



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I791967 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 02 月 11 日

(21)申請案號：109110661

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 03 月 27 日

(51)Int. Cl. : C01D15/08 (2006.01)

C22B26/12 (2006.01)

C22B7/00 (2006.01)

H01M10/54 (2006.01)

(30)優先權：2019/03/29 日本

JP 2019-069370

(71)申請人：日商 J X 金屬股份有限公司 (日本) JX NIPPON MINING & METALS CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：有吉裕貴 ARIYOSHI, HIROTAKA (JP)；富田功 TOMITA, ISAO (JP)；阿部洋 ABE, HIROSHI (JP)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

(56)參考文獻：

CN 102531002B

GUIDE for AGITATORS · MIXERS and RELATED EQUIPMENT (攪拌機 · 混合機と関連機器 · 装置のご案内)

審查人員：葉獻全

申請專利範圍項數：2 項 圖式數：5 共 22 頁

(54)名稱

碳酸鋰之製造方法

(57)摘要

本發明係一種製造碳酸鋰之方法，其包括：溶解步驟，其於二氧化碳之供給下使粗碳酸鋰溶解於液體中；及脫碳酸步驟，其對上述溶解步驟中所獲得之鋰溶解液進行加熱而使碳酸脫離；且於上述溶解步驟中，於反應槽內貯存混合有粗碳酸鋰之上述液體，並且使用攪拌機攪拌該液體，上述攪拌機具有：筒體，其豎立地配置於上述反應槽內；複數片旋轉葉片，其等位於筒體之一端側，並以於旋轉軸線之周圍旋轉之方式驅動且於半徑方向延伸；複數片固定葉片，其等於筒體之上述一端側固定地配置於旋轉葉片之半徑方向外側且於半徑方向延伸；及氣體供給管，其朝向上述旋轉葉片及上述固定葉片輸送氣體。

無

指定代表圖：

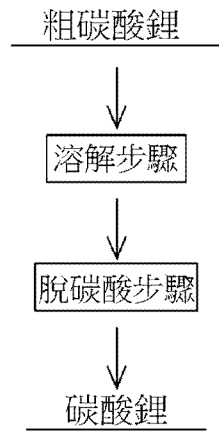


圖 1



公告本

I791967

【發明摘要】

【中文發明名稱】 碳酸鋰之製造方法

【英文發明名稱】 無

【中文】

本發明係一種製造碳酸鋰之方法，其包括：溶解步驟，其於二氧化碳之供給下使粗碳酸鋰溶解於液體中；及脫碳酸步驟，其對上述溶解步驟中所獲得之鋰溶液進行加熱而使碳酸脫離；且於上述溶解步驟中，於反應槽內貯存混合有粗碳酸鋰之上述液體，並且使用攪拌機攪拌該液體，上述攪拌機具有：筒體，其豎立地配置於上述反應槽內；複數片旋轉葉片，其等位於筒體之一端側，並以於旋轉軸線之周圍旋轉之方式驅動且於半徑方向延伸；複數片固定葉片，其等於筒體之上述一端側固定地配置於旋轉葉片之半徑方向外側且於半徑方向延伸；及氣體供給管，其朝向上述旋轉葉片及上述固定葉片輸送氣體。

【英文】

無

【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】 碳酸鋰之製造方法

【英文發明名稱】 無

【技術領域】

【0001】 本說明書揭示一種關於製造碳酸鋰之方法之技術。

【先前技術】

【0002】 例如，於自鋰離子電池及其他電子機器等之廢棄物中藉由濕式處理來回收鋰時，有時可獲得含有鋰離子之含鋰溶液。此種含鋰溶液存在供於碳酸化步驟，藉此將含鋰溶液所含之鋰以碳酸鋰之形態進行回收之情形。

【0003】 作為與此相關之技術，於專利文獻1中記載有自含有鋰離子之水溶液藉由溶劑萃取而萃取鋰離子後，反覆進行反萃取，將藉此所獲得之高濃度鋰離子水溶液與碳酸鹽混合，藉此回收碳酸鋰。

【0004】 又，於專利文獻2中記載有自至少含有鋰、鎳之溶液藉由溶劑萃取而將鎳與鋰進行共萃取，其後，對僅反萃取鋰所獲得之鋰溶液進行碳酸化，而回收鋰。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】 [專利文獻1]日本特開2006-057142號公報

[專利文獻2]日本特開2011-074410號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】 且說，以上述方式獲得之碳酸鋰有時含有一定程度之雜質而品質相對較低。於該情形時，根據碳酸鋰之用途等，有需要以下純化之情形，即自該粗碳酸化鋰將雜質去除而獲得更高品質之碳酸鋰。

【0007】 於碳酸鋰之純化中，藉由吹入二氧化碳等而供給並同時使粗碳酸鋰溶解於液中，從而獲得鋰溶解液。其後，對鋰溶解液進行加熱而使碳酸脫離，使碳酸鋰晶析。

【0008】 此處，於使粗碳酸鋰溶解於液中時，即便單純地使二氧化碳於液體中通過，亦無法充分地提高二氧化碳之反應效率。因此，為了提高二氧化碳之反應效率，通常設為低溫且高壓之條件來增大二氧化碳之溶解度。然而，為了實現低溫且高壓之條件下之反應，需要設備等從而導致原始成本及運轉成本上升。

【0009】 或者，亦可不那麼提高二氧化碳之溶解度而較低地設定液中之鋰濃度，但於該情形時，導致晶析時之濃縮成本增大。

【0010】 於本說明書中，揭示一種碳酸鋰之製造方法，其可提高使粗碳酸鋰溶解時之二氧化碳之反應效率。

[解決課題之技術手段]

