

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2019-526523

(P2019-526523A)

(43) 公表日 令和1年9月19日(2019.9.19)

(51) Int.Cl. F I テーマコード (参考)
CO1D 3/04 (2006.01) CO1D 3/04 A
CO1D 7/00 (2006.01) CO1D 7/00 Z

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2019-512777 (P2019-512777)
 (86) (22) 出願日 平成29年6月19日(2017.6.19)
 (85) 翻訳文提出日 平成31年3月5日(2019.3.5)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2017/006403
 (87) 国際公開番号 W02018/043882
 (87) 国際公開日 平成30年3月8日(2018.3.8)
 (31) 優先権主張番号 10-2016-0113684
 (32) 優先日 平成28年9月5日(2016.9.5)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 韓国 (KR)

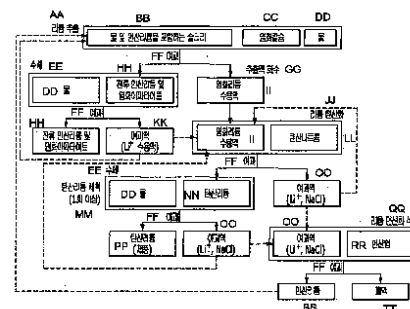
(71) 出願人 592000691
 ポスコ
 POSCO
 大韓民国 キョンサンブクド ポハン
 シ ナムグ ドンヘアンノロ 6261
 (コエドノードン)
 (74) 代理人 100083806
 弁理士 三好 秀和
 (74) 代理人 100095500
 弁理士 伊藤 正和
 (74) 代理人 100111235
 弁理士 原 裕子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塩化リチウムの製造方法および炭酸リチウムの製造方法

(57) 【要約】

塩化リチウム水溶液の製造方法および炭酸リチウムの製造方法に関し、溶媒およびリン酸リチウムを含むスラリーに、塩化カルシウムを投入する段階；および前記溶媒およびリン酸リチウムを含むスラリー内のリン酸リチウムと塩化カルシウムとを反応させて、難溶性リン酸化合物のクロロアパタイト沈殿物および塩化リチウム水溶液を得る段階を含む、塩化リチウム水溶液の製造方法を提供することができる。



AA ... Lithium extraction
 BB ... Slurry containing water and lithium phosphate
 CC ... Calcium chloride
 DD ... Water
 EE ... Rinsing
 FF ... Filtering
 GG ... Extract collection
 HH ... Residual lithium phosphate and chloroapatite
 JJ ... Aqueous lithium chloride solution
 LL ... Sodium carbonate
 MM ... Lithium carbonate washing (one time or more)
 NN ... Lithium carbonate
 OO ... Filtrate
 PP ... Lithium carbonate (preparation)
 QQ ... Lithium phosphorylation and precipitation
 RR ... Phosphate
 SS ... Lithium phosphate
 TT ... Waste fluid

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

溶媒およびリン酸リチウムを含むスラリーに、塩化カルシウムを投入する段階；および前記溶媒およびリン酸リチウムを含むスラリー内のリン酸リチウムと塩化カルシウムとを反応させて、難溶性リン酸化合物のクロロアパタイト沈殿物および塩化リチウム水溶液を得る段階を含む、塩化リチウム水溶液の製造方法。

【請求項 2】

前記溶媒およびリン酸リチウムを含むスラリーの溶媒は、水である、請求項 1 に記載の塩化リチウム水溶液の製造方法。

【請求項 3】

前記溶媒およびリン酸リチウムを含むスラリーの溶媒は、超純水 (Deionized water) である、請求項 1 に記載の塩化リチウム水溶液の製造方法。

【請求項 4】

前記溶媒およびリン酸リチウムを含むスラリーに、塩化カルシウムを投入する段階において、

前記リン酸リチウムは、塩水内のリチウム、廃電池内のリチウム、鉱石内のリチウム、またはこれらの組み合わせに由来するものである、請求項 1 に記載の塩化リチウム水溶液の製造方法。

【請求項 5】

前記溶媒およびリン酸リチウムを含むスラリー内のリン酸リチウムと塩化カルシウムとを反応させて、難溶性リン酸化合物のクロロアパタイト沈殿物および塩化リチウム水溶液を得る段階は、

前記溶媒およびリン酸リチウムを含むスラリー内のリン酸リチウムと塩化カルシウムとを反応させて、難溶性リン酸化合物のクロロアパタイト沈殿物、未反応リン酸リチウム粒子、および塩化リチウム水溶液を得る段階である、請求項 1 に記載の塩化リチウム水溶液の製造方法。

【請求項 6】

前記塩化リチウム水溶液の製造方法は、

全工程にわたって、反応条件が中性または塩基性条件である、請求項 1 に記載の塩化リチウム水溶液の製造方法。

【請求項 7】

前記塩化リチウム水溶液の製造方法は、

全工程にわたって、反応条件が pH 7 以上の条件である、請求項 1 に記載の塩化リチウム水溶液の製造方法。

【請求項 8】

前記リン酸リチウムは、強酸処理により浸出する工程で得られたものでない、請求項 1 に記載の塩化リチウム水溶液の製造方法。

【請求項 9】

前記得られた塩化リチウム水溶液内のリチウムイオンの濃度は、10,000 ppm 以上である、請求項 1 に記載の塩化リチウム水溶液の製造方法。

【請求項 10】

前記溶媒およびリン酸リチウムを含むスラリー内のリン酸リチウムと塩化カルシウムとを反応させて、難溶性リン酸化合物のクロロアパタイト沈殿物および塩化リチウム水溶液を得る段階において、

前記リン酸リチウムと塩化カルシウムとの反応において、前記リン酸リチウムの反応率は、90% 以上である、請求項 1 に記載の塩化リチウム水溶液の製造方法。

【請求項 11】

前記溶媒およびリン酸リチウムを含むスラリー内のリン酸リチウムと塩化カルシウムとを反応させて、難溶性リン酸化合物のクロロアパタイト沈殿物および塩化リチウム水溶液を得る段階の後に、

10

20

30

40

50

前記得られたクロロアパタイト沈殿物を水洗後、水洗る液内の残留リチウムを回収するために、前記水洗る液を、前記溶媒およびリン酸リチウムを含むスラリーに投入する段階をさらに含むものである、請求項 1 に記載の塩化リチウム水溶液の製造方法。

【請求項 1 2】

前記溶媒およびリン酸リチウムを含むスラリー内のリン酸リチウムと塩化カルシウムとを反応させて、難溶性リン酸化合物のクロロアパタイト沈殿物および塩化リチウム水溶液を得る段階の後に、

前記得られたクロロアパタイト沈殿物を水洗後、水洗る液内の残留リチウムを回収するために、前記水洗る液を、

前記溶媒およびリン酸リチウムを含むスラリー内のリン酸リチウムと塩化カルシウムとを反応させて、難溶性リン酸化合物のクロロアパタイト沈殿物および塩化リチウム水溶液を得る段階で得られた塩化リチウム水溶液に投入するものである、請求項 1 に記載の塩化リチウム水溶液の製造方法。

【請求項 1 3】

前記溶媒およびリン酸リチウムを含むスラリーに、塩化カルシウムを投入する段階において、

前記投入される塩化カルシウムの量は、モル数基準で、前記リン酸リチウム対比 1 . 5 0 0 倍以上および 2 . 3 3 4 倍以下のものである、請求項 1 に記載の塩化リチウム水溶液の製造方法。

【請求項 1 4】

前記溶媒およびリン酸リチウムを含むスラリー内のリン酸リチウムと塩化カルシウムとを反応させて、難溶性リン酸化合物のクロロアパタイト沈殿物および塩化リチウム水溶液を得る段階において、

反応温度は、2 0 以上および 1 0 5 以下であり、反応圧力は、0 b a r 以上および 1 . 0 1 3 2 5 b a r 以下である、請求項 1 に記載の塩化リチウム水溶液の製造方法。

【請求項 1 5】

前記溶媒およびリン酸リチウムを含むスラリー内のリン酸リチウムと塩化カルシウムとを反応させて、難溶性リン酸化合物のクロロアパタイト沈殿物および塩化リチウム水溶液を得る段階において、

反応温度は、1 0 0 以上および 2 5 0 以下であり、反応圧力は、1 . 0 1 3 2 5 b a r 以上および 4 0 b a r 以下である、請求項 1 に記載の塩化リチウム水溶液の製造方法。

