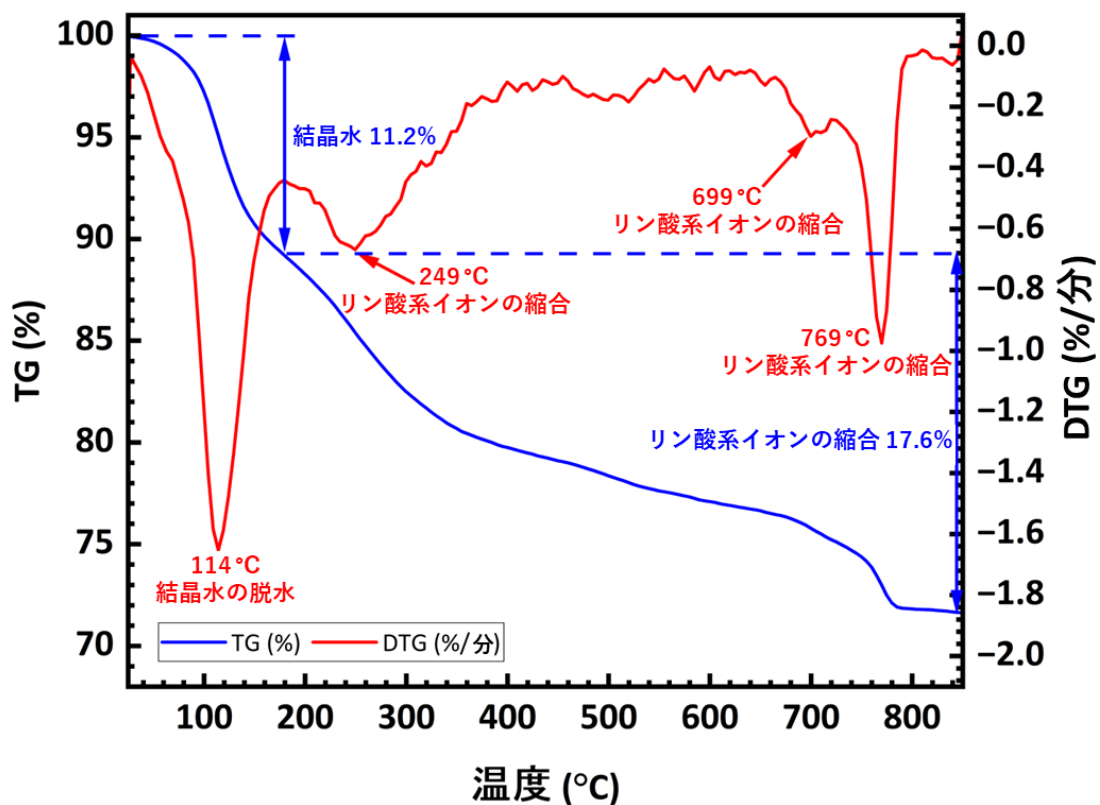
(A)ろ過直後の溶液およびろ紙, (B)乾燥後の沈殿付着状態, (C)静置により生成した二次沈殿, (D)二次沈殿を回収し熱重量分析を実施。



図表 3.2-32 沈殿閾値条件下で生成した二次沈殿（試料3）の熱重量分析結果



図表 3.2-33 Type D 純水添加試験において上澄み液中に生成した二次沈殿の外観



図表 3.2-34 純水添加により生成した二次沈殿（試料 4）の熱重量分析結果

上記の分析結果をまとめ、化学組成に変換したものを図表 3.2-35～図表 3.2-37 に示す。

図表 3.2-35 Type D 沈殿の元素重量比 (ICP-OES) および水分割合 (熱重量分析)

| 成分 | 試料 1 | 試料 2 | 試料 3 | 試料 4 |
|--|-------|-------|-------|-------|
| ICP-OES で測定された主要成分 (Wt%) | | | | |
| Fe | 53.86 | 56.07 | 53.88 | 55.62 |
| Li | 0.59 | 0.60 | 0.99 | 1.83 |
| S | 10.19 | 9.95 | 9.90 | 11.75 |
| P | 34.85 | 32.83 | 35.01 | 29.64 |
| 熱重量分析で測定された水の割合 (50~70°C の吸着水を除く) | | | | |
| H ₂ O (OH ⁻ + H ₂ O) | 32.8% | 31.9% | 31.2% | 28.8% |

図表 3.2-36 Type D 沈殿の酸化物個数比および水分子数

| 成分 | 試料 1 | 試料 2 | 試料 3 | 試料 4 |
|--------------------------------|-------|-------|------|------|
| 主要酸化物個数比 | | | | |
| Fe ₂ O ₃ | 43.15 | 10.67 | 6.72 | 3.67 |
| Li ₂ O | 3.82 | 0.91 | 0.99 | 0.97 |
| SO ₃ | 28.43 | 6.60 | 4.30 | 2.70 |
| P ₂ O ₅ | 50.35 | 11.26 | 7.88 | 3.52 |
| 水分子の個数 | | | | |
| H ₂ O | 445.1 | 100.3 | 64.6 | 29.9 |

図表 3.2-37 Type D 沈殿の経験式 (Li = 1 に基準化)

| 試料番号 | 経験式 (Li=1 基準化) による推定 |
|------|--|
| 試料 1 | $\text{LiFe}_{11}(\text{SO}_4)_4(\text{PO}_4)_{6.5-x}(\text{HPO}_3)_{2x}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{6.5-x} \cdot 51.5\text{H}_2\text{O}$, $x \leq 6.5$ |
| 試料 2 | $\text{LiFe}_{12}(\text{SO}_4)_4(\text{PO}_4)_{8.5-x}(\text{HPO}_3)_{2x}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{3.5-x} \cdot 51.5\text{H}_2\text{O}$, $x \leq 3.5$ |
| 試料 3 | $\text{LiFe}_7(\text{SO}_4)_2(\text{PO}_4)_{5-x}(\text{HPO}_3)_{2x}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{3-x} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$, $x \leq 3$ |
| 試料 4 | $\text{LiFe}_4(\text{SO}_4)(\text{PO}_4)_{3.5-x}(\text{HPO}_3)_{2x}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{0.5-x} \cdot 14.5\text{H}_2\text{O}$, $x \leq 0.5$ |

補足：微量成分も存在したが、微量であるため経験式には反映していない。

Fe の K 端 XAFS 測定結果より、Fe はほぼすべて三価 (Fe³⁺) であることが確認された。この結果、正電荷の総量が HPO₄²⁻ および H₂PO₄⁻ のみでは電荷バランスを満たさず、PO₄³⁻ を系に含める必要がある。

しかし、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- の存在比を一意に決定する実験的根拠がないため、これらリン酸種の個数には複数の解が存在し得る。そこで、本報告では代数的に許容される組成範囲を示す目的で、リン酸種の個数を変数 x を用いて表記した。

本検討により、Type D 液における NF1 スケーリング挙動とその制御指針について、以下の知見が得られた。

まず、Type D 液では $\text{pH} \approx 1.18$ を境に沈殿が生成し始めることが確認され、これは NF1 運転時に観察されたスケーリング発生開始 pH と整合した。生成する沈殿は、いずれも非晶質・高含水の Fe-P-S 系化合物であり、 pH の上昇や急激な水希釈によって生成が促進される。

これらの実験結果から、Type D のようにリン酸鉄を高濃度で含有する硫酸浸出液を対象とする NF1 では、スケーリング抑制のため pH 1.2 以下での運転が有効であることが明らかになった。希釈工程では、酸性水（例：希硫酸）を少量ずつ添加し、急激な水希釈による局所的な pH 上昇を避けることが必須である。

さらに、スケーリング挙動は原水 pH の変動と供給圧力の上昇に敏感に現れることから、 pH ・供給圧力・濁度の三点監視が有効である。特に圧力上昇と同時に少量の酸を添加し pH を迅速に低下させることで、スケール形成を可逆的に抑制できる可能性が示された。また、スケールは酸処理により溶解除去される挙動を示すことから、低濃度酸による短時間の洗浄（CIP）が有効であると判断された。

以上より、Type D 液の NF1 プロセス設計においては、沈殿形成の化学的機構を踏まえた低 pH 運転、緩やかな希釈操作、リアルタイムモニタリング、および適切な洗浄プロトコルが不可欠であることが明確となった。

（2）リチウムの検出技術の検討

本事業では、令和 5 年度より検討を進めてきた耐酸・高選択ナノ濾過膜を利用した省 CO_2 型高純度リチウム回収プロセスにおいて必要となる、溶液中のリチウムイオン濃度を迅速かつ安定的にモニタリングする測定手法について調査・検討を行った。

文献調査および基礎評価の結果、候補となる測定手法としてイオン電極法、イオンクロマトグラフィー（IC）、キャピラリー電気泳動法（CE）の 3 手法が挙げられた。このうちイオン電極法は、

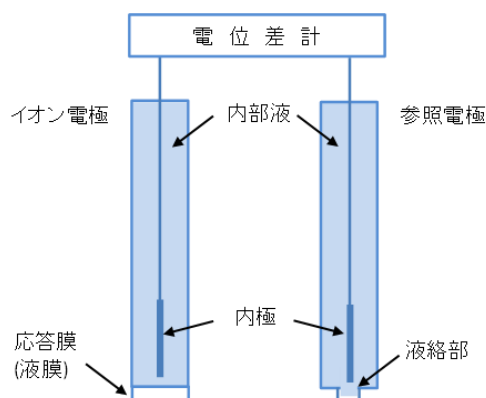
- ・測定時間が数分と短い
- ・周辺機器の構成がシンプル
- ・ランニングコストが比較的安価

といった利点から、本プロセスに最も適した手法と考えられた。

i) イオン電極の構造と電極の課題

イオン電極の構造模式図を図表 3.2-38 に示す。イオン電極は、測定対象イオンに選択的に応答する液膜（応答膜）を有し、膜電位の変化を参照電極との電位差として検出することで、溶液中のイオン濃度を算出するものである。

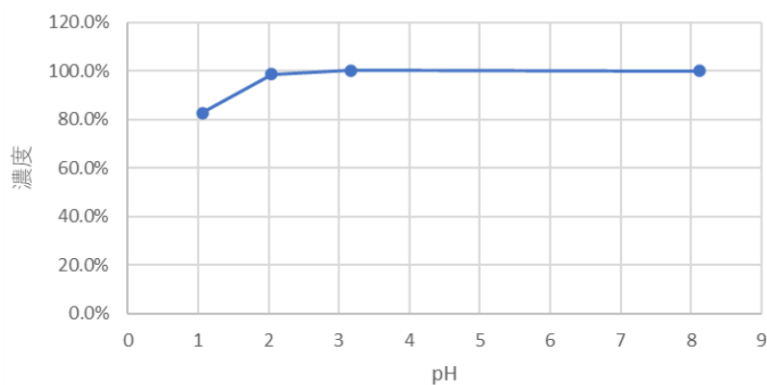
試作した Li イオン電極では、測定溶液の pH によって応答値が変動し、特に pH 2 以下では応答が低下する傾向が認められた。初期電極では、pH 1 において理論値比約 40% の応答低下が生じ、強酸性の実液に適用するには課題が残った。



図表 3.2-38 イオン電極法に用いる装置の構造模式図

ii) 比較電極の改良と応答特性の改善

そこで、電極内部液組成や液絡構造などを含む比較電極の改良を行った結果、図表 3.2-39 に示すように、pH 1 における応答低下率を約 20% に改善することができた。図表 3.2-39 は、LiCl 試薬により調製した Li \approx 2000 mg/L の溶液を塩酸で pH 1 に調整し、測定開始後に水酸化ナトリウム溶液を段階添加して pH を上昇させた際の応答値変化をプロットしたものである。



図表 3.2-39 Li イオン電極応答値の pH 影響 (比較電極改良後)

iii) 模擬液および実液を用いた評価

改良後の Li イオン電極を用いて、図表 3.2-401 に示す模擬液および実液の測定を実施した。また、同一試料を IC、CE、原子吸光光度法（AAS）で測定し、手法間の測定値を比較した結果を

図表 3.2-41、図表 3.2-43 に示す。

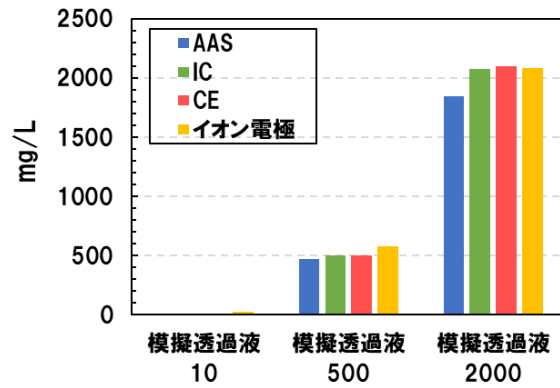
評価の結果、Li 濃度の測定方法として最も定量性が高いとされている AAS を基準として比較した場合、低濃度域を除き、IC、CE と同様にイオン電極法の測定値は概ね $\pm 20\%$ 以内にとまることが確認された。実液では高濃度の多価金属イオンを含む条件でも、Li イオン濃度の測定において大きな影響を受けないことが分かった。

