(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117043109 A
(43)申请公布日 2023.11.10

(21)申请号 202280022337.5
(22)申请日 2022.03.25
(30)优先权数据
2021-052211 2021.03.25 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.09.18
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/014488 2022.03.25
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/203055 JA 2022.09.29
(71)申请人 出光兴产株式会社
地址 日本国东京都
(72)发明人 星正太 森大辅 宇都野太 佐藤淳 胜又聪
(74)专利代理机构 上海立群专利代理事务所（普通合伙） 31291
专利代理师 杨楷 毛立群
(51)Int.Cl.
*C01D 1/40*(2006.01)

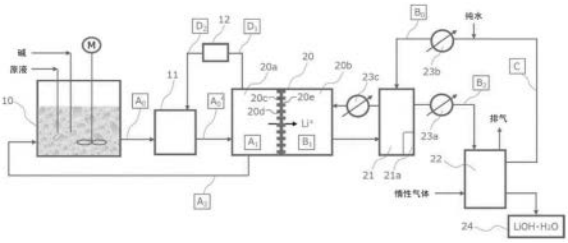
权利要求书1页 说明书20页 附图3页

(54)发明名称

氢氧化锂的制造方法

(57)摘要

本发明提供一种氢氧化锂的制造方法，将包含锂的水溶液广泛地作为原液，从该原液有效地制造高纯度的氢氧化锂，包括：得到锂离子提取液，其包括将包含锂及至少一种以上的锂以外的元素的水溶液和碱在反应槽中调整为pH6以上10以下并进行混合的第一混合、与调整为pH12以上并进行混合的第二混合，将通过所述第一混合及所述第二混合生成的所述锂以外的元素的氢氧化物去除，从而得到锂离子提取液；使用具备Li选择透过膜的电化学装置从所述锂离子提取液中仅将锂离子回收到回收液；以及将通过所述电化学装置回收了锂离子的锂离子提取液返回至所述反应槽而进行所述pH调整。




CN 117043109 A

1.一种氢氧化锂的制造方法,其特征在于,包括:

得到锂离子提取液,其包括将包含锂及至少一种以上的锂以外的元素的水溶液和碱在反应槽中调整为pH6以上10以下并进行混合的第一混合、与调整为pH12以上并进行混合的第二混合,将通过所述第一混合及所述第二混合生成的所述锂以外的元素的氢氧化物去除,从而得到锂离子提取液;

使用具备Li选择透过膜的电化学装置从所述锂离子提取液中仅将锂离子回收到回收液;以及

将通过所述电化学装置回收了锂离子的锂离子提取液返回至所述反应槽而进行所述pH调整。

2.如权利要求1所述的氢氧化锂的制造方法,其特征在于,所述得到锂离子提取液包括对锂离子进行浓缩。

3.如权利要求2所述的氢氧化锂的制造方法,其特征在于,通过使用吸附剂吸附锂离子而进行对所述锂离子的浓缩。

4.如权利要求3所述的氢氧化锂的制造方法,其特征在于,将从所述电化学装置产生的气体用于吸附于所述吸附剂的锂离子的解吸。

5.如权利要求4所述的氢氧化锂的制造方法,其特征在于,所述气体为氯。

6.如权利要求1～5的任一项所述的氢氧化锂的制造方法,其特征在于,还包括从所述回收液分离氢氧化锂。

7.如权利要求6所述的氢氧化锂的制造方法,其特征在于,通过析晶进行所述分离。

8.如权利要求1～7的任一项所述的氢氧化锂的制造方法,其特征在于,所述至少一种以上的锂以外的元素为选自钙、镁、锶、锰、铁、锌及铅中的至少一种以上的元素。

9.如权利要求1～8的任一项所述的氢氧化锂的制造方法,其特征在于,所述碱为选自碱金属氢氧化物及碱土金属氢氧化物中的至少一种。

10.如权利要求1～9的任一项所述的氢氧化锂的制造方法,其特征在于,所述Li选择透过膜含有包含锂的氧化物或氮氧化物。

11.如权利要求3～10的任一项所述的氢氧化锂的制造方法,其特征在于,所述吸附剂为选自氧化钛类吸附剂、氧化锰类吸附剂、氧化锑类吸附剂、氧化铝类吸附剂及离子交换树脂中的至少一种。

# 氢氧化锂的制造方法

## 技术领域

[0001] 本发明涉及氢氧化锂的制造方法。

## 背景技术

[0002] 近年来,随着个人计算机、摄像机以及移动电话等信息相关设备或通信设备等的迅速普及,作为其电源而利用的电池的开发也被重视起来。以往,在用于这样的用途的电池中,使用包含可燃性的有机溶剂的电解液,但通过使电池全固体化,在电池内不使用可燃性的有机溶剂而实现安全装置的简化,且制造成本、生产性优异,因此进行了将电解液替换为固体电解质层的电池的开发。

[0003] 作为用于如上所述的用途的电池,使用锂二次电池等,近年来,还研究了在为了应对二氧化碳排放限制而开发的混合动力汽车及电动汽车中的使用。因此,确保锂源愈发成为当务之急,作为其一环,开发了基于锂二次电池的再利用的锂的回收技术(例如,参照专利文献1)。

[0004] 此外,除了上述再利用以外,从更广泛地寻求锂源、更稳定地确保锂的观点出发,还公开了如下技术等:将氧化锰化合物作为吸附剂,从盐湖卤水中回收锂的技术(例如,参照非专利文献1及2);以及通过碱水的太阳蒸发来回收锂的技术(例如,参照非专利文献1及3)。

[0005] 作为在锂二次电池等中使用的固体电解质,已知有硫化物固体电解质。硫化物固体电解质的离子传导率高,因此在实现电池的高输出化方面是有用的。在硫化物固体电解质的制造中,作为原料广泛使用硫化锂,作为硫化锂的原料的氢氧化锂的需求提高。作为氢氧化锂的制造方法,存在对碳酸锂水溶液或悬浮液进行电解,经由离子交换膜生成氢氧化锂水溶液的方法(例如,参照专利文献2)。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2019-81953号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2009-270188号公报

[0010] 非专利文献

[0011] 非专利文献1:《对2008年度实际现场需要等的技术支持方案之关于来自碱水的锂回收系统开发的合作研究报告(公开版)》(独立行政法人石油天然气・金属矿物资源机构、三菱商事株式会社),2010年3月,第31-32页

[0012] 非专利文献2:“Journa l of MM I J(《日本采矿与冶金学会杂志》)”,2019年,第135卷,9号

[0013] 非专利文献3:《锂生产技术概略-现状及今后的动向》,金属资源报告,2019年3月29日,19-03-vo l.48

## 发明内容

[0014] 发明要解决的技术问题

[0015] 专利文献1中记载的技术使用锂离子传导体从包含锂离子的原液中回收锂离子，但随着锂的需求的提高，愈发要求锂回收的效率的提高。

[0016] 此外，专利文献2中记载的技术将氢氧化锂的原料限定为碳酸锂，为了将其他包含锂的水溶液等作为原料而得到氢氧化锂，需要进一步的改良。进而，在通过专利文献2中记载的技术等得到氢氧化锂的情况下，需要加热浓缩等脱水工序，因此能量消耗量多，为了更廉价地得到锂，需要降低该能量。

[0017] 关于将包含锂的水溶液例如碱水、地热水等广泛的水溶液作为原液，从该原液中回收锂的情况，在非专利文献1～3中也有公开。但是，在非专利文献1所记载的使用吸附剂的技术中，在使锂吸附于吸附剂后，添加碱而去除杂质，因此存在源自该碱的杂质残留的问题，此外，若想要从原液中的pH较低的水溶液中回收锂，则作为吸附剂使用的氧化锰洗脱，因此存在无法应用这样的问题。在非专利文献2所记载的使用吸附剂的技术中，作为吸附剂使用的氧化锰在吸附锂时释放氢离子，因此存在pH降低、阻碍锂的吸附的问题。

[0018] 此外，在非专利文献1及3所记载的太阳蒸发中，蒸发需要大量的时间，因此不能说是高效的。

[0019] 本发明是鉴于这样的状况而完成的，其目的在于提供一种将包含锂的水溶液广泛地作为原液，从该原液有效地制造高纯度的氢氧化锂的方法。

[0020] 用于解决上述技术问题的方案

[0021] 本发明人等为了解决上述技术问题而进行了深入研究，结果发现通过下述发明能够解决该技术问题。

[0022] 1.一种氢氧化锂的制造方法，包括：得到锂离子提取液，其包括将包含锂及至少一种以上的锂以外的元素的水溶液和碱在反应槽中调整为pH6以上10以下并进行混合的第一混合、与调整为pH12以上并进行混合的第二混合，将通过所述第一混合及所述第二混合生成的所述锂以外的元素的氢氧化物去除，从而得到锂离子提取液；

