

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7083875号

(P7083875)

(45)発行日 令和4年6月13日(2022.6.13)

(24)登録日 令和4年6月3日(2022.6.3)

(51)国際特許分類

F I

C 0 1 D	15/02	(2006.01)	C 0 1 D	15/02
C 2 2 B	26/12	(2006.01)	C 2 2 B	26/12
C 2 2 B	3/24	(2006.01)	C 2 2 B	3/24
C 2 2 B	3/22	(2006.01)	C 2 2 B	3/22
C 2 2 B	3/44	(2006.01)	C 2 2 B	3/44

請求項の数 15 外国語出願 (全21頁)

(21)出願番号 特願2020-159969(P2020-159969)
 (22)出願日 令和2年9月24日(2020.9.24)
 (65)公開番号 特開2021-50133(P2021-50133A)
 (43)公開日 令和3年4月1日(2021.4.1)
 審査請求日 令和2年11月25日(2020.11.25)
 (31)優先権主張番号 2019130117
 (32)優先日 令和1年9月25日(2019.9.25)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 ロシア(RU)

(73)特許権者 520370522
 エコスター - ノーテック カンパニー リ
 ミテッド
 Ecostar - Nautech Co
 ., Ltd
 ロシア国 ノヴォシビルスク州 ゴーラト
 ノヴォシビルスク ウーリツァ ベー .
 フメルニツコヴォ ドーム 2
 ul. B. Khmel'nitskog
 o, d. 2, g. Novosibi
 rsk, Novosibirskai
 a
 oblast, Russian Fed
 eration
 (74)代理人 110002952
 特許業務法人鷲田国際特許事務所
 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 鹹水からの水酸化リチウム一水和物の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

(i) 多成分系リチウム担持鹹水をろ過して固相の不純物を除去し、富化リチウム担持鹹水を得る工程、

(ii) LiClへの選択性を有する粒状吸着剤の固定床を有する収着 - 脱離カラムの中で、富化リチウム担持鹹水から、水溶液としてのリチウムの一次濃縮物を収着脱離する工程、

(iii) 前記リチウムの一次濃縮物を酸性化によって脱炭素化する工程、

(iv) 前記脱炭素化されたリチウムの一次濃縮物をナノろ過して、マグネシウムイオン、カルシウムイオンおよび硫酸イオンを非反応式で除去する工程、

(v) ナノろ過により精製された前記リチウムの一次濃縮物を逆浸透濃縮して、脱塩水としてのろ過生成物の流れと、塩化リチウムが濃縮された逆浸透流れと、を得る工程、

(vi) 前記逆浸透による塩化リチウムの濃縮物を電気透析により濃縮し、リチウムを含有する透析液と、電気透析された塩化リチウムの濃縮物の流れと、を得る工程、

(vii) 前記電気透析された塩化リチウムの濃縮物を化学的に精製して、カルシウムイオン、マグネシウムイオンおよび硫酸イオンを除去する工程、

(viii) 前記電気透析および化学的な精製をされた塩化リチウムの濃縮物を、イオン交換により精製する工程、

(ix) 前記電気透析およびイオン交換された塩化リチウムの濃縮物を煮沸濃縮して、塩化ナトリウムの結晶および塩化カリウムの結晶を塩析させて分離する工程、

(x) 前記煮沸濃縮された塩化リチウムの濃縮物を脱塩水で希釈して、富化塩化リチウム溶液を生成する工程、

(x i) 前記富化塩化リチウム溶液を膜電解により電気化学的に変換して、陰極からの水素、陽極からの塩素、および陰極液としての水酸化リチウムの水溶液を生成する工程、

(x i i) 前記水酸化リチウムの水溶液を煮沸濃縮する工程、および

(x i i i) 前記煮沸濃縮された水酸化リチウムの水溶液から $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を結晶化させる工程、

を含む、多成分系リチウム担持鹹水から水酸化リチウム一水和物を製造する方法。

【請求項 2】

工程 (i) で得られる前記富化リチウム担持鹹水の流れを使用後のフィルターの再生に使用し、前記得られた使用後のフィルター再生液を浄化して、これからろ過される原料の多成分系リチウム担持鹹水に合流させる浄化された再生液と、沈殿式遠心分離にかける再生液と、を得る、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 3】

前記沈殿式遠心分離にかけられた再生液を、前記原料の多成分系リチウム担持鹹水と合流される前記浄化された再生液と混合し、遠心分離中に排出された固相不純物の沈殿物は、埋め立て処理される、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記リチウムの一次濃縮物の収着脱離工程 (i i) は、

- カラムから排出される流体中の LiCl 濃度が所定量になるまで、収着モードとなっているカラム中の粒状吸着剤の層に前記富化リチウム担持鹹水を通過させる工程、

20

- LiCl で飽和した粒状吸着剤の層への前記富化リチウム担持鹹水のろ過を停止する工程、

- 前記カラム中に残留する前記富化リチウム担持鹹水を、循環するリチウム担持洗浄液により、前記カラムから除去する工程、および

- 前記カラム中の前記吸着剤層に所定量の真水をろ過させることにより、リチウムの一次濃縮物を生成する工程、

を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記カラム中に残留する前記富化リチウム担持鹹水は、前記循環するリチウム担持洗浄液の第 1 の部分によって前記カラムから除去されて前記固相の不純物を除去された富化リチウム担持鹹水と混合され、前記カラム中の使用後の前記リチウム担持洗浄液の第 1 の部分は、リチウム担持洗浄液の第 2 の部分によって前記カラムから除去されて前記固相の不純物を除去された富化リチウム担持鹹水と混合され、

30

これらの部分の数は、前記カラム中の吸着剤の内部に残留する鹹水の粗大物質の量に関する予め定められた基準によって決定され、

前記洗浄液の最後の部分として、真水が使用され、

前記リチウム担持洗浄液の第 2 の部分、およびさらに別の部分が、次々に、 LiCl で飽和した粒状吸着剤の層からの前記富化リチウム担持鹹水の除去に用いられる、

請求項 4 に記載の方法。

40

【請求項 6】

吸着剤層から分離した、富化リチウム担持鹹水からリチウムを除去した後の母液の流れ、および、使用後のリチウム含有洗浄液の流れに含まれる、前記吸着剤の微小粒子は、これらの流れを微細なフィルターでろ過することにより除去され、前記フィルターに捕捉された前記吸着剤の微小粒子は、粒状吸着剤の製造に再利用される、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 7】

工程 (i i) における、前記収着 - 脱離カラムの中の前記粒状吸着剤は、 $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ を基本構成とする粒状吸着剤である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

50

工程 (i v) の前記ナノろ過で得られる、マグネシウムおよびカルシウムの濃度を高められた廃液の流れは、富化リチウム担持鹹水と混合される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

電気透析による濃縮工程 (v i) において生成されたりチウムを含有する透析液の流れは、逆浸透濃縮工程 (v) の前の前記リチウムの一次濃縮物と混合される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記イオン交換により精製する工程 (v i i i) は、前記電気透析および化学的な精製をされた塩化リチウムの濃縮物を、塩酸により pH が 6 ~ 8 になるまで酸性化した後に行われ、使用後のイオン交換器は塩酸により再生され、使用後の酸性の再生液はナノろ過の前に行うリチウムの一次濃縮物の脱炭素において補助的な酸性化剤として使用され、塩酸によって再生された前記イオン交換器は所定量の使用後の煮沸濃縮した陰極液により L i 型に変換され、得られるアルカリ性の再生液は電気透析後の塩化リチウムの濃縮物の化学的な精製における試薬として用いられる、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 11】

電気透析およびイオン交換をされた塩化リチウムの濃縮物から塩析した結晶を分離する工程 (i x) は、遠心分離を行い、その後、電気透析および精製された塩化リチウムの濃縮物の煮沸濃縮中に導入されたりチウム含有母液のうちの、残存する母液を除去するための、所定量の脱塩水による洗浄を行い、さらに、得られた使用後のリチウム含有溶液の、煮沸濃縮の前の精製および電気透析された塩化リチウムの濃縮物への混合を行うことにより、なされる、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 12】

膜電解 (x i) により生成し、かつ残存する陰極液を精製除去された、陰極からの水素の流れは、陽極からの、陽極液を精製除去された塩素の流れの中で燃焼されて、塩化水素を生成し、前記塩化水素を冷却して水に吸収させ、濃塩酸を得る、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

電気分解中に排出された硫酸イオンを含む陽極液は、リチウムの一次濃縮物の脱炭素化における主な酸性化試薬として用いられる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

