

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6449317号
(P6449317)

(45) 発行日 平成31年1月9日(2019.1.9)

(24) 登録日 平成30年12月14日(2018.12.14)

(51) Int.Cl.	F 1
C25B 1/16 (2006.01)	C25B 1/16
C22B 26/12 (2006.01)	C22B 26/12
C22B 1/02 (2006.01)	C22B 1/02
C22B 3/04 (2006.01)	C22B 3/04
C25B 9/18 (2006.01)	C25B 9/18

請求項の数 25 (全 39 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-553553 (P2016-553553)
(86) (22) 出願日	平成27年2月24日 (2015.2.24)
(65) 公表番号	特表2017-512256 (P2017-512256A)
(43) 公表日	平成29年5月18日 (2017.5.18)
(86) 國際出願番号	PCT/CA2015/000115
(87) 國際公開番号	W02015/123762
(87) 國際公開日	平成27年8月27日 (2015.8.27)
審査請求日	平成30年2月13日 (2018.2.13)
(31) 優先権主張番号	61/943,700
(32) 優先日	平成26年2月24日 (2014.2.24)
(33) 優先権主張国	米国(US)

早期審査対象出願

(73) 特許権者	516122461 ネマスカ リチウム インコーポレーテッド カナダ国 ケベック州 ジー1ケー 3エ ックス2, ケベック, プルミエ エタージ ュ, ル デ ラ ガレーデューパライス 450
(74) 代理人	100092783 弁理士 小林 浩
(74) 代理人	100120134 弁理士 大森 規雄
(74) 代理人	100126354 弁理士 藤田 尚
(74) 代理人	100104282 弁理士 鈴木 康仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】リチウム含有材料を処理するための方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水酸化リチウムを調製するための方法であって、

リチウム含有材料を、硫酸リチウムを任意選択で含む酸性水性組成物と混合し、それによつて混合物を得るステップと、

前記混合物を、焙焼済みリチウム含有材料を得るのに適した条件下、焙焼するステップと、

前記焙焼済み材料を、硫酸リチウムを含む第1の水性組成物を得るのに適した条件下、浸出させるステップと、

硫酸リチウムを含む前記第1の水性組成物を、前記硫酸リチウムから水酸化リチウムへの少なくとも部分的な変換に適した条件下、電気膜プロセスに供して、硫酸リチウムを含む第2の水性組成物を得るステップと、

前記第2の水性組成物中の酸の濃度を、前記第2の水性組成物から水を除去することによつて増大させるステップと、

硫酸リチウムを含む前記第2の水性組成物を、硫酸リチウムを任意選択で含む前記酸性水性組成物として使用して、前記リチウム含有材料と混合し、前記混合物を得るステップと

を含む方法。

【請求項 2】

前記酸が、前記リチウム含有材料中のリチウムの量に対して 10% から 40% 、 20%

10

20

から 4 0 %、化学量論的に過剰に存在する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記酸が、前記リチウム含有材料中のリチウムの量に対して 5 5 % から 6 0 %、化学量論的に過剰に存在する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記リチウム含有材料が、リチウム含有鉱である、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記リチウム含有鉱が、- リシア輝石またはジャダライトを含む、請求項 4 に記載の方法。

10

【請求項 6】

前記リチウム含有鉱が、- リシア輝石を含む、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 7】

前記焙焼済みリチウム含有材料が水で浸出されて、前記硫酸リチウムを含む前記第 1 の水性組成物が得られる、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

前記リチウム含有材料が、浸出可能な金属不純物をさらに含み、硫酸リチウムを含む前記第 1 の水性組成物が、前記浸出可能な金属不純物の少なくとも一部を、前記硫酸リチウムを含む前記第 1 の水性組成物から除去するのに適した条件下でさらに処理される、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 9】

水酸化リチウムを調製するための方法であって、

硫酸リチウムを含む第 1 の水性組成物を、前記硫酸リチウムから水酸化リチウムへの少なくとも部分的な変換に適した条件下、電気膜プロセスに供して、硫酸リチウムを含む第 2 の水性組成物を得るステップと、

前記第 2 の水性組成物中の酸の濃度を、前記第 2 の水性組成物から水を除去することによって増大させるステップと、

硫酸リチウムを含む前記第 2 の水性組成物を、リチウム含有材料と反応させるために使用するステップと

を含む方法。

30

【請求項 10】

硫酸リチウムを前記第 2 の水性組成物から回収し、前記硫酸リチウムを前記電気膜プロセスで再使用するステップをさらに含む、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

前記第 2 の水性組成物を、前記リチウム含有材料と反応させるために使用する前に、硫酸リチウムを前記第 2 の水性組成物から少なくとも部分的に回収し、前記硫酸リチウムを前記電気膜プロセスで再使用するステップをさらに含む、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

水酸化リチウムを調製するための方法であって、

40

硫酸リチウムを含む第 1 の水性組成物を、前記硫酸リチウムから水酸化リチウムへの少なくとも部分的な変換に適した条件下、電気膜プロセスに供して、硫酸リチウムを含む第 2 の水性組成物を得るステップと、

前記第 2 の水性組成物中の酸の濃度を、前記第 2 の水性組成物から水を除去することによって増大させるステップと、

硫酸リチウムを前記第 2 の水性組成物から回収し、それを前記電気膜プロセスで再使用するステップと

を含む方法。

【請求項 13】

前記酸の濃度を増大させるステップが、前記第 2 の水性組成物を加熱することによって

50

実施される、請求項 1 から 12 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

前記第2の水性組成物が、100 から 300 の温度で加熱される、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

前記第2の水性組成物が、減圧下または真空中で加熱される、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

前記第2の水性組成物が、大気圧で加熱される、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 17】

前記酸の濃度を増大させるステップが、膜脱水プロセスによって、逆浸透膜プロセスによって、またはいくらかの酸を添加することによって実施される、請求項 1 から 12 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 18】

水を前記第2の水性組成物から除去するステップが、硫酸リチウム水和物の実質的に選択的な沈殿を引き起こす、請求項 1 から 17 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 19】

水を前記第2の水性組成物から除去するステップが、硫酸リチウム水和物の結晶化を引き起こす、請求項 1 から 17 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 20】

水を前記第2の水性組成物から除去することによって、前記第2の水性組成物中の酸の濃度を増大させ、それによって硫酸リチウムを実質的に選択的に沈殿させるステップを含む、請求項 1 から 12 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 21】

15 から 130 で固液分離を実施して、前記硫酸リチウムを回収し、それによって、前記硫酸リチウム、および酸性組成物を得るステップをさらに含む、請求項 18 から 20 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 22】

前記プロセスが、硫酸リチウムを硫酸リチウム水和物の形で前記第2の水性組成物から回収し、前記硫酸リチウムを前記電気膜プロセスで再使用するステップを含む、請求項 1 から 21 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 23】

前記酸が H_2SO_4 である、請求項 1 から 22 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 24】

硫酸リチウムおよび/または硫酸水素リチウムを含む前記第1の水性組成物を、30 から 60 % の変換率で前記硫酸リチウムおよび/または硫酸水素リチウムから水酸化リチウムに部分変換するのに適した条件下で電気膜プロセスに供して、硫酸リチウムおよび/または硫酸水素リチウムを含む第2の水性組成物を得るステップと、硫酸リチウムおよび/または硫酸水素リチウムを含む前記第2の水性組成物を、硫酸水素リチウムを含む前記水性組成物として使用して、前記リチウム含有材料と混合し、前記混合物を得るステップとを含む、請求項 1 から 23 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 25】

硫酸リチウムを含む前記第1の水性組成物を、30 から 60 % の変換率で前記硫酸リチウムから水酸化リチウムに部分変換するのに適した条件下で電気膜プロセスに供して、硫酸水素リチウムを含む第2の水性組成物を得るステップと、硫酸水素リチウムを含む前記第2の水性組成物を、硫酸水素リチウムを含む前記水性組成物として使用して、前記リチウム含有材料と混合し、前記混合物を得るステップとを含む、請求項 1 から 24 のいずれか一項に記載の方法。

10

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる、2014年2月24日に出願された米国特許出願第61/943,700号明細書の優先権を主張する。

【0002】

本開示は、リチウム含有材料からリチウムを抽出するための方法に関する。

【背景技術】

【0003】

酸焙焼済みリチウム含有材料を浸出させるステップを含む、リチウム含有材料からリチウムを抽出するための方法は、公知である。例えば、そのような方法では、リチウム含有材料が硫酸などの酸の存在下で焙焼されることにより、酸焙焼済みリチウム含有材料が得られ、次いでそこからリチウムを抽出することができる。

【発明の概要】

【0004】

本発明は以下を提供する。

[1] 水酸化リチウムを調製するための方法であって、

リチウム含有材料を、硫酸リチウムを任意選択で含む酸性水性組成物と混合し、それにによって混合物を得るステップと、

上記混合物を、焙焼済みリチウム含有材料を得るのに適した条件下、焙焼するステップと、

上記焙焼済み材料を、硫酸リチウムを含む第1の水性組成物を得るのに適した条件下、浸出させるステップと、

硫酸リチウムを含む上記第1の水性組成物を、上記硫酸リチウムから水酸化リチウムへの少なくとも部分的な変換に適した条件下、電気膜プロセスに供して、硫酸リチウムを含む第2の水性組成物を得るステップと、

上記第2の水性組成物中の酸の濃度を任意選択で増大させるステップと、

硫酸リチウムを含む上記第2の水性組成物を、硫酸リチウムを任意選択で含む上記酸性水性組成物として使用して、上記リチウム含有材料と混合し、上記混合物を得るステップと

を含む方法。

[2] 上記酸が、上記リチウム含有材料中のリチウムの量に対して約10%から約100%、化学量論的に過剰に存在する、上記[1]に記載の方法。

[3] 上記酸が、上記リチウム含有材料中のリチウムの量に対して約10%から約40%、約20%から約40%、または約55%から約60%、化学量論的に過剰に存在する、上記[1]に記載の方法。

[4] 上記混合物が、約150から約400の焙焼温度で焙焼される、上記[1]から[3]のいずれか一項に記載の方法。

[5] 上記混合物が、約200から約300の焙焼温度で焙焼される、上記[1]から[3]のいずれか一項に記載の方法。

[6] 上記混合物が、上記焙焼温度で、約10分から約24時間にわたり焙焼される、上記[1]から[5]のいずれか一項に記載の方法。

[7] 上記混合物が、上記焙焼温度で、約15分から約2時間にわたり焙焼される、上記[1]から[5]のいずれか一項に記載の方法。

[8] 上記リチウム含有材料が、リチウム含有鉱である、上記[1]から[7]のいずれか一項に記載の方法。

[9] 上記リチウム含有鉱が、-リシア輝石またはジャダライトを含む、上記[8]に記載の方法。

[10] 上記リチウム含有鉱が、-リシア輝石を含む、上記[8]に記載の方法。

[11] 上記焙焼済みリチウム含有材料が水で浸出されて、上記硫酸リチウムを含む上記

10

20

30

40

50

第1の水性組成物が得られる、上記〔1〕から〔10〕のいずれか一項に記載の方法。
 [12] 上記リチウム含有材料が、浸出可能な金属不純物をさらに含み、硫酸リチウムを含む上記第1の水性組成物が、上記浸出可能な金属不純物の少なくとも一部を、上記硫酸リチウムを含む上記第1の水性組成物から除去するのに適した条件下でさらに処理される、上記〔1〕から〔11〕のいずれか一項に記載の方法。