図表 3.2-40 イオン電極による Li 濃度測定の試料と組成概略

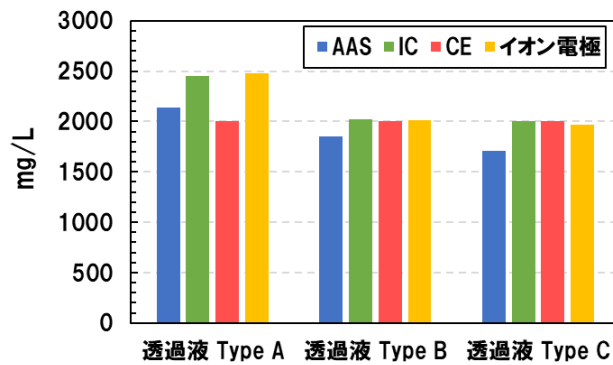
| 模擬液 | 模擬透過液 10 | 模擬透過液 500 | 模擬透過液 2000 |
|-----------|-------------|--------------|---------------|
| pH | 1 | 1 | 1 |
| Li (mg/L) | 10 | 500 | 2000 |

| 実液 透過液 | Type A | Type B | Type C |
|---------------------------------|----------------|--------|--------|
| pH | 2 | 1 | - |
| Li (mg/L) | 2300 | 2100 | 2000 |
| その他カチオン 1000 mg/L 以上の元素を高濃度から順に | Mn Al Mg | Al | - |

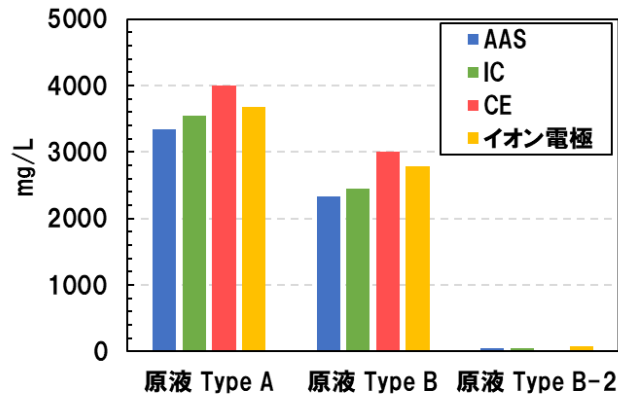
| 実液 原液、非透過液 | Type A | Type B | Type B-2 |
|---------------------------------|----------------|----------------------------|----------------|
| pH | 3 | 1 | 2 |
| Li (mg/L) | 3300 | 2500 | 57 |
| その他カチオン 1000 mg/L 以上の元素を高濃度から順に | Al Mn Mg | Co Ni Mn Al Cu | Co Ni Mn |



図表 3.2-41 手法別の Li イオン濃度測定結果 (模擬液) (mg/L)



図表 3.2-42 手法別の Li イオン濃度測定結果 (膜処理後透過液) (mg/L)



図表 3.2-43 手法別の Li イオン濃度測定結果 (実液原液) (mg/L)

iv) Li 回収プロセスへの適用性

Li 回収プロセスで求められる測定手法の条件は以下の通りである。

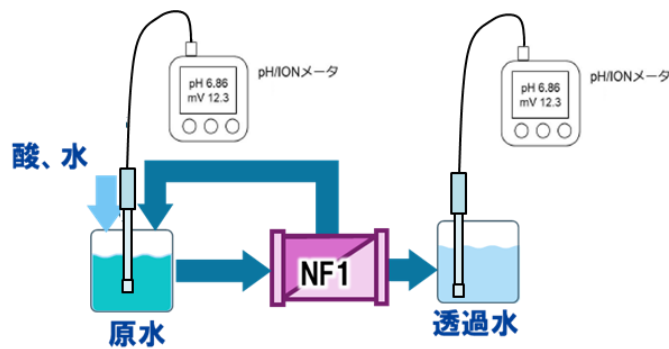
- ・強酸性 (pH 1~2 程度) の液体が測定可能であること
- ・測定濃度範囲が広いこと (数 mg/L ~ 数千 mg/L)

- ・維持管理が容易であること
- ・短時間で測定できること（数分）
- ・構成機器がシンプルで、運転コストが低いこと

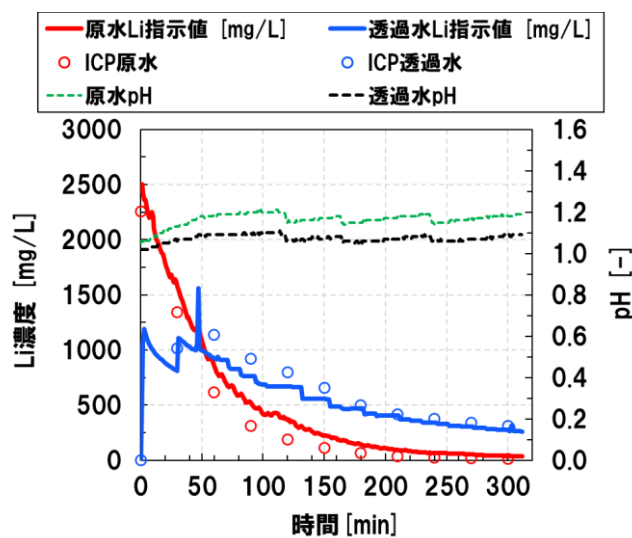
IC および CE は前処理を含めて測定に約 30 分を要するのに対し、イオン電極法は 2～5 分で測定が完了する。これらの点を総合的に踏まえ、本事業では Li イオン濃度モニタリング手法としてイオン電極法を採用することが妥当であるとの結論に至った。

v) 膜プロセス運転時のオンラインリチウムイオン濃度測定

本年度は、昨年度までに試作・改良した Li イオン電極をベンチ装置に搭載し、Type D 液を用いた NF1 運転において、原水槽および透過水槽の Li 濃度のオンライン測定を実施した。測定系の概略を図表 3.2-44 に示す。また、オンライン測定結果および ICP-OES 値との比較を図表 3.2-45 に、対応する数値データを図表 3.2-46 に示す。



図表 3.2-44 Li イオン電極によるオンライン Li 濃度測定の概略



図表 3.2-45 Type D 液の NF1 運転時における Li 濃度のオンライン測定結果

図表 3.2-46 図 3.2-38 に対応する Li イオン電極指示値と ICP-OES 測定値の比較

| 測定箇所 | 原水槽 | | 透過水槽 | | |
|------|-----|---------|----------|---------|----------|
| | 時刻 | ICP-OES | Li イオン電極 | ICP-OES | Li イオン電極 |
| | 0 | 2256 | 2490 | - | - |
| | 30 | 1339 | 1580 | 1014 | 807 |
| | 60 | 614 | 859 | 1137 | 926 |
| | 90 | 313 | 524 | 920 | 762 |
| | 120 | 186 | 366 | 796 | 668 |
| | 150 | 112 | 223 | 654 | 555 |
| | 180 | 63 | 141 | 499 | 467 |
| | 210 | 38 | 92 | 419 | 402 |
| | 240 | 22 | 66 | 374 | 342 |
| | 270 | 18 | 55 | 338 | 304 |
| | 300 | 11 | 37 | 308 | 275 |

オンライン測定の結果、Li イオン電極は NF1 運転中の原水および透過水の Li 濃度変化のトレンドを概ね良好に再現しており、実プロセスにおけるリアルタイム濃度監視手法として有効であることが確認された。

一方で、測定値の傾向には以下の特徴がみられた。

- ・原水槽：Li イオン電極の指示値が ICP-OES 測定値より高くなる傾向を示した。
- ・透過水槽：Li イオン電極の指示値が ICP-OES 測定値より低くなる傾向を示した。

これらの偏差は、Li イオン電極の校正液（pH 1 の硫酸 Li 水溶液）と比較して、原水・透過水ともに多価イオン（Fe など）およびリン酸（ $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ）濃度が高いことにより、溶液のイオン強度やマトリックス（溶液組成）が電極応答に影響を及ぼした可能性がある。

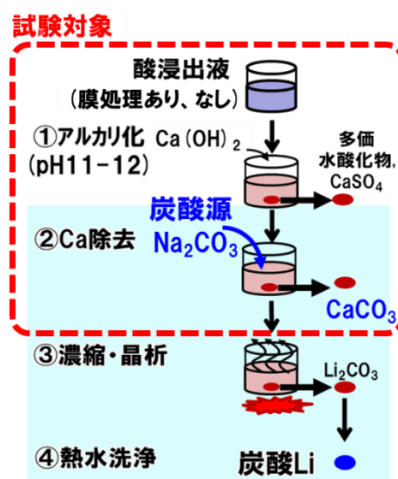
したがって、測定対象となる液組成（マトリックス）に合わせて校正標準液を調製する「マトリックス適合校正（matrix-matched calibration）」を行うことにより、これらの偏差は解消または大幅に低減できる可能性がある。今後、原水・透過水それぞれの典型的な溶液組成を反映した模擬液を用い、マトリックス適合校正を実施することで、電極応答の精度向上が期待される。

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

(1) 炭酸 Li 回収検討

本事業で提案する NF 膜プロセスを廃 LiB 酸浸出液へ適用した際に、後段の炭酸リチウム (Li_2CO_3) 晶析・回収工程へ与える効果 (Li 回収率・純度の向上) を定量的に検証した。昨年度は、原液 (Type A、Type C)、溶媒抽出後の液 (Type Bex)、および各 Type の膜処理透過液 (A2、B2、C2) を対象に、文献 (5) 等 (図表 3.2-47) を参考として、炭酸 Li 回収工程のうち Li 損失に最も影響する①アルカリ化工程、② Ca 除去工程を模擬・評価した。



図表 3.2-47 廃 LiB 酸浸出液からの炭酸 Li 回収工程⁽⁵⁾

その結果、原液 (Type A、C) では、膜処理の導入により Li 損失率が 20~30% → 数% に低減することを確認した。Li は Al 濃度の減少過程で大きく損失しており、膜処理によって原液に比べ Al 濃度が十分に低下していることから、エトリング石

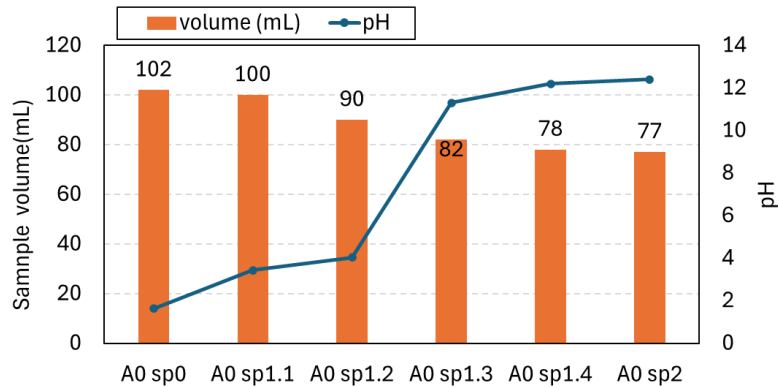
($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$) の形成、および Li の共沈が示唆された。

一方、溶媒抽出後液 (Bex) は、溶媒抽出により多価イオンが除去され B2 と近い組成であるため、①②工程での差異は小さかった。ただし、Bex は溶媒抽出工程で約 20% の Li 損失が生じることから、膜処理の導入により Type A・C と同程度の Li 損失低減効果が期待できる。また、Bex には希釈剤・抽出剤等の有機溶媒の混入が認められ、炭酸 Li の純度へ影響し得る点に留意が必要である。

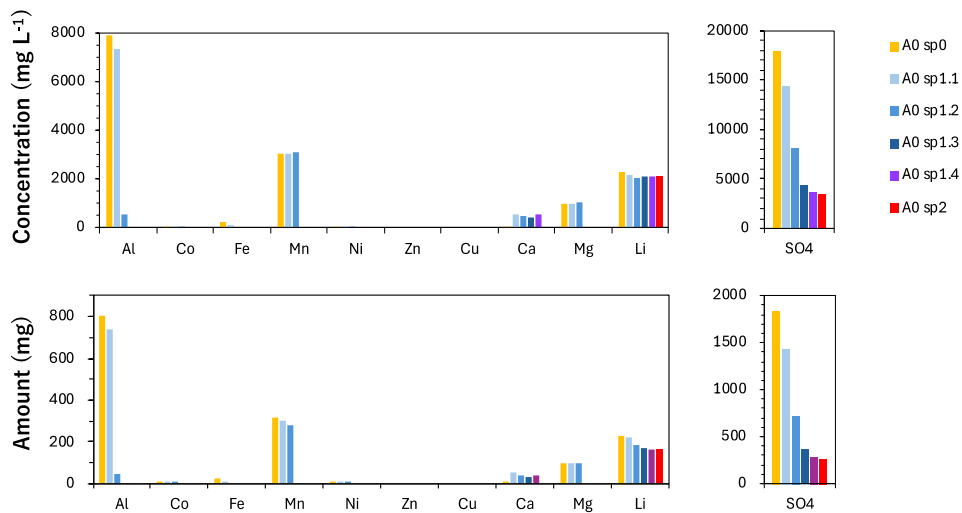
本年度は、昨年度の知見を踏まえ、特に Type A 液に着目して各工程で生成した沈殿の固体分析 (XRD、ICP-OES、SEM-EDX、ラマン分光) を実施し、鉱物種の特定と Li 共沈形態の解明に向けたモデル試験を行った。

i) アルカリ化工程における沈殿物の解析 (Type A, 膜処理なし : A0)

図表 3.2-48、図表 3.2-49 に、A0 での 溶液体積と pH の変化 (a)、および 濾液組成の推移 (濃度/量) を再掲する。アルカリ化工程では、sp1.1~sp1.4 の各段階で消石灰 (Ca(OH)₂) を段階添加し、生成沈殿を回収した。



図表 3.2-48 Type A 膜処理なし条件(A0)における溶液体積および pH 変化



図表 3.2-49 Type A 膜処理なし条件 (A0) における濾液組成
(上段：濃度、下段：量)