[0023] 使用具备L i选择透过膜的电化学装置从所述锂离子提取液中仅将锂离子回收到回收液；以及

[0024] 将通过所述电化学装置回收了锂离子的锂离子提取液返回至所述反应槽而进行所述pH调整。

[0025] 2.如所述1记载的氢氧化锂的制造方法，所述得到锂离子提取液包括对锂离子进行浓缩。

[0026] 3.如所述2记载的氢氧化锂的制造方法，通过使用吸附剂吸附锂离子而进行对所述锂离子的浓缩。

[0027] 4.如所述3记载的氢氧化锂的制造方法，将从所述电化学装置产生的气体用于吸附于所述吸附剂的锂离子的解吸。

[0028] 5.如所述4记载的氢氧化锂的制造方法，所述气体为氯。

[0029] 6.如所述1～5的任一项记载的氢氧化锂的制造方法，还包括从所述回收液分离氢氧化锂。

[0030] 7.如所述6记载的氢氧化锂的制造方法，通过析晶进行所述分离。

[0031] 8.如所述1～7的任一项记载的氢氧化锂的制造方法，所述至少一种以上的锂以外的元素为选自钙、镁、锶、锰、铁、锌及铅中的至少一种以上的元素。

[0032] 9.如所述1～8的任一项记载的氢氧化锂的制造方法，所述碱为选自碱金属氢氧化物及碱土金属氢氧化物中的至少一种。

[0033] 10.如所述1～9的任一项记载的氢氧化锂的制造方法，所述L i选择透过膜含有包含锂的氧化物或氮氧化物。

[0034] 11.如所述3～10的任一项记载的氢氧化锂的制造方法，所述吸附剂为选自氧化钛类吸附剂、氧化锰类吸附剂及氧化锑类吸附剂中的至少一种。

[0035] 发明效果

[0036] 根据本发明，能够提供一种将包含锂的水溶液广泛地作为原液，从该原液有效地制造高纯度的氢氧化锂的方法。

## 附图说明

[0037] 图1是示出能够进行本实施方式的氢氧化锂的制造方法的氢氧化锂制造装置的一方案的流程图。

[0038] 图2是示出能够进行本实施方式的氢氧化锂的制造方法的氢氧化锂制造装置的一方案的流程图。

[0039] 图3是实施例2所使用的锂离子回收装置的流程图。

[0040] 图4是示出实施例2的、在锂离子回收时的正极与负极之间流动的电流值的经时变化的图表。

[0041] 图5是示出实施例2的、锂离子回收量的经时变化的图表。

## 具体实施方式

[0042] 下面，对本发明的一实施方式(以下称为“本实施方式”)的氢氧化锂的制造方法进行说明。另外，本发明的一实施方式的氢氧化锂的制造方法只不过是本发明的氢氧化锂的制造方法的一实施方式，本发明并不限定于本发明的一实施方式的氢氧化锂的制造方法。此外，在本说明书中，锂是指锂或锂离子这两者，只要在技术上不产生矛盾，就可以适当地解释。

[0043] [氢氧化锂的制造方法]

[0044] 本实施方式的氢氧化锂的制造方法的特征在于，包括：得到锂离子提取液，其包括将包含锂及至少一种以上的锂以外的元素的水溶液和碱在反应槽中调整为pH6以上10以下并进行混合的第一混合、与调整为pH12以上并进行混合的第二混合，将通过所述第一混合及第二混合生成的所述锂以外的元素的氢氧化物去除，从而得到锂离子提取液；使用具备L i选择透过膜的电化学装置从所述锂离子提取液中仅将锂离子回收到回收液；以及将通过所述电化学装置回收了锂离子的锂离子提取液返回至所述反应槽而进行所述pH调整。

[0045] 在本实施方式的制造方法中，在选择性地回收锂离子之前，通过将包含锂及至少一种以上的锂以外的元素的水溶液(以下，有时简称为“原液”)与碱混合而使它们进行反应，能够将原液中包含的锂以外的元素制成氢氧化物而容易地去除锂以外的元素，能够提高锂离子提取液(以下有时简称为“提取液”)中包含的、成为回收对象的锂离子的含量。而

且,通过提高锂离子提取液中的锂离子的含量,能够容易选择性地回收锂离子,能够容易地得到杂质少的高纯度的氢氧化锂。

[0046] 此外,具备L i选择透过膜的电化学装置不需要选择原液的种类,只要是含有锂离子的水溶液就能够没有特别限制地选择性地回收锂离子。因此,通过与将上述锂以外的元素制成氢氧化物去除的情况相组合,能够对更广泛的原液更容易地进行高纯度的氢氧化锂的制造。

[0047] 本实施方式的制造方法包括:使用通过电化学装置回收了锂离子的锂离子提取液进行上述pH调整、即进行在包含锂及至少一种以上的锂以外的元素的水溶液(原液)与碱的反应中的pH调整,具体而言,返回至反应槽来进行pH调整。

[0048] 通过电化学装置,锂离子从锂离子提取液被回收,但不是其全部被回收,而是有一部分残留,此外,回收了锂离子的提取液呈现高pH(碱性)。另一方面,在通过原液与碱的混合引起的反应而将该原液中所含的锂以外的元素制成氢氧化物的情况下,通过一边进行pH调整一边进行混合,能够容易地去除该氢氧化物,因此能够有效地制造氢氧化锂。因此,为了将回收了锂离子的提取液用于通过原液与碱的混合进行反应时的pH调整,通过返回至反应槽,能够不使用新的药剂而进行pH调整,因此能够减少药剂的使用量并且减少废弃量。此外,氢氧化物的去除变得容易,且能够回收残留在该提取液中的锂离子,因此能够有效地制造氢氧化锂。

[0049] 像这样,根据本实施方式的制造方法,不需要选择种类,只要是含有锂离子的水溶液就能够没有特别限制地作为原液采用,此外,通过从该原液中有效地回收锂离子,能够有效地制造高纯度的氢氧化锂。

[0050] (混合)

[0051] 在本实施方式的制造方法中,将包含锂及至少一种以上的锂以外的元素的水溶液和碱在反应槽中一边进行pH调整一边进行混合、使它们反应,由此形成锂以外的元素的氢氧化物。在此,关于“一边进行pH调整一边进行混合”,通过调整为pH6以上10以下并进行混合的第一混合与调整为pH12以上并进行混合的第二混合来进行。由此,能够去除锂以外的元素的至少一部分,能够得到杂质较少的、包含锂离子的锂离子提取液。

[0052] 包含锂及至少一种以上的锂以外的元素的水溶液(原液)作为通过本实施方式的制造方法得到的氢氧化锂的原料来处理。作为包含锂及至少一种以上的锂以外的元素的水溶液(原液),例如能够例举从锂二次电池的处理部件提取的含锂处理水。

[0053] 作为含锂处理水,只要是从处理部件提取的含锂处理水就没有特别限制,例如能够例举从含有硫化物固体电解质的锂二次电池的处理部件提取的含锂处理水、即包含硫化物固体电解质的含锂处理水。

[0054] 此外,作为包含锂及至少一种以上的锂以外的元素的水溶液(原液),也能够例举海水、盐湖卤水、矿业废水、地热水等。在本实施方式的制造方法中,能够将这些水溶液单独使用,或者组合多种使用。

[0055] 作为包含锂及至少一种以上的锂以外的元素的水溶液(原液)中所含的“锂以外的元素”,能够例举上述含锂处理水、海水、盐湖卤水、矿业废水、地热水等中可能包含的元素。

[0056] 典型地,能够例举钙、镁、锶等第2族元素(碱土金属);锰、铁、锌等第4～12族的第4～5周期的过渡金属;铅等第14族元素等。原液可以单独包含这些元素或者组合包含多种。

另外，在上述原液中，作为锂以外的元素，也可以包含钠、钾等第1族元素(碱金属)、硼等第13族元素、氯等卤素元素等，这些元素与锂同样不会作为氢氧化物从原液中被去除。

[0057] 作为通过与上述原液混合而反应的碱，能够例举无机碱、有机碱，从容易将上述锂以外的元素制成氢氧化物去除、更有效地得到高纯度的氢氧化锂的观点来看，优选无机碱。

[0058] 作为无机碱，例如能够优选地例举碱金属、碱土金属的氢氧化物等。更具体而言，能够例举氢氧化钠、氢氧化钾等碱金属氢氧化物；氢氧化钙、氢氧化镁、氢氧化钡等碱土金属氢氧化物，其中，优选碱金属氢氧化物，特别优选氢氧化钠。此外，例如也能够例举四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵等具有烃基的碱(也可以称为有机碱的一种)。

[0059] 在本实施方式的制造方法中，若通过将上述原液与碱混合而使它们反应，则能够去除上述锂以外的元素的氢氧化物，具体而言能够去除氢氧化钙、氢氧化镁、氢氧化锶、氢氧化锰、氢氧化铁、氢氧化锌、氢氧化铅等。

[0060] 这些氢氧化物的去除受成为上述原液的水溶液和碱的混合物的pH影响，如上所述，使用通过电化学装置回收了锂离子的锂离子提取液进行pH调整。如上所述，pH的调整需要分为两个阶段，进行第一混合中的调整到pH6以上10以下与第二混合中的调整到pH12以上。

[0061] 此外，关于氢氧化物的去除受pH影响这一情况，在去除氢氧化物时，适合的pH根据其种类而各自不同。

[0062] 例如，上述氢氧化物中，氢氧化铁、氢氧化锌、氢氧化铅在pH6以上10以下容易去除，氢氧化钙、氢氧化镁、氢氧化锶、氢氧化锰、氢氧化铁、氢氧化锌在pH12以上容易去除。即，对于锂以外的元素，若在pH6以上8以下，则容易去除铁、锌、铅；若在pH12以上，则容易去除钙、镁、锶、锰、铁、锌。此外，氢氧化铁、氢氧化锌在任一pH区域均容易去除，即，铁、锌在任一pH区域均容易去除。在本实施方式的制造方法中，考虑到上述pH引起的影响，设为进行第一混合中的调整到pH6以上10以下与第二混合中的调整到pH12以上。

[0063] 原液与碱的混合需要改变这些原液与碱的混合物的pH并分为2次进行。具体而言，需要通过将pH调整至pH6以上10以下进行的第一混合与调整至pH12以上进行的第二混合来进行。第一混合与第二混合优选在第一混合之后通过第二混合进行。通过像这样多阶段地进行反应，能够在各阶段设定的pH范围中去除容易作为氢氧化物去除的元素，因此能够有效地进行氢氧化物的去除。

[0064] 作为在第一混合中调整的pH，优选为6.5以上，作为上限，优选为7.5以下，特别优选为7。另外，这些混合物的pH为调整目标，实际的混合物的pH以调整目标为中心略微上下波动，因此混合物的pH只要在上述调整目标的pH±0.5的范围内即可。例如，在pH7的情况下，意味着实际的混合物的pH处于6.5以上7.5以下的范围内，如果在该范围内，则能够得到从原液有效地制造高纯度的氢氧化锂这样的发明效果。

[0065] 此外，作为在第二混合中调整的pH，优选为12以上，更优选为12.5以上，进一步优选为13.5以上，上限为14以下。在第二混合中调整的pH越高越优选，特别优选调整为14。

[0066] pH调整的方法只要使用通过电化学装置回收了锂离子的锂离子提取液，就没有特别限制。通过原液与碱的混合使它们反应时，碱被消耗，因此存在随着反应进行而pH下降的倾向，因此可以一边持续供给通过电化学装置回收了锂离子的锂离子提取液一边进行pH调整，此外也可以断续地进行。