[13] 水酸化リチウムを調製するための方法であって、

硫酸リチウムを含む第1の水性組成物を、上記硫酸リチウムから水酸化リチウムへの少なくとも部分的な変換に適した条件下、電気膜プロセスに供して、硫酸リチウムを含む第2の水性組成物を得るステップと、

上記第2の水性組成物中の酸の濃度を任意選択で増大させるステップと、

10

硫酸リチウムを含む上記第2の水性組成物を、リチウム含有材料と反応させるために使用するステップとを含む方法。

[14] 硫酸リチウムを上記第2の水性組成物から回収し、上記硫酸リチウムを上記電気膜プロセスで再使用するステップをさらに含む、上記〔1〕から〔13〕のいずれか一項に記載の方法。

[15] 上記第2の水性組成物を、上記リチウム含有材料と反応させるために使用する前に、硫酸リチウムを上記第2の水性組成物から少なくとも部分的に回収し、上記硫酸リチウムを上記電気膜プロセスで再使用するステップをさらに含む、上記〔1〕から〔13〕のいずれか一項に記載の方法。

20

[16] 水酸化リチウムを調製するための方法であって、

硫酸リチウムを含む第1の水性組成物を、上記硫酸リチウムから水酸化リチウムへの少なくとも部分的な変換に適した条件下、電気膜プロセスに供して、硫酸リチウムを含む第2の水性組成物を得るステップと、

上記第2の水性組成物中の酸の濃度を任意選択で増大させるステップと、

硫酸リチウムを上記第2の水性組成物から回収し、それを上記電気膜プロセスで再使用するステップとを含む方法。

[17] 上記第2の水性組成物中の酸の濃度を、上記第2の水性組成物から水を除去することによって増大させるステップを含む、上記〔1〕から〔16〕のいずれか一項に記載の方法。

30

[18] 上記酸の濃度を増大させるステップが、上記第2の水性組成物を加熱することによって実施される、上記〔17〕に記載の方法。

[19] 上記第2の水性組成物が、約100から約300の温度で加熱される、上記〔18〕に記載の方法。

[20] 上記第2の水性組成物が、約110から約130の温度で加熱される、上記〔18〕に記載の方法。

[21] 上記第2の水性組成物が、約115から約125の温度で加熱される、上記〔18〕に記載の方法。

[22] 上記第2の水性組成物が、減圧下または真空中で加熱される、上記〔19〕から〔21〕のいずれか一項に記載の方法。

40

[23] 上記第2の水性組成物が、大気圧で加熱される、上記〔19〕から〔21〕のいずれか一項に記載の方法。

[24] 上記酸の濃度を増大させるステップが、膜脱水プロセスによって、逆浸透膜プロセスによって、またはいくらかの酸を添加することによって実施される、上記〔17〕に記載の方法。

[25] 水を上記第2の水性組成物から除去するステップが、硫酸リチウム水和物の沈殿を引き起こす、上記〔17〕から〔24〕のいずれか一項に記載の方法。

[26] 水を上記第2の水性組成物から除去するステップが、硫酸リチウム水和物の実質的に選択的な沈殿を引き起こす、上記〔17〕から〔24〕のいずれか一項に記載の方

50

法。

[27] 水を上記第2の水性組成物から除去するステップが、硫酸リチウムー水和物の結晶化を引き起こす、上記[17]から[24]のいずれか一項に記載の方法。

[28] 水を上記第2の水性組成物から除去することによって、上記第2の水性組成物中の酸の濃度を増大させ、それによって硫酸リチウムを実質的に選択的に沈殿させるステップを含む、上記[1]から[16]のいずれか一項に記載の方法。

[29] 固液分離を実施して(例えば、約15から約130、または約25から約125の温度で)、上記硫酸リチウムを回収し、それによって上記硫酸リチウムおよび酸性組成物を得るステップをさらに含む、上記[25]から[28]のいずれか一項に記載の方法。

[30] 固液分離を実施して(例えば、約15から約130、または約25から約125の温度で)、上記硫酸リチウムを回収し、それによって、上記硫酸リチウム、およびリチウム含有材料と混合するために使用するのに有効な酸性水溶液を得るステップをさらに含む、上記[25]から[28]のいずれか一項に記載の方法。

[31] 上記プロセスが、硫酸リチウムを硫酸リチウムー水和物の形で上記第2の水性組成物から回収し、上記硫酸リチウムを上記電気膜プロセスで再使用するステップを含む、上記[1]から[30]のいずれか一項に記載の方法。

[32] 上記酸がH₂SO₄である、上記[1]から[31]のいずれか一項に記載の方法。

[33] 硫酸リチウムを含む電気膜プロセス水性組成物を処理するための方法であって、上記プロセスが、硫酸リチウムー水和物を実質的に選択的に沈殿させるのに適した条件下、水を上記電気膜プロセス水性組成物から除去するステップを含む方法。

[34] 水が、上記電気膜プロセス水性組成物を約100から約125または約100から約135の温度で加熱することによって除去される、上記[33]に記載の方法。

[35] 上記第2の水性組成物が、大気圧で加熱される、上記[34]に記載の方法。

[36] 上記酸の濃度を増大させるステップが、膜脱水プロセスによって実施される、上記[33]に記載の方法。

[37] 固液分離を実施して(例えば、約15から約130、または約25から約125の温度で)、上記硫酸リチウムを回収し、それによって上記硫酸リチウムおよび酸性組成物を得るステップをさらに含む、上記[33]から[36]のいずれか一項に記載の方法。

[38] 固液分離を実施して(例えば、約15から約130、または約25から約125の温度で)、上記硫酸リチウムを回収し、それによって、上記硫酸リチウム、およびリチウム含有材料と混合するために使用するのに有効な酸性水溶液を得るステップをさらに含む、上記[33]から[36]のいずれか一項に記載の方法。

[39] 上記得られた硫酸リチウムを上記電気膜プロセスで再使用するステップをさらに含む、上記[33]から[38]のいずれか一項に記載の方法。

[40] アルカリ含有材料からアルカリを抽出するための方法であって、アルカリ硫酸水素塩焙焼済みアルカリ含有材料を、アルカリ化合物を含む水性組成物を得るのに適した条件下で浸出させるステップを含む方法。

[41] リチウム含有材料からリチウムを抽出するための方法であって、硫酸水素リチウム焙焼済みリチウム含有材料を、リチウム化合物を含む水性組成物を得るのに適した条件下で浸出させるステップを含む方法。

[42] 上記硫酸水素リチウム焙焼済みリチウム含有材料が、上記リチウム含有材料を、硫酸水素リチウムを含む水性組成物と混合し、それによって混合物を得るステップと、

上記混合物を、上記硫酸水素リチウム焙焼済みリチウム含有材料を得るのに適した条件下で焙焼するステップと

を含む方法によって調製される、上記[39]に記載の方法。

10

20

30

40

50

[43] 硫酸水素リチウムを含む上記水性組成物中の上記硫酸水素リチウムと、上記リチウム含有材料中のリチウムとのモル比が、約0.5:1から約4:1である、上記[40]に記載の方法。

[44] 硫酸水素リチウムを含む上記水性組成物が、硫酸をさらに含む、上記[41]から[43]のいずれか一項に記載の方法。

[45] 硫酸水素リチウムを含む上記水性組成物中の上記硫酸と、上記リチウム含有材料中のリチウムとのモル比が、約0.5:1から約4:1である、上記[44]に記載の方法。

[46] 上記硫酸が、上記リチウム含有材料中のリチウムの量に対して約10%から約40%、約20%から約40%、または約55%から約60%、化学量論的に過剰に存在する、上記[44]に記載の方法。 10

[47] 上記混合物が、約200から約325の焙焼温度で焙焼される、上記[42]から[46]のいずれか一項に記載の方法。

[48] 上記混合物が、約10分から約24時間にわたり、上記焙焼温度で焙焼される、上記[42]から[47]のいずれか一項に記載の方法。

[49] 上記リチウム含有材料が、リチウム含有鉱である、上記[41]から[48]のいずれか一項に記載の方法。

[50] 上記リチウム含有鉱が、-リシア輝石またはジャダライトを含む、上記[49]に記載の方法。 20

[51] 上記硫酸水素リチウム焙焼済みリチウム含有材料が水で浸出されて、上記リチウム化合物を含む上記水性組成物が得られる、上記[41]から[50]のいずれか一項に記載の方法。

[52] 上記リチウム含有材料が、浸出可能な金属不純物をさらに含み、リチウム化合物を含む上記水性組成物が、上記浸出可能な金属不純物の少なくとも一部を、リチウム化合物を含む上記水性組成物から除去するのに適した条件下でさらに処理される、上記[41]から[51]のいずれか一項に記載の方法。

[53] リチウム化合物を含む上記水性組成物が、硫酸リチウムおよび/または硫酸水素リチウムを含む水性組成物である、上記[41]から[52]のいずれか一項に記載の方法。

[54] 硫酸リチウムおよび/または硫酸水素リチウムを含む上記水性組成物が、硫酸リチウムを含む水性組成物である、上記[53]に記載の方法。 30

[55] 水酸化リチウムを調製するための方法であって、
上記[40]から[54]のいずれか一項による、リチウム含有材料からリチウムを抽出するための方法によって、硫酸リチウムおよび/または硫酸水素リチウムを含む第1の水性組成物を得るステップと、

硫酸リチウムおよび/または硫酸水素リチウムを含む上記第1の水性組成物を、上記硫酸リチウムおよび/または硫酸水素リチウムから水酸化リチウムへの少なくとも部分的な変換に適した条件下、電気膜プロセスに供するステップと
を含む方法。

[56] 上記電気膜プロセス中、上記硫酸リチウムおよび/または硫酸水素リチウム組成物のpHが酸性である、上記[1]から[39]および[55]のいずれか一項に記載の方法。 40

[57] 上記電気膜プロセスが、2区画単極もしくは双極膜電気分解プロセス、3区画単極もしくは双極膜電気分解プロセス、または2区画単極もしくは双極膜電気分解プロセスと3区画単極もしくは双極膜電気分解プロセスとの組合せを含む、上記[1]から[39]および[55]のいずれか一項に記載の方法。

[58] 上記電気膜プロセスが、2区画単極または双極膜電気分解プロセスを含む、上記[56]に記載の方法。

[59] 上記電気膜プロセスが、3区画単極または双極膜電気分解プロセスを含む、上記[56]に記載の方法。 50

[6 0] 上記電気膜プロセスが、2区画単極または双極膜電気分解プロセスと3区画単極または双極膜電気分解プロセスとの組合せを含む、上記[5 6]に記載の方法。

[6 1] 上記電気膜プロセスが、3区画単極または双極膜電気分解プロセスを含み、上記3区画単極または双極膜電気分解プロセス中に、上記pHが、約2から約4の値で少なくとも実質的に維持される、上記[5 6]に記載の方法。