前記イオン交換器を L i 型に変換するために所定量の使用後の煮沸濃縮された陰極液を使用した後、前記電気透析されたりチウム濃縮物を化学的精製中に所定の pH 値までアルカリ化し；前記陰極液を NaHCO_3 、 KHCO_3 および LiHCO_3 を含む循環する重碳酸塩溶液と混合し；前記 NaHCO_3 、 KHCO_3 および LiHCO_3 を含む重碳酸塩溶液との混合中に生成した Li_2CO_3 スラリーに、100 以上に加熱された所定量の雰囲気ガスを、パルプを通してバブリングすることにより、所定量の水を水蒸気として除去して濃縮し；生成された炭酸リチウムによる固相を、遠心分離により、前記煮沸濃縮された炭酸溶液から分離し；前記炭酸溶液を、炭酸化合物が完全に重炭酸化合物になるまで二酸化炭素で処理し；得られる沈殿した重炭酸ナトリウムおよび重炭酸カリウムをろ過により除去して脱塩水で洗浄し、形成された使用後のリチウム含有重炭酸物溶液を前記使用後の煮沸濃縮した陰極液と混合し、生成された炭酸リチウムを脱塩水で洗浄して乾燥および包装して、電池グレードの炭酸リチウムを得る、請求項 1 に記載の方法。

30

40

【請求項 15】

リチウム担持鹹水をろ過して固体の不純物を除去し、富化リチウム担持鹹水を得る工程、前記富化リチウム担持鹹水に対して、粒状吸着剤による吸着および脱離を行い、リチウムの一次濃縮物を得る工程、

前記リチウムの一次濃縮物に対して、ナノろ過による精製を行って、マグネシウムイオン、カルシウムイオンおよび硫酸イオンを除去する工程、

前記精製されたりチウムの一次濃縮物を、膜電解により電気化学的に変換して、陰極液としての水酸化リチウムの水溶液を得る工程、および

前記水酸化リチウムの水溶液からリチウム水酸化物一水和物を結晶化させる工程、

50

を含む、リチウム担持鹹水から水酸化リチウム一水和物を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムの湿式精錬法に関し、天然鹹水からの水酸化リチウム一水和物の製造に使用することができる。

【背景技術】

【0002】

ハロゲン化リチウム、ハロゲン化されたアルカリ金属およびハロゲン化されたアルカリ土類金属を含む鹹水（ブライン）を、自然下で濃縮し、塩化ナトリウムおよび塩化カリウムの大部分を分離し、 $\text{pH} = 10.5 \sim 11.5$ でカルシウムおよびマグネシウムを沈殿させて、水酸化リチウムを製造する方法が知られている。カルシウムおよびマグネシウムを除去する精製によって得られた2～7%のリチウムを含む濃縮溶液を、陽極液を陰極液から分離するナフィオン陽イオン交換膜を備える電気分解セルによって電気分解すると、 LiOH が生成し、塩素および水素が放出される。陰極液からの結晶化により、不純カチオン量が0.5%未満である高純度の水酸化リチウム一水和物を得ることができる。陽極液の脱水および $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ の分離によって得られる母液を二酸化炭素により炭酸化することにより、不純塩素濃度が0.005%未満である高純度の炭酸リチウムを得ることができる。放出された塩素と水素は反応して塩酸を生成し、この塩酸が高純度の水酸化リチウム一水和物との交換反応により塩化リチウムを生成する。このようにして、高純度の金属リチウムが製造される（特許文献1：ドイツ連邦共和国特許第2700748号、1977年9月8日）。本解決法と類似の方法として、天然鹹水を含むリチウム担持鹹水から複数の工程を経て膜電解法により $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を生成する方法がある（特許文献2：ロシア特許第2470861号、2009年4月9日、2014年5月27日公開、第14号公報）。

【0003】

上記の方法はいずれも、電気分解に供される塩化リチウム溶液を複数の工程により生成している。そのため、これらの方法には、上記塩化リチウム溶液の調製が、乾燥気候の土地において、ハルージック法を用いて、塩化ナトリウムおよび塩化カリウム、ならびにカルシウム、マグネシウムおよびホウ素などの化学的不純物を段階的に除去する方法によってのみ可能である、という問題がある。そして、このようにして得られる塩化リチウム溶液には、水中ガス燃焼によるさらなる濃縮、ならびに LiOH および Li_2CO_3 を用いての Ca および Mg 不純物の再沈殿が必要である。そのため、2回の化合物の洗浄が必要であり、また濃縮中に鹹水を複数回過することも必要である。さらには、多量の LiCl 溶液を得るためには、最初に多量の鹹水を精製する必要があり、これにより多量の試薬の消費と、多量の固体廃棄物の生成と、が生じる。また、多量の LiCl 溶液を得るためには、最初に、塩化リチウム量が多くなるように（通常は塩の濃度が 200 kg/m^3 以上となるように）リチウム担持鹹水を濃縮する必要がある。このためには、設備投資量、ならびに、製造中の電力消費量や、市場で要求されていない NaCl 、または KCl と混合された NaCl を除去するための電力消費量が多量に必要となる。また、カルシウムおよびマグネシウムの量が多いリチウム担持鹹水、たとえばシベリア台地の地下深部鹹水や中国の青海省で産出される湖由来の鹹水などのような、塩の合計量のうち最大で50～70%がカルシウムおよびマグネシウムであるような鹹水の場合、ハルージック法による多量の LiCl 溶液の生成は、根本的に不可能である。

【0004】

カルシウムおよびマグネシウムの含有量が多いリチウム担持鹹水からの、リチウムを含む鹹水の収着濃縮方法が開発されている。たとえば、リチウムの一次濃縮物を塩化リチウム溶液として製造する方法およびそのための装置が開発されている（特許文献3：ロシア特許第2516538号、2012年2月17日、2014年5月20日公開、第14号公報）。この技術は、収着によりリチウム濃縮物を生産する方法における、収率および濃度

10

20

30

40

50

をより高めることができる。しかし、この技術に用いる装置は、塩化リチウム溶液から LiOH 溶液を生成するための反応装置を有していない。収着によるリチウム担持鹹水からの塩化リチウムの分離方法は、カルシウムおよびマグネシウムの含有量が多いリチウム担持鹹水のみならず、一般的な、塩化ナトリウム型でありカルシウムおよびマグネシウムの一次含有量が少ない多成分系高鉍化リチウム担持鹹水においても有効であることが示された。鹹水からの LiCl の選択的収着には、 DGA L - Cl 粒状吸着剤が用いられる（特許文献 4：ロシア特許第 2 4 5 5 0 6 3 号、2 0 1 0 年 1 0 月 1 3 日、2 0 1 4 年 7 月 1 0 日公開、第 1 9 号公報）。これは、リチウム欠乏型の、アルミニウムとリチウムとを含む複塩化合物（ $\text{LiCl} \cdot 2 \text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{mH}_2\text{O}$ ）を基本構成とするものであり、この化合物が、飽和した吸着剤から真水中へ、 LiCl を選択的に脱離させることができる。選択的粒状吸着剤を用いた、鹹水からリチウム水酸化物を生成する方法およびそれを実施するための装置が開発されている（特許文献 5：ロシア特許第 2 1 9 3 0 0 8 号、1 9 9 8 年 3 月 2 5 日、2 0 0 2 年 1 1 月 2 0 日公開、第 3 2 号公報）。この方法では、鹹水からの塩化リチウムの選択的収着および水を用いての LiCl の脱離により、U 字反応カラム中で塩化リチウム溶液を生成する。その後、脱離段階で生成した LiCl 溶液を循環させて同じ反応カラム内に再導入しながら、収着段階においてリチウムで飽和された吸着剤からの脱離処理を繰り返し行うことにより、同じ反応カラム中で LiCl 溶液を濃縮する。飽和した吸着剤からの LiCl の脱離は、循環溶液の体積と吸着剤の体積とが 1 . 5 : 1 . 0 となる比率で行う。循環する塩化リチウム溶液を用いて LiCl を脱離させることにより、 LiCl の濃度を 0 . 5 ~ 2 . 0 kg / m^3 から 1 1 . 0 ~ 1 7 . 0 kg / m^3 へと増加させることができる。濃縮された LiCl 溶液は、 Li 型の KU - 2 カチオン交換体によるイオン交換精製によって、 Ca および Mg 不純物を除去され、その後、新たな塩化リチウム溶液の導入によって上記カチオン交換体は再生される。このようにして得られた純化 LiCl 溶液は、電気化学的変換段階において、 LiOH 溶液に変換される。陽極で放出された塩素は、臭素の存在下で、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 結晶化によって生成した LiOH の母液に吸収される。

