

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6276217号  
(P6276217)

(45) 発行日 平成30年2月7日(2018.2.7)

(24) 登録日 平成30年1月19日(2018.1.19)

(51) Int.Cl.

C01D 15/08 (2006.01)

F 1

C01D 15/08

請求項の数 8 外国語出願 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2015-83606 (P2015-83606)  
 (22) 出願日 平成27年4月15日 (2015.4.15)  
 (62) 分割の表示 特願2012-554025 (P2012-554025)  
 原出願日 平成23年2月17日 (2011.2.17)  
 (65) 公開番号 特開2015-166310 (P2015-166310A)  
 (43) 公開日 平成27年9月24日 (2015.9.24)  
 審査請求日 平成27年5月15日 (2015.5.15)  
 (31) 優先権主張番号 61/305,213  
 (32) 優先日 平成22年2月17日 (2010.2.17)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 517280269  
 アルジャー オールターナティブ エナジー、エルエルシー  
 アメリカ合衆国、46241 インディアナ、インディアナポリス、ジャクソン ストリート 5405  
 (74) 代理人 110000855  
 特許業務法人浅村特許事務所  
 (72) 発明者 ハリソン、スティーブン  
 アメリカ合衆国、カリフォルニア、ベニシア、パノラマ ドライブ 134  
 (72) 発明者 ブランシェット、ロバート  
 アメリカ合衆国、カリフォルニア、パーム デザート、カリフォルニア ドライブ 77120、ナンバー 226シー  
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】高純度の炭酸リチウム、及び他の高純度のリチウム含有化合物を調製するためのプロセス

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

工業グレード  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  を含む第1水溶液と  $\text{CO}_2$  とを反応させることで、溶解  $\text{LiHCO}_3$  を含む第2水溶液を形成するステップ、

気体 - 液体 - 固体分離器を使用して、未反応  $\text{CO}_2$  及び不溶性の化合物を該第2水溶液から分離することで、コロイド鉄を含有する第3水溶液を製造するステップ、

濾過の最終ステップにおいて、鉄選択性的濾過システムを用いてコロイド鉄を該第3水溶液から除去することで、コロイド鉄が除去された第4水溶液を製造するステップ、

イオン選択性媒体を用いて該第4水溶液から2価のイオンを除去することで、2価のイオンが除去され、可溶性の  $\text{LiHCO}_3$  を含む、第5水溶液を製造するステップ、並びに

前記第5水溶液から二酸化炭素を除去することで、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  を析出させるステップ

を含む、高純度炭酸リチウムを製造する方法。

## 【請求項 2】

前記イオン選択性媒体を、強酸、及び2価のイオンを含まない炭酸リチウム溶液と接触させて該イオン選択性媒体を再生するステップを更に含む、請求項1に記載の方法。

## 【請求項 3】

前記第3水溶液を製造するために前記第2水溶液から分離された前記不溶性の化合物が前記第1水溶液にリサイクルされる、請求項1に記載の方法。

## 【請求項 4】

前記第5水溶液から固体 - 液体分離ステップによって炭酸リチウムが回収される、請求項1に記載の方法。

## 【請求項 5】

リチウムを含有する浸出可能な鉱液を得るステップ、

該浸出可能な鉱液とCO<sub>2</sub>とを反応させることで、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>及びLiHCO<sub>3</sub>並びに不溶性化合物を含む第1水溶液を形成するステップ、

気体 - 液体 - 固体分離器を使用して、未反応CO<sub>2</sub>及び不溶性の化合物を該第1水溶液から分離することで、コロイド鉄を含有する第2水溶液を製造するステップ、

濾過の最終ステップにおいて、鉄選択性媒体を用いてコロイド鉄を該第2水溶液から除去することで、コロイド鉄が除去された第3水溶液を製造するステップ、10

該第3水溶液とイオン選択性媒体とを接触させることによって2価又は3価のイオンを該第3水溶液から除去することで、第4水溶液を製造するステップ、

該第4水溶液からCO<sub>2</sub>を除去することで、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を析出させることで、第5水溶液を製造するステップ、

該第5水溶液から固体 - 液体分離ステップによってLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を分離して、第6水溶液である濾液を製造するステップ、並びに

該第6水溶液を炭酸リチウム回収プロセスに移送するステップ、  
を含む、高純度炭酸リチウムを製造する方法。

## 【請求項 6】

20

前記イオン選択性媒体を、強酸、及び2価のイオンを含まない炭酸リチウム溶液と接触させて該イオン選択性媒体を再生するステップを更に含む、請求項5に記載の方法。

## 【請求項 7】

前記第2水溶液を製造するために前記第1水溶液から分離された不溶性の化合物が、第1水溶液にリサイクルされる、請求項5に記載の方法。

## 【請求項 8】

前記第6水溶液の一部が、前記イオン選択性媒体の再生に用いられる、請求項5に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

30

## 【0001】

この出願は、2010年2月17日に出願された米国仮特許出願第61/305,213号の優先権を主張するものであり、これを参照することによりその全体を本明細書に組み込む。

## 【0002】

本発明は、一般に、高純度の炭酸リチウム及び様々な他の高純度のリチウムの含有化合物を選択性的に調製する分野に関する。

## 【背景技術】

## 【0003】

炭酸リチウム(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)は、通常、2種の供給源である(1)伝統的採鉱を介して得ることができるスピジュメン、リシオフィライト又はレピドライなどのベグマタイト鉱物供給源からの抽出、及び(2)チリのSalar de Atacama、Sil�er Peak Nevada、ボリビアのSalar de Uyuni又はアルゼンチンのSalar de Hombre Muertoで見つけ出されるものなどのリチウム含有ブライン(brine)からの抽出から商業的に製造される。地熱、油田、Smackover及び残存熱水のブラインなど代替ブライン供給源がある。これらのブラインは、しかし、これまで商業的に開発されていなかった。40

## 【0004】

アルミニウム精錬(溶融塩電解)における；エナメル及びガラス；躁うつ病(そのより純粋な形態で使用される場合)を制御するための；及びニオブ酸リチウム、リチウムタン

50

タライト及びフッ化リチウムの電子グレード結晶の製造における添加剤としての使用を含めて、炭酸リチウムには多くの商業的適用がある。高純度炭酸リチウムは、カソード材料及び電解質塩などのリチウムイオン電池における、及びさらに、高純度のリチウム金属を必要とするより先駆的な二次電池における、いくつかの材料の二次加工のために必要とされる。

#### 【0005】

リチウムイオン電池の場合、精製炭酸リチウムは、カソードの二次加工のために、並びに限定なく酸化コバルトリチウム、酸化マンガンリチウム又はリン酸鉄リチウム並びにマンガンニッケルコバルトリチウムの酸化物などの混合金属酸化物など、カソードのための活性材料において必要とされ得る。

10

#### 【0006】

塩化リチウムに富むブライン又は他のリチウム含有液体からリチウムを除去するため、現在いくつかのプロセスが存在し、しかし、現在採用されている方法のいずれもが、低濃度のマグネシウム及びカルシウムを含有する炭酸リチウムの製造に適当でなく、したがって、さらなる精製を最初に受けることなく電池グレードのリチウム製品として使用されるべき炭酸リチウムの能力を限定している。スピジュメン又はケイ酸アルミニウムリチウムの鉱石 ( $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ) などの鉱物供給源から炭酸リチウムを抽出する方法は、同様に、電池における使用に対して十分な純度が不足している材料を製造する。これらのプロセスを使用して生じる材料の純度は、電池グレードのリチウム金属製造にとって、又は医薬品グレードの炭酸リチウムにとって十分に純粋というわけではない。したがって、リチウム含有ブラインからリチウムを抽出するため、及び高純度リチウム金属を製造するのに十分な純度の塩化物及び炭酸塩などのリチウム塩を製造するための方法が必要である。

20

#### 【発明の概要】

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0007】

一態様において、本発明は、高純度炭酸リチウムを製造する方法を対象とする。該方法は、工業グレード (technical grade) の  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  を含める第1水溶液と  $\text{CO}_2$  とを反応させることで、溶解  $\text{LiHCO}_3$  を含む第2水溶液を形成するステップを含める。未反応  $\text{CO}_2$  及び不溶性化合物は、気体 - 液体 - 固体分離器を使用して第2水溶液から分離させることで、第3水溶液を製造する。溶解不純物は、第3水溶液とイオン選択性媒体とを接触させることによって第3水溶液から除去することで、第4水溶液を製造する。最終ステップにおいて、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  は第4水溶液から析出させ、ここで、析出  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  は、少なくとも約 99.99% の純度を有する。

30

#### 【0008】

特定の実施形態において、工業グレードの水酸化リチウムは、約 99% 以下の純度を有する。代替実施形態において、工業グレードの水酸化リチウムは、約 99.9% 純度以下の純度を有する。特定の実施形態において、第2水溶液から分離された不溶性化合物は、第1水溶液にリサイクルされる。特定の実施形態において、該方法は、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  を析出させる前に第3水溶液を約 50 の温度に予備加熱するステップを含める。特定の実施形態において、該方法は、第3水溶液を逆浸透装置に供給することで、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  を濃縮するステップを含めており、ここで、逆浸透装置は、 $\text{CO}_2$  を溶液から除去し、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  を析出させるための操作が可能である。特定の実施形態において、析出  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  は、少なくとも約 99.999% の純度を有する。代替実施形態において、析出  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  は、少なくとも約 99.9999% の純度を有する。

40

#### 【0009】

別の態様において、本発明は、高純度炭酸リチウムを製造する方法を対象とする。該方法は、約 99% 未満の純度を有する  $\text{LiHCO}_3$  を含有するブライン水溶液と  $\text{CO}_2$  とを大気温度 (ambient temperature) で接触させることで、 $\text{LiHCO}_3$  及び溶解イオンを含む第2水溶液を形成するステップを含める。該方法は、ガス - 液体 - 固体反応器を使用して不溶性化合物を第2水溶液から分離させることで、第3水溶液を

50

形成するステップを含めており、第3水溶液は、 $\text{LiHCO}_3$ 及び溶解イオンを含む。該方法は次いで、イオン選択性媒体を用いて該溶解イオンの少なくとも一分量を前記第3水溶液から抽出することで、溶解 $\text{LiHCO}_3$ を含有し、第3水溶液に対して低減された濃度の溶解イオンを有する第4水溶液を形成するステップを含める。該方法は、分離ステップ及び抽出ステップを実施しながら、定圧を維持するステップを含める。最終的に、該方法は、第4水溶液を加熱することで、固体 $\text{LiHCO}_3$ 、気体 $\text{CO}_2$ 及び溶解不純物を形成するステップを含める。

## 【0010】

特定の実施形態において、第2水溶液から分離された不溶性化合物は、第1水溶液にリサイクルされる。特定の実施形態において、該方法は、第2水溶液を逆浸透装置に供給するステップを含めており、ここで、逆浸透装置は高圧で操作するように構成されており、それによって $\text{Li}_2\text{CO}_3$ を濃縮する。