[6 2] 上記電気膜プロセスが、2区画単極または双極膜電気分解プロセスを含み、上記硫酸リチウムおよび/または硫酸水素リチウムから水酸化リチウムへの変換は、上記硫酸リチウムおよび/または硫酸水素リチウム組成物の上記pHが約0.1から約2.0、約0.2から約1.0、または約0.4から約1.0の値を有するまで進行する、上記[5 6]に記載の方法。

[6 3] 上記電気膜プロセス中、上記硫酸リチウムおよび/または硫酸水素リチウム組成物のpHが塩基性である、上記[1]から[3 9]および[5 5]のいずれか一項に記載の方法。

[6 4] 上記電気膜プロセスが、2区画単極もしくは双極膜電気分解プロセス、3区画単極もしくは双極膜電気分解プロセス、または2区画単極もしくは双極膜電気分解プロセスと3区画単極もしくは双極膜電気分解プロセスとの組合せを含む、上記[6 3]に記載の方法。

[6 5] 上記電気膜プロセスが、2区画単極または双極膜電気分解プロセスを含む、上記[6 3]に記載の方法。

[6 6] 上記電気膜プロセスが、3区画単極または双極膜電気分解プロセスを含む、上記[6 3]に記載の方法。

[6 7] 上記電気膜プロセスが、2区画単極または双極膜電気分解プロセスと3区画単極または双極膜電気分解プロセスとの組合せを含む、上記[6 3]に記載の方法。

[6 8] 上記電気膜プロセスが、3区画単極または双極膜電気分解プロセスを含み、上記3区画単極または双極膜電気分解プロセス中、上記pHが約1.0から約1.2の値でまたは約1.0.5から約1.2.5の値で少なくとも実質的に維持される、上記[6 3]に記載の方法。

[6 9] 硫酸リチウムおよび/または硫酸水素リチウムを含む上記第1の水性組成物を、上記硫酸リチウムおよび/または硫酸水素リチウムから水酸化リチウムへの少なくとも部分的な変換に適した条件下、上記電気膜プロセスに供して、硫酸リチウムおよび/または硫酸水素リチウムを含む第2の水性組成物を得るステップと、

上記[4 2]による方法において、硫酸水素リチウムを含む上記水性組成物として、硫酸リチウムおよび/または硫酸水素リチウムを含む上記第2の水性組成物を使用するステップと

を含む、上記[5 5]から[6 8]のいずれか一項に記載の方法。

[7 0] 硫酸リチウムおよび/または硫酸水素リチウムを含む上記第1の水性組成物を、硫酸リチウムおよび/または硫酸水素リチウムを含む第2の水性組成物を得るのに適した条件下、2区画単極または双極膜電気分解プロセスに供するステップと、

上記[4 2]による方法において、硫酸水素リチウムを含む上記水性組成物として、硫酸リチウムおよび/または硫酸水素リチウムを含む上記第2の水性組成物を使用するステップと

を含む、上記[6 9]に記載の方法。

[7 1] 硫酸リチウムおよび/または硫酸水素リチウムを含む上記第2の水性組成物中の上記硫酸水素リチウムと上記硫酸リチウムとのモル比が、少なくとも約3:2、少なくとも約9:1、少なくとも約19:1、または少なくとも約99:1である、上記[6 9]または[7 0]に記載の方法。

[7 2] 硫酸リチウムおよび/または硫酸水素リチウムを含む上記第2の水性組成物中の上記硫酸水素リチウムと上記硫酸リチウムとのモル比が、約3:2から約99:1である、上記[6 0]または[7 0]に記載の方法。

[7 3] 硫酸リチウムおよび/または硫酸水素リチウムを含む上記第2の水性組成物が、

10

20

30

40

50

硫酸水素リチウムを含み、上記方法が、硫酸リチウムおよび／または硫酸水素リチウムを含む上記第2の水性組成物の一部に、上記硫酸水素リチウムの少なくとも一部を硫酸リチウムに変換するのに適した条件下で塩基を添加するステップをさらに含む、上記〔69〕から〔72〕のいずれか一項に記載の方法。

〔74〕上記塩基が、水酸化カルシウム、酸化カルシウム、および／または炭酸カルシウムを含む、上記〔73〕に記載の方法。

〔75〕上記電気膜プロセスが、2区画単極または双極膜電気分解プロセスを含み、上記2区画単極または双極膜電気分解プロセス中、電圧が、約4Vから約5Vの値で少なくとも実質的に維持される、上記〔1〕から〔39〕および〔55〕から〔74〕のいずれか一項に記載の方法。

10

〔76〕上記電気膜プロセスが、2区画単極または双極膜電気分解プロセスを含み、上記2区画単極または双極膜電気分解プロセス中、LiOH電流効率が、約65%から約85%の値で少なくとも実質的に維持される、上記〔1〕から〔39〕および〔55〕から〔74〕のいずれか一項に記載の方法。

〔77〕硫酸リチウムおよび／または硫酸水素リチウムを含む上記第1の水性組成物中のリチウム濃度が、溶液1リットル当たりリチウム約20gから溶液1リットル当たりリチウム約40gの値で、または溶液1リットル当たりリチウム約30gから溶液1リットル当たりリチウム約33gの値で、少なくとも実質的に維持される、上記〔1〕から〔39〕および〔55〕から〔76〕のいずれか一項に記載の方法。

〔78〕硫酸リチウムおよび／または硫酸水素リチウムを含む上記第2の水性組成物中のリチウム濃度が、溶液1リットル当たりリチウム約20gから溶液1リットル当たりリチウム約40g、溶液1リットル当たりリチウム約10gから溶液1リットル当たりリチウム約20g、溶液1リットル当たりリチウム約5gから溶液1リットル当たりリチウム約40g、または溶液1リットル当たりリチウム約12gから溶液1リットル当たりリチウム約18gの値で、少なくとも実質的に維持される、上記〔1〕から〔39〕および〔69〕から〔76〕のいずれか一項に記載の方法。

20

〔79〕上記電気膜プロセスが、2区画単極または双極膜電気分解プロセスを含み、上記2区画単極または双極膜電気分解プロセス中、上記水酸化リチウムは、約2Mから約7M、約2Mから約4M、または約2.5Mから約3.5Mの水酸化リチウム濃度で少なくとも実質的に維持される水溶液中で生成される、上記〔1〕から〔39〕および〔55〕から〔64〕のいずれか一項に記載の方法。

30

〔80〕上記電気膜プロセスが、2区画単極または双極膜電気分解プロセスを含み、上記2区画単極または双極膜電気分解プロセス中、上記水酸化リチウムは、約40から約100、または約60から約100の温度で少なくとも実質的に維持される水溶液中で生成される、上記〔79〕に記載の方法。

〔81〕水酸化リチウムを調製するための方法であって、

リチウム含有材料を、硫酸水素リチウムを含む水性組成物と混合し、それによって混合物を得るステップと、

上記混合物を、硫酸水素リチウム焙焼済みリチウム含有材料を得るのに適した条件下で焙焼するステップと、

40

上記硫酸水素リチウム焙焼済みリチウム含有材料を、硫酸リチウムおよび／または硫酸水素リチウムを含む第1の水性組成物を得るのに適した条件下で浸出させるステップと、

硫酸リチウムおよび／または硫酸水素リチウムを含む上記第1の水性組成物を、上記硫酸リチウムおよび／または硫酸水素リチウムから水酸化リチウムへの少なくとも部分的な変換に適した条件下、電気膜プロセスに供して、硫酸リチウムおよび／または硫酸水素リチウムを含む第2の水性組成物を得るステップと、

硫酸リチウムおよび／または硫酸水素リチウムを含む上記第2の水性組成物を、硫酸水素リチウムを含む上記水性組成物として使用して、上記リチウム含有材料と混合し、上記混合物を得るステップと

を含む方法。

50

[82] 硫酸水素リチウムを含む上記水性組成物中の上記硫酸水素リチウムと、上記リチウム含有材料中のリチウムとのモル比が、約0.5:1から約4:1である、上記[81]に記載の方法。

[83] 硫酸水素リチウムを含む上記水性組成物中の上記硫酸水素リチウムと、上記リチウム含有材料中のリチウムとのモル比が、約1:1から約2:1である、上記[81]に記載の方法。

[84] 硫酸水素リチウムを含む上記水性組成物が、硫酸をさらに含む、上記[81]から[83]のいずれか一項に記載の方法。

[85] 硫酸水素リチウムを含む上記水性組成物中の上記硫酸と、上記リチウム含有材料中のリチウムとのモル比が、約0.5:1から約4:1、約1:1から約2:1、または約1.1:1から約1.25:1である、上記[84]に記載の方法。

[86] 上記硫酸が、上記リチウム含有材料中のリチウムの量に対して約30%から約100%、化学量論的に過剰に存在する、上記[85]に記載の方法。

[87] 上記硫酸が、上記リチウム含有材料中のリチウムの量に対して約55%から約60%、化学量論的に過剰に存在する、上記[85]に記載の方法。

[88] 上記混合物が、約150から約400、または約200から約350の焙焼温度で焙焼される、上記[81]から[87]のいずれか一項に記載の方法。

[89] 上記混合物が、上記焙焼温度で、約10分から約24時間にわたり焙焼される、上記[88]に記載の方法。

[90] 上記リチウム含有材料が、リチウム含有鉱である、上記[81]から[89]のいずれか一項に記載の方法。

[91] 上記リチウム含有鉱が、-リシア輝石またはジャダライトを含む、上記[90]に記載の方法。

[92] 上記リチウム含有鉱が、-リシア輝石を含む、上記[90]に記載の方法。

[93] 上記硫酸水素リチウム焙焼済みリチウム含有材料が水で浸出されて、硫酸リチウムおよび/または硫酸水素リチウムを含む上記第1の水性組成物が得られる、上記[81]から[92]のいずれか一項に記載の方法。

[94] 上記リチウム含有材料が、浸出可能な金属不純物をさらに含み、硫酸リチウムおよび/または硫酸水素リチウムを含む上記第1の水性組成物が、上記浸出可能な金属不純物の少なくとも一部を、硫酸リチウムおよび/または硫酸水素リチウムを含む上記第1の水性組成物から除去するのに適した条件下でさらに処理される、上記[81]から[93]のいずれか一項に記載の方法。

[95] 上記電気膜プロセス中、硫酸リチウムおよび/または硫酸水素リチウムを含む上記第1の水性組成物のpHが酸性である、上記[1]から[39]および[94]のいずれか一項に記載の方法。

[96] 上記電気膜プロセスが、2区画単極もしくは双極膜電気分解プロセス、3区画単極もしくは双極膜電気分解プロセス、または2区画単極もしくは双極膜電気分解プロセスと3区画単極もしくは双極膜電気分解プロセスとの組合せを含む、上記[95]に記載の方法。

