



(21)申請案號：112101157 (22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 01 月 11 日
(51)Int. Cl. : C01D15/02 (2006.01) C25B1/16 (2006.01)
(30)優先權：2022/01/14 日本 2022-004700
(71)申請人：日商戶田工業股份有限公司(日本) TODA KOGYO CORP. (JP)
日本
(72)發明人：本田知宏 HONDA, TOMOHIRO (JP)；章安玉 ZHANG, ANYU (CN)；橫田昌幸
YOKOTA, MASAYUKI (JP)；田上暢之 TAGAMI, NOBUYUKI (JP)
(74)代理人：林志剛
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：2 共 0 頁

(54)名稱

氫氧化鋰之製造方法

(57)摘要

本發明課題係提供一種可提高氫氧化鋰的產率、可去除鹼金屬雜質且同時可減低副產物的產生量之有效的高純度氫氧化鋰之製造方法。

解決手段為一種氫氧化鋰之製造方法，其係由下述(A)~(F)所示步驟所構成：

(A)自硫酸鋰生成氫氧化鋰水溶液與硫酸之步驟

(B)自前述氫氧化鋰水溶液中藉由析晶而生成氫氧化鋰結晶之析晶步驟

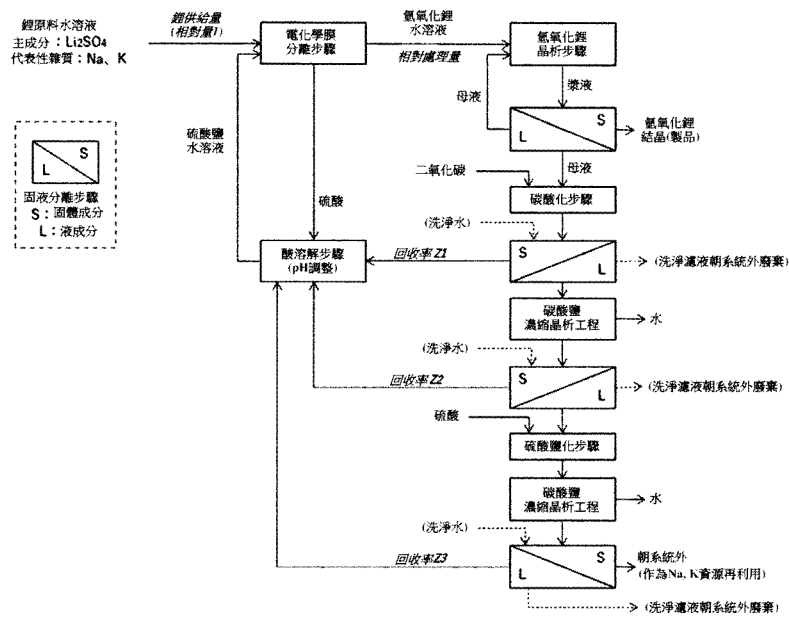
(C)抽出析晶步驟中的漿液並分離出氫氧化鋰的結晶之固液分離步驟及將固體成分洗淨之洗淨步驟

(D)抽出析晶步驟中的析晶母液使其與碳酸氣體反應，而得到含有含鋰碳酸化合物之漿液之碳酸化步驟及自該漿液中分離出含鋰固體成分之固液分離步驟

(E)自含鋰固體成分中生成硫酸鋰水溶液之酸溶解步驟

(F)以酸溶解步驟中所得之硫酸鋰作為(A)步驟的原料而再使用之混合步驟。

指定代表圖：



【圖 1】

【發明摘要】

【中文發明名稱】

氫氧化鋰之製造方法

【中文】

本發明課題係提供一種可提高氫氧化鋰的產率、可去除鹼金屬雜質且同時可減低副產物的產生量之有效的高純度氫氧化鋰之製造方法。

解決手段為一種氫氧化鋰之製造方法，其係由下述(A)~(F)所示步驟所構成：

(A)自硫酸鋰生成氫氧化鋰水溶液與硫酸之步驟

(B)自前述氫氧化鋰水溶液中藉由析晶而生成氫氧化鋰結晶之析晶步驟

(C)抽出析晶步驟中的漿液並分離出氫氧化鋰的結晶之固液分離步驟及將固體成分洗淨之洗淨步驟

(D)抽出析晶步驟中的析晶母液使其與碳酸氣體反應，而得到含有含鋰碳酸化合物之漿液之碳酸化步驟及自該漿液中分離出含鋰固體成分之固液分離步驟

(E)自含鋰固體成分中生成硫酸鋰水溶液之酸溶解步驟

(F)以酸溶解步驟中所得之硫酸鋰作為(A)步驟的原料而再使用之混合步驟。

【指定代表圖】圖 1

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

氫氧化鋰之製造方法

【技術領域】

【0001】本發明係有關於一種以硫酸鋰為原料來製造氫氧化鋰的方法。詳言之，本發明尤其係有關於一種進行作為雜質而含有的鈉或鉀的去除，並以高產率得到氫氧化鋰之製造方法。

【先前技術】

【0002】近年來，為製造性能更高且為高能量密度的電池，非僅對二次電池，對於一次電池亦持續進行原料含鋰之電池材料的開發與實用化。在此種電池材料生產量增加的狀況下，愈來愈需要反應性更優良的氫氧化鋰，而非向來廣泛使用的碳酸鋰。

【0003】供製造氫氧化鋰之鋰化合物原料的形態，係廣泛使用氯化鋰或硫酸鋰。然而，以氯化鋰為原料時，就其副產物或反應材料需取用鹽酸或處理氯氣，而無法避免設備上的負擔增加。又，氯容易混入製品之氫氧化鋰中，為了作為高純度等級的氫氧化鋰使用，而需進一步的純化步驟，由此使經濟性降低而不佳。

【0004】作為生成氫氧化鋰之步驟，既已開發出電化學膜分離步驟，即電透析法或隔室式電分解法且經實用

化；而原料含有氯化物時，由於需處理具強烈腐蝕性或反應性的氯離子，電極可使用之金屬物種或膜分離可使用之膜的種類多所限制，而不易有效運用之。另一方面，若以硫酸鋰為原料，由於能以泛用材料構成設備，對電化學膜分離步驟的限制亦大幅減少，而能夠有效運用。

【0005】在電化學膜分離步驟所隨附的一般純化步驟中，以雜質混入之多價金屬的分離可使用週知技術而較容易地實施；相對於此，與鋰同為鹼金屬的鈉或鉀則不易有效地去除。

【0006】例如，作為由以鋰為主成分的水溶液中去除如鈉或鉀之鹼金屬雜質的手法，已知有利用離子交換樹脂或選擇性地吸附鋰之介質的方法。然而，由於在使吸附雜質之離子交換樹脂再生之步驟、或者提高離子交換樹脂的鹼金屬離子選擇性之步驟中需要高純度的氫氧化鋰，而有可作為製品而利用之氫氧化鋰的產率大幅降低的問題、自吸收鋰之鋰選擇吸附劑使鋰脫附之步驟中有新的雜質混入的問題，或者為使其脫附而使用之反應液的種類有限的問題等，非可謂已確立能以高產率且最小限度的步驟數而實現的有效雜質去除技術。

【0007】可藉由析晶操作來提高氫氧化鋰的純度係週知技術。然而，為了保持作為製品而得之氫氧化鋰結晶的高純度，則需將母液中經濃縮的鈉或鉀之鹼金屬雜質朝系統外排出；一般而言需要將析晶母液的一部分朝系統外排出之操作（此操作係稱排放或洩放；於本發明中係稱排

放)。藉此排放操作，由於高濃度的鋰亦同時朝系統外排出，即使可將氫氧化鋰結晶純化，亦無法提高氫氧化鋰本身的產率。

【0008】為了將析晶母液的一部分朝原料系統再循環，而獲得減低氫氧化鋰製造步驟內所滯留的鈉或鉀之效果，作為由原料水溶液中去除如鈉或鉀之鹼金屬的技術，專利文獻1中公開一種將鹽水濃縮而使氯化鈉與氯化鉀析出之手法。然而，此手法僅對以氯化鋰為原料的體系有效，並無法在以硫酸鋰為主成分的體系中利用。

【0009】又，基於由鋰分離鈉與鉀之觀點，已知有利用改變化合物形態之反應，使氫氧化鋰與二氧化碳反應而得到經去除鈉或鉀的高純度碳酸鋰之手法。作為此一例可舉出專利文獻2。然而，為了以高產率獲得高純度的碳酸鋰，而需使用少於當量的二氧化碳，為了在由以固體成分而得之碳酸鋰將反應母液洗淨分離之步驟中使碳酸鋰溶解而流出，以純化之碳酸鋰回收之原料中的鋰的比例為70%左右。又，為了獲得純度更高的碳酸鋰而嚴謹地進行洗淨操作，或重複純化操作，則鋰的產率會進一步降低。以如此經純化之碳酸鋰為原料來製造氫氧化鋰雖能以週知方法來實施，就整體結果而言，氫氧化鋰相對於回收之鋰原料的產率仍未高於上述碳酸鋰的產率，而導致製造氫氧化鋰的經濟性大幅降低。

【0010】為提升鋰本身的產率，專利文獻3中公開一種針對得自電透析步驟的氫氧化鋰水溶液進行濃縮析晶，

萃取出此濃縮析晶步驟母液的一部分並使其與二氧化碳反應，而得到碳酸鋰之手法。然而，就此手法，可作為製品而利用之鋰化合物的量係以碳酸鋰形式增加，並無法提高得自屬原料之鋰水溶液之氫氧化鋰本身的產率。

【0011】 一般而言，由於高純度氫氧化鋰的單價高於碳酸鋰，即使氫氧化鋰的產率僅改變1%，結果產生的經濟價值仍有顯著差異。此傾向在氫氧化鋰之需求逐漸提高的最近更形顯著。從而，比起以碳酸鋰形式提高鋰的產率，更重要的是以氫氧化鋰形式提高鋰的產率。

【0012】 又，對於如上述與氫氧化鋰一併生產的碳酸鋰，亦已知有使其與氫氧化鈣反應而轉換為氫氧化鋰水溶液，再使其回至氫氧化鋰之濃縮析晶步驟的手法，惟其對氫氧化鋰的轉換率未必較高(從而導致產率降低)，且會由氫氧化鈣導入新的雜質而使製品本身之氫氧化鋰的純度降低，從而不易有效回收鋰。再者，由於會生成大量的副產物碳酸鈣，結果會因廢棄物處理成本而折損經濟性，從而非可稱為有效的鋰回收手法。

【0013】 從而，業界便要求確立如以高產率實現有效的雜質去除之以硫酸鋰為原料的氫氧化鋰之製造方法。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0014】

[專利文獻1] 日本特表2011-518257號公報

[專利文獻2] 日本特開2004-196607號公報

[專利文獻3] 日本特表2021-507864號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0015】本發明係有鑑於上述實情而完成者，茲以提供一種在以硫酸鋰為原料的氫氧化鋰的製造中，可提高氫氧化鋰本身的產率，可去除含鈉或鉀之鹼金屬雜質同時使副產物的產生量極小化之有效製造高純度氫氧化鋰之方法為課題。

[解決課題之手段]

【0016】本案發明人等為上述課題而致力進行研究結果獲得以下見地。

【0017】為了持續以高產率獲得高純度的氫氧化鋰結晶，則需構成具備：氫氧化鋰的純化機構；及以最少的步驟數與副產物產生量有效地將鹼金屬雜質朝系統外排出的機構；及以高產率回收減低雜質含量的鋰而再利用的機構之步驟。

【0018】週知析晶法能有效作為獲得高純度的氫氧化鋰結晶之手段，而如上述所說明，其非為可在持續運轉中以高產率獲得高純度的氫氧化鋰之技術。從而，在尚未確立回收雜質經濃縮之氫氧化鋰析晶母液的技術之以硫酸鋰為原料的體系中，係如先前技術所揭示，習知技術水準在

