



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117098728 A

(43) 申请公布日 2023. 11. 21

(21) 申请号 202280025918.4

(22) 申请日 2022.04.01

(30) 优先权数据

2021-063165 2021.04.01 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.09.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/017005 2022.04.01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/211128 JA 2022.10.06

(71) 申请人 出光兴产株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 山本秀树 宇都野太 森大辅

樋口弘幸

(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 15/02 (2006.01)

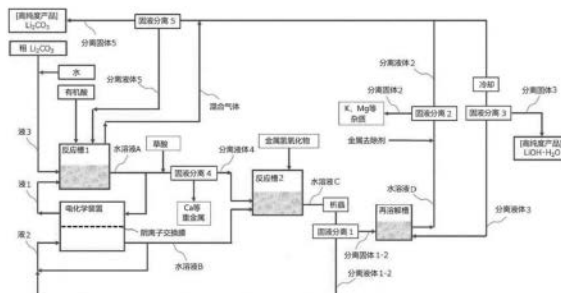
权利要求书2页 说明书25页 附图3页

(54) 发明名称

锂化合物的制造方法及锂化合物的制造装置

(57) 摘要

本发明提供一种能够从碱水等包含杂质的低成色碳酸锂中高效地制造高纯度的锂化合物的锂化合物的制造方法,包括:将碳酸锂、包含有机酸的酸与水在反应槽(1)中混合而生成包含有机酸锂的有机酸锂水溶液;将所述有机酸锂与金属氢氧化物在反应槽(2)中混合而生成氢氧化锂水溶液;及使用电化学装置从通过生成所述氢氧化锂水溶液而作为副产物生成的有机酸金属中再生出有机酸,使该有机酸返回至所述反应槽(1),作为所述有机酸使用,还提供实现特定功能的、具备反应槽(1)、反应槽(2)、电化学装置及返回管道的锂化合物的制造装置。



1. 一种锂化合物的制造方法,其特征在于,包括:
将碳酸锂、包含有机酸的酸与水在反应槽1中混合而生成包含有机酸锂的有机酸锂水溶液;
将所述有机酸锂与金属氢氧化物在反应槽2中混合而生成氢氧化锂水溶液;及
使用电化学装置从通过生成所述氢氧化锂水溶液而作为副产物生成的有机酸金属中再生出有机酸,使该有机酸返回至所述反应槽1,作为所述有机酸使用。
2. 如权利要求1所述的锂化合物的制造方法,其特征在于,所述金属氢氧化物通过所述电化学装置再生,返回至所述反应槽2。
3. 如权利要求1或2所述的锂化合物的制造方法,其特征在于,包括:使用具备Li选择透过膜的锂离子分离装置,从所述氢氧化锂水溶液中仅将锂离子回收至回收液。
4. 如权利要求3所述的锂化合物的制造方法,其特征在于,还包括:将使用所述锂离子分离装置回收的所述回收液析晶,进行固液分离1。
5. 如权利要求3或4所述的锂化合物的制造方法,其特征在于,通过使用所述具备Li选择透过膜的锂离子分离装置从所述氢氧化锂水溶液中仅将锂离子回收至所述回收液而得到的去Li离子水溶液,将所述有机酸金属供给至所述电化学装置。
6. 如权利要求1~7的任一项所述的锂化合物的制造方法,其特征在于,还包括:在所述有机酸锂水溶液中添加草酸,进行固液分离4。
7. 如权利要求6所述的锂化合物的制造方法,其特征在于,生成所述氢氧化锂水溶液是通过使进行所述固液分离4而得到的分离液体4与所述金属氢氧化物反应从而进行的。
8. 如权利要求3~7的任一项所述的锂化合物的制造方法,其特征在于,还包括:
向所述回收液中添加二氧化碳,进行固液分离5,
将通过进行所述固液分离5而得到的分离液体5中包含的碳酸锂用于生成所述有机酸锂水溶液。
9. 如权利要求8所述的锂化合物的制造方法,其特征在于,所述二氧化碳通过生成所述有机酸锂水溶液而产生。
10. 如权利要求4~9的任一项所述的锂化合物的制造方法,其特征在于,通过进行所述固液分离1而得到氢氧化锂。
11. 如权利要求8~10的任一项所述的锂化合物的制造方法,其特征在于,通过进行所述固液分离5而得到碳酸锂。
12. 如权利要求1~11的任一项所述的锂化合物的制造方法,其特征在于,形成所述金属氢氧化物的金属与形成所述有机酸金属的金属相同。
13. 如权利要求1~12的任一项所述的锂化合物的制造方法,其特征在于,所述金属是从钠、钾及钡中选择的至少一种。
14. 一种锂化合物的制造装置,其特征在于,
具备反应槽1、反应槽2、电化学装置及返回管道,
所述反应槽1是供碳酸锂、包含有机酸的酸与水混合而生成有机酸锂水溶液的槽,
所述反应槽2是供所述有机酸锂水溶液与金属氢氧化物混合而生成氢氧化锂水溶液的槽,
所述电化学装置是从将氢氧化锂从所述氢氧化锂水溶液中去除后的水溶液中再生出

在生成所述有机酸锂水溶液时使用的有机酸的装置，

所述返回管道是使再生出的所述有机酸返回至所述反应槽1的管道。

15. 如权利要求14所述的锂化合物的制造装置,其特征在於,还具备锂离子分离装置,该锂离子分离装置具备Li选择透过膜,仅将锂离子从所述氢氧化锂水溶液回收至回收液中。

16. 如权利要求15所述的锂化合物的制造装置,其特征在於,还具备对所述回收液进行析晶的析晶装置。

锂化合物的制造方法及锂化合物的制造装置

技术领域

[0001] 本发明涉及锂化合物的制造方法及锂化合物的制造装置。

背景技术

[0002] 随着近年来个人计算机、摄像机及移动电话等信息相关设备、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,使用了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。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,因此随着硫化锂的需求的增大,成为其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1)。此外,作为氢氧化锂的制造方法,提出了包括如下工序的方法:使碳酸锂与含醋酸的酸反应而生成醋酸锂的工序;使醋酸锂与金属氢氧化物反应而生成氢氧化锂的工序(例如,参照专利文献2)。

[0004] 此外,如上所述,正在研究用于混合动力汽车及电动汽车,在将该电池实用化的情况下,需要更稳定地确保锂。为了更广泛地寻求锂源,公开了以氧化锰化合物为吸附剂,从盐湖碱水中回收锂的技术(例如,参照非专利文献1及2)、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)等。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2009-270188号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2019-131448号公报

[0009] 非专利文献

[0010] 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

[0011] 非专利文献2:“Journal of MMI J(《日本采矿与冶金学会杂志》)”,2019年,第135卷,9号

[0012] 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-vol.48

发明内容

[0013] 发明要解决的技术问题

[0014] 在通过专利文献1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,因此能量消耗量较多,而为了更廉价地得到锂,需要降低该能量。此外,在专利文献2所记载的方法中提及,虽然在与碳酸锂的反应中主要使用醋酸作为酸,但关于在生成氢氧化锂的工序中作为副产物产生的醋酸钾、醋酸钠的处理,醋酸钾能够作为防冻液等利用,因此存在工业上的利用价值。但是,在氢氧化锂的制造方法中,完全没有对醋酸钾、醋酸钠等副产物进行再利用的提案,缺乏高效地制造锂化合物的视点,在制造效率方面尚有较大的改良余地。

[0015] 此外,在预想在固体电解质中使用的锂的需求扩大的过程中,为了更广泛地寻求锂源,还需要应对非专利文献1~3所公开那样的从碱水、地热水等广泛的水溶液中得到的、包含杂质的低成色的锂源。但是,在专利文献1所记载的技术等中,存在如下问题:若想要使用低成色的锂源,则需要在利用离子交换膜进行的电解中消耗大量的能量。解决这样的问题与锂的需求扩大相对应,在推进工业化的过程中极其重要。此外,与此同样地,专利文献2中记载的方法中的锂化合物的制造效率的提高也极其重要。

[0016] 本发明是鉴于这样的状况而完成的,其目的在于提供一种锂化合物的制造方法及锂化合物的制造装置,能够从碱水等包含杂质的低成色碳酸锂中高效地制造高纯度的锂化合物。

[0017] 用于解决上述技术问题的方案

[0018] 本发明的锂化合物的制造方法包括:

[0019] 将碳酸锂、包含有机酸的酸与水在反应槽1中混合而生成包含有机酸锂的有机酸锂水溶液;

[0020] 将所述有机酸锂水溶液与金属氢氧化物在反应槽2中混合而生成氢氧化锂水溶液;及

[0021] 使用电化学装置从通过生成所述氢氧化锂水溶液而作为副产物生成的有机酸金属中再生出有机酸,使该有机酸返回至所述反应槽1,作为所述有机酸使用。

[0022] 此外,本发明的锂化合物的制造装置具备:

[0023] 反应槽1、反应槽2、电化学装置及返回管道,

[0024] 所述反应槽1是供碳酸锂、包含有机酸的酸与水混合而生成有机酸锂水溶液的槽,

[0025] 所述反应槽2是供所述有机酸锂水溶液与金属氢氧化物混合而生成氢氧化锂水溶液的槽,

[0026] 所述电化学装置是从将氢氧化锂从所述氢氧化锂水溶液中去除后的水溶液中再生出在生成所述有机酸锂水溶液时使用的有机酸的装置,

[0027] 所述返回管道是使再生出的所述有机酸返回至所述反应槽1的管道。

[0028] 发明效果

[0029] 根据本发明,能够提供一种锂化合物的制造方法及锂化合物的制造装置,能够从碱水等包含杂质的低成色碳酸锂中高效地制造高纯度的锂化合物。

附图说明

[0030] 图1是示出能够进行本实施方式的锂化合物的制造方法的锂化合物制造装置的优选的一方案的流程图。

[0031] 图2是示出能够进行本实施方式的锂化合物的制造方法的锂化合物制造装置的优选的一方案的流程图。

[0032] 图3是示出能够进行本实施方式的锂化合物的制造方法的锂化合物制造装置的优选的一方案的流程图。

[0033] 图4是示出能够进行本实施方式的锂化合物的制造方法的锂化合物制造装置的优选的一方案的流程图。

[0034] 图5是示出电化学装置的优选的一方案的示意图。

具体实施方式

[0035] 以下,对本发明的一实施方式(以下称为“本实施方式”)的锂化合物的制造方法及锂化合物的制造装置进行说明。另外,本发明的一实施方式的锂化合物的制造方法及锂化合物的制造装置只不过是本发明的锂化合物的制造方法及锂化合物的制造装置的一实施方式,本发明并不限定于本发明的一实施方式的锂化合物的制造方法及锂化合物的制造装置。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。

[0036] 在本说明书中,“以上”、“以下”、“~”的数值范围的上限及下限的数值是能够任意组合的数值,并且也能够将实施例的数值用作上限及下限的数值。例如,在某个数值范围记载为“A~B”及“C~D”的情况下,也包含“A~D”、“C~B”这样的数值范围。在记载为“以上”、“以下”的情况下也同样。

[0037] (本发明人为了达成本发明而获得的见解)

[0038] 本发明人等为了解决上述技术问题而进行了深入研究,结果发现下述事项,从而完成了本发明。

[0039] 如专利文献1那样,一直以来存在利用使用了离子交换树脂的电化学装置将碳酸锂水溶液等制成氢氧化锂水溶液的制造方法。但是,在该方法中,存在如下技术问题:虽然通过离子交换树脂能够去除碳酸根离子、硫酸根离子等阴离子,但对金属离子的选择性不高,因此为了得到高纯度的锂化合物,需要充分去除金属杂质的前处理工序。

[0040] 于是,本发明人等着眼于通过碳酸锂与醋酸等有机酸与水的混合而生成有机酸锂这样的反应、以及通过有机酸锂水溶液与金属氢氧化物的混合而生成氢氧化锂这样的反应。

[0041] 关于生成氢氧化锂的反应,例如也能够着眼于通过碳酸锂与氢氧化钙的混合而生成氢氧化锂的反应。但是,碳酸锂与氢氧化钙的反应性称不上高,为了促进反应需要加热。此外,由于与氢氧化钙的关系,碳酸锂的溶解需要时间,且需要增多水的使用量。关于这一点,在本发明中,通过采用使用了醋酸等有机酸的反应,碳酸锂的溶解性提高,因此能够实现水的使用量的降低。水的使用量的降低会使得整个制造方法的效率提高。而且,使用醋酸等有机酸的反应的反应性极高,无需为了促进反应而加热,因此相比上述碳酸锂与氢氧化钙的反应是有利的。