【0011】 本說明書中所揭示之碳酸鋰之製造方法包括：溶解步驟，其於二氧化碳之供給下使粗碳酸鋰溶解於液體中；及脫碳酸步驟，其對上述溶解步驟中所獲得之鋰溶解液進行加熱而使碳酸脫離；且於上述溶解步驟中，於反應槽內貯存混合有粗碳酸鋰之上述液體，並且使用攪拌機攪拌該液體，上述攪拌機具有：筒體，其豎立地配置於上述反應槽內；複數片旋轉葉片，其等位於筒體之一端側，並以於旋轉軸線之周圍旋轉之方式驅動且於半徑方向延伸；複數片固定葉片，其等於筒體之上述一端側固定地配置於旋轉葉片之半徑方向外側且於半徑方向延伸；及氣體供給管，其朝向上述旋轉葉片及上述固定葉片輸送氣體。

[發明之效果]

【0012】 根據上述碳酸鋰之製造方法，可提高使粗碳酸鋰溶解時之二氧化碳之反應效率。

【圖式簡單說明】

【0013】 [圖1]係表示一實施形態之碳酸鋰之製造方法的流程圖。

[圖2]係表示包括圖1的碳酸鋰之製造方法之鋰離子電池廢棄物之處理方法的一例的流程圖。

[圖3]係將溶解步驟中所使用之攪拌機以配置於貯存有液體之反應槽內之狀態表示的側視圖。

[圖4]係沿著圖3之攪拌機之軸線方向之略線剖視圖。

[圖5]係表示圖3之攪拌機所具有之旋轉葉片及固定葉片之仰視圖。

【實施方式】

【0014】 以下，對碳酸鋰之製造方法之實施形態詳細地進行說明。

一實施形態之碳酸鋰之製造方法如圖1所示般包括：溶解步驟，其於二氧化碳之供給下使粗碳酸鋰溶解於液體中；及脫碳酸步驟，其對上述溶解步驟中所獲得之鋰溶解液進行加熱而使碳酸脫離。該實施形態例如可應用於如圖2中所例示之鋰離子電池廢棄物之處理方法來使用。如圖2所示，對於對鋰離子電池廢棄物實施特定之濕式處理後之酸性溶液，依序進行中和步驟及碳酸化步驟，進而，對於藉此所獲得之粗碳酸鋰依序進行溶解步驟及脫碳酸步驟。

【0015】 此處，尤其重要的是於溶解步驟中，於貯存混合有粗碳酸鋰之液體之反應槽內使用特定之攪拌機來攪拌該液體。藉由使用特定之攪拌機，可大幅提高二氧化碳之反應效率。

【0016】 (鋰離子電池廢棄物)

鋰離子電池廢棄物係於行動電話及其他各種電子機器、汽車等各種機械或裝置中可使用之鋰離子電池之廢棄物。更具體而言，例如為因電池產品之壽命或製造不良或者其他理由被廢棄或回收者等，藉由以此種鋰離子電池廢棄物為對象，可謀求資源之有效活用。

【0017】 關於鋰離子電池廢棄物，有時除包含作為含有Mn、Ni及Co之鋰金屬鹽之正極活性物質以外，亦包含：含有C（碳）、Fe及Cu之負極材料、或藉由例如聚偏二氟乙烯（PVDF）及其他有機黏合劑等塗佈並固著正極活性物質而成之鋁箔（正極基材）、作為包圍鋰離子電池廢棄物之周圍之外飾的含有鋁之框體。具體而言，於鋰離子電池廢棄物中，可含有：由構成正極活性物質之Li、Ni、Co及Mn中之一種元素構成之單獨金屬氧化物及/或由兩種以上元素構成之複合金屬氧化物、以及Al、Cu、Fe、C等。

【0018】 於該實施形態中，鋰離子電池廢棄物係設為包含至少含有選自由Co、Ni及Mn所組成之群中之至少一種金屬、及Li之電池正極材成分者，根據情形，進而有包含選自由Al、Cu、Fe及C所組成之群中之至少一種金屬之情形。

【0019】 鋰離子電池廢棄物亦可為實施過以下處理等作為預處理者，例如藉由加熱設施以特定之溫度及時間進行加熱之焙燒處理；或於焙燒後使用轉子旋轉式或衝擊式之破碎機等之破碎處理、利用特定網眼之篩對破碎後之粉粒體進行篩選。藉由獲得此種預處理，鋰離子電池廢棄物成為以下形態：黏結有鋁箔與正極活性物質之黏合劑被分解，並且Al或Cu等被去除，此外，電池正極材成分因濕式處理之滲出而容易溶解。

【0020】 （濕式處理）

於濕式處理中，利用硫酸或鹽酸及其他礦酸等酸使上述鋰離子電池廢棄物滲出。此處，為了促進鋰離子電池廢棄物所含之金屬之溶解，亦可添加雙氧水。藉此，可獲得溶解有鋰離子電池廢棄物中之金屬之滲出後液。

繼而，對於該滲出後液，進行中和或硫化或者溶劑萃取等，例如將Fe、Al、Cu等去除後，利用與該等各金屬對應之條件之溶劑萃取-反萃取等依序回收殘留於溶液中之Co、Ni及Mn中之至少一種。

【0021】 （酸性溶液）

酸性溶液係對上述鋰離子電池廢棄物實施濕式處理所獲得，且溶解有Li及雜質者。

作為此種酸性溶液之一例，可製成Ni萃取後液、或Ni電解後液等，該Ni萃取後液係於在上述濕式處理中，對滲出後液所實施之多個階段之溶劑萃取或中和等中，於用於回收鎳之溶劑萃取中對鎳萃取後所獲得者；該Ni電解後液係對該鎳進行萃取並且進行反萃取，進而進行電解採取而回收鎳後所獲得者。

