JOGMEC

平成29年度第5回JOGMEC金属資源セミナー

リチウム生産技術概略

金属資源技術部　生産技術課　大久保　聡

平成２９年１０月６日

独立行政法人 石油天然ガス・金属鉱物資源機構

リチウムを取り巻く状況

1

JOGMEC

・価格：2015年初　$6,000/t→　2017年央$12,000/t

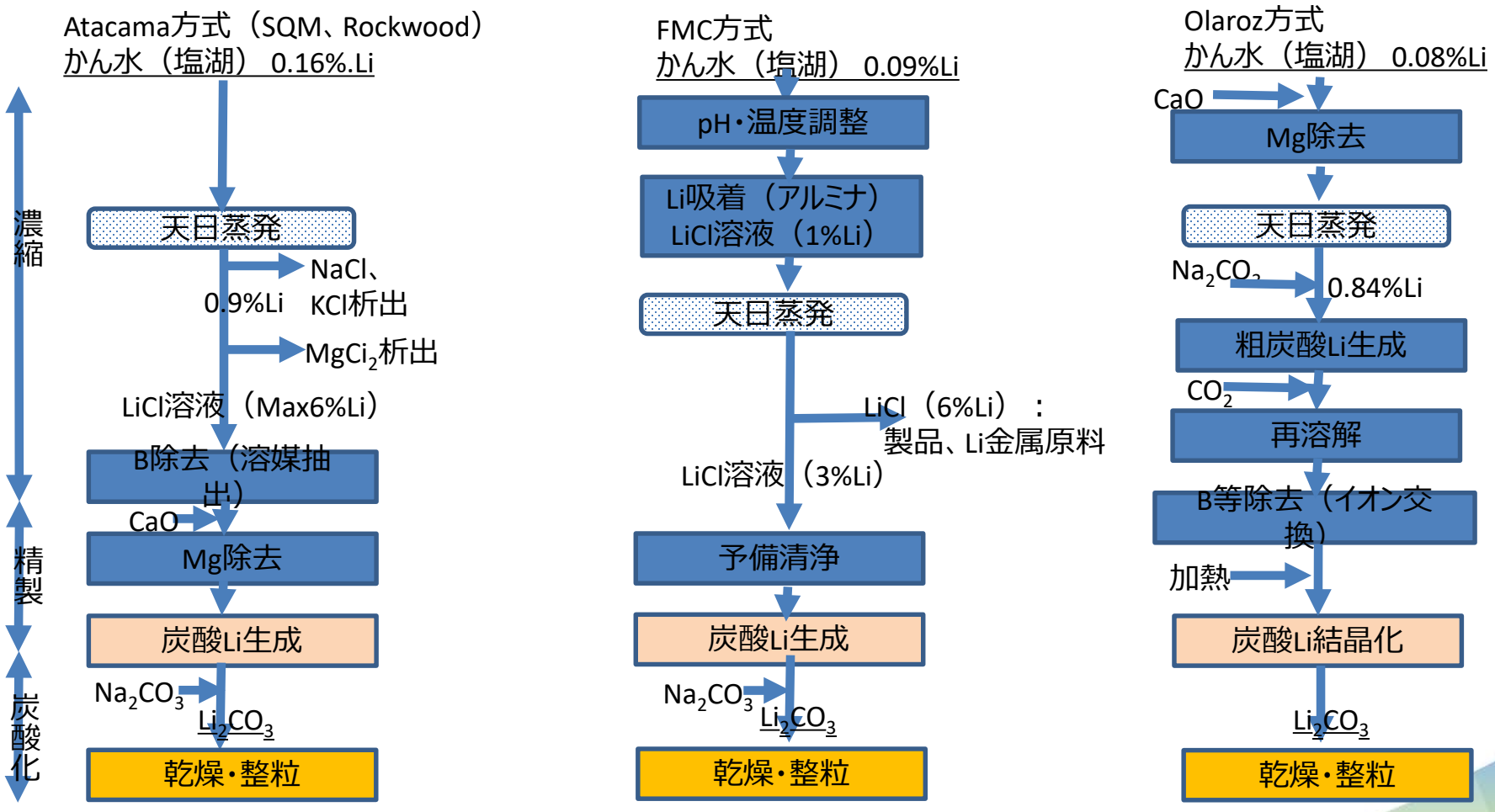
・世界需給の規模：200千t/年→　2020年には？
・2次電池向け需要の増加
・リチウム需要の要と言えるEVについては2016-2017年にかけて中国で本格化の兆し（特にEVバス）という情勢変化

・これまではかん水産に比べ高コストな鉱石産の生産・開発があまり進まず
・新規プロジェクト（鉱石産）が価格競合性を持つ
⇔豪州（鉱石）の開発活発化、　併せて南米（かん水）でも開発活発化
　→新規生産技術の導入？