【請求項 1 6】

塩化リチウム水溶液を準備する段階および

前記塩化リチウム水溶液に炭酸ナトリウムを投入して、炭酸リチウムおよびろ液を得る段階を含み、

前記塩化リチウム水溶液内のリチウムイオンの濃度は、1 0 , 0 0 0 p p m 以上である、炭酸リチウムの製造方法。

【請求項 1 7】

前記塩化リチウム水溶液を準備する段階において、

前記塩化リチウム内のリチウムは、塩水内のリチウム、廃電池内のリチウム、鉱石内のリチウム、またはこれらの組み合わせに由来するものである、請求項 1 6 に記載の炭酸リチウムの製造方法。

【請求項 1 8】

前記塩化リチウム水溶液に炭酸ナトリウムを投入して、炭酸リチウムおよびろ液を得る段階の後に、

前記ろ液にリン供給物質を投入して、リン酸リチウムを得る段階をさらに含むものである、請求項 1 6 に記載の炭酸リチウムの製造方法。

【請求項 1 9】

前記塩化リチウム水溶液に炭酸ナトリウムを投入して、炭酸リチウムおよびろ液を得る

10

20

30

40

50

段階の後に、

得られた炭酸リチウムを水洗後、水洗る液内の残留リチウムを回収するために、前記水洗る液を、

前記塩化リチウム水溶液を準備する段階の前記塩化リチウム水溶液に投入するものである、請求項 16 に記載の炭酸リチウムの製造方法。

【請求項 20】

前記塩化リチウム水溶液に炭酸ナトリウムを投入して、炭酸リチウムおよびろ液を得る段階において、

前記炭酸ナトリウムは、前記塩化リチウム水溶液内のリチウムイオンと、投入される炭酸ナトリウム内のナトリウムイオンとのモル比（リチウムイオン：ナトリウムイオン）が 1：0.8～1：1.2 となる量で投入されるものである、請求項 16 に記載の炭酸リチウムの製造方法。

10

【請求項 21】

前記塩化リチウム水溶液に炭酸ナトリウムを投入して、炭酸リチウムおよびろ液を得る段階の

反応温度は、20 以上および 100 以下である、請求項 16 に記載の炭酸リチウムの製造方法。

【請求項 22】

前記塩化リチウム水溶液を準備する段階において、

前記塩化リチウム水溶液は、前記請求項 1～13 のいずれか 1 項に記載の塩化リチウム水溶液の製造方法から製造されたものである、請求項 16 に記載の炭酸リチウムの製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

塩化リチウムの製造方法および炭酸リチウムの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

最近、電気自動車とモバイル機器の急速な普及に伴い、電池の電極材料として使用されるリチウムの需要が次第に多くなっている。特に、電気自動車のバッテリーの製造に炭酸リチウムが原料として使用されている。このような炭酸リチウムを製造する方法としては、下記の方法が知られている。

30

【0003】

(1) スポジュメン (spodumene)、ペタライト (petalite)、またはレピドライト (lepidolite) などリチウムを約 1～1.5% と比較的多く含有している鉱物からリチウムを抽出した後、 CO_2 との反応により最終的に炭酸リチウムを製造する方法である。

【0004】

しかし、鉱物からリチウムを抽出するためには、浮遊選別、高温加熱、粉碎、酸混合、抽出、精製、濃縮、沈殿などの工程を経なければならないため、回収手順が複雑で、高エネルギー消費によって費用が多くかかり、リチウムを抽出する過程で強酸を使用することによって環境汚染が深刻な問題がある。

40

【0005】

(2) リチウムを含有する塩水 (brine) 内のリチウムを直接的に用いる方法である。

しかし、塩水に含有されているリチウムの濃度は、約 0.3～1.5 g/L 程度であり、塩水に含有されているリチウムは、主に CO_2 を加圧添加して炭酸リチウムの形態で抽出するが、炭酸リチウムの溶解度は、0 で約 15.4 g/L、100 で約 7.2 g/L であって、塩水に含有されているリチウムがすべて炭酸リチウムに変換されると仮定しても、塩水中の炭酸リチウムの量は 1.59～7.95 g/L であって (Li_2CO_3 の

50

分子量が74、Liの原子量が7であるので、 $74 \div 14 = 5.3$ であり、よって、リチウム濃度に5.3を乗算すると炭酸リチウムの濃度を推定できる)、炭酸リチウム濃度の大部分は炭酸リチウムの溶解度より低いため、析出する炭酸リチウムの量はわずかに過ぎず、リチウム回収率が非常に低い問題がある。

【0006】

したがって、従来は、塩水含有リチウムを炭酸リチウム形態で抽出するために、天然の塩湖から塩水をポンピングして露地の蒸発池に閉じ込めた後、1年以上の長時間にわたって自然蒸発させることにより、リチウムを数十倍に濃縮させた後、Mg、Ca、Bなどの不純物を沈殿させて除去し、炭酸リチウムの溶解度以上の量を析出させてリチウムを回収する方法が使用されている。

10

しかし、このような従来の方法は、塩水の蒸発および濃縮に多くの時間がかかって生産性が低く、塩水の蒸発および濃縮過程でリチウムが他の不純物と共に塩形態で析出してリチウムの損失が発生し、雨の降る雨季には利用が制限される問題がある。

【0007】

(3) 一方、韓国特許公開公報第2013-0113287号の発明では、水溶性反応剤の水酸化カルシウムを水中でリン酸リチウムと反応させて、水酸化リチウム水溶液を先に製造した後、CO₂ガスを吹き込んで炭酸リチウムを製造する方法を提示している。リン酸リチウムは、水に対する溶解度が20で0.39g/L水準と低いため、通常の方法では、リン酸リチウムを酸に溶解させてリチウムイオンを浸出しなければならないが、この特許では、水溶性反応剤の水酸化カルシウムをリン酸リチウム内のリチウムと直接反応させることによって、別途の酸処理なしに、水溶液上の反応により水酸化リチウム水溶液の形態でリチウムイオンを得ようとしている。

20

しかし、この方法は、水酸化カルシウムとリン酸リチウムとの反応速度が速くなくて、経済的な水準の濃度までリチウムイオンを得るのに時間が多くかかる。

【0008】

よって、経済性を考慮して、水酸化カルシウムとリン酸リチウムとの反応時間を制限する場合には、得られた水酸化リチウム水溶液内のリチウムイオンの濃度が低くて、リチウムイオンの回収率が高くない問題がある。

具体的には、水酸化カルシウムとリン酸リチウムとの反応速度が十分に速くなくて、経済的に許容される反応時間内に、5,000ppm程度の低濃度のリチウムイオンの回収のみが可能である。

30

これにより、後続工程で炭酸リチウムを製造する前に高濃度に溶液を濃縮させる必要があり、濃縮のための追加的な工程が必要で、蒸発エネルギーが多く必要な問題がある。

【0009】

また、中国特許CN201210404254(出願番号)のような技術があるが、下記の問題がある。

上記中国特許は、出発物質をリチウムバッテリーの正極材であるリン酸-リチウム-鉄化合物として使用する。

これを塩酸で浸出(leaching)し、その結果物は、水中に溶解して存在するリン酸鉄、リン酸リチウム、塩化鉄成分となる。

40

【0010】

そして、溶液にアルカリ成分を入れてpHを2.0-2.5に合わせてリン酸鉄を析出させてろ過することによって、鉄成分をリン酸鉄形態で除去する。そのろ過液のpHを6.0-7.0に調節した後、CaCl₂を追加してリン酸カルシウムとして析出させた後、ろ過してリン酸カルシウムを除去する。ここでは、Ca成分とPO₄イオンを除去するのである。

【0011】

次に、最終ろ過液を蒸発させて濃縮させると、LiCl結晶物質を析出させる。析出物をろ過し、洗浄することによって、製品LiClを得る。

つまり、上記中国特許では、リチウム含有リン酸塩からリチウムイオンを浸出させるた

50

めに塩酸を使用する。その後、リン酸イオンを除去するために、塩化カルシウムを投入する。

この先行特許の問題点は、強酸を用いてリチウム含有リン酸塩からリチウムを浸出することである。強い、特に塩酸は工程上非常に多様であり、深刻な問題を招く。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

上記の問題点を解決するために、本発明の一実施形態は、リチウム含有リン酸塩から速い時間内に高濃度にリチウムイオンを抽出できる、環境に優しい塩化リチウム水溶液の製造方法を提供しようとする。