具體而言，Ni萃取後液係自鋰離子電池廢棄物中利用如下之步驟所獲得。

後液係經對鋰離子電池廢棄物進行焙燒-破碎-篩選步驟、滲出步驟、中和步驟（Fe-Al去除）、溶劑萃取步驟1（Mn、Al去除）、溶劑萃取步驟2（Co回收）；溶劑萃取步驟3（Ni回收）所獲得者。又，Ni電解後液係將於上述步驟中對溶劑萃取步驟3（Ni回收）之油相（溶劑）進行反萃取所獲得之酸性溶液用於電解後所獲得者。

此外，作為酸性溶液，亦可使用Li滲出液，其係將上述鋰離子電池廢棄物添加至水等，主要使其中之鋰滲出至水等所獲得。再者，於該情形時，濕式處理意指使鋰離子電池廢棄物中之鋰滲出至水等之處理。

【0022】 Ni電解後液之pH例如為-1.0~2.0，較佳為0.0~1.0，上述Ni萃取後液之pH例如為1.0~4.0，較佳為2.0~3.0，上述Li滲出液之pH例如為9.0~13.0，較佳為10.0~12.0。

上述Ni萃取後液或Ni電解後液、Li滲出液可視需要藉由溶劑萃取使鋰濃縮後使用，藉由此種鋰之濃縮，例如成為pH為0.0~1.0左右之酸性溶液。

【0023】 作為酸性溶液所含之雜質，可列舉：鋰離子電池廢棄物所含之成分中利用濕式處理未分離而殘留者。具體而言，於圖1所示之實施形態中，酸性溶液含有Li、及作為雜質之Ni、Na、Ca、Mg及SO₄。

【0024】 酸性溶液係設為含有例如2 g/L~20 g/L，典型而言為5 g/L~12 g/L之Li離子且含有例如50 g/L~150 g/L，典型而言為70 g/L~100 g/L之Ni離子者。尤其是於酸性溶液為上述電解後液之情形時，Ni離子大多成為此種濃度範圍。

又，酸性溶液有時進而含有例如30 g/L~70 g/L，典型而言為40 g/L~60 g/L之Na離子，含有例如0.001 g/L~0.100 g/L，典型而言為0.01 g/L~0.05 g/L之Ca離子，含有例如0.01 g/L~10.00 g/L，典型而言為0.05 g/L~5.00 g/L之Mg離子，含有例如1 g/L~200 g/L，典型而言為10 g/L~100 g/L之SO₄離子。

【0025】 其中，酸性溶液可含有之Mg離子由於在該方法中，於碳酸鋰之純化前未被去除而殘留，從而導致品質降低，故而如該實施形態般於下述中和步驟中去除較佳。Mg離子有時更典型而言以0.1 g/L~2.0 g/L、進而以0.2 g/L~2.0 g/L被含有。

【0026】 再者，雖不在圖2所示之實施形態中，但作為酸性溶液可含有之離子，有Co、Mn、Si、Cl等。

【0027】 （中和步驟）

於如上所述之酸性溶液添加鹼以對酸性溶液進行中和，藉此使酸性溶液中之Ni離子或Mg離子以固體形式沉澱，藉由固液分離而將之分離並去除。其結果為：可獲得Ni離子或Mg離子被去除而含有鋰離子之中和後液。

【0028】 作為中和步驟中所使用之鹼，只要為可使酸性溶液之pH有效地上升者，則並無特別限制，例如可列舉：NaOH、Ca(OH)₂、CaO、CaCO₃等。於使用Ca鹽之情形時，酸性溶液中可含有之SO₄離子藉由Ca鹽而成為CaSO₄，其亦

可藉由固液分離而去除。

Ca鹽中，尤其是Ca(OH)₂就反應控制或防止設備之積垢（scaling）之方面而言較佳。再者，若為CaO，則於添加時會發熱，因此於設備內部產生積垢，而有降低反應槽實際容積或堵塞配管等之可能性，若為CaCO₃，則有未上升至特定pH之疑慮。

但若為Ca鹽，則有中和物量增加而導致過濾器增大之情況，因此就該觀點而言，較佳為使用NaOH。NaOH亦可有效地去除SO₄離子。

【0029】 鹼之添加量較佳為設為酸性溶液中可含有之Ni離子、Mg離子及游離酸之中和所需之量的1.0倍莫耳當量～1.5倍莫耳當量。若鹼之添加量過少，則有Ni離子或Mg離子、游離酸之一部分未被沉澱去除之疑慮，另一方面，若添加量過多，則有單純地成本增加，並且因殘渣產生量增加而導致過濾性變差之虞。就該觀點而言，鹼之添加量較佳為設為1.1倍莫耳當量～1.2倍莫耳當量。

【0030】 較佳為藉由如上述般於酸性溶液中添加鹼，使鹼添加後之酸性溶液之pH成為12.0～13.0。於鹼添加後之酸性溶液之pH過低之情形時，作為去除對象成分之Ni或Mg之去除變得不充分，而有可能成為降低碳酸鋰之品質之原因。另一方面，於鹼添加後之酸性溶液之pH過高之情形時，有於在液中含有兩性金屬作為雜質之情形時發生再溶解之可能性。

【0031】 此處，於將酸性溶液所含之Ni去除時，於在酸性溶液不含Mg離子之情形，為了有效地去除Ni離子，可將鹼添加後之酸性溶液之pH設為9.0～10.5，較佳為10.0～10.5。