【 0 0 0 5 】

塩化リチウムの電気分解を行った後、陽極液は、 LiCl の濃度が 0 . 5 ~ 3 . 0 kg / m^3 になるまで脱塩され、吸着剤からのリチウムの脱離に使用される。これらの工程はすべて、 $\text{LiCl} \cdot 2 \text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{mH}_2\text{O}$ を基本構成とする、リチウムへの選択性を有する粒状吸着剤で充填された U 字反応カラムの内部で行われる。この反応カラムは、洗浄液を逆循環させるための機器と、脱離させる溶液を脱離エリアに戻すためのバイパスシステムとを有する。すべての工程は、段階的に溶液を逆流させながら行われる。この装置はさらに、塩化リチウム溶液から Ca および Mg 不純物を除去して精製するための、 Li 型の KU - 2 カチオン交換体で充填された反応カラムを有する。精製および 7 0 ~ 1 0 0 g / m^3 への濃縮の後、塩化リチウム溶液はカチオン交換体の再生段階に用いられる。

【 0 0 0 6 】

塩化リチウムを水酸化物に変換する装置は、膜電解槽と、脱塩された溶液を得るための電気透析装置または加圧ろ過式脱塩装置と、塩素を捕捉するための吸着剤と、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を生成するための結晶化装置と、塩素を吸収するために用いられる母液から結晶を分離するための遠心分離機と、から構成される。 LiCl から LiOH への変換は、1 8 kg / m^3 の塩化リチウム溶液を導入した電解槽において、電流密度を 0 . 2 5 ~ 0 . 9 5 kA / m^2 とした定電流モードで、行われる。得られるリチウム水酸化物溶液は、6 0 ~ 8 0 kg / m^3 まで濃縮される。 LiCl の濃度が 6 . 5 ~ 6 . 7 kg / m^3 となっている陽極液は、 LiCl の濃度が 0 . 5 ~ 3 . 0 kg / m^3 になるまで脱塩される。

【 0 0 0 7 】

塩化リチウムを変換するための電解槽は、陽極が、対腐食性を有する材料から形成されており、ここではイリジウムまたは白金で被覆された白金またはチタンが用いられる。陰極には、ステンレス鋼が用いられる。電解槽は、イリジウム化チタン箔された MK - 4 0 または MK - 4 1 膜から形成された中間電極を有する。電気分解中に陽極から放出された塩

10

20

30

40

50

素は、ガス分離器に導入され、その後、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ が結晶化された後の母液に吸収するための吸収器に導入される。余剰の塩素は、原料の臭素含有鹼水によって捕捉される。このとき、臭化物イオンが酸化されて原子状臭素となる。そして、気体状の臭素は、ストリップングされた後、凝結されて液体状にされる。

【0008】

この方法には、以下の問題がある。

- 1) 収着 - 脱離カラムで塩化リチウム溶液を直接的に濃縮するため、最大でも濃度が $16 \sim 18 \text{ kg/m}^3$ の塩化リチウム溶液しか得られない。
- 2) 低濃度の LiCl 溶液を電気分解するとき、多量の水を導入するため、希釈された LiOH 溶液が得られる。
- 3) 電気化学変換工程において希釈された塩化リチウム溶液を用いるため、電流密度が低く、処理速度が低い。
- 4) 得られる生成品には、ナトリウムおよびカリウム不純物が多い
- 5) カラム中を移動することによる吸着剤の劣化が大きい

【0009】

これらの問題は、特許文献6（ロシア特許第2656452号、2016年4月2日、2018年6月5日公開、第16号公報）に記載の、鹼水から $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を生成する方法によって解決された。この文献には、以下の解決方法を行うことが記載されている。

【0010】

- 粒状吸着剤の固定床を有するカラム中で、リチウムの一次濃縮物を生成することにより、吸着剤の消費量を1桁減少することができる。
- 電気化学的変換の前に、リチウムの一次濃縮物に対し、塩の合計濃度が 60 kg/m^3 になるまで逆浸透を行い、さらに LiCl の濃度が $190 \sim 205 \text{ kg/m}^3$ になるまで電気透析を行い、 LiCl の濃度が 450 kg/m^3 になるまで熱処理を行う。
- 化学的処理により、逆浸透されたリチウム濃縮物を精製して Ca および Mg 不純物を除去する
- 強度の加熱濃縮により、 NaCl および KCl の形の不純物を除去する。
- 陽極液を化学的に精製して、硫酸イオンを除去する。
- 循環する陽極液の中の LiCl の濃度を $115 \sim 125 \text{ kg/m}^3$ に保ったまま、電流密度を $0.9 \sim 1.2 \text{ kA/m}^2$ として電気分解を行う。

【0011】

この提案された解決方法によれば、生成されるリチウム水酸化物一水和物の純度を同程度に保ったまま、その処理速度を高めることができる。その結果、経済的な効率も改善される。

【0012】

しかしながら、本発明の先行技術である上記方法には、以下のような多くの重大な問題がある。

- 先行技術の、原料のリチウム担持含水性鉱物から塩化リチウムの濃縮物を収着 - 脱離によって分離することにより天然鹼水から $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を生成する方法を工業的に実施すると、収着カラムにおける排水部の表面に、原料の天然鹼水に含まれる固相不純物の粒子による活性部位が徐々に成長していくことがわかった。そのため、処理を停止して吸着剤を取り外し、排水部および取り外された吸着剤から外部由来の不純物を洗い流す必要がある。このため、装置の処理能力が低下してしまう。
- 鹼水から分離されたリチウムの一次濃縮物への、鹼水由来の粗大物質の残留量が多くなる。そして、塩化リチウムを脱離させる前に吸着剤層から鹼水を除去するための洗浄液の流れによって、大量のリチウムが失われてしまう。
- リチウムの一次濃縮物から不純物を化学的に除去するだけでも、大量の化学的試薬を消費することになる。
- 系内の需要増加により、得られる $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ および HCl の消費量が増大している。

- リチウム塩化物からカルシウムおよびマグネシウムを除去する精製と、その後の、逆浸透による濃縮および電気泳動中に直接に行われる陽極液からの硫酸イオンの除去と、の2工程における、リチウム濃縮物の化学的精製を行う技術的方法が複雑である。

- リチウムを消費した母液の流れの中に、アルミニウム含有吸着剤の微小粒子が存在するため、鹹水の再利用が困難である。

【0013】

多成分系リチウム担持鹹水から高純度リチウム水酸化物一水和物を生成する本発明の方法は、先行技術のすべての利点を維持しつつ、上記問題を解消するものである。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【文献】ドイツ連邦共和国特許第2700748号、1977年9月8日

ロシア特許第2470861号、2009年4月9日、2014年5月27日公開、第14号公報

ロシア特許第2516538号、2012年2月17日、2014年5月20日公開、第14号公報

ロシア特許第2455063号、2010年10月13日、2014年7月10日公開、第19号公報

ロシア特許第2193008号、1998年3月25日、2002年11月20日公開、第32号公報

ロシア特許第2656452号、2016年4月2日、2018年6月5日公開、第16号公報

【発明の概要】

【0015】

これらの問題を解消する技術的な効果が、本発明の方法により達成される。つまり、D G A L - C l 粒状吸着剤を用いての原料の多成分系リチウム担持鹹水からのL i C lの選択的抽出を行う前に、鹹水をろ過して固相の不純物を除去して、富化リチウム担持鹹水を得る。このリチウム担持鹹水の流体の多くをL i C lの選択的抽出へと向かわせ、一方で所定量を使用後のフィルターの再生へと向かわせる。

そして、フィルターを再生した後のフィルター再生液を浄化し、浄化された再生液を、これからろ過される原料の多成分系リチウム担持鹹水と合流させる。

一方で、(浄化後に残存した)濃縮された流体は、沈殿式遠心分離にかけられる。生成した遠心分離液は、浄化された再生液に混合され、そして、原料の多成分系天然リチウム担持鹹水に混合される。遠心分離により排出された固相不純物の沈殿物は、埋め立て処理される。

【0016】

富化リチウム担持鹹水は、カラム中の粒状吸着剤の層を通過して、カラムから排出される流体の中のL i C lの濃度が所定量になるまでろ過される。粒状吸着剤がL i C lで飽和したら、鹹水のろ過を停止する。