於，為了增加可作為製品利用之鋰的量，而將氫氧化鋰析晶母液的一部分作為碳酸鋰的原料而利用。

【0019】又，即使組合週知技術經由碳酸鋰來製造氫氧化鋰，只要採用習知技術，獲得高純度的碳酸鋰之步驟中的產率仍會限制以氫氧化鋰而得之整體的鋰產率，而無法克服如欲獲得高純度的製品般氫氧化鋰的產率大幅降低的限制。

【0020】本案發明人等重複研究的結果，在以源自氫氧化鋰析晶母液之氫氧化鋰水溶液為原料的碳酸化反應步驟中，並非高度去除鹼金屬雜質，而是容許某種程度量的雜質混入回收的鋰中；盡可能提高鋰與鹼金屬雜質之分離步驟中的鋰的產率、此種回收原料經電化學膜分離步驟而於氫氧化鋰析晶步驟中再利用，如此對於高純度氫氧化鋰的製造可有利地作用且可大幅提高氫氧化鋰的產率。亦即，其為單獨適用習知技術，或者無法將此等單純組合而實現的氫氧化鋰之製造方法，若為習知技術，則開發出將作為廢棄物處理之對象之接近廢液物質經由特別的步驟以原料再利用(回收)之手法，而發現邊去除鹼金屬雜質邊以高產率持續生產高純度氫氧化鋰之氫氧化鋰製造方法。

【0021】基於碳酸氫鋰其溶解度高於碳酸鋰、碳酸氫鈉其溶解度低於碳酸鈉，且碳酸氫鉀其溶解度低於碳酸鉀之性質，若為習知技術，為了盡可能以高產率獲得高純度的碳酸鋰，則需控制成在碳酸化反應中使未反應的氫氧化鋰殘留於反應母液中，即控制成碳酸化步驟的反應pH不會

過度降低。然而，本發明中的碳酸化步驟，比起根據碳酸化之純化的程度，可選擇如使鋰的產率最佳化之條件，而能夠提高含有碳酸鋰之含鋰碳酸化合物的產率。

【0022】再者，為了回收溶解於前述碳酸化反應母液中的碳酸鋰或碳酸氫鋰，亦可分離回收含鋰固體成分，再返回一系列氫氧化鋰製造步驟；該含鋰固體成分係藉由將碳酸化步驟中所得之漿液經固液分離而得的液體成分濃縮而析出。

【0023】藉由進行前述碳酸化步驟母液的濃縮析晶步驟，與針對隨後之固液分離中所得之液體成分，使其與硫酸反應而轉換成硫酸鹽溶液，並進一步進行濃縮析晶，可使鈉與鉀轉移至固體成分中亦屬本發明所具特徵之一。硫酸鈉與硫酸鉀分別具有與硫酸鋰生成複鹽之性質，於濃縮析晶操作中常不易分離；而藉由在硫酸鹽溶液的濃縮析晶操作之前，於前述碳酸化步驟中使足量的鋰自鈉與鉀分離，在硫酸鹽的濃縮析晶操作中可防止與硫酸鋰形成複鹽。

【0024】如此所得之硫酸鈉與硫酸鉀的複鹽或者混合物，藉由經過適切的洗淨操作，可大幅減低鋰含量，故可藉由週知技術製成含鈉或者鉀之原材料而再利用。如此可將以雜質含有且為廢棄對象的鈉與鉀作為資源而有效利用。

【0025】由轉換自前述碳酸化步驟母液的硫酸鹽水溶液如此減低鈉與鉀的量，殘留之硫酸鹽水溶液母液便可再

利用於電化學膜分離步驟。從而，能有效活用無法在前述碳酸化步驟及前述碳酸化母液的濃縮析晶步驟中回收的鋰，而能夠進一步提高以製品之氫氧化鋰形式而得之鋰的產率。

【0026】得自本發明中之前述碳酸化步驟或碳酸化反應母液的濃縮步驟之固液分離步驟的含鋰固體成分，藉由添加調製成不會引起新的雜質混入的硫酸，可重新生成為硫酸鋰水溶液。此步驟中所使用之硫酸係重新準備高純度的硫酸，惟本發明所包含之電化學膜分離步驟中與氫氧化鋰水溶液同時生成的硫酸較佳視需求進行濃度調整後使用。

【0027】只要理解以下所列舉各點，則本發明所揭示之技術與習知技術的差異會更為明確。

【0028】就本案發明人等所知，週知技術並不存在從以硫酸鋰為原料所製造的氫氧化鋰，使用碳酸氣體製造含鋰碳酸化化合物的固體成分，並進一步將此含鋰碳酸化化合物的固體成分以硫酸轉換成硫酸鹽溶液而再次製造氫氧化鋰，且直接返回此步驟而再利用之手法。惟，此處所稱「直接」之詞語係指對藉由硫酸氯化而得的水溶液，於氫氧化鋰製造前於別的步驟中未進行化學式雜質去除處理，而予將其作為電化學膜分離步驟的原料重新供給之硫酸鋰原料水溶液共同於電化學膜分離步驟中使用於氫氧化鋰的製造。

【0029】以習知技術由氫氧化鋰製造高純度的碳酸鋰

時，需藉由氫氧化鋰析晶獲得事先減低雜質濃度的氫氧化鋰結晶，再將其再溶解於水中後進行碳酸化反應。這是因為，可由高濃度溶解鹼金屬雜質的氫氧化鋰溶液中藉由碳酸化反應而去除之鹼金屬雜質的比例不充分之故。從而，可知與本發明中所利用之碳酸化反應在操作處理之氫氧化鋰的性質上有決定性的差異。亦即，就習知技術中高純度的碳酸鋰製造方法，係將藉由氫氧化鋰析晶而得之結晶再溶解而處理作為碳酸化反應的原料；而於本發明中則是藉由氫氧化鋰析晶而將雜質經濃縮的析晶母液處理作為碳酸化反應的原料，如此大為不同。

【0030】於習知技術中自氫氧化鋰析晶的母液回收碳酸鋰作為製品時，為了將此碳酸鋰作為其他步驟的原料使用，宜減低此碳酸鋰中所含之鹼金屬雜質濃度。從而，為了獲得雜質減低的高品質碳酸鋰，而有以下必要性：將碳酸鋰所含之雜質盡可能以鋰稀釋，即提高自氫氧化鋰析晶朝碳酸化步驟排放之鋰的比例；或減少供給至氫氧化鋰析晶之氫氧化鋰水溶液的比例並增加供給至碳酸化步驟之氫氧化鋰水溶液的比例；或將藉由析晶而得之氫氧化鋰的結晶再溶解而作成碳酸化步驟的原料。因此，製品本身的氫氧化鋰產率便被迫降低。

【0031】另一方面，本發明所揭示之步驟由於係特殊設計成提升氫氧化鋰的產率，因此在不需獲得高純度的碳酸鋰上，與習知技術所知之同時製造氫氧化鋰與碳酸鋰之手法大相逕庭。

【0032】本發明第1主旨在於一種氫氧化鋰之製造方法，其特徵為至少由下述(A)至(F)所示步驟所構成；

(A)以硫酸鋰為原料並藉由電化學膜分離而生成氫氧化鋰水溶液與硫酸之步驟

(B)以藉由前述電化學膜分離步驟而得之氫氧化鋰水溶液為原料，藉由析晶而生成氫氧化鋰的結晶之析晶步驟

(C)抽出前述析晶步驟中的漿液的一部分，分離成氫氧化鋰的結晶與析晶母液之固液分離步驟，及將該固體成分洗淨之洗淨步驟

(D)抽出前述析晶步驟中的析晶母液的一部分，使其與碳酸氣體反應，而得到以含鋰碳酸化合物作為固體成分之漿液之碳酸化步驟，及將該漿液分離成含鋰固體成分與液體成分之固液分離步驟

(E)使前述含鋰固體成分與硫酸反應而生成硫酸鋰水溶液之酸溶解步驟

(F)以前述酸溶解步驟中所得之硫酸鋰作為前述(A)之步驟的原料而再使用之混合步驟。

【0033】本發明第2主旨在於第1主旨之氫氧化鋰之製造方法，其中除前述(A)至(F)之步驟外，亦包含以下(G)之步驟，且包含將該固液分離步驟中所得之固體成分導入至前述(E)之步驟之操作；

(G)針對由前述(D)之碳酸化步驟與固液分離步驟而得之液體成分，藉由濃縮析晶而得到漿液之碳酸鹽濃縮析晶步驟，及將該漿液分離成含鋰固體成分與液體成分之固液

分離步驟。

【0034】本發明第3主旨在於第1或2主旨之氫氧化鋰之製造方法，其中除前述(A)至(G)之步驟外，亦包含以下(H)之步驟，且包含將該固液分離步驟中所得之液體成分導入至前述(E)或(F)之步驟之操作；

(H)對前述(G)之碳酸鹽濃縮析晶步驟與固液分離步驟中所得之液體成分添加硫酸而生成硫酸鹽溶液之步驟；針對該硫酸鹽溶液，藉由濃縮析晶而得到漿液之硫酸鹽濃縮析晶步驟；及將該漿液分離成固體成分與液體成分之固液分離步驟。

【0035】本發明第4主旨在於第1~3主旨中任一項之氫氧化鋰之製造方法，其進一步包含針對前述(D)之碳酸化步驟與固液分離步驟中所得之固體成分、前述(G)之碳酸鹽濃縮析晶步驟與固液分離步驟中所得之固體成分、前述(H)之硫酸鹽濃縮析晶與固液分離步驟中所得之固體成分，對此等任一固體成分或者所有固體成分進行洗淨操作之洗淨步驟作為各固液分離步驟或者固液分離之後步驟。

【0036】本發明第5主旨在於第1~4主旨中任一項之氫氧化鋰之製造方法，其係包含將如第4主旨之洗淨步驟中所得之洗淨滲液的一部分或全部導入至前述(E)之步驟之操作。

【0037】本發明第6主旨在於第1~5主旨中任一項之氫氧化鋰之製造方法，其中前述(A)之電化學膜分離步驟為電透析法。

【0038】 本發明第7主旨在於第1~6主旨中任一項之氫氧化鋰之製造方法，其進一步包含：(I)將前述(B)之析晶步驟中的氫氧化鋰的結晶以水介質再溶解之再溶解步驟；(J)藉由再次析晶而生成氫氧化鋰的結晶之再析晶步驟(第2氫氧化鋰析晶步驟)；(K)將再析晶步驟中所得之漿液分離成氫氧化鋰的結晶與析晶母液之再次固液分離步驟；及將該固體成分洗淨之洗淨步驟，且將再次固液分離步驟中所得之析晶母液供給至前述(B)之析晶步驟及/或前述(D)之碳酸化步驟與前述(J)之再析晶步驟。

[發明之效果]

【0039】 本發明具有以下所列舉之特徵。

本發明係揭示一種有效分離回收與作為氫氧化鋰析晶母液而經高濃度化之鹼金屬雜質共同排出的鋰而再利用之手法，可大幅提升作為製品而得之氫氧化鋰的產率。

【0040】 本發明中，作為有效地回收碳酸化步驟母液中所含之鋰之手段，係揭示利用碳酸化母液的濃縮析晶法與濃縮之碳酸化母液的硫酸氯化及硫酸鹽濃縮析晶法之手法，其非僅可提高鋰的再利用率而進一步提高氫氧化鋰的產率，亦可生成鋰大幅減低之硫酸鈉與硫酸鉀的混合物，而能夠有效利用鋰以及鈉或鉀之鹼金屬本身的資源價值。

【0041】 本發明中，在製造高純度的氫氧化鋰的過程中為去除鹼金屬雜質而利用的化學物種僅為碳酸與硫酸，原料中所含之源自鹼金屬的碳酸鹽或硫酸鹽僅以含有鹼金

屬的副產物排出，而能夠使廢棄物的處理量極小化。又，有別於為了獲得碳酸鋰而使用碳酸鈉，或pH調整劑使用碳酸鈉等習知技術中常用之利用碳酸鈉的手法，除了由原料水溶液所供給的鹼金屬以外，無需將鹼金屬帶入至系統內，故可藉由大幅減少以廢棄物排出至系統外的鹼金屬量來實現減少廢棄物的處理量。