10

【0013】

また、塩化リチウム水溶液から経済的に炭酸リチウムを製造できる方法を提供しようとする。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明の一実施形態では、溶媒およびリン酸リチウムを含むスラリーに、塩化カルシウムを投入する段階；および前記溶媒およびリン酸リチウムを含むスラリー内のリン酸リチウムと塩化カルシウムとを反応させて、難溶性リン酸化合物のクロロアパタイト沈殿物および塩化リチウム水溶液を得る段階を含む、塩化リチウム水溶液の製造方法を提供する。

20

【0015】

前記溶媒およびリン酸リチウムを含むスラリーの溶媒は、水であってもよい。

前記溶媒およびリン酸リチウムを含むスラリーの溶媒は、超純水 (Deionized water) であってもよい。

前記溶媒およびリン酸リチウムを含むスラリーに、塩化カルシウムを投入する段階において、前記リン酸リチウムは、塩水内のリチウム、廃電池内のリチウム、鉱石内のリチウム、またはこれらの組み合わせに由来してもよい。

【0016】

前記溶媒およびリン酸リチウムを含むスラリー内のリン酸リチウムと塩化カルシウムとを反応させて、難溶性リン酸化合物のクロロアパタイト沈殿物および塩化リチウム水溶液を得る段階は、前記溶媒およびリン酸リチウムを含むスラリー内のリン酸リチウムと塩化カルシウムとを反応させて、難溶性リン酸化合物のクロロアパタイト沈殿物、未反応リン酸リチウム粒子、および塩化リチウム水溶液を得る段階であってもよい。

30

【0017】

前記塩化リチウム水溶液の製造方法は、全工程にわたって、反応条件が中性または塩基性条件であってもよい。

前記塩化リチウム水溶液の製造方法は、全工程にわたって、反応条件がpH7以上の条件であってもよい。

前記リン酸リチウムは、強酸処理により浸出する工程で得られたものでなくてもよい。

前記得られた塩化リチウム水溶液内のリチウムイオンの濃度は、10,000ppm以上であってもよい。

40

【0018】

前記溶媒およびリン酸リチウムを含むスラリー内のリン酸リチウムと塩化カルシウムとを反応させて、難溶性リン酸化合物のクロロアパタイト沈殿物および塩化リチウム水溶液を得る段階において、前記リン酸リチウムと塩化カルシウムとの反応において、前記リン酸リチウムの反応率は、90%以上であってもよい。

【0019】

前記溶媒およびリン酸リチウムを含むスラリー内のリン酸リチウムと塩化カルシウムとを反応させて、難溶性リン酸化合物のクロロアパタイト沈殿物および塩化リチウム水溶液を得る段階の後に、前記得られたクロロアパタイト沈殿物を水洗後、水洗る液内の残留リチウムを回収するために、前記水洗る液を、前記溶媒およびリン酸リチウムを含むスラリ

50

ーに投入する段階をさらに含んでもよい。

【0020】

前記溶媒およびリン酸リチウムを含むスラリー内のリン酸リチウムと塩化カルシウムとを反応させて、難溶性リン酸化合物のクロロアパタイト沈殿物および塩化リチウム水溶液を得る段階の後に、前記得られたクロロアパタイト沈殿物を水洗後、水洗る液内の残留リチウムを回収するために、前記水洗る液を、前記溶媒およびリン酸リチウムを含むスラリー内のリン酸リチウムと塩化カルシウムとを反応させて、難溶性リン酸化合物のクロロアパタイト沈殿物および塩化リチウム水溶液を得る段階で得られた塩化リチウム水溶液に投入することができる。

【0021】

前記溶媒およびリン酸リチウムを含むスラリーに、塩化カルシウムを投入する段階において、前記投入される塩化カルシウムの量は、モル数基準で、前記リン酸リチウム対比1.500倍以上および2.334倍以下のものであってもよい。

【0022】

前記溶媒およびリン酸リチウムを含むスラリー内のリン酸リチウムと塩化カルシウムとを反応させて、難溶性リン酸化合物のクロロアパタイト沈殿物および塩化リチウム水溶液を得る段階において、反応温度は、20 以上および105 以下であり、反応圧力は、0 bar 以上および1.01325 bar 以下であってもよい。

【0023】

前記溶媒およびリン酸リチウムを含むスラリー内のリン酸リチウムと塩化カルシウムとを反応させて、難溶性リン酸化合物のクロロアパタイト沈殿物および塩化リチウム水溶液を得る段階において、反応温度は、100 以上および250 以下であり、反応圧力は、1.01325 bar 以上および40 bar 以下であってもよい。

【0024】

本発明の他の実施形態では、塩化リチウム水溶液を準備する段階；および前記塩化リチウム水溶液に炭酸ナトリウムを投入して、炭酸リチウムおよびろ液を得る段階を含み、前記塩化リチウム水溶液内のリチウムイオンの濃度は、10,000 ppm 以上であってもよい。

【0025】

前記塩化リチウム水溶液を準備する段階において、前記塩化リチウム内のリチウムは、塩水内のリチウム、廃電池内のリチウム、鉱石内のリチウム、またはこれらの組み合わせに由来してもよい。

【0026】

前記塩化リチウム水溶液に炭酸ナトリウムを投入して、炭酸リチウムおよびろ液を得る段階の後に、前記ろ液にリン供給物質を投入して、リン酸リチウムを得る段階をさらに含んでもよい。

【0027】

前記塩化リチウム水溶液に炭酸ナトリウムを投入して、炭酸リチウムおよびろ液を得る段階の後に、得られた炭酸リチウムを水洗後、水洗る液内の残留リチウムを回収するために、前記水洗る液を、前記塩化リチウム水溶液を準備する段階の前記塩化リチウム水溶液に投入することができる。

【0028】

前記塩化リチウム水溶液に炭酸ナトリウムを投入して、炭酸リチウムおよびろ液を得る段階において、前記炭酸ナトリウムは、前記塩化リチウム水溶液内のリチウムイオンと、投入される炭酸ナトリウム内のナトリウムイオンとのモル比（リチウムイオン：ナトリウムイオン）が1:0.8~1:1.2となる量で投入される。

【0029】

前記塩化リチウム水溶液に炭酸ナトリウムを投入して、炭酸リチウムおよびろ液を得る段階の反応温度は、20 以上および100 以下であってもよい。

前記塩化リチウム水溶液を準備する段階において、前記塩化リチウム水溶液は、前述し

10

20

30

40

50

た本発明の一実施形態の塩化リチウム水溶液の製造方法から製造される。

【発明の効果】

【0030】

本発明の一実施形態による塩化リチウム水溶液の製造方法によれば、速い時間内にリチウムイオンの濃度が10,000ppm以上である高濃度の塩化リチウム水溶液の製造が可能である。よって、後続工程で炭酸リチウムを製造する前に、塩化リチウム水溶液の濃縮に要求される蒸発エネルギーの量が減少して、工程の経済性が画期的に向上できる。

【0031】

また、本発明の一実施形態による塩化リチウム水溶液の製造方法は、全工程で酸処理過程を含まないため、環境に優しい製造方法である。

さらに、本発明の一実施形態による炭酸リチウムの製造方法によれば、環境に優しく、簡単な工程で経済性があるように炭酸リチウムを製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0032】

【図1】本発明の一実施形態による塩化リチウム水溶液の製造方法および炭酸リチウムの製造方法に関する概略構成図である。

【発明を実施するための形態】

【0033】

以下、本発明の実施形態を詳細に説明する。ただし、これは例として提示されるもので、これによって本発明が制限されず、本発明は後述する請求範囲の範疇によってのみ定義される。

【0034】

別の定義がなければ、本明細書で使用されるすべての用語（技術および科学的用語を含む）は、本発明の属する技術分野における通常の知識を有する者に共通して理解できる意味で使用されるであろう。明細書全体において、ある部分がある構成要素を「含む」とするとき、これは、特に反対の記載がない限り、他の構成要素を除くのではなく、他の構成要素をさらに包含できることを意味する。また、単数形は、文章で特に言及しない限り、複数形も含む。

【0035】

図1は、本発明の一実施形態による塩化リチウム水溶液の製造方法および炭酸リチウムの製造方法の概略構成図である。ただし、これに限定するものではなく、通常の技術者にとって本発明の技術的な思想を逸脱しない範囲で多様に変形して実施できる。

以下、図1を参照して、本発明の一実施形態による塩化リチウム水溶液の製造方法および炭酸リチウムの製造方法について説明する。

【0036】

[塩化リチウム水溶液の製造方法]