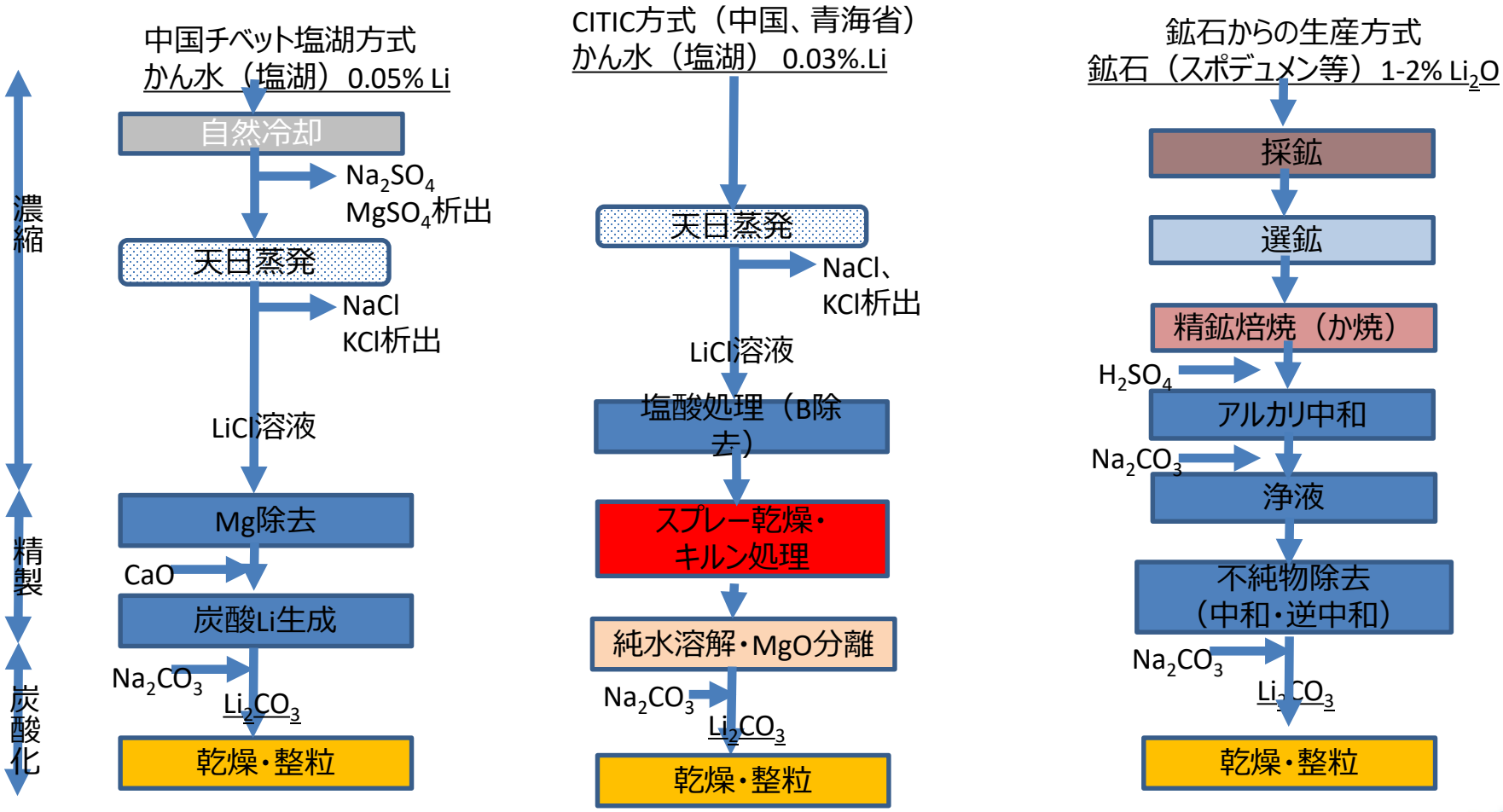
リチウム生産各工程の概略

工程	かん水	鉱石
濃縮	天日蒸発 (Li 1000ppm→1%～6%)	（採鉱1%:Li2O）、選鉱（6%:Li2O）、焙焼、酸添加
不純物除去（精製）	Mg、Ca、K、B（天日蒸発、溶媒抽出）	Si、Al（水浸出） Fe、Al、Mg、Mn、Ca（多段中和：炭カル中和、ソーダ灰、消石灰中和）
製品化（Li2CO3、LiOH・H2O）	ソーダ灰添加、CO2吹込み、化成法（LiOH）	ソーダ灰、CO2吹込み（Li2CO3）、電解（LiOH）
出荷（Li2CO3、LiOH）→消費（電池材料、ガラス・窯業添加材　など）		

既存の炭酸リチウム生産フロー(1)



既存の炭酸リチウム生産フロー(2)



蒸発池・鉱山の規模感

蒸発池（Li0.9%）

蒸発池総面積
S:1,000万m^2

蒸発量：3.3m^3/m^2・年

蒸発池の中に白く見えるのがシルビナイト

S：奥の建屋は、K_2SO_4精製プラント

チリ：Atacama塩湖

豪州：Greenbushes　鉱山

どちらも大規模な生産施設（蒸発池、採掘場）が必要
　かん水：蒸発に時間を要する（1年以上）
　鉱石：採掘から炭酸リチウム精製まで時間は比較的短い

炭酸リチウム生産法の比較

JOGMEC

	Atacama方式（SQM、Rockwood）	FMC方式	Olaroz方式	中国チベット塩湖方式	CITIC方式	鉱石からの生産方式
長所	KCl副産物で低コスト	不純物が混じりにくいプロセス	蒸発時間が比較的短い・高品質	凍結による結晶化を利用、炭酸イオンである。	蒸発時間が5か月と短い。Li濃度が低いかん水。	生産までの時間が短い
欠点	蒸発に時間がかかる（約14か月）	吸着材（アルミナ）が必要で高コスト	再結晶プロセスが必要（熱エネルギーが必要）	輸送コストにより比較的コスト高	キルン処理などエネルギー消費が大きい	採鉱・選鉱の手間・エネルギーコスト高
生産コスト	$2,000/t	$3,000/t	$2,500/t	$3,000/t	$3,000/t	$4,000/t
年間生産能力	SQM：60千t Rockwood：50千t	30千t	18千t	10千t	5千t	Talison：110千t