另一方面，於在酸性溶液中含有Mg離子之情形，藉由使鹼添加後之酸性溶液之pH成為12.0～13.0，可使Mg亦沉澱，並將其與Ni一同去除。就該觀點而言，鹼添加後之酸性溶液之pH進而更佳為：設為12.0～13.0，較佳為12.0～12.5。

【0032】 再者，可於在酸性溶液添加鹼後，歷時特定之時間攪拌酸性溶液

而促進反應。再者，就改善反應效率之觀點而言，較佳為使溫度相對高，並相對強地進行攪拌。

【0033】 藉由添加鹼，可使Ni、Mg以氫氧化物等特定之化合物之形式沉澱後，使用壓濾機或增黏器等公知之裝置或方法進行固液分離，而分離為沉澱物與中和後液。沉澱物含有Ni、Mg之化合物，另一方面，中和後液係以Ni、Mg大致被去除且溶解有Li之狀態存在。

中和後液中之Ni濃度較佳為5 mg/L以下，尤佳為1 mg/L以下，又，Mg濃度較佳為5 mg/L以下，尤佳為1 mg/L以下，於該中和步驟中，較佳為預先將儘量多之Ni、Mg去除。

【0034】 （碳酸化步驟）

針對於上述中和步驟中將鎳去除所獲得之中和後液，進行碳酸化步驟，使中和後液所含之Li碳酸化，暫時獲得品質低於最終所獲得之碳酸鋰之粗碳酸鋰。即，碳酸鋰品質低於欲最終製造之碳酸鋰者相當於粗碳酸鋰。

【0035】 此處，為了使中和後液中之Li碳酸化，而於中和後液中添加碳酸鹽，或吹入二氧化碳，藉此將中和後液中之Li離子以粗碳酸鋰之形式回收。就防止雜質增加之觀點而言，較佳為吹入二氧化碳。其原因在於：碳酸鹽之添加變成添加雜質成分。

【0036】 於在中和後液添加碳酸液之情形時，作為該碳酸鹽，可列舉：碳酸鈉等。具體而言，例如可相對於中和後液中之Li，於 $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 之假定反應中添加1.0~2.0倍莫耳當量，較佳為1.0~1.2倍莫耳當量之碳酸鹽。若碳酸鹽之添加量過少，則有中和後液中之Li未與碳酸鋰隔開而損耗之疑慮，另一方面，若碳酸鹽之添加量過多，則有於碳酸鋰中硫酸鈉之混入量增加，需要強化後續步驟中之洗淨，而使Li於洗淨液中之溶解損耗增加之虞。

【0037】 碳酸鹽之添加或二氧化碳之吹入後，例如可將液溫設為50°C~90

°C之範圍內並視需要進行攪拌，歷時0.5小時~2.0小時，典型而言為1.0小時而保持該溫度。

【0038】 上述碳酸化步驟中所獲得之粗碳酸鋰可視需要進行洗淨。此處，其目的在於：將粗碳酸鋰所含之雜質中主要之 SO_4 之至少一部分，進而Na之至少一部分去除。尤其是於該階段中，越降低粗碳酸鋰所含之 SO_4 之等級，則經由下述溶解步驟及脫碳酸步驟越可大幅地降低最終所獲得之碳酸鋰之 SO_4 之等級，因此有效。

【0039】 更詳細而言，可將粗碳酸鋰利用相對於該粗碳酸鋰之濕重量為0.5倍~2倍，較佳為1.0倍~1.5倍之純水等洗淨水進行再製漿（repulping）洗淨。於用於洗淨之純水之量過多之情形時，有由粗碳酸鋰之較大溶解度所導致之Li損耗之疑慮。另一方面，於純水之量過少之情形時，認為無法如期待般去除 SO_4 。此處，所謂濕重量，意指於碳酸化後固液分離並回收之碳酸鋰在未乾燥狀態下之重量（kg-wet）。

再者，此處所謂再製漿洗淨，意指將固液分離後之濾餅投入至特定量之水後進行攪拌以漿料化，再次實施固液分離操作。又，所謂純水，意指至少不含Mg，較佳為進而不含Na與Ca之水。

【0040】 洗淨時之溫度較佳為設為 50°C ~ 90°C ，又，洗淨時間較佳為設為0.5小時~1小時。認為若溫度不在該範圍內，則於低溫側碳酸鋰之溶解度上升而導致溶解損耗增加，於高溫側因水分之揮發而導致雜質再濃縮從而引起不良情況，又，若時間不在該範圍內，則有於短時間側水洗不足，於高溫側成本增加之可能性。

【0041】 上述洗淨操作較佳為分多次來進行。其原因在於：於將洗淨次數設為1次並增加了相對於上述濕重量之純水之量之情形時，由於粗碳酸鋰之較大溶解度，而降低至特定之 SO_4 等級時之Li於洗淨水中之損耗增大。就該觀點而言，

洗淨次數較佳為設為2次~3次，尤佳為設為2次。即便次數過多，Li於洗淨水中之溶解損耗亦增加。

【0042】 （溶解步驟）

對於上述粗碳酸鋰，進行於二氧化碳之供給下使該粗碳酸鋰溶解於液體中之溶解步驟。

更詳細而言，例如可首先利用純水等液體將粗碳酸鋰進行再製漿。繼而，對該液體吹入二氧化碳以供給其，使碳酸溶解於液體中。藉此，藉由 $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{LiHCO}_3$ 之反應，使粗碳酸鋰溶解於液體中，獲得作為碳酸氫鋰溶液之Li溶解液。再者，所謂再製漿，意指將固液分離後之濾餅投入至特定量之水後進行攪拌以漿料化。