[0067] 关于氢氧化物的去除，上述锂以外的元素的氢氧化物不溶解于原液与碱的混合物，作为固体成分存在，因此能够将该固体成分分离并去除。

[0068] 锂以外的元素的氢氧化物的分离例如能够通过抽滤等各种过滤、倾析等容易的处理来进行。此外，也可以组合过滤、倾析来进行分离。

[0069] (对锂离子进行浓缩)

[0070] 在本实施方式的制造方法中，优选在得到锂离子提取液中包括对锂离子进行浓缩。

[0071] 通过包括对锂离子进行浓缩，能够高效地制造更高纯度的氢氧化锂。通过浓缩，在产生锂以外的沉淀物的情况下，可以用于去除杂质的前处理。

[0072] 对锂离子进行浓缩能够通过水的蒸发、使用反渗透膜的水分去除、或使用吸附剂吸附锂离子等方法来进行，但优选通过使用吸附剂吸附锂离子来进行。通过吸附剂选择性地吸附锂离子，接着使吸附于吸附剂的锂离子解吸，能够更容易地浓缩锂离子，能够高效地制造更高纯度的氢氧化锂。

[0073] 具体而言，吸附剂对锂离子的吸附解吸可以通过使锂离子提取液与吸附剂接触，选择性地使提取液中所含的锂离子吸附于吸附剂而进行。接着，通过酸等使吸附于该吸附剂的锂离子解吸，由此能够得到锂以外的元素的含量降低的、锂离子被浓缩的锂离子提取液。

[0074] 作为吸附剂，能够优选地例举例如钛酸锂等氧化钛类吸附剂、锰酸锂等氧化锰类吸附剂、锑酸锂等氧化锑类吸附剂、含水氧化铝($Al_2O_3 \cdot xH_2O$，$x>0$)、活性炭复合含水氧化铝等氧化铝类吸附剂等各种吸附剂、或离子交换树脂，能够将它们单独使用或组合使用。

[0075] 由于更有效地吸附锂离子，因此优选氧化锰类吸附剂。此外，作为离子交换树脂，优选弱酸性阳离子交换树脂、强酸性阳离子交换树脂等阳离子交换树脂，更优选具有磺酸基作为交换基的强酸性阳离子交换树脂。

[0076] 作为用于使锂离子从吸附剂解吸的酸，例如能够例举盐酸、硝酸等无机酸等。

[0077] 此外，作为用于解吸的酸，能够使用从后述的电化学装置产生的气体，优选使用氯。例如，在产生的气体为氯的情况下，能够将使该产生的氯与氢反应而生成的氯化氢溶解于水制成盐酸从而作为解吸时的无机酸使用。由此，无需供给新的盐酸等无机酸，因此能够减少药剂的使用量，也能够减少废弃量，能够更有效地制造氢氧化锂。

[0078] (锂离子的回收)

[0079] 本实施方式的制造方法包括使用具备Li选择透过膜的电化学装置从锂离子提取液中仅将锂离子回收到回收液。

[0080] “仅将锂离子回收到回收液”是指回收的离子中实质上不包含锂离子以外的其他离子，该其他离子的含量最大为10质量％以下，优选为5质量％以下，更优选为3质量％以下，进一步优选为1质量％以下，特别优选为0.5质量％以下。

[0081] 本实施方式中使用的回收液只要能够溶解锂离子即可，没有特别限定，能够根据最终得到的锂的形态适当选择。例如，作为回收液优选使用的是蒸馏水、离子交换水等纯水。

[0082] 在本实施方式的制造方法中，回收液作为纯水、离子交换水等水被供给，使用具备Li选择透过膜的电化学装置使锂离子移动而从经过上述原液与碱的混合引起的反应、氢

氧化物的去除而得到的锂离子提取液回收锂离子，由此成为含有锂离子的回收液(以下，有时简称为“含锂离子回收液”)。接着，通过析晶等处理从含锂离子回收液生成氢氧化锂后，成为实质上不含锂离子的回收液。实质上不含锂离子的回收液是通过析晶从含锂离子回收液中去除锂离子而得的回收液，可以说是实质上不含锂离子的回收液，其中，含锂离子回收液是从锂离子提取液中回收了锂离子而得的。

[0083] 在锂离子提取液中，除了锂离子以外，还包含在上述第一混合、第二混合等混合引起的反应中未被去除的原液中所含的“锂以外的元素”、或氯等阴离子。通过使用电化学装置，仅锂离子被回收到回收液中，但在该回收的同时，提取液中所含的氯等作为气体作为副产物产生。此外，作为氯以外的气体，也可以产生氧、氢等作为副产物。在由电化学装置产生的气体中，优选氯。这是因为，如果作为气体产生氯，则如上所述，使其与氢反应而形成盐酸，能够用作在从吸附剂的解吸中使用的酸。

[0084] 此外，通过锂离子的回收，从锂离子提取液回收了锂离子后的锂离子提取液中包含有在上述第一混合、第二混合等混合引起的反应中未被去除的原液中所含的“锂以外的元素”等，成为具有pH12～14左右的高pH的液体。该回收了锂离子的锂离子提取液如上所述，用于原液与碱的混合引起的反应中的pH调整。

[0085] (具备Li选择透过膜的电化学装置)

[0086] 在本实施方式的制造方法中，在将锂离子从锂离子提取液回收到回收液时，使用具备Li选择透过膜的电化学装置。

[0087] Li选择透过膜是具有使锂离子提取液中的锂离子向回收液移动的功能的膜，通常以将提取液与回收液分隔的方式设置。

[0088] Li选择透过膜优选由Li选择透过膜主体与在其提取液侧形成为薄层的Li吸附层构成，该Li选择透过膜主体由具有特别高的离子传导率的超Li离子传导体(离子传导体)构成。

[0089] 若使用超Li离子传导体作为Li选择透过膜主体，则通过增大在电极间流动的锂离子的离子电流，能够提高锂的回收效率。在此，水溶液中所含的锂离子作为在周围配位有水分子的水合锂离子而存在。因此，为了进一步提高离子电流，利用Li选择透过膜的表面(Li选择透过膜与提取液之间的界面)实现容易去除水分子的状况是有效的。

[0090] 因此，优选在Li选择透过膜的表面形成有吸附锂离子提取液中的锂离子(除水合物以外)的Li吸附层。即，Li选择透过膜优选进行了表面Li吸附处理。作为Li吸附层，如后所述，能够优选地例举通过对构成Li选择透过膜的材料的表面进行改性而形成的层。

[0091] 作为构成Li选择透过膜主体的材料，例如能够优选地例举以下的包含锂的氧化物、氮氧化物等。即，Li选择透过膜优选含有以下的包含锂的氧化物、氮氧化物等。

[0092] 作为包含锂的氧化物，例如能够例举钛酸锂镧：$(Li_x,La_y)TiO_z$(其中，$x=3a-2b$、$y=2/3-a$、$z=3-b$、$0<a\leqslant 1/6$、$0\leqslant b\leqslant 0.06$、$x>0$)(以下也称为“LLTO”)、锆酸锂镧：$Li_7La_3Zr_2O_{12}$(以下，也称为“LLZO”)、铌酸锂镧：$Li_5La_3Nb_2O_{12}$、钽酸锂镧：$Li_5La_3Ta_2O_{12}$等，作为LLTO，更具体而言，能够使用$Li_{0.29}La_{0.57}TiO_3$($a\approx 0.1$、$b\approx 0$)。

[0093] 这些材料例如能够作为将由该材料构成的粒子与烧结助剂等混合而在高温(1000℃以上)下烧结而成的烧结体得到。在该情况下，Li选择透过膜的表面也能够构成为由LLTO构成的微细粒子结合(烧结)而成的多孔质，因此能够提高Li选择透过膜主体的表面

的有效面积。不限于LLTO,对于其他包含锂的氧化物、或后述的氮氧化物也同样。

[0094] 作为能够用作构成Li选择透过膜主体的材料的超Li离子传导体,作为包含Li的氧化物,除了上述的LLTO、LLZO等以外,还能够例举例如Li取代型NASICON(Na Super Ion ic Conductor:钠超离子导体)型晶体即$Li_{1+x+y}Al_xTi,Ge)_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$(其中,0≤x≤0.6,0≤y≤0.6)($Li_2O$-$Al_2O_3$-$SiO_2$-$P_2O_5$-$TiO_2$-$GeO_2$类,以下也称为"LASiPTiGeO")等。

[0095] 此外,作为包含锂的氮氧化物,能够优选地例举锂磷氧氮($Li_3PON$,以下也称为"LiPON")、LLTO的氮化物(LLTON)、LLZO的氮化物(LLZON)、LASiPTiGeO的氮化物(LASiPTiGeON)等。

[0096] 上述包含锂的氧化物、氮氧化物等超Li离子传导体在其构成元素之一中包含锂,晶体外的锂离子在晶体中的锂位点之间移动,由此表现出离子传导性。锂离子在Li选择透过膜主体中流动,但钠离子不能在Li选择透过膜内流动。此时,在晶体内传导的是锂离子($Li^+$),与锂离子一起存在于提取液中的锂的水合物离子不进入Li位点,因此不在晶体中传导。关于这一点,与WO2015/020121号中记载的Li选择透过膜相同。

[0097] 在此,若通过Li吸附层特别地仅使锂离子较多地吸附于Li选择透过膜主体的表面,则在吸附时水合锂离子的水分子被去除,仅成为锂离子,因此能够增大锂离子从Li选择透过膜主体中的提取液侧(一个主面侧)向回收液侧(另一个主面侧)的传导效率(流过Li选择透过膜主体的离子电流)。

[0098] Li选择透过膜优选接合有阳极、阴极,优选在Li选择透过膜的提取液侧(一个主面)接合有阳极,在回收液侧(另一个主面)接合有阴极。通过该构成,Li选择透过膜的提取液侧的一个主面、回收液侧的另一个主面分别保持为恒定的正电位、负电位。

[0099] 作为阳极、阴极的材料,能够分别适当使用在提取液、回收液中不发生电化学反应的金属材料。作为这样的金属材料,例如能够使用SUS、Ti、Ti-Ir合金等。