生産能力の単位：tLCE（炭酸リチウム換算）

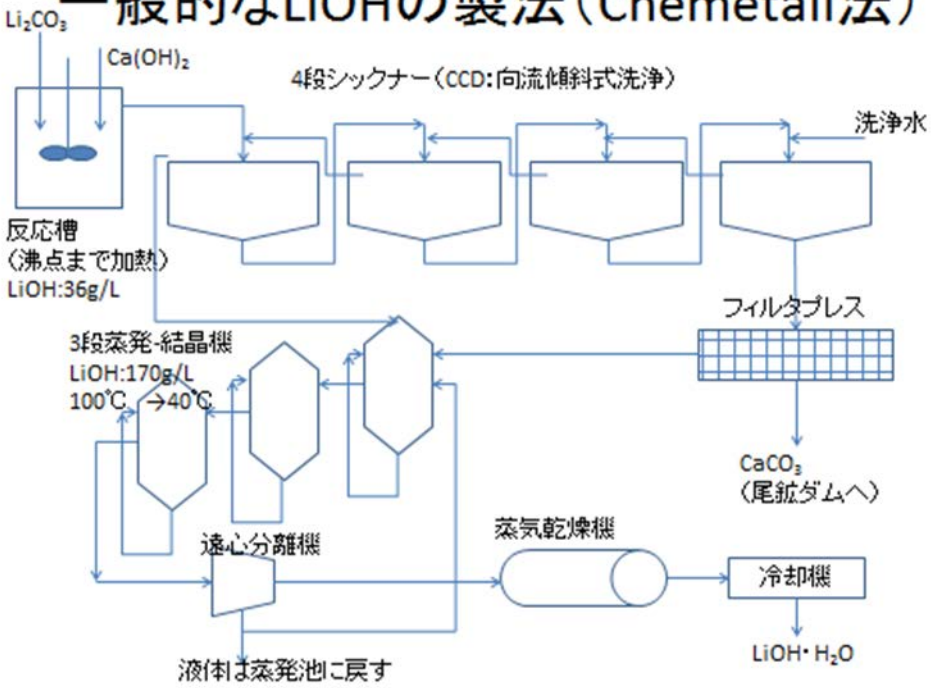
水酸化リチウム生産法

2次電池用正極材向け（特にNi系）に水酸化リチウムの需要が増加

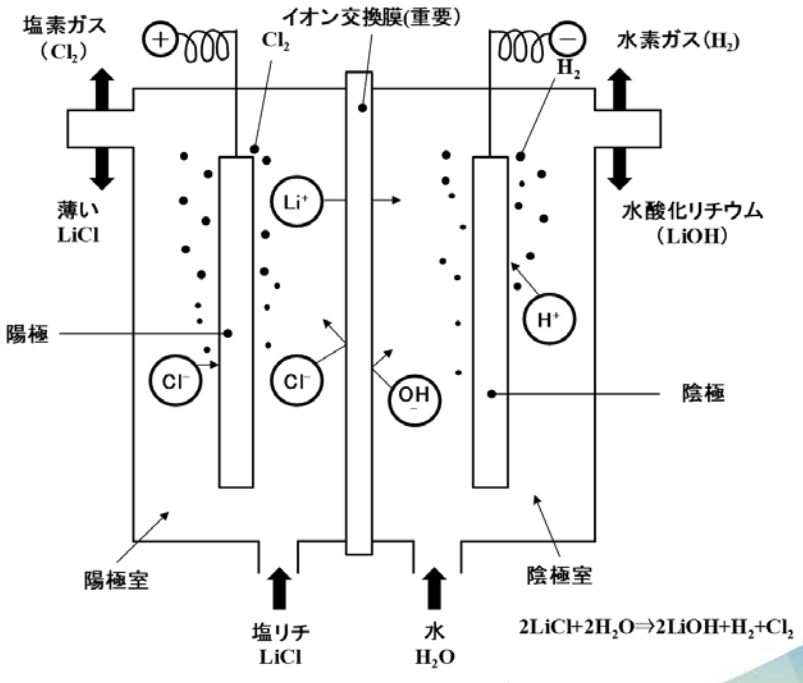
・炭酸リチウムからの変換：化成法が一般的（Li2CO3+Ca(OH)2→LiOH+CaCO3）

・硫酸/塩化リチウム等の水溶液の電解（適用は限定的、浄液がネック？）

一般的なLiOHの製法（Chemetall法）



膜電解によるLiOH製法



塩化リチウムの電気分解の原理(想像図)

新規リチウム生産技術

JOGMEC

＜かん水向け新規技術＞

- POSCO法（リン酸塩－電解）
- LiSX（Tenova）
- Eramet法（吸着）

＜鉱石向け＞

- ELi（塩酸浸出－不純物除去－電解、Neometals）
- Hectorite（粘土鉱物）からの生産
- 雲母からの回収（L-Max：Lepidico、 Sileach：Lithium Australia）
- Searlesite(ホウ素鉱物）からのリチウム回収

なお、この他非在来型資源として地熱排水、原油井排水に含まれるリチウムもあるが経済性に問題あり。

POSCO法:リン酸Li電解法の概要

JOGMEC

リチウムを含む溶液から、Mg、B、Caといった不純物をアルカリ（NaOH）を添加し水酸化物として除去する

(不純物除去の過程)

- アルカリを添加しMg(OH)2を沈澱させる。
- pHを8.5-10.5に調整しBをMg(OH)2に吸着させる。
- ろ過してB+Mg(OH)2を取り除く
- アルカリ、炭酸塩を添加しCaを沈澱除去する。