## 【0011】

別の態様において、高純度 $\text{LiPF}_6$ を製造するための方法が提供される。該方法は、高純度 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ とHFとを反応させることでフッ化リチウム溶液を製造するステップ、及び次いで、生じる溶液と $\text{PF}_5$ とを反応させることで $\text{LiPF}_6$ を製造するステップを含める。特定の実施形態において、高純度炭酸リチウムは、本明細書に記載されている方法に従って製造される。特定の実施形態において、HFは脱イオン水に分散される。

## 【0012】

別の態様において、高純度の $\text{LiF}$ を製造する方法が提供される。該方法は、高純度炭酸リチウムとHFガスとを流動床反応器内で反応させるステップを含めており、ここで、 $\text{LiF}$ は高純度であり、乾燥している。特定の実施形態において、高純度炭酸リチウムは、本明細書に記載されている方法に従って製造される。

## 【0013】

別の態様において、高純度の $\text{LiMnO}_2$ を製造する方法が提供される。該方法は、高純度炭酸リチウムと電解質 $\text{MnO}_2$ とを反応させることで高純度 $\text{LiMnO}_2$ を製造するステップを含める。特定の実施形態において、高純度炭酸リチウムは、本明細書に記載されている方法に従って製造される。

## 【0014】

別の態様において、高純度の酸化コバルトリチウムを製造する方法が提供される。該方法は、高純度炭酸リチウムと酸化コバルトとを反応させることで高純度酸化コバルトリチウムを製造するステップを含める。特定の実施形態において、高純度炭酸リチウムは、本明細書に記載されている方法に従って製造される。

## 【0015】

別の態様において、高純度のリン酸鉄リチウムを製造する方法が提供される。該方法は、高純度炭酸リチウムと高純度リン酸第二鉄とを反応させることで高純度リン酸鉄リチウムを製造するステップを含める。特定の実施形態において、高純度炭酸リチウムは、本明細書に記載されている方法に従って製造される。

## 【0016】

別の態様において、高純度の $\text{LiH}_2\text{PO}_4$ を製造する方法が提供される。該方法は、高純度炭酸リチウムとリン酸とを反応させることで高純度の $\text{LiH}_2\text{PO}_4$ を製造するステップを含める。特定の実施形態において、高純度炭酸リチウムは、本明細書に記載されている方法に従って製造される。特定の実施形態において、該方法は、 $\text{LiH}_2\text{PO}_4$ と酸化鉄とを反応させることでリン酸鉄リチウムを製造することをさらに含める。

## 【0017】

別の態様において、高純度の塩化リチウムを製造する方法が提供される。該方法は、脱イオン水及び高純度炭酸リチウムを含める溶液とガス状塩酸とを反応させることで高純度の塩化リチウムを製造するステップを含める。特定の実施形態において、高純度炭酸リチウムは、本明細書に記載されている方法に従って製造される。

## 【0018】

10

20

30

40

50

別の態様において、高純度の水酸化リチウムを製造する方法が提供される。該方法は、高純度の重炭酸リチウムを含む溶液を電解するステップを含める。特定の実施形態において、高純度炭酸リチウムは、本明細書に記載されている方法に従って製造される。

【0019】

別の態様において、高純度の炭酸リチウムを製造するための方法が提供される。該方法は、精製塩化リチウム流を含める第1水溶液を、膜又は分離器が備えられている電解槽に給送するステップを含めており、ここで、第1水溶液は、少なくとも10重量%塩化リチウムを含む第2水溶液を形成するために最大約40重量%までの塩化リチウム濃度を有する。該方法は、電流を電解槽に供給することで、カソード区画内において4wt%を超える水酸化リチウムを含む第3水溶液を製造するステップを含める。所望により、該方法は、第3水溶液を冷却すること、並びに第3水溶液及び二酸化炭素を炭素化反応器に供給することで重炭酸リチウムを含む第4水溶液を製造することを含める。第4水溶液を、気体-液体-固体反応器を使用して形成された二酸化炭素及び炭酸リチウムの固体から分離し、及び濾過することで、微量の不純物を除去する。最終的に、該方法は、濾過された第4水溶液を、少なくとも約95%の温度で維持された析出反応器に給送することで高純度の炭酸リチウムを析出するステップを含める。

【0020】

特定の実施形態において、該方法は、濾過ステップに続いて第4水溶液をイオン交換カラムに供給することで2価のイオンを除去するステップを含める。

【0021】

別の態様において、リチウムの製造に使用されたイオン交換樹脂を再生する方法が提供される。該方法は、樹脂からのリチウムを含む第1水溶液を、低流量で供給される水で排出するステップ、対向流の水を使用して排出された固体を樹脂から除去するステップ、樹脂と希酸とを接触させることによって2価のイオンを除去するステップ、樹脂を洗浄することで樹脂上の酸を排出し、希釈するステップ、希釈水酸化ナトリウムと接触させることで樹脂を再活性化させるステップ、及び樹脂を水で洗浄するステップを含める。

【0022】

本発明の特有な新規特徴は、添付の請求項で明記されている。本発明の特徴、利点及び目的、並びに他のものが明らかになり得る方法が、より詳細に理解され得るように、上記で簡潔に要約されている本発明を、この明細書の一部を形成する添付の図面において例示されているその実施形態を参照することにより、より詳しく記載することができる。しかし、図面は本発明の実施形態を例示するだけであり、したがって、本発明の範囲を限定すると考えられるべきではなく、というのもそれが他の同等に有効な実施形態に適合し得ることに留意されたい。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】本発明の一実施形態の図式的例示である。

【0024】

【図2】本発明の一実施形態の図式的例示である。

【0025】

【図3】重炭酸リチウムの製造のための例示的反応器の断面である。

【0026】

【図4】樹脂再生のための方法の図式的例示である。

【0027】

【図5】カートリッジを再生する方法の図式的例示である。

【0028】

【図6】4つの実験作業中の水酸化リチウム濃度における変動を示すグラフである。

【0029】

【図7】LiClをLiOHに変換させるための電解セルの操作中のセル電圧を示すグラフである。

10

20

30

40

50

## 【0030】

【図8】異なるLiOH流出口濃度で観察された電流効率の低減を示すグラフである。

## 【0031】

【図9】様々な流出口濃度のLiOHでLiOHを製造するためのエネルギー消費を示すグラフである。

## 【0032】

【図10】全水酸化リチウムが炭酸リチウムに変換されるまで、LiOH溶液のpHが多かれ少なかれ一定のままでいることを例示するグラフである。pHにおける突然の低下が、重炭酸リチウムの形成及び炭素化反応の完了に伴う。

## 【発明を実施するための形態】

10

## 【0033】

定義。本明細書で使用される場合、以下の用語は以下の意味を有する。

## 【0034】

「高純度リチウム」又は「高純度のリチウム」という用語は、99.9%純度を上回るリチウムを意味する。

## 【0035】

「超高純度リチウム」という用語は、99.999%純度を上回るリチウムを意味する。

## 【0036】

本明細書で使用される場合、「総炭酸リチウム濃度」という用語は、溶解炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )及び重炭酸リチウム( $\text{LiHCO}_3$ )の両方を含める。

20

## 【0037】

本明細書で使用される場合、「弱液」という用語は、炭酸リチウム回収物からの濾液溶液を意味し、これは、操作モード(加熱、冷却及び流量)、操作条件及びシステム設計パラメータに依存して約0.5wt%から約0.15wt%の間の総炭酸リチウム濃度を有する。

## 【0038】

本明細書で使用される場合、「強液」という用語は、操作モード(例えば、加熱、冷却、流量)、操作条件、及びシステム設計パラメータに依存して通常には約4.0重量%から5.0重量%の間、通常には約4.4重量%である通常の総炭酸リチウム濃度を有する炭素化反応器からの溶液を意味する。

30

## 【0039】

高純度炭酸リチウムを調製

## 【0040】

本明細書に広く記載されているのは、高純度炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )を製造する方法である。第1実施形態において、該プロセスは、工業グレードの $\text{Li}_2\text{CO}_3$ (化学供給者、例えば、Chemetal、FMC、SQM、又は他のこうした供給者から購入することができる $\text{Li}_2\text{CO}_3$ など)を含める水溶液と二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )とを、溶液の凝固点より上の温度、通常約-5から45の間、さらに特にほぼ室温前後で反応させることで、そこに溶解されている重炭酸リチウム( $\text{LiHCO}_3$ )及び炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )を含める水溶液を製造することを含める。炭酸リチウムと二酸化炭素とを接觸させるステップは、好ましくは、可能な限り低い温度である。特定の実施形態において、温度の変化を達成するための外部エネルギーを使用することなく、可能な最低温度を、例えば室温で採用する。別法として、リチウムを含める浸出可能な鉱液を二酸化炭素を用いて約-5から45の間の温度で処理することで、同様に、重炭酸リチウム及び炭酸リチウムの両方を含める溶液を発生させることができる。こうした重炭酸リチウム/炭酸リチウムの溶液は、本明細書に記載されている通りの方法において使用することができる。この溶液は、しばしば強溶液と称され、例えば、最大約45g/Lまでのリチウム化合物の濃度を有することがあり、通常、約45の温度で少なくとも約35g/Lの濃度を有する。該反応は単一の反応器内で行うことができるが、好ましくは、所望により溶液の凝固点より高い温度、好ましくは約20で反応温度を維持するための冷却システムを

40

50

含める、一列に配置された 2 個の攪拌反応器内、又は一連の反応器内で行われる。最後の反応器からの混合物を分離槽に給送することができ、ここで、溶解しなかった炭酸リチウム、固体不純物、重炭酸リチウム含有溶液、及び二酸化炭素を互いに分離することができる。攪拌槽反応器を使用することで該混合物を調製することができるが、他の気体 - 液体 - 固体を接觸させる反応器も使用することができる。該固体は、好ましくは、第 1 炭素化反応器、又は存在するならば所望により第 2 炭素化反応器にリサイクルすることができる、ここで、気体を回収し、炭素化反応器にリサイクルバックすることができる。1 つより多い炭素化反応器が採用される実施形態において、回収された二酸化炭素は、1 つ又は複数の炭素化反応器にリサイクルすることができる。該液体流は次いで、シリカ、鉄、マグネシウム及びカルシウムなどの化合物など、存在し得る任意の不溶性不純物を除去するように構成することができる濾過システムに給送することができる。特定の実施形態において、該濾過は、例えば 10  $\mu\text{m}$ 、1  $\mu\text{m}$ 、0 . 2  $\mu\text{m}$ 、0 . 3  $\mu\text{m}$  の直径を有する粒子を除去するように設計されているフィルターなど、より微細な粒子を漸次除去するように設計されている一連のフィルターを利用することができ、又は代替実施形態において、コロイド鉄 ( I I I ) が後続のステップにおいてイオン交換媒体に接觸するのを防止するのに適当である精密濾過システムを採用することができる。こうした精密濾過システムは接線 ( 精密濾過による流動としても知られている ) 又は垂直 ( 精密濾過を介する流動としても知られている ) であってよい。