[0100] 作为Li选择透过膜使用的上述材料为固体,已知通过使锂离子以接近自由电子的形式在晶体中流动而示出导电性。因此,在将阳极设为正电位、将阴极设为负电位的情况下,阳极侧的提取液中的锂离子(正离子)中的、到达了Li选择透过膜的阴极侧的锂离子通过离子传导从Li选择透过膜的阳极侧(提取液)朝向阴极侧(回收液)流动。到达了Li选择透过膜的阴极侧的锂离子被回收到回收液中。因此,在经过规定时间后,提取液中的锂离子浓度降低,回收液中的锂离子浓度增大。

[0101] Li吸附层通过对该Li选择透过膜主体进行化学处理而在Li选择透过膜主体的表面形成为薄层。具体而言,通过对上述的Li选择透过膜主体(例如,LLTO)的一个主面进行酸处理,例如将该面暴露于盐酸或硝酸中5天而形成。通过该处理,推定可形成Li选择透过膜主体(例如,LLTO)中的构成元素中特别容易被氧化的锂被酸中的氢取代而得的接近$H_{0.29}La_{0.57}TiO_3$的组成的物质层(HLTO)。在此,根据WO2017/131051号中的X射线衍射结果,表面的薄层(HLTO)的形成根据存在具有与Li选择透过膜主体(例如LLTO)不同的峰的物质而得到证实。

[0102] HLTO中的H位点本来是锂进入的位点,因此H特别容易被取代为锂离子,并且不易被取代为其他离子(钠离子等)。因此,HLTO作为Li吸附层发挥功能。此外,HLTO通过与酸的反应而产生,因此仅形成于Li选择透过膜主体的最表面。

[0103] 本实施方式的制造方法中使用的具备L i选择透过膜的电化学装置只要具备Li选择透过膜，则其他构成没有特别限制。图1及图2中记载了在本实施方式的制造方法中使用的电化学装置的优选的一方案。从提高氢氧化锂的制造效率的观点出发，本实施方式的制造方法中使用的电化学装置优选具有例如图1及图2所示的构成。

[0104] 作为具备L i选择透过膜的电化学装置，优选至少具有具备L i选择透过膜20c的L i离子回收槽20、回收液贮存槽21，L i离子回收槽20具有储存锂离子提取液的提取液槽20a、储存回收液的回收液槽20b，具有被L i选择透过膜20c分隔的构成。

[0105] 回收液贮存槽21除了用于接收新供给的纯水、从析晶装置22排出的滤液C等回收液以外，还容易进行如下多种运转：例如进行使回收液在回收液槽20b与回收液贮存槽21之间循环直至通过L i离子回收槽20从提取液回收的锂离子在回收液中的浓度上升至一定浓度这样的分批式运转、进行装置启动时的回收液的循环、根据需要进行加热、暂时贮存回收液这样的多种运转。

[0106] 关于回收液贮存槽21，从应对多种运转的观点出发，也能够设为双槽构成，将其中一个槽作为用于使回收液在其与回收液贮存槽之间循环的槽，另一个槽作为用于接收新的回收液的槽而分开使用。

[0107] 回收液贮存槽21优选具有调节回收液的温度的温度调节单元21a。通过具有温度调节单元21a，能够根据需要调节L i离子回收槽20内的温度来实现促进锂离子的回收，此外，能够应对在从含锂离子回收液制造氢氧化锂时根据需要进行加热这样的运转，该含锂离子回收液是从提取液中回收了锂离子而得的。

[0108] 在L i离子回收槽20中，回收了锂离子的锂离子提取液$A_2$用于上述原液与碱的混合引起的反应中的pH调整，因此在L i离子回收槽20的提取液槽20a设置有排出口。从提取液槽20a的排出口排出的锂离子提取液$A_2$被返回至反应槽10。

[0109] 此外，在采用吸附解吸装置11的情况下，在被解吸剂吸附的锂离子的解吸中，优选使用从锂离子提取液回收锂离子时产生的氯，因此在L i离子回收槽20的提取液槽20a也设置有氯的排出口。

[0110] 虽然未图示，但为了应对多种运转，例如也可以具有贮存提取液的提取液贮存槽、用于将提取液输送至L i离子回收槽20内的提取液槽20a的泵。

[0111] (用于回收的诸条件)

[0112] 在从锂离子提取液中仅将锂离子回收到回收液时，优选加热回收液。通过加热，促进锂离子的回收，能够更有效地制造氢氧化锂。

[0113] 回收液的调整温度优选为50℃以上，更优选为60℃以上，进一步优选为70℃以上，更进一步优选为80℃以上，作为上限，优选为100℃以下，更优选为95℃以下，进一步优选为90℃以下。在此，回收液的调整温度是指进行调整时的温度的设定值，实际的回收液等的温度有时以该设定值为中心上下波动，因此作为现实的回收液的温度包含到小于±2.0℃为止。此外，后述的提取液的温度也同样。

[0114] 若调整为上述温度，则除了促进锂离子的回收以外，由于回收液的温度上升，锂离子的溶解度提高，因此通过与该提高的量对应地从提取液供给锂离子，能够更大量地回收锂离子。此外，在从含锂离子回收液中分离氢氧化锂、优选通过析晶分离而制造氢氧化锂的情况下，通过使加温后的回收液析晶，也能够在抑制能量消耗量的同时制造氢氧化锂，其

中，含锂离子回收液是从提取液中回收了锂离子而得的。

[0115] 在本实施方式中，可以对提取液进行pH调整。通过进行pH调整，能够有效地回收锂离子。在该情况下，优选将pH调节至12以上14以下的范围内。另外，将pH设为12以上14以下是调节目标，在本实施方式中，关于pH12以上14以下，表示pH的12中包含11.5以上且小于12.5的值作为提取液的pH，pH的14中包含13.5以上且小于14.5的值作为提取液的pH，实质上表示11.5以上且小于14.5的范围。

[0116] 在本实施方式中进行提取液的pH调整的情况下，对其手段没有特别限制，例如通过在提取液中添加碱性水溶液的方法进行即可。此外，提取液的pH调整可以在回收液中回收锂离子时进行，即可以一边进行提取液的pH调整一边将锂离子回收到回收液中，此外也可以在将锂离子回收到回收液中之前事先进行。

[0117] 作为用于提取液的pH调整而使用的碱性水溶液的碱性成分，例如能够优选地例举作为可以用于与上述原液反应的物质而例示的碱。其中，从能够迅速调整锂离子提取液的pH的观点出发，更优选氢氧化钠。

[0118] 此外，提取液可以与回收液同样地调节温度，具体而言也可以进行加热。由此，也容易调节回收液的温度，能够高效率地回收锂离子。在调节提取液的温度的情况下，该调节温度在上述回收液的温度的调节范围内即可。

[0119] (对氢氧化锂进行分离)

[0120] 本实施方式的氢氧化锂的制造方法作为从回收液制造氢氧化锂的方法，优选包括从回收液分离氢氧化锂。具体而言，在本实施方式的制造方法中，在仅将锂离子回收到上述的回收液之后，从含有锂离子的回收液(含锂离子回收液)分离氢氧化锂，该含有锂离子的回收液是从提取液仅回收锂离子而得到的。由此，不需要加热浓缩等脱水工序就能够得到氢氧化锂，因此能够降低脱水工序等所需的能量消耗量，能够更有效地得到锂源。

[0121] 作为分离的方法，只要能够从含锂离子回收液得到氢氧化锂，就没有特别限制，例如能够优选地例举冷却析晶、蒸发析晶等基于析晶的方法。

[0122] (冷却析晶)

[0123] 冷却析晶在析晶的前阶段对回收液进行加温，由此使回收液中的锂离子含量增加，且获得温度差，从而能够更有效地回收锂离子。在冷却析晶的情况下，关于其具体方法，只要通过通常的冷却析晶的方法进行就没有特别限制，例如优选一边向含锂离子回收液吹入惰性气体保持正压一边进行。通过惰性气体的吹入，能够抑制碳酸锂的生成(以下有时简称为“碳酸化”)，进一步促进由冷却析晶引起的氢氧化锂的生成，因此能够更有效地制造高纯度的氢氧化锂。

[0124] 在析晶的前阶段加温回收液的情况下，加温温度优选为50℃以上，更优选为60℃以上，上限优选为80℃以下。若加温温度在上述范围内，则能够更有效地进行冷却析晶。

[0125] 关于正压的压力，没有特别限制，通常作为表压为0.1～30kPa左右即可，从更有效地进行冷冻析晶的观点出发，优选为0.5～10kPa。

[0126] 作为惰性气体，使用氮气、氩气等即可。为了在正压下进行冷却析晶，正压只要调整惰性气体的供给和排气来进行即可。从抑制碳酸化的观点出发，如果一氧化碳、二氧化碳或烃的浓度为10ppm以下，则也可以是含氧的气体。为了得到纯度更高的氢氧化锂，优选1ppm以下，更优选0.1ppm。

[0127] 在冷却析晶的情况下，从更有效地进行冷却析晶的观点出发，优选一边调节至40℃以下一边进行。从与此相同的观点出发，析晶的温度优选为35℃以下，更优选为30℃以下，进一步优选为25℃以下。对于下限没有特别限制，只要超过0℃即可，优选为3℃以上。

[0128] 在本实施方式的制造方法中，在采用冷却析晶作为析晶的情况下，可以根据需要包括对含锂离子回收液进行冷却。通过包括进行冷却，能够将含锂离子回收液的温度积极地调节为上述优选的温度，因此能够更有效地进行冷却析晶。因此，从更有效地进行析晶的观点出发，优选对含锂离子回收液进行冷却，接着进行析晶。

[0129] 作为冷却含锂离子回收液的方式，可以采用空冷方式、水冷方式中的任一种，使用与采用的方式对应的冷却器即可。

[0130] (蒸发析晶)

[0131] 在蒸发析晶中，在析晶的前阶段对回收液进行加温，因此能够抑制蒸发所需的能量。在蒸发析晶的情况下，关于其具体方法，只要通过通常的蒸发析晶的方法进行就没有特别限制，例如优选一边将温度调节为80℃以上100℃以下一边进行。从更有效地进行蒸发析晶的观点出发，调节温度更优选为85℃以上，进一步优选为90℃以上。