↓

不純物を取り除いたLi溶液にPO4根を与える物質（Na3PO4）を加えリン酸リチウムを沈澱させる

↓

リン酸リチウムをリン酸に溶かし酸性リン酸リチウム溶液とする

↓

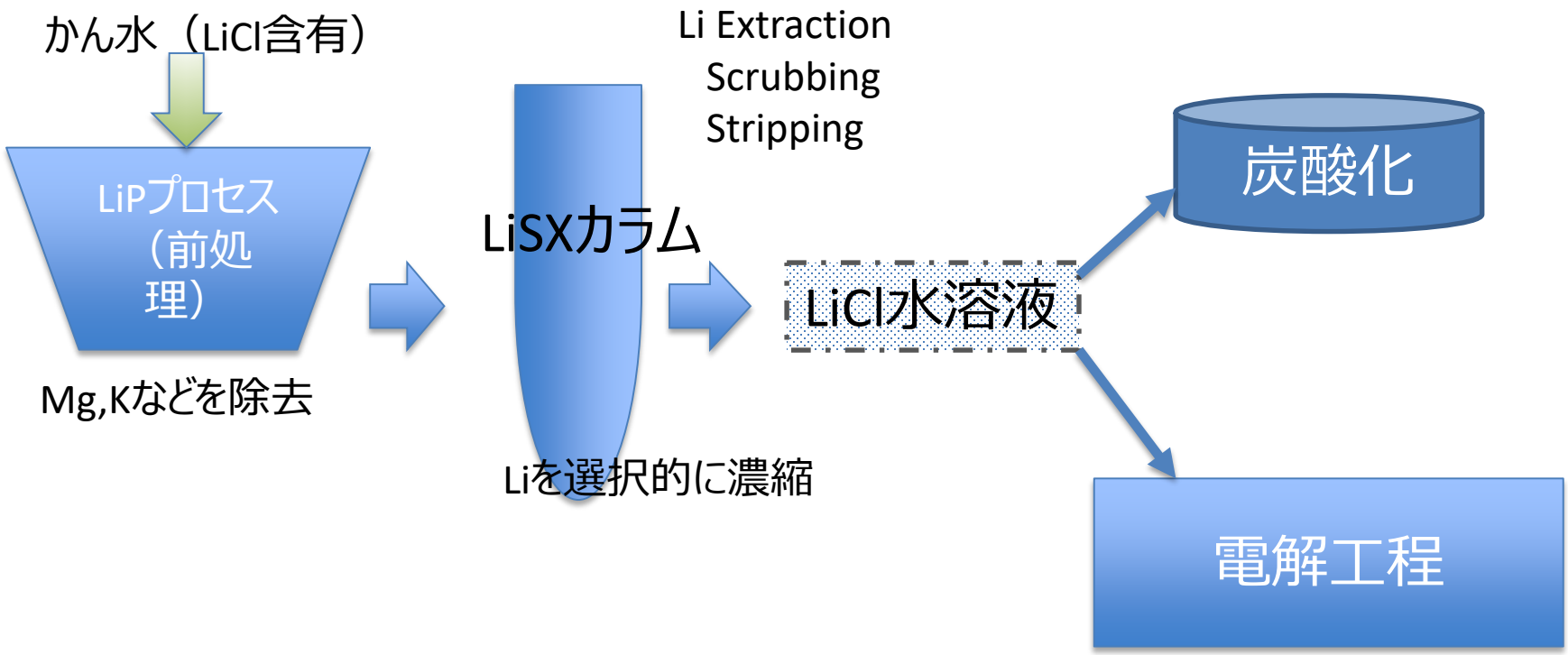
陽極、陰極がカチオン交換膜で隔てられた装置で電解しリチウムを抽出する（水酸化リチウムが生成される）

化学式：

$$Li_3PO_4 + 3H_2O \rightarrow 3LiOH + H_3PO_4$$

陽極　陰極　陰極　陽極

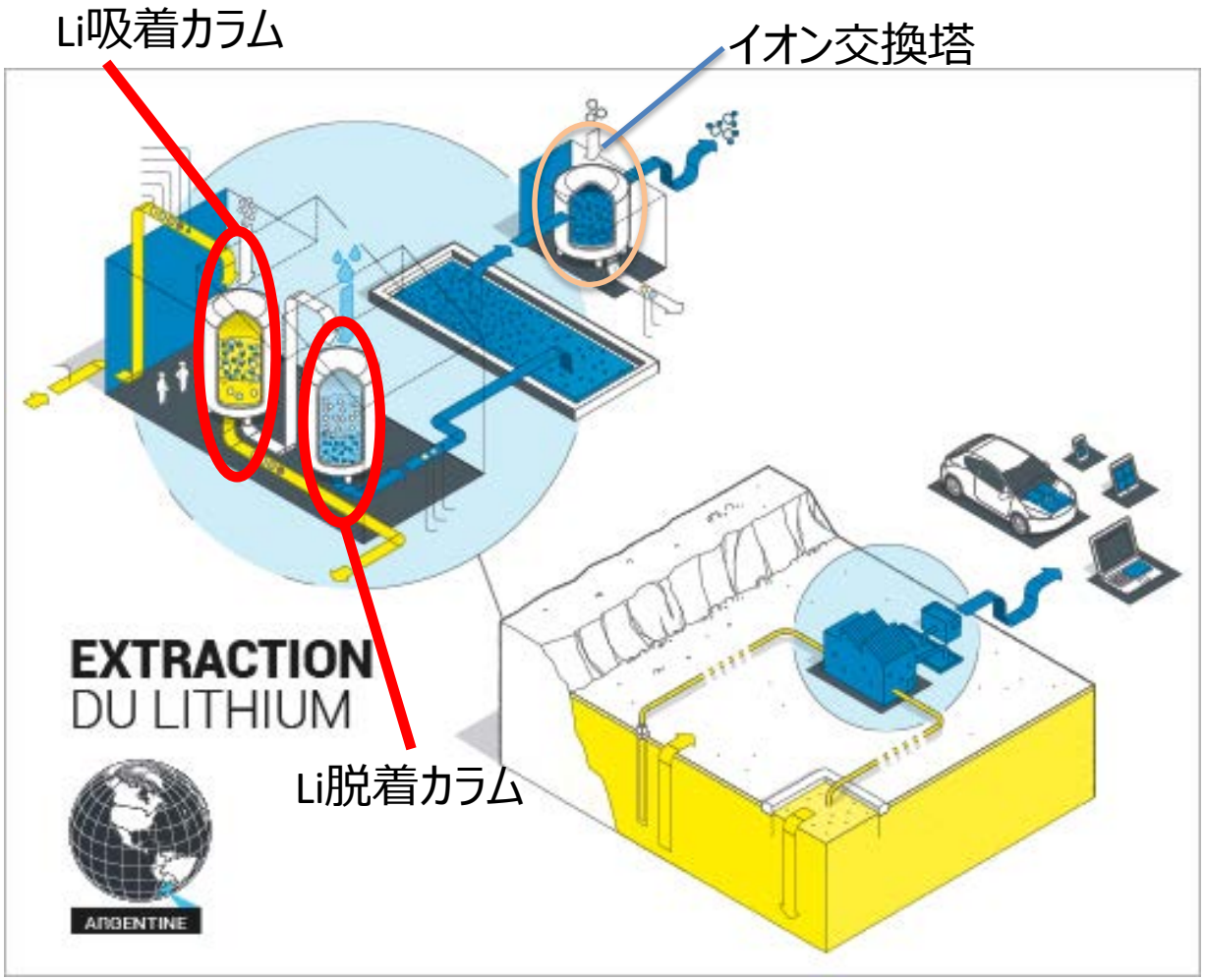
LiSX法（溶媒抽出法）



有機溶媒を用いた、かん水からのLiの溶媒抽出（Solvent Extraction)技術
＋蒸発池は不要（ただし前処理工程－不純物除去は必要）
＋生産に要する時間の短縮（蒸発池：約18か月→LiSX：数時間
－有機溶媒のコスト、高地での有機溶媒の取り扱いにくさ（揮発性）