[0042] 此外,在本发明中,通过有机酸锂与金属氧化物的混合而生成氢氧化锂,回收该氢氧化锂后的水溶液成为包含有机酸金属的水溶液,通过从有机酸金属再生出有机酸,能够再利用于与碳酸锂的反应。对在从有机酸金属再生出有机酸时采用电化学装置进行了研究。在专利文献1的方法中也采用了使用离子交换膜的电化学装置。但是,如专利文献1那样,在使用电化学装置由碳酸锂制成氢氧化锂的情况下,如果以低成色碳酸锂为原料,则碳酸锂的浓度低,因此为了制成氢氧化锂需要大量的能量。关于这一点,在本发明中,有机酸金属的含量高,因此能够降低能量的消耗。

[0043] 可认为,通过采用使用了上述的醋酸等有机酸的反应,能够减少加热、减压时所需的能量的消耗、电化学装置中的能量的消耗,且水的使用量也降低,因此能够从碱水等包含锂以外的金属等作为杂质的低成色碳酸锂中高效地制造高纯度的锂化合物。

[0044] 本发明人等基于以上的见解完成了本发明。

[0045] (关于本实施方式的各种方案)

[0046] 本实施方式的第一方案的锂化合物的制造方法包括:

[0047] 将碳酸锂、包含有机酸的酸与水在反应槽1中混合而生成包含有机酸锂的有机酸锂水溶液;

[0048] 将所述有机酸锂水溶液与金属氢氧化物在反应槽2中混合而生成氢氧化锂水溶液;及

[0049] 使用电化学装置从通过生成所述氢氧化锂水溶液而作为副产物生成的有机酸金属中再生出有机酸,使该有机酸返回至所述反应槽1,作为所述有机酸使用。

[0050] 如上所述,本实施方式的锂化合物的制造方法涉及的发明是着眼于两种反应、即通过碳酸锂与包含醋酸等有机酸的酸与水的混合而生成有机酸锂的反应、以及通过有机酸锂水溶液与金属氢氧化物的混合而生成氢氧化锂的反应而完成的。醋酸等有机酸的水溶液与碳酸锂的溶解性高、反应性高,因此即使不加热也迅速进行反应。且通过该反应得到的有机酸锂水溶液与金属氢氧化物的反应性也高,因此能够容易地生成氢氧化锂。而且,在这些反应中,碳酸锂的溶解性高,因此能够将制成水溶液时的水的使用量抑制为较少,整个制造方法的效率提高。

[0051] 进而,进行生成上述氢氧化锂的反应、回收氢氧化锂后的水溶液成为包含有机酸金属的水溶液。对于该包含有机酸金属的水溶液,使用电化学装置、具体而言将其作为阴极液供给至电化学装置,由此能够再生出醋酸等有机酸,醋酸等有机酸可用于与碳酸锂的反应。此外,从包含有机酸金属的水溶液中再生出有机酸而得到的水溶液中包含有金属氢氧化物,因此包含金属氢氧化物的水溶液可用于与有机酸锂的混合引起的反应。

[0052] 通过像这样形成经由醋酸等有机酸的再循环,能够实现溶液的再利用,因此能够极力减少废弃物。而且,可以说能够做到醋酸等有机酸、金属氢氧化物等试剂的减少与废弃物的减少是着眼于使用了醋酸等有机酸的水溶液的混合引起的反应而带来的优点。

[0053] 本实施方式的制造方法由于采用电化学装置,因此在该装置中消耗能量。但是,由于供于电化学装置的包含有机酸金属的水溶液中的有机酸金属的含量高,因此例如与使用电化学装置从低成色碳酸锂生成氢氧化锂的情况相比,能够将从该水溶液回收醋酸等有机酸所需的能量的消耗抑制得较低。因此,也能够降低电化学装置中的能量的消耗。

[0054] 这样,根据本实施方式的锂化合物的制造方法,通过使用碱水等包含杂质的低成

色碳酸锂,并且采用反应性高的反应,能够降低加热等所需的能量的消耗,降低水的使用量。此外,虽然采用电化学装置,但通过在降低能量的消耗的同时,实现经由醋酸等有机酸的再循环,能够实现溶液的再利用,极力减少废弃物。

[0055] 本实施方式的第二方案的锂化合物的制造方法为,在上述第一方案中,

[0056] 所述金属氢氧化物通过所述电化学装置再生,返回至所述反应槽2。

[0057] 如上所述,通过生成氢氧化锂,将回收该氢氧化锂后的包含有机酸金属的水溶液作为阴极液供给至电化学装置,由此醋酸等有机酸及金属氢氧化物再生。因此,在第二方案的制造方法中,将通过电化学装置再生出的金属氢氧化物用于与有机酸锂的反应。在上述第一方案的制造方法中,将通过电化学装置再生而得到的醋酸等有机酸用于与碳酸锂的混合引起的反应,实现废弃物的减少,而通过将醋酸等有机酸同时再生而得到的金属氢氧化物用于与有机酸锂的反应,能够促进氢氧化锂的生成,并且实现废弃物的减少。

[0058] 本实施方式的第三方案的锂化合物的制造方法为,在上述第一或第二方案中,包括:

[0059] 使用具备Li选择透过膜的锂离子分离装置,从所述氢氧化锂水溶液中仅将锂离子回收至回收液。

[0060] 在本实施方式的制造方法中,作为从氢氧化锂水溶液中得到高纯度的氢氧化锂的方法,可例举后述的使用具备Li选择透过膜的锂离子分离装置仅回收锂离子而进行的方法1(以下,有时简称为“方法1”)、还有经过析晶、固液分离、再溶解、杂质去除而得到的方法2(以下,有时简称为“方法2”)等。从更高效地得到高纯度的氢氧化锂的观点出发,优选使用具备Li选择透过膜的锂离子分离装置仅回收锂离子而进行的方法。

[0061] 例如,在采用上述方法2的情况下,在析晶时能够采用基于过滤的方法、基于加热浓缩的方法、基于pH析晶的方法等,如后所述,若考虑高效且能量消耗的抑制,则优选基于pH析晶的方法。另一方面,在进行pH析晶的情况下,有时使用氢氧化钾等试剂,因此试剂的使用量的增加成为技术问题。关于这一点,在方法1的使用具备Li选择透过膜的锂离子分离装置仅回收锂离子而进行的方法中,在无需使用试剂而得到高纯度的氢氧化锂的方面具有优越性。

[0062] 此外,在利用方法1使用具备Li选择透过膜的锂离子分离装置的情况下,对于在锂离子分离装置中仅回收了锂离子的回收液,进行冷却析晶、蒸发析晶等析晶,进行固液分离,由此得到高纯度的氢氧化锂。因此,根据方法1,相比于在得到高纯度的氢氧化锂时,除了析晶、固液分离之外还需要进行再溶解、杂质去除等的方法2,在可更简便地得到高纯度的氢氧化锂的方面也具有优越性。

[0063] 本实施方式的第四方案的锂化合物的制造方法为,在上述第三方案中,还包括:

[0064] 将使用所述锂离子分离装置回收的所述回收液析晶,进行固液分离1。

[0065] 由此,降低试剂的使用量并且可得到纯度高的氢氧化锂。另外,本说明书中“纯度高”、“高纯度”是指作为晶体纯度为99%以上。

[0066] 本实施方式的第五方案的锂化合物的制造方法为,在上述第三或第四方案中,

[0067] 通过使用所述具备Li选择透过膜的锂离子分离装置从所述氢氧化锂水溶液中仅将锂离子回收至所述回收液而得到的去Li离子水溶液,将有机酸金属供给至所述电化学装置。

[0068] 通过有机酸锂与金属氢氧化物的反应,有机酸金属作为副产物而与氢氧化锂一起生成,得到包含它们的水溶液。若从该包含氢氧化锂及有机酸金属的水溶液中,使用锂离子分离装置通过仅回收锂离子而去除氢氧化锂,则成为包含有机酸金属的去Li离子水溶液。在第五方案中,在使用电化学装置从通过生成氢氧化锂水溶液而作为副产物生成的有机酸金属中回收有机酸时,将作为副产物生成的有机酸金属作为有机酸金属水溶液(去Li离子水溶液)供给至电化学装置,从有机酸金属水溶液(去Li离子水溶液)中回收醋酸等有机酸。另外,在上述方法2的情况下,从上述包含氢氧化锂及有机酸金属的水溶液中,将进行析晶及固液分离1而得到的分离液体1作为有机酸金属水溶液供给至电化学装置。

[0069] 通过像这样再利用在锂离子分离装置中作为副产物生成的包含有机酸金属的有机酸金属水溶液(去Li离子水溶液或分离溶液1),能够实现废弃物的减少。而且,可以说能够再利用有机酸金属水溶液(去Li离子水溶液或分离溶液1)是着眼于使用醋酸等有机酸的反应而带来的优点。

[0070] 本实施方式的第六方案的锂化合物的制造方法为,在上述第一~第五方案中,还包括:

[0071] 在所述有机酸锂水溶液中添加草酸,进行固液分离4。

[0072] 通过在有机酸锂水溶液中添加草酸,能够使低成色碳酸锂中包含的钙、镁等重金属沉淀,该沉淀的重金属能够通过进行固液分离4而去除,因此可得到杂质较少的有机酸锂水溶液作为分离液体4。

[0073] 本实施方式的第七方案的锂化合物的制造方法为,在上述第六方案中,

[0074] 生成氢氧化锂水溶液是通过使进行固液分离4而得到的分离液体4与金属氢氧化物反应从而进行的。

[0075] 如上所述,在上述第七方案中,通过固液分离4去除沉淀的重金属而得到的分离液体4成为杂质较少的有机酸锂水溶液。通过使用这样的分离液体4在反应槽2中与金属氢氧化物反应,氢氧化锂的纯度提高。

[0076] 本实施方式的第八方案的锂化合物的制造方法为,在上述第三~第七方案中,还包括:

[0077] 向所述回收液中添加二氧化碳,进行固液分离5,

[0078] 将通过进行所述固液分离5而得到的分离液体5中包含的碳酸锂用于生成所述有机酸锂水溶液。

[0079] 回收液是利用锂离子分离装置仅回收锂离子而得的液体,如上所述,是杂质较少的氢氧化锂水溶液,因此通过向其中添加二氧化碳,可得到包含碳酸锂的水溶液。通过对其进行固液分离5,能够得到杂质较少的高纯度的碳酸锂。此外,通过进行固液分离5而得到的分离液体5成为溶解有碳酸锂的碳酸锂的饱和水溶液,因此能够用作生成醋酸锂水溶液时的碳酸锂。通过将分离液体5用作碳酸锂源,能够应对多种运转状况。

[0080] 本实施方式的第九方案的锂化合物的制造方法为,在上述第八方案中,

[0081] 二氧化碳是通过生成有机酸锂水溶液而产生的。

[0082] 在生成有机酸锂水溶液时,通过醋酸等有机酸与碳酸锂的反应,在生成有机酸锂的同时还生成二氧化碳。通过将该二氧化碳用于添加至回收液中的二氧化碳,能够减少二氧化碳的废弃量,该回收液为锂离子分离装置中的仅回收锂离子而杂质较少的氢氧化锂水

溶液。

[0083] 本实施方式的第十方案的锂化合物的制造方法为,在上述第一~第九方案中,

[0084] 通过进行固液分离1而得到氢氧化锂。

[0085] 在进行固液分离1时,提供将通过生成所述氢氧化锂水溶液而得到的氢氧化锂水溶液析晶而得的物质,优选提供将使用上述第四方案的锂离子分离装置回收的所述回收液析晶而得的物质。因此,通过固液分离1得到的分离固体1-1成为纯度高的氢氧化锂。即,第十方案可以说是通过本实施方式的锂化合物的制造方法制造的锂化合物为氢氧化锂的方案。

[0086] 本实施方式的第十一方案的锂化合物的制造方法为,在上述第八~第十方案中,通过进行固液分离5而得到碳酸锂。

[0087] 在进行固液分离5时,如上所述,通过由锂离子分离装置仅回收锂离子,向杂质较少的氢氧化锂水溶液即回收液中添加二氧化碳,由此提供包含碳酸锂的水溶液。因此,通过固液分离5得到的分离固体5成为纯度高的碳酸锂。即,第十一方案可以说是通过本实施方式的锂化合物的制造方法制造的锂化合物为碳酸锂的方案。

[0088] 本实施方式的第十二方案的锂化合物的制造方法为,在上述第一~第十方案中,

[0089] 形成金属氢氧化物的金属与形成有机酸金属的金属相同。

[0090] 金属氢氧化物在生成上述氢氧化锂水溶液时使用,有机酸金属在生成上述氢氧化锂水溶液时作为副产物生成,通过供于电化学装置,再生出醋酸等有机酸,且金属作为金属氢氧化物再生。然后,回收的金属氢氧化物在生成氢氧化锂水溶液时使用。即,第十二方案是指该金属循环的方案,通过这样能够实现废弃物的减少。