カラム中の鹹水の一部は、循環するリチウム担持洗浄液の第1の部分が吸着剤層を通過してろ過される際に、カラム中から除去され、富化リチウム担持鹹水と混合される。このとき除去される量は、カラム中の吸着剤の内部に残留する鹹水の粗大物質の量に関する予め定められた基準によって決定される。洗浄液の他の一部としては、真水が用いられる。

カラム中の、上記リチウム担持洗浄液の第1の部分は、リチウム担持洗浄液の第2の部分に置き換えられて、富化リチウム担持鹹水と混合される。上記リチウム担持洗浄液の第2の部分、およびさらに別の部分が、次々に、L i C lで飽和した粒状吸着剤の層からの鹹水の除去に用いられる。

そして、富化リチウム担持鹹水の除去段階を完了させた後に、カラム中の吸着剤層に所定量の真水をろ過させることにより、不純物としての鹹水の粗大物質を含む、リチウムの一次濃縮物が、塩化リチウムの水溶液として得られる。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 7 】

このようにして得られた、リチウムの一次濃縮物の流体は、酸性化によって脱炭素化され、ナノろ過により非反応式で精製され、マグネシウムイオン、カルシウムイオンおよび硫酸イオンとしての不純物の塊を除去される。

ナノろ過によりカルシウムイオンおよび硫酸イオンを除去されて精製され、リチウム濃度を高められた、リチウムの一次濃縮物の流体の大部分は、逆浸透により濃縮される。

一方で、(ナノろ過により)マグネシウムおよびカルシウムの濃度を高められた排液は、富化リチウム担持鹹水と混合される。

【 0 0 1 8 】

電気透析による逆浸透リチウム濃縮物の濃縮により得られた、電気透析後の塩化リチウムの濃縮物は、重炭酸リチウム溶液、使用後の煮沸濃縮した陰極液、使用後のアルカリ性の再生液、および塩化バリウムとの混合により、カルシウムイオン、マグネシウムイオンおよび硫酸イオンを除去する方法で、化学的に精製される。なお、この重炭酸リチウム溶液は、使用後の煮沸濃縮した陰極液のうちの所定量を二酸化炭素で処理して得られたものである。

そして、化学的に精製された電気透析後の塩化リチウム溶液は、ろ過により、形成された不純物の沈殿物から分離される。沈殿物は脱塩水で洗浄され、使用後の洗浄液は、ナノろ過により精製された後のリチウムの一次濃縮物の流れと混合される。

その後、上記化学的に精製された電気透析後の塩化物の濃縮物は、塩酸により pH が 6 ~ 8 になるまで酸性化して、深層イオン交換により残留した不純物を精製される。なお、この使用後のイオン交換器を酸によって再生する際に得られる酸性の再生液は、ナノろ過の前に行うリチウムの一次濃縮物の脱炭素において、補助的な酸性化剤として使用される。そして、塩酸水溶液により再生されたイオン交換器 Lewatit 208 - TP は、所定量の使用後の煮沸濃縮した陰極液により Li 型に変換され、このときの生成したアルカリ性の再生液は、電気透析後の塩化リチウムの濃縮物の化学的な精製において、試薬として用いられる。

【 0 0 1 9 】

電気分解中に排出された、硫酸イオンを含む使用後の陽極液の流れは、リチウムの一次濃縮物の脱炭素における主な酸性化試薬として用いられる。

【 0 0 2 0 】

精製された電気透析後の塩化リチウムの濃縮物を煮沸濃縮する際に導入されたリチウム含有母液のうち、煮沸濃縮後に残留した画分に対して、遠心分離を行う。これにより、深層イオン交換による精製および電気透析をされた塩化リチウムの濃縮物から塩析した NaCl、KCl および $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ の結晶を分離する。

その後、分離物に対して、所定量の脱塩水による洗浄を行う。そして、使用後の塩化リチウム含有洗浄液を、煮沸濃縮の前の、精製および電気透析された塩化リチウムの濃縮物と混合して、再度分離を行う。

【 0 0 2 1 】

陰極側からの水素含有陰極液の残留物を精製して得た流れを、陽極からの陽極液を精製して得られた塩素の流れの中で燃焼して生成した塩化水素を、冷却するとき水に吸収させることで、濃塩酸が得られる。

【 0 0 2 2 】

使用後の煮沸濃縮された陰極液を処理して高純度の市販の炭酸リチウムを精製して、系内で消費される塩酸の量を低減するために、Lewatit - 208 - TP イオン交換器を Li 型に変換するために所定量の煮沸濃縮された陰極液を使用した後、電気透析されたりチウム濃縮物を、化学的精製中に所定の pH 値になるまでアルカリ化し、その後この陰極液を NaHCO_3 、 KHCO_3 および LiHCO_3 を含む循環する重炭酸塩溶液と混合する。

炭酸溶液との混合中に生成した Li_2CO_3 スラリーは、100 以上に加熱された所定量の雰囲気ガスを、パルプを通してバブリングすることにより、所定量の水を水蒸気とし

10

20

30

40

50

て除去して、濃縮される。精製された炭酸リチウムによる固相は、遠心分離により、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、および Li_2CO_3 を含む煮沸濃縮された炭酸溶液から分離される。その後、この炭酸溶液は、炭酸化合物が完全に重炭酸化合物になるまで二酸化炭素で処理される。

これにより得られる、沈殿した重炭酸ナトリウムおよび重炭酸カリウムは、ろ過により除去され、循環する重炭酸溶液は、使用後の煮沸濃縮した陰極液と混合される。沈殿した重炭酸ナトリウムおよび重炭酸カリウムは、ろ過により除去され、脱塩水により洗浄される。このようにして得られるリチウム含有・重炭酸物洗浄液は、使用後の煮沸濃縮された陰極液と混合される。

このようにして生成された炭酸リチウムは、脱塩水で洗浄され、その後、乾燥して包装することにより、市販用の高純度炭酸リチウムとなる。

10

Li_2CO_3 の洗浄により生成された使用後のリチウム含有炭酸塩洗浄溶液は、使用後の煮沸濃縮された陰極液、循環する重炭酸溶液、および使用後のリチウム含有重炭酸洗浄液と混合され、煮沸濃縮により濃縮されるか、または電気透析されたリチウム濃縮物の化学的精製に用いられる。

生成した NaHCO_3 および KHCO_3 の結晶は、塩酸を用いての脱炭素により塩化物溶液を生成し、 LiCl の選択的収着により得られたリチウム除去後の母液と混合されるか、または乾燥されて系内で使用される。

【0023】

吸着剤層から分離した、富化リチウム担持鹹水からリチウムを除去した後の母液の流れ、または、使用後のリチウム含有洗浄液の流れに含まれる、 DGAL-Cl 吸着剤の微小粒子は、これらの流れを微細なフィルターでろ過することにより除去される。フィルターに捕捉された選択的 DGAL-Cl 吸着剤の微小粒子は、粒状吸着剤の製造に再利用される。

20

【0024】

開示された解決法は、先行技術と比較して、以下の利点を有する。

【0025】

1. 固相の不純物を含むリチウム担持多成分系鹹水からリチウムの一次濃縮物を選択的に分離する塩化リチウム選択性粒状吸着剤の、収着 - 脱離の処理速度が低下するリスクを排除し、高純度の水酸化リチウム一水和物の製造に適したリチウム含有含水性鉱物原料の範囲を拡大することができる。

30

2. リチウム担持鹹水から分離されたリチウムの一次濃縮物中の、不純物の量を低減することができる。

3. リチウム系多成分鹹水から高純度の $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を生成するための製造コストを低減することができる。

4. リチウム系多成分鹹水から、純度が99.99%を超える市販の電池グレードの炭酸リチウム、および電池グレードのリチウム一水和物を製造することができる。

5. 副生物として、濃塩酸(20%の溶液ではなく)を製造することができる。

6. 系内での消費による $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ および濃縮された HCl 製品の消費を低減することができる。

【0026】

40

開示された発明の実施可能性を担保する情報が図1～図6および実施例に示される。

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図1】図1は、リチウム担持多成分鹹水からの水酸化リチウム一水和物の製造を示すフロー図である。

【図2】図2は、リチウム担持多成分鹹水からの水酸化リチウム一水和物の製造を示すフロー図である。

【図3】図3は、リチウム担持多成分鹹水からの水酸化リチウム一水和物の製造を示すフロー図である。

【図4】図4は、リチウム担持多成分鹹水からの水酸化リチウム一水和物の製造を示すフ

50

ロー図である。

【図5】図5は、リチウム担持多成分鹹水からの水酸化リチウム一水和物の製造を示すフロー図である。

【図6】図6は、リチウム担持多成分鹹水からの水酸化リチウム一水和物の製造を示すフロー図である。

【発明を実施するための形態】

【0028】

以下に、提案する方法の実施方法について記載する。

【0029】

提案する方法では、その全体のフロー図である図1～図6に従って、互いに関連する技術的手段を段階的に行うことによって、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ が生産される。