[97] 上記電気膜プロセスが、2区画単極または双極膜電気分解プロセスを含む、上記[95]に記載の方法。

[98] 上記電気膜プロセスが、3区画単極または双極膜電気分解プロセスを含む、上記[95]に記載の方法。

[99] 上記電気膜プロセスが、2区画単極または双極膜電気分解プロセスと3区画単極または双極膜電気分解プロセスとの組合せを含む、上記[95]に記載の方法。

[100] 上記電気膜プロセスが、3区画単極または双極膜電気分解プロセスを含み、上記3区画単極または双極膜電気分解プロセス中に、上記pHが、約2から約4の値で少なくとも実質的に維持される、上記[95]に記載の方法。

[101] 上記電気膜プロセスが、2区画単極または双極膜電気分解プロセスを含み、上記硫酸リチウムおよび/または硫酸水素リチウムから水酸化リチウムへの変換は、硫酸リ

チウムおよび／または硫酸水素リチウムを含む上記第1の水性組成物の上記pHが、約0.1から約2.0、約0.2から約1.5、または約0.4から約1.0の値を有するまで進行する、上記[95]に記載の方法。

[102] 上記電気膜プロセス中、硫酸リチウムおよび／または硫酸水素リチウムを含む上記第1の水性組成物のpHが塩基性である、上記[1]から[39]および[95]のいずれか一項に記載の方法。

[103] 上記電気膜プロセスが、2区画単極もしくは双極膜電気分解プロセス、3区画単極もしくは双極膜電気分解プロセス、または2区画単極もしくは双極膜電気分解プロセスと3区画単極もしくは双極膜電気分解プロセスとの組合せを含む、上記[102]に記載の方法。

[104] 上記電気膜プロセスが、2区画単極または双極膜電気分解プロセスを含む、上記[102]に記載の方法。

[105] 上記電気膜プロセスが、3区画単極または双極膜電気分解プロセスを含む、上記[102]に記載の方法。

[106] 上記電気膜プロセスが、2区画単極または双極膜電気分解プロセスと3区画単極または双極膜電気分解プロセスとの組合せを含む、上記[102]に記載の方法。

[107] 上記電気膜プロセスが、3区画単極または双極膜電気分解プロセスを含み、上記3区画単極または双極膜電気分解プロセス中、上記pHが約10から約12の値でまたは約10.5から約12.5の値で少なくとも実質的に維持される、上記[102]に記載の方法。

[108] 硫酸リチウムおよび／または硫酸水素リチウムを含む上記第1の水性組成物が、硫酸リチウムを含む水性組成物である、上記[81]から[107]のいずれか一項に記載の方法。

[109] 硫酸リチウムおよび／または硫酸水素リチウムを含む上記第1の水性組成物中の上記硫酸リチウムと上記硫酸水素リチウムとのモル比が、少なくとも約9:1、少なくとも約19:1、または少なくとも約99:1である、上記[81]から[107]のいずれか一項に記載の方法。

[110] 硫酸リチウムおよび／または硫酸水素リチウムを含む上記第2の水性組成物中の上記硫酸水素リチウムと上記硫酸リチウムとのモル比が、少なくとも約3:2、少なくとも約9:1、少なくとも約19:1、または少なくとも約99:1である、上記[81]から[109]のいずれか一項に記載の方法。

[111] 硫酸リチウムおよび／または硫酸水素リチウムを含む上記第2の水性組成物が、硫酸水素リチウムを含み、上記方法が、硫酸リチウムおよび／または硫酸水素リチウムを含む上記第2の水性組成物の一部に、上記硫酸水素リチウムの少なくとも一部を硫酸リチウムに変換するのに適した条件下で塩基を添加するステップをさらに含む、上記[81]から[110]のいずれか一項に記載の方法。

[112] 上記塩基が水酸化カルシウムを含む、上記[111]に記載の方法。

[113] 上記電気膜プロセスが、2区画単極または双極膜電気分解プロセスを含み、上記2区画単極または双極膜電気分解プロセス中、電圧が、約4Vから約5Vの値で少なくとも実質的に維持される、上記[1]から[39]および[81]から[112]のいずれか一項に記載の方法。

[114] 上記電気膜プロセスが、2区画単極または双極膜電気分解プロセスを含み、上記2区画単極または双極膜電気分解プロセス中、LiOH電流効率が、約30から約50%、約30から約40%、50%から約95%、約55%から約90%、または約65%から約85%の値で少なくとも実質的に維持される、上記[1]から[39]および[81]から[112]のいずれか一項に記載の方法。

[115] 硫酸リチウムおよび／または硫酸水素リチウムを含む上記第1の水性組成物中のリチウム濃度が、溶液1リットル当たりリチウム約20gから溶液1リットル当たりリチウム約40gの値で、少なくとも実質的に維持される、上記[81]から[114]のいずれか一項に記載の方法。

10

20

30

40

50

[116] 硫酸リチウムおよび/または硫酸水素リチウムを含む上記第2の水性組成物中のリチウム濃度が、溶液1リットル当たりリチウム約20gから溶液1リットル当たりリチウム約40g、溶液1リットル当たりリチウム約10gから溶液1リットル当たりリチウム約20g、溶液1リットル当たりリチウム約5gから溶液1リットル当たりリチウム約40g、または溶液1リットル当たりリチウム約12gから溶液1リットル当たりリチウム約18gの値で、少なくとも実質的に維持される、上記[81]から[115]のいずれか一項に記載の方法。

[117] 上記電気膜プロセスが、2区画単極または双極膜電気分解プロセスを含み、上記2区画単極または双極膜電気分解プロセス中、上記水酸化リチウムは、約2Mから約7M、約2Mから約4M、または約2.5Mから約3.5Mの水酸化リチウム濃度で少なくとも実質的に維持される水溶液中で生成される、上記[81]から[116]のいずれか一項に記載の方法。
10

[118] 上記電気膜プロセスが、2区画単極または双極膜電気分解プロセスを含み、上記2区画単極または双極膜電気分解プロセス中、上記水酸化リチウムは、約3.0Mの水酸化リチウム濃度で少なくとも実質的に維持される水溶液中で生成される、上記[81]から[116]のいずれか一項に記載の方法。

[119] 上記電気膜プロセスが、2区画単極または双極膜電気分解プロセスを含み、上記2区画単極または双極膜電気分解プロセス中、上記水酸化リチウムは、約60から約100の温度で少なくとも実質的に維持される水溶液中で生成される、上記[117]または[118]に記載の方法。
20

[120] 上記リチウム含有材料を、硫酸水素リチウムを含む上記水性組成物と混合し、それによって上記混合物を得るステップと、

上記混合物を、上記硫酸水素リチウム焙焼済みリチウム含有材料を得るのに適した条件下、焙焼するステップと、

上記硫酸水素リチウム焙焼済みリチウム含有材料を、硫酸リチウムおよび/または硫酸水素リチウムを含む上記第1の水性組成物を得るのに適した条件下、浸出させるステップと、

硫酸リチウムおよび/または硫酸水素リチウムを含む上記第1の水性組成物を精製するステップと、

硫酸リチウムおよび/または硫酸水素リチウムを含む上記精製された第1の水性組成物を、上記硫酸リチウムおよび/または硫酸水素リチウムから水酸化リチウムへの少なくとも部分的な変換に適した条件下、上記電気膜プロセスに供して、硫酸リチウムおよび/または硫酸水素リチウムを含む上記第2の水性組成物を得るステップと、
30

硫酸リチウムおよび/または硫酸水素リチウムを含む上記第2の水性組成物を、硫酸水素リチウムを含む上記水性組成物として使用して、上記リチウム含有材料と混合し、上記混合物を得るステップと

を含む、上記[81]から[119]のいずれか一項に記載の方法。

[121] 上記焙焼するステップおよび上記浸出させるステップが、单一装置内で実施される、上記[1]から[39]および[42]から[120]のいずれか一項に記載の方法。
40

[122] 上記焙焼するステップが第1の装置内で実施され、上記浸出させるステップが第2の装置内で実施される、上記[1]から[39]および[42]から[120]のいずれか一項に記載の方法。

[123] 硫酸リチウムおよび/または硫酸水素リチウムを含む上記第1の水性組成物を、約30から約60%の変換率で上記硫酸リチウムおよび/または硫酸水素リチウムから水酸化リチウムに部分変換するのに適した条件下で電気膜プロセスに供して、硫酸リチウムおよび/または硫酸水素リチウムを含む第2の水性組成物を得るステップと、硫酸リチウムおよび/または硫酸水素リチウムを含む上記第2の水性組成物を、硫酸水素リチウムを含む上記水性組成物として使用して、上記リチウム含有材料と混合し、上記混合物を得るステップとを含む、上記[1]から[122]のいずれか一項に記載の方法。
50

[124] 硫酸リチウムおよび / または硫酸水素リチウムを含む上記第1の水性組成物を、約40から約60%の変換率で上記硫酸リチウムおよび / または硫酸水素リチウムから水酸化リチウムに部分変換するのに適した条件下で電気膜プロセスに供して、硫酸リチウムおよび / または硫酸水素リチウムを含む第2の水性組成物を得るステップと、硫酸リチウムおよび / または硫酸水素リチウムを含む上記第2の水性組成物を、硫酸水素リチウムを含む上記水性組成物として使用して、上記リチウム含有材料と混合し、上記混合物を得るステップとを含む、上記 [1] から [122] のいずれか一項に記載の方法。

[125] 硫酸リチウムおよび / または硫酸水素リチウムを含む上記第1の水性組成物を、約45から約55%の変換率で上記硫酸リチウムおよび / または硫酸水素リチウムから水酸化リチウムに部分変換するのに適した条件下で電気膜プロセスに供して、硫酸リチウムおよび / または硫酸水素リチウムを含む第2の水性組成物を得るステップと、硫酸リチウムおよび / または硫酸水素リチウムを含む上記第2の水性組成物を、硫酸水素リチウムを含む上記水性組成物として使用して、上記リチウム含有材料と混合し、上記混合物を得るステップとを含む、上記 [1] から [122] のいずれか一項に記載の方法。

10

[126] 硫酸リチウムおよび / または硫酸水素リチウムを含む上記第1の水性組成物を、約40から約50%の変換率で上記硫酸リチウムおよび / または硫酸水素リチウムから水酸化リチウムに部分変換するのに適した条件下で電気膜プロセスに供して、硫酸リチウムおよび / または硫酸水素リチウムを含む第2の水性組成物を得るステップと、硫酸リチウムおよび / または硫酸水素リチウムを含む上記第2の水性組成物を、硫酸水素リチウムを含む上記水性組成物として使用して、上記リチウム含有材料と混合し、上記混合物を得るステップとを含む、上記 [1] から [122] のいずれか一項に記載の方法。

20

[127] 硫酸リチウムを含む上記第1の水性組成物を、約30から約60%の変換率で上記硫酸リチウムから水酸化リチウムに部分変換するのに適した条件下で電気膜プロセスに供して、硫酸水素リチウムを含む第2の水性組成物を得るステップと、硫酸水素リチウムを含む上記第2の水性組成物を、硫酸水素リチウムを含む上記水性組成物として使用して、上記リチウム含有材料と混合し、上記混合物を得るステップとを含む、上記 [1] から [122] のいずれか一項に記載の方法。