## 【 0041 】

濾過ステップに続いて、2 値の選択性イオン交換樹脂を使用することで、マグネシウム、カルシウム及び鉄などの可溶性 2 値又は 3 値のイオンを、選択性イオン交換又は他の同様の方法によって吸収する。選択性イオン交換による可溶性 2 値又は 3 値のイオンの除去に続いて、溶液の温度を次いで上昇させるか、又はそれ以外では、CO<sub>2</sub> を抽出若しくは部分的に抽出することで、第 2 ゾーンにおける純粋な Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を析出することができ、好ましくは、経済的理由により、溶液の少なくとも一部を炭素化反応ゾーンに戻す ( 図 1 における項目 40、45 及び 50 )。これは、例えば、真空を作り出し、窒素、空気又はアルゴンなどの不活性ガスを該溶液に通し泡立てることによって行うことができる。二酸化炭素は回収し、炭素化ステップにリサイクルすることができる。存在する望ましくない一価のカチオン不純物が溶解したままであり、該溶液のおよそ 85 % を該プロセスの開始時において炭酸リチウム分散ステップにリサイクルバックすることができ、リサイクルされなかった溶液は回収されてイオン交換媒体の再生に使用する。該プロセスの濾過ステップ中、炭酸リチウムは、回転濾過又は帯域濾過などの適当な方法によって回収することができる。回収された固体炭酸リチウムは次いで、対向流洗浄などの洗浄にかけることができ、濾液 ( 弱液 ) 及び洗浄用溶液の回収用の分離した濾過ゾーンを含めることができる。洗浄用溶液のおよそ 15 % を除去し、リサイクルされた炭酸リチウム溶液と合わせ、炭酸リチウムの最初の分散ステップに戻し供給することができる。

## 【 0042 】

イオン交換樹脂は、カルシウム及びマグネシウムなど主に 2 値のイオンを捕獲するが、存在する他の 2 値のイオンもイオン交換樹脂によって捕獲されることがある。濾過の最終ステップは、鉄 ( I I I ) 選択性濾過システムを含めており、これは、イオン交換媒体と接觸する鉄 ( I I I ) を阻止することができる。これが有意であるのは、鉄 ( I I I ) がイオン交換樹脂に接觸する前に除去されず、イオン交換樹脂によって捕獲される場合、イオン交換樹脂の再生標準的方法によってイオン交換樹脂からそれらを排出することが困難であるからである。イオン交換樹脂容量が一度枯渇すると、該溶液は第 2 イオン交換カラムに移行されて、溶液の濾過及び 2 値のイオンの捕獲を継続することができる。

## 【 0043 】

炭酸リチウムの純度

## 【 0044 】

特定の実施形態において、炭酸リチウムの純度は、弱液の流出に対するリサイクルの割合 ( 即ち、引き出される、炭酸リチウムの分離からの濾液の量 ) によって制御するこ

10

20

30

40

50

できる。特定の実施形態において、弱液は、約 15 g / L の炭酸リチウム濃度を有することがある。流出率が約 100 % から 0 % の間で異なり、可溶性の一価のカチオン及び一部のアニオンの含量はリサイクル溶液中に蓄積する。したがって、流出速度が大きいほど、高い純度の炭酸リチウム製品を得ることができる。例えば、約 15 % の流出率で、99.999 % 純粋な炭酸リチウムを得ることができることがわかった。同様に、約 5 % 未満の流出率は、通常、約 99.9 % 純度の炭酸リチウムの生成をもたらし、これは、電気化学 / 電池グレードの製造炭酸リチウムに十分である。さらに、洗浄の程度は、炭酸リチウム製品の純度及びその最終純度に大きく影響を及ぼす。生成物スループットに対して異なる洗浄割合を使用することで、異なるグレードの製品純度を生じさせることができる。

## 【0045】

10

イオン交換システムの操作は、イオン交換を通じて強溶液の速度によって大いに影響され、強溶液の速度を変動させることによって、異なる純度の炭酸リチウムを得ることができる。

## 【0046】

特定の実施形態において、炭酸リチウムの粒度分布及び形態は、攪拌の程度及び析出容器における滞留時間を増加させることによって管理することができる。本明細書で使用される場合、粒度分布は一般に粒径を指し、形態は一般に炭酸リチウム化合物の形状を指す。一般に、十分な攪拌は、不溶性粒子が溶液に懸濁されることを確実にするために必要であるが、しかし過度の攪拌は、特定の実施形態において、平均粒径における減少をもたらすことがある。攪拌の増加は、再循環速度を増加させることによって達成することができる。別法として、それは、機械的攪拌器を析出容器に加えることによって増加させることもできる。特定の実施形態において、滞留時間は、容器に含有されている液体の容量によって、又は流量を変化させることのいずれかによって増加又は減少させることができる。特定の実施形態において、容器は固定サイズを有することができるが、しかし液体を該槽に添加する量又は速度を使用することで、液体の滞留時間を制御することができ、それによって、炭酸リチウム粒子の粒度分布、及びそれほどではないが炭酸リチウム粒子の形態を間接的に制御する。さらに、特定の実施形態において、炭酸リチウムの形態は、結晶成長の変化を招く混合物に様々な金属イオンを添加することによって変更することができる。特定の実施形態において、炭酸リチウム粒子は、約 100 μm 未満、別法として約 50 μm 未満、別法として約 10 μm 未満の平均直径を有することができる。

20

## 【0047】

30

ホスフェート及びボレートの両方が通常炭酸リチウムとともに析出するが、上に記載されているプロセスは、炭酸リチウム製品からホスフェート又はボレートを除去しない。したがって、特定の実施形態において、ホスフェート及びボレートは強力な重炭酸リチウム液から、アルミナなどのホスフェート吸収媒体に該液を通過させることによって、又は AMBERLITE (商標) IRA 743 など適当なイオン交換媒体を利用することによって、又は別法として溶媒抽出によって除去できることが予想される。

## 【0048】

40

ブラインから得られる工業グレードの炭酸リチウムの当初のサルフェート含有量は、通常約 100 ppm である。特定の実施形態において、高純度炭酸リチウムにおけるサルフェート濃度は、單一回の通過で 10 ppm しか低減することができず、弱液のリサイクル率は約 85 % だと想定される。炭酸リチウムのサルフェート濃度は、プロセス全体を通して炭酸リチウムの追加リサイクルをすることによって、さらに低減することができる。例えば、特定の実施形態において、上で 2 回記載されているプロセスを 2 回繰り返した製品炭酸リチウム流は、約 1 ppm 未満のサルフェート濃度を有することができる。

## 【0049】

特定の実施形態において、サルフェート濃度を低減する代替手法は、該流出率を、より最適なプロセスの 10 % から 35 % よりむしろ、約 50 % から 100 % の間まで増加させることである。

## 【0050】

50

## 炭酸リチウムの濾過

## 【0051】

炭酸リチウムは、帯域フィルターを用いて約90から100の間、別法として約92から95の間の温度にて、特別に設計された分配器を有するフィルター上で濾過することができる。該フィルター-ケーキを対向流式で洗浄することで、最も純粋な炭酸リチウムを新しい脱イオン水と接触させることができることが確実になり得る。洗浄水は回収され、より低純度炭酸リチウムを洗浄するために使用することができる。この水を使用して炭酸リチウムを複数回洗浄することで、該水における炭酸リチウムの溶解を最小限にすることができる。水リサイクルステップは、純水が乏しい場合、特に重要であり得る。固体炭酸リチウムの最終洗浄は、1つ又は複数のスプレーノズルを介して約80から95間の温度で、別法として約90の温度で供給することができる熱脱イオン水を用いる。特定の実施形態において、水を用いて約95を超える温度で炭酸リチウム製品を洗浄することは水が水蒸気に変わることになり、洗浄することが効果がないことが確認された。特定の実施形態において、第1洗浄はリサイクル方式で完了され、最終洗浄からの洗浄水は、洗浄水リサイクルシステムに添加され、それによって、使用されるが消費されない水のはるかに大きい体積を可能にさせる。洗浄水をリサイクルする結果として洗浄水の流出があり、洗浄水の一部は、炭酸リチウム分散容器への弱液リサイクルに添加することができる。特定の実施形態において、第一洗浄水を、炭酸リチウム固体に50から90で接触する。

## 【0052】

## 高純度炭酸リチウムを発生するための直接経路

20

## 【0053】

本発明の一実施形態において、最大約1重量%リチウムを含有する塩化リチウム溶液から高純度塩化リチウムを製造するためのプロセスが提供される。特定の実施形態において、塩化リチウム含有溶液は、地熱ブライン若しくは他のブラインの溶液、又は他の塩化物含有溶液であつてよい。該プロセスの第1ステップは、塩化リチウム溶液を処理してpHを約8から12の間、別法として約10から12の間、別法として約10から11の間に、例えは、石灰、水酸化ナトリウム又はアンモニアなど塩基を用いて調節することで、カルシウム、マンガン又は亜鉛の塩を析出させることを含める。該溶液は次いで、所望により、炭酸ナトリウム溶液、又は弱液溶液の流出から得られた弱液で処理される。塩化リチウム溶液は、次いで、痕跡微量（通常、10億分の1、つまりppbの桁）の2価のイオンを除去するための操作が可能なイオン交換媒体に、及び次いで、存在し得るボレート化合物を除去するための操作が可能な二次カラムに供給される。塩化リチウムを次いで、蒸発によって、又は逆浸透及び熱蒸発（蒸発池からの自然蒸発を含める）の組合せのいずれかによって濃縮することで、最大約42重量%塩化リチウムの塩化リチウム溶液（抽出濃度は温度依存性である）を有する高濃縮塩化リチウム溶液を製造する。該プロセス中において、該溶液中の塩化ナトリウム濃度は、10,000ppm超から1000ppm未満まで低減することができる。

## 【0054】

生じた塩化リチウム溶液は、好ましくは1000ppm未満の塩化リチウム濃度を有し、次いで、低温でアンモニア及び二酸化炭素のガス状混合物と反応させることで、高純度炭酸リチウムを製造することができる。溶液の温度を次いで増加させることで溶液を脱気することができ、それによって、アンモニア及び塩酸のガスを発生させる。これらのガスは、公知の方法又は膜によって分離される。

## 【0055】

別の実施形態において、本発明は、高純度リチウム化合物を製造する方法を対象とし、ここで、該方法は、以下のステップを含める。

（1）40重量%のよその塩化リチウム濃度を有する精製塩化リチウム流を、膜又は分離器のいずれかが備えられている電解槽に給送することで、ナトリウム、リチウム及びカリウムなどのカチオンの移動、並びに塩化物などのアニオンが陰極の方向に移動するのを阻止するステップ、

50

(2) 最大約8,000A/m<sup>2</sup>の電流密度を電解槽に供給し、ここで、塩素がアノードで発生され、水素がカソードで発生され、水酸化リチウムを含める溶液がカソード区画内において製造される(ここで、水酸化リチウム溶液は約4重量%の濃度を有する)ステップ、