【0043】 此處，於該實施形態中，於使粗碳酸鋰溶解於液體中時，於如圖3所示之反應槽1內，貯存作為混合有粗碳酸鋰之漿料之液體2。並且，使用攪拌機3攪拌該液體2。

【0044】 該攪拌機3如圖3及4所示般，具有：筒體4，其係豎立地配置於反應槽1內之圓筒狀等者；複數片旋轉葉片5，其等位於筒體4之一端側（於圖3、4中為下端側）；複數片固定葉片6，其等於筒體4之一端側固定地配置於旋轉葉片5之半徑方向外側；及氣體供給管7，其朝向旋轉葉片5及固定葉片6吹送氣體。

【0045】 此處，旋轉葉片5安裝於在筒體4之內部於軸線方向延伸之旋轉軸8的筒體4之一端側。並且，旋轉葉片5係藉由配置於筒體4之另一端側（於圖3、4中為上端側）之未圖示之旋轉驅動機構，而以於圖4中以單點鏈線所示之旋轉軸線之周圍旋轉之方式驅動者。於該攪拌機3中，將沿著旋轉軸線豎立配置之平板狀旋轉葉片5以如圖5所示般，自旋轉軸線向半徑方向外側延伸之形態並隔著相互等之間隔而設置複數片。

【0046】 又，此處，固定葉片6係分別設為例如以豎立之姿勢固定於設置

在筒體4之一端之圓盤狀部分4a上，並於半徑方向延伸的平板狀者。相互等間隔地配置之複數片固定葉片6係於自旋轉葉片5向半徑方向外側稍微離開之位置包圍旋轉葉片5之周圍而配置。固定葉片6可於軸線方向設置在與旋轉葉片5相同程度之高度之位置。

固定葉片6與旋轉葉片5之間之間隔G可沿著半徑方向測量並設為30 mm～50 mm左右。例如，固定葉片6之片數可設為10片～14片，又，旋轉葉片5之片數可設為10片～14片，但並不限定於此。

固定葉片長度Lf與間隔G之比（固定葉片長度Lf：間隔G）較佳為設為30：1～20：1。又，旋轉葉片Lr與間隔G之比（旋轉葉片Lr：間隔G）較佳為設為30：1～20：1。藉此，可有效率地使氣體變得微細，而可提高氣體之反應效率。

【0047】 並且，氣體供給管7係於朝向筒體4之一端側之中途進入至筒體4之內部而進行延伸，於旋轉葉片5及固定葉片6之近前終止。

於該攪拌機3中，通過氣體供給管7所供給之二氧化碳係朝向旋轉葉片5及固定葉片6吹送且於旋轉葉片5與固定葉片6之間被剪切，藉此於液體2中成為微細之氣泡。其結果為：促進了微細之氣泡之二氧化碳與粗碳酸鋰之上述反應，因此與僅使用螺旋漿等其他攪拌機之情形相比，可大幅提高二氧化碳之反應效率。又，藉此，可將由產生未溶解之粗碳酸鋰導致之鋰之損耗抑制為較小，並且亦可縮短反應時間。

【0048】 又，於攪拌機3中，如圖3所示般，於筒體4設置有連通其內部及外部之貫通孔4b。液體2係自位於液面下之該貫通孔4b流入至筒體4之內部，並通過設置有旋轉葉片5之筒體4之一端側之開口部而向筒體4之外部流出，從而於筒體4之內外進行循環。

【0049】 在與攪拌機3之旋轉葉片5之旋轉軸線正交之方向（於圖3中為左右方向）來看，將旋轉葉片5之直徑（d）相對於圓筒狀等之反應槽1之內徑（D）

的比 (d/D) 設為0.2~0.5。旋轉葉片5之直徑 (d) 係指通過旋轉葉片5之旋轉中心，將隔著該旋轉中心而位於旋轉葉片5之半徑方向最外側之端點彼此連結的線段之長度。

【0050】 藉此，液體2中之二氧化碳分散而使二氧化碳之氣泡徑變得微細，因此可藉由增加液體2中之二氧化碳之滯留時間、增大接觸面積等，而大幅提高粗碳酸鋰與二氧化碳之反應效率。再者，於旋轉葉片5之直徑 (d) 相對於反應槽1之內徑 (D) 的比 (d/D) 過小之情形時，有提高反應效率所需之動力增大之疑慮，另一方面，於該比 (d/D) 過大之情形時，有於為了提高反應效率而欲使二氧化碳之氣泡徑變得微細時之系統的控制變得困難之虞。就該觀點而言，旋轉葉片5之直徑 (d) 相對於反應槽1之內徑 (D) 的比 (d/D) 進而更佳為：設為0.2~0.5、進而為0.3~0.4。

【0051】 就使液體2中之二氧化碳之氣泡有效地微細化之觀點而言，攪拌機3較佳為具有剪切能力較大之渦輪系之旋轉葉片5者。渦輪系之旋轉葉片5雖圖示省略，但係由用於對流體進行整流之靜葉、及用於將流體壓縮或將流體之能量轉換為旋轉運動之動葉構成者。