【0042】本發明中，為了獲得鋰碳酸化合物的固體成分而使用碳酸氣體，與使用碳酸鈉生成碳酸鋰的情形不同，由於可使附著或者吸附於鋰碳酸化合物之固體成分的鈉所造成的污染維持於低水平，而能夠僅以最低限度的洗淨控制回收至系統內的鋰所伴隨之鹼金屬雜質量。本發明之碳酸化步驟、碳酸化母液的濃縮析晶步驟、隨後之硫酸鹽濃縮析晶步驟所隨附之固液分離步驟及洗淨步驟，非僅具有回收鋰之機能，亦可發揮將鹼金屬雜質排出至系統外之機能，故可減少整體的步驟數，僅調整析晶步驟數及固體成分的洗淨程度即可控制廢棄物的形態及生成量。

【0043】具有如上之特徵的本發明可大幅提升氫氧化鋰的產率，可實現最低限度的步驟數與最低限度的廢棄物產生量，可獲得可大幅改善氫氧化鋰製造的經濟性之效果。

【圖式簡單說明】

【0044】

[圖1]為例示本發明之實施形態的步驟流程圖。

[圖2]為包含粗純化步驟之機能而例示實施本發明時之形態的步驟流程圖。

【實施方式】

[實施發明之形態]

【0045】以下進一步詳細說明可由本發明達成之實施形態。然而，此等僅為可實施形態的一例，構成實際步驟之單元操作的構成非限於此例，只要是具有此類技術相關經驗之本業者，則可於不悖離本發明思想的範圍內施加變更。

【0046】又，以下所說明之各步驟可視需求根據批次式、連續式或者半批次式操作來實施。以批次式操作運作某一步驟，且以連續式操作實施其他步驟等，實施本發明之本業者只要考量設備能力的平衡並同時適宜選擇運轉操作方法即可。

【0047】硫酸鋰水溶液係適宜選擇使用以酸浸出使鋰溶出者或將硫酸鋰結晶溶解者。又，如以下所說明，係將使含鋰固體成分與硫酸反應之酸溶解步驟中所得之硫酸鋰水溶液混合而作為電化學膜分離步驟的原料使用。

【0048】硫酸鋰水溶液原料所含之如多價金屬離子之雜質較佳預先以週知方法去除。又，含有不溶成分時，較佳以週知方法預先過濾分離。於本發明中，系含有屬雜質之Na及/或K。此等雜質量，Na/Li的重量比率係未達3.3，更佳為未達0.70，再更佳為未達0.11，K/Li的重量比率係

未達 5.6，更佳為未達 2.0，再更佳為未達 0.21。這是因為，雜質量高於 $\text{Na/Li}=3.3$ 或 $\text{K/Li}=5.6$ 時，於電化學膜分離步驟中生成之鹼水溶液中的鹼金屬的一半以上會來自於雜質，而使能量的利用效率降低之故。然而，只要如後述以包含粗純化步驟之構成加以運用，原料之硫酸鋰水溶液所含之雜質量則不在此限。

【0049】 藉由將如此調製之硫酸鋰水溶液作為(A)電化學膜分離步驟，尤為電透析步驟的原料使用，即生成氫氧化鋰水溶液與硫酸。此步驟中所得之硫酸經濃縮操作等適宜進行濃度調整，可使用於與含鋰碳酸化合物之反應。又，亦可作為其他步驟的原料使用。

【0050】 利用電透析法作為電化學膜分離步驟時，鹽液的溫度宜保持於 40°C 以下，再更佳保持於 $10\sim 30^{\circ}\text{C}$ 之間。鹽液的溫度超過 40°C 時，在一般的電透析裝置中，會有以下問題：非僅有可能不利於膜或構成構件的使用期限，還有可能因構成構件的熱膨脹率差異所產生的變形而導致透析膜堆體的氣密性降低。理所當然者，設計成可高溫運轉之裝置不在此限。

【0051】 電化學膜分離步驟中所得之氫氧化鋰水溶液係作為析晶步驟的原料使用。由於電透析法或隔室式電解法中使用的分離膜會對離子的價數顯示選擇性，而無法分離同為鹼金屬的鋰、鈉及鉀，因此，若原料之硫酸鋰水溶液混入鈉或鉀，則在此步驟中生成的氫氧化鋰水溶液中，鈉、鉀不會受到選擇性分離而直接轉移。

【0052】對如此所得之氫氧化鋰水溶液，以週知方法實施(B)獲得氫氧化鋰的結晶之析晶，尤為濃縮析晶。濃縮析晶宜適用伴有作為溶劑的水之蒸發的蒸發析晶。應用蒸發析晶時，蒸發罐的溫度較佳保持於60℃以上，再更佳於70~100℃之間保持恆定。蒸發罐的溫度未達60℃時，仍可實施蒸發析晶，但有生產效率降低的問題。

【0053】又，為替代此種濃縮析晶，亦可將得自電化學膜分離步驟的氫氧化鋰水溶液在結晶未析出的範圍內濃縮，並由此濃縮溶液藉由冷卻析晶獲得作為製品的高純度氫氧化鋰結晶。從而，本發明中所稱濃縮析晶，非僅為邊去除溶劑的水邊同時使氫氧化鋰的結晶生成之操作，亦包含組合實施濃縮與冷卻析晶之操作。

【0054】對此析晶步驟中所得之氫氧化鋰漿液，以週知方法進行(C)抽出此漿液的一部分，分離成氫氧化鋰的結晶與析晶母液之固液分離與洗淨。固液分離操作一般係使用離心分離機，惟亦可採用其他方法。洗淨操作可在與固液分離操作相同的裝置內實施，亦可於固液分離後，作為其他步驟將洗淨水通入固體成分中而實施。又，可於同一裝置內，亦能以具備分別回收因固液分離與洗淨而生成的液體成分之機構的裝置來實施。實施析晶漿液的固液分離與所得之固體成分的洗淨之形態，只要根據在哪一步驟中可再利用固液分離濾液及洗淨濾液來適宜選擇即可。

【0055】例如，析晶漿液的固液分離中所得之濾液或隨後之洗淨操作中產生的洗淨濾液皆可將其回送至前述氫

氧化鋰析晶步驟，惟析晶漿液的固液分離中所得之濾液，將其一部分或全部量導入下一碳酸化步驟，以運轉操作而言較有效率。

【0056】如此所得之作為製品之高純度氫氧化鋰的Na/Li及K/Li的重量比率係未達 1.2×10^{-3} ，更佳為未達 3.0×10^{-4} ，再更佳為未達 1.2×10^{-4} 。高純度氫氧化鋰之Na/Li及K/Li的重量比率為 1.2×10^{-3} 以上時，鹼金屬雜質的含量會超過200ppm，而有非適於生產氫氧化鋰作為原料之電池材料的生產，或可使用的量有限的問題。

【0057】由氫氧化鋰析晶步驟中抽出之漿液的量，只要是在為了持續實施此析晶操作而可容許的範圍內適宜選擇即可。若以連續式實施氫氧化鋰析晶，就含於穩定運轉時之抽出漿液而以製品回收之氫氧化鋰結晶所含之鋰的量的調整，宜考量作為原料重新導入至系統內之硫酸鋰水溶液所含之鋰的量與氫氧化鋰產率，以滯留於系統內之鋰量的變動為每小時20%以內，較佳為10%以內的方式及/或使鋰的滯留量以平均值表示時達一定的方式來設定抽出量。若以半批次式實施氫氧化鋰析晶，抽出漿液中的結晶所含之鋰的量會暫時多於重新導入至系統內的鋰量，而較佳以在持續運轉下，使平均取出之結晶的量，將滯留於系統內之鋰的量大致維持於一定範圍(較佳為以半批次運轉循環的平均值表示處於一定範圍)維持的方式設定抽出量調整。

【0058】針對前述氫氧化鋰析晶，抽出析晶母液的一

部分作為下列碳酸化步驟的原料使用。此外，母液的Na/Li的重量比率係0.57未達，較佳為未達0.29，再更佳為未達0.12；K/Li的重量比率係未達1.6，較佳為未達0.80，再更佳為未達0.32。Na/Li的重量比率為0.57以上時或K/Li的重量比率為1.6以上時，以製品得到之氫氧化鋰結晶中所含之Na、K的雜質含量極可能超過100~200ppm，而有不具製造高純度的氫氧化鋰的問題。惟，只要如後述包含粗純化步驟而利用本發明，則母液的雜質含量不在此限。母液的抽出方法能以週知方法實施。諸如上述，可利用將製品之氫氧化鋰結晶進行固液分離時所得之液體成分，亦可在析晶裝置內作出未受攪拌影響的部分，藉由沉降分離而以上澄液將母液取出至析晶裝置外。

【0059】此母液的抽出量係依存於流入氫氧化鋰析晶步驟之氫氧化鋰水溶液的Na/Li及K/Li的重量比率，與以製品得到之氫氧化鋰結晶所需之純度。而且，於本發明中極為重要的是，自抽出之母液中將鋰以固體成分或者液體成分回收，並將其轉換成硫酸鹽而回收。亦即，回收的鋰所含有之雜質的Na/Li及K/Li的重量比率係小於氫氧化鋰析晶母液的該等比率，再更佳為小於原料水溶液的該等比率，因此，與重新導入至系統內的原料混合並經過電化學膜分離步驟而以氫氧化鈉水溶液的形態足量回收的鋰若流入氫氧化鋰析晶步驟，則會產生發揮使氫氧化鋰析晶母液的Na/Li及K/Li的重量比率降低之作用的稀釋效果。因此，只要是不損及此稀釋效果的混入量，則可容許某種程

度的量之鹼金屬雜質混入回收的鋰中，而能夠達成持續盡可能提高氫氧化鋰本身的產率者。

【0060】碳酸化步驟中作為原料使用之氫氧化鋰溶液較佳在進行濃度調整以便容易實施碳酸化步驟之操作後使用。這是因為，就某些反應裝置之形態，二氧化碳與氫氧化鋰的反應所生成的固體成分會阻塞原料導入噴嘴之故。另一方面，為減少碳酸化反應後溶解之鋰的總量，較佳盡可能提高供予碳酸化步驟之氫氧化鋰溶液的濃度。邊考量此等因素，只要適宜選擇碳酸化步驟中使用之氫氧化鋰水溶液的濃度即可。又，要調整此氫氧化鋰水溶液的濃度，亦可利用碳酸化步驟母液的一部分。採用對氫氧化鋰水溶液吹入二氧化碳氣體之形式時，此氫氧化鋰水溶液的濃度較佳為4~8重量%。超過此濃度而實施碳酸化反應時，宜適宜進行確認吹入二氧化碳氣體之噴嘴的前端是否阻塞，並視需求更換或者清掃阻塞之噴嘴的前端。

【0061】如此，實施(D)使由前述氫氧化鋰析晶步驟抽出之母液與二氧化碳反應，而生成含鋰碳酸化合物之碳酸化步驟。然後，對所得漿液以週知方法實施固液分離。

【0062】碳酸化步驟只要以週知之氣固接觸反應方法實施即可。例如，可將前述抽出母液的一定量填滿反應容器，並對其吹入二氧化碳氣體而使其反應。又，亦可採用塔內裝有如拉西環之填充材的填充塔，或使用噴霧或沖淋之如吸收塔之反應樣式，也可組合使用此等。反應所使用之二氧化碳氣體的濃度可隨採用之氣固接觸步驟而異。如

後述實施例所示，亦可將二氧化碳氣體以氫氣稀釋。只要氣固接觸步驟可容許更多的氣體流量，則亦可對一般的空氣進行適切的前處理(浮游固體成分的去除等)後導入至碳酸化步驟。如此所得之二氧化碳經消耗的空氣亦可於其他步驟或後續步驟中使用。