(3) 水酸化リチウム溶液を冷却し、該溶液を二酸化炭素と一緒に炭素化反応器に給送し、ここで、水酸化リチウムが直接重炭酸リチウムに変換されるステップ、

(4) 重炭酸リチウム含有溶液を、形成されるガス及び/又は任意の炭酸リチウム固体から分離させるステップ、

(5) 重炭酸リチウム溶液を濾過することで、例えば、鉄、シリカ、マグネシウム、マンガン、カルシウム及びストロンチウムなどの不純物の微量を除去するステップ、

(6) 所望により、イオン交換カラムに該溶液を通過させることで、存在し得る2価のイオンを除去するステップ、並びに

(7) 該溶液を析出反応器に給送し、ここで、該溶液を最大約95°の温度に加熱することで、高純度の炭酸リチウムを析出させるステップ。

#### 【0056】

特定の実施形態において、濾液溶液の少なくとも一分量は、電解槽のカソード区画にリサイクルバックすることができる。

#### 【0057】

電池用の高純度化学薬品を調製する方法

#### 【0058】

上に記載されている方法のいずれかによって得られる高純度炭酸リチウムを用いて、高純度化学薬品を、この高純度炭酸リチウムと特異的化学薬品とを反応させることによって作製することができる。前述されている通り、「高純度炭酸リチウム」は、少なくとも約99.9%の純度を有する任意の炭酸リチウムを指す。例示的な反応は以下のことを含める。

(1) 高純度炭酸リチウムとHFとを反応させることでフッ化リチウム溶液を製造し、続いて、PF<sub>5</sub>との反応によってLiPF<sub>6</sub>を製造すること、

(2) 高純度炭酸リチウムとHFガスとを流動床反応器内で反応させることで、高純度及び高乾燥のLiFを製造すること、

(3) 高純度Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>と電解質MnO<sub>2</sub>とを反応させることで、高純度LiMnO<sub>2</sub>を製造すること、

(4) 高純度炭酸リチウムと酸化コバルト(CoO<sub>2</sub>)とを反応させることで、高純度酸化コバルトリチウムを製造すること、

(5) 高純度炭酸リチウムとリン酸第二鉄とを反応させることで、リン酸鉄リチウムを製造すること、

(6) 高純度炭酸リチウムとリン酸とを反応させることで、LiH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>などの電池前駆体を製造すること、これは順じて、酸化鉄と反応させることでリン酸鉄リチウムカソード粉末を与えること、

(7) 脱イオン水中に分散されている高純度炭酸リチウムとガス状塩酸とを反応させることで、超高純度塩化リチウムを製造すること、

(8) 高純度の電解質塩を製造するためのプロセス：(a) トリフル酸塩、(b) 過塩素酸塩、(c) LiASF<sub>5</sub>、(d) LiBF<sub>3</sub>及び任意の他のもの、並びに(e) リチウムビス(オキサレート)ボレート、

(9) 高純度の水酸化リチウムの製造：(a) 水中に高純度炭酸リチウムを分散すること及びそれと二酸化炭素とを反応させることによる重炭酸リチウム溶液の電解、(b) 高純度炭酸リチウム及び塩酸を反応させることによって製造される高純度塩化リチウム溶液の電解、及び(c) 高純度炭酸リチウム及び硫酸から製造される硫酸リチウムの電解で、高純度の水酸化リチウム溶液を製造。

#### 【0059】

特定の実施形態において、高純度水酸化リチウムの調製は、ハロゲン化リチウムを電気

10

20

30

40

50

化学セルに供給することを含めており、ここで、高純度水酸化リチウムが電解によって製造される一方、塩素及び水素ガスも製造される。

【0060】

他の実施形態において、リチウム塩、例えば重炭酸リチウム又は硝酸リチウムは電気化学セルに供給され、ここで、それを水中で電気分解することで、高純度水酸化リチウム、水素ガス、及び $H_2CO_3$ 又は $HNO_3$ のいずれかをそれぞれ製造することができる。

【0061】

別法として、硫酸リチウムは電気化学セルに供給され、水中で電気分解されることで、高純度水酸化リチウム、 $H_2SO_4$ 及び水素ガスを製造することができる。

【0062】

一実施形態において、高純度 $Li_2CO_3$ を $HF$ と反応させることで、2モルの高純度フッ化リチウム及び二酸化炭素を製造する。高純度のフッ化リチウムを次いで、 $PF_5$ と反応させることで、高純度 $LiPF_6$ 製品を製造する。

【0063】

別の実施形態において、高純度 $Li_2CO_3$ を2モル当量の $HBF_4$ と反応させることで、2モルの高純度 $LiBF_4$ 、並びに $CO_2$ 及び水を製造する。

【0064】

代替実施形態において、高純度 $Li_2CO_3$ を2モル当量の $CF_3SO_3H$ と反応させることで、2モルの高純度 $Li(CF_3SO_3)$ 、並びに $CO_2$ 及び $H_2O$ を製造する。

【0065】

代替実施形態において、高純度 $Li_2CO_3$ を2モル当量の $HClO_4$ と反応させることで、2モルの $LiClO_4$ 、並びに二酸化炭素及び水を製造する。

【0066】

イオン交換樹脂を再生

【0067】

本発明の別の態様において、イオン交換樹脂を再生するための方法が提供される。

【0068】

本明細書で使用される場合、「樹脂」という用語は、Amberlite(いずれかの国における登録商標)IRC-746/747/748、Purolite(いずれかの国における登録商標)S930、Purolite(いずれかの国における登録商標)S940、Purolite(いずれかの国における登録商標)S950、LEWATIT(いずれかの国における登録商標)TP-260、及びIONAC(いずれかの国における登録商標)SR-5など様々な商品名によって知られている、弱酸性のアミノホスホン酸又はイミド酢酸の活性基で置換されているジビニルベンゼン(DVB)で架橋されているポリスチレンマトリックスを指す。

【0069】

図4に示されている通りのイオン交換再生方法の一実施形態400は以下の通りである。

(1)ステップ400において、混合を防止するために低流量で脱イオン水と接触させることによって、強溶液を樹脂から排出し、

(2)所望により、水の流動化する逆洗(即ち、逆流においておよそ1.5総体積)に樹脂を流すことによって、固体及び任意の割れた樹脂を除去し(これらはカラムの出口で濾過によって回収される)、

(3)ステップ420において、酸で処理することによって、例えば希釈塩酸(即ち、10%未満の濃度)を添加することによって、樹脂から2価のイオンを除去し、

(4)ステップ430において、約30分の間カラムを酸に浸漬し、

(5)ステップ440において、5のpHに達するまで、脱イオン水で樹脂を灌ぐことで、酸をカラムから排出し、希釈し、

(6)所望により、ステップ450において、希釈NaOHをカラムに添加することによって、カラムを塩基で処理することで樹脂を再活性化させ、

10

20

30

40

50

(7) 樹脂を弱液で灌ぐことで、カラムからNaOHを排出し、希釈し、  
 (8) 給送は、下降流式において強液溶液を装填することに戻すことができ、  
 (9) 灌ぎ溶液を合わせ、再利用のために逆浸透を介して溶液をリサイクルし、並びに

(10) 所望により、ステップ(3)及び(5)からの洗浄溶液をリサイクルすることができる。

【0070】

本発明の代替実施形態において、以下の通りの方法が提供される。

(1) 低流量で脱イオン水を添加することによって、強溶液を樹脂から排出し、  
 (2) 所望により、逆洗を流すことによって、排出された固体及び任意の割れた樹脂 10  
 を該樹脂から除去し、

(3) 希釈塩酸(例えば、約10%未満の濃度を有するHCl)を添加することによ 20  
 って、カラムを酸で処理することで2価のイオンを除去し、

(4) 約5のpHに達するまで樹脂を洗浄することで、カラム上の酸を排出し、希釈し、

(5) 弱液(炭酸リチウム及び重炭酸リチウムの最大約14g/Lの濃度を有する)の流出と接触させることによって、イオン交換媒体を再生させ、

(6) 脱イオン水で樹脂を灌ぐことで、カラムを排出し、希釈し、

(7) 所望により、灌ぎ溶液を合わせ、再利用のために逆浸透を介してリサイクルする 20  
 ことができる、並びに

(8) 所望により、ステップ(3)及び(5)からの溶液をリサイクルすることができる。

【0071】

精密フィルターのリサイクル

【0072】

精密フィルターは高価であり、不純物で頻繁に遮断される。したがって、それらをリサイクルすることが必要である。フィルターのリサイクルをするいくつかの方法が開発されてきた。リサイクルする好ましい方法は、鉄を溶解するためにクエン酸を使用することであり、これは、鉄選択性フィルターがリサイクルされることを可能にする。ナトリウムEDTAなど他の化合物を使用することで、同じ結果を達成することができる。しかし、硝酸(約1%から10%溶液の濃度を有する)などの強酸溶液を使用することでフィルターをリサイクルするほうが、より有効である。汚染を防止するため、フィルターは次いで、作業に戻す前に徹底的に灌がれる。

【0073】

実施例

【実施例】

【0074】

(例1) 炭酸リチウムの製造

【0075】

ここで図1及び図2を参照すると、40は分散液であり、45は第1反応器であり、50は第2反応器であり、55はCO<sub>2</sub>槽であり、60は気体/固体/液体分離槽(デガッサー)であり、65はフィルターバッグであり、70はフィルターカートリッジであり、75は樹脂カラムであり、80は集塵器であり、85はフェルトフィルターであり、90は乾燥機であり、1は不純なカーボネート流であり、2は第1反応器給送流であり、3は第1炭素化反応器であり、4は第2炭素化反応器であり、5は第2反応器給送流であり、6はデカンターへの移送流であり、7は第1反応器へのカーボネート返送流であり、8は第1二酸化炭素リサイクルであり、9は粗濾過フィルターバッグ(Eaton-GAFによって提供される液体濾過バッグなど)に供給されるビカーボネート流であり、10は微細濾過カートリッジフィルター(ミリポアから利用可能な滅菌グレードAeriventカートリッジフィルターなど)に供給されるビカーボネート流であり、11は樹脂に供給さ 40  
 45  
 50  
 55  
 60  
 65  
 70  
 75  
 80  
 85  
 90  
 1  
 2  
 3  
 4  
 5  
 6  
 7  
 8  
 9  
 10  
 11

れるビカーボネット流であり、14は集塵器へのビカーボネットであり、15は交換体再循環流であり、16は集塵器に供給される再循環流プラスビカーボネット流を含める混合流であり、17はCO<sub>2</sub>蒸発流であり、18は槽55へのCO<sub>2</sub>返送ラインであり、19はフィルターに供給されるカーボネット流（カーボネット、ビカーボネット又はそれらの組合せが含まれ得る）であり、20は乾燥機に供給されるカーボネット流であり、21は分散液にリサイクルされる弱液であり、22は分散液にリサイクルされるリサイクル洗浄水であり、23は洗浄水流出である。

【0076】

ここで図2を参照すると、95はリサイクル流126が給送流124と混合される混合槽であり、100は膜又は隔壁膜で達成することができるカソード区画とアノード区画との間の仕切り壁105を含める電解槽であり、125は塩化リチウム溶液であり、126は電解槽の溶出物である塩化リチウム溶液であり、127は塩素ガス給送であり、128は水給送であり、129は水素ガス給送であり、130は水酸化リチウムリサイクル流であり、131は電解水酸化リチウム生成物流である。