[0091] 本实施方式的第十三方案的锂化合物的制造方法为,在上述第一~第十二方案中,

[0092] 金属是从钠、钾及钡中选择的至少一种。

[0093] 若金属为这些金属,则生成氢氧化锂水溶液时的反应更迅速地进行,且容易通过电化学装置进行再生,因此能够高效地制造氢氧化锂。

[0094] 本实施方式的第十四方案的锂化合物的制造装置为如下锂化合物的制造装置,其具备:

[0095] 反应槽1、反应槽2、电化学装置及返回管道,

[0096] 所述反应槽1是供碳酸锂、包含有机酸的酸与水混合而生成有机酸锂水溶液的槽,

[0097] 所述反应槽2是供所述有机酸锂水溶液与金属氢氧化物混合而生成氢氧化锂水溶液的槽,

[0098] 所述电化学装置是从将氢氧化锂从所述氢氧化锂水溶液中去除后的水溶液中再生出在生成所述有机酸锂水溶液时使用的有机酸的装置,

[0099] 所述返回管道是使再生出的所述有机酸返回至所述反应槽1的管道。

[0100] 本实施方式的锂化合物的制造装置能够实施:生成有机酸锂水溶液(反应槽1);生成氢氧化锂水溶液(反应槽2);及从通过生成氢氧化锂水溶液而作为副产物生成的有机酸金属中再生出醋酸等有机酸(电化学装置),经由返回管道使再生出的有机酸返回至反应槽1而进行使用,因此适合用于本实施方式的锂化合物的制造方法。即,根据本实施方式的锂

化合物的制造装置,能够从碱水等包含杂质的低成色碳酸锂中高效地制造高纯度的锂化合物。

[0101] 本实施方式的第十五方案的锂化合物的制造装置为,在上述第十四方案中,

[0102] 还具备锂离子分离装置,该锂离子分离装置具备Li选择透过膜,仅将锂离子从所述氢氧化锂水溶液回收至回收液中。

[0103] 本实施方式的第十六方案的锂化合物的制造装置为,在上述第十五方案中,

[0104] 还具备对所述回收液进行析晶的析晶装置。

[0105] 通过具备析晶装置,容易得到纯度更高的氢氧化锂。

[0106] 如上所述,通过具备锂离子分离装置,无需使用试剂就可得到高纯度的氢氧化锂,且仅通过将回收液析晶就可容易地得到高纯度的氢氧化锂。

[0107] [锂化合物的制造方法]

[0108] 以下,对本实施方式的锂化合物的制造方法进一步进行详述。

[0109] 本实施方式的锂化合物的制造方法的特征在于,包括:

[0110] 将碳酸锂、包含有机酸的酸与水在反应槽1中混合而生成包含有机酸锂的有机酸锂水溶液;

[0111] 将所述有机酸锂水溶液与金属氢氧化物在反应槽2中混合而生成氢氧化锂水溶液;及

[0112] 使用电化学装置从通过生成所述氢氧化锂水溶液而作为副产物生成的有机酸金属中再生出有机酸,使该有机酸返回至所述反应槽1,作为所述有机酸使用。

[0113] 参照图1~图4对本实施方式的锂化合物的制造方法进行说明。图1~图4是示出能够进行本实施方式的锂化合物的制造方法的氢氧化锂制造装置的优选的一方案的流程图。在图1及图2中示出采用方法2作为从氢氧化锂水溶液中得到高纯度的氢氧化锂的方法的情况下的流程图,图1示出用于电化学装置的离子交换膜为阴离子交换膜(ANION交换膜)的情况下的流程图,图2示出离子交换膜为阳离子交换膜(CATION交换膜)的情况下的流程图。此外,图3是采用方法1且用于电化学装置的离子交换膜为阴离子交换膜(ANION交换膜)的情况下的流程图,图4是采用方法1且用于电化学装置的离子交换膜为阳离子交换膜(CATION交换膜)的情况下的流程图。

[0114] 在图1及图2所示的流程图中示出:液1(醋酸等有机酸)与包含作为原料的粗碳酸锂(低成色碳酸锂)、通过固液分离5得到的分离液体5的液3(碳酸锂液)在反应槽1中反应,生成水溶液A(有机酸锂水溶液),接着与水溶液B(包含金属氢氧化物的水溶液)在反应槽2中反应,生成水溶液C(氢氧化锂水溶液)。如此,在反应槽1中进行:使碳酸锂与醋酸等有机酸反应而生成包含有机酸锂的有机酸锂水溶液,在反应槽2中进行:使有机酸锂与金属氢氧化物反应而生成氢氧化锂水溶液。

[0115] 此外,在采用方法1作为从氢氧化锂水溶液中得到高纯度的氢氧化锂的方法的情况下,对于在反应槽2中生成的水溶液C,将其作为原液供给至具备Li选择透过膜10c的锂离子分离装置10,仅回收锂离子而成为去Li离子水溶液,作为有机酸金属水溶液供给至电化学装置。此外,在采用方法2的情况下,对于水溶液C,经过析晶及固液分离1得到氢氧化锂作为分离固体1-2,得到包含醋酸金属的水溶液即分离液体1-2,将分离液体1-2作为有机酸金属水溶液供给至电化学装置。

[0116] 在图1的具有阴离子交换膜 (ANION交换膜) 的电化学装置中, 有机酸金属水溶液 (分离液体1-2) 作为阴极液供给, 且水溶液A (有机酸锂水溶液) 作为阳极液供给, 由有机酸金属水溶液中包含的有机酸金属再生出醋酸根离子, 成为水溶液B (包含金属氢氧化物的水溶液)。

[0117] 另一方面, 供给至电化学装置的水溶液A成为还包含从有机酸金属水溶液中再生出的有机酸离子的液1 (包含醋酸等有机酸的酸), 如上所述用于反应槽1中的与碳酸锂的反应。这样, 在电化学装置中, 从通过生成氢氧化锂水溶液而作为副产物生成的有机酸金属中再生出醋酸等有机酸。

[0118] 在使用图2的具有阳离子交换膜 (CATION交换膜) 的电化学装置的情况下, 有机酸金属水溶液 (分离液体1-2) 作为阳极液供给, 由有机酸金属水溶液中包含的有机酸金属再生金属离子, 成为包含有机酸的液1。然后, 在阴极槽中, 在电化学装置中使从有机酸金属水溶液回收了金属离子后的水溶液B的一部分一边循环一边供给, 不循环的水溶液B供给至反应槽2, 液1用于反应槽1中的与碳酸锂的反应。这样, 作为在电化学装置中使用的离子交换膜, 使用阴离子交换膜 (ANION交换膜)、阳离子交换膜 (CATION交换膜) 等任意类型的离子交换膜, 均可从通过生成氢氧化锂水溶液而作为副产物生成的有机酸金属中再生出醋酸等有机酸。

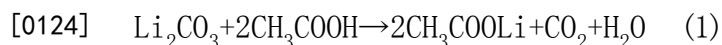
[0119] 此外, 在图3及图4的锂离子分离装置10中, 仅将锂离子从氢氧化锂水溶液中回收的回收液经过析晶及固液分离1而成为高纯度的氢氧化锂, 或者通过与反应槽1中的在醋酸等有机酸与碳酸锂的混合引起的反应中作为副产物生成的包含二氧化碳的混合气体的反应, 而成为高纯度的碳酸锂。

[0120] 此外, 从氢氧化锂水溶液中仅回收锂离子而得到的去Li离子水溶液作为在反应槽2中生成的包含有机酸金属的有机酸金属水溶液而供给至电化学装置。如上所述, 根据电化学装置所具有的离子交换膜的种类, 作为阴极液或作为阳极液供给至电化学装置。此外, 经过析晶及固液分离1从回收液中去除氢氧化锂后的分离液体1-1是含有极微量氢氧化锂的水溶液, 如图3及图4所示地供给至锂离子分离装置10的回收液槽10b即可。

[0121] (生成有机酸锂水溶液)

[0122] 本实施方式的制造方法包括: 将碳酸锂、包含有机酸的酸与水在反应槽1中混合而生成包含有机酸锂的有机酸锂水溶液。

[0123] 由于碳酸锂通常以浆料状供给, 包含醋酸等有机酸的酸作为水溶液供给, 因此可得到在水溶液中包含醋酸锂等有机酸锂的有机酸锂水溶液, 该醋酸锂等有机酸锂是通过碳酸锂与包含醋酸等有机酸的酸的反应而生成的。例如, 在使用醋酸作为有机酸的情况下, 碳酸锂与包含醋酸的酸的反应由以下的化学反应式 (1) 表示。通过以下反应生成的醋酸锂电池材料室在反应槽中溶解于水而以分离为醋酸根离子与锂离子的状态存在, 成为含锂离子水溶液。



[0125] 作为能够在本实施方式的制造方法中使用的有机酸, 除了醋酸以外, 还可优选地例举: 甲酸、丙酸、丁酸等以通式 R^1-COOH (R^1 为氢原子或脂肪族烃基) 表示的具有1个羧基的一元羧酸; 草酸、丙二酸、衣康酸、苹果酸、己二酸等以通式 $\text{R}^2-(\text{COOH})_2$ (R^2 为单键或脂肪族烃基) 表示的具有2个羧基的二元羧酸; 或乌头酸、柠檬酸等以 $\text{R}^3-(\text{COOH})_3$ (R^3 为单键或脂肪族

烃基)表示的具有3个羧基的三元羧酸等。

[0126] 作为一元羧酸的通式中的 R^1 的脂肪族烃基,考虑到与碳酸锂的混合引起的反应性、获得容易性、费用等,可优选地例举烷基、烯基,更优选烷基。此外,从与此相同的观点出发,还优选氢原子。

[0127] R^1 的脂肪族烃基可以是直链状和支链状的任一种,考虑到与碳酸锂的混合引起的反应性、获得容易性、费用等,优选直链状。此外,从与此相同的观点出发,脂肪族烃基的碳数优选为1以上,作为上限优选为8以下,更优选为4以下,进一步优选为3以下,更进一步优选为2以下。

[0128] 此外, R^1 的脂肪族烃基可以被氟原子、氯原子等卤素原子、羟基等取代。

[0129] 作为二元羧酸的通式中的 R^2 的脂肪族烃基,考虑到与碳酸锂的混合引起的反应性、获得容易性、费用等,可优选地例举亚烷基(烷二基)、亚烯基(烯二基),更优选亚烷基(烷二基)。此外,从与此相同的观点出发,还优选单键。

[0130] R^2 的脂肪族烃基可以是直链状和支链状的任一种,考虑到与碳酸锂的混合引起的反应性、获得容易性、费用等,优选直链状。此外,从与此相同的观点出发,脂肪族烃基的碳数优选为1以上,作为上限优选为8以下,更优选为4以下,进一步优选为3以下,更进一步优选为2以下。

[0131] 此外, R^2 的脂肪族烃基可以被氟原子、氯原子等卤素原子、羟基等取代。

[0132] 作为三元羧酸的通式中的 R^3 的脂肪族烃基,考虑到与碳酸锂的混合引起的反应性、获得容易性、费用等,可优选地例举烷三基、烯三基,更优选烷三基。

[0133] R^3 的脂肪族烃基可以是直链状和支链状的任一种,考虑到与碳酸锂的混合引起的反应性、获得容易性、费用等,优选直链状。此外,从与此相同的观点出发,脂肪族烃基的碳数优选为1以上,作为上限优选为8以下,更优选为4以下,进一步优选为3以下。

[0134] 此外, R^3 的脂肪族烃基可以被氟原子、氯原子等卤素原子、羟基等取代,优选被羟基取代。

[0135] 作为能够在本实施方式的制造方法中使用的有机酸,在上述有机酸中,作为一元羧酸,优选甲酸、醋酸,特别优选醋酸,作为二元羧酸,优选草酸,此外,作为三元羧酸,优选柠檬酸。

[0136] 碳酸锂与包含醋酸等有机酸的酸的反应性高,因此迅速地进行反应。因此不需要加热,但也可以根据需要进行加热,在该情况下为室温(23℃)~120℃,优选为室温(23℃)~80℃。

[0137] 此外,如上述化学反应式(1)所示,醋酸等有机酸的使用量相对于碳酸锂以摩尔比计为2倍即可,此外例如也可以为2~5倍左右而过量供给。通过过量供给,醋酸锂的收率提高,因此能够更有效地制造氢氧化锂。

[0138] 在生成有机酸锂水溶液时使用的碳酸锂是本实施方式的制造方法中的起始原料、即用于制造氢氧化锂的原料。

[0139] 作为碳酸锂,例如可例举从盐湖碱水、地热碱水等碱水、以及海水、矿业废水、还有从锂二次电池的处理部件中提取的含锂处理水等中得到的低成色碳酸锂。这样,本实施方式的制造方法中使用的碳酸锂无需是特级试剂。