[0132] 从更有效地进行蒸发析晶的观点出发，优选在减压气氛下进行蒸发析晶。通过设为减压，能够排出在系统内产生的水蒸气，能够将其添加到滤液或回收液来进行回收。

[0133] 在进行减压的情况下，对其压力没有特别限制，通常作为真空压力设为0.05～10kPa左右即可，从更有效地进行蒸发析晶的观点出发，优选为0.1～5kPa，更优选为0.2～1kPa。

[0134] 此外，蒸发析晶也可以一边供给惰性气体一边进行，作为该情况下的惰性气体，使用氮气、氩气等即可。从抑制碳酸化的观点出发，如果一氧化碳、二氧化碳或烃的浓度为10ppm以下，则也可以是含氧的气体。为了得到纯度更高的氢氧化锂，优选1ppm以下，更优选0.1ppm。

[0135] 在本实施方式的制造方法中进行上述析晶的情况下，能够将通过析晶产生的滤液添加到回收液中。是为了从回收液中将锂离子作为氢氧化锂无水物或氢氧化锂水合物回收，为了补充回收液的水而添加的。通过将滤液添加到回收液中再利用，能够减少作为回收液供给的新的纯水的使用量，因此能够更有效地制造氢氧化锂。另外，添加滤液的回收液是用于使锂离子从提取液移动的回收液，而不是含锂离子回收液。

[0136] 在本实施方式中，还能够设置可以将冷却析晶的排热、蒸发析晶中产生的剩余热用于回收液的加热的热交换器。由此，能够更加提高热效率。

[0137] 在采用蒸发析晶的情况下，在蒸发析晶中产生的纯水容易添加到滤液或回收液中进行再利用，能够减少新的纯水的使用量。进而，与新供给纯水的情况相比，有时能够对比该新的纯水温度更高的滤液进行再利用，因此在热能方面也能够更有效地制造氢氧化锂。

[0138] 此外，在冷却析晶的情况下也产生滤液。该滤液是从含锂离子回收液中使氢氧化锂析晶而得到的，因此可以说是去除了锂离子的实质上不含锂离子的回收液，但有时包含回收液所含的锂离子。因此，在该情况下，滤液不能说是纯水，但能够添加到回收液进行再利用，能够减少新的纯水的使用量，因此能够更有效地制造氢氧化锂。像这样，在采用冷却析晶、蒸发析晶中的任一种作为析晶的情况下，均能够通过将析晶中产生的滤液添加到回收液来进行再利用。

[0139] 在将滤液添加到回收液中的情况下，可以根据需要对该滤液进行加热。在本实施方式的制造方法中，通过加热滤液并添加到回收液中，能够使回收液的温度上升，促进锂离子从提取液向回收液的移动，容易将锂离子回收到回收液，因此能够更有效地制造氢氧化锂。在加热滤液的情况下，以回收液的温度成为期望的温度的方式进行加热即可。此外，在滤液的加热中，能够使用可以用于上述回收液的加热的热源，即能够使用冷却析晶的排热、蒸发析晶中产生的剩余热。

[0140] 在将滤液添加到回收液中的情况下，虽然有时如上所述在滤液中包含锂离子，但锂离子以外的杂质被选择透过膜去除，因此即使不进行另外的杂质去除也能够进行对滤液的再利用。

[0141] 在从回收液得到氢氧化锂的情况下，进行析晶得到的氢氧化锂通常为一水合物($LiOH \cdot H_2O$)。在本实施方式的制造方法中，通过固液分离等将氢氧化锂与滤液分离，得到的氢氧化锂能够根据用途直接使用，此外也能够进一步脱水使用。

[0142] 在对氢氧化锂的一水合物进行脱水的情况下，例如通过加热、减压等通常进行的干燥来进行即可。

[0143] (氢氧化锂制造装置)

[0144] 图1及图2是示出能够进行本实施方式的氢氧化锂的制造方法的氢氧化锂制造装置的典型的一方案的流程图。任一图都是设想在从回收液分离氢氧化锂时采用析晶的图，图1是采用冷却析晶的情况下的流程图，图2是采用蒸发析晶的情况下的流程图。

[0145] 图1所示的氢氧化锂制造装置具有进行原液与碱的混合并使它们反应的反应槽10、回收锂离子的Li离子回收槽20、作为从在Li离子回收槽20中回收了锂离子的回收液(含锂离子回收液$B_2$)分离氢氧化锂的分离装置的析晶装置22，此外，具有根据需要采用的基于吸附剂的吸附解吸装置11、制备向吸附解吸装置11供给的盐酸的盐酸制备槽12、贮存回收液的回收液贮存槽21、热交换器23a、23b及23c、以及干燥装置24。

[0146] 如上所述，Li离子回收槽20具备储存提取液$A_1$的提取液槽20a、储存回收液B的回收液槽20b及Li选择透过膜20c，提取液槽20a与回收液槽20b由Li选择透过膜20c分隔。Li选择透过膜20c在一个主面侧(提取液$A_1$侧)具备第一电极20d(阳极)，在另一个主面侧(回收液B侧)具备第二电极20e(阴极)，回收液贮存槽21具备能够调节回收液的温度的温度调节单元21a。此外，设置有用于使回收了锂离子的锂离子提取液$A_2$从提取液槽20a返回至反应槽10的管道。

[0147] 图2所示的氢氧化锂制造装置与图1所示的制造装置同样，具有反应槽10、吸附解吸装置11、盐酸制备槽12、Li离子回收槽20、贮存回收液的回收液贮存槽21、析晶装置22、热交换器23a、23b及23c、以及干燥装置24。Li离子回收槽20具备提取液槽20a、回收液槽20b及Li选择透过膜20c，Li选择透过膜20c在一个主面侧(提取液$A_1$侧)具备第一电极20d(阳极)，在另一个主面侧(回收液B侧)具备第二电极20e(阴极)。

[0148] 图2所示的制造装置与图1的制造装置的不同点在于，析晶装置22采用蒸发析晶，因此设置有将对从该析晶装置22产生的蒸气进行减压而得到的蒸馏水作为回收液的回收管线。另外，在图1及图2的Li离子回收槽20中，通过水的电解能够在提取液槽20a、回收液槽20b分别产生氧、氢，因此优选具备能够对它们进行排气、回收的管道等。

[0149] 反应槽10是进行原液与碱的混合的槽，为了促进原液与碱的反应，优选设置有搅

拌机。通过该反应生成的氢氧化物的去除能够如上所述通过抽滤等各种过滤、倾析进行，例如可以在反应槽10与吸附解吸装置11之间设置过滤设备、倾析用的槽。此外，也可以在反应槽10设置用于排出通过该反应生成的氢氧化物的排出口。

[0150] 在图1及图2中，在反应槽10中，通过混合原液与碱而使它们反应，并去除氢氧化物而得到的锂离子提取液$A_0$被供给到吸附解吸装置11，吸附提取液$A_0$所含的锂离子，将被吸附剂吸附的锂离子解吸而得的提取液$A_0$'被供给到L i离子回收槽20的提取液槽20a。在未设置吸附解吸装置11的情况下，从反应槽10排出的锂离子提取液$A_0$直接被供给至提取液槽20a。

[0151] 反应槽10中的原液与碱的混合引起的反应在进行pH调整的同时进行。在pH调整中，如上所述，优选使用通过电化学装置回收了锂离子的锂离子提取液$A_2$，该电化学装置至少具有具备L i选择透过膜20c的L i离子回收槽20、回收液贮存槽21。因此，设置有用于从电化学装置、更具体而言从提取液槽20a向反应槽10输送提取液$A_2$的管道。

[0152] 为了输送提取液$A_2$，可以设置泵，此外，也可以设置暂时贮存提取液$A_2$的贮存槽。

[0153] 在采用吸附解吸装置11的情况下，如上所述，优选在吸附于解吸剂的锂离子的解吸中使用从锂离子提取液回收锂离子时产生的氯。

[0154] 在L i离子回收槽20中从锂离子提取液回收锂离子时，提取液中所含的氯作为副产物产生。产生的氯$D_1$在盐酸制备槽12中制成盐酸$D_2$，在吸附解吸装置11中，作为将吸附于吸附剂的锂离子从该吸附剂解吸时的无机酸使用即可。此外，为了暂时贮存在盐酸制备槽12中制备的盐酸，也可以设置贮存槽。

[0155] 在L i离子回收槽20中，提取液$A_1$中所含的锂离子使用L i选择透过膜20c从提取液$A_1$移动到回收液$B_1$并被回收液$B_1$回收，回收液$B_1$经由回收液贮存槽21而作为含锂离子回收液$B_2$被供给至析晶装置22。

[0156] 在图1及图2的制造装置中，设置有将含锂离子回收液$B_2$加温到规定的温度的热交换器23a。如图1所示，在热交换器23a中，除了使用介质的壳管式热交换器以外，还能够采用利用电、热介质等的夹套类型、加热器类型等的热交换器。作为其热源，能够使用冷却析晶的排热、蒸发析晶中产生的剩余热等。此外，后述的热交换器23b及23c也同样。

[0157] 在图1的制造装置中，在析晶装置22中析晶的氢氧化锂与通过析晶产生的滤液通过固液分离等而分离，氢氧化锂进一步在干燥装置24中干燥，将氢氧化锂一水合物($LiOH \cdot H_2O$)作为制品提取。此外，滤液C根据需要与新供给的纯水一起在热交换器23b中根据需要进行加热后，作为实质上不含锂离子的回收液$B_0$经由回收液贮存槽21，根据需要在热交换器23c中加热后，供给至L i离子回收槽20的回收液槽20b。另外，回收液$B_0$实质上不含锂离子是指，若不含滤液C，则纯水等水成为回收液$B_0$，因此完全不含锂离子，此外，还包括如下情况：在包含滤液C的情况下，虽然滤液C中有可能包含锂离子，但由于从储存于回收液槽20b的回收液$B_1$、供给至析晶装置12的含锂离子回收液$B_2$将氢氧化锂析晶而去除锂离子，因此与这些回收液$B_1$及$B_2$相比，锂离子的含量较少的情况。