【0063】 無論以何種反應形式實施碳酸化步驟，均較佳在取出固體成分的過程中進行控制，以使供予反應的鋰量與當量或者當量之90%以上的二氧化碳與鋰反應。這是因為，若氫氧化鋰與二氧化碳的反應不充分，則可於碳酸化步驟中以固體成分回收之鋰的量會降低之故。

【0064】 此碳酸化反應較佳於60℃以上的溫度區實施；反應溫度愈高，氫氧化鋰的溶解度愈高，碳酸鋰的溶解度愈低，因此更佳在70~90℃的溫度區實施。由於氫氧化鋰水溶液與碳酸氣體的反應會伴隨發熱，亦可將此反應熱利用於維持液溫。碳酸化反應的溫度低於60℃，會有碳酸鋰的溶解度變高，導致以固體成分回收而再利用之鋰的產率降低，或對後述之碳酸鹽濃縮析晶步驟、硫酸鹽濃縮析晶步驟的負擔增大的問題。

【0065】 前述碳酸化步驟中所得之固體成分雖以碳酸鋰為主成分，惟亦可含有碳酸氫鋰或結晶水。又，亦可附著有反應母液或洗淨水。習知技術中，由於碳酸化步驟為純化步驟，此種碳酸鋰以外之形態並非為較佳包含於鋰固體成分的實施形態；而於本發明中，與習知技術極大的不同點在於，只要藉由碳酸化反應將鋰與其以外的鹼金屬雜

質元素分離即可。這是因為，特別重要的是固體成分在後述酸溶解步驟中經處理，且於系統內再利用之鋰的量之故。此處所得之固體成分的Na/Li的重量比率為前述氫氧化鋰析晶母液的Na/Li重量比率的60%以下，較佳為40%以下，再更佳為20%以下。同樣地，前述氫氧化鋰析晶母液的K/Li的重量比率為前述氫氧化鋰析晶母液的K/Li重量比率的60%以下，較佳為40%以下，再更佳為20%以下。固體成分的Na/Li或K/Li的重量比率超過前述氫氧化鋰析晶母液的Na/Li或K/Li的重量比率的60%時，返回系統內之Na或K的量會增加，而有對生產高純度氫氧化鋰屬不利的問題。從而，若為例如75°C下的反應，亦可使碳酸化反應的終點pH降低至碳酸氫鋰的生成量開始變多的8.3~9.0。只要實施以下記述之碳酸鹽濃縮析晶步驟、或隨後之以下記述之硫酸鹽濃縮析晶步驟，則碳酸化步驟的終點pH亦可設定於7.5~9.5的範圍。此碳酸化步驟中生成的漿液能以週知方法實施固液分離操作，並視需求使用水或溫水進行固體成分的洗淨。

【0066】又，使在本發明所揭示之雜質分離步驟(即碳酸化步驟及以下記述之碳酸鹽濃縮析晶步驟、硫酸鹽濃縮析晶步驟)位於氫氧化鋰析晶步驟之後，且回收的鋰與原料水溶液混合之前亦為本發明之特徵。亦即，氫氧化鋰析晶步驟非僅可得純化之氫氧化鋰結晶，亦兼有雜質濃縮機能，只要僅有流入析晶步驟之鋰的一部分導入至雜質分離步驟及鋰回收步驟，即可達到所需之雜質去除水平。從

而，無需針對相當於以製品得到之氫氧化鋰總量的鋰通過雜質去除步驟，由此可大幅縮小去除雜質所需步驟的規模。

【0067】前述碳酸化步驟後之固液分離中所得之液體成分中溶有大量的鋰，只要碳酸化反應充分進行，通常會溶解相當於導入至碳酸化步驟的鋰之10~20%的量。研判由碳酸化反應所產生之碳酸鋰的溶解，以及碳酸氫鋰本身的溶解成分對溶解的鋰有所助益。此液體成分的Na/Li的重量比率係未達9.0，較佳為未達5.0、K/Li的重量比率係未達20，較佳為未達12。液體成分的Na/Li的重量比率為9.0以上時、液體成分的K/Li的重量比率為20以上時，有在後述之碳酸鹽濃縮析晶步驟中鈉或鉀更容易與鋰共同以碳酸化合物形式析出的問題。

【0068】藉由對此液體成分進行濃縮析晶操作，能以含鋰碳酸化合物之固體成分進一步回收鋰。於本發明中，茲將此步驟稱為(G)碳酸鹽濃縮析晶步驟。碳酸鹽濃縮析晶步驟中所得之漿液係經實施固液分離操作。

【0069】此碳酸鹽濃縮析晶較佳以加熱與減壓之任一者，或者兩者組合而成的蒸發析晶來實施。這是因為，尤其是在存在源自碳酸氫鋰之溶解鋰的狀態下，可藉由加熱使碳酸氫鋰進行分解，增加以碳酸鋰回收的鋰量而提高鋰的產率之故。此蒸發析晶較佳於60℃以上的溫度區實施，更佳於70~90℃的溫度區實施。蒸發析晶的溫度低於60℃，則有蒸發速度降低伴隨生產性降低，或碳酸氫鋰不易

進行分解的問題。又，為了縮減濃縮所需能量，亦可組合藉由膜分離之濃縮操作。如此所得之漿液能以週知方法進行固液分離操作，而以固體成分得到含鋰固體成分。對此固體成分，視需求進行使用水或者溫水之洗淨。此固體成分的Na/Li的重量比率為前述氫氧化鋰析晶母液的Na/Li重量比率的60%以下，較佳為40%以下，再更佳為20%以下。同樣此固體成分的K/Li的重量比率為前述氫氧化鋰析晶母液的K/Li重量比率的60%以下，較佳為40%以下，再更佳為20%以下。固體成分的Na/Li或K/Li的重量比率超過前述氫氧化鋰析晶母液的Na/Li或K/Li重量比率的60%時，返回系統內之Na或K的量會增加，而有對生產高純度氫氧化鋰屬不利的問題。

【0070】前述碳酸化步驟與碳酸鹽濃縮析晶步驟中生成且經分離的含鋰固體成分係作為(E)酸溶解步驟的原料使用。於此步驟中，係將迄此之步驟中所得之含鋰固體成分以硫酸分解，而生成以硫酸鋰為主成分的水溶液。此步驟中使用的硫酸亦可重新購入，惟更佳使用在前述電化學膜分離步驟中與氫氧化鋰同時生成的硫酸。這是因為，透過使用在前述電化學膜分離步驟中生成的硫酸，可防範自系統外混入的雜質之故。此操作中使用之硫酸的量可適宜調整，尤其是作為電化學膜分離步驟採用電透析法時，較佳調整用量以使硫酸鋰溶液的pH成為4以下。又，為調整此硫酸鋰水溶液的濃度，可添加前述電化學膜分離步驟中所得之低濃度鹽液(低濃度化之硫酸鋰水溶液)。

【0071】於前述酸溶解步驟中若含鋰固體成分分解則會產生二氧化碳的氣體。此氣體可經回收而於碳酸化步驟中再利用。於含鋰固體成分與硫酸的反應中產生之碳酸氣體的產生由於會迅速進行，因此反應容器較佳設計成可對應壓力變化。為緩和壓力變化，宜考量如於反應容器上部設置大空間之緩衝機構、開啟壓力釋放閥而保護反應容器免於劇烈的壓力上升之機構、常時以鼓風機排氣同時在減壓狀態下操作之機構等。又，為控制二氧化碳氣體的產生量，宜採用對倒入有既定量硫酸的溶液緩緩投入含鋰固體成分之機構，或者對含鋰固體成分緩緩投入硫酸之機構、或者此等組合而成之機構。

【0072】前述酸溶解步驟中所得之硫酸鋰水溶液係藉由(F)經過與以前述電化學膜分離步驟的原料供給之硫酸鋰水溶液混合之步驟而再使用，即完成本發明所揭示之處理循環的一形態。此外，此再使用之硫酸鋰水溶液的Na/Li的重量比率為前述氫氧化鋰析晶母液的Na/Li重量比率的60%以下，較佳為40%以下，再更佳為20%以下。又，再使用之硫酸鋰水溶液的K/Li的重量比率為前述氫氧化鋰析晶母液的K/Li重量比率的60%以下，較佳為40%以下，再更佳為20%以下。再使用之硫酸鋰水溶液的Na/Li的重量比率或K/Li的重量比率超過60%時，返回系統內之Na或K的量會增加，而有不易生產高純度氫氧化鋰的問題。

【0073】針對因前述碳酸濃縮析晶步驟與隨後之固液分離而殘留的液體成分，對其添加硫酸轉化成硫酸鹽水溶

液，並對此硫酸鹽水溶液進行濃縮析晶操作，藉此可將鈉與鉀由鋰中分離，並將鋰以固液分離後的液體成分回收。於本發明中係將此步驟稱為(H)硫酸鹽濃縮析晶步驟。對此步驟中所得之漿液實施固液分離操作。

【0074】此硫酸鹽濃縮析晶較佳以加熱與減壓之任一者，或者兩者組合而成的蒸發析晶來實施。此時，析晶較佳於60°C以上的溫度區實施，更佳於70~90°C的溫度區實施。為縮減濃縮所需能量，亦可組合藉由膜分離之濃縮操作。如此所得之漿液係以週知方法進行固液分離操作，而將鋰的大部分以液體成分回收。此液體成分所含之Na量為由前述氫氧化鋰析晶步驟排放之母液所含之Na量的50%以下，較佳為30%以下，再更佳為20%以下，對於K量亦同。此液體成分所含之Na或K量超過由前述氫氧化鋰析晶步驟排放之母液所含之Na量的50%時，由於回至系統內的Na或K的量會增加，而有對生產高純度氫氧化鋰屬不利的問題點。在調整前述酸溶解步驟中之硫酸鹽水溶液的濃度或pH時可將以硫酸鹽濃縮析晶分離回收之液體成分混合。

【0075】可針對藉由硫酸鹽濃縮析晶與隨後之固液分離操作而得之固體成分，視需求使用水或冷水進行洗淨。當鈉與鉀為主要的雜質時，藉由洗淨操作而大幅減低鋰含量之硫酸鈉、或硫酸鉀、或硫酸鈉與硫酸鉀的複鹽、或者此等之混合物會以固體成分殘留。此固體成分的Li含量係未達500ppm，較佳為未達100ppm。由於鋰含量較低，此固體成分可用作作為鹼原料而利用週知技術之其他步驟的

原料。

【0076】較重要的是在前述碳酸化步驟及碳酸鹽濃縮析晶步驟中，將源自由氫氧化鋰析晶步驟排放之母液的鋰當中，較佳為70%以上，更佳為80%以上，再更佳為90%以上的鋰以固體成分回收，並導入至酸溶解步驟而再生成硫酸鋰水溶液，再將其作為前述電化學膜分離步驟的原料再使用。這是因為，如此不僅可提升以製品得到之氫氧化鋰的產率，亦會影響其純度之故。這是因為，如習知技術所見，透過以碳酸鋰形式將含鋰碳酸化合物排出至系統外，氫氧化鋰結晶本身的鋰產率不僅會下降，氫氧化鋰析晶步驟中之每單位鋰處理量的結晶回收率亦會降低之故。因此，以固體成分回收之鋰量未達70%時，則會有鋰的產率降低、高純度氫氧化鋰的生產效率降低的問題。

【0077】亦即，藉由前述碳酸化步驟、視需求而實施之碳酸鹽濃縮析晶步驟與硫酸鹽濃縮析晶步驟，將如鋰與鈉或鉀之鹼金屬雜質分離，而將大部分的鹼金屬雜質朝系統外排出。從而，經過此等步驟而於酸溶解步驟中再生之硫酸鋰水溶液的鈉/鋰比率及鉀/鋰比率，經過該等步驟後會大幅減低。將如此減低雜質含量的硫酸鋰水溶液再生而作為電化學膜分離步驟的原料再利用，並進一步在氫氧化鋰的析晶步驟中再利用，則可獲得藉由再利用的鋰使氫氧化鋰析晶母液中經濃縮之雜質稀釋的效果。