図表より、sp1.2 で Al が溶液から大きく減少し、沈殿側へ移行していること、sp1.3 で pH が急上昇 (11 後半) していることがわかる。

以上の挙動から、Al を含む水和硫酸塩相の形成と、それに続く 多金属水酸化物・炭酸塩化の進行が示唆される。

本年度は、sp1.1～sp1.4 で回収した沈殿物（Pre1-1～Pre1-4）について、以下の固体分析を実施した。

i)-1 XRF

図表 3.2-50 に sp1.1～sp1.4 の各段階で生じた沈殿物 Pre1-1～Pre1.4 の XRF より得られた元素組成を示す。

図表 3.2-50 XRF 測定結果（単位：質量%、主要元素抜粋）^{注1,2}

| 試料名 元素 | A0 Pre1-1 | A0 Pre1-2 | A0 Pre1-3 | A0 Pre1-4 |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Mg | 0.05 | 0.1 | 3 | 0.1 |
| Al | 2 | 11 | 2 | 0.01 |
| S | 16 | 14 | 12 | 16 |
| Ca | 22 | 13 | 20 | 27 |
| Mn | 0.1 | 0.5 | 8 | N.D. |
| Fe | 0.4 | 0.3 | 0.01 | 0.008 |
| Co | 0.007 | 0.03 | 0.4 | N.D. |
| Ni | 0.01 | 0.04 | 0.4 | N.D. |
| Cu | 0.004 | 0.03 | 0.09 | N.D. |

注 1) 表において、試料中の元素濃度を M としたとき、半定量値は M/2～2M の範囲であると推定される。ただし、試料の構成元素（特に B,C,N,O などの軽元素）や試料状態（粒度、偏析など）の影響が大きい場合はこの限りではない。

注 2) 本法は定性分析であり、正確な定量値を得るためには分析試料に適した標準試料が必要である。

XRF で主要と判定した元素（Mg、Al、S、Ca、Mn）を ICP-OES で定量した。得られた結果を図表 3.2-51 に示す。また、図表 3.2-52 には、図表 3.2-51 の数値をグラフで図示した結果を示す。

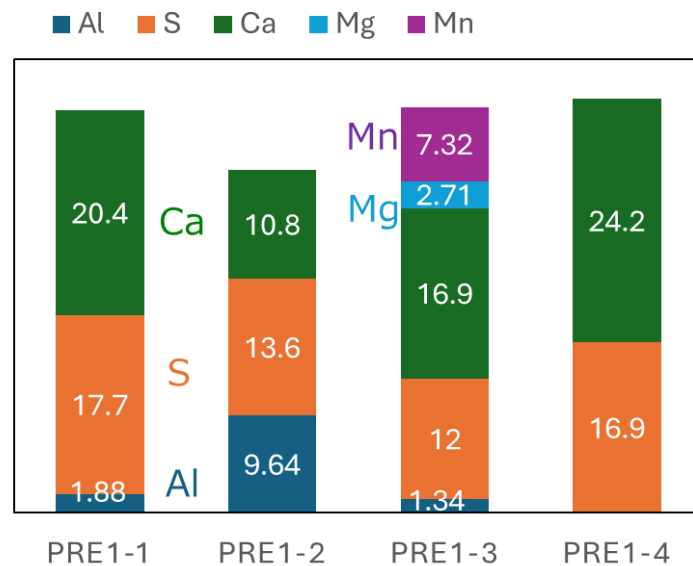
i)-2 ICP-OES

図表 3.2-51 ICP-OES 測定結果 (単位: 質量%) 注3,4

| 元素 試料名 | | Al | S | Ca | Mg | Mn |
|------------------|-----|------|------|------|------|------|
| TypeA0 Pre1-1 | 1回目 | 1.88 | 17.6 | 20.3 | - | - |
| | 2回目 | 1.87 | 17.7 | 20.4 | - | - |
| | 平均値 | 1.88 | 17.7 | 20.4 | - | - |
| TypeA0 Pre1-2 | 1回目 | 9.60 | 13.5 | 10.8 | - | - |
| | 2回目 | 9.68 | 13.6 | 10.8 | - | - |
| | 平均値 | 9.64 | 13.6 | 10.8 | - | - |
| TypeA0 Pre1-3 | 1回目 | 1.34 | 12.0 | 16.9 | 2.70 | 7.30 |
| | 2回目 | 1.34 | 12.1 | 16.9 | 2.72 | 7.35 |
| | 平均値 | 1.34 | 12.0 | 16.9 | 2.71 | 7.32 |
| TypeA0 Pre1-4 | 1回目 | - | 17.0 | 24.3 | - | - |
| | 2回目 | - | 16.8 | 24.1 | - | - |
| | 平均値 | - | 16.9 | 24.2 | - | - |

注3) 表中の分析回数は試料秤取からの繰り返し数である。

注4) 分析値の有効数字は2桁であり、3桁目は参考表示である。

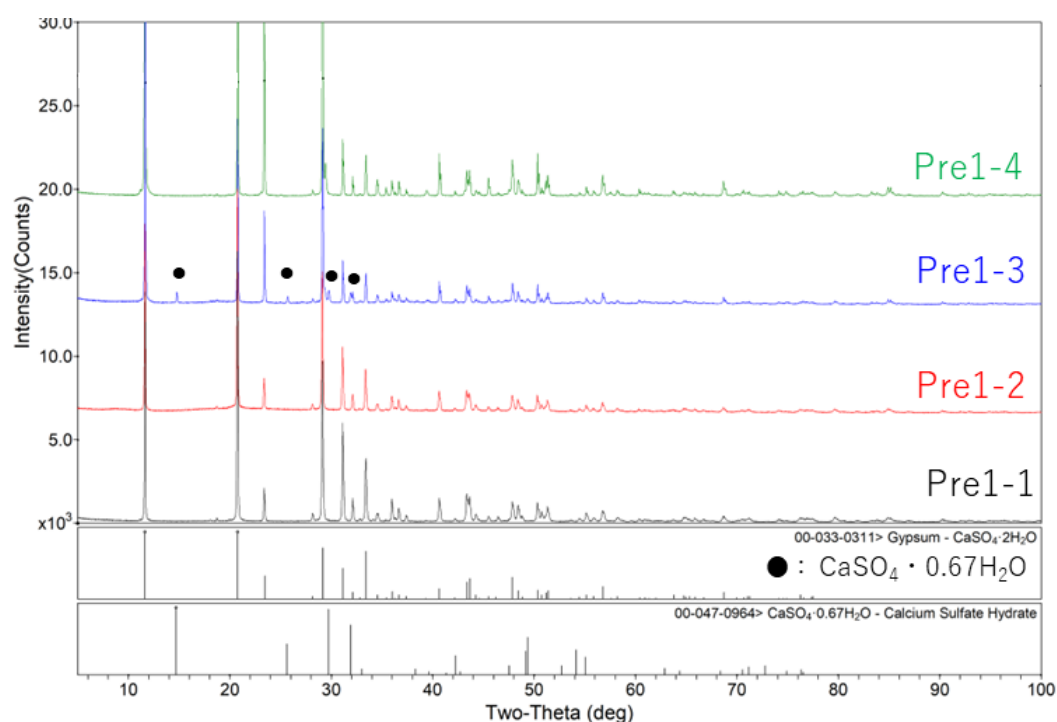


図表 3.2-52 ICP-OES 測定結果 (単位: 質量%)

S、Ca はいずれの試料でも主成分として検出された。Al は Pre1-1、1-2、1-3 にて主成分として検出され、Pre1-2 では Al の組成比が高い傾向が確認された。Mg、Mn は Pre1-3 でのみ主成分レベルで検出された。

i)-3 XRD

沈殿物の化合物情報を取得するために、XRD 分析を実施した (図表 3.2-53)。



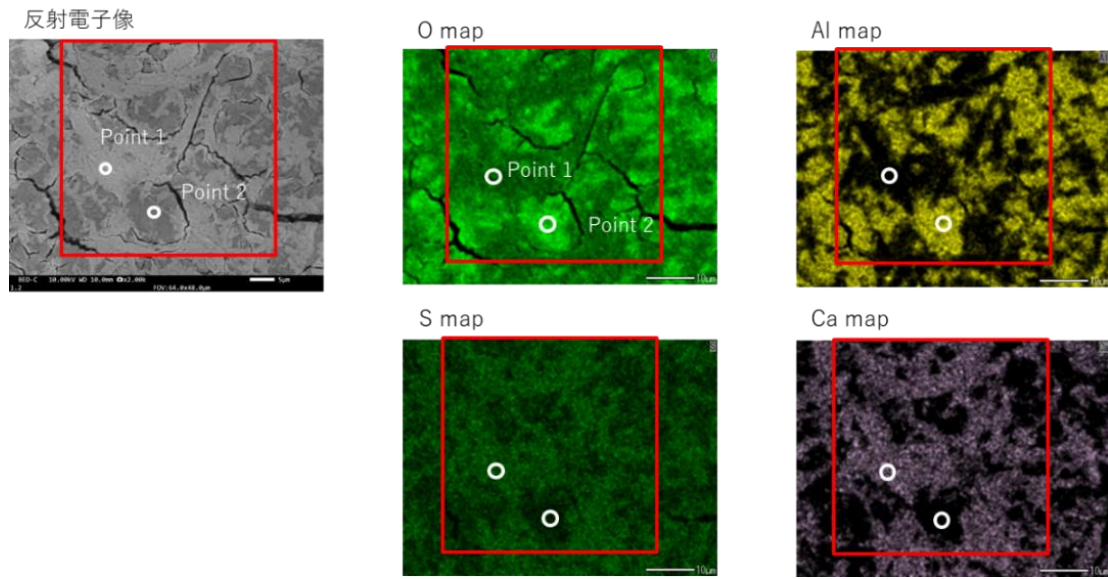
図表 3.2-53 XRD 測定結果

全試料で Gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) が主相であった。試料別の特徴は以下である。

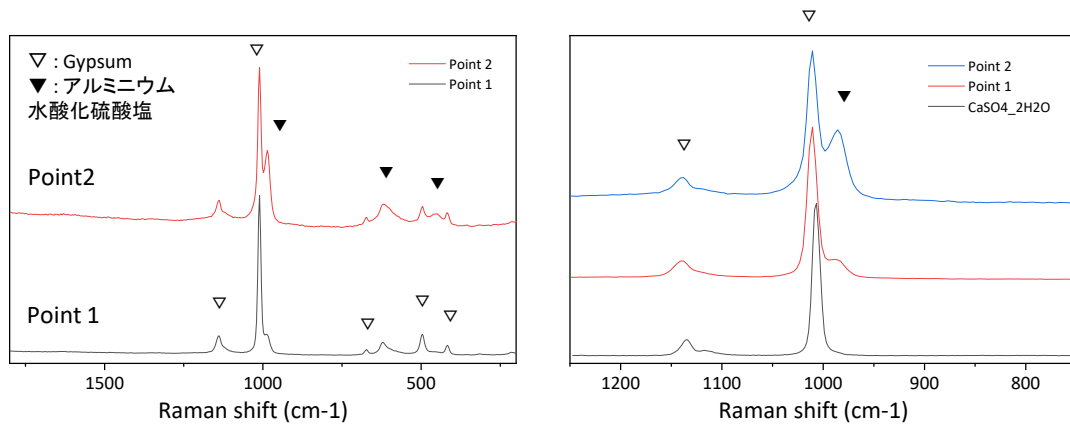
- Pre1-2 : 混在相は非晶質 (XRD では明瞭ピークを示さず)
- Pre1-3 : $\text{CaSO}_4 \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$ (半水石膏, bassanite) の回折が確認され、非晶質成分も混在
- Pre1-1、Pre1-4 : Gypsum 以外は検出下限以下

i)-4 元素分布、および、組成分布解析 (SEM-EDX, ラマン分光)

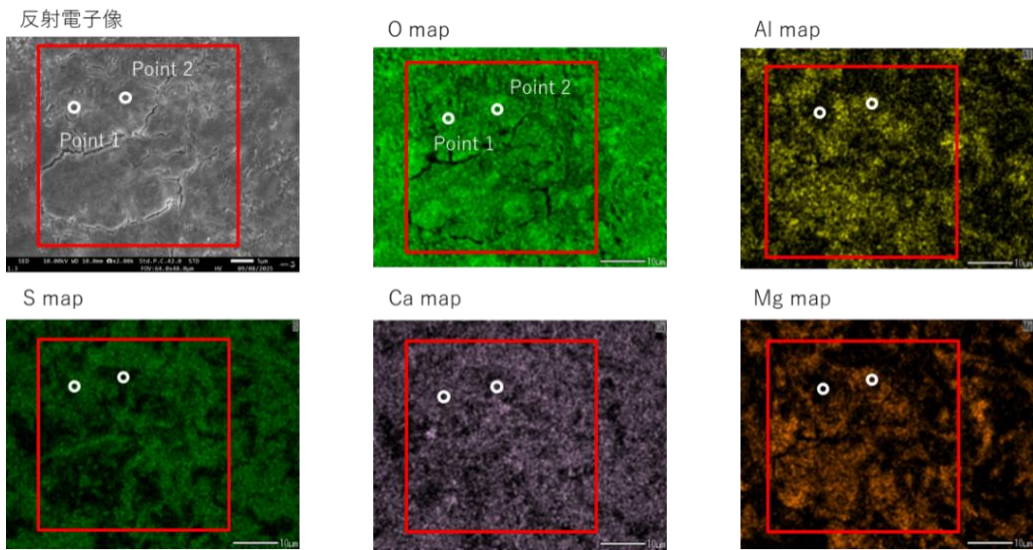
XRD では同定が困難であった非晶質などの混在成分を解析するため、Pre1-2、1-3、1-4 について、SEM-EDX およびラマン分光を実施した (図表 3.2-54～図表 3.2-59)。なお、試料をペレット状に成型し、SEM-EDX による元素情報とラマン分光による化合物情報を同一視野で取得した。