[128] 硫酸リチウムを含む上記第1の水性組成物を、約40から約60%の変換率で上記硫酸リチウムから水酸化リチウムに部分変換するのに適した条件下で電気膜プロセスに供して、硫酸水素リチウムを含む第2の水性組成物を得るステップと、硫酸水素リチウムを含む上記第2の水性組成物を、硫酸水素リチウムを含む上記水性組成物として使用して、上記リチウム含有材料と混合し、上記混合物を得るステップとを含む、上記 [1] から [122] のいずれか一項に記載の方法。

30

[129] 硫酸リチウムを含む上記第1の水性組成物を、約45から約55%の変換率で上記硫酸リチウムから水酸化リチウムに部分変換するのに適した条件下で電気膜プロセスに供して、硫酸水素リチウムを含む第2の水性組成物を得るステップと、硫酸水素リチウムを含む上記第2の水性組成物を、硫酸水素リチウムを含む上記水性組成物として使用して、上記リチウム含有材料と混合し、上記混合物を得るステップとを含む、上記 [1] から [122] のいずれか一項に記載の方法。

[130] 硫酸リチウムを含む上記第1の水性組成物を、約40から約50%の変換率で上記硫酸リチウムから水酸化リチウムに部分変換するのに適した条件下で電気膜プロセスに供して、硫酸水素リチウムを含む第2の水性組成物を得るステップと、硫酸水素リチウムを含む上記第2の水性組成物を、硫酸水素リチウムを含む上記水性組成物として使用して、上記リチウム含有材料と混合し、上記混合物を得るステップとを含む、上記 [1] から [122] のいずれか一項に記載の方法。

40

[131] 上記電気膜プロセスが、2区画膜電気分解プロセスで実施される、上記 [1] から [130] のいずれか一項に記載の方法。

[132] 上記電気膜プロセスが、電気分解プロセスである、上記 [1] から [130] のいずれか一項に記載の方法。

[133] 上記電気膜プロセスが、電気透析プロセスである、上記 [1] から [131]

50

のいずれか一項に記載の方法。

本開示の態様によれば、リチウムをリチウム含有材料から抽出するための方法であって、硫酸水素リチウム焙焼済みリチウム含有材料を、リチウム化合物を含む水性組成物を得るのに適した条件下、浸出させるステップを含む方法が提供される。

【0005】

本開示の別の態様によれば、水酸化リチウムを調製するための方法であって：

本開示の方法による、リチウム含有材料からリチウムを抽出するための方法によって、硫酸リチウムおよび／または硫酸水素リチウムを含む、第1の水性組成物を得るステップと；

硫酸リチウムおよび／または硫酸水素リチウムを含む第1の水性組成物を、硫酸リチウムおよび／または硫酸水素リチウムから水酸化リチウムへの少なくとも部分的な変換に適した条件下、電気膜プロセスに供するステップと
を含む方法が提供される。

【0006】

本開示の別の態様によれば、水酸化リチウムを調製するための方法であって：

本開示の方法による、リチウム含有材料からリチウムを抽出するための方法によって、硫酸リチウムおよび／または硫酸水素リチウムを含む、第1の水性組成物を得るステップと；

硫酸リチウムおよび／または硫酸水素リチウムを含む第1の水性組成物を、硫酸リチウムおよび／または硫酸水素リチウムから水酸化リチウムへの少なくとも部分的な変換に適した条件下、電気膜プロセスに供して、硫酸リチウムおよび／または硫酸水素リチウムを含む第2の水性組成物を得るステップと；

硫酸リチウムおよび／または硫酸水素リチウムを含む第2の水性組成物を、本開示による方法において、硫酸水素リチウムを含む水性組成物として使用するステップと
を含む方法が提供される。

【0007】

本開示の別の態様によれば、水酸化リチウムを調製するための方法であって：

リチウム含有材料を、硫酸水素リチウムを含む水性組成物と混合し、それによって混合物を得るステップと；

混合物を、硫酸水素リチウム焙焼済みリチウム含有材料を得るのに適した条件下、焙焼するステップと；

硫酸水素リチウム焙焼済みリチウム含有材料を、硫酸リチウムおよび／または硫酸水素リチウムを含む第1の水性組成物を得るのに適した条件下、浸出させるステップと；

硫酸リチウムおよび／または硫酸水素リチウムを含む第1の水性組成物を、硫酸リチウムおよび／または硫酸水素リチウムから水酸化リチウムへの少なくとも部分的な変換に適した条件下、電気膜プロセスに供して、硫酸リチウムおよび／または硫酸水素リチウムを含む第2の水性組成物を得るステップと；

硫酸リチウムおよび／または硫酸水素リチウムを含む第2の水性組成物を、硫酸水素リチウムを含む水性組成物として使用して、リチウム含有材料と混合し、混合物を得るステップと
を含む方法が提供される。

【0008】

本開示の方法を使用することによって、硫酸を硫酸水素リチウムで置き換えることが可能であることが見出された。例えば、酸試薬、即ち硫酸を使用することに関連したコストを削減することが、可能であることも見出された。事実、ある状況下では、リチウム含有材料からリチウムが抽出されるように、電気膜プロセス（例えば、硫酸リチウムから水酸化リチウムへの部分変換）で得られた硫酸水素リチウムをリサイクルすることが可能であった。本開示の方法を使用することによって、リチウム含有材料を処理しあつ／または硫酸リチウムを第2の水性組成物から回収しあつそれを電気膜プロセスで再使用するのに使用することができる、酸性組成物の形で、硫酸を容易に回収することが可能であることが

10

20

30

40

50

見出された。例えば、そのような方法を使用することによって、硫酸リチウムー水和物($\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)を、実質的に選択的に沈殿させ、したがって容易に回収し再使用することができる。

【0009】

本開示の別の態様によれば、水酸化リチウムを調製するための方法であって：

硫酸リチウムを含む第1の水性組成物を、硫酸リチウムから水酸化リチウムへの少なくとも部分的な変換に適した条件下、電気膜プロセスに供して、硫酸リチウムを含む第2の水性組成物を得るステップと；

第2の水性組成物中の酸の濃度を任意選択で増大させるステップと；

リチウム含有材料と反応させるために、硫酸リチウムを含む第2の水性組成物を使用するステップと

を含む方法が提供される。

【0010】

本開示の別の態様によれば、水酸化リチウムを調製するための方法であって：

リチウム含有材料を、硫酸リチウムを任意選択で含む酸性水性組成物と混合し、それによって混合物を得るステップと；

混合物を、焙焼済みリチウム含有材料を得るのに適した条件下で焙焼するステップと；

焙焼済み材料を、硫酸リチウムを含む第1の水性組成物を得るのに適した条件下で浸出させるステップと；

硫酸リチウムを含む第1の水性組成物を、硫酸リチウムから水酸化リチウムへの少なくとも部分的な変換に適した条件下、電気膜プロセスに供して、硫酸リチウムを含む第2の水性組成物を得るステップと；

第2の水性組成物中の酸の濃度を任意選択で増大させるステップと；

硫酸リチウムを含む第2の水性組成物を、硫酸リチウムを任意選択で含む酸性水性組成物として使用して、リチウム含有材料と混合し、混合物を得るステップと

を含む方法が提供される。

【0011】

本開示の別の態様によれば、水酸化リチウムを調製するための方法であって：

硫酸リチウムを含む第1の水性組成物を、硫酸リチウムから水酸化リチウムへの少なくとも部分的な変換に適した条件下、電気膜プロセスに供して、硫酸リチウムを含む第2の水性組成物を得るステップと；

第2の水性組成物中の酸の濃度を任意選択で増大させるステップと；

硫酸リチウムを第2の水性組成物から回収し、それを電気膜プロセスで再使用するステップと

を含む方法が提供される。

【0012】

本開示の方法を使用することによって、リチウム含有材料を処理しあつ／または硫酸リチウムを第2の水性組成物から回収しあつそれを電気膜プロセスで再使用するのに使用することができる、酸性組成物の形で、硫酸を容易に回収することが可能であることが見出された。例えば、そのような方法を使用することによって、硫酸リチウムー水和物($\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)を、実質的に選択的に沈殿させ、したがって容易に回収し再使用することができる。

【0013】

本開示の別の態様によれば、硫酸リチウムを含む電気膜プロセス水性組成物を処理するための方法であって、硫酸リチウムー水和物を実質的に選択的に沈殿させるのに適した条件下、電気膜プロセス水性組成物から水を除去するステップを含む方法が提供される。

【0014】

本開示の別の態様によれば、アルカリ含有材料からアルカリを抽出するための方法であって、アルカリ硫酸水素塩焙焼済みアルカリ含有材料を、アルカリ化合物を含む水性組成物を得るのに適した条件下で浸出させるステップを含む方法が提供される。

10

20

30

40

50

【0015】

以下の図面では、単なる例として、開示の様々な実施形態を表す。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本開示の実施形態による方法の概略図である。

【図2】アルカリ水酸化物の生成に用いられた電荷の関数として、累積電流効率をプロットした図である。

【図3】アルカリ水酸化物の生成に用いられた電荷の関数として、累積電流効率をプロットした図である。

【図4】本開示の別の実施形態による方法の概略図である。

10

【図5】分離ステップから回収された沈殿結晶のXRD解析を示す図である。

【図6】分離ステップから回収された沈殿結晶のXRD解析を示す図である。

【図7】質量ベースで、大気圧で除去された水の関数として、分離ステップでの硫酸リチウム回収効率をプロットした図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

他に指示しない限り、本明細書に記述される定義および例は、当業者に理解され得るよう、それらが適している本明細書に記述される本開示の全ての実施形態および態様に、適用可能であることが意図される。

【0018】

20

本開示で使用される単数形「a」、「a n」、および「t h e」は、内容がその他の事項を明示していない限り、複数表現を含む。例えば、「リチウム含有材料(a lithium-containing material)」を含む実施形態は、1種のリチウム含有材料、または2種以上の追加のリチウム含有材料を含む、ある態様を提示すると理解されるべきである。

【0019】

追加のまたは第2のリチウム含有材料など、「追加の」または「第2の」成分を含む実施形態では、本明細書で使用される第2の成分は、その他の成分または第1の成分とは異なる。「第3の」成分は、その他の、第1の、および第2の成分とは異なり、さらに数え上げられるまたは「追加の」成分は同様に異なる。

【0020】

30

本開示の範囲を理解するに際し、本明細書で使用される「含む(comprising)」という用語およびその派生語は、記述される特徴、要素、成分、群、整数、および/またはステップの存在を特定するがその他の記述されていない特徴、要素、成分、群、整数、および/またはステップの存在を除外しない、非限定的用語であることが意図される。前述の内容は、「含む(including)」、「有する(having)」という用語、およびそれらの派生語など、同様の意味を有する単語にも適用される。本明細書で使用される「～からなる(consisting)」という用語およびその派生語は、記述される特徴、要素、成分、群、整数、および/またはステップの存在を特定するがその他の記述されていない特徴、要素、成分、群、整数、および/またはステップの存在を除外する、限定的用語であることが意図される。本明細書で使用される「～から本質的になる(consisting essentially of～)」という用語は、記述される特徴、要素、成分、群、整数、および/またはステップの存在を特定することが意図され、ならびに特徴、要素、成分、群、整数、および/またはステップの基本的なおよび新規な(1つまたは複数の)特性に著しい影響を及ぼさないものである。