【0078】已知析晶操作中所得之氫氧化鋰結晶所含有之雜質量約與析晶母液中相對於鋰的雜質濃度成正比，因

此，只要減低析晶母液中的雜質濃度，便可對以結晶而得之氫氧化鋰的純化有利地發揮作用。因此，由於可將氫氧化鋰析晶中的排放率實際地控制於適當範圍，而能夠改善每單位處理量之氫氧化鋰結晶的回收率。

【0079】亦即，將碳酸化反應作為鋰與鹼金屬雜質之分離操作而利用的本發明，藉由將含鋰固體成分作為鋰原料再利用，非僅可單純提高製品本身之氫氧化鋰結晶的產率，亦可提升氫氧化鋰析晶的設備利用效率。

【0080】只要理解本發明所揭示之碳酸化步驟的特徵，則在前述碳酸化步驟與隨後之碳酸鹽濃縮析晶步驟及硫酸鹽濃縮析晶步驟中不需要洗淨操作，可適宜調整其程度而適用，或亦可理解不需要洗淨操作本身。例如，亦可為以下操作：針對碳酸化步驟中所得之固體成分，進行以不使含鋰碳酸化化合物的產率大幅降低之程度使用少量的水洗去大部分的鹼金屬雜質之操作，將其後之碳酸鹽濃縮析晶步驟中所得之固體成分分離回收後未實施洗淨操作者。又，對硫酸鹽濃縮析晶步驟中所得之固體成分進行洗淨時，亦可將此洗淨濾液回收至系統內，惟亦可朝系統外排出。

【0081】如此，藉由調整碳酸化步驟、碳酸鹽濃縮析晶步驟及硫酸鹽濃縮析晶步驟中有無洗淨操作及洗淨液量，可選擇朝系統外排出之鹼金屬雜質的組成為碳酸鹽或硫酸鹽，及控制該等所含有之鹼金屬雜質相對於原料水溶液含量的比例。

【0082】於本發明中，可獲得減低Na及/或K之高純度的氫氧化鋰。本發明中所稱高純度，係Na或K的含量未達200ppm，較佳為未達50ppm，再更佳為未達20ppm。滿足此Na及/或K的含量的高純度氫氧化鋰能以高產率獲得。於此，高產率係指原料之硫酸鋰所含之鋰以轉換成氫氧化鋰結晶的比例為基準可獲得70%以上，較佳為90%以上之意。

[實施例]

【0083】以下示出碳酸化步驟以後之鋰分離回收步驟相關實施例更詳細地說明本發明。為說明本發明之效果，而採用在以氫氧化鋰結晶所含之雜質含量而獲得某個值的條件下以模擬驗證實驗的結果之說明形態，惟此等數字係權宜上設定者，而非限定可實施本發明之條件。於實施本發明之際，只要將目標雜質濃度或操作參數適宜最佳化即可。

【0084】本發明中為了表示相對於鋰之作為雜質之鈉、鉀的相對含量，而採用Na/Li及K/Li之表記；除非特別合先敘明，否則係表示此等元素的重量比率。

【0085】茲示出實施例中使用之分析方法。原料水溶液、析晶母液及結晶中的鹼金屬量係使用ICP發射光譜儀iCAP PRO XP Duo(Thermo Fisher Scientific股份有限公司製)來測定。反應中的pH測定則使用pH計HM-30P(DKK-TOA股份有限公司製)。

【0086】週知藉由氫氧化鋰析晶而以結晶獲得之氫氧化鋰中所含之雜質量會減低。已知此雜質量與母液中的濃度成正比，以分配率得到關係式，而以下式表示(分配率D為無因次值)。

【0087】

[數1]

$$\text{分配率 } D = \frac{\text{結晶的雜質含量} / \text{結晶的鋰含量}}{\text{析晶母液的雜質含量} / \text{析晶母液的鋰含量}}$$

【0088】根據事先的研究，在Na/Li=0.20及K/Li=0.087的條件下進行氫氧化鋰析晶的探討，作為鈉及鉀相關分配率，分別得到 1.05×10^{-3} 及 3.80×10^{-4} 。

【0089】作為實施本發明之形態的一例係假設圖1所示流程圖，並根據以下所例示之實驗，得到決定如此流程圖般構成之步驟所示能力的特性值。基於此特性值來實施根據質量平衡之模擬。

【0090】本發明中的「回收率(以記號Z表示)」係指由氫氧化鋰析晶母液，藉由至少包含碳酸化步驟之步驟而分離回收再利用之元素的比例，係以流入氫氧化鋰析晶步驟之元素量作為基準值的比例。將碳酸化步驟中以固體成分回收之比例設為Z1、藉由碳酸鹽濃縮析晶而以固體成分回收之比例設為Z2，進而將藉由硫酸鹽濃縮析晶而得之液體成分所回收之比例設為Z3。對應適用之回收程序，回收率Z係計算為Z1至Z3的和。

【0091】又，本發明中的「相對處理量」係表示將原料水溶液中所含之每單位時間的鋰供給量設為1，通過電化學膜分離步驟朝氫氧化鋰析晶流入之穩定運轉時之每單位時間的鋰量。

【0092】以下說明文中，為了便於理解數字的差異，而對鋰以3位數、對鈉與鉀以2位數的有效數字表記之(惟，就設定值或結果，重要的部分係適宜以3~4位數表記)；在實施模擬上，皆以數倍精確度的數值操作處理。

【0093】

實施例1：

(根據碳酸化反應之鋰及鹼金屬雜質的回收率)

將氫氧化鋰、氫氧化鈉及氫氧化鉀試劑溶解於水中，調製成 $\text{Na/Li}=0.083$ 、 $\text{K/Li}=0.11$ 、總鹼濃度 4.8mol/L (根據週知之酸鹼滴定法)的模擬氫氧化鋰析晶母液。將此模擬母液倒入1L不鏽鋼製反應容器中，以加熱套升溫至 75°C 。邊將此溶液使用渦輪型攪拌葉片攪拌，邊流通氮氣與碳酸氣體的混合氣體(分別 0.5NL/min 、 1.2NL/min)而實施碳酸化反應。由於初始氫氧化鋰濃度較高，可看出氣體導入噴嘴的前端被析出物阻塞的情形。每當發生阻塞時便清掃噴嘴的前端。隨著反應的進行，此種阻塞逐漸消失。隨著碳酸化反應產生發熱，溶液溫度暫時的上升至 81°C 。溶液的pH降低至 $9.27(79^\circ\text{C})$ 時即完成反應，藉由使用布氏漏斗與Advantech公司製濾紙No.5C的減壓過濾進行固液分離操作。

【0094】由未洗淨之固體成分及濾液(反應析晶母液)的重量及ICP之分析結果，以氫氧化物供予反應之鋰、鈉及鉀的92.1%、7.8%、8.8%分別以固體成分回收。若將此固體成分導入酸溶解步驟，則鋰、鈉及鉀的回收率 Z 為 $Z=Z1$ (參照圖1)，分別為92.1%、7.8%、8.8%(實驗編號1A)。

【0095】又，將此固體成分以約100g的溫水(80°C)洗淨後，由固體成分及洗淨濾液之重量及分析結果計算回收率 $Z=Z1$ ，則鋰、鈉及鉀的回收率 Z 分別為91.3%、1.1%、0.39%(實驗編號1B)。

【0096】基於此等數字進行根據質量平衡之模擬。將鋰原料水溶液的供給量按每單位時間設為1時，將滯留於電化學膜分離步驟、氫氧化鋰析晶步驟及碳酸化步驟的鋰量均設定為100，此等步驟經連續操作運轉後計算各步驟中的平衡，重複逐次計算循環，並實施此計算循環至各步驟中的Na/Li及K/Li的值，相對於計算步驟1000循環前的結果收斂於99.9%至100.1%的值為止(即達穩定運轉為止)。

【0097】以製品得到之氫氧化鋰結晶中所含之雜質量非僅會影響碳酸化步驟以後的回收率，還會影響原料水溶液的雜質含量、氫氧化鋰析晶步驟中的排放率。本發明可適用之原料水溶液中的雜質量可考量各種組，但為了決定模擬條件而如下設定。

【0098】首先，適用事前求出之鈉及鉀之氫氧化鋰析

晶步驟中的分配率，將碳酸化步驟中的回收率設為0時，即考量藉由部分析晶操作回收氫氧化鋰結晶，並將雜質經濃縮之析晶母液朝系統外廢棄的情形，使氫氧化鋰析晶步驟中的排放率成為40%。惟，本發明中所稱排放率，係表示流入氫氧化鋰析晶步驟的鋰中作為母液朝次一步驟排出之鋰的比例。如此，在藉由部分析晶操作使排放率成為40%，且無朝電化學膜分離步驟回收的鋰之條件下，以製品得到之氫氧化鋰的產率為作為原料水溶液而投入之鋰的60%(於本發明終將其表現為氫氧化鋰產率為60%)。

【0099】未於系統內回收源自如此排放之氫氧化鋰析晶母液的鋰而獲得高純度氫氧化鋰之習知技術，於本發明中係定為比較例1。

【0100】進而藉由模擬求出使製品本身之氫氧化鋰結晶(氫氧化鋰單水合物)中所含之鈉及鉀的量在穩定運轉時分別成為20ppm及10ppm之原料水溶液的值，則為 $\text{Na/Li}=0.0464$ 及 $\text{K/Li}=0.0640$ 。又，氫氧化鋰析晶母液所含之鈉與鉀的相對量在穩定運轉時為 $\text{Na/Li}=0.116$ 、 $\text{K/Li}=0.160$ 。

【0101】若將原料水溶液所含之鈉與鉀雜質量設定為此等值，應用由上述實驗結果獲得之回收率並重新實施前述模擬，作為製品氫氧化鋰結晶中的雜質量，採用鈉20ppm以下、鉀10ppm以下、此等皆滿足之最小排放率(模擬編號1A及1B)，針對實驗編號1A、1B各者，氫氧化鋰產率(以原料水溶液投入之鋰中，以氫氧化鋰結晶獲得之鋰的比例)皆在穩定運轉時為96.5%。惟，於酸溶解步驟中係

使全部量的鹼金屬轉化成硫酸鹽溶液(以下模擬中亦同)。

【0102】

實施例2：

除將應用碳酸化反應之模擬氫氧化鋰析晶母液的組成分別設為 $\text{Na/Li}=0.28$ 、 $\text{K/Li}=0.31$ 、總鹼濃度設為 5.29mol/L 與實施例1同樣地進行操作，且將碳酸化反應的終點設成溶液 pH 為 $8.83(85.6^\circ\text{C})$ 以外，係以與實施例1同樣的操作進行碳酸化反應、固液分離及洗淨操作。

【0103】 針對未洗淨之固體成分由試樣及濾液的重量與分析結果求出回收率 $Z=Z1$ ，則鋰、鈉及鉀分別為 94.2% 、 11.2% 、 16.5% (實驗編號2A)。又，進行洗淨1次之試樣則分別為 93.3% 、 0.46% 、 1.3% (實驗編號2B)。

【0104】 將此等回收率套入實施例1中採用的模擬前提再度實施計算循環，則氫氧化鋰產率，實驗編號2A、2B分別在穩定運轉時為 97.2% 、 97.3% 。

【0105】 將實施例1及2所適用之操作條件彙整示於表1、基於此等結果進行模擬的結果彙整示於表2。

【0106】

[表 1]

| 實驗編號 | Na/Li [重量比] | K/Li [重量比] | 對碳酸化步驟固體成分之洗淨操作 | 鋰 回收率 | 鈉 回收率 | 鉀 回收率 |
|------|----------------|---------------|-----------------|----------|----------|----------|
| 1A | 0.083 | 0.11 | 無 | 92.1% | 7.8% | 8.8% |
| 1B | 0.083 | 0.11 | 1次 | 91.3% | 1.1% | 0.39% |
| 2A | 0.28 | 0.31 | 無 | 94.2% | 11% | 17% |
| 2B | 0.28 | 0.31 | 1次 | 93.3% | 0.46% | 1.3% |