本発明の一実施形態は、溶媒およびリン酸リチウムを含むスラリーに、塩化カルシウムを投入する段階；および上記溶媒およびリン酸リチウムを含むスラリー内のリン酸リチウムと塩化カルシウムとを反応させて、難溶性リン酸化合物のクロロアパタイト（Chloroapatite）沈殿物および塩化リチウム水溶液を得る段階を含む、塩化リチウム水溶液の製造方法を提供する。上記水は、不純物がない超純水（Deionized water、DI water）であってもよい。

【0037】

この方法は、別途の酸処理なしに高濃度の塩化リチウム水溶液を製造できる方法である。また、前述した本発明の一実施形態による塩化リチウムの製造方法は、反応速度が既存の工程に比べて改善できる。

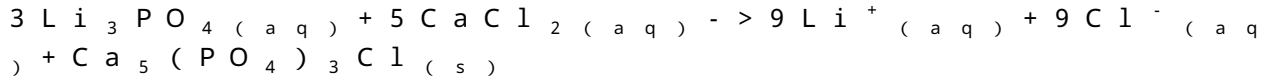
【0038】

上記リン酸リチウムと塩化カルシウムとの反応において、塩化カルシウムは、リン酸陰イオン沈殿剤として作用し、難溶性リン酸化合物を沈殿させる。上記難溶性リン酸化合物の水に対する溶解度は、上記リン酸リチウムより低くてよい。具体的には、上記工程は、

下記反応式 1 によって進行できる。

【 0 0 3 9 】

[反応式 1]



【 0 0 4 0 】

つまり、リン酸リチウムと塩化カルシウムが一部水に溶解すると、カルシウム陽イオン (Ca^{2+}) および一部の塩素陰イオン (Cl^-) がリン酸リチウムから生成されたリン酸陰イオン (PO_4^{3-}) と反応して、安定した難溶性リン酸化合物のクロロアパタイト (*Chloroapatite*, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$) が沈殿する。このとき、上記難溶性リン酸化合物が沈殿すると、溶液中にはリチウム陽イオン (Li^+) と塩素陰イオン (Cl^-) が残り、塩化リチウム水溶液を得ることができる。

10

【 0 0 4 1 】

ここで、上記難溶性リン酸化合物が析出すると、リン酸陰イオンが枯渇するので、リン酸リチウムは水中に持続的に溶解および解離することができ、これにより、溶液中のリチウム陽イオン (Li^+) と塩素陰イオン (Cl^-) の濃度が高くなって、高濃度の塩化リチウム水溶液を得ることができる。

【 0 0 4 2 】

具体的には、リン酸リチウムは、溶解度が 20 で 0.39 g/L の難溶性化合物 (または塩) として安定した物質であるが、クロロアパタイトの溶解度は、上記リン酸リチウムと塩化カルシウム (20 で 745 g/L) に比べて非常に低く、上記 2 つの物質よりさらに安定した物質であるため、上記反応式 1 が正反応で進行できる。

20

【 0 0 4 3 】

また、前述のように、反応生成物のクロロアパタイトが持続的に析出するため、溶媒の水中に生成物のクロロアパタイトが持続的に除去され、これにより、反応は、正反応方向で行われ続ける。

【 0 0 4 4 】

このような塩化リチウム水溶液の製造方法において、得られた塩化リチウム水溶液内のリチウムイオンの濃度は、10,000 ppm 以上、15,000 ppm 以上、10,000 ppm 以上および 40,000 ppm 以下、または 15,000 ppm 以上および 40,000 ppm 以下であってもよい。

30

【 0 0 4 5 】

従来技術であるリン酸リチウムと水酸化カルシウムを用いて、水酸化リチウム水溶液の形態でリチウムを得る技術において、水酸化カルシウムの水に対する溶解度は、20 で 1.73 g/L である。

【 0 0 4 6 】

よって、従来技術では、リン酸リチウムと水酸化カルシウムとの反応において、経済的に許容される反応時間の間のリン酸リチウムの反応率が 40 ~ 80 % 程度と低い。これにより、従来技術では、約 5,000 ppm 水準の低濃度の水酸化リチウム水溶液の収得のみが可能である。リン酸リチウムと水酸化カルシウムとの反応率が高くない理由は、反応が持続するほど、 $[\text{OH}^-]$ 濃度が増加しながら pH が上昇するが、このとき、pH が上昇するほど、水酸化カルシウムの溶解度が減少するからである。水酸化カルシウムの溶解度は、20 で 1.73 g/L であり、単に溶解度だけで pH は 12.2 程度となる。反応が進行して pH が 14 に達すると、水酸化カルシウムの水に対する溶解度は、0.004 g/L 程度まで低くなる。その結果、リン酸リチウムと水酸化カルシウムとの反応速度が顕著に低下するため、反応率を高めにくく、濃度の高い水酸化リチウムを得ることが難しい。

40

【 0 0 4 7 】

よって、後続段階の炭酸リチウムの製造に上記水酸化リチウム水溶液を用いるために、9,000 ppm 以上の濃縮のための追加的な濃縮工程が必要であり、このとき、多くの

50

蒸発エネルギーが消耗する問題がある。

【0048】

本発明の一実施形態による構成である塩化カルシウムの水に対する溶解度は、20で745 g/Lである。

つまり、本発明の一実施形態による主要構成である塩化カルシウムの水に対する溶解度が、従来技術の水酸化カルシウムに比べて顕著に高い。リン酸リチウムと塩化カルシウムとの反応により、水溶液中に $[Li^+]$ イオンの濃度が40,000 ppm水準に達するにつれて $[Cl^-]$ イオンも同時に増加するが、塩化カルシウムの溶解度は十分に高く維持され、リン酸リチウムと塩化カルシウムとの反応は持続する。

よって、経済的に許容される反応時間内のリン酸リチウムの反応率が80%以上の水準と非常に高い。

【0049】

これにより、塩化リチウム水溶液内のリチウム陽イオンの濃度を20,000 ppmまで得るのに反応時間を大きく短縮することができる。具体的には、5時間まで短縮できる結果を得た。

【0050】

これにより、経済的に許容される反応時間内に十分に反応結果物として10,000 ppm以上の非常に高濃度の塩化リチウム水溶液を得ることができ、従来の水酸化カルシウムを反応剤として使用する場合より、反応時間を顕著に減少させることができる。

【0051】

よって、後続段階として炭酸リチウムを製造するとき、塩化リチウム水溶液の濃縮のための別途の工程が不必要であるか、非常に少量の蒸発エネルギーのみ消耗して、工程費用が画期的に節減できる。

【0052】

上記リン酸リチウムは、その形態で乾燥したリン酸リチウム粉末、フィルタケーキ状態のリン酸リチウムなどであってもよいが、これに限定するものではない。

【0053】

一方、上記リン酸リチウムは、他の陽イオン成分を共に含む形態であってもよい。例えば、後述のように、上記リン酸リチウム内のリチウムが塩水内のリチウムに由来する場合、塩水は、リチウムと共に、カルシウム、マグネシウム、鉄、カリウム、ナトリウム、クロム、鉛、またはカドミウムなどの陽イオンを含み、これにリン酸イオンを含有する塩、リン酸などのリン供給物質を投入すると、リチウムがリン酸化してリン酸リチウムの形態で析出できる。

【0054】

ここで、リン酸リチウムは、水に対する溶解度が低い物質（ ~ 0.39 g/L）であり、上記リン酸化工程でスラリーの形態で抽出できる。このようにリン酸リチウムを抽出するとき、リチウム以外の陽イオンは不純物になり、上記リン酸化工程前、後、または前後ともに当業界で一般に知られた方式で不純物除去を実施することができる。

【0055】

また、上記リン酸リチウムスラリーを熱または自然乾燥すると、乾燥したリン酸リチウム粉末形態で得られ、上記リン酸リチウムスラリーをろ過すると、フィルタケーキ状態のリン酸リチウムが得られる。