[0140] 可在本实施方式的制造方法中使用的、从上述碱水等中得到的低成色碳酸锂包含

由吸湿或碱水等带来的水分、其他各种杂质。例如,低成色碳酸锂中通常包含锂、硼、钠、钾、镁、钙等,它们的含量以金属原子计通常为5,000~300,000质量ppm、10~200质量ppm、300~2,000质量ppm、100~800质量ppm、200~1,500质量ppm、1,500~4,500质量ppm。低成色碳酸锂除了上述以外有时还包含氯,该情况下的含量通常为300~2,000质量ppm,有时包含铝、锌、铅等,该情况下的它们的含量以金属原子计通常为0.5~50质量ppm、0.1~10质量ppm、0.1~20质量ppm。此外,有时还包含硫酸盐,通常作为SO₄以50~1,000质量ppm的含量包含。另外,本实施方式的制造方法中使用的低成色碳酸锂根据碱水的性状而变化,因此低成色碳酸锂所能够包含的物质不限于上述物质这点无需赘述。

[0141] 对于包含醋酸等有机酸的酸,包含上述说明的醋酸等有机酸、进行上述化学反应式(1)所示的反应即可,也可以其全部量为醋酸等有机酸,还可以包含醋酸等有机酸以外的酸。从更有效地得到氢氧化锂的观点出发,优选全部量为醋酸等有机酸,在该情况下,可以单独使用上述说明的有机酸或组合使用多种上述说明的有机酸。

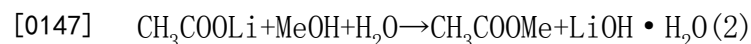
[0142] 此外,作为醋酸等有机酸以外的酸,能够使用盐酸、硫酸等无机酸。此外,也可以使用多种有机酸。

[0143] 在本实施方式的制造方法中,向反应槽1供给碳酸锂、水、有机酸的方法只要最终能够在反应槽1中进行混合就没有特别限制,例如可例举:在低成色碳酸锂中加入水而制成浆料状供给到反应槽1、将有机酸直接供给至反应槽1、或者将有机酸与水混合而将其加入至低成色碳酸锂中制成浆料状从而供给至反应槽1等方法。

[0144] (生成氢氧化锂水溶液)

[0145] 本实施方式的制造方法包括使醋酸锂等有机酸锂与金属氢氧化物反应而生成氢氧化锂水溶液。

[0146] 例如,在使用醋酸作为有机酸而使有机酸锂为醋酸锂的情况下,醋酸锂与金属氢氧化物的反应由以下的化学反应式(2)表示。



[0148] (Me表示金属。)

[0149] 如上所述,醋酸锂等有机酸锂与金属氢氧化物之间和碳酸锂与包含醋酸等有机酸的酸之间同样地反应性高,因此迅速地进行反应。因此,不需要加热,但也可以根据需要进行加热,在该情况下为室温(23℃)~120℃,优选为室温(23℃)~80℃。另外,为了方便而将室温记为23℃,但只是为了方便而记载,并不表示将上述温度条件设为23℃以上,而是表示在进行加热的情况下设为室温(环境温度)以上。

[0150] 作为金属氢氧化物,可优选地例举氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钡等,更优选氢氧化钠、氢氧化钾,进一步优选氢氧化钾。通过使用这样的金属氢氧化物,上述化学反应式(2)所示的反应容易进行,能够高效地得到氢氧化锂。这些金属氢氧化物能够单独使用,也能够组合多种使用,但从简化制造方法、实现效率化的观点出发,优选单独使用,即使用一种金属氢氧化物。

[0151] (电化学装置)

[0152] 在本实施方式的制造方法中,使用电化学装置从上述化学反应式(2)的“CH₃COOMe”、即通过生成氢氧化锂水溶液而作为副产物生成的醋酸金属等有机酸金属中再生出醋酸等有机酸,将该醋酸等有机酸用于生成上述包含醋酸锂等有机酸锂的有机酸锂水

溶液。

[0153] 作为电化学装置,只要是能够进行电解的装置就没有特别限制,例如可优选地采用具备能够从醋酸金属等有机酸金属中回收醋酸等有机酸的离子交换膜的隔膜电化学装置,作为离子交换膜,采用阳离子交换膜(CATION交换膜)、阴离子交换膜(ANION交换膜)。此外,也能够使用双极膜型的电化学装置,在该情况下,使用阴离子交换膜(ANION交换膜)及阳离子交换膜(CATION交换膜)以及双极型离子交换膜(由阴离子交换层与阳离子交换层构成的膜)。其中,作为离子交换膜,优选阳离子交换膜(CATION交换膜)。

[0154] 作为阴离子交换膜,只要能够回收醋酸根离子等有机酸离子就能够没有特别限制地使用,可优选地例举使用了具有氨基作为官能团的强碱性阴离子交换树脂及弱碱性阴离子交换树脂的阴离子交换膜、以及使用了具有季铵基的强碱性阴离子交换树脂的阴离子交换膜。

[0155] 作为阳离子交换膜,只要能够回收钠离子等就能够没有特别限制地使用,例如可优选地例举在氟树脂基体中导入磺基的强酸性阳离子交换膜、Nafion115、Nafion212、Nafion350(科慕化学(Chemrous)公司制)、在苯乙烯-二乙烯基苯共聚物基体中导入磺基的强酸性阳离子交换膜、NEOSEPTA CSE(亚斯通(ASTOM)公司制)、作为烃类阳离子交换膜的SELEMION(AGC工程公司制)等。

[0156] 作为电化学装置,例如可优选地使用如图5所示的装置。图5所示的电化学装置具备阳极1、阴极2及多个阴离子交换膜3。在电化学装置的阴极侧作为阴极液供给的液2、在阳极侧作为阳极液供给的水溶液A、以及从电化学装置排出的液1及水溶液B与离子交换膜为阴离子交换膜的图1相对应。另外,虽然未在本说明书中图示,但在电化学装置所具有的离子交换膜为阳离子交换膜的情况下,也与阴离子交换膜的情况同样地能够具有多个阳离子交换膜。

[0157] 作为阴极液、阳极液而供给的液2是包含通过生成氢氧化锂水溶液而作为副产物生成的醋酸金属等有机酸金属的水溶液,优选为从通过生成上述氢氧化锂水溶液而得到的水溶液中回收氢氧化锂后的、包含作为副产物生成的醋酸金属等有机酸金属的水溶液。更具体而言,如图1~图4所示,液2包含有机酸金属水溶液,在采用方法1作为从氢氧化锂水溶液中得到高纯度的氢氧化锂的方法的情况下,有机酸金属水溶液包含去Li离子水溶液,该去Li离子水溶液是从氢氧化锂水溶液中使用锂离子分离装置仅回收锂离子而去除氢氧化锂的、包含有机酸金属的溶液(参照图3及图4)。此外,在采用方法2的情况下,成为将氢氧化锂水溶液析晶并进行固液分离1而得到的分离液体1-2。在电化学装置中,从阴极液中包含的醋酸金属等有机酸金属中,将醋酸根离子等有机酸离子回收至阳极液(参照图1及图2)。

[0158] 如图1及图3所示,在采用阴离子交换膜作为电化学装置的离子交换膜的情况下,作为阴极液的液2可以在包含通过锂离子分离装置得到的去Li离子水溶液或通过固液分离1得到的分离液体1-2的同时还包含水溶液B。另一方面,在采用阳离子交换膜作为电化学装置的离子交换膜的情况下,如图2及图4所示,作为阳极液的液2成为通过锂离子分离装置得到的去Li离子水溶液或通过固液分离1得到的分离液体1-2。

[0159] 作为阳极液,在图1及图3的电化学装置具有阴离子交换膜的情况下,优选使通过生成上述有机酸锂水溶液而得到的有机酸锂水溶液及氢氧化钾(水溶液A)循环来使用。通过使用盐浓度高的水溶液,例如在采用隔膜式的电化学装置的情况下,能够减少隔膜电解

所需要的电力,且能够减少废弃物。

[0160] 在电化学装置具有阳离子交换膜且采用图2的方法2的情况下,使用将氢氧化锂水溶液析晶并进行固液分离1而得到的分离液体1-2作为阳极液,在电化学装置具有阳离子交换膜且采用图4的锂离子分离装置的情况下,使用去Li离子水溶液(有机酸金属水溶液)作为阳极液。

[0161] 作为从电化学装置的阴极侧排出的水溶液B,在图1的具有阴离子交换膜的情况下为从上述液2中包含的有机酸金属中回收有机酸离子后的残液,在图2的具有阳离子交换膜的情况下为从上述液2中包含的有机酸金属中回收金属离子后的液体,成为包含由有机酸金属所含的金属形成的金属氢氧化物的水溶液。水溶液B在任一情况下均为包含金属氢氧化物的水溶液,因此从减少废弃物的观点出发,优选用于反应槽2中的与有机酸锂的反应。采用图3及图4的锂离子分离装置的情况下的水溶液B也能够根据电化学装置所具有的离子交换膜的种类进行替换,但均为包含金属氢氧化物的水溶液。

[0162] 在图1及图2的情况下,如上所述,金属氢氧化物中包含的金属从金属氢氧化物(水溶液B)中经过反应槽2中的反应而成为有机酸金属(水溶液C、分离液体1-2),在电化学装置中从该有机酸金属(液2)成为金属氢氧化物(水溶液B),因此该金属循环。此外,在图3及图4的具有锂离子分离装置的情况下,金属氢氧化物中包含的金属与上述图1及图2的情况同样地成为有机酸金属(水溶液C)。接着,从锂离子分离装置中作为去Li离子水溶液(有机酸金属水溶液)排出,在电化学装置中从有机酸金属(液2)成为金属氢氧化物(水溶液B),因此该金属循环。

[0163] 因此,该循环的金属与上述金属氢氧化物中包含的金属相同。作为金属氢氧化物中包含的金属,可优选地例举钠、钾、钡等,更优选钠、钾,进一步优选钾。这些金属可以单独使用,也可以将多种组合使用。

[0164] 从电化学装置排出的液1成为从上述液2中包含的有机酸金属中回收有机酸离子(图1)或者液2中包含的金属离子被去除(图2),而大量包含醋酸等有机酸的水溶液。在本实施方式的制造方法中,液1被用作与碳酸锂反应的醋酸等有机酸。图3及图4所示的采用锂离子分离装置的情况也同样。

[0165] 此外,在利用电化学装置进行上述有机酸离子的回收等时,从阳极产生氢,从阴极产生氧。这些产生的氢及氧伴随从电化学装置排出的液1,在生成有机酸锂水溶液的过程中与二氧化碳一起作为混合气体产生。如上所述,二氧化碳能够在作为混合气体添加至杂质较少的氢氧化锂水溶液即分离液体2中从而得到碳酸锂时使用(也参照图1及图2)。此外,在具有锂离子分离装置的情况下,如图3所示,混合气体能够在添加至从锂离子分离装置排出的回收液中从而得到碳酸锂时使用。

[0166] (具备Li选择透过膜的锂离子分离装置)

[0167] 在本实施方式的制造方法中,优选为,对于通过生成上述氢氧化锂水溶液而得到的氢氧化锂水溶液,使用具备Li选择透过膜的锂离子分离装置,仅将锂离子回收至回收液。通过使用锂离子分离装置,无需使用试剂就可得到高纯度的氢氧化锂,且仅通过将回收液析晶就可容易地得到高纯度的氢氧化锂。

[0168] 如图3及图4所示,锂离子分离装置10是具备供给水溶液C(氢氧化锂水溶液)的原液槽10a、储存回收液的回收液槽10b及选择性地仅使锂离子透过的Li选择透过膜10c的装

置。在图3及图4中,供给至原液槽10a的水溶液C(氢氧化锂水溶液)中包含的锂离子通过Li选择透过膜10c,由回收液回收。此外,示出锂离子分离装置10在一个槽(原液槽10a侧)具备第一电极10d(阳极),在另一个槽(回收液槽10b侧)具备第二电极10e(阴极)。这样,锂离子从阳极侧向阴极侧移动,由此从供给至原液槽10a的水溶液C(氢氧化锂水溶液)向回收液槽10b的回收液移动。接着,关于回收到回收液中的锂离子,在蒸发析晶、冷却析晶等析晶中生成的氢氧化锂及滤液通过固液分离等分离,进一步根据需要对氢氧化锂进行干燥等,由此成为高纯度的氢氧化锂。

[0169] 锂离子分离装置10也可以具有用于储存原液槽10a及回收液槽10b中的原液及回收液的储存罐(未图示)。通过具有储存罐,能够根据需要储存原液及回收液,使原液及回收液分别在原液槽10a、回收液槽10b与储存罐之间循环等,因此能够应对各种状况。

[0170] 例如,在设置了回收液的储存罐的情况下,能够进行:回收液的循环;在锂离子分离装置10中,将回收了锂离子的回收液暂时储存于储存罐,储存罐内的回收液中包含的锂离子的浓度达到一定以上时,从储存罐中将回收液析晶,进行固液分离等根据需要进行处理,得到成为产品的氢氧化锂。此外,根据成为产品的氢氧化锂及碳酸锂的需求量,容易地调整回收液的分配。