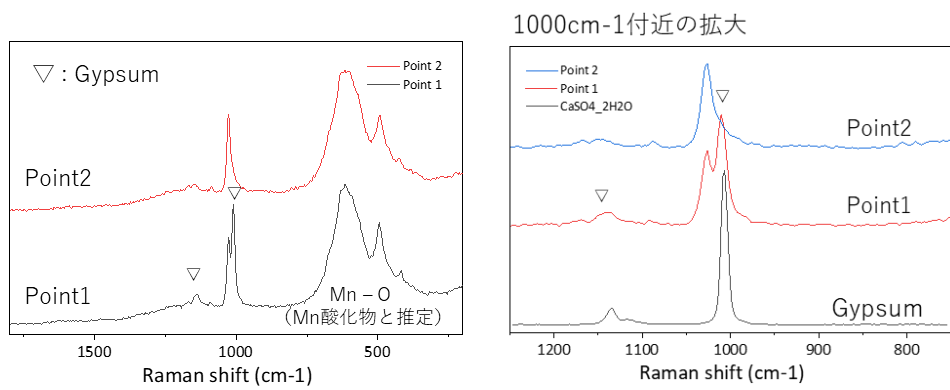
図表 3.2-54 SEM 観察像および SEM-EDX 元素マップ Pre1-2



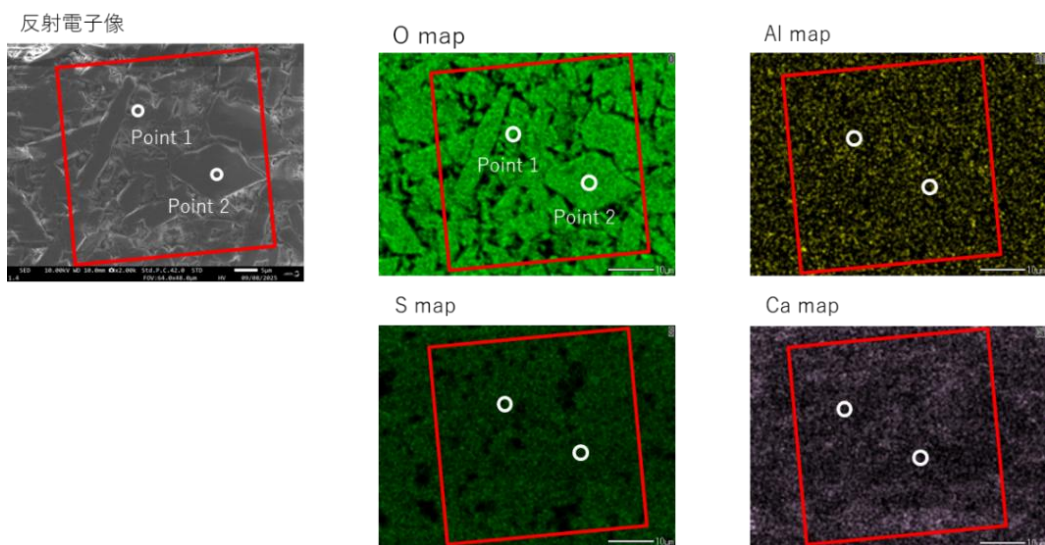
図表 3.2-55 ラマンスペクトル Pre1-2



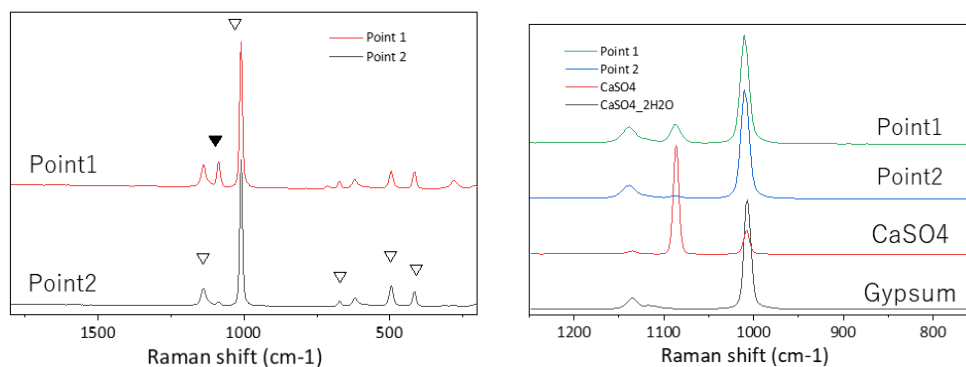
図表 3.2-56 SEM 観察像および SEM-EDX 元素マップ Pre1-3



図表 3.2-57 ラマンスペクトル Pre1-3



図表 3.2-58 SEM 観察像および SEM-EDX 元素マップ Pre1-4



図表 3.2-59 ラマンスペクトル Pre1-4

① Pre1-2

- SEM-EDX：視野内に Al に富む領域／乏しい領域が混在。Al 多域では Ca 信号が相対的に低い傾向である（図表 3.2-54）。
- ラマン：Al 乏域（Point1）→ Gypsum、Al 多域（Point2）を確認した（図表 3.2-55）。
⇒ Gypsum と硫酸水酸化アルミニウムの混在が示唆。

② Pre1-3

- SEM-EDX：Al のむらは軽微（図表 3.2-56）。
- ラマン：主成分は Gypsum、加えて CaSO₄ 無水物（文献比較より γ -CaSO₄ の可能性）を示唆するバンド。500–600 cm⁻¹ 付近に Mn–O バンド（Mn 酸化物由来）を確認した（図表 3.2-57）。
⇒ sp1.3 段階では石膏系主体＋一部脱水相（半水・無水）＋ Mn 酸化物が混在した。

③ Pre1-4

- SEM-EDX：元素分布は一様（図表 3.2-58）。
- ラマン：いずれの測定点も Gypsum 主体、一部 無水物由来のバンドを確認した（図表 3.2-59）。
⇒ 最終段階では組成が均質化し、石膏主体へ収束した。

i)-5 炭酸 Li 回収プロセスにおける途中沈殿物の分析結果のまとめ

炭酸 Li 回収プロセスにおける途中沈殿物（A0 Pre1-1、1-2、1-3、1-4）について、XRF、ICP-OES、XRD、SEM-EDX、ラマン分光にて分析し、以下の知見を得た。

- ・ Pre1-1、1-4：CaSO₄・2H₂O (Gypsum)が主成分として存在する。
- ・ Pre1-2：Al、Ca 濃度が低い領域①と、Al 濃度が低く Ca 濃度が高い領域②があり、①は CaSO₄・2H₂O (Gypsum) が主成分、②には低結晶性のアルミニウム水酸化硫酸塩が存在する。
- ・ Pre1-3：CaSO₄・2H₂O (Gypsum)が主成分として存在する。加えて、g-CaSO₄ (無水物) および Mn 酸化物が混在する。

ii) Al による Li 吸着のモデル試験

Type A 液のアルカリ化工程において回収した沈殿 (Pre1-1～Pre1-4) を固体分析した結果、Al と Ca は独立した化合物として沈殿していることが明らかとなった。具体的には、Ca は一貫して CaSO₄・2H₂O (Gypsum) として沈殿し、Al は 硫酸水酸化アルミニウムまたは水酸化アルミニウム (Al(OH)₃) として存在することが示唆された。

これらの知見から、炭酸 Li 回収工程における Li 損失は、Ca よりも Al 沈殿物への Li の吸着・共沈に起因している可能性が高いと考えられる。実際、前節の工程分析では、Al が沈殿する段階 (sp1.2) において Li 濃度の急激な低下が確認されており、Al 化合物が Li 損失の主要因であることが強く示唆された。

本項では、この仮説を 定量的に検証することを目的として、Al と Li を既知組成で含む模擬液を作製し、Al 沈殿物による Li の吸着挙動をモデル化する試験を実施した。なお、硫酸水酸化アルミニウムは組成が複雑で熱力学データも限られているため、まずは Al 沈殿物を水酸化アルミニウム (Al(OH)₃) と仮定し、吸着挙動の基礎モデル構築を行った。

ii)-1 実験方法

ii)-1-1 試薬等

硫酸アルミニウム (Al₂(SO₄)₃・14-18H₂O)、塩化アルミニウム (AlCl₃)、硫酸リチウム (Li₂SO₄)、塩化リチウム (LiCl)、水酸化カルシウム (Ca(OH)₂)、炭酸ナトリウム (Na₂CO₃)、水酸化ナトリウム (NaOH)、硫酸 (H₂SO₄、1 mol/L)、塩酸 (HCl、36 wt%) 及び硝酸 (HNO₃、60 %) は、試薬特級品を富士フイルム和光純薬 (大阪、日本) より入手し使用した。硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硫酸リチウムおよび塩化リチウムは、それぞれのアニオンに合わせて 0.1 mol/L の硫酸または 0.1 mol/L 塩酸で溶解し、1 M の原液を調製し実験に使用した。ICP による金属定量のための標準液は、各金属の Supelco ICP 標準液 (Merck Millipore, Darmstadt, Germany) を 1 wt% HNO₃ 水溶液で任意倍率に希釈したものをを用いた。

ii)-1-2 Li-Al 沈殿処理

1 mol/L のアルミニウムおよびリチウムの試料原液を分取し、含有アニオンに対応する酸 (0.1 mol/L H₂SO₄または 0.1 mol/L HCl) で希釈しメスシリンダーで 50 mL とした。これを

TPX 製樹脂ビーカー内で攪拌しながら塩酸系では 1 mol/L NaOH、硫酸系では Ca(OH)₂ を 1.00 g 添加し一晩反応させた。得られた懸濁液は PTFE 製濾紙（孔径 < 0.45 μm）で濾過し、沈殿物と濾液に分離した。濾液は 50-mL メスシリンダーに取り、濾液体積と pH を記録した。

ii)-2 分析手法

ii)-2-1 溶存金属の定性定量

上述処理過程で得た濾液は、1wt% HNO₃ 水溶液で 100—200 倍に希釈し、誘導結合プラズマ発光分光 (ICP-OES) 分析法 (iCAP 6000-type spectrometer, Thermo Science) によって各種元素を定性定量した。

ii)-2-2 沈殿物の化学組成分析

上述処理過程で得た沈殿物は凍結乾燥を経て乾燥した。凍結乾燥後の沈殿物乾燥粉末をメノウ乳鉢で十分に粉碎した後、専用のガラスホルダーに充填し、Mini Flex 600-type 卓上エックス線回析装置 (Rigaku、エックス線源：Cu Kα 特性エックス線 (λ= 1.5418 Å)、印加電圧：40 kV、スキャン速度：10.00° min⁻¹、ステップ幅：0.01°、スキャン範囲：3 – 90°) によってエックス線回析 (XRD) を測定し、回折パターンから主要鉱物の同定を行った。

沈殿物の乾燥粉末について、TM400 plus 卓上型走査電子顕微鏡 (Hitachi High-Tech、東京、日本) (SEM) により顕微観察を行い、Quantax 75 型エネルギー分散型エックス線 (EDX) 分析装置 (加速電圧 15 kV、ドイツ) を用いて元素の分布及び任意粉末粒子の元素組成を測定した。

ii)-2-3 化学平衡モデルによる沈殿挙動の再現

Al 沈殿に伴う Li の沈殿挙動を、PHREEQC (ver. 3) を用いた化学平衡モデルにより検討した (Park and Appelo, 2013⁽⁶⁾)。計算に用いた熱力学パラメーターは PHREEQC パッケージ内蔵の llnl データベースを用いた。

ii)-3 結果と考察

ii)-3-1 塩酸系での Li の共沈

図表 3.2-60 に中和処理前後の溶液中 Li 濃度と試料液量の変化の概略図を示す。初期 Li 濃度と初期試料液量をそれぞれ C_i および V_i とする。これらの値は既知の値であり、Li の初期含有量は以下の式で求められる。

$$\text{The initial amount of Li (mmol)} = C_i \text{ (mM)} \times V_i \text{ (L)}.$$

中和処理後の懸濁液中の溶存 Li 濃度および試料液量をそれぞれ C_{after} および V_{after} とする。ここで、実際の C_{after} および V_{after} を求めることは困難であるため、濾過によって固相と液相を分離しそれぞれを試算した。 C_{after} は、濾液の Li 濃度 (C_f) として ICP-OES による測定結果から求まるので、中和処理による Li の全欠損量 (Total-lost Li) は以下の式により定義できる。

$$\text{Total-lost Li (mmol)} = C_i \times V_i - C_f \times V_f.$$

減圧濾過によって固相と液相の完全な分離はできないため、濾液の液量 (V_{trap}) は、固相中の水分量と生成鉱物への水和水として欠損された値となる。例えば、硫酸系で Ca(OH)_2 により中和した際は、Gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) として Ca 1 mol あたり H_2O を 2 mol 失うことが予想される。添加する Ca(OH)_2 の物質量は 10 mmol 以下であり、全て Gypsum となったと仮定して水和水の試料溶液の欠損分を試算すると 0.36 mL 程度となり、実際の試料体積の減少分 (ca. 5.8 – 13 mL) の ~ 5% 程度でしかない。そのため、濾過後の試料溶液減少分はほぼ固相へ残留した溶液分として考えることができる。このことから、本研究では簡易的に

$$V_{\text{after}} \cong V_i,$$

とする。分離しきれずに固相へ残留した試料液量は以下の式により試算される。

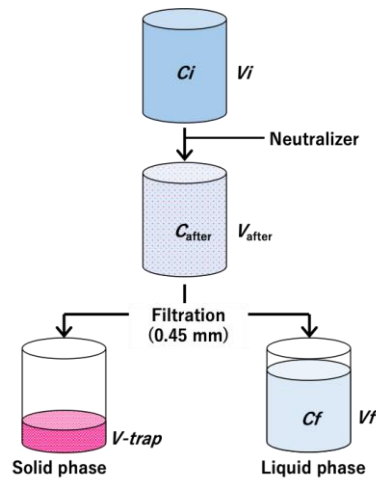
$$V_{\text{trap}} \cong V_i - V_f.$$

Li の濃度減少分は生成鉱物への吸着 (Li-ad) によるものといえるので、処理前後の変化から

$$\begin{aligned} \text{Li-ad (mmol)} &= C_i \times V_i - C_{\text{after}} \times V_{\text{after}} \\ &\cong (C_i - C_f) \times V_i, \end{aligned}$$