出典：Tenovaの資料を基にJOGMEC作成

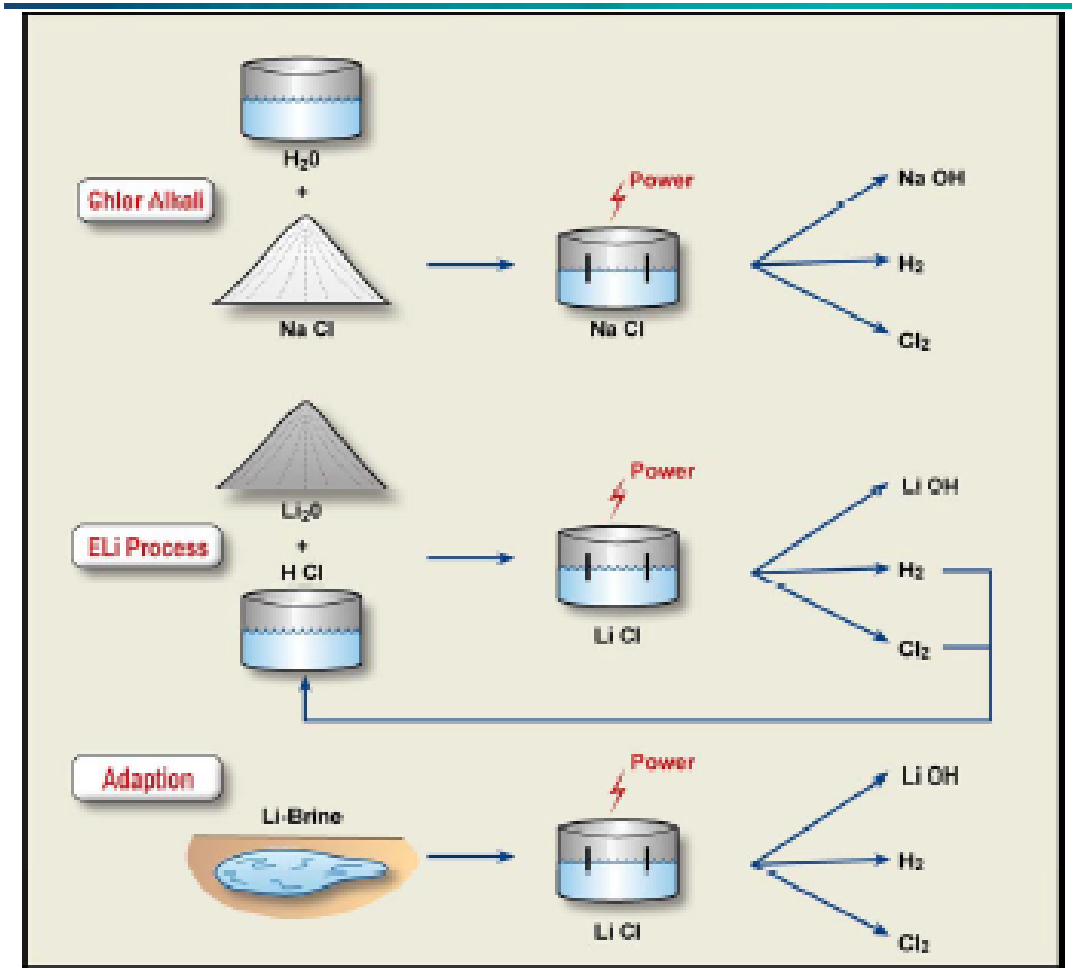
Eramet法（吸着法）



仏Eramet社が開発
（活性固体ビーズによる吸着）
詳細は不明だが、FMC法と
同様な吸着材？

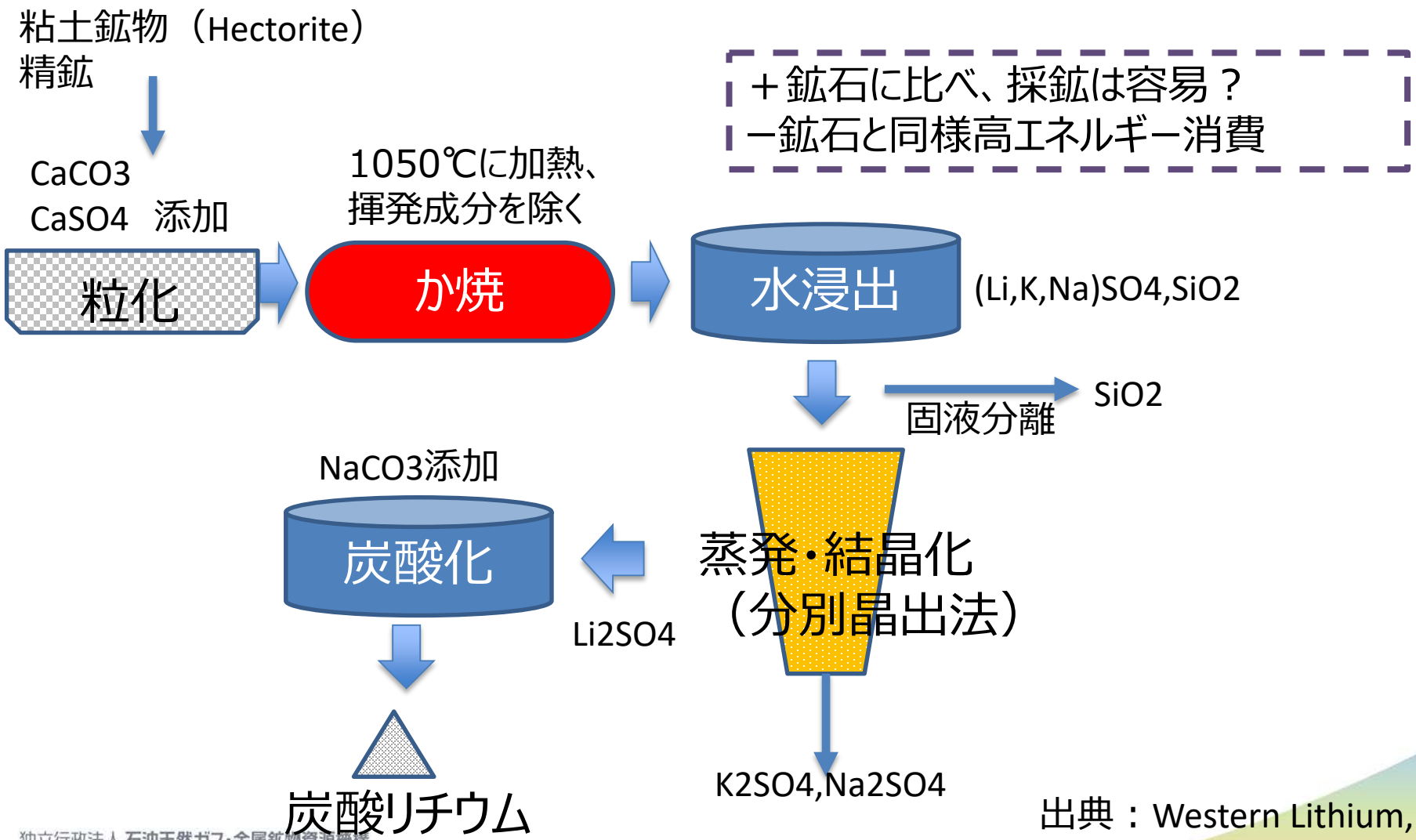
＋蒸発池の小規模化
－吸着材-高コスト？

Neometals法（Chlor Alkali電解法）



精鉱を塩酸で溶かし、得られたLiCl溶液を膜電解
＋直接LiOHが得られる
－塩酸による設備への負荷

粘土鉱物からのリチウム回収