10

【0030】

開示された図面に記載のように、懸濁した固相の不純物を含む、原料となる天然のリチウム担持鹹水は、再生可能な微細なフィルターを備えるフィルター装置によりろ過され、固相の不純物をほとんど含まない富化リチウム担持鹹水となる。フィルター装置が備えるフィルターに回収された粒子の蓄積物が、フィルターの最大廃棄物保持量に達すると、引き続いて、富化リチウム担持鹹水をパルス状かつ逆方向に供給することにより、フィルターを再生する。このとき使用されたフィルター再生液は、少なくとも5～7質量%の固相を含むスラリーであり、その後、濃化处理される。再生液のうち精製された成分は、原料のリチウム担持鹹水に混合されて、ろ過処理に再導入される。再生液のうち濃化された成分は、ターボデカンタ式などの遠心分離により沈殿される。鹹水の液相から分離された沈殿物は、埋め立て処理され、遠心分離液は、再生液のうち精製された成分と混合されてろ過に再導入される。その後、富化リチウム担持鹹水は、鹹水に含まれる塩化リチウムへの選択性を有するDGA L - Cl粒状吸着剤で充填されたカラム式の装置である、収着 - 脱離複合装置において、リチウム塩化物を選択的に分離される。収着 - 脱離複合装置は、カラム中の一部分が収着モードとなっているときに、他の一部分を再生モードとする構成になっている。選択的収着時には、リチウム担持富化鹹水は、鹹水から所定量の LiCl が抽出されて、吸着剤が所定の飽和度となる量だけ、収着モードとなっているカラム中の吸着剤を通過する。リチウム量が減少した母液は、ろ過されて、収着処理によりカラムから鹹水へと移行した吸着剤の微小粒子を除去される。吸着剤が飽和したカラムは、再生モードに切り替えられる。吸着剤の再生は、カラムから吸着剤を取り外して富化リチウム担持鹹水に近い組成の鹹水の収着のために戻す段階と、鹹水から解放された LiCl を吸着剤から脱離させる段階と、により行われる。

20

30

【0031】

鹹水は、鹹水の粗大物質とリチウムを含むリチウム担持洗浄液のうちの一部によって、多段式で除去される。そのため、洗浄部における粗大物質の量は、段階的に変化する。粗大物質の量は、洗浄部ごとに大きく変化するが、リチウムの量は、さほど大きくは変化せず、富化リチウム担持鹹水の量と同程度のままである。段階の数は、鹹水からの粗大物質の除去の程度、および鹹水を除去する際に許容される吸着剤からの塩化リチウムの損失量に基づいて決定される。洗浄液の第1の部分によってカラムから排出されたリチウム担持鹹水は、ろ過されて微細な吸着剤粒子を除去された後、富化鹹水と混合される。洗浄液の第1の部分は、組成が富化鹹水に最も近い。洗浄液の第1の部分は、置換液の第2の部分に置き換えられて、同じくろ過されて富化鹹水と混合される。この洗浄液の第3の部分は、第3の部分に置き換えられて、循環されて次の収着に送られる。洗浄液の残りの部分も、同様に循環される。置換液として最後に、真水が導入される。この真水は、脱離段階でカラムから放出され、循環液の最後から2番目に循環する部分となる。ここに開示された、吸着剤を有するカラムから鹹水を除去するシステムによれば、リチウムの一次濃縮物中の不純物の量を、先行技術の方法と比較して8～12%減少させることができる。

40

【0032】

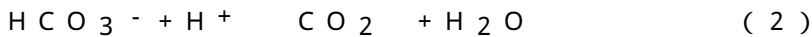
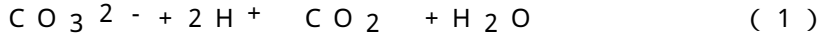
鹹水の除去が完了した後、カラムでは、吸着剤から LiCl を脱離させて、中間生成物と

50

してのリチウムの一次濃縮物を得る。このリチウムの一次濃縮物は、 $4 \sim 6 \text{ kg/m}^3$ の塩化リチウムと、前段階における鹹水の除去の程度に応じた量の、富化リチウム担持鹹水中の粗大物質の残留物と、を含む。脱離は、真水をそれぞれ用いて、段階的に行われる。このときの真水の量は、リチウムの一次濃縮物中の LiCl 平均量が予め決定した量になる程度に、リチウムが脱離するように、決定される。

【0033】

このようにして得られたリチウムの一次濃縮物は、膜電解の処理中に排出された、硫酸塩を含有する使用後の酸性の陽極液、および、イオン交換精製中に得られた酸性の再生液、と混合される。これらによりリチウムの一次濃縮物を酸性化することで、リチウムの一次濃縮物を生産する際に真水由来で導入された炭酸塩および重炭酸塩が分解する。この脱炭素化における化学反応を、以下に示す。

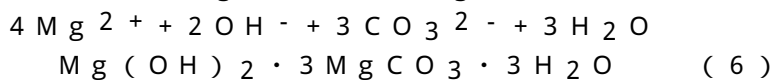
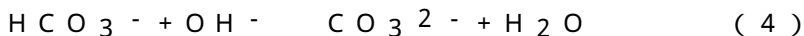


【0034】

この、リチウムの一次濃縮物の、混合されて脱炭素化および酸性化された流れは、不純物としてのマグネシウムイオン、カルシウムイオンおよび硫酸イオンを含む。続いて、この流れをナノろ過装置に導入し、 50 atm の圧力でフィルター部を通過させる。このナノろ過により、2つの流れが生じる。これらのうち、マグネシウムイオン、カルシウムイオンおよび硫酸イオンが豊富であり、かつリチウム量が少ない流れは、富化リチウム担持鹹水に導入される。

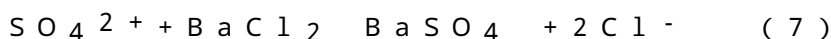
【0035】

リチウムの一次濃縮物のナノろ過精製によって、試薬のコストなしに、不純物の塊を除去することができる。通常、マグネシウムイオンの除去率は $90 \sim 93\%$ である、カルシウムイオンの除去率は $63 \sim 65\%$ であり、硫酸イオンの除去率は 90% を超える。塩化リチウム濃度を高められたリチウムの一次濃縮物を含む流れは、逆浸透濃縮/脱塩装置に送られ、そこで、(液量が多い)主な流れ(ろ過生成物)と、少量だが LiCl が濃縮された流れと、に分けられる。前者は、残留塩の濃度が 50 g/m^3 未満の脱塩水であり、真水とともに、吸着剤からの LiCl の脱離に用いられる。後者は、逆浸透により LiCl の濃度が $50 \sim 60 \text{ kg/m}^3$ まで高められた流れであり、その後、電気透析による濃縮により、さらに2つの流れとなる。このとき生じる、体積が最も大きい流れは、残留塩量が $8 \sim 12 \text{ kg/m}^3$ の透析液であり、ナノろ過により富化された脱炭素後のリチウムの一次濃縮物と混合されて、逆浸透濃縮/脱塩される。少量だが、 LiCl が濃縮された流れ(電気透析されたりチウム濃縮物)は、カルシウムイオン、マグネシウムイオンおよび硫酸イオンを化学的に除去して精製される。このときの試薬として、使用後の煮沸濃縮した陰極液、所定濃度の重炭酸リチウム溶液、および使用後のアルカリ性炭酸塩洗浄液が用いられる。これらの混合により、酸が中和されて、 $\text{pH} = 10.5 \sim 11.0$ のアルカリ性媒体が生成し、重炭酸塩から炭酸塩が形成され、カルシウムおよびマグネシウムは不溶性の成分として沈殿する。この化学的精製における化学反応を、以下に示す。



【0036】

必要に応じて、以下の化学反応により、残留した硫酸イオンを塩化バリウムにより沈殿させて除去してもよい。



【0037】

この重炭酸リチウム溶液は、所定量の、膜電解循環の陰極液(アルカリ性)から抽出した、不純物としての NaOH および KOH を含む使用後の煮沸濃縮した陰極液を、以下の化