【0056】

ただし、不純物除去工程を実施しなかったり、不純物除去工程を実施しても、不可避に、先に言及したように、リン酸リチウムに陽イオン不純物が一部含まれる。

【0057】

上記塩化リチウム水溶液の製造方法において、上記溶媒およびリン酸リチウムを含むスラリーは、塩酸などの強酸を含まなくてもよい。

【0058】

従来、リチウムを含有する鉱物から強酸を通してリチウムイオンを浸出させたり、廃電

10

20

30

40

50

池のリン酸鉄を含む廃正極材から酸（例えば、強酸の塩酸）を通してリン酸リチウムを浸出させる工程は、強酸による設備の腐食および環境汚染などの問題が引き起こされる問題がある。また、上記廃正極材から強酸を通してリン酸リチウムを浸出させる場合、後続工程で溶媒として強酸が残存するため、工程全般にわたって設備の腐食および環境汚染などの問題がさらに深刻になりうる。さらに、低くなったpHを再度上げるなど、pH調整のために追加的なケミカルを用い、追加的な工程を行わなければならないため、工程費用が加重する。

【0059】

また、本発明の一実施形態による塩化リチウム水溶液の製造方法の全体工程は、pHが2以下の強酸条件に下がらない条件で行われる。つまり、上記溶媒およびリン酸リチウムを含むスラリー内のリン酸リチウムと塩化カルシウムとを反応させて、難溶性リン酸化合物のクロロアパタイト沈殿物および塩化リチウム水溶液を得る段階において、上記スラリー内の塩化カルシウムと共に少量の酸を添加してpHが2超過の弱酸環境を作ることによって、反応速度を改善することができる。

【0060】

上記溶媒およびリン酸リチウムを含むスラリー内のリン酸リチウムと塩化カルシウムとを反応させて、難溶性リン酸化合物のクロロアパタイト沈殿物および塩化リチウム水溶液を得る段階において、上記リン酸リチウムと塩化カルシウムとの反応後に残存する未反応リン酸リチウム粒子と、析出したクロロアパタイトが非酸性条件で残留物質として得られる。

【0061】

強酸成分によって溶媒が酸性を呈すると、未反応リン酸リチウムが溶解して粒子形態で残留できない。さらに、反応生成物のクロロアパタイトが分解されてリン酸（ H_3PO_4 ）が再び水中に溶け込むことによって、水中の反応物であるリン酸リチウムに直接的に起因しないリン酸塩の濃度が増加し、その結果、反応物のリン酸リチウムの溶解速度が低下して、反応率が減少し、最終的に本発明の一実施形態で目的としようとする高濃度の塩化リチウム水溶液の収得が不可能になりうる。

【0062】

本発明の一実施形態の塩化リチウム水溶液の製造方法は、反応生成物（クロロアパタイトおよび塩化リチウム水溶液）内の未反応反応物（リン酸リチウム粒子）が持続的に存在するスラリー形態である。

【0063】

上記のように、溶媒が強酸成分によって酸性を呈しないことは、上記リン酸リチウムのリチウムが塩水内のリチウムに由来する場合にさらに明確になりうる。塩水内のリチウムをリン酸リチウムの形態で析出して使用する場合、塩水にリン酸塩などのリン供給物質を投入して、塩水内の溶存リチウムイオンとリン酸陰イオンとの反応によりリン酸リチウムの難溶性を利用してリン酸リチウムを析出するだけで、強酸処理を行わなくてもよい。

【0064】

このような塩水からリン酸リチウムを析出するより具体的な方法は、強酸を処理しない公知の方法の中から適切に採用可能である。

【0065】

上記溶媒およびリン酸リチウムを含むスラリーに、塩化カルシウムを投入する段階において、上記投入される塩化カルシウムの量は、モル数基準で、上記リン酸リチウム対比1.500倍以上および2.334倍以下のものであってもよい。塩化カルシウムの量が少なすぎる場合、リン酸リチウム内のリチウムイオンの溶出が不足してリチウムの損失が発生し、多すぎる場合、反応後の塩化リチウム水溶液内にカルシウムイオンが過度でカルシウムイオン除去費用が発生することがある。より具体的には、1.600倍以上および2.000倍以下のものであってもよい。

【0066】

また、上記溶媒およびリン酸リチウムを含むスラリー内のリン酸リチウムと塩化カルシ

10

20

30

40

50

ウムとを反応させて、難溶性リン酸化合物のクロロアパタイト沈殿物および塩化リチウム水溶液を得る段階において、上記リン酸リチウムと塩化カルシウムとの反応温度は、205 以上および105 以下であってもよいし、このときの反応圧力は、0 bar 以上および1.01325 bar 以下であってもよい。あるいは、反応温度は、100 以上および250 以下であってもよいし、このときの反応圧力は、1.01325 bar 以上および40 bar 以下であってもよい。ここで、上記2つの区間の温度区分点は、スラリー中の溶質原子によって起こる沸点の上昇によって、100 以上および105 以下で決定される。温度が低すぎる場合、リン酸リチウムからの塩化カルシウムとの反応によるリチウムの溶出速度が遅くて時間が長くなる問題が発生し、温度が高すぎる場合、溶出速度は速くなるが、溶液の昇温に必要な費用と反応の密閉に必要な費用が過度に上昇することがある。

10

【0067】

具体的な例示として、上記リン酸リチウムと塩化カルシウムとの反応圧力が大気圧（約1.01325 bar）付近の場合、反応温度を90 以上および105 以下としてもよい。また、この場合、追加的に反応器の圧力を調節して、反応器の圧力を0.9 bar 以上および大気圧（約1.01325 bar）以下としてもよいが、反応圧力を大気圧よりやや低い水準とする場合、時間とともに水が次第に蒸発するため、初期には水が多くて反応速度を促すことができ、最終的には、溶液の濃度を高く得ることができる。

【0068】

他の例示として、反応圧力が20 bar 付近の場合、水溶液の沸点が約200 であるので、200 付近で反応を行うことができる。この場合、オートクレーブなどを用い（これに制限するものではない）て、200 の高温に温度を上げることができ、高い温度で反応させることによって、反応速度を非常に速く調節することができる。

20

ただし、これらは例示的なもので、様々な工程条件により、工程圧力および温度を異ならせて調節できることはもちろんである。

【0069】

上記溶媒およびリン酸リチウムを含むスラリー内のリン酸リチウムと塩化カルシウムとを反応させて、難溶性リン酸化合物のクロロアパタイト沈殿物および塩化リチウム水溶液を得る段階の後に、上記得られたクロロアパタイト沈殿物を水洗後、水洗る液内の残留リチウムを回収するために、上記水洗る液を、上記溶媒およびリン酸リチウムを含むスラ

30

【0070】

具体的には、まず、上記クロロアパタイト沈殿物および塩化リチウム水溶液をろ過する段階を含むことができる。よって、塩化リチウム水溶液とクロロアパタイトを含むフィルタケーキを分離することができる。また、上記フィルタケーキは、具体的には、残留リン酸リチウム粒子をさらに含んでもよい。このとき、ろ過時の温度は、5 以上および95 以下であってもよい。温度範囲をこのように限定したのは、温度が5 より低ければ、スラリーの粘度が高くなってろ過が順調でなく、温度が95 より高ければ、エネルギー投入費用の上昇とろ過設備の運営に困難があるからである。

【0071】

この後、分離されたクロロアパタイトを含むフィルタケーキを水洗した後、再度ろ過して得られたる液を、上記溶媒およびリン酸リチウムを含むスラリーに投入することができる。上記水洗およびろ過過程は、必要に応じて1回以上行われ、水洗時の水の量は、クロロアパタイトの質量の0.5倍以上および5倍以下のものであってもよい。0.5倍未満の場合、洗浄液がろ過後の固体に残留する比率が高くてリチウムイオンの回収率が低く、5倍超過であれば、洗浄効果とリチウムイオンの回収率は良いが、ろ過液の濃度が薄くなって再使用に非効率的である。

40

【0072】

よって、反応後、沈殿したクロロアパタイトなどの沈殿物に少量含まれているリチウムイオンを回収して反応物として再使用することによって、リチウムの損失を防止すること

50

ができる。

【0073】

一方、上記水洗る液は、上記溶媒およびリン酸リチウムを含むスラリー内のリン酸リチウムと塩化カルシウムとを反応させて、難溶性リン酸化合物のクロロアパタイト沈殿物および塩化リチウム水溶液を得る段階で得られた塩化リチウム水溶液に投入することもできる。

【0074】

よって、クロロアパタイトなどの沈殿物に少量含まれているリチウムイオンを回収して、後続段階の炭酸リチウム製造時の原料として用いて、リチウムの損失を防止することができる。

【0075】

[塩化リチウム水溶液内の未反応カルシウムイオンを除去]

図1に示していないが、上記塩化リチウム水溶液の製造方法により製造された塩化リチウム水溶液を炭酸リチウムの製造に使用する前に、得られた塩化リチウム水溶液内に残留する未反応カルシウムイオンを除去する段階をさらに含んでもよい。