40

【0021】

本明細書で使用される、「約(about)」および「およそ(approximately)」などの程度を表す用語は、最終結果が著しく変化しないような、修飾される用語の妥当な量の偏差を意味する。これらの程度の用語は、この偏差が、修飾する単語の意味を否定しないと考えられる場合、修飾された用語の少なくとも±5%または少なくとも±10%の偏差を含むとして解釈されるべきである。

50

【0022】

本明細書で使用される「適した」という用語は、特定の状態の選択が、行われることになる特定の取扱いまたは操作に依存し得るが、その選択は十分に当業者のスキルの範囲内にあると考えられることを意味する。本明細書に記述される全ての方法は、所望の生成物を得るのに十分な条件下で実行される。当業者なら、適用可能な場合には例えば反応時間、反応温度、反応圧力、反応物比、流量、反応物純度、電流密度、電圧、(1つまたは複数の)電極(1つまたは複数の)材料、濃度、pH、酸化還元電位、セル面積、使用される膜のタイプ、およびリサイクル速度を含めた全ての反応条件を変化させて、所望の生成物の収量を最適化することができ、そのようにすることは当業者の範囲内であることが理解されよう。

10

【0023】

本明細書で使用される「電気膜プロセス」という用語は、例えば、(1つまたは複数の)イオン交換膜と、イオン種に関する駆動力としての電位差を使用するプロセスを指す。電気膜プロセスは、例えば、(膜)電気透析または(膜)電気分解とすることができます。例えば、電気膜プロセスは、膜電気分解とすることができます。

【0024】

本明細書で使用される「少なくとも実質的に維持される」という表現は、本開示の方法またはその一部(例えば、電気膜プロセス)の最中に維持されるpHの値またはpH範囲を指す場合、この方法またはその一部の最中の時間の少なくとも75、80、85、90、95、96、97、98、または99%にわたり、そのpHの値またはpH範囲を維持することを指す。

20

【0025】

本明細書で使用される「少なくとも実質的に維持される」という表現は、本開示の方法またはその一部(例えば、電気膜プロセス)の最中に維持される電圧の値または電圧範囲を指す場合、この方法またはその一部の最中の時間の少なくとも75、80、85、90、95、96、97、98、または99%にわたり、その電圧の値または電圧範囲を維持することを指す。

【0026】

本明細書で使用される「少なくとも実質的に維持される」という表現は、本開示の方法またはその一部(例えば、電気膜プロセス)の最中に維持される電流効率の値または電流効率範囲を指す場合、この方法またはその一部の最中の時間の少なくとも75、80、85、90、95、96、97、98、または99%にわたり、その電流効率の値または電流効率範囲を維持することを指す。

30

【0027】

本明細書で使用される「少なくとも実質的に維持される」という表現は、本開示のプロセスまたはその一部(例えば、電気膜プロセス)の最中に維持される濃度の値または濃度範囲を指す場合、このプロセスまたはその一部の最中の時間の少なくとも75、80、85、90、95、96、97、98、または99%にわたり、その濃度の値または濃度範囲を維持することを指す。

【0028】

40

本明細書で使用される「少なくとも実質的に維持される」という表現は、本開示の方法またはその一部(例えば、電気膜プロセス)の最中に維持される温度の値または温度範囲を指す場合、この方法またはその一部の最中の時間の少なくとも75、80、85、90、95、96、97、98、または99%にわたり、その温度の値または温度範囲を維持することを指す。

【0029】

本開示の方法に関する例示的な流れ図を、図1に示す。この図に具体化された方法10は、水酸化リチウムを調製するためのものである。図1を参照すると、そこに具体化される方法では、-リシア輝石のようなリチウム含有鉱などのリチウム含有材料12を、硫酸水素リチウムおよび/または硫酸リチウムを含む水性組成物と混合して、混合物が得ら

50

れるようにすることができる。次いで酸焙焼および浸出ステップ 14 では、混合物を、硫酸水素リチウム焙焼済みリチウム含有材料および / または焙焼済みリチウム含有材料を得るのに適した条件下で焙焼することができ、次いでこの材料を、硫酸リチウムを含む第 1 の水性組成物のような、硫酸リチウムおよび / または硫酸水素リチウムを含む第 1 の水性組成物 16 を得るのに適した条件下で浸出させることができる。次いで硫酸リチウムおよび / または硫酸水素リチウムを含む第 1 の水性組成物 16 を精製 18 して、例えば、第 1 の水性組成物中に浸出させた金属不純物または非金属不純物（例えば、Si およびその誘導体）の少なくとも一部を除去することができ、次いで硫酸リチウムおよび / または硫酸水素リチウムから水酸化リチウム 22 への少なくとも部分的な変換に適した条件下、電気膜プロセス 20（例えば、2 区画単極もしくは双極膜電気分解プロセス、3 区画単極もしくは双極膜電気分解プロセス、または 2 区画単極もしくは双極膜電気分解プロセスと 3 区画単極もしくは双極膜電気分解プロセスとの組合せ）に供して、硫酸リチウムおよび / または硫酸水素リチウムを含む第 2 の水性組成物 24 を得ることができる。次いで硫酸リチウムおよび / または硫酸水素リチウムを含む第 2 の水性組成物 24 を、硫酸水素リチウムを含む水性組成物として、- リシア輝石のようなリチウム含有鉱などのリチウム含有材料 12 と混合するのに使用することにより、混合物を得ることができる。図 1 からわかるように、いくらかの過剰な H_2SO_4 を添加することができる。例えば、 H_2SO_4 を第 2 の組成物に添加することができる。例えば、 H_2SO_4 は、酸および硫酸水素リチウムの供給源として第 2 の組成物を使用する場合、酸焙焼を実施する直前に添加することができる。

【0030】

例えば、精製 18 は、その内容が参照に組み込まれる「水酸化リチウムを調製するための方法 (Processes for preparing lithium hydroxide)」という名称の PCT 出願国際公開第 2013/159194 号パンフレットに、記載されるように実施することができる。

【0031】

本開示の方法に関する、別の例示的な流れ図を、図 4 に示す。そこに具体化された方法 110 は、水酸化リチウムを調製するためのものであり、図 1 に具体化された方法 10 に類似している。図 4 の方法におけるいくつかのステップ (112、114、116、118、120、122、および 124) は、図 1 の方法で見出されるステップ (12、14、16、18、20、22、および 24) に類似している。第 1 の組成物 (16 対 116 参照) および第 2 の組成物 (24 対 124 参照) の内容は、任意選択で僅かに変えることができる。例えばステップ 116 では、得られる第 1 の組成物は、硫酸リチウムおよび任意選択で硫酸水素リチウムを含む。さらに、ステップ 124 で得られる第 2 の組成物は、硫酸リチウムおよび任意選択で硫酸水素リチウムを含む。第 1 および第 2 の組成物の内容の特殊性と、図 1 の方法と同等ではないステップ 126、128、および 130 とを除き、これらの 2 つの方法は全く同様である。分離ステップ 126 に關し、そのようなステップは、第 2 の組成物を酸焙焼ステップ 114 で単に再使用することに代わる代替例であることが見出された（ステップ 124 と 114 との間の点線を参照）。分離ステップ 126 では、より濃縮された酸性組成物 130 を得るために、水を除去する。硫酸を含むようなより濃縮された酸性組成物は、114 の酸性焙焼ステップを実施するのに効率的であることが見出された。当業者なら、水を第 2 の組成物から除去するために、ステップ 126 で様々なプロセスを使用できることが理解されよう。例えば、第 2 の組成物を加熱することができ、第 2 の組成物を、膜またはカラムを経た脱水プロセスに通すことができる。第 2 の組成物は、硫酸リチウムの沈殿を促し、次いで固 / 液分離を実施し、それによって硫酸リチウム 128 を回収するために、冷却することもできる。第 2 の組成物には、硫酸リチウム 128 の沈殿を促すように硫酸リチウムを播くこともできる。したがって、ステップ 126、128、および 130 を実現する、様々な可能性ある方法がある。図 4 からわかるように、いくらか過剰な H_2SO_4 を添加することができる。例えば、 H_2SO_4 は、分離ステップ 26 を実施する直前または後に添加することができる。例えば、 H_2SO_4

10

20

30

40

50

は、酸の供給源として酸性組成物 130 を使用する場合、酸焙焼 114 を実施する直前に添加することができる。

【0032】

例えば、第2の組成物は、そこから水を除去するために、約100 から約135 、または約100 から約125 の温度で、分離ステップ126で加熱することができる。それは大気圧の下でまたは真空中で実施することができる蒸留プロセスによって、実施することができる。そのようなプロセス中、硫酸を濃縮し、最終的には酸性焙焼 114 で使用することができる酸性組成物 130 を得ることが可能であることが観察された。さらに、第2の組成物を加熱している間、硫酸リチウム一水和物 ($\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) の実質的に選択的な沈殿が生じたことが観察された。温度を約125 または 130 よりも 10 低く維持する場合、無水硫酸リチウムの形成が回避されることもわかった。次いで固/液分離を実施し、沈殿した硫酸リチウムを、例えば ($\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) としてステップ128で回収することができる。後者は、無水硫酸リチウムよりも結晶質であることが見出された。事実、一水和物は、結晶が針状の形状でありかつ水および/または酸を保持する傾向が少ないので、回収するのが容易である。固体が硫酸リチウム一水和物である場合、固液分離ステップを実施するのが著しく容易であった(硫酸リチウム無水物と比較して)。したがって回収された硫酸リチウムは、電気膜プロセス 120 で再使用することができる。

【0033】

以下に提示する実施例は、非限定的なものであり、本開示の方法をより良く具体化する 20 のに使用される。

【0034】

本開示は、リチウム含有材料からリチウムを抽出するための方法であって、硫酸水素リチウム焙焼リチウム含有材料を、リチウム化合物を含む水性組成物を得るのに適した条件下、浸出させるステップを含む方法を、含む。

【0035】

例えば、硫酸水素リチウム焙焼済みリチウム含有材料は：

リチウム含有材料を、硫酸水素リチウムを含む水性組成物と混合し、それによって混合物を得るステップと；

混合物を、硫酸水素リチウム焙焼済みリチウム含有材料を得るのに適した条件下で焙焼するステップと

を含む方法によって、調製することができる。

【0036】

硫酸水素リチウム焙焼済みリチウム含有材料は、例えば、リチウム含有材料を焙焼するための公知の手段を使用して調製することができる。硫酸水素リチウム焙焼済みリチウム含有材料を得るのに適した条件の選択は、当業者が自らの共通の一般知識に照らしてかつ本開示を参照することによって行うことができる。例えば、リチウム含有材料を酸で焙焼するステップを含むプロセスは、その内容が参照により組み込まれる「水酸化リチウムを調製するための方法 (Processes for preparing lithium hydroxide)」という名称の PCT 出願国際公開第 2013 / 159194 号パンフレットに開示されている。