10

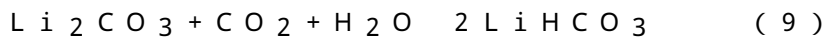
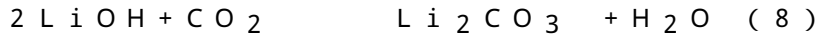
20

30

40

50

学反応により処理して得られるものである。

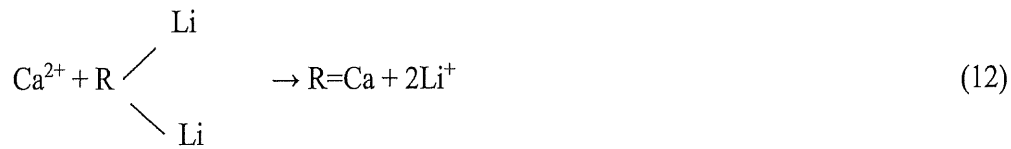


【0038】

このとき得られる不純物の沈殿物は、ろ過により、電気透析および化学的精製された塩化リチウムの濃縮物の流れから除去される。その後、上記沈殿物は、脱塩水で洗浄される。このとき使用した洗浄液は、逆浸透される前の富化ナノろ過物に混合される。電気透析および化学的精製されたリチウム濃縮物溶液は、Li型の Lewatit - 208 - TP イオン交換器を用いた深層イオン交換生成により、残留する Ca^{2+} カチオンおよび Mg^{2+} カチオンを除去される。このときのイオン交換による精製における反応を、以下に示す。

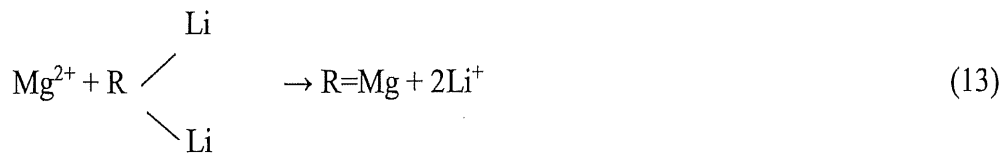
【0039】

【化1】



10

20

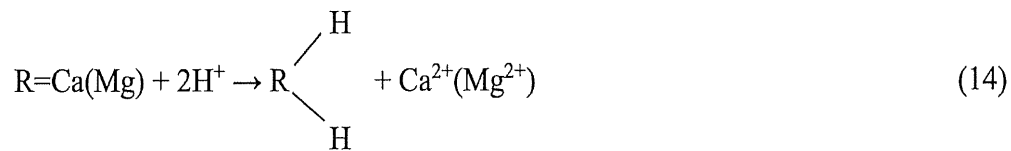


【0040】

使用後のイオン交換器は、HCl 水溶液により、以下の反応によって再生される。

【0041】

【化2】



30

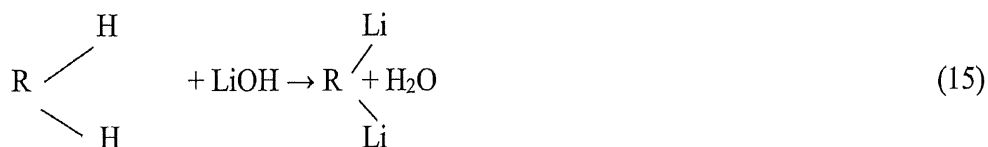
【0042】

使用後の酸性の再生液は、リチウムの一次濃縮物の脱炭素化に用いられる。その後、イオン交換器は、所定量の使用後の煮沸濃縮した陰極液から得られるアルカリ性の LiOH 溶液を用いた処理により、以下の反応によって、H型から Li型に変換される。

40

【0043】

【化3】



【0044】

50

使用後のアルカリ性の再生液は、電気透析された塩化リチウムの濃縮物の化学的精製に用いられる。

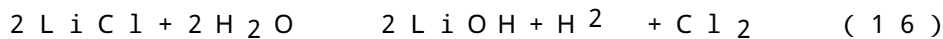
【0045】

使用後の煮沸濃縮した陰極液をこれらの処理に使用することにより、系内での $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ の消費量を、先行技術の方法と比較して7～10%減らすことができる。

【0046】

その後、深層イオン交換された電気透析後の塩化リチウムの濃縮物は、煮沸濃縮により、 LiCl 濃度を $450 \sim 480 \text{ kg/m}^3$ に高められ、溶解性の低い NaCl 、 KCl および $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ の結晶を塩析させる。煮沸濃縮された塩化リチウムの濃縮物を、塩化リチウムの濃度が $350 \sim 380 \text{ kg/m}^3$ になるように脱塩水で希釈して、富化塩化リチウム溶液を得る。この溶液は、富化塩化リチウム溶液の膜電解（電気密度 $1 \sim 4 \text{ kA/m}^2$ ）により LiOH 溶液を生成する際に、陽極液に添加される。このときの一群の化学反応を、以下に示す。

【0047】

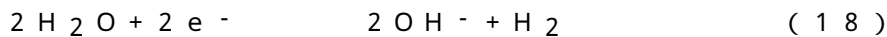
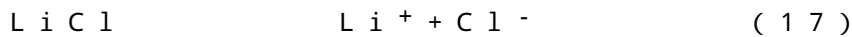


【0048】

このとき使用する膜は、CTIEM-3、NAFION-424またはこれらと同等の物である。

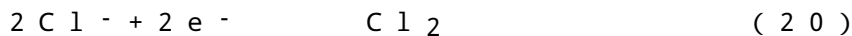
【0049】

このとき、膜電解装置の陰極回路では、以下の化学反応により、 LiOH が生成する。



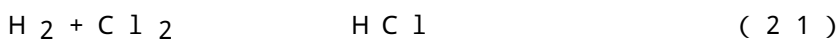
【0050】

膜電解装置の陽極回路では、以下の反応により、原子状塩素が生成する。



【0051】

電解液の液滴および霧を除去した後、陽極からの水素の流れは、陽極からの塩素の流れの中で、 $1000 \sim 1100$ で燃焼して反応させ、塩化水素を生成する。



【0052】

冷却されると、塩化水素は、逆流する脱塩水に段階的に吸収される。この第1の吸収により、33～36%の濃度の、市販グレードの塩酸が得られる。

【0053】

電気膜による LiCl から LiOH への変換は、陽極液を連続的に循環させ（ $150 \sim 170 \text{ kg/m}^3$ の LiCl 溶液）、所定量の陰極を連絡的に排出し、かつ所定量の富化 LiCl 溶液による陽極液を連続的に供給しながら、行われる。これにより、膜電解中の物質の流れのバランスをとることができる。膜電解は、電流密度が $1 \sim 4 \text{ kA/m}^2$ 、陽極液中の塩化リチウム濃度が $115 \sim 125 \text{ kg/m}^3$ の条件で行われ、塩化リチウム濃度をこの範囲にするため、富化塩化リチウム供給液を膜電解変換システムの循環する陽極回路に導入する。使用後の陽極液の流れは、化学的精製により硫酸イオンを除去され、電気透析後の濃縮物と合わされる。電気化学的変換により得られる水酸化リチウム溶液中の LiOH 量は、 $50 \sim 80 \text{ kg/m}^3$ の範囲に保たれる。循環する陽極液の中の、硫酸イオンおよびホウ素堆積物の形態での不純物が臨界レベルに達すると、循環する陽極液における上記不純物のさらなる増加を停止するために、所定の体積流量の陽極液が電気分解処理から除去され、リチウムの一次濃縮物の脱炭素化にまわされる。このようにして、リチウム担持鹹水から $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を得るための技術的方法において、ナノろ過の実施を追加することによって、リチウムの一次濃縮物から90%を超える量の硫酸イオンが除去される。これにより、先行技術の方法と比較して、使用後の陽極液の流れを90%に減少させることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 4 】