[0158] 此外，在图2的制造装置中，由于采用蒸发析晶，因此从析晶装置22通过减压等排出蒸汽，将冷却后的蒸馏水作为滤液C回收，并且与图1的制造装置同样地产生析晶的氢氧化锂与液状的滤液，因此液状的滤液也作为滤液C被回收。

[0159] L i离子回收槽20可以是在一个槽中被L i选择透过膜20c分隔而分成提取液槽

20a及回收液槽20b的槽的形态，也可以是提取液槽20a及回收液槽20b的两个槽经由L i选择透过膜20c连结的形态。

[0160] 在图1的制造装置中，温度的调节成为回收液槽20b中回收液的温度。为了调节回收液槽20b中回收液$B_1$的温度，在将回收液$B_0$向回收液槽20b供给前，可以使用热交换器23b及23c的至少一方，此外也可以使用在回收液贮存槽21中设置的温度调节单元21a。例如，在制造装置不具有温度调节单元21a的情况下，将热交换器23b及23c的至少一方的出口处的回收液$B_0$的温度加热到比规定的温度更高的温度，将回收液槽20b中的回收液的温度调节到该规定的温度即可。此外，在具有并使用温度调节单元21a的情况下，热交换器23b的出口处的回收液$B_0$的温度也可以不加热到该规定的温度。也可以在回收液槽20b设置相当于回收液贮存槽21中的温度调节单元21a的温度调节单元。

[0161] 从更可靠且稳定地将回收液调节为规定的温度的观点出发，如图1所示，优选与热交换器23b一起具备温度调节单元21a。

[0162] 此外，关于热交换器23c，除了对回收液$B_0$的加热以外，例如在进行使回收液在回收液槽20b与回收液贮存槽21之间循环直到回收液$B_1$中所含的锂离子的浓度上升至一定浓度为止的分批式运转的情况下，在将回收液槽20b中的回收液的温度调节为规定的温度时，设置热交换器23c是有用的。

[0163] 此外，也能够如上述那样调节提取液的温度，也可以具有与其对应的温度加热单元(未图示)。在该情况下，与回收液同样地，能够设置提取液贮存槽及热交换器，一边在提取液槽20a与该贮存槽中循环一边利用热交换器进行加热。此外，可以在提取液贮存槽设置热交换器进行加热，也可以在提取液槽20a设置热交换器。

[0164] 制造装置优选具备回收液贮存槽21。

[0165] 通过具备回收液贮存槽21，容易进行使回收液在回收液槽20b与回收液贮存槽21之间循环直至上述那样的回收液$B_1$中所含的锂离子的浓度上升至一定浓度为止的分批式运转，此外，能够进行如下多种运转：进行制造装置启动时的回收液的循环及加热、将滤液作为回收液供给至回收液槽时暂时贮存这样的多种运转。此外，通过与热交换器23c、温度调节单元21a的组合，容易进行上述分批式运转、制造装置启动时的循环时的回收液的加热，能够更可靠且稳定地将回收液调节为规定的温度。

[0166] 温度调节单元21a只要是能够调节回收液的温度的单元就没有特别限定，例如可以是热交换器，也可以是将回收液贮存槽21整体加热的空调装置那样的方式。在采用热交换器的情况下，对其形式没有特别限制，根据使用方式适当选择即可，与上述的热交换器22a～c同样地，例如能够采用使用介质的壳管式热交换器、利用电、热介质等的夹套类型、加热器类型等的热交换器。另外，在进行加热的情况下，作为其热源，能够使用冷却析晶的排热、蒸发析晶中产生的剩余热等。

[0167] 在从含锂离子回收液$B_2$分离氢氧化锂时采用析晶的情况下，优选采用析晶装置22。析晶装置22是为了使氢氧化锂从在L i离子回收槽20中回收了锂离子的回收液(含锂离子回收液)析晶而设置的装置。例如在使回收液在回收液槽20b与回收液贮存槽21之间循环直至上述的回收液$B_1$中所含的锂离子的浓度上升至一定浓度那样的分批式运转的情况下，上升至一定浓度后，将其一部分或全部的回收液$B_1$作为含锂离子回收液$B_2$提取，向析晶装置22输送来进行析晶即可。

[0168] 就析晶装置22而言，如上所述，作为析晶采用冷却析晶、蒸发析晶等，因此只要根据析晶的方式采用适合的装置即可，也可以使用市售的析晶装置。

[0169] 此外，在析晶装置22中，也可以根据需要具备固液分离设备等将析晶的氢氧化锂与滤液分离的装置。

[0170] 在采用冷却析晶作为析晶的情况下，如图1的制造装置那样，可以设置有用于通过惰性气体的供给及排气进行正压的保持的惰性气体的供给管线、根据析晶装置22内的压力进行排气的压力控制阀及排气管线。

[0171] 此外，在采用蒸发析晶作为析晶的情况下，如图2的制造装置那样，在采用蒸发析晶的情况下，可以具备用于将在装置内产生的滤液作为水蒸气排出的减压装置，此外，也可以具备将成为水蒸气排出的滤液冷却而制成液状的滤液、即蒸馏水的冷却装置。

[0172] 干燥装置24是将在析晶装置22中析晶的氢氧化锂与滤液通过固液分离等分离后，将包含未完全分离的水分的氢氧化锂干燥而制成氢氧化锂一水合物(L iOH·$H_2O$)或氢氧化锂无水物的装置。

[0173] 作为干燥装置24中使用的干燥机，根据所期望的干燥的情况、规模等适当选择即可，例如也能够使用热板等加热器、具有加热单元与进给机构的卧式干燥机、卧式振动流动干燥机，此外，也能够使用作为通常在1～80kPa左右的减压气氛下，以50～140℃左右进行加热，并且能够在搅拌的同时进行干燥的亨舍尔混合机、FM混合机市售的干燥机。

[0174] (硫化锂的制造方法)

[0175] 通过本实施方式的氢氧化锂的制造方法得到的氢氧化锂能够用作硫化锂的原料。即，本实施方式的氢氧化锂的制造方法能够应用于硫化锂的制造方法。具体而言，可以应用于包括通过上述本实施方式的氢氧化锂的制造方法制造氢氧化锂、向得到的氢氧化锂供给硫化氢的硫化锂的制造方法。

[0176] 在向氢氧化锂供给硫化氢的情况下，例如向反应容器中投入氢氧化锂与硫化氢气体，一边进行搅拌等一边使它们反应，由此得到硫化锂。在该情况下，氢氧化锂可以是水合物，也可以是无水物，考虑到效率，优选保持水合物的状态使其与硫化氢反应。

[0177] 氢氧化锂与硫化氢的反应温度通常在120℃以上300℃以下进行即可，优选为140℃以上230℃以下，更优选为150℃以上220℃以下，进一步优选为160℃以上210℃以下。反应温度在上述范围内时，反应得以促进，容易得到残留的氢氧化锂量降低的高纯度的硫化锂。

[0178] 此外，优选为1小时以上60小时以下，优选为2小时以上30小时以下，优选为6小时以上20小时以下。在本说明书中，反应时间是指使硫化氢与氢氧化锂接触而反应的时间，更具体而言，是指从开始供给硫化氢时起到停止供给时为止的时间。

[0179] 此外，通过向上述本实施方式的氢氧化锂的制造方法中的回收液供给硫化氢，也能够制造硫化锂。

[0180] 作为供给硫化氢的方法，没有特别限制，在向回收液供给的情况下，向该回收液吹入硫化氢气体来供给即可，通过氢氧化锂与硫化氢的反应生成硫化锂与水，适当去除生成的水，最终在水分实质上被去除时停止硫化氢的吹入，由此得到硫化锂。

[0181] 在向回收液供给的情况下，可以向上述氢氧化锂制造装置的析晶装置供给硫化氢气体，即向含锂离子回收液吹入硫化氢气体而使它们反应，此外，也可以将含锂离子回收液

供给到另外的反应容器,以封闭系(分批式)、流通系中的任一形式向该反应容器吹入硫化氢气体而使它们反应。

[0182] 这样得到的硫化锂能够根据需要进行纯化。纯化方法没有特别限制,按照常规方法进行即可。

[0183] 实施例

[0184] 接下来通过实施例具体地说明本发明,但本发明不受这些例子的任何限定。

[0185] (元素的含量的测量)

[0186] 在氟树脂制容器中采集1mL的试样后,用约10mL超纯水稀释,添加5mL硝酸并使其溶解,在热板上以120℃加热10分钟。冷却至室温后,根据试样中所含的元素浓度适当稀释,使用I CP发光分光分析装置("5100I CP-OES(型号)",安捷伦科技(Ag i l ent Techno l og i es)株式会社制),通过标准曲线法或标准添加法,测量锂离子提取液等试样中所含的各种元素的含量。

[0187] 制备例(原液的制备)

[0188] 搅拌3L索尔顿湖周边的地热水,静置1周后,采集上清液作为原液(表1)。

[0189] 实施例1(锂离子提取液的制备)

[0190] 采集9mL上述原液(pH2),添加1m l的1M氢氧化钠水溶液,通过搅拌进行混合使它们反应,进行第一混合(pH7)。搅拌后,使用亲水性膜过滤器(PTFE制,孔径为0.45μm)进行抽滤,实施固液分离。在氟树脂制的容器中采集1mL滤液,用约10mL超纯水稀释,添加5mL硝酸使其溶解,在热板上以120℃加热10分钟。冷却至室温后,根据试样中所含的元素浓度适当稀释,使用I CP发光分光分析装置通过标准添加法测量元素的含量。其结果示出在第1表。

[0191] 接着,向10mL上述滤液(pH7)添加2g氢氧化钠(粒状),通过搅拌进行混合使它们反应,进行第二混合(pH14)。搅拌后,使用亲水性膜过滤器(PTFE制,孔径为0.45μm)进行抽滤,实施固液分离,得到锂离子提取液。将1mL得到的提取液采集到氟树脂制的容器中,与上述同样地使用I CP发光分光分析装置通过标准添加法测量元素的含量。其结果示出在第1表。

[0192] [表1]