【0037】

焙焼済みリチウム含有材料は、例えば、リチウム含有材料を焙焼するための公知の手段を使用して調製することができる。焙焼済みリチウム含有材料を得るのに適した条件の選択は、当業者が自らの共通の一般知識に照らしてかつ本開示を参照することによって、行うことができる。例えば、リチウム含有材料を酸で焙焼するステップを含むプロセスは、その内容が参照により組み込まれる「水酸化リチウムを調製するための方法 (Processes for preparing lithium hydroxide)」という名称の PCT 出願国際公開第 2013 / 159194 号パンフレットに開示されている。

【0038】

例えば、硫酸水素リチウムを含む水性組成物中の硫酸水素リチウムと、リチウム含有材

10

20

30

40

50

料中のリチウムとのモル比は、約 0.1 : 1 から約 10 : 1、約 0.1 : 1 から約 4 : 1、約 0.2 : 1 から約 4 : 1、約 0.5 : 1 から約 4 : 1；約 1 : 1 から約 2 : 1、または約 1 : 1 とすることができます。

【0039】

例えば、硫酸リチウムを含む水性組成物中の硫酸リチウムと、リチウム含有材料中のリチウムとのモル比は、約 0.1 : 1 から約 10 : 1、約 0.1 : 1 から約 4 : 1、約 0.2 : 1 から約 4 : 1、約 0.5 : 1 から約 4 : 1；約 1 : 1 から約 2 : 1、または約 1 : 1 とすることができます。

【0040】

例えば、硫酸水素リチウムを含む水性組成物は、例えば硫酸などの酸をさらに含むことができる。 10

【0041】

例えば、硫酸リチウムを含む水性組成物は、例えば硫酸などの酸をさらに含むことができる。

【0042】

例えば、酸は、硫酸とすることができます。

【0043】

例えば、硫酸水素リチウムを含む水性組成物中の酸と、リチウム含有材料中のリチウムとのモル比は、約 0.5 : 1 から約 4 : 1、約 1 : 1 から約 2 : 1、または約 1.1 : 1 から約 1.25 : 1 とすることができます。 20

【0044】

例えば、硫酸リチウムを含む水性組成物中の酸と、リチウム含有材料中のリチウムとのモル比は、約 0.5 : 1 から約 4 : 1、約 1 : 1 から約 2 : 1、または約 1.1 : 1 から約 1.25 : 1 とすることができます。

【0045】

例えば酸は、リチウム含有材料中のリチウムの量に対し、約 1 % から約 100 %、化学量論的に過剰に存在させることができます。

【0046】

例えば酸は、リチウム含有材料中のリチウムの量に対し、約 30 % から約 100 %、化学量論的に過剰に存在させることができます。 30

【0047】

例えば酸は、リチウム含有材料中のリチウムの量に対し、約 20 % から約 50 %、化学量論的に過剰に存在させることができます。

【0048】

例えば酸は、リチウム含有材料中のリチウムの量に対し、約 10 % から約 50 %、化学量論的に過剰に存在させることができます。

【0049】

例えば酸は、リチウム含有材料中のリチウムの量に対し、約 20 % から約 45 %、化学量論的に過剰に存在させることができます。

【0050】

例えば酸は、リチウム含有材料中のリチウムの量に対し、約 10 % から約 30 %、化学量論的に過剰に存在させることができます。 40

【0051】

例えば酸は、リチウム含有材料中のリチウムの量に対し、約 55 % から約 60 %、化学量論的に過剰に存在させることができます。

【0052】

例えば、第 1 の水性組成物は、カリウムおよび / またはナトリウムを含むことができる。

【0053】

例えば、第 2 の水性組成物は、カリウムおよび / またはナトリウムを含むことができる。 50

。

【0054】

例えば、第2の水性組成物は、 HSO_4^- イオンよりも少ない Li^+ イオンを含むことができる。

【0055】

例えば、第2の水性組成物は、遊離 H_2SO_4 を含むことができる。

【0056】

例えば、第2の水性組成物は、電気膜プロセス中に発生した遊離 H_2SO_4 を含むことができる。

【0057】

例えば、第2の組成物は、硫酸水素リチウムおよび硫酸を含むことができる。

10

【0058】

例えば、第2の組成物は、硫酸リチウムおよび硫酸を含むことができる。

【0059】

例えば、第2の組成物は、硫酸水素リチウム、硫酸リチウム、および硫酸を含むことができる。

【0060】

例えば、第2の組成物は、硫酸を含むことができる。

【0061】

例えば、混合物は、約150から約400の焙焼温度で焙焼することができる。例えば、混合物は、約200から約350、約200から約325、約200から約300、約250から約350、または約250から約300の焙焼温度で焙焼することができる。例えば混合物は、約250または約300の焙焼温度で焙焼することができる。

20

【0062】

例えば、混合物は、約1分から約24時間にわたり、焙焼温度で焙焼することができる。例えば混合物は、約1分から約2時間にわたり、焙焼温度で焙焼することができる。例えば混合物は、約15分から約2時間にわたり、焙焼温度で焙焼することができる。例えば混合物は、約30分にわたり焙焼温度で焙焼することができる。

【0063】

30

例えば、硫酸リチウム一水和物を、第2の組成物から実質的に選択的に沈殿させかつ／または実質的に選択的に形成することができる。

【0064】

例えば、硫酸リチウム無水物を、第2の組成物から実質的に選択的に沈殿させかつ／または実質的に選択的に形成することができる。

【0065】

例えば、方法は、硫酸リチウムを第2の水性組成物から回収し、硫酸リチウムを電気膜プロセスで再使用するステップをさらに含むことができる。

【0066】

例えば、方法は、リチウム含有材料と反応させるために第2の水性組成物を使用する前に、第2の水性組成物から硫酸リチウムを少なくとも部分的に回収し、硫酸リチウムを電気膜プロセスで再使用するステップをさらに含むことができる。

40

【0067】

例えば、方法は、第2の水性組成物から水を除去することによって第2の水性組成物中の酸の濃度を増大させるステップを含むことができる。

【0068】

例えば、酸の濃度を増大させるステップは、第2の水性組成物を加熱することによって実施することができる。

【0069】

例えば、酸の濃度を増大させるステップは、水性組成物を加熱することによって実施す

50

ることができる。

【0070】

例えば、第2の水性組成物中の酸の濃度を増大させるステップは、もう少し濃縮された酸またはより高い濃度を有するいくらかの酸を添加することによって、実施することができる。

【0071】

例えば、第2の水性組成物中の酸の濃度を増大させるステップは、もう少し濃縮された酸またはより高い濃度を有するいくらかの酸を添加することによって、実施することができる。

【0072】

例えば、酸性組成物中の酸の濃度を増大させるステップは、もう少し濃縮された酸またはより高い濃度を有するいくらかの酸を添加することによって、実施することができる。

【0073】

例えば、第2の水性組成物は、約100から約135、約100から約300、約100から約250、約200から約250、約105から約130、約110から約130、約115から約125、約100から約125の温度で加熱することができる。

【0074】

例えば、酸性組成物は、約100から約135、約100から約300、約100から約250、約200から約250、約105から約130、約110から約130、約115から約125、約100から約125の温度で加熱することができる。

【0075】

例えば、水は、電気膜プロセス水性組成物を、上記にて論じた温度で加熱することによって除去することができる。

【0076】

例えば、第2の水性組成物は、大気圧で加熱することができる。

【0077】

例えば、水性組成物は、大気圧で加熱することができる。

【0078】

例えば、酸の濃度を増大させるステップは、膜脱水プロセスによって実施することができる。

【0079】

例えば、酸の濃度を増大させるステップは、逆浸透膜プロセスによって実施することができる。

【0080】

例えば、水を水性組成物から除去することにより、硫酸リチウムー水和物の沈殿を引き起こすことができる。

【0081】

例えば、水を水性組成物から除去するステップは、硫酸リチウムー水和物の実質的に選択的な沈殿を引き起こすことができる。

【0082】

例えば、水を水性組成物から除去するステップは、硫酸リチウムー水和物の結晶化を引き起こすことができる。

【0083】

例えば、方法は、水を水性組成物から除去することによって水性組成物中の酸の濃度を増大させ、それによって硫酸リチウムを実質的に選択的に沈殿させるステップを含むことができる。

【0084】

例えば、水を第2の水性組成物から除去することにより、硫酸リチウムー水和物の沈殿

10

20

30

40

50

を引き起こすことができる。

【0085】

例えば、水を第2の水性組成物から除去するステップは、硫酸リチウムー水和物の実質的に選択的な沈殿を引き起こすことができる。

【0086】

例えば、水を第2の水性組成物から除去するステップは、硫酸リチウムー水和物の結晶化を引き起こすことができる。

【0087】

例えば、方法は、水を第2の水性組成物から除去することによって第2の水性組成物中の酸の濃度を増大させ、それによって硫酸リチウムを実質的に選択的に沈殿させるステップを含むことができる。 10

【0088】

例えば、方法は、固液分離を実施して硫酸リチウムを回収し、それによって硫酸リチウムおよび酸性組成物を得るステップをさらに含むことができる。

【0089】

例えば、固液分離は、約5から約150、約15から約130、約20から約125、約25から約125、約20から約75、約20から約50、または約50から約100の温度で実施することができる。

【0090】

例えば、方法は、固液分離を実施して硫酸リチウムを回収し、それによって、硫酸リチウム、およびリチウム含有材料と混合するために使用するのに有効な酸性水溶液を得るステップをさらに含むことができる。 20

【0091】

例えば、プロセスは、硫酸リチウムを硫酸リチウムー水和物の形で第2の水性組成物から回収し、硫酸リチウムを電気膜プロセスに再使用するステップを含む。

【0092】

例えば、酸を、 H_2SO_4 とすることができます。

【0093】

例えば、方法は、固液分離を実施して硫酸リチウムを回収し、それによって、硫酸リチウム、およびリチウム含有材料と混合するために使用するのに有効な酸性水溶液を得るステップを含むことができる。 30

【0094】

例えば、方法は、得られた硫酸リチウムを電気膜プロセスで再使用するステップをさらに含むことができる。

【0095】

例えば、第2の組成物は、酸濃度を増大させるためにさらに処理することができる。例えば、そのような処理は、脱水膜プロセス、逆浸透膜プロセス、加熱、または酸濃度を増大させるための任意の公知の適切な方法によって実施することができる。例えば酸性組成物は、水を少なくとも75、少なくとも80、少なくとも85、少なくとも90、または少なくとも95%除去するように、処理することができる。 40