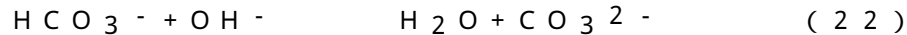
電気分解中に排出される陰極液は、循環させながら煮沸濃縮され、このとき、煮沸濃縮後の、煮沸温度における LiOH 濃度は $125 \sim 130 \text{ kg/m}^3$ に保たれる。好ましくは、煮沸濃縮は、所定量の煮沸濃縮後の LiOH 溶液を連続的に排出し、陰極液を絶え間なく供給しながら、行われる。排出された煮沸濃縮後の LiOH 溶液は、晶析装置中で $60 \sim 65$ まで冷却され、これにより得られたパルプを遠心分離して、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ の結晶を溶液から分離する。煮沸濃縮された陰極液の遠心分離液は、煮沸濃縮に再導入される。 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ の結晶を、脱塩水で洗浄し、真空下、 $60 \sim 70$ で乾燥することにより、高純度かつ市販グレードの $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ が得られる。このとき得られる使用後の洗浄液もまた、もとの陰極液と混合されて、煮沸濃縮に再導入される。蒸発した陰極液の循環する流れの中の、ナトリウムおよびカリウムの堆積物の形態での不純物の量が臨界レベルに達すると、陰極液のうち一部の体積流量が連続的に電気分解処理から除去され、これにより不純物濃度のさらなる増大を抑止する。 NaOH 濃度が $5 \sim 10 \text{ kg/m}^3$ である、使用後の煮沸濃縮された陰極液の流れは、 LiHCO_3 の生成におけるイオン交換器を Li 型に変換するための試薬、および電気透析したリチウム濃縮物からの不純物の除去精製に用いられる。使用後の煮沸濃縮した陰極液に含まれる NaOH および KOH の形態での不純物は、希釈および電気分解する前の、深層精製されたりチウム濃縮物を煮沸濃縮する段階において、系内から除去される。煮沸濃縮により得られる二次復水は、本技術方法における各種脱塩水として使用される。

10

【 0 0 5 5 】

必要に応じて、本技術では、電池グレードの $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ とともに、電池グレードの炭酸リチウムを生産することもできる。このとき、使用後の煮沸濃縮した陰極液は、イオン交換器の Li 型への変換のみに用い、電気透析されたりチウム濃縮物を化学的に精製する際の pH 値を要求される範囲にする。使用後の煮沸濃縮した陰極液の第1の流れは、 NaHCO_3 、 KHCO_3 および LiHCO_3 を含む、循環する重炭酸塩溶液と混合され、以下の反応により、混合された炭酸塩溶液を生成する。

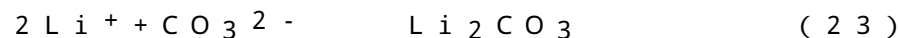
20



【 0 0 5 6 】

溶解性が高い炭酸ナトリウムおよび炭酸カリウムは溶液中に溶解したままとなるが、溶解性が低い炭酸リチウムは、以下の反応により沈殿する。

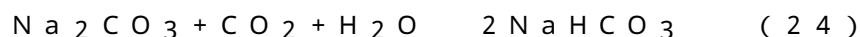
30



【 0 0 5 7 】

Li_2CO_3 の収率を高め、かつ循環する重炭酸塩溶液の希釈化を抑制するため、炭酸リチウムの沈殿は、反応混合物と 100 を超える温度に加熱された雰囲気空気との接触により、反応混合物から水を水蒸気として除去しながら、行う。加熱された空気の体積流量は、除去すべき水の量に応じて決定される。このようにして得られる、炭酸塩溶液としての Li_2CO_3 スラリーは、遠心分離にかけられ、溶液から炭酸リチウムを分離される。炭酸リチウムは脱塩水で洗浄され、得られるリチウム担持炭酸塩溶液は、直接または化学的精製に用いる重炭酸溶液の製造に用いることにより、電気透析の後の化学的精製に送られる。また、得られる湿潤物質を、乾燥することにより、純度が少なくとも 99.9% である、電池グレードの炭酸リチウムが得られる。 Li_2CO_3 の沈殿中に形成された母体炭酸溶液と、炭酸パルプの煮沸濃縮により形成された母体炭酸溶液とは、二酸化炭素によって以下の反応により処理され、混合された重炭酸溶液に変換される。

40



【 0 0 5 8 】

NaHCO_3 および KHCO_3 の溶解度は、 Na_2CO_3 および K_2CO_3 の溶解度 (300 kg/m^3 以上) と比較して顕著に低い。そのため、使用後の煮沸濃縮した陰極液から Li_2CO_3 を得るこの確立した方法では、炭酸塩溶液の炭素化により形成された重炭

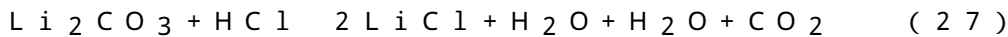
50

酸塩溶液中の NaHCO_3 および KHCO_3 の量は、これらの塩の溶解度を越えた量となり、生成した NaHCO_3 および KHCO_3 の重炭酸塩の一部は固相へと変換する。しかし、二酸化炭素により処理される重炭酸塩溶液中の Li_2CO_3 の量は 10 kg/m^3 を超えることがないため、重炭酸塩溶液中の LiHCO_3 の量は、この物質の溶解度 (63 kg/m^3) を超えることはない。 NaHCO_3 および KHCO_3 の結晶を含む沈殿物は、循環する混合された重炭酸塩溶液から分離される。その後、この循環する重炭酸塩溶液は使用後の煮沸濃縮された陰極液と混合され、 NaHCO_3 および KHCO_3 の結晶は脱塩水で洗浄される。使用後の洗浄溶液は、 Li_2CO_3 の沈殿および得られるスラリーの煮沸濃縮に使用される。このようにして得られた NaHCO_3 および KHCO_3 の結晶は、洗浄用の試薬や、水の軟化剤として工業的に使用される。これらを工業的に使用する需要がないときは、塩酸によってこれらの結晶を処理して塩化物溶液とし、リチウム除去後の母液に混合される。

10

【0059】

市販用の Li_2CO_3 の生産が不要であるときは、塩酸を用いた以下の反応により、不純物を精製された炭酸リチウムを陽極液組成物に変換してもよい。



【実施例】

【0060】

以下に、具体的な実施例を用いて本発明を説明する。

【0061】

20

実施例 1

これ以降の実験において、リチウムの一次濃縮物の収着抽出用の工業的な試験装置を用いて、鉍物量が合計で 486 kg/m^3 、 LiCl 量が 1.18 kg/m^3 のリチウム担持多成分鹹水から水酸化リチウム一水和物を生成した。そして、カラムあたり 8.15 トンの粒状吸着剤 DGA L-Cl を充填した、2本のカラムを有する収着-脱離モジュール (SDM) による比較試験を行った。試験では、SDM1 (先行例) により、ろ過していない原料の湖由来の鹹水を処理し、SDM2 により、開示したろ過方法でろ過した後の同じ鹹水を処理した。試験では、モジュールカラムの水圧抵抗、および、得られた $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 基準による搭載した吸着剤 1 トンあたりの比生産量を、測定した。試験では、97日の連続操業後に、SDM1 の水圧抵抗は、初期の 0.6 atm から臨界値である 2.8 atm まで増加した。処理を停止し、吸着剤を取り出し、吸着剤および排出装置を洗浄して、吸着剤を細動入して試験を再開した。続いて、連続操業の79日目に、水圧抵抗が臨界値に到達した。一方で、SDM2 のカラムは、最初の5日間で抵抗が $5 \sim 7\%$ 増加したが、その後、試験終了まで安定していた。1トンの吸着剤あたりの、年換算での $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ の比生産量は、SDM2 の組成物で 3018 kg であり、SDM1 の組成物では 3562 kg だった。リチウム担持天然鹹水から固層の不純物を除去することにより、搭載した吸着剤のトンあたりの年換算での比生産量が、 18% 増加した。

30

【0062】

実施例 2

試験用の装置を用いて、塩化リチウム量が 1.24 kg/m^3 である、塩化マグネシウム型の富化 (ろ過済) リチウム担持鹹水から、先行技術の方法および開示した方法により、水酸化リチウム一水和物を得る比較試験を行った。この試験用の装置は、2つの収着-脱離モジュール (SDM) を有しており、1つのモジュールあたりの選択的 DGA L-Cl 粒状吸着剤の合計量は 66.2 kg であった、一方のモジュールでは、先行技術の方法で鹹水からリチウムの一次濃縮物を生産し、他方のモジュールでは、提案された方法で同じ処理を行った。比較試験は、全部で 1440 時間行った。試験中、母液中のアルミニウム量を測定した。試験中、 436111.6 dm^3 の富化 (粒子懸濁物を精製除去した) 天然鹹水をそれぞれのモジュールで処理した。開示された方法で得られたリチウムの一次濃縮物は、ナノろ過した。結果を表1に示す。

40

【0063】

50

同じリチウム鹹水の流れを処理した結果、先行技術の方法によるリチウムの一次濃縮物へのLiClへの残存量は44.31kgであり、開示された方法による残存量は48.62kgだった。この結果から明らかに、先行技術における、同じ鹹水から1kgのLiClを分離するために必要なリチウム担持鹹水の比体積消費量(984.24dm³/kg)は、開示された方法における比体積消費量(896.98dm³/kg)よりも、9.7%多かった。また、開示された方法における、中間生成物における鹹水由来の粗大物質の不純物量は、先行技術による量よりも10%以上低かった。