10

【0077】

図1及び図2において示されているプロセスは以下の通りである。

【0078】

該プロセスは、3回の投入量を含めることができる分散液槽40中で出発する。給送のおよそ85%が、熱交換器などの公知手段を介して所望の温度に冷却することができる弱液としてライン21を介して入る。給送ライン21は、約15g/Lの炭酸リチウム/重炭酸リチウム濃度を有することができる。槽40へのライン21の質量流量は約1428kg/時である。給送のおよそ15%は、所望の温度に公知手段によって冷却することができるリサイクルされた洗浄水としてライン22を介して槽40に供給される。ライン22中のこの溶液は、約7g/Lの炭酸リチウム/重炭酸リチウム濃度を有することができ、約252kg/時の質量流量で供給することができる。未加工の炭酸リチウムは、スクリューフィーダー1を介して約30g/Lの速度及び約1680kg/時の質量流量にて正常の操作条件下で供給することができる。槽40への3回の投入は、槽全体において均一分散固体として不溶性炭酸リチウムを維持するため十分に攪拌して混合される。例示的な滞留時間は11分である。該溶液は次いで、槽40からライン2を介して第1反応器45中にポンプで送られ、ここで、CO<sub>2</sub>ガスはライン3を介して供給され、重炭酸リチウムに形質転換され、したがってリチウムを可溶性にさせる。

20

【0079】

図3を参照すると、重炭酸リチウムへのこうした形質転換が発生し得る、第1及び第2反応器45及び50と同様又は同じであってよい例示的な反応器200が提供される。特定の実施形態において、炭酸リチウム溶液は反応器200にライン202を介して供給され、炭酸ガスは該反応器にライン204を介して供給される。反応器200は、様々な区分、例えば第1区分206、第2区分208、第3区分210、第4区分212及び第5区分214に分離することができる。反応器200は、第1及び第2区分を分離させるプレート222、第2及び第3区分を分離させるプレート224、第3及び第4区分を分離させるプレート226、並びに第4及び第5区分を分離させるプレート228など、様々な区分を分離させる様々なプレートを含めることができる。反応器200は、反応槽内に位置される攪拌器228を含めることもできるので、攪拌器は、炭酸リチウム及び二酸化炭素の十分な混合を提供することが可能である。攪拌器228は、徹底的な混合を提供できるように設計された様々な翼又は突起229を含めることができる。反応器200は、バッフル220を含めることもできる。過剰の二酸化炭素はライン230を介して反応器200を出て、該溶液は232を介して除去することができる。

30

【0080】

反応器への二酸化炭素の流量は、少なくとも約200L/分、別法として少なくとも約250L/分であってよい。一般に、少なくともモル当量の二酸化炭素が提供され、より好ましくはモル当量をわずかに超える（即ち、少なくとも約1.05モルの）二酸化炭素

40

50

が提供され、別法として約 1.1 モル当量を超える二酸化炭素が提供される。固体炭酸リチウムは、デガッサー 60 の底部からポンプ 7 を介して反応器 45 の底部にリサイクルすることができる。該反応のこの段階中、温度は、一部には、行われる発熱性化学反応により約 50 増加させることができる。第 1 反応器 45 からの溶液は、次いで、ライン 5 を介して、所望により熱交換器を通して、第 2 反応器 50 に約 1600 kg / 時から約 1700 kg / 時の間の流量で給送することができる。特定の実施形態において、流量は少なくとも約 1500 kg / 時である。熱交換器を使用することで、該流体をほぼ室温の温度に冷却することができる。ライン 4 は、CO<sub>2</sub> を第 2 反応器 45 に少なくとも約 100 L / 分、別法として少なくとも約 120 L / 分、別法として約 135 L / 分の流量で供給する。特定の実施形態において、この供給は、大気圧をわずかに上回る圧力で行われるが、より大きいスループットにて上昇圧力で行うこともできる。第 1 及び第 2 反応器の操作体積はそれぞれ約 500 リットルであり得るが、異なる操作体積を有する反応器を使用してもよい。該溶液は、約 20 の温度に冷却し、第 2 反応器 50 にポンプ 5 を介して供給することができる。第 2 反応器 50 内で発生する反応の発熱は、温度を約 1 から 2 上昇させる。ライン 4 は、CO<sub>2</sub> ガスを反応器 50 に約 135 L / 分の流れの流量で供給する。第 2 反応器 50 は、第 1 反応器 45 と同様の段階反応器であってよい。反応器 50 内の温度は、化学反応の結果として約 1 上昇することがある。第 2 反応器 50 を約 20 を下回る温度で操作することで、より高い溶解性の炭酸リチウムを溶液中へ添加することを可能にし、これは順じて、より大きな生産力（即ち、より大きなスループット及びより高い収率）をもたらすことができる。ビカーボネート含有溶液は、6 を介して第 2 反応器 45 からデガッサー槽 60 に移される。デガッサー槽 60 内で、気体、固体及び液体が分離される。固体は、スラリーとしてライン 7 を介して第 1 反応器 45 にポンプで送ることができる。CO<sub>2</sub> を含めることができる気体は分離され、気体を CO<sub>2</sub> 槽 55 にリサイクルすることができるライン 8 を介して供給し、第 1 又は第 2 反応器 45 又は 50 のいずれかに再供給することができる。液体ビカーボネートは、ライン 9 を介して、少なくとも 1 個及び好ましくは 2 個の機械的フィルター 65 に通してポンプで送られる。機械的フィルターは、10 μm のフィルターバッグを含む第 1 フィルター、1 μm のフィルターバッグを含む第 2 フィルターを含めて、異なる大きさの複数の個々のフィルターを含める。濾過された重炭酸リチウム溶液は、1 個又は複数のフィルターカートリッジ、例えば 0.2 μm のフィルターを含む第 1 カートリッジ及び 0.3 μm のカートリッジを含む第 2 カートリッジを含むことができる第 2 機械的フィルター 70 に供給することができる。第 2 カートリッジは、イオン交換システム 70 に給送される鉄を防止するように構成することができる。カートリッジ再生プロセスは下記において考察する。重炭酸リチウム含有溶液は、ライン 11 を介してイオン交換樹脂カラム 70 にポンプで送ることができる。イオン交換樹脂は、フィルターバッグ 65 及びフィルターカートリッジ 70 を通過する可溶性金属 2 値のイオンを除去することができる。特定の実施形態において、イオン交換 75 は、2 個のカラム、操作中である 1 個のカラム及び再生されつつある第 2 カラムを含めることができる。イオン交換カラムは、操作する媒体が飽和した場合、操作と再生の間で移行することができる。イオン交換システムからの濾過溶液は、ライン 14 を介して集塵器 80 に給送される。集塵器 80 は、所望により、熱交換器を含めることができる再循環システムによって加熱することができる。集塵器 80 からの溶液は、槽の底部から給送することができ、ライン 15 を介して返送ライン 16 にポンプで送られる。イオン交換カラム 75 からの溶液は、ライン 16 中でライン 15 からの加熱溶液と合わせ、集塵器 80 に供給することができる。集塵器 80 は、ライン 16 の流動によって攪拌することができる。所望により、集塵器 80 は、攪拌器を含めることができる。集塵器 80 中の溶液は約 95 の温度で維持することができ、これは、ビカーボネートからの CO<sub>2</sub> の分離を容易にする。固体カーボネートはオーバーフローによって集塵器 80 を出て、CO<sub>2</sub> はライン 17 を介して冷却し、回収することができる。炭酸ガスは、ライン 18 を介して 2 個の反応器 45 又は 50 にリサイクルすることができる。重量により約 90 % の炭酸リチウムを含める生成物流は、ライン 19 を介してフィルター帯域 85 にポンプで送ることができる。該弱液は、真空

釜システム中で回収することができ、冷却し、ライン 21 を介して分散液槽 40 にポンプで送ることができる。この液の一部を、樹脂の再生用に貯蔵することができる。第 1 洗浄は、同じ洗浄リサイクル水で行うことができる。第 2 洗浄は、脱イオン水を用いて約 92 の温度で行うことができる。各洗浄からの水は、再利用のために同じ槽中で合わせることができる。この水は、冷却し、分散液槽 40 にポンプで送ることができる。この水の流出ライン 23 がある。

【0081】

図 2 を参照すると、約 10 % から 40 % の間の濃度を有する塩化リチウム給送流 124 は、槽 95 に供給することができる。塩化リチウムは、地熱ブライン又は他のブラインを含めて、抽出プロセスから調達することができる。槽 95 からの塩化リチウムは、ライン 125 を介して電解槽 100 に供給することができる。溶出塩化リチウム溶液電解槽 100 は槽 95 にライン 126 を介してリサイクルバックすることができる一方、塩素ガス及び水素ガスが、それぞれ流出口 127 及び 129 を通って電解槽から出る。水は、ライン 128 を介して電解槽 100 に供給される。水酸化リチウムはライン 130 を介して電解槽 100 にリサイクルすることができ、水酸化リチウム生成物流 131 は回収することができる。電解槽 100 において、リチウムイオンは、遊走力及び拡散力を手段としてアノード区画からカソード区画に移動する。

【0082】

(例 2) 樹脂をカラムに装填

【0083】

樹脂をカラムに、以下の通りに装填する。最初に、208 L のバレル中で Puroli te ( いずれかの国における登録商標 ) S 940 樹脂が脱イオン水と混合される。約 1,060 L の体積を有するカラムに、約 1/2 体積の脱イオン水を添加した。漏斗を使用し、樹脂及び脱イオン水が手動でカラムに添加される。必要とされる場合、カラムの底部のバルブを開くことで少しの水を抜き出す。およそ 440 L の樹脂がカラムに導入されるまで、該ステップを反復する。

【0084】

(例 3) 樹脂再生

【0085】

本発明の一実施形態において、イオン交換樹脂の再生のための方法が以下の通りに提供される。

(1) 強液を該排出溶液から除去し、保持槽中に置き、強液をカラムの上部に約 2 から 4 総体積 / 時間の速度でポンプで送られる約 1 総体積の脱イオン水と置き換える。

(2) 樹脂を脱イオン水から取り出し、カラムをカラムの底部から約 1.5 総体積の水を用いて 1.2 総体積 / 時間の速度で満たし、

(3) カラム中の溶液の pH を低下させることで保有金属元素を放出させ、カラムを、約 1 ~ 8 % の間、好ましくは 4 % の濃度を有する 2 総体積の HCl 溶液を用いて約 2.4 総体積 / 時間の速度で充填し、

(4) 該酸を適所に約 30 分間放置し、

(5) ステップ (3) 及び (4) を反復し、

(6) カラムの pH が中性の pH に近づくまで、カラムを約 2.1 総体積の脱イオン水を用いて約 2.4 総体積 / 時の速度で灌ぎ、

(7) カラムを、約 2 % から 4 % の間の濃度を有する約 2.4 総体積の苛性ソーダ溶液を用いて約 2.4 総体積 / 時の速度で灌ぐことで、多価のイオンの捕獲を可能にする活性形態に樹脂を変換して戻し、

(9) 約 2.4 総体積の弱液 LiHCO<sub>3</sub> を約 2.4 総体積 / 時の速度でカラムに通して循環させることで、Na<sup>+</sup> イオンを Li<sup>+</sup> と置き換える、

(10) 排出ステップ中の保持槽に一時的に移された強液を、カラムに約 1.2 総体積 / 時間の速度で返送する。

(例 4)

10

20

30

40

50

## 【0086】

カートリッジフィルターは非常に高価であり、フィルターの周りのプラスチック及びカートリッジの接続部は脆弱であるので置換の前に1回使用するだけにすべきである。本発明の別の態様において、カートリッジのその場再生のための方法が提供される。全てのステップは逆流において行われる。図5を参照して、方法500を示す。