【0052】 又，此處，較佳為將攪拌機3之攪拌動力 (P) 相對於投入有粗碳酸鋰之液體2之體積 (V) 的比 (P/V) 設為0.3 kW/m³以上。但若該比 (P/V) 過大，則有導致運轉成本增加之可能性，又，若過小，則有導致反應效率降低之疑慮。因此，上述比 (P/V) 較佳為設為0.3 kW/m³~1.0 kW/m³，進而尤佳為設為0.5 kW/m³~0.8 kW/m³。再者，此處，攪拌動力 (P) 係根據攪拌機3之動力數 (N_p)、旋轉數 (n) 及旋轉葉片5之直徑 (d) 並藉由式： $P=N_p \times n^3 \times d^5$ 所算出者。其中，動力數 (N_p) 係旋轉葉片5之葉片形狀所固有之值。於圓筒狀之反應槽1之情形時，液體2之體積 (V) 可自反應槽1之內徑 (D)、及反應槽1內之液體2之高度 (H) 並利用式： $V=(D/2)^2 \times \pi \times H$ 算出。

【0053】 並且，攪拌機3之旋轉葉片5之周速係設為1.3 m/s以上，更佳為設為1.3 m/s~1.9 m/s，進而較佳為設為1.4 m/s~1.8 m/s。其原因即在於：認為若周速較慢則反應效率降低，又，無法否定若周速較快則運轉成本增加之可能性。該周速意指葉片前端速度 (m/s) = 圓周率×旋轉葉片5之直徑 (m) ×旋轉數 (s⁻¹)。

【0054】 藉由如上述般使用攪拌機3進行攪拌，可有效地提高二氧化碳之反應效率。因此，於該實施形態中，無需使用用於抑制雜質等級之離子交換樹脂等。其結果為：可削減使用離子交換樹脂等所需之費用。但亦可視需要使用離子交換樹脂。

【0055】 又，作為反應槽1，例如即便使用上端部等開口之開放型容器狀者，亦可藉由如上述般進行攪拌而有效地提高二氧化碳之反應效率。因此，就可降低設備成本之方面而言，較佳為使用開放型容器狀之反應槽1而並非密閉型。

【0056】 於使用此種開放型容器狀之反應槽1之情形時等，若於反應槽1內向液體2供給之二氧化碳之供給速度較快，則有向反應槽1之外部漏出之未反應之二氧化碳量增加的疑慮。

為了防止該情況，於反應槽1內二氧化碳向液體2之供給速度較佳為設為0.6 L/min/L以下，進而更佳為設為0.4 L/min/L以下。藉此，可使二氧化碳於液體2中之溶解速度與粗碳酸鋰之溶解速度接近，而可有效地防止未反應氣體之漏出。另一方面，於二氧化碳之供給速度過慢之情形時，有反應效率達到極限，另一方面需要動力成本而成本相對上升之虞，因此二氧化碳向液體2之供給速度例如可設為0.2 L/min/L以上，較佳為0.3 L/min/L以上。

再者，雖圖示省略，但二氧化碳例如可如圖4所示般以利用氣體供給管7噴送至反應槽1之旋轉葉片5及固定葉片6之方式供給，於該情形時，二氧化碳於液體2中被攪拌且同時反應並且朝向上方側浮起。藉此，二氧化碳之氣泡於旋轉葉片5與固定葉片6之間破碎，而可更有效地使氣泡徑微細。

【0057】 使粗碳酸鋰溶解於液體2中前之反應初期之漿料濃度較佳為設為20 g/L~90 g/L。若漿料濃度過高，則即便使用上述攪拌機3，亦有產生鋰之損耗之可能性。另一方面，若漿料濃度過低，則溶解液中之鋰濃度降低，因此有後續步驟之晶析時之濃縮成本增大之虞。反應初期之漿料濃度可設為70 g/L左右。

反應結束時之漿料濃度較佳為成為1 g/L~10 g/L。典型而言，反應結束時之漿料濃度為2 g/L左右。

【0058】 再者，於溶解前將粗碳酸鋰進行再製漿時，於假定在25°C上述粗碳酸鋰全部溶解於上述純水之情形時，較佳為使用Li濃度成為7 g/L~9 g/L之量之純水。該Li濃度係接近作為碳酸氫鋰之溶解度之範圍，並根據溫度產生變化，因此較理想為按照再製漿時之溫度而於該範圍內適當調整。進而較佳為於假定在25°C粗碳酸鋰全部溶解於上述純水之情形時，使用Li濃度成為8 g/L~9 g/L之量之純水。

【0059】 又，於在再製漿後向該純水吹入二氧化碳之情形時，較佳為於上述假定反應中吹入1.0倍莫耳當量~3.0倍莫耳當量，尤其是1.3倍莫耳當量~2.0倍莫耳當量之二氧化碳。若二氧化碳過多，則有引起作為去除對象成分之Ca之溶解之疑慮，又，若過少，則認為碳酸鋰之溶解變得不充分，而導致作為回收對象成分之鋰之損耗。於本實施形態中，藉由如上述般進行攪拌，可減少二氧化碳之使用量，因此可有效地降低製造成本。

【0060】 反應終點可藉由pH進行管理。具體而言，可於pH成為例如7.6~7.9，尤佳為7.6~7.7之時間點停止二氧化碳之吹入。藉此，可使Ca以殘渣之形式殘留而將之分離。此處，利用了以下性質，即硫酸鈣之溶解度充分地小於碳酸鈣及碳酸氫鈣之溶解度。

【0061】 （脫碳酸步驟）

溶解步驟後，對此處所獲得之Li溶解液進行加熱而使碳酸脫離，使Li溶解液

中之Li離子以碳酸鋰之形式析出。

此處，可將Li溶解液加熱至較佳為50°C ~ 90°C之溫度而將之濃縮，自Li溶解液中使碳酸以二氧化碳之形式脫離。碳酸氫鋰之溶解度伴隨著溫度上升而降低。於脫碳酸步驟中，利用碳酸氫鋰與碳酸鋰之溶解度差，藉由加熱，可使因碳酸氫鋰之生成而充分地溶解於Li溶解液之Li以碳酸鋰之形式有效地晶析。