[0171] 此外,例如在设置了原液的储存罐的情况下,能够进行:原液的循环;根据锂离子分离装置的运转状况,暂时储存来自反应槽2的水溶液C之后向锂离子分离装置10的原液槽10a供给;以及根据电化学装置的运转状况将在锂离子分离装置10中回收了锂离子后的去Li离子水溶液暂时储存至储存罐,向电化学装置供给。

[0172] 如图3及图4所示,在本实施方式的制造方法中使用的锂离子分离装置10可以是在一个槽中由Li选择透过膜10c分隔而分成原液槽10a及回收液槽10b的槽的形态,也可以是原液槽10a及回收液槽10b这两个槽经由Li选择透过膜10c连结的形态。

[0173] Li选择透过膜是具有使作为原液的水溶液C(氢氧化锂水溶液)中的Li离子移动至回收液的功能的膜,通常以分隔作为原液的水溶液C(氢氧化锂水溶液)与回收液的方式设置(参照图3及图4)。

[0174] Li选择透过膜优选由Li选择透过膜主体与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离子导体(离子导体)构成,该Li吸附层在供给该作为原液的水溶液C(氢氧化锂水溶液)的一侧形成为薄层。

[0175] 若使用超Li离子导体作为Li选择透过膜主体,则通过增大在电极间流动的Li离子的离子电流,能够提高Li的回收效率。在此,水溶液中包含的Li离子作为在周围配位有水分子的水合Li离子存在。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选择透过膜与原液之间的界面)实现容易去除水分子的状况是有效的。

[0176] 因此,优选在Li选择透过膜的表面形成有吸附Li离子提取液中的Li离子(除水合物以外)的Li吸附层。即,Li选择透过膜优选为进行了表面Li吸附处理的Li选择透过膜。作为Li吸附层,如后所述,可优选地例举通过对构成Li选择透过膜的材料的面进行改性而形成的层。

[0177] 作为构成Li选择透过膜主体的材料,例如可优选地例举以下的包含Li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Li的氧化物、氮氧化物等。

[0178] 作为包含Li的氧化物,例如可例举钛酸锂镧: $(Li_x, La_y)TiO_z$ (其中, $x=3a-2b$ 、 $y=$

$2/3-a, z=3-b, 0 < a \leq 1/6, 0 \leq b \leq 0.06, x > 0$) (以下也称为“LLTO”)、锆酸锂镧: $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (以下也称为“LLZO”)、铌酸锂镧: $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 、钽酸锂镧: $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 等,作为LLTO,更具体而言能够使用 $\text{Li}_{0.29}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ ($a \approx 0.1, b \approx 0$)。

[0179] 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以高温(1000℃以上)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,关于其他包含Li的氧化物以及后述的氮氧化物也同样。

[0180] 作为能够用作构成Li选择透过膜主体的材料的超Li离子导体,作为包含Li的氧化物,除了上述的LLTO、LLZO等以外,例如还可例举Li取代型NASICON(Na Super Ionic Conductor:钠超离子导体)型晶体即 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x(\text{Ti}, \text{Ge})_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (在此, $0 \leq x \leq 0.6, 0 \leq y \leq 0.6$) ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{GeO}_2$ 类,以下也称为“LASiPTiGeO”)等。

[0181] 此外,作为包含Li的氮氧化物,可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。

[0182] 上述包含Li的氧化物、氮氧化物等超Li离子导体在其构成元素之一中包含Li,晶体外的Li离子在晶体中的Li位点之间移动,由此表现出离子传导性。Li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Li离子(Li^+),与Li离子一起存在于原液中的Li的水合物离子无法进入Li位点,因此不在晶体中传导。关于这一点,与W02015/020121号中记载的Li选择透过膜相同。

[0183] 在此,若通过Li吸附层特别地仅使锂离子大量吸附于Li选择透过膜主体的表面,则在吸附时水合锂离子水分子被去除,仅成为锂离子,因此能够增大从Li选择透过膜主体中的原液侧向回收液侧的锂离子的传导效率(流过Li选择透过膜主体的离子电流)。

[0184] 如图3所示, Li选择透过膜可以不设置阳极、阴极,此外,也可以接合有阳极、阴极。在设置有阳极、阴极的情况下,优选在Li选择透过膜的原液侧设置阳极,在回收液侧设置阴极。通过该构成, Li选择透过膜的原液侧、回收液侧的固液界面分别保持为正电位、负电位,能够回收锂离子。

[0185] 作为阳极、阴极的材料,能够分别适当使用在原液、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、Pt、Ni、Ti-Ir合金、或它们的合金等。

[0186] 作为Li选择透过膜使用的上述材料为固体,但已知通过使Li离子在晶体中以接近自由电子的形式流动而示出导电性。因此,在将阳极设为正电位、将阴极设为负电位的情况下,阳极侧的原液中的Li离子(正离子)中的到达Li选择透过膜的阴极侧的Li离子通过离子传导从Li选择透过膜的阳极侧(原液)朝向阴极侧(回收液)流动。到达Li选择透过膜的阴极侧的Li离子被回收至回收液中。因此,在经过规定时间后,原液中的Li离子浓度降低,回收液中的Li离子浓度增大。

[0187] 作为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,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Li吸附层。可推定通过该处理, 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Li被酸中的氢取代而形成与

$H_{0.29}La_{0.57}TiO_3$ 接近的组成的物质层(HLTO)。在此,根据W02017/131051号中的X射线衍射结果,表面的薄层(HLTO)的形成由存在具有与Li选择透过膜主体(例如LLTO)不同的峰的物质这一情况证实。

[0188] HLTO中的H位点原本是Li进入的位点,因此H特别容易被Li离子取代,并且难以被其他离子(钠离子等)取代。因此,HLTO作为Li吸附层发挥功能。此外,由于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外表面。

[0189] 此外,锂离子分离装置也可以具备对回收液进行加热的加热器。通过对回收液进行加热,回收液的锂离子溶解度提高,能够以该提高的量从作为原液的氢氧化锂水溶液中供给锂离子,因此能够大量回收锂离子。

[0190] (锂离子分离装置的运转条件)

[0191] 在对回收液进行加热的情况下,加热温度优选为 50°C 以上,更优选为 60°C 以上,进一步优选为 70°C 以上,特别优选为 80°C 以上,作为上限优选为 100°C 以下,更优选为 95°C 以下,进一步优选为 90°C 以下。若将加热温度设为上述范围内,则能够更有效地回收锂离子。

[0192] 加热器的形式没有特别限制,例如能够使用由电气、热介质等实现的夹套型、加热器型等的换热器。此外,也能够使回收液的一部分一边通过加热器一边循环加热,在该情况下也能够使用壳管式换热器。

[0193] 在本实施方式的制造方法中,可以对作为原液的水溶液C(氢氧化锂水溶液)进行pH控制。通过进行pH控制,能够高效地回收锂离子。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,对于pH12以上14以下,设为pH的12中包含11.5以上且小于12.5的值作为原液的pH,pH的14中包含13.5以上且小于14.5的值作为原液的pH,pH12以上14以下实质上表示11.5以上且小于14.5的范围。

[0194] 此外,作为原液的水溶液C(氢氧化锂水溶液)可以与回收液同样地调节温度,具体而言也可以加热。由此,容易将回收液的温度调节为 50°C 以上,能够以高效率回收锂离子。在调节原液的温度的情况下,其调节温度设为上述回收液的温度调节范围内即可。

[0195] (析晶及固液分离1)

[0196] 在本实施方式的制造方法中,在使用上述方法1的锂离子分离装置的情况下,优选将在锂离子分离装置中从氢氧化锂水溶液中仅回收锂离子而得到的回收液析晶。通过进行析晶,能够纯化氢氧化锂,使纯度提高。

[0197] 在该情况下,即在采用从氢氧化锂水溶液得到高纯度的氢氧化锂时使用具备Li选择透过膜的锂离子分离装置仅回收锂离子而进行的方法1的情况下,作为进行析晶的方法,只要可从回收液中得到氢氧化锂就没有特别限制,例如可优选地例举基于过滤的方法、冷却析晶、蒸发析晶、pH析晶等,从更高效地得到高纯度的氢氧化锂的观点出发,更优选蒸发析晶。

[0198] 在锂离子分离装置中,在对回收液、作为原液的水溶液C(氢氧化锂水溶液)进行加热的情况下,能够降低蒸发所需的能量,因此优选采用蒸发析晶。

[0199] 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,例如优选为一边将温度优选地调节为 80°C 以上 100°C 以下一边进行蒸发析晶。从更高效地进行蒸发析晶的观点出发,调节温度更优选为 85°C 以上,进一步优选为 90°C

以上。

[0200] 从更高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,能够将其加入回收液等再利用。

[0201] 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,从更高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。

[0202] 此外,也可以一边供给惰性气体一边进行蒸发析晶,作为此时的惰性气体,使用氮气、氩气等即可。从抑制碳酸化的观点出发,只要一氧化碳、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。

[0203] 对通过上述析晶而得到的氢氧化锂析晶后的液体进行固液分离1而得到氢氧化锂作为分离固体1-1。优选通过利用乙醇等对分离固体1-1进行清洗来去除杂质。

[0204] 固液分离1使用通常通用的固液分离装置进行即可,作为固液分离装置,能够使用真空过滤器、加压过滤器、离心分离机、带式加压机、螺旋加压机等。后述的固液分离2~固液分离5也同样。

[0205] 接着,优选通过在常温下进行干燥等去除乙醇,从而得到纯化的氢氧化锂。分离固体1-1的氢氧化锂纯度高,能够当成通过本实施方式的制造方法制造的产品。此外,在该情况下(采用方法1的情况下),在锂离子分离装置中得到的回收液是仅回收锂离子的回收液,因此杂质极少,不需要在方法2中优选采用的再溶解槽中的再溶解、使用了金属去除剂的纯化等处理。

[0206] 此外,在固液分离1中,将分离固体1-1的氢氧化锂分离后的液体即分离液体1-1成为包含未能通过析晶而分离的微量的氢氧化锂的水溶液。如图3及图4所示,将分离液体1-1供给至锂离子分离装置的回收液槽即可。

[0207] 此外,在本实施方式的制造方法中,在采用上述方法2的情况下,可以将通过生成上述氢氧化锂水溶液而得到的氢氧化锂水溶液析晶。通过进行析晶,能够纯化氢氧化锂,使纯度提高。

[0208] 在该情况下,即在采用从氢氧化锂水溶液得到高纯度的氢氧化锂时,不使用锂离子分离装置而是经过析晶、固液分离、再溶解、去除杂质得到氢氧化锂水溶液的方法2的情况下,作为进行析晶的方法,可例举基于过滤的方法、基于加热浓缩的方法、基于pH析晶的方法等,从高效且抑制能量的消耗的观点出发,优选基于pH析晶的方法。

[0209] 例如能够在有机酸锂水溶液中滴加包含金属氢氧化物的水溶液来进行pH析晶。具体而言,在包含从电化学装置得到的金属氢氧化物的水溶液(例如氢氧化钾水溶液等水溶液B)中,以钾相对于锂的摩尔比优选为0.5倍以上、更优选为0.75倍以上、进一步优选为等摩尔(1.0倍)以上、作为上限优选为4.0倍以下、更优选为3.5倍以下、进一步优选为3.0倍以下的方式,滴加水溶液A(有机酸锂水溶液)、在进行固液分离4的情况下滴加分离液体4,从而使氢氧化锂水合物析晶。在该情况下,有机酸锂水溶液及氢氧化钾水溶液的滴加时间优选设为1~6小时即可。

[0210] 接着,优选将通过上述滴加而使氢氧化锂水合物析晶的液体搅拌,优选搅拌15分钟~2小时,使氢氧化锂的晶体熟化。

[0211] 在图1及图2中,示出为作为独立的一个装置而具有析晶装置,但从高效的观点出

发,在方法2的情况下,优选反应槽2兼作析晶装置。如上所述,能够在作为母液的水溶液B中滴加成为籽晶的水溶液A或分离液体4来进行析晶。因此,只要反应槽2具备滴加水溶液A或分离液体4的单元,就能够在进行有机酸锂与金属氢氧化物的反应的同时进行析晶,因此无需另外设置析晶装置。

[0212] 对使氢氧化锂的晶体熟化后的、氢氧化锂析晶的液体进行固液分离1而得到的分离固体1-2优选利用乙醇等进行清洗而去除杂质。

[0213] 在方法2的情况下,固液分离1与上述方法1中的固液分离1同样地使用通常通用的固液分离装置进行即可,作为固液分离装置,能够使用真空过滤器、加压过滤器、离心分离机、带式加压机、螺旋加压机等。

[0214] 接着,优选通过在常温下进行干燥等去除乙醇,从而得到纯化的氢氧化锂。分离固体1-2的氢氧化锂纯度高,能够当做通过本实施方式的制造方法制造的产品。此外,通过经过后述的再溶解等处理,氢氧化锂的纯度提高,因此当然也可以将经过该处理的氢氧化锂当做产品。