(1) 第1濯ぎステップ510において、約200Lの脱イオン水を、例えば約2インチ×40インチの寸法を有する精密濾過カートリッジに通して循環させることで、固体粒子を除去し、

(2) 酸処理ステップ520において、 $\text{HNO}_3$ の20%溶液およそ5Lを約200Lの脱イオン水に添加し、カートリッジに通して循環させ、10

(3) 第2濯ぎステップ530において、約200Lの脱イオン水をカートリッジに通して循環させることで、酸を除去し、

(4) 塩基処理ステップ540において、水酸化ナトリウム又は弱液など強塩基の50%溶液約290mLを約200Lの脱イオン水に添加し、カートリッジに通してポンプで送り、

(5) 第3濯ぎステップ550において、約200Lの脱イオン水をカートリッジに通して再循環させることで、苛性ソーダを除去する。

## 【0087】

本発明の別の実施形態において、最初に塩化リチウムを固体炭酸リチウムに変換することなく、高純度炭酸リチウムを作成するためのプロセスが以下の通りに提供される。20

(1) およそ塩化リチウム濃度40wt%の精製塩化リチウム流を、膜又は分離器のいずれかが備えられている電解槽に供給し、

(2) 電流を電解槽に供給し、塩素をアノードで発生させ、水素をカソードで発生させ、4重量%を超える水酸化リチウムの溶液をカソード区画内において製造し、

(3) 水酸化リチウム溶液を冷却し、二酸化炭素と一緒に炭素化反応器に給送し、ここで、それを直接重炭酸リチウムに変換し、

(4) 該溶液をガスから分離し、任意の炭酸リチウム固体を形成し、

(5) 重炭酸リチウム溶液を濾過することで、鉄、シリカ及び他の不純物などを含める微量の不純物を除去し、30

(6) 所望により、該溶液をイオン交換カラムに通過させることで、2価のイオンを除去し、

(7) 該溶液を析出反応器に給送し、約95℃の温度に加熱することで、高純度の炭酸リチウムを析出させ、並びに

(8) 該溶液を、電解槽のためのカソード区画にリサイクルバックする。

## 【0088】

(例5) 電流の効果

## 【0089】

試験番号1

試験条件を表1下記に示す。

## 【表1】

表1

パラメータ	中央値
電流	76.8 A
電流密度	6,000 A/m <sup>2</sup>
電圧	5.5 V
流量	210 L/時間 (0.14 m/秒)
試験持続期間	100 分
温度	50-55°C
LiOH (当初)	3.5 M
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (当初)	0.11 M
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (当初)	2.3 M

10

## 【0090】

Nafion (いすれかの国における登録商標) 350膜を2% LiOHの溶液で調整した。生産量を3つの異なる様式：カソード液の滴定によるLiOH、アノード液の滴定によるH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、及びアノード液のイオン結合プラズマ原子発光分光法を用いる分析又はイオン結合プラズマ質量分析のいすれかによるLi<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>によって算出した。水酸化リチウム、硫酸及び硫酸リチウムの3つの濃度を、それぞれ59%、61%及び61%で測定することによって、電流効率を測定した。平均の電流効率は60%であった。

20

## 【0091】

## 試験番号2

電流密度を4000 A/m<sup>2</sup> (51.2 A)に低下し、持続期間を135分に増加させることで、上記試験番号1における通り、400,000クーロン超の総負荷を可能にした。得られた電流効率は、LiOH = 71%、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 59%、及びLi<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 55%で、平均62%であった。

30

## 【0092】

## 試験番号3

電流密度を3000 A/m<sup>2</sup> (38.4 A)に、持続期間を180分に固定した。電流効率は、LiOH = 53%、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 62%、及びLi<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 67%で、平均62%であった。

## 【0093】

## 試験番号4

電流密度を3500 A/m<sup>2</sup> (44.8 A)に、持続期間を154分に固定した。電流効率は、LiOH = 59%、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 62%、及びLi<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 74%で、平均62%であった。

40

## 【0094】

## (例6)

## 【0095】

電解プロセスの目的は、精製された濃縮LiClを、重炭酸リチウムの変換のための濃縮LiOH溶液に変換した後、気体-液体-固体分離ステップで図10に記載されているプロセス・ステップに、及び図10に記載されているプロセス・ステップに重炭酸リチウム溶液を通過させることで、炭酸リチウムを製造することである。セルの効率を決定する制限因子は、膜を横切る水酸化物の逆移動により、カソード液における水酸化リチウムの濃度である。実験プログラムは、4つの異なる水酸化物濃度でセルを操作することで、その効果を位置づけ、調製することができる最大濃度を決定するように設計した。

50

## 【0096】

該実験で、水酸化物濃度に応じて透析プロセスの電流効率及びエネルギー利用を測定した。上記の化学的性質区分に記載されている通り、 $\text{Li}^+$ イオンは印加された電場下をアノード液からカソード液に移動する一方、水はカソードで $\text{H}_2$ 及び $\text{OH}^-$ に電気分解される。理論上、外部回路内を通過した各電子は、カソード液中の1個の $\text{LiOH}$ 分子の増加に対応し、時間の経過による $\text{LiOH}$ の濃度における増加をもたらす。しかし、プロセスの主な非効率であるカソード液からアノード液への $\text{OH}^-$ イオンの逆移動は、カソード液の $\text{OH}^-$ 濃度に依存性である。本明細書において報告されている実験は、水を公知速度で添加することによってカソード液の $\text{OH}^-$ 濃度を一定に維持するという意図を持って行った。該反応の効率は、水添加の添加実速度と理論に基づき予測されたものとを比較することによって測定した。 10

## 【0097】

## 実験の設定

## 【0098】

電解システムは、電解セル、並びにアノード液及びカソード液の流れシステムで構成した。 $\text{LiCl}$ 溶液の電解は、ICLによって製造されたFM01電解槽（クロル・アルカリ工業において商業的に使用されているFM21電解槽のスケールモデル）を使用して実施した。電解槽はランタンブレード型の電極を含めており、酸化ルテニウム被膜チタンをアノードとして使用し、ニッケルをカソードとして使用した。Naftion（いずれかの国における登録商標）982を膜として使用した。活性表面積は $64\text{ cm}^2$ （ $4 \times 16\text{ cm}$ ）であり、セルギャップは約 $12 \sim 13\text{ mm}$ であった。FM01電解槽を $16\text{ cm}$ 方向に並行な流れ方向で操作したので、これが電極から展開されたガス（塩素及び水素）の管理を改善した。さらに、アノード液及びカソード液の流れは通例セルの反対側から給送されるが、これらの試験においては、それらを同じ側から給送することで、再びガス遮蔽の効果を制限した。 20

## 【0099】

アノード液流れシステムには、給送槽、ポンプ、脱ガス槽、塩素スクラバー及び回収槽が含まれていた。約21重量%の濃度を有する塩化リチウム溶液をアノード液給送槽内に置き、約90℃に加熱した。該溶液を、單一回通過方式にて、 $0.13\text{ cm/s}$ の面速度に対応する約 $20\text{ cm}^3/\text{分}$ の流量で、セルのアノード室にポンプで通した。セルから出て直ちに、 $\text{LiCl}$ 溶液及び同伴 $\text{Cl}_2$ ガス（アノードで生成）を、塩素スクラバーが備えられている脱ガス槽に直ぐに通すことで、塩素を除去した。該溶液を次いで、貯蔵用の回収槽内にポンプで送った。 30

## 【0100】

カソード液流れシステムには、槽、ポンプ及び水給送のシステムが含まれていた。水酸化リチウムを槽内に置き、約95℃に加熱し、再循環方式にて、 $0.33\text{ cm/s}$ の面速度に対応する約 $50\text{ mL/分}$ の流量でセルのカソード室に給送した。水を該システムに、ぜん動ポンプを使用して連続的に添加することで、一定の $\text{LiOH}$ 濃度を維持しようとした。添加の速度は、水槽の重量損失によってモニタリングした。窒素をカソード液再循環槽を通して気泡にすることで、 $\text{LiOH}$ と空気からの $\text{CO}_2$ との反応を最小にした。 40

## 【0101】

4つの実験に使用された実験条件を下記表2に要約する。これらの条件は、全ての実験に関して同じであった。カソード液中の水酸化物の濃度は、4つの実験間で $2.5\text{ M}$ から $0.7\text{ M}$ で変化させた。

## 【表 2】

表 2. 行われた電解実験において使用された主なパラメータの概要

パラメータ	値
電流密度	3000 A m <sup>-2</sup>
電極面積	64 cm <sup>2</sup>
アノード液体積	60 cm <sup>3</sup>
カソード液体積	60 cm <sup>3</sup>
LiCl 流入濃度	21 wt%
LiCl 流入 pH	0.5-0.7
温度	90°C
操作の時間	2-3 時間
アノード液 (LiCl) 流動速度	0.13 cm/秒
カソード液 (LiOH) 流動速度	0.33 cm/秒

10

## 【0102】

該試料を、セルの操作中にカソード液の流入口及び流出口、並びにアノード液流出口で30分毎に回収した。セル電圧を、ハンドヘルド・マルチメーターを使用してセル末端でモニタリングした。流入口及び流出口のカソード液水酸化物濃度の間の差異並びにセル電圧を使用して、セルの効率及びエネルギー消費を算出した。

## 【0103】

20

結果

## 【0104】

ここで図6から図9及び表3を参照すると、4つの実験の結果が要約されている。図6は、水酸化物濃度の実時間測定がない場合、水添加の速度を調節することだけに基づく一定のLiOH濃度を維持することの難しさを示している。これは、水が消費され得るか、又は電解、蒸発、及びLi<sup>+</sup>カチオンとともに膜を横切る移動を含めて様々な機序によってカソード液に添加され得るからであると考えられる。一般に、該データは、LiOHの初濃度が高いほど、水添加を介して濃度を一定に維持するという作業が困難であることを示唆している。

## 【0105】

30

セル電圧は全ての実験作業に関しておよそ4.3~4.4Vであり(図7に示されている)、電圧が水酸化物濃度と比較的無関係であることを示している。それは、エネルギー消費が電極及び膜の反応の電気効率によって大きく動かされることを暗示している。該研究に使用されているFM01電解槽のセルギャップ(12~13mm)は、市販のセル(2~3mm)と比較して大きいので、市販のセルは、本明細書において測定されたものより低いセル電圧を有すると予想される。

## 【0106】

電流効率は、図8に示されている通り、増加するLiOH濃度とともに減少する。これは、LiOH濃度が増加するにつれて、カソード液からアノード液に膜を横切るOH<sup>-</sup>アニオンの逆移動が増加することによる可能性が高い。図9に示されている通り、全実験が約同じ電流密度で行われ、セル電圧が本質的に一定であったので、この現象はエネルギー消費の増加もたらした。該データは、異なる結果を達成する操作条件の範囲又は他の膜を同定することが可能であり得るが、LiOHの実用限界濃度は約1~2Mであることを示唆している。