【0064】

【表1】

リチウムの一次濃縮物を生産する方法の予備テスト

原料物質、 中間生成物	成分量、g/dm ³								鹹水の体積、 中間生成物 dm ³	生産方法
	LiCl	MgCl ₂	CaCl ₂	NaCl	KCl	SO ₄	B	Σsalts		
富化鹹水	1.24	434	12.8	3.5	4.3	18.2	5.6	487	43611.8	先行技術
	1.191	434	12.8	3.5	4.3	18.2	5.6	487	43611.3	本開示
リチウム 一次濃縮物	4.02	9.14	0.38	0.08	0.10	0.43	0.19	14.34	11022.39	先行技術
	3.98	8.11	0.28	0.06	0.08	0.34	0.10	12.95	12215.74	本開示
ナノろ過	処理せず								-	先行技術
	4.01	0.79	0.13	0.07	0.10	0.03	0.02	5.15	11524.28	本開示

【0065】

さらに、この結果から、本開示の方法によるナノろ過による精製で、マグネシウムイオンの90.8%、カルシウムイオンの56.4%、硫酸イオンの91.6%が、除去精製されることが確認された。

【0066】

ナノろ過の前後における、溶液中のリチウムの損失は、最大でも5%であり、LiClの残存量を48.62kgからリチウムの一次濃縮物の46.21kgに減少させたが、それでもなお先行技術の方法よりも4.3%高かった。マグネシウムイオン、カルシウムイオンおよび硫酸イオンの除去精製に用いる試薬量を顕著に減らせることを考慮すると、本開示のリチウムの一次濃縮物を生産する方法は、顕著に有利であることがわかる。それぞれのSDMの排出部における母液中のアルミニウム量を断続的に測定したところ、本開示の方法により処理したSDMの母液の流れからは、アルミニウムは測定されず、先行技術の方法で処理したSDMの母液の流れからは、0.6~0.8mg/dm³のアルミニウムが測定された。

【0067】

実施例3

CTIEM-3膜、酸化ルテニウムで被覆されたチタン製の陽極、およびステンレス鋼製の陰極を備えたバイポーラ膜電解槽を有する試験用の装置を用いて、本開示の方法によりナノろ過精製されたりチウムの一次濃縮物(実施例2)の流れから、水酸化リチウム-水合物を生成した。電流密度を3.9A/dm²として膜電解を行ったところ、60.34g/dm³のLiOHを含む432.38dm³の陰極液が得られた。煮沸濃縮し、LiOH・H₂Oを結晶化させ、得られた結晶を洗浄および乾燥したところ、39.158gの、市販グレードのLiOH・H₂Oとしての生成物を得ることができた。系内では、LiOH濃度が120g/dm³である煮沸濃縮溶液の形で、3.714kgのLiOHが用いられた(不純物の化学的精製、イオン交換器の再生)。つまり、生産されたアルカリ性リチウムのうち14.2%が系内で消費された。

【0068】

10

20

30

40

50

先行技術の方法により $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を生産しようとする、本開示の方法と比較して、14倍の量のアルカリ性リチウムが系内での使用に必要なだった。このとき、先行技術の方法で1kgの生成物を得るための比電力消費量は、開示された方法による比電力消費量と比較して2.2倍高かった。

【0069】

開示された方法における、リチウム濃縮物を化学的に精製して硫酸イオンを除去するための塩化バリウムの消費量は0.751kg(1kgの市販グレードの $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ あたり19.2g)であり、先行技術の方法と比較して13.5倍低かった。試薬の消費量の減少と比例して、固体排出物の体積も減少した。

【0070】

天然リチウム担持鹹水から(本開示の方法により)得られた $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ の化学的組成を、表2に示す。

【0071】

【表2】

天然リチウム担持鹹水から本開示の方法により得られた $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ の組成

物質、 元素、 因子	LiOH	CO_3^-	Na	K	Fe	Ca	Mg	Al	Si	Pb	Cl	SO_4
量 wt%	57.09	0.32	0.0006	0.001	0.0001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.0005	<0.002	

【0072】

表2の内容から、本開示の方法で得られた水酸化リチウム一水和物($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)生成物は、LGO-1 GOST 8595-83に規定される要件を満たすことがわかる。

【0073】

実施例4

実施例2および3に記載した試験用の装置を用いて、 33586.4 dm^3 の塩化マグネシウム型天然鹹水から、本開示の方法により、体積 401.34 dm^3 、 LiOH 量 61.04 g/dm^3 の溶液として、 24.498 kg の LiOH を生産した。このうち、 52.239 dm^3 が系内で消費された。残りの体積分の溶液は、水酸化リチウム一水和物の生産に用いられた。煮沸濃縮および結晶化により、 31.202 kg の市販グレードの $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ および 28.967 dm^3 の煮沸濃縮された使用後の(KおよびNaを含む)陰極液(組成: LiOH 120.1 g/dm^3 、 KOH 5.4 g/dm^3 、 NaOH 3.9 g/dm^3)が得られた。使用後の煮沸濃縮された陰極液から、開示された方法(請求項2)により、電池グレードの炭酸リチウムを生産した。使用後の煮沸濃縮した陰極液を処理した結果、 5.363 kg の Li_2CO_3 、 0.278 kg の KHCO_3 および 0.237 kg の NaHCO_3 が得られた。得られた炭酸リチウムの化学的組成を、表3に示す。

【0074】

10

20

30

40

50

【表 3】

陰極液の煮沸濃縮および $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ の結晶化により、使用後の煮沸濃縮した陰極液から得られた、炭酸リチウムの化学的組成

物質、 元素	Li_2CO_3 量 wt%	不純物量、 10^{-4} wt%															
		Al	Ba	Ca	Mg	Na	K	Fe	Co	Ni	Cu	Si	Pb	Zn	Mn	Cl	F
割合	> 99.9	1.0	0.3	8	2	3	4	1	< 1	< 1	< 0.1	< 1	< 0.5	< 2	< 0.5	<	< 3

10

【0075】

表3の内容から、得られた炭酸リチウムは、不純物量に関して99.99%グレードを満たすことがわかる。

【0076】

重炭酸カリウムおよび重炭酸ナトリウムの混合物として得られた副生成物には、不純物としてのリチウムが存在していたが、その量は0.0004質量%未満だった。

【0077】

実施例5

実施例2および3に記載した試験用の装置を用いて、開示された方法によりリチウム担持天然鹹水から $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を生産する際に、膜電解の副生成物として形成された、陰極からの水素(0.775 g/h)および陽極からの塩素(26.81 g/h)を、特注品のカーボン-グラファイトファーネスで燃焼(1100)し、ガス状の塩化水素の流れを得た。この塩化水素の流れを、濃HCl溶液との接触により、露点温度(78)以下まで強制的に冷却した。冷却された塩化水素の流れを、3段階で脱塩水に向流吸収させた。第1段階で、市販グレードの塩化水素が抽出され、第3段階(衛生目的)の吸収時に、吸収体に脱塩水を補充した。この装置による、濃度35.7%の塩酸の生産レートは、77.1 kg/hだった。

20

30

40

50

フロントページの続き

- (72)発明者 リャブツェフ アレクサンドル ドミトリエヴィチ
ロシア国 ノヴォシビルスク ソヴェツカヤ ビルディング 15 16号
- (72)発明者 ネムコフ ニコライ ミハイロヴィチ
ロシア国 ノヴォシビルスク ゼムヌコヴァ ビルディング 4 97号
- (72)発明者 ティタレンコ ヴァレリー イヴァノヴィチ
ロシア国 ノヴォシビルスク ティウレニナ ビルディング 26 39号
- (72)発明者 コトクパロ ナタリア パヴロヴァ
ロシア国 ノヴォシビルスク スヴェルドロヴァ ビルディング 3 5号
- (72)発明者 クラコフ アンドレイ アレクサンドロヴィチ
ロシア国 ノヴォシビルスク レスコヴァ ビルディング 23 189号
- (72)発明者 コチネフ アレクサンドル ミハイロヴィチ
ロシア国 モスクワ プリヴォリナヤ ビルディング 9 2棟 277号

審査官 印出 亮太

- (56)参考文献 国際公開第2018/190754(WO, A2)
特表2018-535309(JP, A)
国際公開第2011/132282(WO, A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
- C01D 15/00
C22B 3/00
C22B 26/12