【0076】

炭酸リチウムの析出前に、カルシウムイオンを除去することは、炭酸カルシウムが炭酸リチウムに混入しないようにするためである。具体的には、塩化リチウム水溶液内に残存する未反応カルシウムイオンは、上記塩化リチウム水溶液に二酸化酸素 (CO_2) を供給して、カルシウムイオンを炭酸カルシウム (CaCO_3) 形態で沈殿させる方式、または上記塩化リチウム水溶液に炭酸塩を供給して、カルシウムイオンを炭酸カルシウム (CaCO_3) 形態で沈殿させる方式により行われる。ただし、これに限定するものではない。炭酸カルシウムは、炭酸リチウムに比べて水に対する溶解度が非常に低いため、優先的にカルシウムを炭酸塩形態で除去することができる。

【0077】

塩化リチウム水溶液を炭酸リチウムの製造に使用する前に、溶液のpHを13.5以上に上げて水酸化カルシウムの形態で沈殿させることができる。pHが上昇すると、水酸化カルシウムの溶解度が低くなるので、沈殿する。

塩化リチウム水溶液を炭酸リチウムの製造に使用する前に、溶液に硫酸塩を付加して硫酸カルシウム形態で沈殿させることができる。

【0078】

上記水溶液中のカルシウムを炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、硫酸カルシウム形態で沈殿させる工程は、リン酸リチウムと塩化カルシウムとを含むスラリーを反応させて、難溶性リン酸化合物のクロロアパタイト沈殿物と塩化リチウム水溶液、そして未反応リン酸リチウムと未反応塩化カルシウムとが混在するスラリー、つまり、第1反応液を対象に行われ、また、第1ろ過液を対象に行われる。第1ろ過液を対象にカルシウムの沈殿が行われる場合には、別途の第1aのろ過段階を経て別途に除去される。

【0079】

このように、炭酸リチウムを製造する前に未反応カルシウムイオンを除去することによって、この後に炭酸ナトリウムを投入して炭酸リチウムを析出させるとき、炭酸カルシウムが不純物として混入しないようにする効果を得ることができる。

【0080】

[炭酸リチウムの製造方法]

本発明の他の実施形態は、塩化リチウム水溶液を準備する段階；および上記塩化リチウム水溶液に炭酸ナトリウムを投入して、炭酸リチウムおよびろ液を得る段階を含むものである、炭酸リチウムの製造方法を提供する。ここで、上記塩化リチウム水溶液内のリチウムイオンの濃度は、10,000ppm以上であってもよい。

【0081】

リチウムイオンの濃度が10,000ppm以上である高濃度の塩化リチウム水溶液から、塩化リチウムと炭酸ナトリウムとの反応により炭酸リチウムを析出させることができ

10

20

30

40

50

る。よって、塩化リチウム水溶液を追加的に濃縮させて高濃度化させる必要がなく、経済的に炭酸リチウムを製造することができる。

【0082】

上記炭酸ナトリウムの原料としてソーダ灰(soda ash)を使用することができる。ソーダ灰は、約98%以上が炭酸ナトリウムからなる物質で、炭酸ナトリウムの原料として使用できる。ただし、炭酸ナトリウムの原料として使用可能な他の物質の使用が可能であることはもちろんであり、これに限定するものではない。

【0083】

固体状態の炭酸原料を用いてリチウム陽イオンとの反応により炭酸リチウムを析出させることによって、従来のCO₂ガスを使用する炭酸リチウムの製造方法と比較して、高圧容器の使用が不必要になる。よって、設備がよりコンパクトになりうる。よって、工程費用が画期的に節減できる。また、上記塩化リチウム水溶液の製造方法と同じく、追加的な炭酸リチウムの製造段階でも酸または塩基などの試料を使用しないため、設備の腐食を最小化し、環境汚染を防止することができる。

【0084】

上記炭酸ナトリウムは、上記塩化リチウム水溶液内のリチウムイオンと、投入される炭酸ナトリウムのナトリウムイオンとのモル比(リチウムイオン:ナトリウムイオン)が1:0.8~1:1.2となる量で投入されるものであってもよい。炭酸ナトリウムの投入量が少なすぎる場合、炭酸リチウムが十分に析出せずリチウムの回収率が減少し、多すぎる場合、炭酸リチウムの析出量は増加するが、炭酸ナトリウムの薬品費用が増加する問題が発生することがある。より具体的には、1:0.9~1:1.1となる量で投入されるものであってもよい。

【0085】

また、上記塩化リチウム水溶液に炭酸ナトリウムを投入して、炭酸リチウムおよびろ液を得る段階の反応温度は、20℃以上および100℃以下であってもよい。塩化リチウム水溶液に炭酸ナトリウムを添加すると、炭酸リチウムが析出しながら発熱反応を起こして溶液の温度が上昇するため、反応温度は、20℃以上および100℃以下となる。反応温度が低すぎる場合、炭酸リチウムの溶解度が増加してリチウムの回収率が減少し、反応温度が高すぎると、炭酸リチウムの溶解度が減少してリチウムの回収率は増加するものの、温度上昇に必要なエネルギー費用の増加とろ過装置の維持補修が困難になりうる。

【0086】

上記塩化リチウム水溶液に炭酸ナトリウムを投入して、炭酸リチウムおよびろ液を得る段階において、得られた炭酸リチウムを水洗後、水洗ろ液内の残留リチウムを回収するために、上記水洗ろ液を、上記塩化リチウム水溶液を準備する段階の上記塩化リチウム水溶液に投入するものであってもよい。

【0087】

具体的には、まず、上記塩化リチウム水溶液に炭酸ナトリウムを投入して、炭酸リチウムおよびろ液を得る段階において、上記塩化リチウム水溶液内の塩化リチウムと炭酸ナトリウムとが反応した結果として得られた炭酸リチウムが析出し、残りの水溶性物質が水中に溶解している水溶液が得られる。よって、これらをろ過して、炭酸リチウムとろ液とに分離する段階を含むことができる。

【0088】

このとき、上記ろ過時の温度は、5℃以上および95℃以下であってもよい。温度範囲をこのように限定したのは、温度が5℃より低ければ、スラリーの粘度が高くなってる過が順調でなく、温度が95℃より高ければ、エネルギー投入費用の上昇とろ過設備の運営に困難があるからである。

【0089】

また、ろ過した炭酸リチウムを含むフィルタケーキ内には水溶液状態の塩化ナトリウムなどの不純物が存在しうる。よって、これを除去するために、溶媒として水を添加して洗浄した後、再びろ過する固液分離段階を経て不純物が除去された炭酸リチウムを得ること

10

20

30

40

50

ができる。洗浄および固液分離は、少なくとも 1 回以上行われ、不純物の含有量が所望の水準に低くなるまで繰り返し行われる。

【0090】

同時に、上記得られたる液にはリチウムイオンが溶解しており、これを上記塩化リチウム水溶液を準備する段階に投入して、反応物として再利用することによって、リチウムの損失を防止することができる。

【0091】

あるいは、上記得られたる液にはリチウムイオンが溶解しているので、これらにリン酸イオンを含有する塩やリン酸を添加することによって、リン酸リチウムとして回収することができる。このように回収されたリン酸リチウム含有溶液は、再度ろ過と洗浄を経て不純物を除去した後、リン酸リチウム原料として再利用される。

10

【実施例】

【0092】

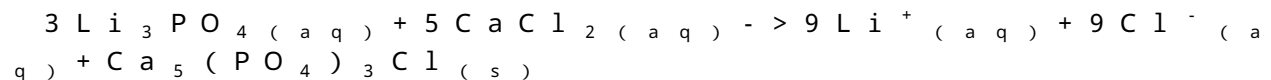
以下、本発明の好ましい実施例および比較例を記載する。しかし、下記の実施例は本発明の好ましい一実施例に過ぎず、本発明が下記の実施例に限定されるものではない。

【0093】

(実施例)

リチウムの初期総量は 2 kg となるように、リン酸リチウムと塩化カルシウムを、下記反応式 1 による当量比で準備した。

[反応式 1]



20

【0094】

このように準備されたリン酸リチウムは 11.12 kg、塩化カルシウムは 17.77 kg であり (塩化カルシウムの量は、モル数基準で、リン酸リチウムの 1.667 倍)、これらを水 100 L に投入して、混合スラリーを製造した。