【 0107 】

[表 2]

滿足Na=20ppm以下，K=10ppm以下此兩者之最小排放率的操作條件

| 模擬編號 | 氫氧化鋰產率 | 氫氧化鋰析晶排放率 | 相對處理量 |
|------|--------|-----------|-------|
| 1A | 96.5% | 31.3% | 1.41 |
| 1B | 96.5% | 29.5% | 1.37 |
| 2A | 97.2% | 33.1% | 1.45 |
| 2B | 97.3% | 29.4% | 1.38 |

【 0108 】由表 1 及表 2，可如下理解本發明之效果。亦即，藉由碳酸化步驟將鋰以固體成分回收，進而藉由酸溶解步驟朝電化學膜分離步驟回收，與無此步驟時相比，可將氫氧化鋰產率提高至 60% 至 95% 以上。又，儘管碳酸化步驟中進行洗淨操作 1 次之固體成分含有不算高純度碳酸鋰的量之雜質(實驗編號 1B)，至於未洗淨品則含有 10% 左右的雜質(實驗編號 1A)，均可獲得氫氧化鋰產率均於穩定運轉時高於 95% 之模擬結果。

【 0109 】儘管如此含鋰碳酸化合物含有大量雜質，仍可進行如保持氫氧化鋰結晶之高純度的析晶的原因只要考量以下各點便能容易理解。

【 0110 】氫氧化鋰析晶中的純化雖由分配率控制，若持續析晶操作，在析晶母液中雜質會被濃縮，而使結晶中的雜質濃度升高。如圖 1 所例示之流程圖，除了由原料水溶液供給的鋰，經碳酸化步驟而去除大部分雜質的鋰亦經過電化學膜分離步驟而朝氫氧化鋰析晶步驟回收，則可獲

得氫氧化鋰析晶母液中的雜質被減低雜質濃度的鋰稀釋之效果。從而，即使未提高析晶操作的排放率，仍可獲得作為製品之高純度的氫氧化鋰結晶。

【0111】例如，若試著詳細分析模擬編號1A的結果，原料水溶液的雜質為 $\text{Na/Li}=0.0464$ 及 $\text{K/Li}=0.0640$ ；相對於此，在穩定運轉時於碳酸化步驟中回收之含鋰固體成分則為 $\text{Na/Li}=0.010$ 及 $\text{K/Li}=0.015$ ，同樣地對於由電化學膜分離步驟導入至氫氧化鋰析晶步驟的含鋰溶液，可讀取被回收雜質至 $\text{Na/Li}=0.036$ 及 $\text{K/Li}=0.050$ 的鋰稀釋之效果。

【0112】只要導入至氫氧化鋰析晶步驟之溶液的雜質濃度如此減低，便可更容易地獲得結晶之高純度的氫氧化鋰。亦即，容易藉由增加回收至系統內的鋰量而獲得高純度的氫氧化鋰係表本發明之特徵。就習知技術，已知有雜質經濃縮之氫氧化鋰析晶母液係朝系統外排出，或將以碳酸化回收固體成分後所殘留之液體成分回收至系統內的手法，惟前者之手法，無回收至系統內的鋰，而就後者而言，不僅回收的鋰量偏少，亦會回收相對於鋰，鹼金屬雜質含量相對增加的鋰，因而無法獲得本發明中可見之前述效果。

【0113】減低如鈉或鉀之雜質，將含鋰碳酸化合物以硫酸分解而轉化為硫酸鹽水溶液之操作可使含鋰固體成分向硫酸鹽水溶液的轉化率實質上成為100%，且可降低自系統外導入新雜質的可能性，故其為極適用於有效實現此種系統之手段。

【0114】又，移送至碳酸化步驟的鋰量係相對處理量乘以排放率而得的量，若為模擬編號1A，將以原料水溶液供給之鋰的量設為1時(每單位時間)，則對0.44量(同樣每單位時間)之鋰所含有的氫氧化鋰溶液進行碳酸化反應，無需將全部量的鋰碳酸化。從而，可僅此縮小雜質分離步驟的規模。

【0115】實施例2係在氫氧化鋰析晶母液中，濃度高於實施例1(約3倍)之雜質經濃縮的條件，而由表2之模擬結果，與基於實施例1之模擬結果無大幅差異亦表本發明之特徵。亦即，即使雜質混入量隨著原料水溶液的組成變化而增加，仍可未大幅改變操作條件地持續製造高純度氫氧化鋰，故可穩定地作業。

【0116】

實施例3：

(對碳酸化反應母液之碳酸鹽濃縮析晶操作)

將實施例1中所得之碳酸化反應後的母液850g倒入1L的不鏽鋼容器中，以加熱套升溫至70℃。邊維持溫度與攪拌邊予以減壓(於絕對壓力0.025至0.04MPa之間操作)而進行濃縮析晶操作。其結果，析出固體成分，最終獲得97.6g的漿液。藉由使用布氏漏斗與Advantech公司製濾紙No.5C之減壓過濾來進行固液分離操作。

【0117】由試樣重量與分析結果，對實施例1中作為原料投入的鋰、鈉及鉀，分別以固體成分回收6.65%、2.5%、3.2%。與實施例1之結果一併計算回收率 $Z=$

Z1+Z2，則分別為98.8%、10%、12%(實驗編號3)。基於此回收率與實施例1及實施例2同樣地進行模擬(模擬編號3)。將此結果與1A之結果一併示於表3與表4。

【0118】

[表3]

| 實驗編號 | Na/Li [重量比] | K/Li [重量比] | 對碳酸化步驟 固體成分之洗淨操作 | 碳酸化反應 母液之濃縮 操作 | 鋰 回收率 | 鈉 回收率 | 鉀 回收率 |
|------|----------------|---------------|---------------------|----------------------|----------|----------|----------|
| 1A | 0.083 | 0.11 | 無 | 無 | 92.1% | 7.8% | 8.8% |
| 3 | 0.083 | 0.11 | 無 | 有 | 98.8% | 10% | 12% |

【0119】

[表4]

| 模擬編號 | 氫氧化鋰 產率 | 氫氧化鋰 析晶排放率 | 相對處理量 |
|------|------------|---------------|-------|
| 1A | 96.5% | 31.3% | 1.41 |
| 3 | 99.4% | 31.4% | 1.45 |

【0120】根據表4，與模擬編號1A相比，氫氧化鋰析晶之操作條件無大幅變化，因相對處理量增加4%，可獲得可將氫氧化鋰產率提高至99.4%的模擬結果。諸如前述，再度顯示：藉由提高鋰對系統內的回收率，而更容易藉由析晶操作獲得高純度氫氧化鋰；即使返回系統內的雜質增加，亦無需大幅改變操作條件，整個系統的穩定性優良。

【0121】

實施例4：

(對碳酸鹽濃縮析晶母液之硫酸鹽濃縮析晶操作)

實施例3中所得之濃縮後母液的組成與濃度係 $\text{Na/Li}=13.6$ 、 $\text{K/Li}=15.4$ ，以使用鹽酸標準液之酸鹼滴定所求得的鹼總量為 2.48mol/L 。以與此組成及濃度相同的方式將碳酸鋰、碳酸鈉及碳酸鉀試劑溶解於水中而調製成約 1L 的水溶液。對此溶液一點一滴添加 70% 硫酸，則產生大量泡沫(二氧化碳氣體)。藉由持續添加硫酸至此溶液的 pH 達 $4.02(33.8^\circ\text{C})$ 而調製成硫酸鹽水溶液。

【0122】僅分取 1058g 的此硫酸鹽水溶液，倒入 1L 的不鏽鋼容器中。若與實施例3同樣地進行濃縮操作，則生成析出物。當漿液重量濃縮至 427g 則停止操作。將漿液冷卻至 5°C 後，藉由使用布氏漏斗與Advantech公司製濾紙No.5C之減壓過濾進行固液分離操作。分取部分固體成分(98.9g)，使其分散於 30g 水中後進行固液分離而形成新的固體成分濾餅，進而通入 120g 的水而將結晶洗淨。

【0123】使洗淨之結晶以 60°C 乾燥，由溶解一部分並以ICP發光分析測得之鹼金屬的含量求出洗淨之結晶所含之鋰、鈉、鉀的量，則分別為 39ppm 、 16% 重量%、 17% 重量%，洗淨之固體成分僅含極少量的鋰。

【0124】由試樣重量與液體成分的分析結果，可獲得在濃縮前溶解於溶液中的鋰、鈉、鉀中，溶解於濃縮後之固液分離操作中所獲得之液體成分的比例分別為 57.4% 、 13% 、 17% 的計算結果。

【0125】又，由洗淨前後的結晶之分析值及重量同樣地計算獲得上述洗淨結晶時所得之洗淨濾液中溶出的鹼金

屬量，則鋰、鈉、鉀分別為40.5%、36%、4.4%。

【0126】若進行使本例之濃縮漿液經固液分離而得之液體成分，與同時獲得之固體成分的洗淨濾液一併返回電化學膜分離步驟之操作，導入至硫酸鹽之濃縮析晶步驟的鋰、鈉及鉀中，分別有97.8%、49%、22%返回電化學膜分離步驟。只要洗淨後之固體成分僅含極少量的鋰(以乾燥粉末計為39ppm)，則鋰的99%以上應含於溶液中，而根據分析值之計算結果之所以為97.8%，推察係實驗誤差及分析誤差所致。然而，在進行模擬上，若為鋰的回收率變低之設定，就氫氧化鋰產率而言較為不利，因此，研判無過度評定模擬之結果的疑慮。

【0127】又，若僅使前述漿液之固液分離中所得之液體成分返回電化學膜分離步驟(洗淨濾液朝系統外排出)，則此等值分別為57.4%、13%、17%。

【0128】由實施例3中算出之回收率Z，計算液體成分中所殘留的量(1-Z)，即分別針對鋰、鈉及鉀將此等值乘以1.2%、90%、88%而計算回收率Z3，使漿液固液分離之液體成分與洗淨濾液此兩者返回(設為實驗編號、模擬編號4A)時，分別為1.22%、44%、19%，僅使漿液固液分離之液體成分返回(設為實驗編號、模擬編號4B)時，則分別為0.72%、11%、15%。由此等回收率Z3計算回收率 $Z=Z1+Z2+Z3$ ，就實驗編號4A，鋰、鈉及鉀的回收率Z分別為99.97%、54%、31%；就實驗編號4B，同樣為99.5%、22%、27%。茲將基於此結果進行模擬之結果與編號1A及3

之結果併示於表5及表6(模擬編號4A及4B)。

【0129】

[表5]

| 實驗編號 | 對碳酸化步驟固體成分之洗淨操作 | 碳酸化反應母液的濃縮操作 | 硫酸鹽固體成分之洗淨濾液的處理 | 鋰回收率 | 鈉回收率 | 鉀回收率 |
|------|-----------------|--------------|-----------------|--------|------|------|
| 1A | 無 | 無 | - | 92.1% | 7.8% | 8.8% |
| 3 | 無 | 有 | - | 98.8% | 10% | 12% |
| 4A | 無 | 有 | 使其返回系統內 | 99.97% | 54% | 31% |
| 4B | 無 | 有 | 廢棄至系統外 | 99.5% | 22% | 27% |

【0130】

[表6]

| 模擬編號 | 氫氧化鋰產率 | 氫氧化鋰析晶排放率 | 相對處理量 |
|------|--------|-----------|-------|
| 1A | 96.5% | 31.3% | 1.41 |
| 3 | 99.4% | 31.4% | 1.45 |
| 4A | 99.97% | 46.0% | 1.85 |
| 4B | 99.7% | 35.5% | 1.55 |