[0215] 此外,进行固液分离1而得到的分离液体1-2如上所述是包含有机酸金属的水溶液,被供给到电化学装置,从有机酸金属回收有机酸离子,作为包含金属氢氧化物的水溶液(水溶液B)用于与有机酸锂的反应,得到氢氧化锂。

[0216] (再溶解及固液分离2)

[0217] 在本实施方式的制造方法中,在从氢氧化锂水溶液得到高纯度的氢氧化锂时采用方法2的情况下,优选包括:使用通过上述析晶及固液分离1得到的氢氧化锂(分离固体1-2)生成氢氧化锂水溶液;在该水溶液中添加去除形成有机酸金属的金属的金属去除剂,进行固液分离2。对于使用作为分离固体1-2的氢氧化锂生成氢氧化锂水溶液,由于将氢氧化锂再次制成氢氧化锂水溶液,因此也称为“再溶解”。

[0218] 通过再溶解、添加金属去除剂并进行固液分离2,去除可能包含在通过上述析晶而纯化的氢氧化锂中的、形成有机酸金属的金属等杂质,可得到纯度更高的氢氧化锂。

[0219] 在再溶解时,能够根据需要供给纯水来溶解氢氧化锂,并且也能够使用通过后述的固液分离3得到的分离液体3。再溶解而得到的水溶液D是包含高纯度的氢氧化锂的水溶液。

[0220] 再溶解可以在室温下进行,也可以根据需要加热而进行。通过加热,能够更快地再溶解,因此能够在时间上实现高效化,但由于会导致热能的损失,因此能量效率降低。因此,根据期望来判断是否需要加热即可。

[0221] 在进行加热的情况下,加热温度没有特别限制,由于根据作为起始原料的低成色碳酸锂的性状、装置的规模等而变化,因此不能一概而论,但若考虑时间与热能的消耗的平衡,则优选为40℃以上,更优选为60℃以上,作为上限优选为90℃以下,更优选为85℃以下。

[0222] 也可以一边搅拌一边进行再溶解。通过搅拌,能够更快地再溶解,因此能够在时间上实现高效化,但由于会导致能量的损失,因此能量效率降低。因此,根据期望来判断是否需要搅拌即可。

[0223] 在进行搅拌的情况下,搅拌时间(再溶解所需的时间)没有特别限制,由于根据作为起始原料的低成色碳酸锂的性状、装置的规模等而变化,因此不能一概而论,但若考虑时间与能量的消耗的平衡,则优选为10分钟以上,更优选为30分钟以上,作为上限优选为3小

时以下,更优选为2小时以下,进一步优选为1.5小时以下。

[0224] 作为在再溶解而得到的水溶液D中添加的金属去除剂,根据去除的金属适当选择即可,例如去除的金属为在本实施方式的制造方法中特别优选的钾的情况下,能够优选地使用六氟硅酸(H_2SiF_6)等。

[0225] 通过固液分离2得到的分离固体2包含分离固体1-2的氢氧化锂中可能包含的钾、镁等杂质。

[0226] 此外,通过固液分离2得到的分离液体2成为去除了这些杂质的、包含纯度高的氢氧化锂的水溶液。

[0227] (冷却及固液分离3)

[0228] 在本实施方式的制造方法中,在从氢氧化锂水溶液得到高纯度的氢氧化锂时采用方法2的情况下,若对由上述固液分离2得到的分离液体2即包含纯度高的氢氧化锂的水溶液进行冷却,则氢氧化锂重结晶,通过进行固液分离3,得到纯度高的氢氧化锂作为分离固体3。分离固体3的氢氧化锂成为通过本实施方式的制造方法制造的产品。

[0229] 通过固液分离3得到的分离液体3是包含未通过上述冷却而重结晶的氢氧化锂的饱和水溶液。从削减废弃物的观点出发,将分离液体3用于上述再溶解即可。另外,分离液体3是包含氢氧化锂的饱和水溶液,但在再溶解时自然上升至冷却前的温度,因此能够进一步溶解氢氧化锂。此外,可以根据需要将分离液体3加热使用。

[0230] 通过本实施方式的制造方法制造氢氧化锂的情况下,能够将通过进行固液分离1、固液分离3而得到的分离固体1-2及分离固体3作为产品。这些氢氧化锂通常为一水合物($LiOH \cdot H_2O$)。得到的氢氧化锂根据用途能够直接原样使用,并且还能够进一步脱水使用。

[0231] 在对氢氧化锂的一水合物进行脱水的情况下,通过加热、减压等通常进行的干燥来进行即可。

[0232] (草酸添加及固液分离4)

[0233] 如图1及图2所示,本实施方式的制造方法优选进一步包括:在通过生成有机酸锂水溶液而得到的有机酸锂水溶液(水溶液A)中添加草酸,进行固液分离4。

[0234] 通过添加草酸,能够使有机酸锂水溶液(水溶液A)中包含的低成色碳酸锂中可能包含的钙、其他重金属等沉淀。然后,通过固液分离4能够将该沉淀的杂质作为分离固体4去除。

[0235] 通过固液分离4得到的分离液体4成为将杂质作为分离固体4去除后的有机酸锂水溶液(水溶液A)。因此,优选通过分离液体4与金属氧化物的反应来进行氢氧化锂水溶液的生成。由于进行固液分离4而使得杂质少,因此其结果为可得到纯度提高的氢氧化锂。

[0236] 此外,在采用图3及图4的锂离子分离装置的情况下,可以添加从电化学装置的阴极侧排出的水溶液B(包含金属氢氧化物的水溶液)来代替草酸。

[0237] (二氧化碳的添加及固液分离5)

[0238] 如图3及图4所示,本实施方式的制造方法还包括在回收液中添加二氧化碳,进行固液分离5,并且能够将通过进行固液分离5而得到的分离液体5中包含的碳酸锂用于所述有机酸锂水溶液的生成。此外,在从氢氧化锂水溶液得到高纯度的氢氧化锂时采用方法2的情况下,如图1及图2所示,对于分离液体2,能够与上述回收液同样地添加二氧化碳并进行固液分离5,将通过进行固液分离5而得到的分离液体5中包含的碳酸锂用于生成所述有机

酸锂水溶液。

[0239] 回收液及分离液体2是包含纯度高的氢氧化锂的水溶液,若向其中添加二氧化碳,则可得纯度高的碳酸锂。通过进行固液分离5,可得纯度高的碳酸锂作为分离固体5。分离固体5的碳酸锂成为通过本实施方式的制造方法制造的产品。

[0240] 优选二氧化碳是通过生成有机酸锂水溶液而产生的。根据上述化学反应式(1),通过使碳酸锂与醋酸等有机酸反应,产生二氧化碳。虽然二氧化碳也可以直接原样废弃,但从减少废弃物的观点出发,优选在由氢氧化锂生成碳酸锂时使用。如图1及图2所示,在反应槽1中,通过液1(包含醋酸等有机酸的酸)与液3(碳酸锂液)反应,将二氧化碳以包含在混合气体中的形式添加至分离液体2中即可。

[0241] [锂化合物的制造装置]

[0242] 本实施方式的锂化合物的制造装置是如下制造装置,其具备:

[0243] 反应槽1、反应槽2、电化学装置及返回管道,

[0244] 所述反应槽1是供碳酸锂、包含有机酸的酸与水混合而生成有机酸锂水溶液的槽,

[0245] 所述反应槽2是供所述有机酸锂水溶液与金属氢氧化物混合而生成氢氧化锂水溶液的槽,

[0246] 所述电化学装置是从将氢氧化锂从所述氢氧化锂水溶液中去除后的水溶液中再生出在生成所述有机酸锂水溶液时使用的有机酸的装置,

[0247] 所述返回管道是使再生出的所述有机酸返回至所述反应槽1的管道。

[0248] 对于反应槽1、反应槽2及电化学装置的功能,即反应槽1发挥通过混合使碳酸锂与包含醋酸等有机酸的酸反应而生成有机酸锂水溶液的功能,反应槽2发挥通过混合使所述有机酸锂水溶液与金属氢氧化物反应而生成氢氧化锂水溶液的功能,以及电化学装置发挥从将氢氧化锂从氢氧化锂水溶液中去除后的水溶液中再生出在生成所述有机酸锂水溶液时使用的醋酸等有机酸的功能,与上述本实施方式的锂化合物的制造方法中说明的一致。

[0249] 反应槽1、反应槽2只要是能够通过混合而进行上述反应的槽则其形式没有特别限制,使用通常的槽形的反应槽即可。此外,为了在这些反应槽中进行混合,可以根据需要具备搅拌机,也可以具备加热设备。

[0250] 此外,电化学装置的构成与上述本实施方式的锂化合物的制造方法中说明的一致。

[0251] 通过反应槽1中的醋酸等有机酸与碳酸锂的混合引起的反应,作为副产物生成二氧化碳,作为副产物生成的二氧化碳作为混合气体添加至分离液体2中,一部分二氧化碳溶解在从反应槽1供给的水溶液A(有机酸锂水溶液)中。溶解于水溶液A中的二氧化碳成为在其后的反应槽2中、且采用方法2的情况下在再溶解槽中生成碳酸锂的主要原因。碳酸锂在本实施方式的制造方法中制造氢氧化锂时可能成为杂质。

[0252] 因此,在反应槽2中,优选具备供给惰性气体的单元作为去除水溶液中的二氧化碳的单元。在该情况下,惰性气体的供给单元优选为能够通过鼓泡供给惰性气体的规格。

[0253] 此外,关于由二氧化碳生成碳酸锂,优选具有惰性气体供给单元,该单元能够使反应槽2及再溶解槽的下游即固液分离2、固液分离3及固液分离5处于惰性气体的气氛下。此外,在再溶解槽中优选使惰性气体鼓泡。

[0254] 通过具有这样的单元,在碳酸锂可能成为杂质的情况下,能够排除成为其主要原

因的二氧化碳,因此能够抑制碳酸锂的生成。

[0255] (析晶装置)

[0256] 本实施方式的锂化合物的制造装置优选还具备将上述回收液析晶的析晶装置。此外,在从氢氧化锂水溶液得到高纯度的氢氧化锂时采用方法2的情况下,优选具备将氢氧化锂水溶液析晶的析晶装置。通过具备析晶装置,能够提高氢氧化锂的纯度。

[0257] 本实施方式的锂化合物的制造装置所具有的析晶装置与上述本实施方式的锂化合物的制造方法中说明的一致。例如在从氢氧化锂水溶液得到高纯度的氢氧化锂时采用方法2的情况下,如上所述,在本实施方式的制造装置中,能够在上述反应槽2中进行兼用,若考虑效率,则优选在反应槽2中进行兼用。反应槽2只要具备对成为母液的水溶液B及滴加的水溶液A等进行搅拌的搅拌机,并且具备能够滴加水溶液A等的单元,就能够兼作析晶装置。在该情况下,无需单独的独立的析晶装置。

[0258] 在析晶装置中进行的析晶与上述本实施方式的锂化合物的制造方法中说明的一致,只要能够实施所采用的析晶的方法,则其形式没有特别限制。在从氢氧化锂水溶液中得到高纯度的氢氧化锂时采用方法1的情况下,优选采用能够进行蒸发析晶的装置,在采用方法2的情况下,优选采用能够进行pH析晶的装置。

[0259] (其他设备)

[0260] 本实施方式的制造装置需要具备反应槽1、反应槽2、电化学装置及返回管道,优选具有具备Li选择透过膜的锂离子分离装置、析晶装置。

[0261] 在此,具备Li选择透过膜的锂离子分离装置是在从氢氧化锂水溶液得到高纯度的氢氧化锂时采用方法1的情况下采用的装置。锂离子分离装置的构成与上述本实施方式的锂化合物的制造方法中说明的一致。通过具有锂离子分离装置,本实施方式的制造装置不需要使用试剂就可得到高纯度的氢氧化锂,且仅通过将回收液析晶就容易地制造高纯度的氢氧化锂。此外,在该情况下,也可以具备将回收液析晶的析晶装置、固液分离装置、以及用于根据需要进行干燥等的干燥机。

[0262] 在从氢氧化锂水溶液得到高纯度的氢氧化锂时采用方法2的情况下,也可以使用析晶装置。此外,如图1~图4所示,本实施方式的制造装置能够具有能够进行固液分离1~固液分离5的固液分离装置、供给草酸等有机酸的单元、供给金属去除剂的单元、用于进行氢氧化锂的再溶解的再溶解槽、以及冷却氢氧化锂的单元作为这些以外的装置。

[0263] 只要根据在上述本实施方式的锂化合物的制造方法中采用的方法具备这些装置等即可。

[0264] (储存罐)