として試算できる。一方で固相へ残留した溶液分による Li の損失量 (Li-trap) は全損失量と吸着損失分との差分から以下の式から算出できる。

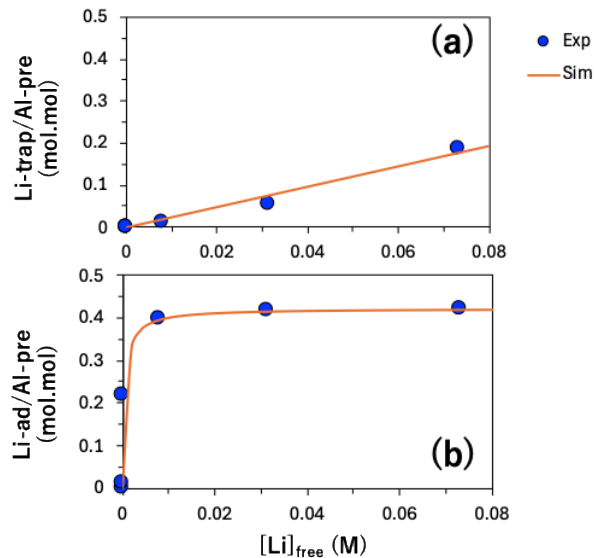
$$\text{Li-trap (mmol)} = \text{Total-lost Li} - \text{Li-ad}.$$



図表 3.2-60 中和剤添加前後における Li 濃度および溶液体積変化の模式図

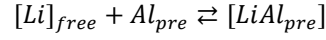
これらに基づき、実験値から濾過時に固相に残留した液量分の Li 損失 (Li-trap) と生成沈殿物への吸着 Li 損失 (Li-ad) をそれぞれ求め、沈殿 Al (または Ca) の物質あたり Li 密度として遊離 Li 濃度 (C_f , $[Li]_{free}$) との関係から Li の沈殿挙動を解析した。

図表 3.2-61 に Cl 系への NaOH 添加による Al 沈殿に伴う固相中 Li 密度と Li 濃度の関係を示す。Li-trap/Al-pre (図表 3.2-61 (a)) は Li 濃度に比例して増加した。この条件では濾過時の試料溶液の欠損は 6 – 13 mL であり、固相に残留した試料溶液とともに一定量の Li が欠損していることを示している。一方、Li-ad/Al-pre (図表 3.2-61 (b)) では、Li 初期濃度が増加すると Li-ad/Al-pre の吸着密度が飽和し、Li-ad/Al-pre と $[Li]_{free}$ との関係が Langmuir 型の吸着を示した。



図表 3.2-61 Cl 条件(NaOH 中和)での溶存 Li 濃度と Al 沈殿物中 Li 密度の関係
(a) Li-trap/Al-pre、(b) Li-ad/Al-Pre

Al 沈殿物表面に Li の吸着サイトが存在するとして、この吸着現象を以下のように考える。



ここで、 Al_{pre} および $[LiAl_{pre}]$ をそれぞれ沈殿した Al の物質質量および Al 沈殿物に吸着した Li の濃度とする。この反応から、本吸着反応の安定度 K は以下の式のように定義できる。

$$K = \frac{[LiAl_{pre}]}{[Li]_{free} \times [Al_{pre}]}$$

Al の全 Li 吸着サイトを C とすると、 C は沈殿した Al の物質質量と吸着係数 n によって以下の式で表せられる。

$$C = n(total_Al_{pre})$$

全吸着サイトは、次のように Li が吸着していないものとしているものとの和となる。

$$(total_Al_{pre}) = [Al_{pre}] + [LiAl_{pre}]$$

この式から $[Al_{pre}]$ を上記の安定度 K の式に代入し整理すると、Al 沈殿物中の Li の吸着密度 θ と濾液中の溶存 Li 濃度 $[Li]_{free}$ との関係が以下のように求まる。

$$K = \frac{[LiAl_{pre}]}{[Li]_{free} \times (n [total_Al_{pre}] - [LiAl_{pre}])}$$

$$K \times \{ [Li]_{free} \times (n [total_Al_{pre}] - [LiAl_{pre}]) \} = [LiAl_{pre}]$$

$$n \times K \times [Li]_{free} \times [total_Al_{pre}] - K \times [Li]_{free} \times [LiAl_{pre}] = [LiAl_{pre}]$$

$$n \times K \times [Li]_{free} \times [total_Al_{pre}] = [LiAl_{pre}] \times (1 + K \times [Li]_{free})$$

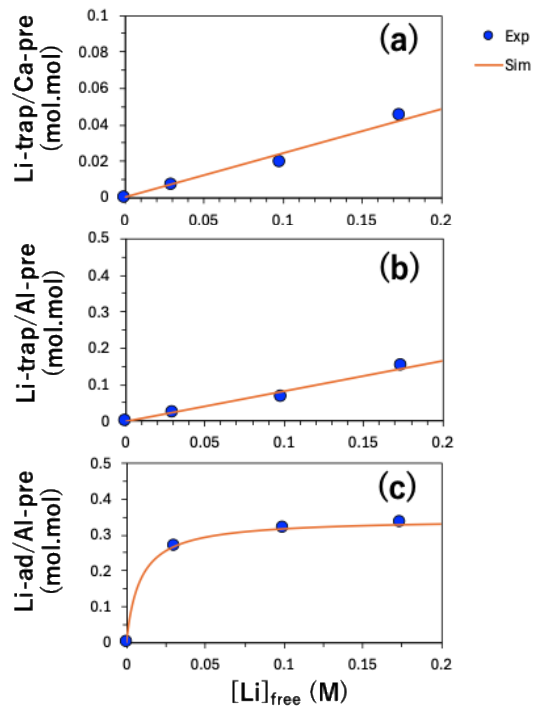
$$\frac{[LiAl_{pre}]}{[total_Al_{pre}]} = \theta = \frac{n \times K \times [Li]_{free}}{1 + K \times [Li]_{free}}$$

定数 n 、 K は、この式を実験値にフィッティングすることで決定した。図表 3.2-61 (b)のラインは、求めた定数から予測される吸着密度 θ と $[Li]_{free}$ の関係であり、実験値とよく一致している ($r^2 = 0.952$)。このとき、 $n = 0.421$ および $\log K = 3.27$ となった。この条件では、Al は $Al(OH)_3$ (Gibbsite) として沈殿すると考えられるが、Al-5 原子あたり Li-2 原子が吸着することが試算されるため、 $Li_2(Al(OH)_3)_5$ の沈殿が生成することで Li が共沈していると考えられる。

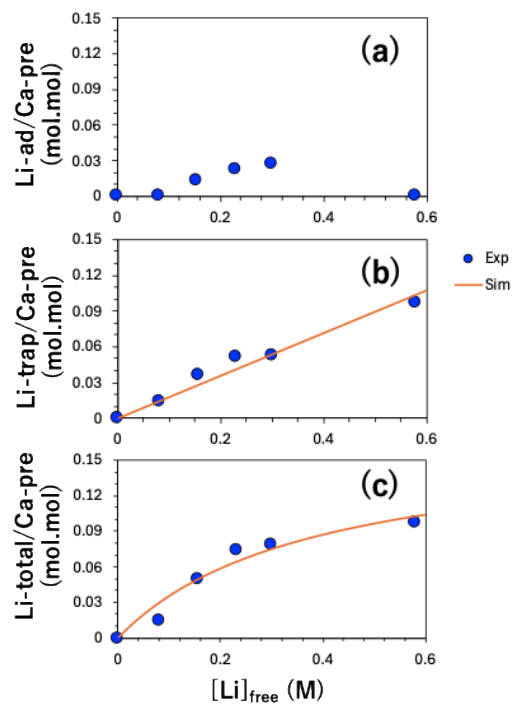
ii)-3-2 硫酸系での Li の共沈

図表 3.2-62 に硫酸条件における Li の共沈試験の結果を示す。この条件では、 $Ca(OH)_2$ を中和剤として用いたため、Gypsum も生成している。生成した Gypsum 量は、添加した $Ca(OH)_2$ 量と処理後の溶存 Ca^{2+} 量の差分から求めた。Li 欠損量は、先の塩酸系と同様に固相への残存溶液分によるロス分 (Li-trap) と吸着ロス分 (Li-ad) に分けて計算した。この試験での試料溶液欠損分は 6 – 9 mL であり、塩酸系での結果と同様、Ca 沈殿量 (Ca-pre) または Al-pre あたりの Li-trap は Li 濃度に比例して増加した (図表 3.2-62(a)(b))。一方、Al に対する吸着密度 (Li-ad/Al-pre) と Li 濃度の関係は、Langmuir 型の吸着を示した (図表 3.2-62(c))。図表 3.2-61 と同様に Langmuir 型の吸着の式は実験値をよく再現しており ($r^2 = 1.000$)、フィッティングにより吸着パラメーターを求めると、 $n = 0.347$ 、 $\log K = 2.06$ となった。これは沈殿 Al –約 3 原子あたりに Li が 1 原子吸着している試算となり、吸着容量としては塩酸系の場合と比べると小さくなっていた。また、吸着の安定度定数は塩酸系の場合と比較して 1 桁小さい値となっており、硫酸系での Al 沈殿物には Li が吸着しにくくなっていることを示している。硫酸系では、Al は純粋な Gibbsite ではなく水酸化硫酸塩として沈殿していることが考えられ、硫酸イオンが Li の Al への吸着に不向きであることが示唆される。

硫酸系での $Ca(OH)_2$ 添加では、Gypsum も生成するため、Al-free の条件にて Gypsum への Li の吸着を検討した (図表 3.2-63)。この条件では、固相に残った液量による試料溶液の減少分はわずか 1.5 – 2.5 mL であり、Gypsum に対しての Li の吸着密度は Al 共存系に比べると僅かであり、そのプロットの形状からも Langmuir 型の吸着とは考えにくい。また、Li-trap 吸着密度は $[Li]_{free}$ に対してほぼ線形に増加しており、Gypsum へは単純に固相への残液分で Li が損失していることが示唆された。全 Li 損失分 (Li-total) と $[Li]_{free}$ の関係は、やや Langmuir 型の吸着を示したが (Fig. 4(c))、これが吸着によるものと仮定してもそのフィッティングパラメータは $n = 0.169$ 、 $\log K = 0.421$ となり、Al の沈殿物と比べると容量は約 1/2 かつ安定度は約 1/40 と低く、Al 沈殿物が共存する場合は Al へ優先的に Li が吸着することで Li が共沈すると考えられる。これは、昨年度実施した逐次沈殿における Li の損失の変化とも一致しており、試料 pH がアルカリになるまで多量の Gypsum が生成し続けているにも関わらず Al が沈殿するタイミングで Li の損失量が顕著に大きくなったことと矛盾しない。



図表 3.2-62 SO_4^{2-} 条件($Ca(OH)_2$ 中和)での溶存 Li 濃度と沈殿物中 Li 密度の関係
(a) Li-trap/Ca-pre、(b) Li-trap/Al-pre、(c) Li-ad/Al-pre



図表 3.2-63 Al 非存在下 SO_4^{2-} 条件における溶存 Li 濃度と Ca 沈殿物中 Li 挙動
(a) Li-ad/ Ca-pre、(b) Li-trap/ Ca-pre、(c) Li-total/ Ca-pre

ii)-4 結言

本モデル試験により、アルカリ化工程における Al の沈殿挙動が Li 損失の主要因であることを定量的に確認した。塩酸系・硫酸系いずれにおいても、Al 沈殿物への Li 吸着は Langmuir 型の飽和吸着挙動で表され、測定値と良好に一致した。特に塩酸系では吸着容量および安定度が大きく、Al が沈殿する段階で Li の共沈が顕著になることが明確となった。一方、Gypsum への Li 吸着は極めて小さく、Li 損失は主として Al 沈殿物に由来することが確認された。

これらの結果は、廃 LiB 酸浸出液において Al が Li 損失の支配因子であることを示し、昨年度までの実液試験で観察された「膜処理により Li 損失が 20-30% → 数%に低減する」という現象の機構的裏付けとなる。すなわち、NF 膜により上流で Al を除去することは、炭酸 Li 回収工程における Li 共沈を抑制し、高回収率を達成するうえで極めて有効である。

また、本研究により得られた吸着パラメータ（吸着容量 n 、安定度定数 K ）は、廃 LiB リサイクルにおける Li 損失要因を定量評価するための基礎データとなる。これにより、他の実液においても、Al と同様に Li 損失を引き起こし得る共沈因子（Fe-P-S 系ゲル、Mn 酸化物、複合水酸塩など）の特定が可能となり、今後のプロセス設計・LCA 評価において、Li 回収率を最大化するための重要な指針となる。

総じて、本モデル化試験は、NF 膜処理の意義を科学的に裏付けるとともに、廃 LiB リサイクル工程における Li 損失機構の解明と制御方法の確立に資する重要な成果である。