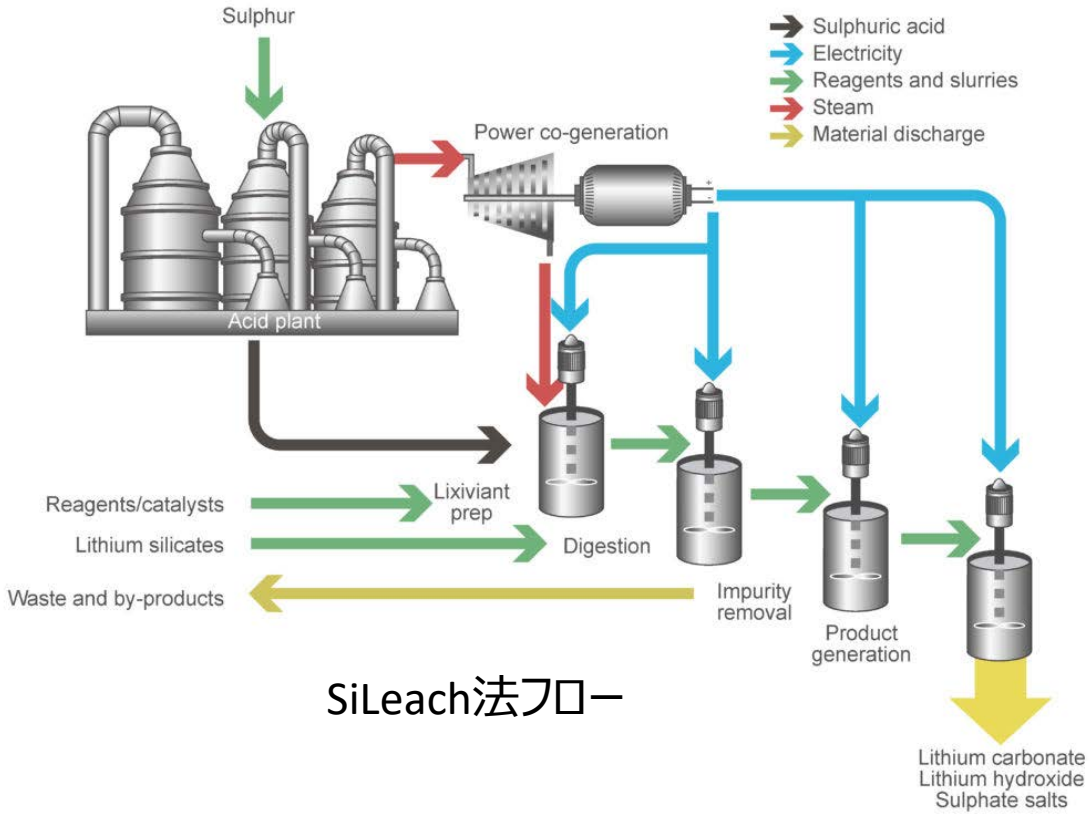


出典：Western Lithium, Roskillに基づきJOGMEC作成

雲母鉱物からのリチウム回収

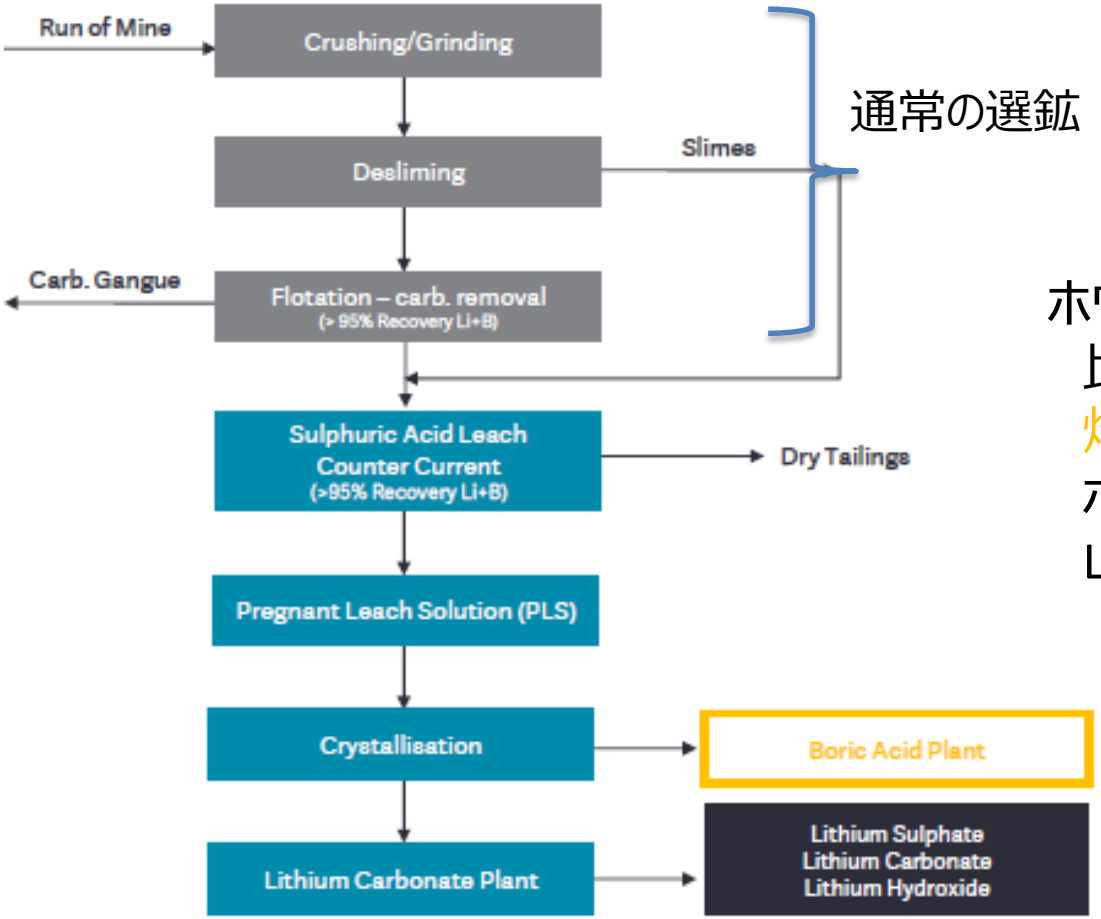
JOGMEC

リチウムを含む雲母鉱物からの回収（L-Max、SiLeach）
豪州企業（：Lepidico、Lithium　Australia）が開発
リチア雲母（Lepidolite）精鉱を酸で浸出、浄液、炭酸化でリチウム回収
＋焙焼（か焼）が不要で省エネルギー
ー浄液が困難、鉱石の品位が低い？