【0062】 若Li溶解液之加熱溫度未達50°C，則有碳酸無法有效脫離之疑慮。另一方面，若該加熱溫度超過90°C，則有因沸騰而產生不良情況之可能性，因此可將90°C設為上限。就該觀點而言，鋰溶解液之加熱溫度進而更佳為設為70°C ~ 80°C。

【0063】 再者，此時亦可加熱濃縮至以體積比計為3倍左右，但即便加熱濃縮至蒸乾，亦可不對雜質等級產生較大影響而提高Li之回收率。

藉由脫碳酸步驟，可獲得品質相對較高之碳酸鋰。

【0064】 脫碳酸步驟後，根據碳酸鋰之雜質等級及其他條件，亦可對碳酸鋰進行洗淨。但脫碳酸步驟後之該洗淨亦可省略。

於該洗淨中，可利用與溶解步驟前之洗淨步驟相同之條件及方法來實施。藉此，有可去除碳酸鋰可含有之源自附著水之雜質，例如SO₄，進而Na之情形。於該洗淨步驟中，有時即便增加洗淨水之量亦未改善可溶成分之雜質等級，於該情形時，此種雜質有於脫碳酸步驟之階段中被夾帶至結晶中之可能性。

於脫碳酸步驟之加熱時之濃縮比大之情形時，就進一步去除雜質之觀點而言，較佳為進行該洗淨步驟。

【0065】 (碳酸鋰)

以上所獲得之碳酸鋰較佳為：其碳酸鋰品質(純度)較佳為99.2質量%以上，更佳為99.5質量%以上。

尤其是藉由利用上述製造方法進行製造，可使碳酸鋰中之鈉之含量為100質

量ppm以下。鈉例如有於將該碳酸鋰用於製造鋰離子電池之情形時會阻礙鋰離子之活動之情況，因此有效的是如上述般使鈉成為低濃度。碳酸鋰之鈉含量可進而設為80質量ppm以下，50質量ppm以下。

【0066】 又，根據如上述般將鋰離子電池廢棄物作為原料之製造方法，可使碳酸鋰之氯含量成為10質量ppm以下。氯由於會與鋰離子電池中之鋰之化合物進行化合物化並且具有吸濕性，因此較佳為氯之含量亦較少。通常碳酸鋰大多自海水製造，結果自海水製造出之碳酸鋰難以使氯降低至上述程度。

再者，上述鈉或氯之含量、等級係藉由自動試樣燃燒裝置離子層析儀進行測定。

此種碳酸鋰可用於各種用途，尤其是可有效地用於製造鋰離子電池。

[實施例]

【0067】 繼而，試驗性地實施如上述之碳酸鋰之製造方法，並對其效果進行了確認，因此於以下進行說明。但此處之說明僅以例示為目的，並非意圖限定於此。

【0068】 將粗碳酸鋰利用純水進行再製漿後，吹入二氧化碳，以碳酸氫鋰溶液之形式再溶解。於此時之攪拌中，於比較例中，使用單純地使螺旋漿葉旋轉之攪拌機，相對於此，於實施例中，使用如圖3~5所示之具有旋轉葉片及固定葉片之攪拌機（商品名：Micro Ajiter，島崎工程股份有限公司製造）。

【0069】 反應終點係設為pH7.7，以二氧化碳反應效率成為理論當量之最大之方式供給二氧化碳。反應係於室溫（25℃）、大氣壓下進行。將其結果與各條件一併示於表1。

【0070】〔表1〕

攪拌機	體積 (L)	槽徑 (m)	葉片徑 (m)	旋轉數 (rpm)	氣體流量 (L/min)	二氧化碳量 (eq.)	Li損耗率 (%對碳酸 Li)
螺旋槳	150	0.8	0.16	850	30	1.0	11.2
					50	1.5	12.3
Micro Ajiter				600	30	1.0	2.5
					40	1.0	2.5
				850	30	1.0	2.5
					50	1.0	6.3

【0071】 如表1所示，明確得知：於使用圖3~5所示之攪拌機之實施例中，與使用螺旋槳之比較例相比，未溶解之粗碳酸鋰較少，Li損耗率得到有效地降低。

【符號說明】

【0072】

1:反應槽

2:液體

3:攪拌機

4:筒體

4a:圓盤狀部分

4b:貫通孔

5:旋轉葉片

6:固定葉片

7:氣體供給管

8:旋轉軸

d:旋轉葉片之直徑

D:反應槽之內徑

H:反應槽內之液體之高度

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種碳酸鋰之製造方法，其係製造碳酸鋰者，且包括：

溶解步驟，其於二氧化碳之供給下使粗碳酸鋰溶解於液體中；及脫碳酸步驟，其對上述溶解步驟中所獲得之鋰溶解液進行加熱而使碳酸脫離；且

於上述溶解步驟中，於反應槽內貯存混合有粗碳酸鋰之上述液體，並且使用攪拌機攪拌該液體，

上述攪拌機具有：筒體，其豎立地配置於上述反應槽內；複數片旋轉葉片，其等位於筒體之一端側，並以於旋轉軸線之周圍旋轉之方式旋轉驅動且於半徑方向延伸；複數片固定葉片，其等於筒體之上述一端側固定地配置於旋轉葉片之半徑方向外側且於半徑方向延伸；及氣體供給管，其朝向上述旋轉葉片及上述固定葉片輸送氣體，