[0193] 第1表

[0194]

| | 原液 | 第一混合后 | 第二混合后 |
|---|---|---|---|
| | mg/L | mg/L | mg/L |
| Li | 310 | 280 | 270 |
| K | 19000 | 16000 | 22000 |
| Na | 45000 | 43000 | 110000 |
| B | 570 | 530 | 450 |
| Ca | 73000 | 67000 | <10 |
| Mg | 60 | 50 | <10 |
| Sr | 730 | 630 | 60 |
| Mn | 1900 | 1800 | <10 |
| Fe | 2100 | 100 | <10 |
| Pb | 120 | <10 | <10 |
| Zn | 690 | 90 | 80 |

[0195] 由以上的结果可以确认，通过第一混合(pH7)将铁、铅及锌作为氢氧化物去除，通过第二混合(pH1 4)将钙、铁、镁、锰、锶及锌作为氢氧化物去除。

[0196] (锂离子回收装置)

[0197] 作为在实施例2的锂离子回收中使用的锂离子回收装置，使用图3所示的回收装置。

[0198] 图3所示的锂离子回收装置具有L i分离膜单元30、供给液罐34、供给液循环泵35、回收液罐36及回收液循环泵37，该L i分离膜单元30具备由正极32与负极33夹持的L i分离膜31。

[0199] L i分离膜单元30具有用正极32(材质:铂)与负极33(材质:铂)夹持插入有L i分离膜(材质:LLTO)31的L i分离膜层叠体的结构，该L i分离膜被集电体(材质:碳)夹持。能够通过恒压电源向正极32及负极33供给电力，通过供给电力，L i离子从正极室的原液被回收到负极室的回收液。

[0200] 成为锂离子的回收对象的供给液被供给到供给液罐34，能够通过供给液循环泵35在L i分离膜单元30的正极室与供给液罐34之间循环。此外，从供给液回收锂离子的回收液被供给到回收液罐36，能够通过回收液循环泵37在L i分离膜单元30的负极室与回收液罐36之间循环。

[0201] 实施例2(锂离子回收试验)

[0202] 使用在实施例1中通过上述第二混合得到的锂离子提取液实施锂离子的回收。作为锂离子的回收装置，使用了图3所示的装置。

[0203] 将100mL在实施例1中通过上述第二混合得到的锂离子提取液作为向锂回收装置

供给的供给液放入供给液罐34，将纯水作为回收液放入回收液罐36，供给液使用供给液循环泵35循环，回收液使用回收液循环泵37循环。测量通过恒压电源施加5V的电压时的、流过正极及负极之间的电流值，测量锂回收量。最大电流值如图4所示为2.4mA。施加电压120小时后电流值大致为0，该时间点的锂回收率为30质量％(回收量为9.3mg)。在此，锂回收率是指锂回收后的回收液中的锂元素的量相对于锂回收前的供给液中的锂元素的量的比例。锂回收量的经时变化示出在图5。

[0204] 由此可知，通过使用图3所示的回收装置，能够从锂离子提取液中回收锂离子。

[0205] 实施例3(锂回收后的供给液的再利用)

[0206] 由于回收了锂离子的供给液(实施例1中得到的锂离子提取液)为高pH，因此能够再利用于对实施例1中作为原液使用的地热水的pH调整。在100mL原液(地热水，pH2)中添加10mL实施例2的锂离子回收试验后的供给液(锂提取液，pH14)，通过搅拌进行混合使它们反应，进行第一混合(pH7)。搅拌后，使用亲水性膜过滤器(PTFE制，孔径为0.45μm)进行抽滤，实施固液分离。向氟树脂制的容器中采集1mL滤液，与实施例1同样地使用I CP发光分光分析装置(“5100I CP-OES(型号)”，安捷伦科技(Ag i l ent Techno l og i es)株式会社制)通过标准添加法测量元素的含量。其结果示出在第2表。

[0207] 接着，在10mL上述滤液(pH7)中添加50mL实施例2的锂离子回收试验后的供给液(锂提取液，pH14)，通过搅拌进行混合使它们反应，进行第二混合(pH约14)。搅拌后，使用亲水性膜过滤器(PTFE制，孔径为0.45μm)进行抽滤，实施固液分离，得到锂离子提取液。向氟树脂制的容器中采集1mL得到的提取液，与上述同样地使用I CP发光分光分析装置(“5100 ICP-OES(型号)”，安捷伦科技(Ag i l ent Techno l og i es)株式会社制)通过标准添加法测量元素的含量。其结果示出在第2表。

[0208] 由以上的结果可以确认，回收了锂离子的供给液(锂离子提取液)能够再利用于通过对地热水的pH调整而进行的杂质的去除。

[0209] [表2]

[0210] 第2表

[0211]

| | 原液 | 第一混合后 | 第二混合后 |
|---|---|---|---|
| | mg/L | mg/L | mg/L |
| Li | 310 | 260 | 200 |
| K | 19000 | 16000 | 21000 |
| Na | 45000 | 49000 | 100000 |
| B | 570 | 520 | 460 |
| Ca | 73000 | 61000 | <10 |
| Mg | 60 | 50 | <10 |
| Sr | 730 | 580 | 10 |
| Mn | 1900 | 1600 | <10 |
| Fe | 2100 | 90 | <10 |
| Pb | 120 | <10 | <10 |
| Zn | 690 | 80 | 70 |

[0212] 实施例4(氢氧化锂的制造)

[0213] 将100mL在实施例2的锂离子回收试验中得到的锂回收液在氮气气氛下在热板上以100℃进行加热浓缩、干燥固化,得到9mg氢氧化锂一水合物(L i OH•$H_2O$)。使用X射线衍射装置(“D8 D I SCOVER P l us(商品名)”,Bru ke r制)进行测量,结果得到的峰与氢氧化锂一水合物(ICDD卡片编号:01-076-1073)一致,因此确认得到的固体物为氢氧化锂一水合物。

[0214] 此外,在氟树脂制的容器中称量5mg得到的氢氧化锂一水合物,用约10mL超纯水稀释,添加5mL硝酸使其溶解,在热板上在120℃下加热10分钟。冷却至室温后,进行稀释,使用I CP发光分光分析装置(“5100 I CP-OES(型号)”,安捷伦科技(Ag i l ent Techno l og i es)株式会社制),通过标准曲线法测量L i的含量。其结果为16.5质量%,确认到与氢氧化锂一水合物(L iOH•$H_2O$)的理论含量相同。

[0215] 比较例1

[0216] 在上述实施例2中,不使用在实施例1中得到的通过第二混合得到的锂离子提取液,而是使用制备例中制备的原液,除此以外,与实施例1同样地进行锂离子的回收。测量通过低压电源施加5V的电压时的、流过正极及负极之间的电流值,测量锂回收量。最大电流值为1.2mA,施加电压1小时后的电流值为0.1mA。施加电压12小时后,电流值几乎为0。

[0217] 认为比较例1的最大电流值较小是因为未通过第一混合及第二混合与碱混合,因此受锂离子以外的离子的影响、锂离子没有高效地在选择透过膜表面发生反应的缘故。

[0218] 由以上的结果可以确认,根据本实施方式的氢氧化锂的制造方法,能够有效地进行锂离子的回收,因此能够将包含锂的水溶液广泛地作为原液,从该原液有效地制造高纯

度的氢氧化锂。

[0219] 附图标记说明

[0220] 10 反应槽

[0221] 11 吸附解吸装置

[0222] 12 盐酸制备槽

[0223] 20 Li离子回收槽

[0224] 20a 提取液槽

[0225] 20b 回收液槽

[0226] 20c Li选择透过膜

[0227] 20d 第一电极

[0228] 20e 第二电极

[0229] 21 回收液贮存槽

[0230] 21a 温度调节单元

[0231] 22 析晶装置

[0232] 23a 热交换器

[0233] 23b 热交换器

[0234] 23c 热交换器

[0235] 24 干燥装置

[0236] 30 Li分离膜单元

[0237] 31 Li分离膜

[0238] 32 正极

[0239] 33 负极

[0240] 34 供给液罐

[0241] 35 供给液循环泵

[0242] 36 回收液罐

[0243] 37 回收液循环泵

[0244] $A_0$ 锂离子提取液

[0245] $A_0$’ 锂离子提取液(吸附解吸后)

[0246] $A_1$ 锂离子提取液(提取液槽中)

[0247] $A_2$ 回收了锂离子的锂离子提取液

[0248] $B_0$ 回收液

[0249] $B_1$ 回收液(回收液槽中)

[0250] $B_2$ 含锂离子回收液

[0251] C 滤液

[0252] $D_1$ 氯

[0253] $D_2$ 盐酸。

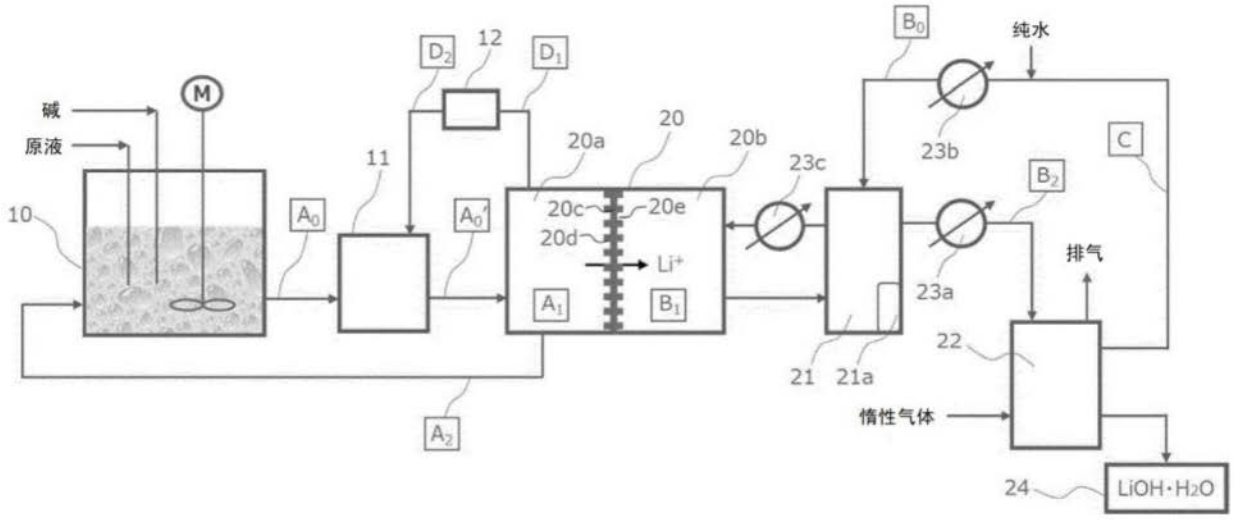

碱
原液
M
10
A0
11
D2
12
D1
A0'
20a
20
20b
20c
20e
20d
Li+
A1
B1
23c
B0
纯水
23b
C
B2
23a
排气
21
21a
22
惰性气体
A2
24
LiOH·H2O