SiLeach法フロー

Searlesite(ホウ素鉱物)からのリチウム回収



通常の選鉱

ホウ素(B-Li)鉱物(Searlesite）：
- 比較的柔らかい
- 焙焼が不要（酸浸出）
- ホウ素の副産物（主産物？）
- Li品位は高くない

出典：Global Geoscience

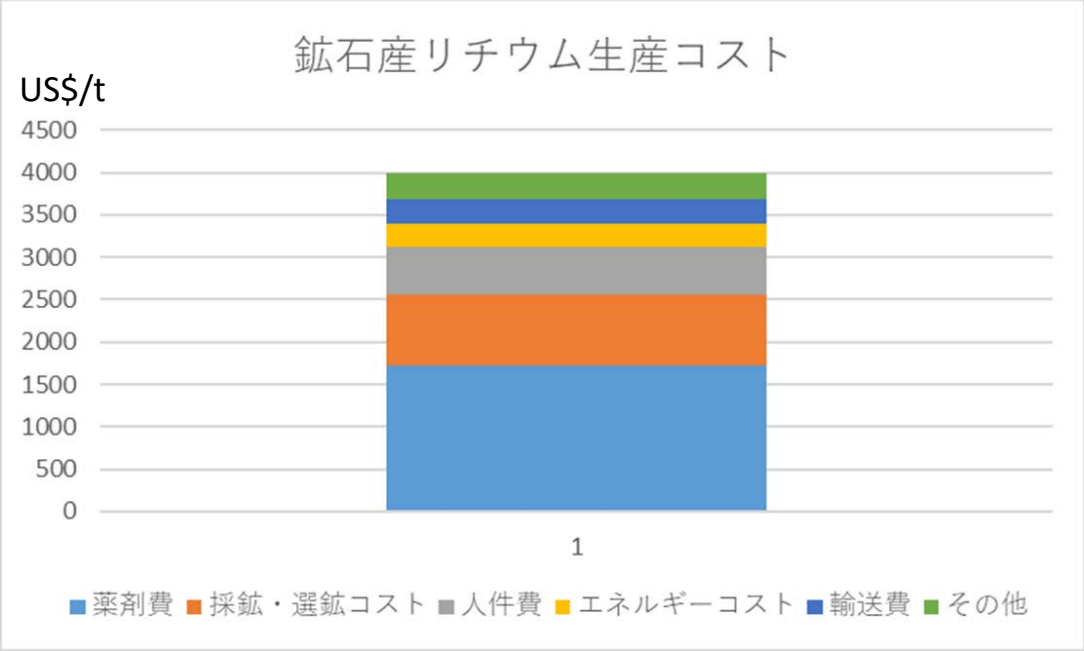
リチウム開発プロジェクトのコスト概略 16

JOGMEC

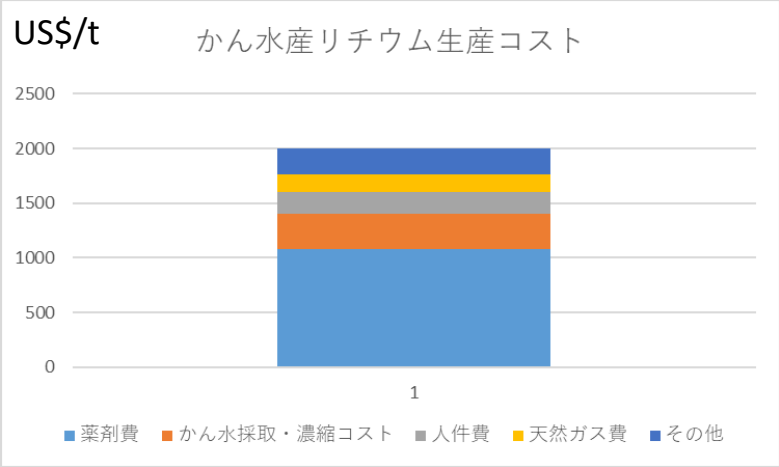
開発の初期設備投資（CAPEX）、操業費（OPEX)の例

鉱床タイプ	資源量/埋蔵鉱量	品位	年産規模	マインライフ	CAPEX	OPEX	開発ステージ
スポジュメン（鉱石）	27.3百万t（埋蔵量）	Li2O 1.53%	28千t（LiOH）	26年	448百万US$	US$3,105/t（LiOH換算）	FS、環境認可
スポジュメン（鉱石）	14.5百万t（資源量）	Li2O 1.35%	10千t (LiOH) 8.8千tLCE	20年	83百万US$	US$4,057/t（LiOH換算）	プレFS
かん水	6.4百万tLCE	Li分 690mg/L	17.5千tLCE	40年	229百万US$	US$2,000/tLCE	2015年4月生産開始

リチウム生産コスト（鉱石・かん水）



鉱石・かん水ともに