## 【0107】

40

表3はこの研究の知見を要約しており、LiOHの濃度が減少するとLiOH製造の効率が増加し、約1M(2.4wt%)LiOHの濃度に関して約80~88%の間の効率に届くことを示している。セル電圧はLiOH濃度と比較的無関係であるので、効率はエネルギー必要量も削り、これは、約1Mの濃度で製造されるLiOHの1kg当たり約5kWhまで減少する。LiOH製造速度も、2.4wt%LiOH濃度で最大(2.1~

50

2.4 kg/m<sup>2</sup>/時)である。

【表3】

表3. 実験プログラムの主な結果の概要

試験ID	LiOH(開始)	LiOH(最終)	セル電圧	水添加	効率	製造速度*	エネルギー
	M	M	V	g/分	%	kg LiOH/m <sup>2</sup> /時	kWh/kg LiOH
6月8日	2.57	3.28	4.37	0.5	35	0.94	15
6月10日	1.62	1.88	4.45	5	65	1.74	8
6月12日	0.94	0.92	4.28	11	80	2.14	5
6月15日	0.69	0.89	4.33	10	88	2.36	5.3

\*データから算出 (製造速度 = 2.68 kg の LiOH/m<sup>2</sup>/時 × 効率)

【0108】

(例7) 固体水酸化リチウムから出発する精製 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

【0109】

分散

【0110】

固体水酸化リチウムー水和物を、およそ 43.3 kg/時で分散液槽40にライン1を介して給送した。リサイクルされる洗浄水及び弱液は、それぞれライン21及び22を介してリサイクルする。槽への総流量は約 22 kg/分であり、流動物の約 80% が弱液であり、残留している流動物は洗浄水である。生じた混合物は、炭酸リチウム及び水酸化物の溶液であった。溶液温度は、およそ 20 であった。

【0111】

反応

【0112】

水酸化リチウムから炭酸リチウム及び重炭酸リチウムへ変換するための反応の速度を、第1反応器45の流出口側で約 8.5 に pH を維持することによって制御した。第1反応器45へのCO<sub>2</sub>流動を調節することで、このpHを維持した。CO<sub>2</sub>流量は約 300 L/分であり、反応器を出る溶液の温度が、反応の発熱によりおよそ 30 に上昇した。溶液温度を、第1及び第2の2つの反応器45及び50の間の熱交換器を手段として、20 に冷却した

【0113】

CO<sub>2</sub>を第2反応器に 275 L/分の流量で給送すると、第2反応器は、残留している未変換 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を重炭酸リチウムに変換し、反応器の流出口側の温度が反応の発熱により約 23 に上昇した。

【0114】

重炭酸リチウム溶液を次いで、例1における場合と同じプロセスに同条件下で通過させた。最初に溶液は気体/固体/液体分離器60を通過し、次いで濾過65及び70、イオン交換75を通過し、集塵器80に進み、濾過85及び乾燥90まで進む。

【0115】

樹脂

【0116】

水酸化リチウムー水和物は、炭酸リチウムより有意に低いカルシウム及びマグネシウムの濃度を有していた。したがって、60から90の間の強液総体積までの再生間の時間を増加することができた。

【0117】

フィルター帯域

【0118】

第2洗浄の流量を、92 に加熱された脱イオン水 3 L/分まで調節した。第1洗浄の

10

20

30

40

50

流量は、例 1 における場合と同じであった。

【 0 1 1 9 】

ドライヤー

【 0 1 2 0 】

乾燥機を、例 1 に記載されている通りに操作し、およそ 35.83 kg / 時の精製炭酸リチウムを製造した。化学的収率は 93 % 前後であった。

【 0 1 2 1 】

(例 8) 炭酸リチウムの製造

【 0 1 2 2 】

図 1 において、高純度及び超高純度炭酸リチウムの製造のためのシステムは、粒子の懸濁液を提供するように構成されている分散液槽 40、第 1 炭素化反応器 45、第 2 炭素化反応器 50、CO<sub>2</sub> 槽 55、気体 / 固体 / 液体分離槽（デガッサー）60、フィルターバッグを含める第 1 濾過システム 65、フィルターカートリッジを含める第 2 濾過システム 70、イオン交換カラム 75、集塵器 80、ベルトフィルター 85、及び乾燥機 90 を含める。給送ライン 1 は不純なカーボネートを反応器に供給し、第 1 反応器への給送はライン 2 を介しており、CO<sub>2</sub> は第 1 反応器にライン 3 を介して給送され、CO<sub>2</sub> は第 2 反応器にライン 4 を介して給送され、炭酸リチウムは第 2 反応器にライン 5 を介して給送され、第 2 反応器からの炭酸リチウムはデカンターにライン 6 を介して移され、カーボネートの一分量は第 1 反応器にライン 7 を介して返送され、脱気 CO<sub>2</sub> はライン 8 を介して除去され、ビカーボネートはフィルターバッグにライン 9 を介して供給され、ビカーボネートはカートリッジにライン 10 を介して供給され、ビカーボネートはイオン交換樹脂にライン 11 を介して供給され、ビカーボネートは集塵器にライン 14 を介して供給され、熱交換器再循環はライン 15 を介しており、ライン 16 は再循環の混合物を集塵器から、及びビカーボネートをイオン交換樹脂から集塵器に供給し、集塵器によって分離された CO<sub>2</sub> はライン 17 を介してリサイクルされ、リサイクルライン 17 及びデガッサーライン 8 からの CO<sub>2</sub> は保持槽にライン 18 を介して供給され、カーボネートはフィルターにライン 19 を介して供給され、濾過されたカーボネートはフィルターから乾燥機にライン 20 を介して供給され、フィルターからの弱液は分散液槽にライン 21 を介して供給され、リサイクルされた洗浄水はフィルターから分散液槽にライン 22 を介して供給され、及び洗浄水流出物はフィルターからライン 23 を介して除去される。

10

20

30

【 0 1 2 3 】

当技術において理解されている通り、全ての装置又は機器が図に示されているわけではない。例えば、当分野の技術者は、様々な保持槽及び / 又はポンプが本方法に採用され得ることを認識されよう。

【 0 1 2 4 】

単数形の「1つ（a）」、「1つ（a n）」及び「該」は、文脈が明らかに別途指示していない限り、複数の指示対象を含める。

【 0 1 2 5 】

所望の、又は所望により、は、引き続いて記載されている事象又は状況が起こる場合があり、又は起こらない場合もある。該記載は、事象又は状況が起こる例、及びそれが起こらない例を含める。

40

【 0 1 2 6 】

範囲は、本明細書において、約 1 つの特定値から及び / 又は約別の特定値までとして表され得る。こうした範囲が表される場合、別の実施形態は、前記範囲内における全ての組合せと一緒に 1 つの特定値から及び / 又は他の特定値までであることが理解されるべきである。

【 0 1 2 7 】

この明細書全体にわたり、特許又は公報が参照されている場合、これらの参照の開示は、それらの全体において、本発明が関連する最先端技術をより十分に記載するため、これらの参照が本明細書においてなされた記述と矛盾している場合を除いて、参照によりこの

50

明細書に組み込まれることが意図される。

【0128】

本明細書で使用される場合、値の範囲に関する約及びおよそという用語の列挙は、列挙された範囲の上端及び下端の両方を含めると解釈されるべきである。

【0129】

本発明を詳細に記載したが、本発明の原理及び範囲から逸脱することなく、これより後に様々な変化、代替及び修正がなされ得ることが理解されるべきである。すなわち、本発明の範囲は、以下の請求項及びそれらの適切な法的均等物によって決定されるべきである。

なお、下記〔1〕から〔19〕は、いずれも本発明の一形態又は一態様である。

10

〔1〕

工業グレード Li, CO<sub>3</sub> を含む第1水溶液と CO<sub>2</sub> とを反応させることで、溶解 Li HCO<sub>3</sub> を含む第2水溶液を形成するステップ、

気体 - 液体 - 固体分離器を使用して、未反応 CO<sub>2</sub> 及び不溶性の化合物を該第2水溶液から分離することで、第3水溶液を製造するステップ、

該第3水溶液とイオン選択性媒体とを接触させることによって溶解不純物を該第3水溶液から除去することで、第4水溶液を製造するステップ、並びに

少なくとも約 99.99 % の純度を有する Li, CO<sub>3</sub> を該第4水溶液から析出させるステップ

を含む、高純度炭酸リチウムを製造する方法。

20

〔2〕

前記第2水溶液から分離された前記不溶性化合物が前記第1水溶液にリサイクルされる、〔1〕に記載の方法。

〔3〕

Li, CO<sub>3</sub> を析出させる前に前記第3水溶液を約 50 の温度に予備加熱するステップをさらに含む、〔1〕に記載の方法。

〔4〕

CO<sub>2</sub> を溶液から除去し、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を析出させる操作が可能な逆浸透装置に前記第3水溶液を供給することで Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を濃縮するステップをさらに含む、〔1〕に記載の方法。

30

〔5〕

約 99 % 未満の純度を有する Li HCO<sub>3</sub> を含有するブライン水溶液と CO<sub>2</sub> とを大気温度で接触させることで、Li HCO<sub>3</sub> 及び溶解イオンを含む第2水溶液を形成するステップ、

ガラス - 液体 - 固体反応器を使用して不溶性化合物を該第2水溶液から分離することで、Li HCO<sub>3</sub> 及び溶解イオンを含む第3水溶液を形成するステップ、

イオン選択性媒体を用いて少なくとも一分量の溶解イオンを該第3水溶液から抽出することで、溶解 Li HCO<sub>3</sub> を含有し、該第3水溶液に対して低減濃度の溶解イオンを有する第4水溶液を形成するステップ、

該分離ステップ及び抽出ステップを実施しながら定圧を維持するステップ、並びに

該第4水溶液を加熱することで、固体 Li HCO<sub>3</sub> 、気体 CO<sub>2</sub> 及び溶解不純物を形成するステップ

を含む、高純度炭酸リチウムを製造する方法。

40

〔6〕

前記第2水溶液から分離された前記不溶性化合物が前記第1水溶液にリサイクルされる、〔5〕に記載の方法。

〔7〕

高圧で操作し、それによって Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を濃縮するように構成されている逆浸透装置に前記第2水溶液を供給するステップをさらに含む、〔5〕に記載の方法。

〔8〕

50

[ 1 ] に記載の方法に従って得られる高純度  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  と  $\text{HF}$  とを反応させることで、フッ化リチウム溶液を製造するステップ、及び

該溶液と  $\text{PF}_5$  とを反応させることで、 $\text{LiPF}_6$  を製造するステップを含む、高純度の  $\text{LiPF}_6$  を製造する方法。

[ 9 ]

[ 1 ] に記載の方法に従って調製される高純度炭酸リチウムと  $\text{HF}$  ガスとを流動床反応器内にて反応させるステップを含む、高純度であり乾燥している高純度の  $\text{LiF}$  を製造する方法。

[ 10 ]

[ 1 ] に記載の方法に従って調製される高純度炭酸リチウムと電解質  $\text{MnO}_2$  とを反応させることで高純度  $\text{LiMnO}_2$  を製造するステップを含む、高純度の  $\text{LiMnO}_2$  を製造する方法。

10

[ 11 ]

[ 1 ] に記載の方法に従って調製される高純度炭酸リチウムと酸化コバルトとを反応させることで高純度酸化コバルトリチウムを製造するステップを含む、高純度の酸化コバルトリチウムを製造する方法。