图1

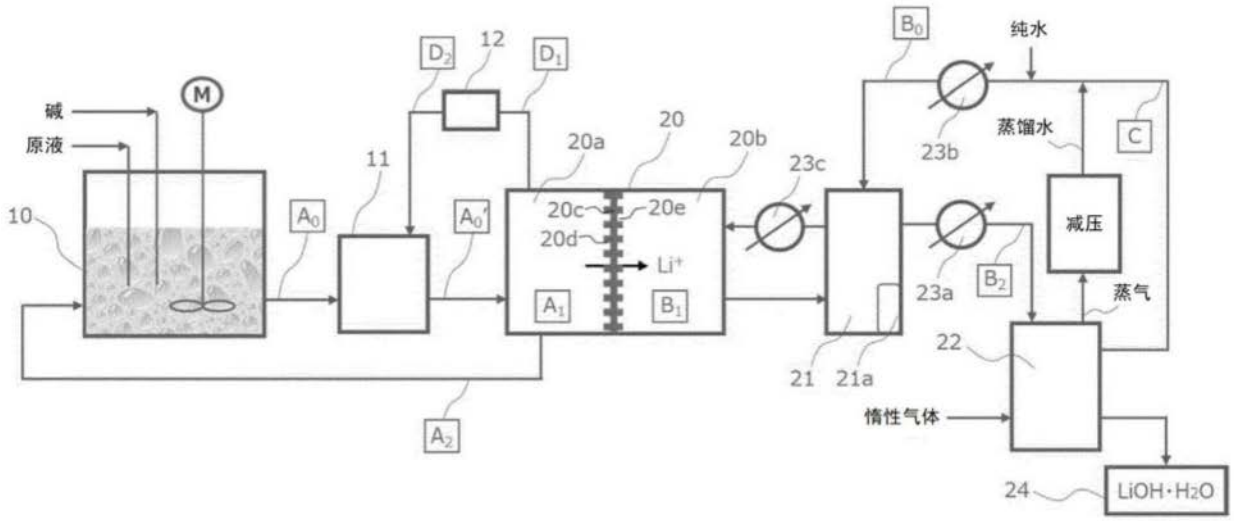

碱
原液
M
10
A0
11
D2
12
D1
A0'
20a
20
20b
20c
20e
20d
Li+
A1
B1
23c
B0
纯水
蒸馏水
23b
C
减压
B2
23a
蒸气
21
21a
22
惰性气体
A2
24
LiOH·H2O

图2

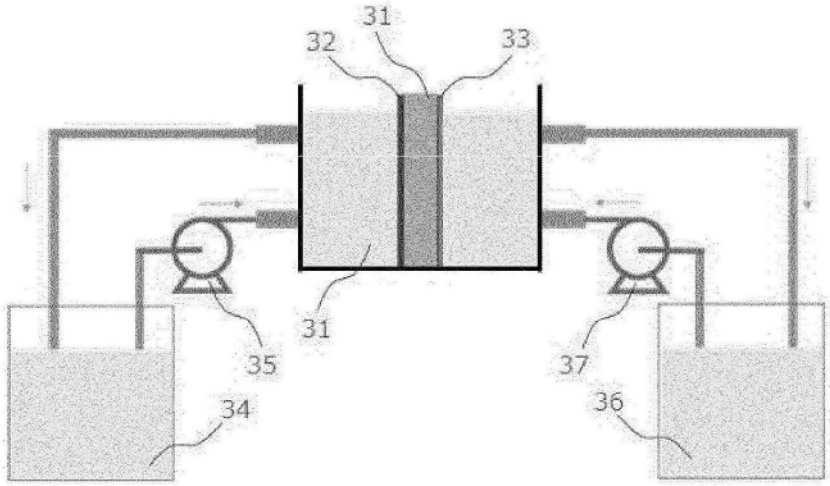



图3

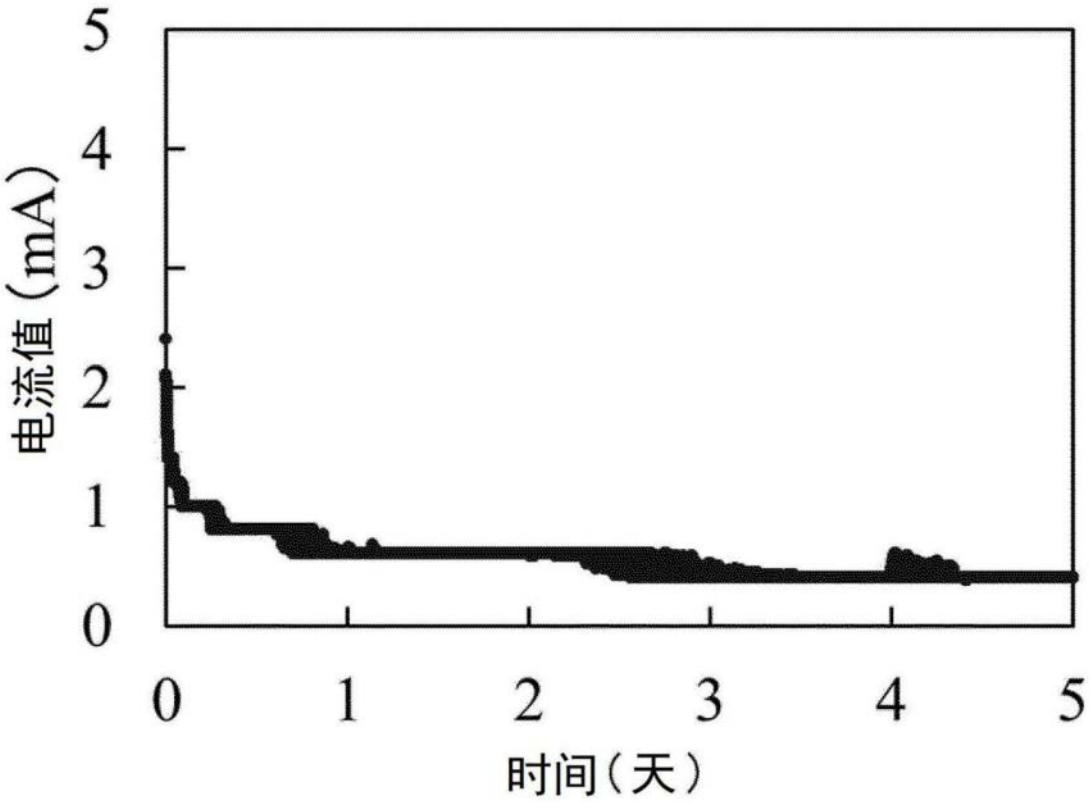



图4

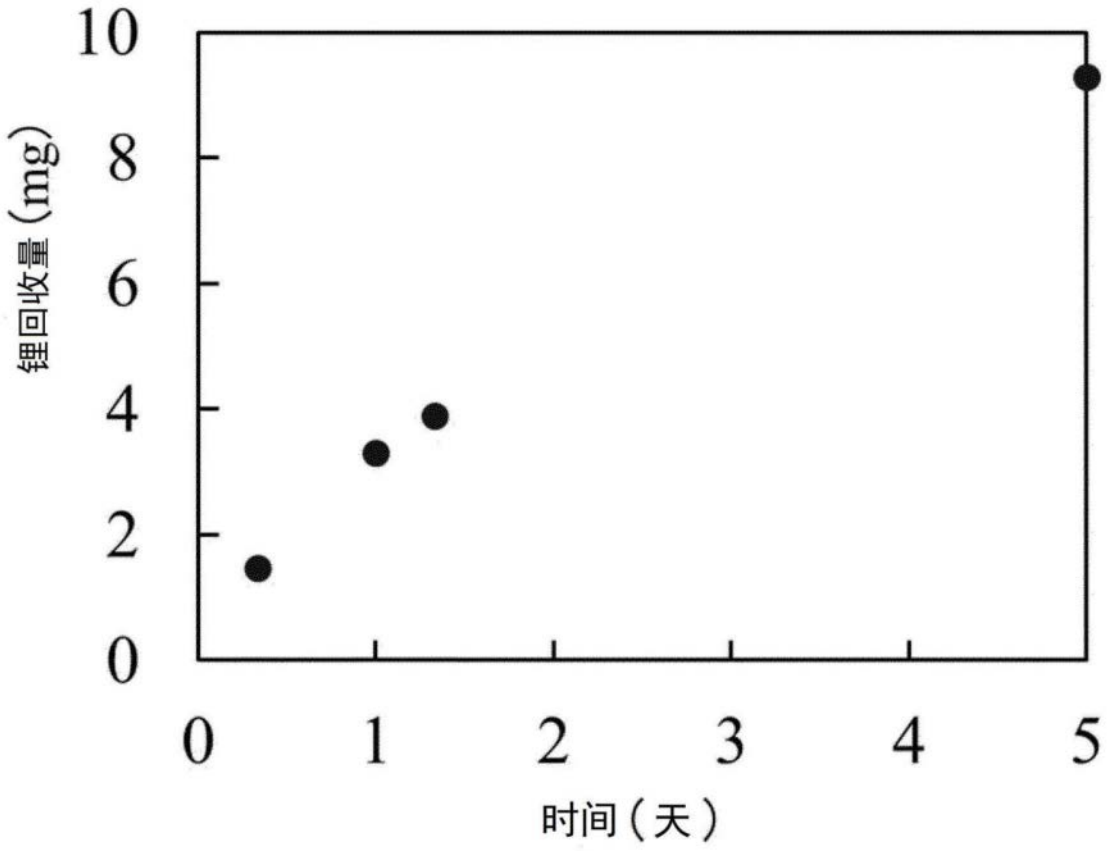



图5