【0131】 由表6之結果，最大限度回收鋰時之模擬編號4A，可獲得將氫氧化鋰產率提高至99.97%之結果。由於相對處理量亦增加，使得設備的運用效率降低；在廢棄物處理成本高的地區作業時，其比例儘管極小，但仍可縮減廢棄物的總量之此種操作條件可看出其價值。

【0132】 若為將硫酸鹽濃縮析晶中所得之固體成分的洗淨濾液朝系統外排出之4B時，顯示相對處理量或氫氧化鋰析晶的排放率增加不明顯。

【0133】實驗編號4A之操作係為了顯示固體成分所含之鋰量減低，而以增加洗淨操作的通水量之設定所進行者。當實際作業利用本發明之際，理當固體成分的洗淨程度應為最佳化，從而洗淨液量亦可減少。研判此種操作條件係顯示上述4A與4B之間的回收率，因此，要將洗淨濾液回收至系統內、排出至系統外，或者將一部分回收至系統內，可邊參酌廢棄物處理成本與設備的運用效率邊實施最佳化。

【0134】

參考例1：

(自藉由濃縮析晶操作之硫酸鹽水溶液中分離回收鋰)

將氫氧化鋰析晶操作所排出的母液以硫酸中和而形成硫酸鹽溶液後，驗證是否可藉由濃縮析晶操作自鋰與鈉及鉀分離而回收。

【0135】實驗係將水中溶有硫酸鹽試劑的模擬液濃縮來進行。硫酸鋰有溶液溫度愈高，溶解度愈低，硫酸鈉與硫酸鉀則有溶液密度愈高則溶解度愈高之性質，故可預測只要將此等混合硫酸鹽溶液加溫濃縮，則能以固體成分獲得硫酸鋰。

【0136】以硫酸鋰、硫酸鈉及硫酸鉀溶解而得之鹼金屬的濃度的總計值為0.226mol/L的方式且 $Na/Li=0.11$ 、 $K/Li=0.084$ 的方式調製成溶有各試劑的模擬溶液。於1L的不鏽鋼容器中裝入此模擬溶液1100g，以加熱套加溫並升溫至70℃，邊維持攪拌邊以絕對壓力減壓至0.02PMa而進

行濃縮操作。

【0137】濃縮操作共進行4.5小時，於中途進行液體成分的取樣5次。隨著濃縮的進行固體成分析出。藉由使用布氏漏斗與Advantech公司製濾紙No.5C之減壓過濾進行此漿液的固液分離操作，未經洗淨即回收固體成分，記錄固體成分與液體成分的重量，實施組成的分析。

【0138】參酌在濃縮操作的中途因取樣而帶出系統外的元素量來計算質量平衡，固液分離中回收之液體成分中分別僅溶有13%、53%、22%之最初饋入的鋰、鈉及鉀。由此結果，只要將未洗淨的固體成分再溶解並使其返回電化學膜分離步驟，則分別分配成87%、47%、78%為鋰、鈉及鉀的回收率Z。

【0139】將此回收率適用於與實施例同樣的條件實施模擬，氫氧化鋰產率為76.4%、氫氧化鋰析晶排放率為70.4%、相對處理量為2.58。亦即，儘管電化學膜分離步驟中經處理之鋰量增加至由原料水溶液每單位時間供給的量的2.58倍，仍顯示由能以氫氧化鋰回收之原料水溶液供給的鋰為76.4%，係電化學膜分離步驟或析晶步驟的處理量大幅增加，相對上氫氧化鋰之產率較低的製造方法。

【0140】由實施例之考察闡明，研判只要盡早停止此例所示之硫酸鹽溶液的濃縮操作，則可減低混入至固體成分(以硫酸鋰為主成分)的鈉及鉀量，但能以固體成分回收之鋰的比例會大幅降低，因此最終無法避免氫氧化鋰產率降低。

【0141】又，週知硫酸鋰與硫酸鉀及硫酸鋰與硫酸鈉會生成複鹽。若將此濃縮析晶操作中所得之母液試樣的組成示於表7，則在濃縮的最終階段可看出K/Li的值漸無變動之情形。

【0142】如藉由濃縮操作僅使硫酸鋰析出，則Na/Li及K/Li之值會增加；表7中的4小時前的數據示出此情形。然而，隨著濃縮的進行，K/Li之值達到複鹽生成組成，使硫酸鋰與硫酸鉀的複鹽生成析出，可理解固體成分中所含之鉀量會大幅增加。

【0143】

[表 7]

| 取樣時間 [hr] | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 4.5 |
|------------------|-------|-------|------|------|------|------|
| Li/(Li + Na + K) | 0.84 | 0.82 | 0.80 | 0.76 | 0.67 | 0.64 |
| Na/Li | 0.11 | 0.13 | 0.16 | 0.21 | 0.36 | 0.43 |
| K/Li | 0.084 | 0.087 | 0.10 | 0.11 | 0.14 | 0.14 |

【0144】本參考例係以成為與實施例1同樣之Na/Li及K/Li值(皆為約0.1)的方式調製原料模擬液，但可預測如實施例2般Na/Li及、或K/Li之值愈大(於實施例2中皆為約0.3)，則在濃縮過程中生成複鹽的時間點會愈早，混入固體成分中的鈉及、或鉀的量會多於本參考例。從而，其顯示要藉由濃縮析晶而自硫酸鹽溶液中分離回收鋰較不實際。如此，氫氧化鋰析晶母液所含有之鹼金屬雜質的濃度愈高，則愈不易分離鋰與鹼金屬雜質之情形，相較於在實

施例1與實施例2之間可見之些微差異可謂互為對照者。

【0145】

參考例2：

(自藉由冷卻析晶操作之硫酸鹽水溶液中分離回收鋰)

假設氫氧化鋰濃度為14.2重量%(80°C下氫氧化鋰單質的飽和溶解度)的水溶液，計算將其以化學計量的量之硫酸中和而轉化為硫酸鋰水溶液之情形，則可算得所需硫酸的量(重量)為溶液中之氫氧化鋰量的2.05倍，中和後之溶液所含之硫酸鋰的濃度為25.3%。若為此濃度，於低溫(例如25°C以下)之溶液中全部量均會溶解。此硫酸鹽溶液中係以離子態溶有3.19重量%的鋰。

【0146】在生成此種溶液時，若最初的氫氧化鋰溶液中混入如 $\text{Na/Li}=0.3$ 的鈉時，則硫酸鹽溶液中會溶有 $3.19 \times 0.3=0.957$ 重量%的鈉。

【0147】由於硫酸鈉的溶解度於0°C下約為4.8重量%(以鈉離子計為約1.5重量%)，即使溶有0.957重量%的鈉離子，冷卻至0°C亦無法獲得硫酸鈉的結晶。已知若硫酸鋰共存於溶液中，則硫酸鈉的溶解度會增大，因此藉由冷卻析晶使硫酸鈉析出來減低 Na/Li 之值非為有效手段。

【0148】針對硫酸鉀亦進行同樣的考察(0°C下之硫酸鉀的溶解度約為7.1重量%，以鉀離子計約為3.2重量%)，仍可預測同樣的結果。

【0149】吾人亦思考調製藉由任意手段來提高 Na/Li 及 K/Li 之值(即將鈉與鉀濃縮)的硫酸鹽溶液並予以冷卻之

手段，但由下列實驗闡明，其亦非有效作為分離去除鈉與鉀之手段。

【0150】以雜質濃度成為 $\text{Na/Li}=1.1$ 、 $\text{K/Li}=0.83$ 的方式秤量硫酸鋰單水合物、無水硫酸鈉、無水硫酸鉀試劑，邊於加溫至 70°C 的水中保溫邊予以溶解，可調製成鋰、鈉及鉀分別為2.2重量%、2.4重量%、1.8重量%的水溶液。若將水溶液濃縮成高於此濃度，則可觀察到即刻生成析出物的現象。此濃度係遠低於硫酸鹽單質的溶解度，但由於在 70°C 下複鹽為平衡相，可理解鹼金屬離子的溶解度分別會大幅減低。

【0151】使裝有此混合硫酸鹽水溶液的容器以冰浴冷卻至水溶液溫度成為 2°C ，但無法得到析出物。如考量硫酸鹽單質的溶解度(於 0°C 下就鋰離子、鈉離子、鉀離子分別為約3.3重量%、約1.5重量%、約3.2重量%)，即使鈉以硫酸鈉析出亦不足為奇；但可理解實際上因共存的硫酸鹽使溶解度增大，而發生硫酸鈉的析出。

【0152】如此例所示，可知即使在硫酸鋰中鈉或鉀以硫酸鹽形態濃縮，在硫酸鋰含於高濃度之系統中，仍不易藉由冷卻析晶有效地將鈉或鉀與鋰分離而由硫酸鹽水溶液中回收。如此與如實施例4般使硫酸鋰濃度成低濃度之系統係相互對照者。

【0153】上述示出根據對以習知技術濃縮雜質之氫氧化鋰析晶母液進行處理而回收至系統內時(比較例1，於以下記述中以模擬編號C1表示)及由實施例與參考例(於以下

記述中參考例 1 係以模擬編號 R1 表示) 之實驗所得之特性值的模擬結果。針對除此等結果外，原料水溶液的雜質含量亦將保持相同之氫氧化鋰析晶中所得之結晶所含之雜質水平時，即滿足鈉 10ppm 以下與鉀 5ppm 以下之操作條件實施模擬之結果係併示於表 8。

【 0154 】

[表 8]

| 技術水準 | 模擬編號 | 鋰回收率 | 鈉回收率 | 鉀回收率 | 氫氧化鋰產率 | 氫氧化鋰析晶排放率 | 相對處理量 | 氫氧化鋰產率/相對處理量 |
|--|------|-------|------|-------|--------|-----------|-------|--------------|
| 滿足 $Na \leq 20 \text{ ppm}$ 、 $K \leq 10 \text{ ppm}$ 兩者之最小排放率下的運轉條件 | | | | | | | | |
| 比較例1 | C1 | 0.0% | 0.0% | 0.0% | 60.0% | 40.0% | 1.00 | 0.60 |
| 參考例1 | R1 | 87.0% | 47% | 78% | 76.4% | 70.4% | 2.58 | 0.30 |
| | 1A | 92.1% | 7.8% | 8.8% | 96.5% | 31.3% | 1.41 | 0.69 |
| | 1B | 91.3% | 1.1% | 0.39% | 96.5% | 29.5% | 1.37 | 0.71 |
| | 3 | 98.8% | 10% | 12% | 99.4% | 31.4% | 1.45 | 0.69 |
| | 4B | 99.5% | 22% | 27% | 99.7% | 35.5% | 1.55 | 0.65 |
| 滿足 $Na \leq 10 \text{ ppm}$ 、 $K \leq 5 \text{ ppm}$ 兩者之最小排放率下的操作條件 | | | | | | | | |
| 比較例1 | C1 | 0.0% | 0.0% | 0.0% | 19.6% | 80.4% | 1.00 | 0.20 |
| 參考例1 | R1 | 87.0% | 47% | 78% | 52.0% | 87.4% | 4.13 | 0.13 |
| | 1A | 92.1% | 7.8% | 8.8% | 93.0% | 48.5% | 1.81 | 0.52 |
| | 1B | 91.3% | 1.1% | 0.39% | 92.9% | 46.6% | 1.74 | 0.53 |
| | 3 | 98.8% | 10% | 12% | 98.8% | 47.9% | 1.90 | 0.52 |
| | 4B | 99.5% | 22% | 27% | 99.4% | 52.5% | 2.09 | 0.48 |

【0155】表8中，「氫氧化鋰產率/相對處理量」所示之值係將氫氧化鋰產率以0~1規格化之值除以相對處理量所得的值，表示使電化學膜分離步驟或氫氧化鋰析晶步驟之規模合於同一基準時之氫氧化鋰產率的相對值。亦即，其係表示此等步驟成同一規模時之氫氧化鋰結晶的生產性之指標。