[ 12 ]

[ 1 ] に記載の方法に従って調製される高純度炭酸リチウムと高純度リン酸第二鉄とを反応させることで高純度リン酸鉄リチウムを製造するステップを含む、高純度のリン酸鉄リチウムを製造する方法。

20

[ 13 ]

[ 1 ] に記載の方法に従って調製される高純度炭酸リチウムとリン酸とを反応させることで高純度の  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  を製造するステップを含む、高純度の  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  を製造する方法。

[ 14 ]

前記  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  と酸化鉄とを反応させることでリン酸鉄リチウムを製造することをさらに含む、[ 13 ] に記載の方法。

[ 15 ]

脱イオン水及び[ 1 ] に記載の方法に従って調製される高純度炭酸リチウムを含む溶液とガス状塩酸とを反応させることで高純度の塩化リチウムを製造するステップを含む、高純度の塩化リチウムを製造する方法。

30

[ 16 ]

トリフル化又はペルクロル化のいずれかによって、及び  $\text{LiASF}_5$ 、 $\text{LiBF}_3$ 、リチウムビス(オキサレート)ボレート又はそれらの組合せを使用して、[ 1 ] に記載の方法に従って調製される高純度炭酸リチウムを反応させるステップを含む、高純度の電解質塩を製造する方法。

[ 17 ]

[ 1 ] に記載の方法に従って調製された高純度の重炭酸リチウムを含む溶液を電解することによって高純度の水酸化リチウムを製造する方法。

[ 18 ]

最大約 40 重量 % の塩化リチウム濃度を有する、精製塩化リチウム流を含む第 1 水溶液を、膜又は分離器が備えられている電解槽に給送することで、少なくとも 10 重量 % の塩化リチウムを含む第 2 水溶液を形成するステップ、

40

電流を前記電解槽に供給することで、カソード区画内において 4 wt % を超える水酸化リチウムを含む第 3 水溶液を製造するステップ、

所望により、該第 3 水溶液を冷却し、該第 3 水溶液及び二酸化炭素を炭素化反応器に供給することで、重炭酸リチウムを含む第 4 水溶液を製造するステップ、

気体 - 液体 - 固体反応器を使用して形成される二酸化炭素及び炭酸リチウムの固体から該第 4 水溶液を分離させるステップ、

該第 4 水溶液を濾過することで、微量の不純物を除去するステップ、並びに

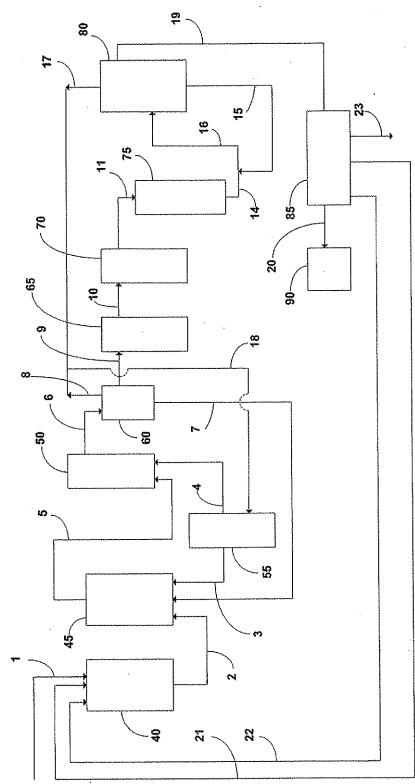
50

濾過された該第4水溶液を、少なくとも約95°の温度で保持される析出反応器に給送することで、高純度の炭酸リチウムを析出するステップ  
を含む、高純度の炭酸リチウムを製造する方法。

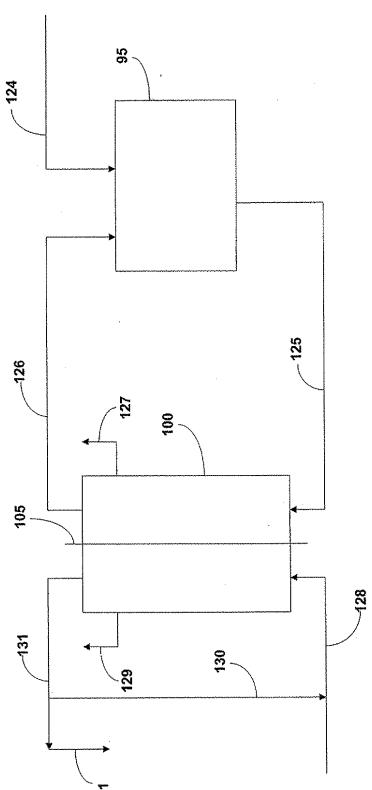
【19】

前記濾過ステップに続いて前記第4水溶液をイオン交換カラムに供給することで2価のイオンを除去することをさらに含む、【18】に記載の方法。

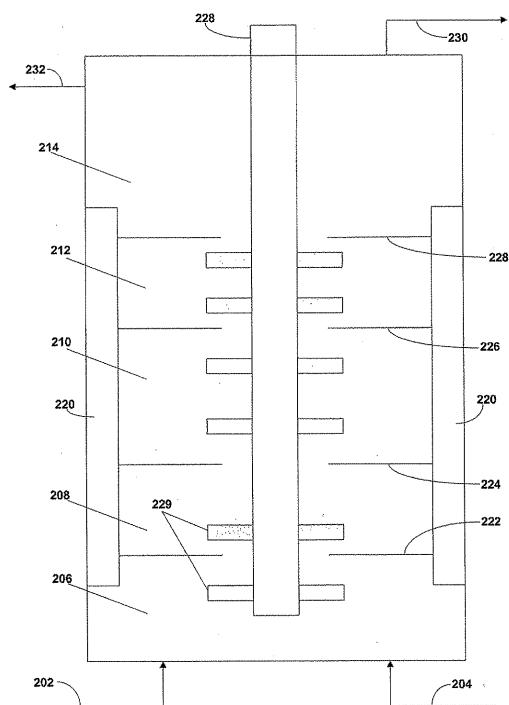
【図1】



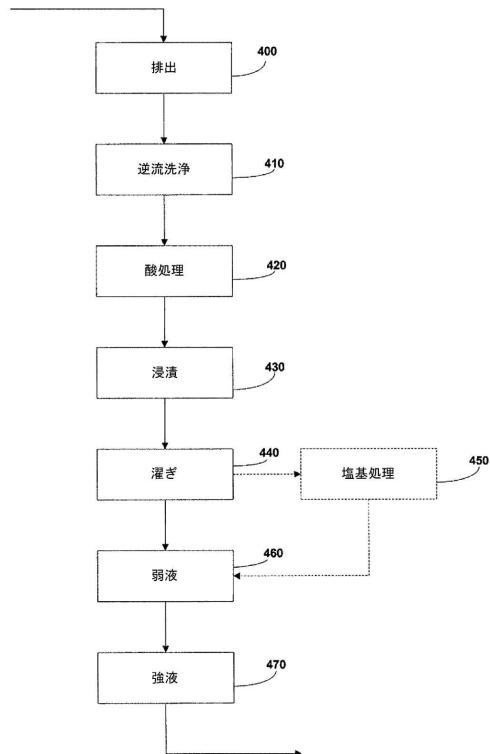
【図2】



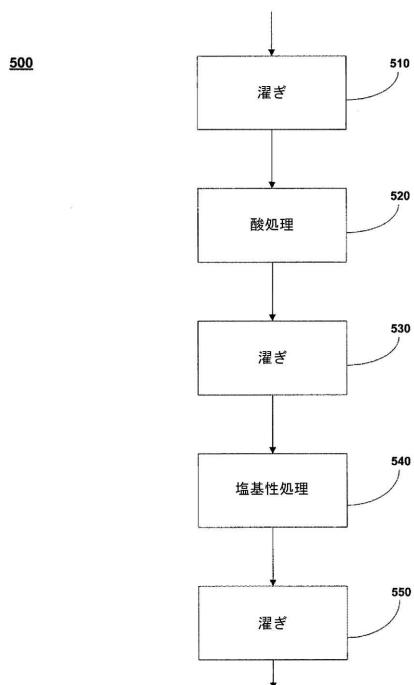
【図3】



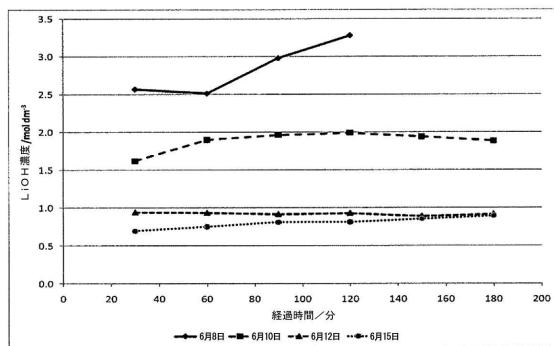
【図4】



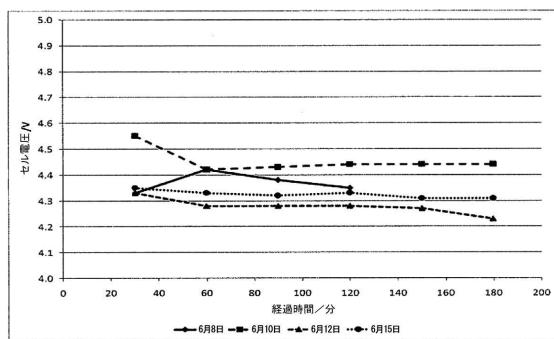
【図5】



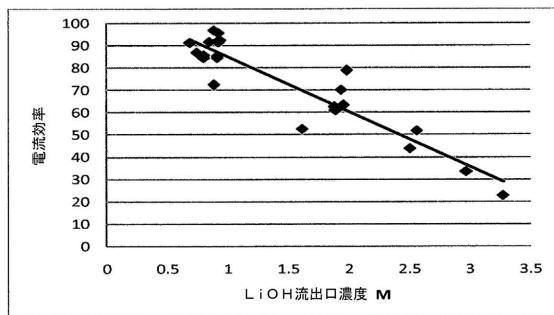
【図6】



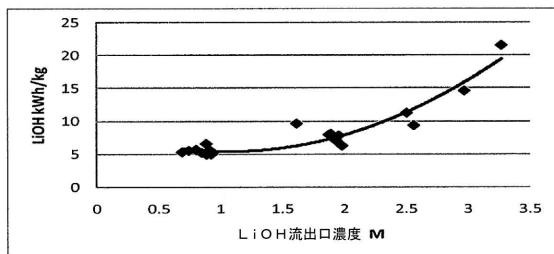
【図7】



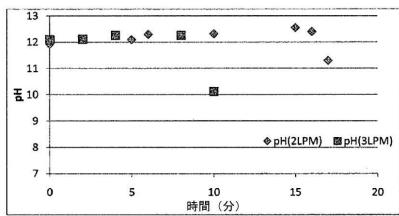
【図8】



【図9】



【図10】



---

フロントページの続き

審査官 山口 俊樹

(56)参考文献 特表2001-525313(JP,A)

特開平03-245824(JP,A)

特開昭62-079852(JP,A)

特開昭51-006882(JP,A)

特開平09-313977(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01D1/00 - 17/00