3.2.2.2. LCA 定量化に関する検討

(1) LCA 条件の精査・拡張

本実証事業で取り組むライフサイクルアセスメント（LCA）の最終目標は、膜分離プロセスを組み込んだ LiB リサイクル技術を商業レベルで社会実装した際の環境影響を予測することである。しかし、日本国内では廃 LiB の湿式製錬プロセスが標準化されておらず、既存プロセスを基準とした「通常型 LCA」を適用することには限界がある。

そのため昨年度、LCA 枠組みを以下のように見直し、本年度の評価に適用した（図表 3.2-64）。

① 評価対象および評価範囲の変更

従来は炭酸 Li（生成物）を中心に評価を行っていたが、本年度はブラックマス（NMC 系、LFP 系）およびスラグを入力として評価対象に拡張した。これに伴い、評価範囲も「廃 LiB 輸送」からではなく「酸浸出以降の精錬工程」を対象とした。これにより、液組成（多価イオン、pH、不純物）をプロセス変数として扱えるようになり、膜分離プロセスの有効性をより多様な条件下で検証することが可能となった。

② 機能単位の変更

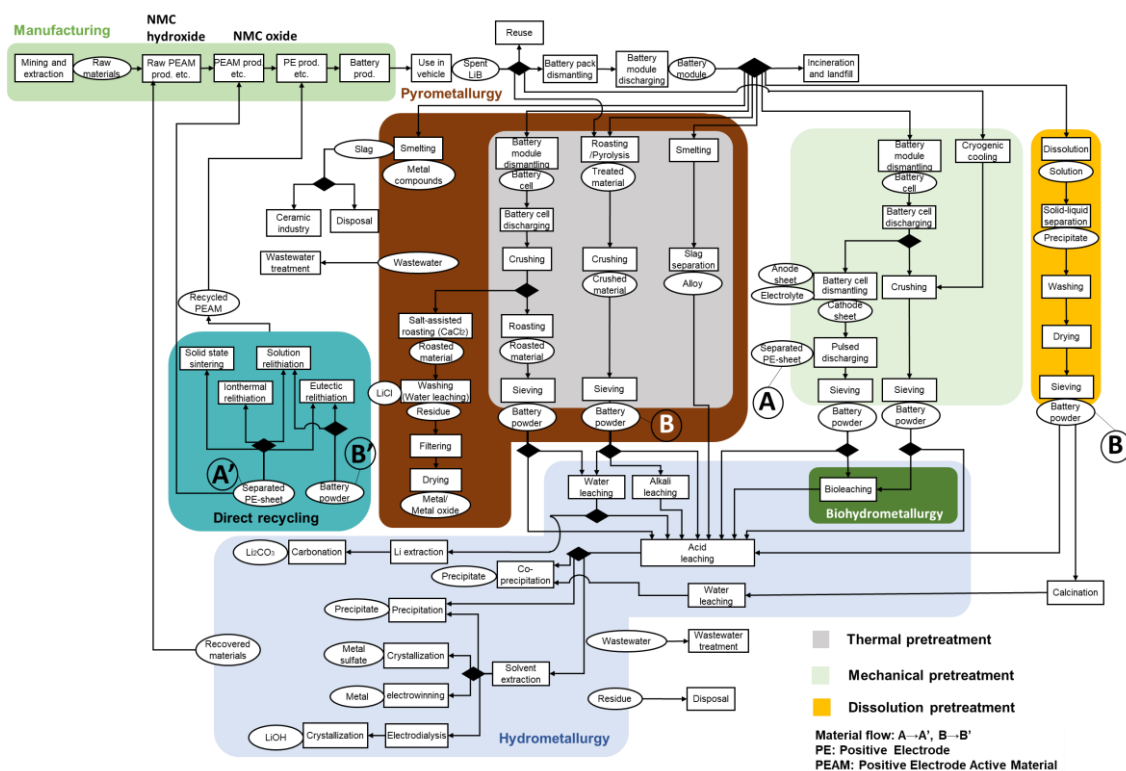
機能単位を従来の炭酸Li (kg) から、入力となるブラックマス (kg)、スラグ (kg) へと変更した。炭酸Liを機能単位とした場合、Li収率の差により必要なブラックマス量が増加してしまい、ベースラインと膜導入プロセスで「前提の処理量」が異なるという課題があった。入力（ブラックマス等）で機能単位を統一することで、全ルートを「同じ処理量」で公平に比較できるようになった。

① ②の変更により、多様な経路が存在し、目的や制約条件に応じた柔軟なプロセス設計が求められる廃LiBリサイクルプロセスにおいて、膜処理が効果を発揮するリサイクルプロセス、および、条件（液組成、pHなど）を見極めることが可能となる。

図表 3.2-64 LCA 条件の精査・拡張

| | 従来 | 新規 |
|--------|------------------------|-------------------------|
| 評価範囲 | 廃LIB輸送～Co,Ni,Li回収 | 酸浸出～Li,(Ni,Co)回収 |
| 対象 | フラットクス (NMC) | フラットクス (NMC, LFPなど)、スラグ |
| 機能単位 | 炭酸Li (×:Li収率により入力値が変動) | フラットクス、スラグ (○:入力値が固定) |
| ベースライン | | |
| 評価対象 | | |

社会実装されていない多様な廃 LiB リサイクル経路を対象とし、目的や制約条件に応じて柔軟にプロセス設計を行うため、先行研究では、各工程の選択肢を網羅的に整理・体系化した スーパーストラクチャー が提案されている⁽⁷⁾。スーパーストラクチャーとは、ある製品やプロセスについて考え得る複数の技術オプションや工程構成を上位概念として包含した「設計空間」であり、この構造の中から、環境負荷の最小化やコスト最適化などの目的に応じて最適な構成を選択するための 設計支援型 LCA (Design-Supporting LCA) の枠組みである (図表 3.2-65)。



図表 3.2-65 廃 LiB リサイクルにおけるスーパーストラクチャーの概念図⁽⁷⁾

スーパーストラクチャーとして整理された既往の NMC 系 LiB リサイクルルート (図表 3.2-65) には、解体、無害化 (放電・熱処理)、破碎・選別、乾式製錬、湿式製錬、さらに活物質を直接再生するダイレトリサイクルなど、複数の工程が含まれる。湿式製錬では、酸浸出による金属溶出後、溶媒抽出により正極材金属を段階的に分離し、電解採取や晶析によって金属単体または硫酸塩として回収する。抽出残液に含まれるリチウムは、電気透析による水酸化リチウムへの濃縮・精製を経て、晶析により水酸化物または炭酸化により炭酸リチウムとして回収する。

(2) ケーススタディ：LiB 正極リサイクルの LCA

i) 設定

活物質 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ (NMC111) 1 kg を機能単位とし、これをリサイクルする場合の LCA を実施した。湿式製錬では、Co と Ni は金属単体または硫酸塩として回収し、Li は炭酸リチウムとして回収するものとした。得られた資源は LiB グレード材料を代替可能と仮定した。

評価に用いたデータは、膜分離については本事業のシミュレーション結果、それ以外の前処理・抽出・電解工程については既往研究に基づく実測値またはシミュレーション結果を使用した。バックグラウンドデータは IDEA 3.4.1 および ecoinvent 3.11 を適用した。

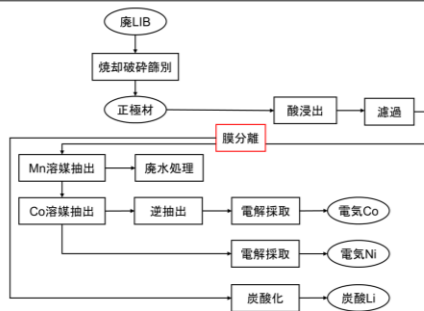
前処理（焙焼／電気パルス）と Ni・Co の回収形態（単体金属／硫酸塩）の組み合わせにより、4 種類のリサイクルルート（C-1, C-2, D-1, D-2）を設定し、さらに各ルートに対して膜分離の有無（膜有／膜無）を組み合わせ、計 8 ルートで LCA を実施した（図表 3.2-66、図表 3.2-67）。膜分離を導入しない従来ルートでは、酸浸出後に溶媒抽出により Mn → Co → Ni の順に分離を行い、その後電解採取または晶析によって回収する。残液の Li は電気透析で水酸化リチウムへ濃縮した後、炭酸化により炭酸リチウムとして回収する。

一方、膜分離を導入した場合は、酸浸出直後に Li を膜透過液として回収するため、溶媒抽出工程では Mn と Co のみを分離すればよく、工程構造が簡略化される。Ni は抽出残液側に移行し、後段で処理される。

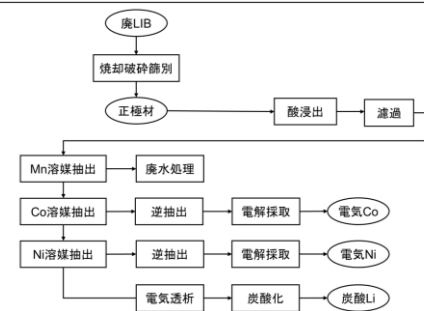
図表 3.2-66 リサイクルルート設定

| CASE | C-1 | | D-1 | | C-2 | | D-2 | |
|---------------------------|-----|----|-----|----|-----|----|-----|----|
| | 膜無 | 膜有 | 膜無 | 膜有 | 膜無 | 膜有 | 膜無 | 膜有 |
| Roasting | ✓ | ✓ | | | ✓ | ✓ | | |
| Pulsed discharging | | | ✓ | ✓ | | | ✓ | ✓ |
| Acid leaching | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| Solvent extraction | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| Electrowinning | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | | | |
| Electrodialysis | ✓ | | ✓ | | ✓ | | ✓ | |
| Crystallization | | | | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| Membrane separation | | ✓ | | ✓ | | ✓ | | ✓ |
| Incineration and landfill | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| Recovery of Ni | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | | | |
| Recovery of NiSO4 | | | | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| Recovery of Co | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | | | |
| Recovery of CoSO4 | | | | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |

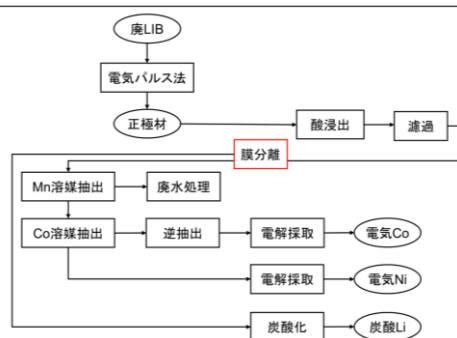
C-1膜分離有り



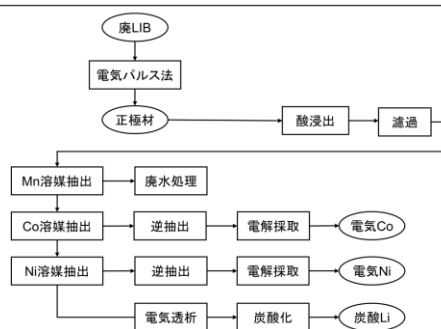
C-1膜分離無し



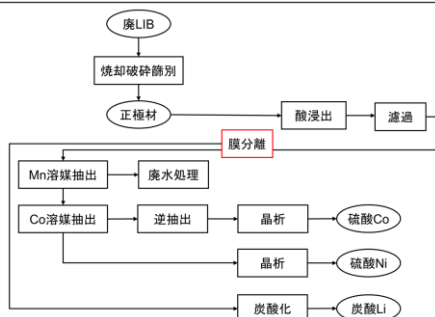
D-1膜分離有り



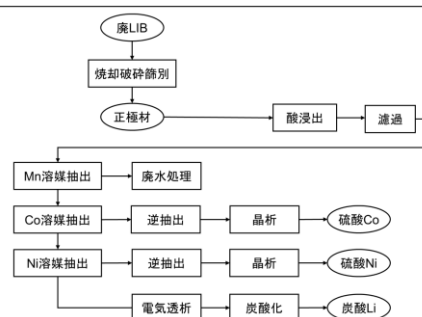
D-1膜分離無し



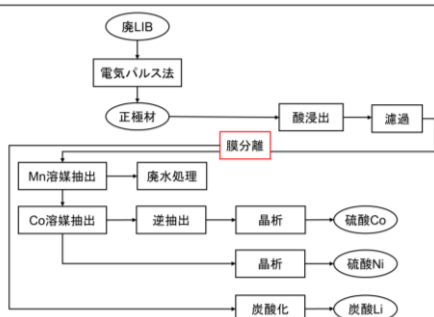
C-2膜分離有り



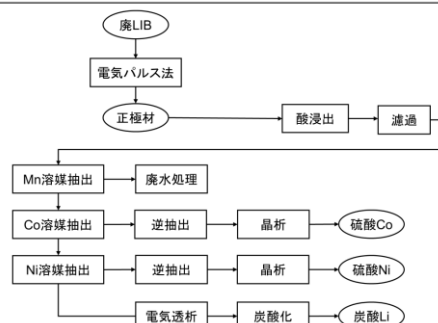
C-2膜分離無し



D-2膜分離有り



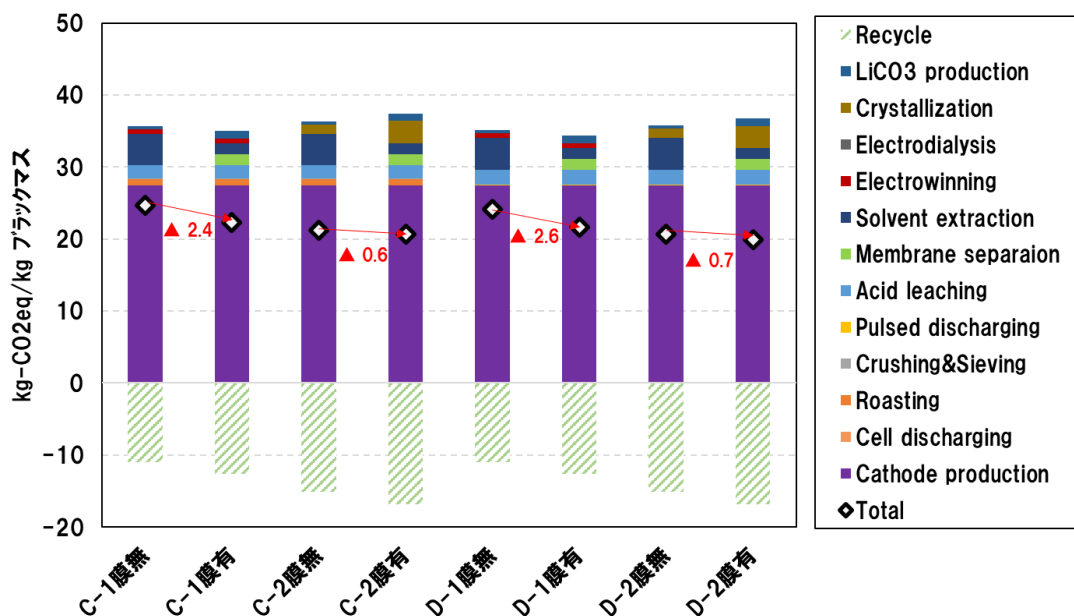
D-2膜分離無し



図表 3.2-67 設定したリサイクルルートの様式図

i)-2 結果と考察

図表 3.2-66、図表 3.2-67 の設定の下、8 条件について LCA をそれぞれ実施した結果を図表 3.2-68 に示す。



図表 3.2-68 LCA 結果 (赤字が膜分離導入による CO₂ 排出削減量)