【0095】

この後、混合されたスラリーを 100 、反応器内の圧力 1.03125 bar で 4 時間攪拌しながら反応させた。このとき、 Li_3PO_4 と CaCl_2 とを反応させて、塩化リチウムに変換された反応率は 95.3 % であり、4.7 % は未反応で固体として残っていた。反応時、pH は中性範囲 (pH 7 - 9、約 8.5) であった。

30

【0096】

反応後、スラリーを 65 の温度でフィルタプレスでろ過して第 1 ろ過液を得て、フィルタケーキには水を 21.34 リットル投入して攪拌混合させた後、1 回ろ過してろ過液を得ており、ろ過液を上記第 1 ろ過液に混合した。このように得られた最終的な第 1 ろ過液内のリチウムイオンの濃度は 16,253 ppm と測定された。

【0097】

この後、上記第 1 ろ過液に、温度を 65 にして、炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) 14.40 kg を投入して炭酸リチウムを析出させた。このとき、投入した炭酸ナトリウムの量は、上記第 1 ろ過液内のリチウムイオンと投入される炭酸ナトリウムのナトリウムイオンとのモル比 (リチウムイオン : ナトリウムイオン) が 1 : 1 に相当する量である。この後、70 でフィルタプレッシングして固体状態の炭酸リチウムと第 2 ろ過液とに分離した。

40

【0098】

この後、分離された炭酸リチウムは、水 31.68 リットルで洗浄、および再度フィルタプレッシングする作業を 2 回実施し、これを乾燥して炭酸リチウム 8.52 kg を製品として得た。

【0099】

製品中にあるリチウムの量は 1.6 kg であって、初期投入量を 2.0 kg で 80 % の収率に相当する非常に高い値であった。

50

【 0 1 0 0 】

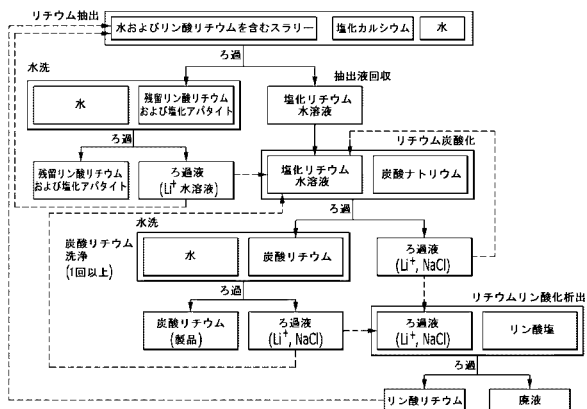
一方、第 2 ろ過液と上記炭酸リチウムの洗浄液を集めた後、これにリン酸ナトリウム 2 . 2 4 k g を投入して 0 . 2 8 k g のリン酸リチウムを回収し、これは、初期投入量 1 1 . 1 2 k g の 2 . 5 % に相当する量であった。

【 0 1 0 1 】

本発明は、上記の実施例に限定されるものではなく、互いに異なる多様な形態で製造可能であり、本発明の属する技術分野における通常の知識を有する者は、本発明の技術的な思想や必須の特徴を変更することなく他の具体的な形態で実施可能であることを理解するであろう。そのため、以上に記述した実施例はあらゆる面で例示的なものであり、限定的ではないと理解しなければならない。

10

【 図 1 】



【手続補正書】

【提出日】平成31年3月5日(2019.3.5)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

溶媒およびリン酸リチウムを含むスラリーに、塩化カルシウムを投入する段階；および前記溶媒およびリン酸リチウムを含むスラリー内のリン酸リチウムと塩化カルシウムとを反応させて、難溶性リン酸化合物のクロロアパタイト沈殿物および塩化リチウム水溶液を得る段階を含む、塩化リチウム水溶液の製造方法。

【請求項 2】

前記溶媒およびリン酸リチウムを含むスラリーの溶媒は、水である、請求項 1 に記載の塩化リチウム水溶液の製造方法。

【請求項 3】

前記溶媒およびリン酸リチウムを含むスラリーの溶媒は、超純水 (Deionized water) である、請求項 1 又は 2 に記載の塩化リチウム水溶液の製造方法。

【請求項 4】

前記溶媒およびリン酸リチウムを含むスラリーに、塩化カルシウムを投入する段階において、

前記リン酸リチウムは、塩水内のリチウム、廃電池内のリチウム、鉱石内のリチウム、またはこれらの組み合わせに由来するものである、請求項 1 から 3 のいずれか 1 項 に記載の塩化リチウム水溶液の製造方法。

【請求項 5】

前記溶媒およびリン酸リチウムを含むスラリー内のリン酸リチウムと塩化カルシウムとを反応させて、難溶性リン酸化合物のクロロアパタイト沈殿物および塩化リチウム水溶液を得る段階は、

前記溶媒およびリン酸リチウムを含むスラリー内のリン酸リチウムと塩化カルシウムとを反応させて、難溶性リン酸化合物のクロロアパタイト沈殿物、未反応リン酸リチウム粒子、および塩化リチウム水溶液を得る段階である、請求項 1 から 4 のいずれか 1 項 に記載の塩化リチウム水溶液の製造方法。

【請求項 6】

前記塩化リチウム水溶液の製造方法は、

全工程にわたって、反応条件が中性または塩基性条件である、請求項 1 から 5 のいずれか 1 項 に記載の塩化リチウム水溶液の製造方法。

【請求項 7】

前記塩化リチウム水溶液の製造方法は、

全工程にわたって、反応条件が pH 7 以上の条件である、請求項 1 から 6 のいずれか 1 項 に記載の塩化リチウム水溶液の製造方法。

【請求項 8】

前記リン酸リチウムは、強酸処理により浸出する工程で得られたものでない、請求項 1 から 7 のいずれか 1 項 に記載の塩化リチウム水溶液の製造方法。

【請求項 9】

前記得られた塩化リチウム水溶液内のリチウムイオンの濃度は、10,000 ppm 以上である、請求項 1 から 8 のいずれか 1 項 に記載の塩化リチウム水溶液の製造方法。

【請求項 10】

前記溶媒およびリン酸リチウムを含むスラリー内のリン酸リチウムと塩化カルシウムとを反応させて、難溶性リン酸化合物のクロロアパタイト沈殿物および塩化リチウム水溶液

を得る段階において、

前記リン酸リチウムと塩化カルシウムとの反応において、前記リン酸リチウムの反応率は、90%以上である、請求項1から9のいずれか1項に記載の塩化リチウム水溶液の製造方法。

【請求項11】

前記溶媒およびリン酸リチウムを含むスラリー内のリン酸リチウムと塩化カルシウムとを反応させて、難溶性リン酸化合物のクロロアパタイト沈殿物および塩化リチウム水溶液を得る段階の後に、

前記得られたクロロアパタイト沈殿物を水洗後、水洗る液内の残留リチウムを回収するために、前記水洗る液を、前記溶媒およびリン酸リチウムを含むスラリーに投入する段階をさらに含むものである、請求項1から10のいずれか1項に記載の塩化リチウム水溶液の製造方法。

【請求項12】

前記溶媒およびリン酸リチウムを含むスラリー内のリン酸リチウムと塩化カルシウムとを反応させて、難溶性リン酸化合物のクロロアパタイト沈殿物および塩化リチウム水溶液を得る段階の後に、

前記得られたクロロアパタイト沈殿物を水洗後、水洗る液内の残留リチウムを回収するために、前記水洗る液を、

前記溶媒およびリン酸リチウムを含むスラリー内のリン酸リチウムと塩化カルシウムとを反応させて、難溶性リン酸化合物のクロロアパタイト沈殿物および塩化リチウム水溶液を得る段階で得られた塩化リチウム水溶液に投入するものである、請求項1から11のいずれか1項に記載の塩化リチウム水溶液の製造方法。

【請求項13】

前記溶媒およびリン酸リチウムを含むスラリーに、塩化カルシウムを投入する段階において、

前記投入される塩化カルシウムの量は、モル数基準で、前記リン酸リチウム対比1.500倍以上および2.334倍以下のものである、請求項1から12のいずれか1項に記載の塩化リチウム水溶液の製造方法。

【請求項14】

前記溶媒およびリン酸リチウムを含むスラリー内のリン酸リチウムと塩化カルシウムとを反応させて、難溶性リン酸化合物のクロロアパタイト沈殿物および塩化リチウム水溶液を得る段階において、

反応温度は、20以上および105以下であり、反応圧力は、0bar以上および1.01325bar以下である、請求項1から13のいずれか1項に記載の塩化リチウム水溶液の製造方法。