於上述溶解步驟中，將二氧化碳向上述液體之供給速度設為0.2 L/min/L以上0.6 L/min/L以下，

於上述溶解步驟中，將使粗碳酸鋰溶解於液體中前之漿料濃度設為20 g/L～90 g/L。

【請求項2】如請求項1之碳酸鋰之製造方法，其中，於大氣壓下進行上述溶解步驟。

【發明圖式】

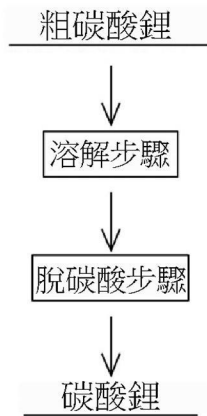


圖1

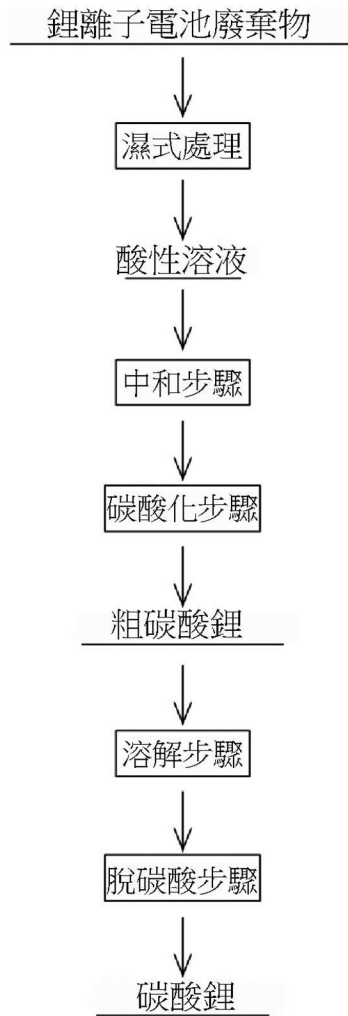


圖2

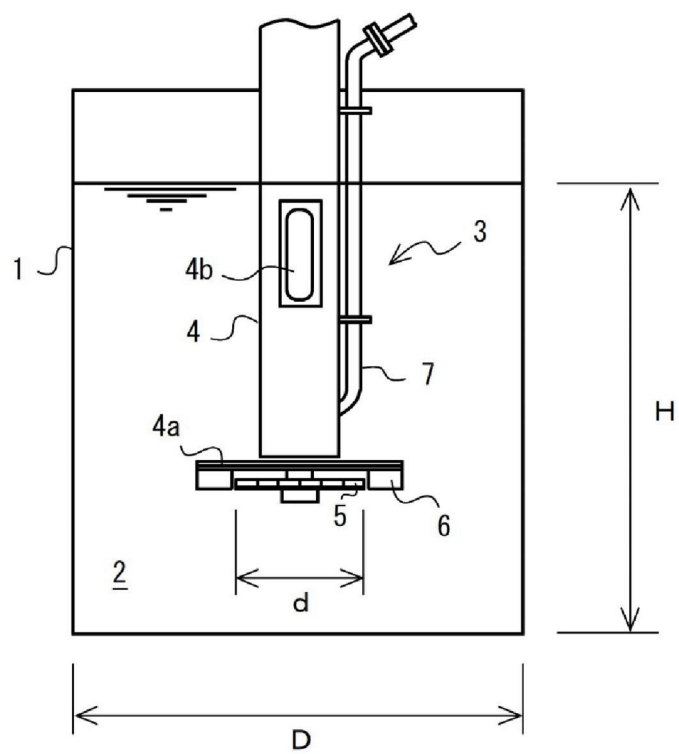


圖3

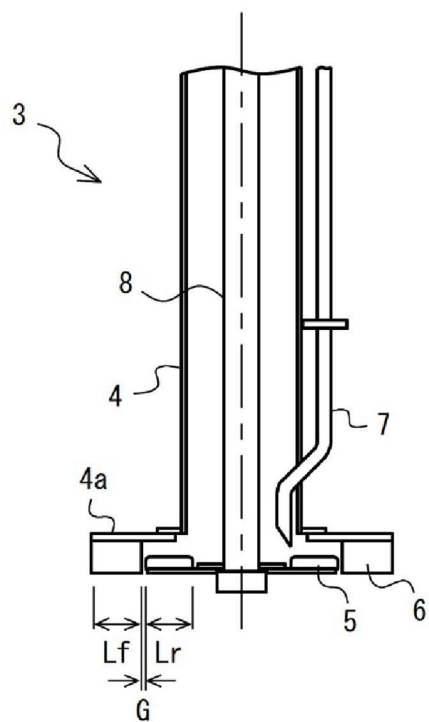


圖4

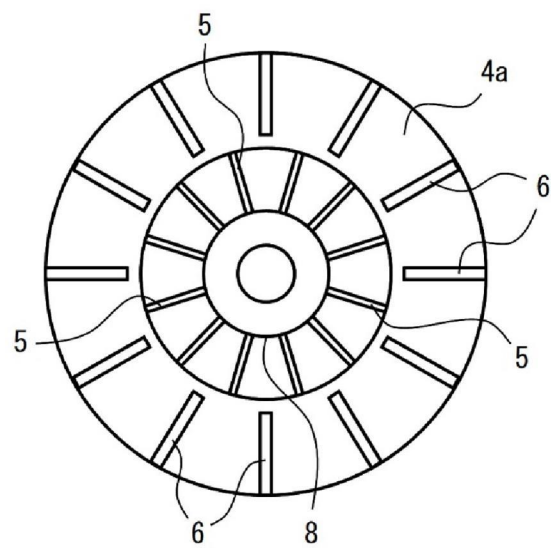


圖5