[0265] 本实施方式的制造装置可以根据需要具备储存罐(未图示)。

[0266] 例如,如上所述,可例举在采用锂离子分离装置时用于储存原液及回收液的储存罐。通过具有原液及回收液的储存罐,能够应对各种运转。

[0267] 通过设置回收液用的储存罐,容易进行回收液的循环;进行储存直到回收液中包含的锂离子成为规定浓度以上;以及根据成为产品的氢氧化锂及碳酸锂的要求量进行回收液的分配的调整,因此本实施方式的制造装置的操作性提高。另一方面,通过设置原液用的储存罐,容易进行原液的循环;根据锂离子分离装置、电化学装置的运转状况,暂时储存作为原液的水溶液C、去Li离子水溶液,因此本实施方式的制造装置的操作性提高。

[0268] 除了上述以外,例如还可例举用于储存成为供给至电化学装置的液体的液2、水溶液A及B的储存罐。通过具有储存向电化学装置供给的液体的储存罐,容易根据电化学装置的运转状况来调整供给量,因此本实施方式的制造装置的操作性提高。

[0269] 有时根据需向锂离子分离装置、电化学装置供给纯水,但通过一次性供给至储存罐后再供给至电化学装置,容易管理纯水的供给,本实施方式的制造装置的操作性提高。

[0270] 也可以具备用于储存作为原料的碳酸锂、水、有机酸的储存罐。

[0271] 例如,在图1~图4中,示出将水向碳酸锂的管线供给。作为原料的低成色碳酸锂(粗碳酸锂)如上所述以浆料状供给,但也可以具备用于浆料调整的储存罐。在该情况下,供给作为原料的低成色碳酸锂(粗碳酸锂)及水,并预先进行混合等,作为浆料状供给至反应槽1即可。通过具备储存罐,还能够根据反应槽1中的混合状况等来调整低成色碳酸锂的浆料的供给量,因此本实施方式的制造装置的操作性提高。

[0272] 此外,在图1~图4中,示出将有机酸直接供给至反应槽1。针对有机酸,也能够预先暂时储存于储存罐并根据反应槽1中的混合状况等来调整有机酸的供给量,因此本实施方式的制造装置的操作性提高。

[0273] 实施例

[0274] 接着,通过实施例对本发明具体地进行说明,但本发明并不受这些例子的任何限定。

[0275] (原子含量的测量)

[0276] 称量试样后,添加稀硝酸(3质量%水溶液)使其溶解,使用ICP发光分光分析装置(“5100ICP-OES(型号)”,安捷伦科技株式会社制),测量锂离子提取液等试样中包含的各种原子的含量。

[0277] (纯度的测量)

[0278] 在手套箱(露点:-100℃左右,氮气气氛)内称量在实施例中得到的氢氧化锂后,溶解于水,使用电位差滴定装置(“COM-1600(型号)”,平沼产业(株)制)进行测量并计算出氢氧化锂的纯度。

[0279] (实施例1)

[0280] 准备按照以下的(低成色碳酸锂的制备)制备的、包含第1表所示的元素的低成色碳酸锂,使用图1所示的锂化合物的制造装置,制作氢氧化锂、碳酸锂。得到的氢氧化锂的纯度为99.9%,得到了纯度极高的氢氧化锂。如下进行锂化合物的制造装置中的各设备等中的各工序的操作。

[0281] (低成色碳酸锂的制备)

[0282] 在碳酸锂(市售品)中添加设想源自碱水的作为杂质成分的Ca、Mg等金属,制备第1表所示的物质作为起始原料即低成色碳酸锂。低成色碳酸锂的碳酸锂的纯度为90.7质量%。

[0283] (反应槽1及草酸处理)

[0284] 在反应槽1中,在包含上述的低成色碳酸锂的水溶液(碳酸锂含量:99.0摩尔%)中以成为碳酸锂的1.1倍摩尔的方式混合醋酸,制备4.72mol/L的醋酸锂溶液(水溶液A)。醋酸锂溶液(水溶液A)中包含的Ca含量为0.90摩尔%。接着,通过过滤(固液分离4)将添加水溶液A中的Ca浓度的1.1倍摩尔的草酸而生成的白色固体(分离固体4)分离。以上的处理在室

温(25℃)下进行。

[0285] 在此,过滤(固液分离4)通过真空过滤进行。滤纸使用一般的市售的滤纸(“No.5(型号)”,ADVANTEC东洋株式会社制),在聚丙烯制的容器中进行减压过滤。使用台式尺寸的隔膜型干式真空泵作为泵。此外,后述的其他固液分离1~3及5也通过与该固液分离4相同的方法进行。

[0286] (反应槽2)

[0287] 氢氧化钾及醋酸锂的混合比率根据钾相对于锂的摩尔比(K/Li金属摩尔比)如下所述地进行调整。在以搅拌速度30rpm搅拌从电化学装置供给的氢氧化钾50质量%水溶液(水溶液B、母液)的过程中,滴加由固液分离4得到的醋酸锂溶液(分离液体4),直至钾相对于锂的摩尔比(K/Li金属摩尔比)成为1.5,然后继续搅拌24小时,由此进行氢氧化锂晶体的析晶及熟化。

[0288] (再溶解槽及固液分离2)

[0289] 在再溶解槽中,向30g通过上述析晶及熟化得到的氢氧化锂(分离固体1)中加入70ml纯水并再溶解,制备100g氢氧化锂水溶液。接着,在制备的溶液(水溶液D)中,添加相对于溶液中的钾以摩尔比计为0.5倍的六氟硅酸,搅拌2小时后,将生成物(白色固体)过滤分离(固液分离2)。将纯化的氢氧化锂水溶液以约10℃静置冷却一晚,将冷却后的溶液过滤(固液分离3),由此得到氢氧化锂(白色晶体)。

[0290] (电化学装置)

[0291] 作为电化学装置,使用在作为氧产生电极的阳极板具备镀铍钛板、在阴极板具备不锈钢板、作为阴离子交换膜具备AHO膜(旭硝子制)的电化学装置。向阳极侧供给在反应槽1中得到的醋酸锂溶液(水溶液A)的一部分,向阴极侧供给由反应槽2(析晶)及固液分离1得到的分离液体1,在1A的恒流状态下进行电化学反应。另外,电化学装置中的隔膜层容量为200ml,有效电极面积为 $4.0 \times 3.0 \text{cm}^2$ 。

[0292] (碳酸锂的制造)

[0293] 将在反应槽1中产生的主要包含二氧化碳(CO_2)的混合气体以二氧化碳(CO_2)的摩尔比相对于分离液体2中的氢氧化锂成为0.5倍的方式吹入至由上述固液分离2得到的分离液体2(氢氧化锂水溶液)30分钟后,将溶液过滤(固液分离5),由此得到白色晶体(碳酸锂)作为分离固体5。得到的碳酸锂的纯度为99.5%,收率为30%。

[0294] 在实施例1中,使反应槽2中的析晶为滴加醋酸锂溶液(分离液体4)直至钾相对于锂的摩尔比(K/Li金属摩尔比)成为2.5,除此以外,与实施例1同样地得到碳酸锂。得到的碳酸锂的纯度为99.5%,收率为45%。

[0295] [表1]

[0296] 第1表

| 金属种类 | 含量 |
|-----------------|---------|
| | 质量ppm |
| Li | 184,155 |
| B | 156 |
| Na | 1,331 |
| Mg | 924 |
| [0297] Al | 8 |
| K | 493 |
| Ca | 3,138 |
| Zn | 1 |
| Pb | 2 |
| Cl | 1,438 |
| SO ₄ | 630 |

[0298] (实施例3)

[0299] 使用图3所示的锂化合物的制造装置,如下所述地将在反应槽2中得到的氢氧化锂水溶液供给至锂离子分离装置。

[0300] 在实施例1中,在加入了200mL通过固液分离4得到的醋酸锂电池材料室溶液(分离液体4)的反应槽2中,在以搅拌速度30rpm搅拌5M的氢氧化钠水溶液(水溶液B、母液)的过程中,进行滴加直至成为pH13,得到包含锂离子的氢氧化锂水溶液。

[0301] 将得到的水溶液C作为原液加入原液槽中,将0.1M的氢氧化锂水溶液作为回收液加入回收液槽中,使两电极间的电压为5V而施加电压,将Li离子回收至回收液中。

[0302] 对施加240小时电压后的回收了Li离子的回收液进行蒸发析晶。

[0303] 对析出的固体成分进行X射线衍射(XRD)测量,结果确认到仅生成氢氧化锂一水合物(纯度:99.9%)。

[0304] (实施例4)

[0305] 在实施例3中,使用具备阳离子交换膜的电化学装置,将200mL回收锂离子后的去Li离子水溶液加入电化学装置的阳极槽,将200mL的0.1M的氢氧化钠水溶液加入阴极槽,在1A的恒流状态下进行24小时的电化学反应。电化学反应前后的加入阴极侧的氢氧化钠水溶液中的钠浓度分别为0.1M及3.5M。实施例4中使用的锂化合物的制造装置如图4所示。

[0306] 将进行上述电化学反应后的阴极侧的水溶液作为水溶液B供给至反应槽2的结果为,反应槽2内的pH成为13.2。将该反应槽2的水溶液供给至锂离子分离装置,使两电极间的电压为5V而进行24小时的电压施加,将锂离子回收至回收液中,进行蒸发析晶。对析出的固体成分进行X射线衍射(XRD)测量的结果为,确认到仅生成氢氧化锂一水合物(纯度:99.9%)。

[0307] 根据以上的实施例3及4的结果确认到,即使采用阴离子交换膜、阳离子交换膜中的任何一种作为电化学装置所具备的离子交换膜,均可得到高纯度的氢氧化锂。

[0308] (制备例1)

[0309] 在反应槽1中,在实施例1中使用的包含低成色碳酸锂的水溶液(碳酸锂含量:99.0摩尔%)中,以成为碳酸锂的1.1倍摩尔的方式混合甲酸,制备4.72mol/L的甲酸锂溶液。

[0310] (制备例2)

[0311] 在反应槽1中,在实施例1中使用的包含低成色碳酸锂的水溶液(碳酸锂含量:99.0摩尔%)中,以成为碳酸锂的1.1倍摩尔的方式混合柠檬酸,制备4.72mol/L的柠檬酸锂溶液。

[0312] (参考例1)

[0313] 在实施例1的反应槽1中使用的醋酸锂溶液(4.7mol%)中,以相对于该有机酸锂溶液中包含的锂的量(摩尔)成为1.5倍的Na量的方式加入氢氧化钠水溶液(氢氧化钠浓度:1mol%),对得到的水溶液进行蒸发析晶。

[0314] 通过过滤对析出的盐进行固液分离,对将分离出的液体蒸发干燥后的粉末试样进行X射线衍射(XRD)测量的结果为,确认到生成了氢氧化锂一水合物。

[0315] (实施例5)

[0316] 对于在制备例1中得到的甲酸锂溶液,通过过滤对与上述参考例1同样地得到的盐进行固液分离,对将分离出的液体蒸发干燥后的粉末试样进行X射线衍射(XRD)测量的结果为,确认到生成了氢氧化锂一水合物。

[0317] 因此,认为在使用甲酸作为有机酸的情况下,也与醋酸同样地可得到高纯度的氢氧化锂。

[0318] 由实施例确认到,根据本实施方式的锂化合物的制造方法及制造装置,能够从碱水等包含杂质的低成色碳酸锂中高效地制造高纯度的锂化合物。此外,可知作为有机酸的甲酸、草酸、柠檬酸也与醋酸同样地能够高效地制造高纯度的锂化合物。