ライフサイクル温室効果ガス排出量の評価では、全てのルート (C-1 ~ D-2) において膜分離導入により CO₂ 排出量が低減した (グラフ赤字)。これは、膜分離により Li を早期に回収することで、溶媒抽出工程における Ni 分離が不要となり、溶媒使用量が削減されるためである。

前処理方法 (焙焼/電気パルス) により温室効果ガス排出量の絶対値には差があったものの、膜分離導入による削減効果の大きさは前処理方式に依存しなかった。

また、最も削減効果が大きかったのは Co・Ni を金属単体として回収する C-1 (膜有)、D-1 (膜有) であった。これは、溶媒抽出工程の大幅な簡略化により、膜の導入に伴う追加負荷を相殺して余りある削減効果が得られたためである。

一方、NiSO₄・CoSO₄ として回収するルート (C-2、D-2) では、溶媒抽出工程における逆抽出段階で達成される濃縮レベルに、膜処理では到達できない。このため、膜分離導入時は、結晶化工程で蒸発すべき水分量が相対的に増加し、蒸発に要するエネルギー負荷が大きくなる。その結果、溶媒使用量削減による環境負荷低減効果が相殺される傾向が確認された。

i)-3 結言

本項では、廃 LiB リサイクルプロセスを網羅的に記述したスーパーストラクチャーを基盤として、膜分離プロセスの導入効果を 8 種類のリサイクルルートで評価した。その結果、以下の結論に至った。

- ・ 膜分離プロセスの導入は、全てのルートでライフサイクル温室効果ガス排出量を低減した。主因は、溶媒抽出工程における Ni 分離の不要化による溶媒使用量の削減である。
- ・ Ni・Co を金属単体として回収するルート（C-1 膜有、D-1 膜有）が最も削減効果を示した。プロセス簡略化による環境負荷低減が膜導入の追加負荷を上回った。
- ・ 硫酸塩回収ルート（C-2、D-2）では結晶化工程のエネルギー負荷により、削減効果が小さくなる場合がある。しかしながら、これはあくまで CO₂排出量という単一指標で評価した場合の傾向であり、資源利用量（一次資源使用量）をはじめ、欧州の推奨する 16 種の環境影響指標（以下記載）といった、多面的な環境影響指標で評価した際には、膜処理導入の優位性がより明確になる可能性が高い。

◇欧州環境フットプリント（EF）におけるミッドポイント影響評価カテゴリ（16 種）⁽⁸⁾

1. Climate change（気候変動）
2. Ozone depletion（オゾン層破壊）
3. Human toxicity, cancer effects（人体毒性（発がん影響））
4. Human toxicity, non-cancer effects（人体毒性（非発がん影響））
5. Particulate matter / Respiratory inorganics（粒子状物質（呼吸器系無機物影響））
6. Ionising radiation, human health（電離放射線（人体健康影響））
7. Photochemical ozone formation（光化学オゾン生成（光化学スモッグ生成））
8. Acidification（酸性化）
9. Eutrophication, terrestrial（富栄養化（陸域））
10. Eutrophication, aquatic freshwater（富栄養化（淡水域））
11. Eutrophication, aquatic marine（富栄養化（海域））
12. Ecotoxicity (freshwater)（生態毒性（淡水））
13. Land use（土地利用）
14. Water scarcity（水資源枯渇）
15. Resource use, minerals and metals（資源利用（鉱物・金属資源））
16. Resource use, energy carriers（資源利用（エネルギー資源／化石資源））

特に、膜処理適用により増加した蒸発濃縮工程は、エネルギー起因の CO₂要因は増加するものの、追加薬品消費や有機溶媒使用を伴わないため、資源消費負荷は小さい。一方、膜処理によって省略される溶媒抽出工程では、有機溶媒・抽出剤・希釈剤といった資源性の高い化学物質の使用量が大幅に削減されるため、資源消費指標では膜処理ルートが有利になると考えられる。

以上より、今後は以下の方針で LCA を拡張する：

- ・ CO₂排出量に限定しない、多指標型の環境影響評価（資源消費・毒性・水使用など）も実施する。
- ・ 蒸発濃縮などエネルギー依存工程と、溶媒抽出など資源依存工程を区別して解析し、膜処理導入時の“負荷の質の変化”を詳細に評価する。
- ・ 異なる実液組成に対しても同様の分析を進め、膜処理が特に有効となる条件を体系化する。

これらにより、膜処理の環境上の利点を多角的に評価し、廃 LiB リサイクルプロセス全体としての最適ルート設計と政策的有用性を高める予定である。

4. 令和7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

（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

- ・令和6年度に見出したパイロット製膜処方を改良し、幅方向1mを6分割して評価した結果、すべての位置で目標である硫酸マグネシウム除去率99.5%以上を達成した。これにより、欠点のないパイロット製膜条件を確立した。
- ・パイロット製膜品から4インチエレメントを複数試作し、いずれも選択性60（リチウムイオン透過率/多価イオン透過率）およびpH1条件下で1年相当の耐酸性を有することを実証した。
- ・さらに、当該4インチエレメントは、高性能化目標である選択性80およびpH1条件下で1.5年相当の耐酸性を有することを実証し、当初計画を1年前倒しして目標を達成した。

（2）膜・エレメントの高性能化に関する検討

- ・選択性60を目指して開発を進めた4インチエレメントは、高性能化目標である選択性80およびpH1条件下で1.5年相当の耐酸性を有することを実証し、当初計画を1年前倒しして目標を達成した。

4.1.2. 課題

（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

- ・pH-0.5 硫酸酸性加速試験と実液での耐久性の相関関係の検証。より実液に近い条件の耐久性検証。
- ・プロセス検討用の4インチ径サイズエレメントの作製。

（2）膜・エレメントの高性能化に関する検討

- ・水酸化リチウムでの回収を想定した、アルカリ浸出液に対する耐久性の検証と課題抽出。

4.1.3. 今後の検討

（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

- ・実液での使用を想定し、pH-0.5 硫酸酸性以外の条件でも耐久性の検証を行う。
- ・耐酸・高選択 NF 膜（選択性 60）のパイロット製膜品から、膜プロセス開発・スケールアップに関する検討用の4インチ径サイズエレメントを作製する。

(2) 膜・エレメントの高性能化に関する検討

- ・アルカリでの使用も想定し、膜およびエレメントでアルカリ条件下での分離選択性や、耐アルカリ性の評価を行う。

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

(1) 膜プロセスのスケールアップと実証

- ・パイロット装置（4インチエレメント）の導入を完了し、稼働させた。
- ・パイロット装置を用いて、廃LiB酸浸出液の模擬液による実証をした結果、原液103L中のリチウム141gに対して139gを回収し、回収率98.5%、RO濃縮後非透過液でリチウム純度99.9%を達成した。
- ・実際の廃LiB由来酸浸出液では多価イオン濃度が高く、膜プロセスの中でもNF1工程が最もスケールリングリスクの高い工程となることに着目し、本年度はリン酸鉄を多く含む実液Type Dを対象に検討を実施した。その結果、NF1におけるpH上昇がスケールリングの主要因であり、pH約1.18を境に沈殿生成が開始することを実験的に特定した。
- ・生成沈殿は非晶質・高含水のFe-P-S系化合物で、急激な希釈やpH上昇により生成が促進されることを確認した。以上よりNF1ではpH1.2以下での運転、酸性水による緩やかな希釈、供給圧力・pH・濁度の同時監視がスケールリング抑制に有効であることを示した。
- ・実液を用いたNF1運転においてリチウムイオン電極によるオンライン測定を実施し、原水槽および透過水槽のリチウム濃度の経時変化を概ね再現できることから、実用可能性を確認した。一方でICP-OES値との差異が認められ、その偏向は槽ごとに異なったことから、多成分系実液に起因するマトリクス効果を考慮した校正の必要性が示唆された。

(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

- ・Alリッチな酸浸出液（Type A液）からのリチウム回収時のアルカリ化工程で回収した沈殿（Pre1-1～Pre1-4）の固体分析から、Caは一貫してCaSO₄・2H₂O（Gypsum）として、Alは硫酸水酸化アルミニウムまたは水酸化アルミニウム（Al(OH)₃）として、それぞれ独立した化合物として沈殿することが明らかとなった。
- ・さらに、沈殿物分析およびモデル試験により、リチウム損失の主因がAl沈殿物への吸着・共沈であることを定量的に明らかにするとともに、Al沈殿物へのリチウム吸着はLangmuir型の飽和吸着挙動を示し、硫酸系条件では塩酸系条件に比べて吸着容量および安定度が小さいことを示し、Al(OH)₃に対してSO₄イオンが混入するとLi吸着が阻害されることを明らかにした。
- ・LCAについては、廃LiBリサイクルにおいて想定される複数の工程選択枝や回収ルートを一体系的に整理した「スーパーストラクチャー」概念（複数の技術オプションを包含する設計空間）に基づき、膜分離の有無を含む複数のリサイクルルートを設定して評価を

行った。その結果、温室効果ガス排出量評価では、全てのルートにおいて膜分離導入による排出量低減効果を確認した。

- ・特に Ni・Co を金属単体として回収するルートでは、膜分離により溶媒抽出工程が簡略化されることで、膜導入に伴う追加負荷を上回る排出量削減効果が得られることを示した。

4.2.2. 課題

(1) 膜プロセスのスケールアップと実証

- ・多様な組成および pH を有する廃 LiB 由来酸浸出液の実液を対象として、ベンチおよびパイロット規模での膜プロセス適用性評価を実施し、運転条件・分離性能・スケールアップ挙動に関するデータを体系的に蓄積する必要がある。
- ・酸浸出液中に存在する多価イオン種および沈殿挙動を考慮した化学モデルを構築し、NF1 工程を中心とした膜プロセスの運転条件設計へ反映する必要がある。
- ・パイロット装置において、4 インチエレメントを用いた連続運転および長期安定性（分離性能、スケールアップ、洗浄耐性等）の検証が未実施である。
- ・リチウムイオン電極について、多価イオン濃度や溶液組成の違いに起因するマトリクス効果がリチウム濃度測定精度に及ぼす影響を明確化するとともに、実液条件に適合した校正方法の最適化が必要である。また、長期で酸浸出液中で使用した際の耐久性を評価する必要がある。

(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

- ・種々の実液条件において、膜処理の有無が後処理工程（アルカリ化、Ca 除去等）におけるリチウム共沈挙動に及ぼす影響について、メカニズムの整理・体系化が必要である。
- ・温室効果ガス排出量（CO₂）に限定しない評価指標を用いた LCA を実施し、膜処理導入効果を資源利用、毒性、水使用等の観点から多面的に評価する必要がある。
- ・種々のリチウムイオン電池リサイクルプロセスにおけるベースライン工程について、工程構成、エネルギー・薬品使用量等の技術詳細を把握し、比較評価に反映する必要がある。

4.2.3. 今後の検討

(1) 膜プロセスのスケールアップと実証

- ・多様な組成および pH を有する廃 LiB 由来酸浸出液の実液を対象として、ベンチおよびパイロット規模での膜プロセス実証試験を継続的に実施し、分離性能、スケールアップ挙動および運転安定性に関するデータを体系的に蓄積する。
- ・酸浸出液中の多価イオン種、pH 変化および沈殿挙動を反映した化学モデルを構築し、NF1 工程における pH 制御、希釈操作および酸添加条件の最適化に反映する。

- ・パイロット装置において、4 インチエレメントを用いた連続運転試験を実施し、長期運転時の分離性能維持、スケーリング発生状況および洗浄条件の妥当性を検証する。
- ・リチウムイオン電極について、実液条件下における多価イオン濃度や溶液組成の違いが測定精度に及ぼす影響を定量的に評価し、マトリクス適合校正手法を確立する。また、長期使用における安定性を評価する。