薬剤費が約半分を占める



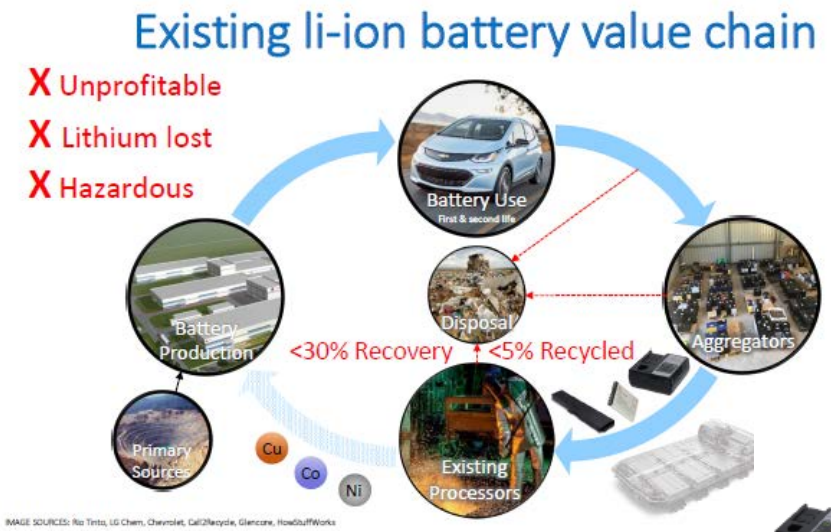
参考：CAPEXの内訳
＜鉱石＞炭酸リチウム工場：約4割、鉱山・選鉱設備：約3割
その他（付帯設備、インフラなど）
＜かん水＞蒸発池：5割、炭酸リチウム工場：約2割
その他（付帯設備、インフラ、揚水井）

出典：Hatch資料に基づき
JOGMEC作成

リチウムリサイクル技術の概略

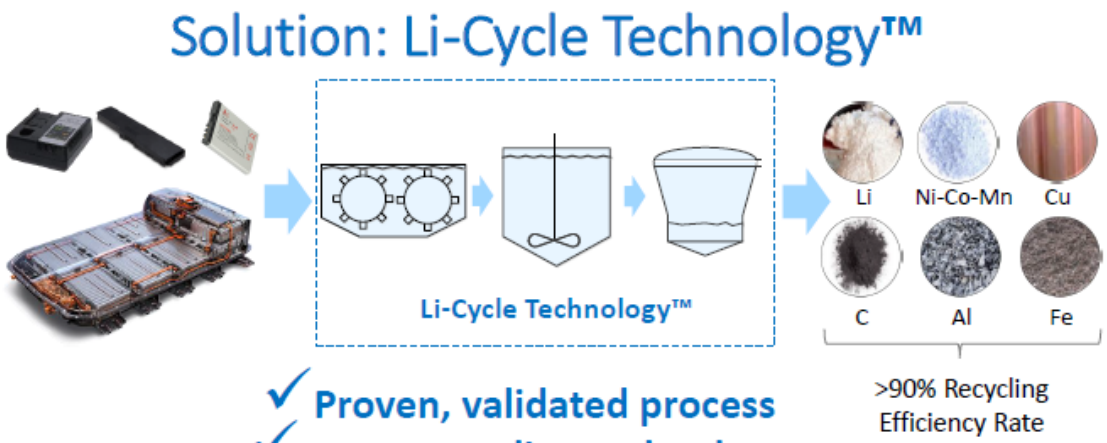
JOGMEC

乾式処理の場合、Liはスラグへ移行、逸失



（恐らく湿式処理）
→酸浸出・結晶化など

Neometalsからもリサイクルにつき発表有
ただしCoのみの回収



Liの回収は進んでいない

まとめ

JOGMEC

＜新規プロジェクトと適用される技術の傾向＞

・これまでは、かん水からの炭酸リチウム精製技術が主要な生産技術と言えた

→2017年に入って生産開始したプロジェクトは鉱石産が多い

→従来の焙焼・硫酸添加法が適用されている模様。

（豪州産精鉱を中国に輸送、中国で精製）

：環境負荷、コスト高

・また炭酸リチウム→水酸化リチウムといった求められる原料も変化

・鉱石からの新規抽出技術（膜電解、Chlor Alkali法）

・他方、POSCO法、LiSX法、Eramet法など、かん水向けの新規技術も進行中