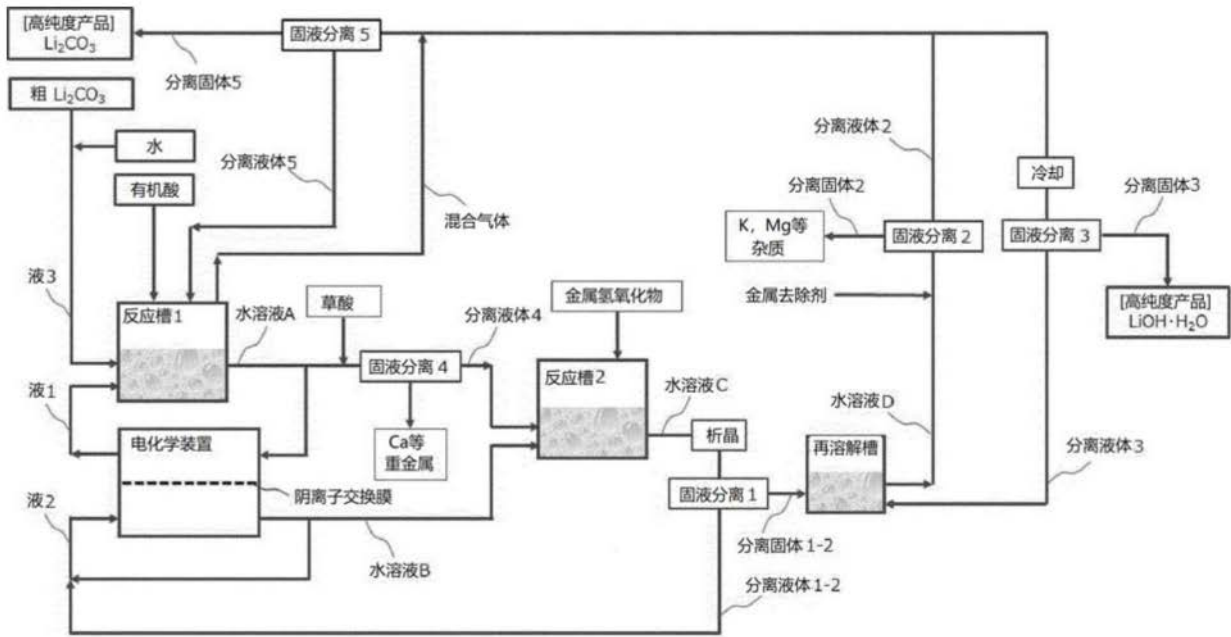


图1

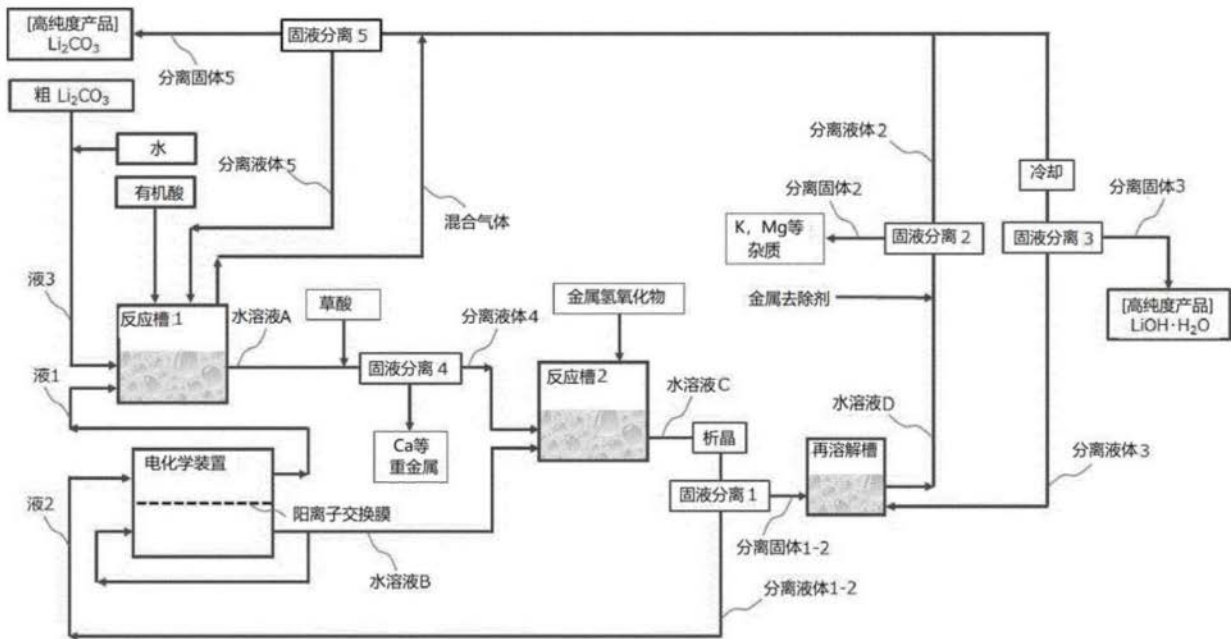


图2

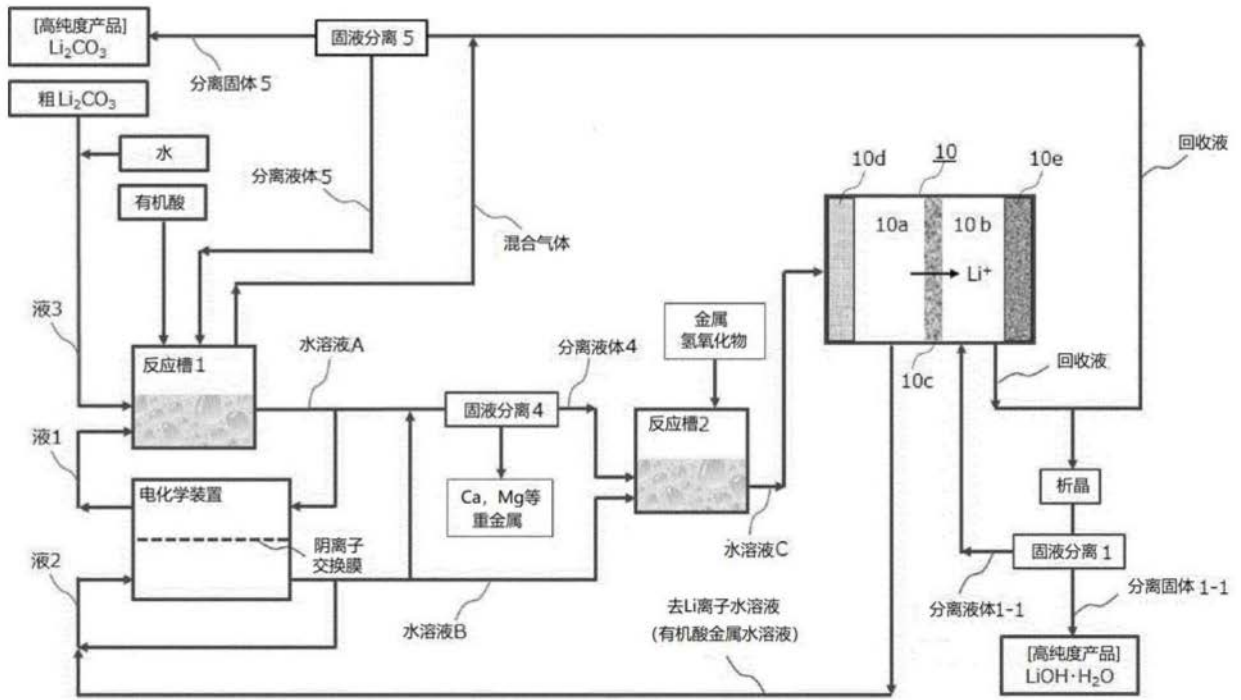


图3

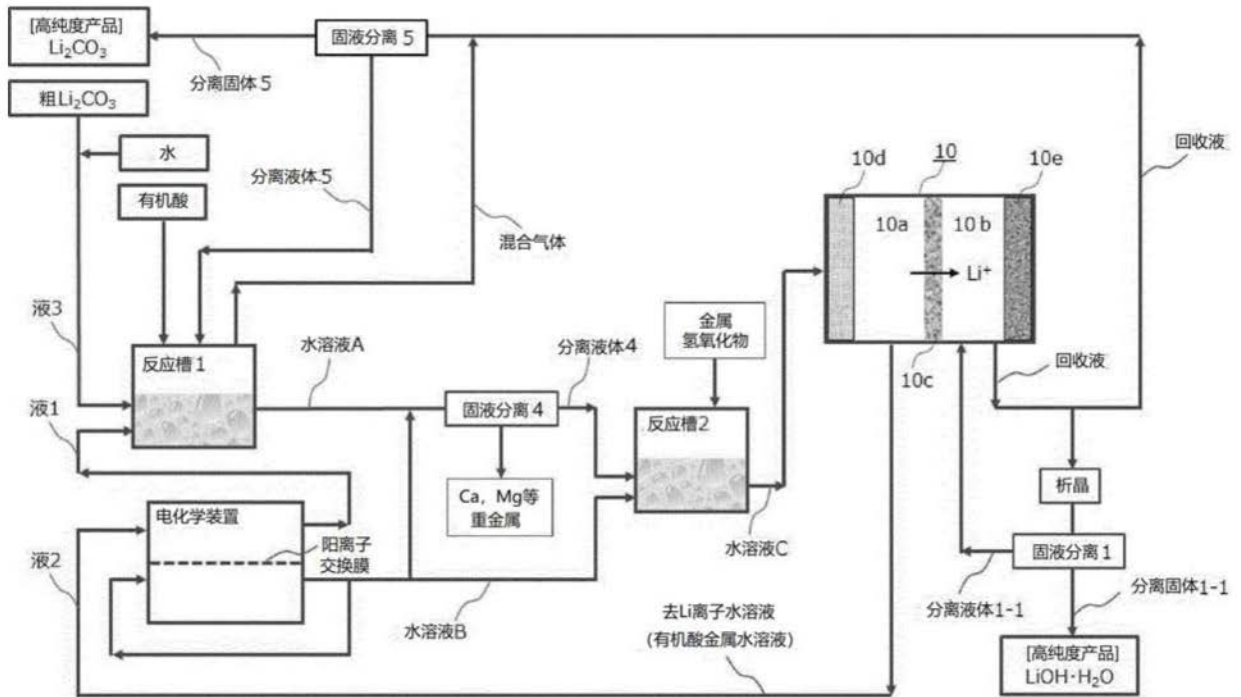


图4

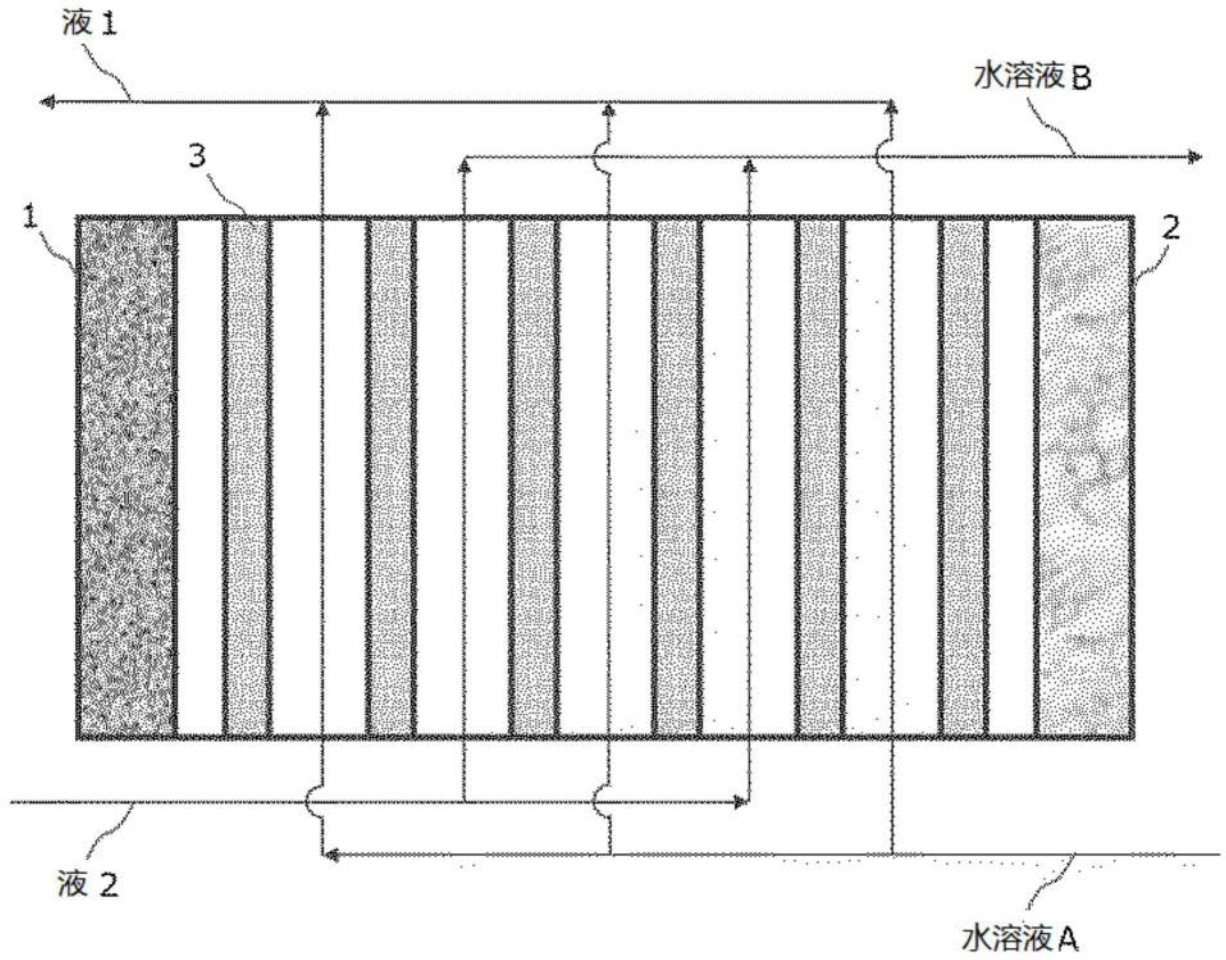


图5