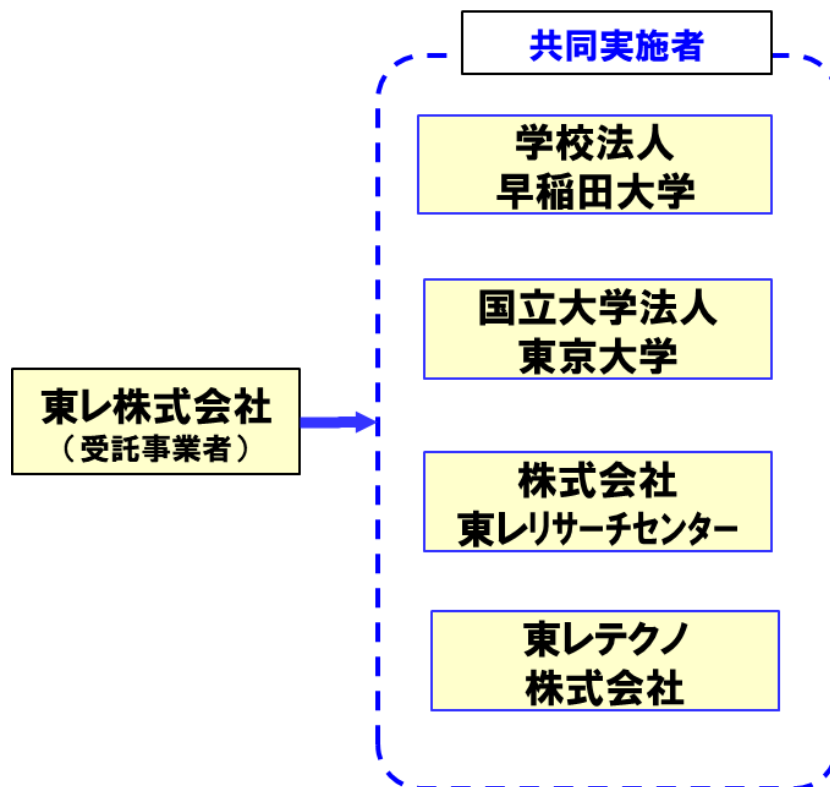
(2) 膜プロセスによる効率化の効果、LCA の明確化に向けた検討

- ・種々の実液条件において、膜処理の有無が後処理工程（アルカリ化、Ca 除去等）におけるリチウム共沈挙動に及ぼす影響を整理し、沈殿物分析およびモデル化によりメカニズムの体系化を図る。
- ・温室効果ガス排出量に加え、資源利用、水資源、毒性等の評価指標を用いた多指標型 LCA を実施し、膜処理導入による環境影響低減効果を多面的に評価する。
- ・種々のリチウムイオン電池リサイクルプロセスにおけるベースライン工程について、工程構成、エネルギー使用量および薬品使用量等の技術情報を整理し、膜処理導入効果の定量評価に反映する。

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化
- (2) Sheng-Li Gao, Jin-Kai Qiu, Zhen-Liang Xu, Cheng Lian, Hong-Lai Liu, Jia Hui Li, Yong Jian Tang, Comparative analysis of polyamide nanofiltration membranes resistance to different acids: Insights from experiments and density functional theory simulations, *Journal of Membrane Science*, Vol. 694, 122412 (2024).
- (3) E. R. NIGHTINGALE, JR., Phenomenological Theory of Ion Solvation EFFECTIVE RADII OF HYDRATED IONS, *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 63, 1381-1387 (1959).
- (4) 環境技術学会連携サイトより。
http://water-solutions.jp/tech_basic-2/neutralizing/alkalinity/
- (5) 特開 2021-147706、有価物の回収方法、DOWA エコシステム株式会社
- (6) Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., Description of input and examples for PHREEQC version 3—A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations, *U.S. Geological Survey Techniques and Methods Book 6* (2013) 497.
- (7) Tomoya Yonetsuka, Ayumi Yamaki, Aya Heiho, Yuichiro Kanematsu, Heng Yi Teah, and Yasunori Kikuchi. "Superstructure Modeling of Lithium-Ion Batteries for an Environmentally Conscious Life-Cycle Design." In *Computer Aided Chemical Engineering*, 1417–22: 2024.
- (8) Fazio, S., Castellani, V., Sala, S., Schau, E.M., Secchi, M., Zampori, L., Diaconu, E. (2018). Supporting information to the characterisation factors of recommended EF Life Cycle Impact Assessment methods. EUR 28888 EN, European Commission, Joint Research Centre (JRC), Ispra, Italy. <https://doi.org/10.2760/671368>

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 | 発表 (掲載) 日 |
|---------------------------------------|--|--|--------------|
| COM2025 | Precipitation formation and Li loss during the membrane separation of Li from spent-LiB acid leachate | Keng-Hsien Chao Kei Toriumi Chiharu Tokoro Ryoma Miyamoto Tomoki Watanabe Jun Okabe Shinichi Minegishi Yutaro Takaya | 2025/7/8 |
| COM2025 | Lithium recovery from end-of-life lithium ion batteries using the Nano-filtration membrane process | Ryoma Miyamoto Tomoya Yoshizaki Tomoki Watanabe Jun Okabe Shinichi Minegishi Hisanori Iwai Yutaro Takaya Chiharu Tokoro | 2025/7/8 |
| Goldschmidt 2025 | Recovering Li from the acid leachate of spent Li-ion batteries by hydrometallurgical separation and improving the performance by nano-filter pre-treatment | Hisanori Iwai Yutaro Takaya Ryoma Miyamoto Kei Toriumi Jun Okabe Shinichi Minegishi Chiharu Tokoro | 2025/7/10 |
| 資源・素材学会 | Methods preventing Li loss during the membrane separation of Li from spent-LiB acid leachate | Keng-Hsien Chao Kei Toriumi, Chiharu Tokoro Ryoma Miyamoto Shinichi Minegishi Yutaro Takaya | 2025/9/2 |
| 資源・素材学会 | 廃 LIB 酸処理溶液からの中和に伴うリチウム損失の解明 | 鳥海溪、高谷雄太郎、趙耕賢、峯岸進一、宮本竜馬、所千晴 | 2025/9/2 |
| 資源・素材学会 | ナノろ過膜による使用済みリチウムイオン電池からのリチウム回収プロセスの開発 | 渡辺智貴、宮本 竜馬、吉崎友哉、樽谷仁志、岡部淳、峯岸進一 | 2025/9/3 |
| EcoDesign2025 | Lithium Recovery from Endof-life Lithium Ion Batteries Using the Nano-filtration Membrane Process | Ryoma Miyamoto Tomoya Yoshizaki Hisanori Iwai Yutaro Takaya Chiharu Tokoro | 2025/11/12 |
| Chemical Engineering Journal Advances | High-purity and high-recovery lithium extraction via dual selectivity optimization of ion and water in a batch nanofiltration-RO process for spent LiB leachates | Ryoma Miyamoto Shinichi Minegishi Yutaro Takaya Chiharu Tokoro | 2026/1/28 |
| 第 21 回日本 LCA 学会 | リチウムイオン電池リサイクルにおける膜分離の技術評価 | 本間心琉、兵法彩、山木亜由美、宮本竜馬、峯岸進一、菊池康紀 | 2026/3/3 |
| 資源・素材学会 | ナノろ過膜プロセスを用いた使用済みリチウムイオン電池からのリチウム回収 | 宮本 竜馬、吉崎友哉、岩井久典、高谷雄太郎、所千晴 | 2026/3/7 |

■展示会出展・取材等

| 種類 | 内容 | 展示（掲載）日 |
|---------|---|---------------|
| 展示会 | エコプロ2025（東京ビッグサイト）にて事業概要パンフレット配布 | 2025/12/10-12 |
| プレスリリース | 媒体：12/8 東レ HP 掲載 本委託事業を通じて、有機合成化学・高分子化学・ナノテクノロジーの知見を融合させた高耐久・高選択ナノろ過（NF）膜エレメントの広幅化によるスケールアップに目途。 | 2025/12/8 |



HOME > ニュースルーム

**高耐久・高選択NF膜エレメントの量産技術を確立
-廃電池からのリチウム回収率95%以上を達成-**



2025年12月8日
東レ株式会社

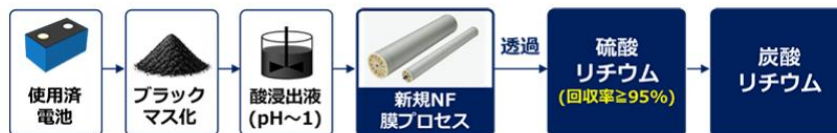
東レ株式会社（本社：東京都中央区、代表取締役社長：大矢 光雄、以下「東レ」）は、このたび、車載用リチウムイオン電池のリサイクルにおいて、従来は廃棄されていたリチウムを、高純度・高回収率で回収可能な新開発の高耐久・高選択ナノろ過（NF）膜^{※1} エレメントを実用サイズにスケールアップする技術を確立しました。本技術は、主要なリチウムイオン電池材料であるリチウム、コバルト、ニッケルなどのレアメタルから、高純度かつ高回収率でリチウムを抽出することが可能であり、これまで多くが廃棄されていたリチウムのリサイクル促進に大きく貢献することが期待されます。

脱炭素社会の実現に向けて、EVをはじめとする電動車の普及・拡大が進む中、その中核を担うリチウムイオン電池の安定供給に向けたレアメタル資源の確保、とりわけ使用済みリチウムイオン電池のリサイクルによるリチウム資源の循環確立は、克服すべき重要な技術課題となっています。従来廃電池のリサイクルでは、高価なニッケルやコバルトの回収が中心であり、リチウムの多くが廃棄されてきましたが、近年、ニッケルやコバルトを含まないLFP（リン酸鉄リチウム）系電池の急速な普及に伴い、リチウム単体の回収ニーズが高まっています。本技術を適用することで、ニッケル・コバルト系電池に加え、LFP系電池を含む幅広いタイプのリチウムイオン電池から、効率的かつ高品質にリチウムを回収することが可能となり、リチウム回収の効率化による資源循環への貢献が期待されます。

東レのNF膜は、これまで塩湖からのリチウム分離回収に活用されてきましたが、使用済みリチウムイオン電池からの回収では、廃電池から金属成分を抽出した強酸性の硫酸浸出液をろ過する必要があり、従来の膜では強酸耐久性に課題がありました。

そこで東レは、使用済みリチウムイオン電池を加熱処理して得られたブラックマス^{※2}の硫酸浸出液に対し、耐酸性を飛躍的に向上させた高耐久・高選択ナノろ過（NF）膜を用いてろ過処理を行うことで、リチウムを選択的に分離・回収する世界初の特許膜技術の提案と複数の実証を研究ラボスケールで進め、本技術で95%以上の回収率で、リチウムを回収できることを確認できました。

【図】リチウム回収NF膜エレメント実用化のプロセス



今回、東レは、環境省委託業務を通じて、有機合成化学・高分子化学・ナノテクノロジーの知見を融合させた高耐久・高選択ナノろ過（NF）膜エレメントの広幅化によるスケールアップに目途をつけました。このスケールアップにより、従来の水処理用途向けに展開しているエレメントと同サイズでのモジュール量産が可能となりました。

これにより、実用スケールでのリサイクルプロセスへの適用、そのための、顧客へのサンプル提供が可能となり、早期の市場投入と社会実装の加速を進めます。現在、日本を含む海外の国・地域への展開を視野に入れ、供給体制の整備を加速しています。

なお、本成果の一部は、環境省の委託業務「令和5年度国内資源循環体制構築に向けた再工ネ関連製品及びベース素材の全体最適化実証事業（実証委託）」の結果から得られたものです。

東レは、社会を本質的に変える力のある革新的な素材の研究・技術開発を推進することで、東レグループ企業理念である「わたしたちは新しい価値の創造を通じて社会に貢献します」の具現化に取り組んでまいります。

以上

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 ₂ | 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) |
| Mn | マンガン (Manganese) |
| 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 ₂ O | 水 (Water) |
| SO ₄ | 硫酸イオン (Sulfate ion) |
| Li ₂ SO ₄ | 硫酸リチウム (Lithium sulfate) |
| MgSO ₄ | 硫酸マグネシウム (Magnesium sulfate) |
| CaCO ₃ | 炭酸カルシウム (Calcium carbonate) |
| Na ₂ CO ₃ | 炭酸ナトリウム (Sodium carbonate) |
| NaOH | 水酸化ナトリウム (Sodium hydroxide) |
| Ca(OH) ₂ | 水酸化カルシウム (Calcium hydroxide) |
| pH | 水素イオン指数 |
| NF | ナノ濾過 (Nanofiltration) |
| RO | 逆浸透 (Reverse Osmosis) |
| EL | エレメント (Element) |
| LCA | ライフサイクルアセスメント (Life Cycle Assessment) |
| LFP | リン酸鉄 (Lithium Iron Phosphate) |
| NMC | ニッケル・マンガン・コバルト (Nickel・Manganese・Cobalt) |
| ICP-OES | 誘導結合プラズマ発光分光分析法 (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy) |
| IC | イオンクロマトグラフィー (Ion Chromatography) |
| CE | キャピラリー電気泳動 (Capillary Electrophoresis) |
| AAS | 原子吸光光度法 (Atomic Absorption Spectroscopy) |
| ISE | イオン選択電極 (Ion-Selective Electrode) |
| SEM | 走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope) |
| EDX | エネルギー分散型 X 線分光法 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) |
| XRD | X 線回折 (X-ray Diffraction) |
| XAFS | X 線吸収微細構造解析 (X-ray Absorption Fine Structure) |

| | |
|-----|------------------------------------|
| TGA | 熱重量分析 (Thermogravimetric Analysis) |
| XRF | 螢光 X 線分析 (X-ray Fluorescence) |

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。