【0156】由表8所示結果可獲之下述者。亦即，在含有參考例1所示之高濃度的鋰的系統中，若轉換成硫酸鹽而進行濃縮析晶，相較於習知技術(比較例1)雖可提高氫氧化鋰析晶的產率，但「氫氧化鋰產率/相對處理量」之值會降低，而使設備的利用效率降低。另一方面，若利用本發明，結果氫氧化鋰產率皆高於90%。而且，若使原料水溶液的組成相同且製品所含之雜質水平減半，就習知技術(比較例1)或參考例1，氫氧化鋰產率非僅大幅降低，設備的利用效率亦大幅降低；相較於此，其顯示利用本發明之結果，此降低幅度與習知技術(比較例1)或參考例1相比極小。

【0157】從而，可理解透過利用本發明所揭示之技術，非僅可提高氫氧化鋰產率，亦可提高設備的利用效率。

【0158】就透過上述實施例之說明，係例示應用1個氫氧化鋰析晶步驟來獲得高純度的氫氧化鋰結晶之構成，然而，只要理解本發明所揭示之思想，則可容易理解亦可實施如圖2所示之應用例。

【0159】圖2中，由單點鏈線所包圍之部分表示，除氫氧化鋰析晶中所得之結晶為中間物以外，均為與圖1所示步驟相同的構成(茲將此氫氧化鋰析晶步驟稱為第1氫氧化鋰析晶步驟)。然後，圖2中例示藉由將此中間物以(I)水介質再溶解，並(J)再度實施氫氧化鋰析晶而獲得高純度的氫氧化鋰結晶(製品)之構成(茲將此氫氧化鋰析晶步驟稱為第2氫氧化鋰析晶步驟)。再溶解所使用的水可再利用自濃縮步驟或濃縮析晶步驟中所排出的水分。

【0160】圖2所例示之構成在原料之硫酸鋰含有高濃度的鹼金屬雜質時特別有效。亦即，單點鏈線內之第1氫氧化鋰析晶步驟中所得之氫氧化鋰的結晶係減低雜質含量之中間物(粗純化品)，將其在第2氫氧化鋰析晶步驟中再純化，並經由(K)自該析晶漿液中藉由固液分離步驟分離出固體成分，將該固體成分洗淨之步驟而得到製品之高純度的氫氧化鋰結晶。然後，由第2氫氧化鋰析晶步驟排放的析晶母液係導入至例如第1氫氧化鋰析晶步驟。又，該析晶母液亦可導入至碳酸化步驟中。鹼金屬雜質朝系統外排出之機構由於與圖1所示構成相同，故此等步驟可藉由上述操作來實施。又，由第2氫氧化鋰析晶步驟排放之母液所含的鋰由於係與圖1者同樣地回收，故可保持以製品得到之氫氧化鋰的高產率。

【0161】若以具有此2種析晶步驟之構成實施本發明，第1氫氧化鋰析晶步驟便可發揮調整滯留於系統內之鹼金屬雜質的量之機能、第2氫氧化鋰析晶步驟則可發揮

調整以製品得到之氫氧化鋰結晶的雜質水平之機能。而且，各氫氧化鋰析晶步驟的排放率係操作此等機能的重要參數。亦即，第1氫氧化鋰析晶步驟的排放率愈高，在碳酸化步驟之後排出至系統外的鹼金屬雜質量愈多，從而滯留於系統內的鹼金屬雜質量愈低，便可在第1氫氧化鋰析晶步驟中維持不使氫氧化鈉及/或氫氧化鉀析出之母液的雜質濃度。而且，第2氫氧化鋰析晶步驟的排放率愈高，愈可減低以製品得到之氫氧化鋰結晶所含之雜質濃度。

【0162】若高濃度的鹼金屬雜質大量含於原料之硫酸鋰，則投入至電化學膜分離步驟的電能或為使碳酸化步驟及/或碳酸鹽濃縮析晶步驟及/或硫酸鹽濃縮析晶步驟運轉所需之運轉成本，比起以製品得到之氫氧化鋰量較高；但由於由低品級之鋰資源(含鋰比例較少之資源)亦可製造氫氧化鋰，在氫氧化鋰之需求遽增的現況下可為重要的製造方法。又，只要實施硫酸鹽濃縮析晶步驟，並將此步驟中所得之固體成分適宜洗淨而將鹼金屬雜質以減低鋰混入量的鹼金屬資源回收，若大量含有利用價值別高的鉀時，則本發明為有效之氫氧化鋰製造方法以及鹼金屬資源的分離回收方法。

[產業上可利用性]

【0163】本發明之氫氧化鋰製造方法能以高產率以氫氧化鋰形式回收原料所含之鋰，且能以既有裝置有效地進行鹼金屬雜質去除，得以縮減廢棄物的排出量，故可實現

經濟性極優良之氫氧化鋰製造步驟。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種氫氧化鋰之製造方法，其特徵為由下述(A)至(F)所示步驟所構成，該等步驟係由以雜質含有鈉與鉀之任一者或者兩者之硫酸鋰製造高純度的氫氧化鋰之步驟；

(A)以硫酸鋰為原料並藉由電化學膜分離而生成氫氧化鋰水溶液與硫酸之步驟

(B)以藉由前述電化學膜分離步驟而得之氫氧化鋰水溶液為原料，藉由析晶而生成氫氧化鋰的結晶之析晶步驟

(C)抽出前述析晶步驟中的漿液的一部分，分離成氫氧化鋰的結晶與析晶母液之固液分離步驟，及將該固體成分洗淨之洗淨步驟

(D)抽出前述析晶步驟中的析晶母液的一部分，使其與碳酸氣體反應，而得到以含鋰碳酸化合物作為固體成分之漿液之碳酸化步驟，及將該漿液分離成含鋰固體成分與液體成分之固液分離步驟

(E)使前述含鋰固體成分與硫酸反應而生成硫酸鋰水溶液之酸溶解步驟

(F)以前述酸溶解步驟中所得之硫酸鋰作為前述(A)之步驟的原料而再使用之混合步驟。

【請求項2】如請求項1之氫氧化鋰之製造方法，其進一步包含：(G)針對由前述(D)之碳酸化步驟與固液分離步驟而得之液體成分，藉由濃縮析晶而得到漿液之碳酸鹽濃縮析晶步驟，及將該漿液分離成含鋰固體成分與液體成分

之固液分離步驟；且

包含將該固液分離步驟中所得之固體成分導入至前述(E)之步驟之操作。

【請求項3】如請求項1或2之氫氧化鋰之製造方法，其進一步包含：(H)對前述(G)之碳酸鹽濃縮析晶步驟與固液分離步驟中所得之液體成分添加硫酸而生成硫酸鹽溶液之步驟；針對該硫酸鹽溶液，藉由濃縮析晶而得到漿液之硫酸鹽濃縮析晶步驟；及將該漿液分離成固體成分與液體成分之固液分離步驟，且包含將該固液分離步驟中所得之液體成分導入至前述(E)或(F)之步驟之操作。

【請求項4】如請求項1～3中任一項之氫氧化鋰之製造方法，其進一步包含針對前述(D)之碳酸化步驟與固液分離步驟中所得之固體成分、前述(G)之碳酸鹽濃縮析晶步驟與固液分離步驟中所得之固體成分、前述(H)之硫酸鹽濃縮析晶與固液分離步驟中所得之固體成分，對此等任一固體成分或者所有固體成分進行洗淨操作之洗淨步驟作為各固液分離步驟或者固液分離之後步驟。

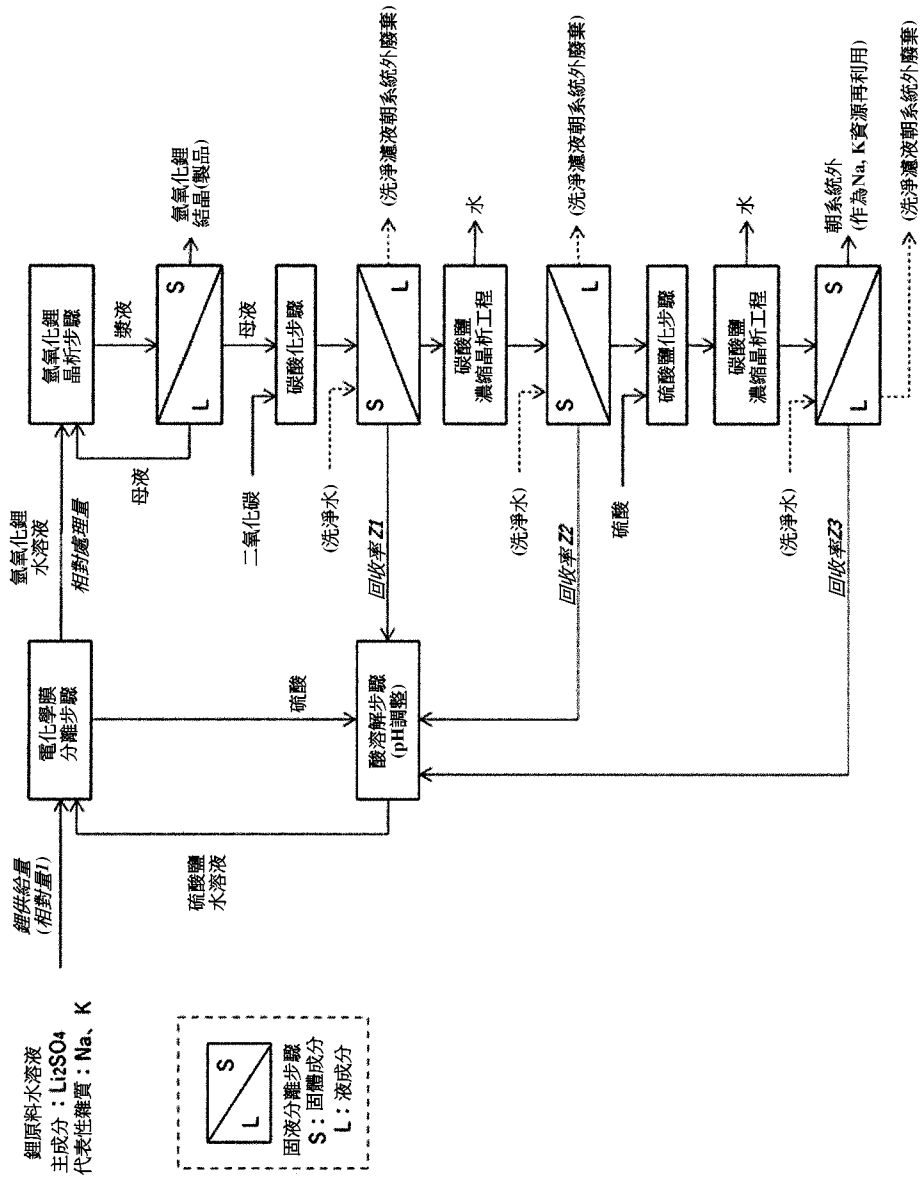
【請求項5】如請求項1～4中任一項之氫氧化鋰之製造方法，其係包含將如請求項4之洗淨步驟中所得之洗淨滷液的一部分或全部導入至前述(E)之步驟之操作。

【請求項6】如請求項1～5中任一項之氫氧化鋰之製造方法，其中前述(A)之電化學膜分離步驟為電透析法。

【請求項7】如請求項1～6中任一項之氫氧化鋰之製造方法，其進一步包含：(I)將前述(B)之析晶步驟中的氫

氧化鋰的結晶以水介質再溶解之再溶解步驟；(J)藉由再次析晶而生成氫氧化鋰的結晶之再析晶步驟(第2氫氧化鋰析晶步驟)；(K)將再析晶步驟中所得之漿液分離成氫氧化鋰的結晶與析晶母液之再次固液分離步驟；及將該固體成分洗淨之洗淨步驟，且將再次固液分離步驟中所得之析晶母液供給至前述(B)之析晶步驟及/或前述(D)之碳酸化步驟與前述(J)之再析晶步驟。

【發明圖式】



【圖1】