【請求項15】

前記溶媒およびリン酸リチウムを含むスラリー内のリン酸リチウムと塩化カルシウムとを反応させて、難溶性リン酸化合物のクロロアパタイト沈殿物および塩化リチウム水溶液を得る段階において、

反応温度は、100以上および250以下であり、反応圧力は、1.01325bar以上および40bar以下である、請求項1から13のいずれか1項に記載の塩化リチウム水溶液の製造方法。

【請求項16】

塩化リチウム水溶液を準備する段階および

前記塩化リチウム水溶液に炭酸ナトリウムを投入して、炭酸リチウムおよびろ液を得る段階を含み、

前記塩化リチウム水溶液内のリチウムイオンの濃度は、10,000ppm以上である、炭酸リチウムの製造方法。

【請求項17】

前記塩化リチウム水溶液を準備する段階において、

前記塩化リチウム内のリチウムは、塩水内のリチウム、廃電池内のリチウム、鉱石内のリチウム、またはこれらの組み合わせに由来するものである、請求項 16 に記載の炭酸リチウムの製造方法。

【請求項 18】

前記塩化リチウム水溶液に炭酸ナトリウムを投入して、炭酸リチウムおよびろ液を得る段階の後に、

前記ろ液にリン供給物質を投入して、リン酸リチウムを得る段階をさらに含むものである、請求項 16 又は 17 に記載の炭酸リチウムの製造方法。

【請求項 19】

前記塩化リチウム水溶液に炭酸ナトリウムを投入して、炭酸リチウムおよびろ液を得る段階の後に、

得られた炭酸リチウムを水洗後、水洗ろ液内の残留リチウムを回収するために、前記水洗ろ液を、

前記塩化リチウム水溶液を準備する段階の前記塩化リチウム水溶液に投入するものである、請求項 16 から 18 のいずれか1項に記載の炭酸リチウムの製造方法。

【請求項 20】

前記塩化リチウム水溶液に炭酸ナトリウムを投入して、炭酸リチウムおよびろ液を得る段階において、

前記炭酸ナトリウムは、前記塩化リチウム水溶液内のリチウムイオンと、投入される炭酸ナトリウム内のナトリウムイオンとのモル比（リチウムイオン：ナトリウムイオン）が 1：0.8～1：1.2 となる量で投入されるものである、請求項 16 から 19 のいずれか1項に記載の炭酸リチウムの製造方法。

【請求項 21】

前記塩化リチウム水溶液に炭酸ナトリウムを投入して、炭酸リチウムおよびろ液を得る段階の

反応温度は、20 以上および 100 以下である、請求項 16 から 20 のいずれか1項に記載の炭酸リチウムの製造方法。

【請求項 22】

前記塩化リチウム水溶液を準備する段階において、


前記塩化リチウム水溶液は、前記請求項 1～13 のいずれか 1 項に記載の塩化リチウム水溶液の製造方法から製造されたものである、請求項 16 から 21 のいずれか1項に記載の炭酸リチウムの製造方法。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/006403

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C01D 3/04(2006.01)i, C01D 7/26(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01D 3/04; C25C 3/02; B82Y 40/00; C01D 15/02; C01D 15/08; B01J 19/24; C22B 26/12; B01J 19/18; C01D 7/26 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: lithium phosphate, calcium chloride, chloroapatite, sodium carbonate, lithium carbonate		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2016-0076021 A (RESEARCH INSTITUTE OF INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY) 30 June 2016 See claims 1, 3-4, 8 and 10; paragraphs [0012], [0060] and [0111].	1-15,17-18,22
A		16,19-21
Y	US 2627452 A (CUNNINGHAM, G. L.) 03 February 1953 See claim 1.	1-15,22
Y	KR 10-1097546 B1 (PHOSAGE, INC.) 22 December 2011 See claims 1 and 5.	8
X	KR 10-2013-0032563 A (KNDT&I CO., LTD.) 02 April 2013 See paragraphs [0028]-[0030].	16,19-21
Y		17-18,22
A	KR 10-2013-0113287 A (POSCO et al.) 15 October 2013 See the entire document.	1-22
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 29 NOVEMBER 2017 (29.11.2017)		Date of mailing of the international search report 30 NOVEMBER 2017 (30.11.2017)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/006403

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2016-0076021 A	30/06/2016	KR 10-1659799 B1	27/09/2016
US 2627452 A	03/02/1953	NONE	
KR 10-1097546 B1	22/12/2011	KR 10-2010-0092355 A	20/08/2010
		TW 201029918 A	16/08/2010
		US 2010-0202951 A1	12/08/2010
		US 8722004 B2	13/05/2014
KR 10-2013-0032563 A	02/04/2013	NONE	
KR 10-2013-0113287 A	15/10/2013	CN 104220371 A	17/12/2014
		JP 2015-515440 A	28/05/2015
		JP 6122944 B2	26/04/2017
		US 2015-0071837 A1	12/03/2015
		US 9598291 B2	21/03/2017
		WO 2013-151227 A1	10/10/2013

국제조사보고서		국제출원번호 PCT/KR2017/006403
A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C01D 3/04(2006.01)i, C01D 7/26(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C01D 3/04; C25C 3/02; B82Y 40/00; C01D 15/02; C01D 15/08; B01J 19/24; C22B 26/12; B01J 19/18; C01D 7/26 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC		
국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 인산리튬, 염화칼슘, 클로로아파타이트, 탄산나트륨, 탄산리튬		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2016-0076021 A (재단법인 포항산업과학연구원) 2016.06.30 청구항 1, 3-4, 8 및 10; 단락 [0012], [0060] 및 [0111] 참조.	1-15, 17-18, 22
A		16, 19-21
Y	US 2627452 A (CUNNINGHAM, G. L.) 1953.02.03 청구항 1 참조.	1-15, 22
Y	KR 10-1097546 B1 (포세이지 인크.) 2011.12.22 청구항 1 및 5 참조.	8
X	KR 10-2013-0032563 A (케이엔디티앤아이 주식회사) 2013.04.02 단락 [0028]-[0030] 참조.	16, 19-21
Y		17-18, 22
A	KR 10-2013-0113287 A (주식회사 포스코 등) 2013.10.15 전체 문헌 참조.	1-22
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “B” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2017년 11월 29일 (29.11.2017)		국제조사보고서 발송일 2017년 11월 30일 (30.11.2017)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 김선희 전화번호 +82-42-481-5405

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2015년 1월)

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2017/006403

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2016-0076021 A	2016/06/30	KR 10-1659799 B1	2016/09/27
US 2627452 A	1953/02/03	없음	
KR 10-1097546 B1	2011/12/22	KR 10-2010-0092355 A	2010/08/20
		TW 201029918 A	2010/08/16
		US 2010-0202951 A1	2010/08/12
		US 8722004 B2	2014/05/13
KR 10-2013-0032563 A	2013/04/02	없음	
KR 10-2013-0113287 A	2013/10/15	CN 104220371 A	2014/12/17
		JP 2015-515440 A	2015/05/28
		JP 6122944 B2	2017/04/26
		US 2015-0071837 A1	2015/03/12
		US 9598291 B2	2017/03/21
		WO 2013-151227 A1	2013/10/10

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2015년 1월)

フロントページの続き

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ

(72)発明者 キム、 ソン ヨン

大韓民国 3 7 8 5 9 キョンサンブク - ド ポハン - シ ナム - グ ドンヘアン - ロ 6 2 6 1
(コエドン - ドン) パスコ 気付

(72)発明者 キム、 ギョン ソク

大韓民国 3 7 8 5 9 キョンサンブク - ド ポハン - シ ナム - グ ドンヘアン - ロ 6 2 6 1
(コエドン - ドン) パスコ 気付

(72)発明者 イ、 ソ ヨン

大韓民国 3 7 8 5 9 キョンサンブク - ド ポハン - シ ナム - グ ドンヘアン - ロ 6 2 6 1
(コエドン - ドン) パスコ 気付

(72)発明者 ホン、 ワン ギ

大韓民国 3 7 8 5 9 キョンサンブク - ド ポハン - シ ナム - グ ドンヘアン - ロ 6 2 6 1
(コエドン - ドン) パスコ 気付

(72)発明者 チェ、 ジェ ヒョク

大韓民国 3 7 8 5 9 キョンサンブク - ド ポハン - シ ナム - グ ドンヘアン - ロ 6 2 6 1
(コエドン - ドン) パスコ 気付