【0096】

例えば酸性組成物は、酸濃度を増大させるためにさらに処理することができる。例えば、そのような処理は、脱水膜プロセス、逆浸透膜プロセス、加熱、または酸濃度を増大させるための任意の公知の適切な方法によって実施することができる。例えば酸性組成物は、水を少なくとも75、少なくとも80、少なくとも85、少なくとも90、または少なくとも95%除去するように、処理することができる。

【0097】

例えば、第2の組成物が得られたら、サイクルを終了しつもう一度酸焙焼を実施する前に、いくらかの新鮮な H_2SO_4 を添加することができる。

【0098】

例えば、第2の組成物が得られたら、サイクルを終了しつもう一度酸焙焼を実施する前に、いくらかの新鮮な濃H₂SO₄を添加することができる。例えば、そのような濃H₂SO₄は、約90%から約98%、約93%から約98%、または約95%から約98%とすることができます。

【0099】

例えば、第2の組成物中に含有される水の少なくとも70重量%は、そこから除去することができ、硫酸リチウムの約30から約80重量%は、第2の組成物から結晶化によって除去することができる。

【0100】

リチウム含有材料は、変えることができ、適切なリチウム含有材料の選択は、当業者が行うことができる。例えばリチウム含有材料は、リチウム含有鉱、リチウム含有化合物、またはリサイクルされた工業用リチウム含有物とすることができます。 10

【0101】

例えば、リチウム含有鉱は、-リシア輝石、-リシア輝石、レピドライト、ペグマタイト、ペタライト、ユークリプタイト、アンブリゴナイト、ヘクトライト、スメクタイト、ジャダライト、クレイ、またはこれらの混合物を含むことができ、それらから本質的になることができ、またはそれらからなることができる。例えば、リチウム含有鉱は、-リシア輝石またはジャダライトを含むことができ、それらから本質的になることができ、またはそれらからなることができる。例えば、リチウム含有鉱は、-リシア輝石を含むことができ、それから本質的になることができ、またはそれからなることができる。 20

【0102】

例えば、リチウム含有化合物は、塩化リチウム、硫酸リチウム、炭酸水素リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウム、酢酸リチウム、フッ化リチウム、ステアリン酸リチウム、クエン酸リチウム、またはこれらの混合物を含むことができ、それらから本質的になることができ、またはそれらからなることができる。

【0103】

例えば、リサイクルされた工業用リチウム含有物は、リチウム含有バッテリー、他のリチウム製品、またはそれらの派生品とすることができます。

【0104】

リチウム化合物を含む水性組成物を得る条件は、変更してもよく、適切な条件の選択は、当業者が自らの共通の一般知識に照らしてかつ本開示を参照しながら行うことができる。例えば、酸焙焼済みリチウム含有材料を浸出させるステップを含むプロセスは、その内容が参照により組み込まれる「水酸化リチウムを調製するための方法 (Processes for preparing lithium hydroxide)」という名称のPCT出願国際公開第2013/159194号パンフレットに開示されている。 30

【0105】

例えば、本開示の方法において、硫酸水素リチウム焙焼済みリチウム含有材料を水で浸出させて、リチウム化合物を含む水性組成物を得ることができる。

【0106】

例えば、焙焼し浸出させるステップは、单一装置で実施することができる。例えば、焙焼するステップを第1の装置で実施することができ、浸出させるステップを第2の装置で実施することができる。当業者なら、焙焼用に第1の装置を使用しつつ浸出用に第2の装置を使用することにより、例えば、リチウム化合物を含む水性組成物の濃度の有用な制御をもたらし得ることが理解されよう。リチウム含有材料と、硫酸水素リチウムを含む水性組成物との混合は、第1の装置でまたは別の装置で実施することができる。 40

【0107】

当業者なら、本開示のリチウム含有材料からリチウムを抽出するための方法において、例えばリチウム化合物を含む水性組成物を得るのに適した条件下で浸出され得る不純物を、リチウム含有材料中に見出し得ることが理解されよう。したがって、リチウム含有材料からリチウムを抽出するための方法は、方法からそのように得られたリチウム化合物を含 50

む水性組成物の精製を、さらに含むことができる。適切な精製条件の選択は、当業者が自らの共通の一般知識に照らしてかつ本開示を参照しながら行うことができる。例えば、リチウム化合物を含む水性組成物の精製を含むプロセスは、その内容が参照により組み込まれる「水酸化リチウムを調製するための方法 (Processes for preparing lithium hydroxide)」という名称の PCT 出願国際公開第 2013 / 159194 号パンフレットに開示されている。

【0108】

例えば、本開示のリチウム含有材料からリチウムを抽出するための方法において、リチウム含有材料は、浸出可能な金属または非金属不純物をさらに含む可能性があり、リチウム化合物を含む水性組成物は、浸出可能な金属不純物の少なくとも一部を、リチウム化合物を含む水性組成物から除去するのに適した条件下で、さらに処理することができる。本明細書で使用される「浸出可能な金属不純物」という用語は、リチウム含有材料中に存在し、かつ本開示の方法でリチウム化合物を含む水性組成物を得るのに適した条件下でリチウムと共に同時浸出することができる、リチウム以外の金属を指す。

【0109】

本明細書で使用される「浸出可能な非金属不純物」という用語は、リチウム含有材料中に存在し、かつ本開示の方法でリチウム化合物を含む水性組成物を得るのに適した条件下でリチウムと共に同時浸出することができる、非金属化合物を指す。

【0110】

例えば、浸出可能な金属不純物は、 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cr^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cr^{6+} 、 Mn^{2+} 、およびこれらの混合物から選択される金属イオンをさらに含む水性組成物が得られるように、例えば、リチウム化合物を含む水性組成物を得るのに適した条件下でリチウムと共に同時浸出することができる、アルミニウム、鉄、マグネシウム、カルシウム、クロム、亜鉛、マンガン、またはこれらの混合物を含むことができる。

【0111】

例えば、「浸出可能な非金属不純物」という用語は、ケイ素または二酸化ケイ素などの半金属を含むことができる。

【0112】

例えば、リチウム化合物を含む水性組成物は、硫酸リチウムおよび/または硫酸水素リチウムを含む水性組成物とすることができます。例えば、リチウム化合物を含む水性組成物は、硫酸リチウムを含む水性組成物とすることができます。

【0113】

例えば、硫酸リチウムおよび/または硫酸水素リチウムを含む水性組成物中の、硫酸リチウムと硫酸水素リチウムとのモル比は、少なくとも約 9 : 1 にすることができます。

【0114】

例えば、硫酸リチウムおよび/または硫酸水素リチウムを含む水性組成物中の、硫酸リチウムと硫酸水素リチウムとのモル比は、少なくとも約 19 : 1 にすることができます。

【0115】

例えば、硫酸リチウムおよび/または硫酸水素リチウムを含む水性組成物中の、硫酸リチウムと硫酸水素リチウムとのモル比は、少なくとも約 99 : 1 にすることができます。

【0116】

本開示は、水酸化リチウムを調製するための方法であって：

本開示の方法によるリチウム含有材料からリチウムを抽出するための方法によって、硫酸リチウムおよび/または硫酸水素リチウムを含む第 1 の水性組成物を得るステップと；

硫酸リチウムおよび/または硫酸水素リチウムを含む第 1 の水性組成物を、硫酸リチウムおよび/または硫酸水素リチウムから水酸化リチウムへの少なくとも部分的な変換に適した条件下、電気膜プロセスに供するステップと
を含む方法をさらに含む。

【0117】

10

20

30

40

50

硫酸リチウムおよび／または硫酸水素リチウムから水酸化リチウムへの少なくとも部分的な変換のための条件は、変化させてもよく、適切な条件の選択は、当業者が自らの共通の一般知識に照らしてかつ本開示を参照しながら行うことができる。例えば、リチウム化合物を含む組成物を電気膜プロセスに供するステップを含む、水酸化リチウムを調製するための方法は、参考によりそのそれぞれの内容が組み込まれる「水酸化リチウムを調製するための方法 (Processes for preparing lithium hydroxide)」という名称の PCT 出願国際公開第 2014 / 138933 号パンフレット；「水酸化リチウムを調製するための方法およびシステム (Processes and systems for preparing lithium hydroxide)」という名称の、2014 年 10 月 23 日に出願された国際特許出願 No. PCT / CA 2014 / 000769 号パンフレット；および「水酸化リチウムを調製するための方法 (Processes for preparing lithium hydroxide)」という名称の PCT 出願国際公開第 2013 / 159194 号パンフレットに開示されている。10

【0118】

例えば、電気膜プロセス中、硫酸リチウムおよび／または硫酸水素リチウム組成物の pH は、酸性にすることができる。適切な酸性条件の選択は、当業者が自らの共通の一般知識に照らしてかつ本開示を参考しながら行うことができる。例えば、リチウム化合物を含む組成物を酸性条件下で電気膜プロセスに供するステップを含む、水酸化リチウムを調製するための方法は、参考によりそのそれぞれの内容が組み込まれる「水酸化リチウムを調製するための方法 (Processes for preparing lithium hydroxide)」という名称の PCT 出願国際公開第 2014 / 138933 号パンフレット、および「水酸化リチウムを調製するための方法およびシステム (Processes and systems for preparing lithium hydroxide)」という名称の、2014 年 10 月 23 日に出願された国際特許出願 No. PCT / CA 2014 / 000769 号パンフレットに開示されている。20

【0119】

例えば、電気膜プロセスは、3 区画単極または双極膜電気分解プロセスを含むことができ、3 区画単極または双極膜電気分解プロセス中に、pH を、約 2 から約 4 の値で少なくとも実質的に維持することができる。

【0120】

例えば、電気膜プロセスは、3 区画単極または双極膜電気分解プロセスを含むことができ、3 区画単極または双極膜電気分解プロセス中に、pH を、約 2 または約 1 の値で少なくとも実質的に維持することができる。30

【0121】

例えば、電気膜プロセスは、2 区画単極または双極膜電気分解プロセスを含むことができ、硫酸リチウムおよび／または硫酸水素リチウムから水酸化リチウムへの変換は、硫酸リチウムおよび／または硫酸水素リチウム組成物の pH が約 0.1 から約 2.0、約 0.2 から約 1.5、または約 0.4 から約 1.0 の値を有するまで進行させることができる。40

【0122】

例えば、電気膜プロセスは、2 区画単極または双極膜電気分解プロセスを含むことができ、硫酸リチウムおよび／または硫酸水素リチウムから水酸化リチウムへの変換は、硫酸リチウムおよび／または硫酸水素リチウム組成物の pH が約 0.5 から約 0.7 の値を有するまで進行させることができる。

【0123】

例えば、電気膜プロセス中、硫酸リチウムおよび／または硫酸水素リチウム組成物の pH は、塩基性にすることができる。適切な塩基性条件の選択は、当業者が自らの共通の一般知識に照らしてかつ本開示を参考しながら、行うことができる。例えば、リチウム化合物を含む組成物を、塩基性条件下で電気膜プロセスに供するステップを含む、水酸化リチウムを調製するための方法は、参考によりその内容が組み込まれる「水酸化リチウムを調製するための方法 (Processes for preparing lithium hydroxide)」という名称の PCT 出願国際公開第 2013 / 159194 号パンフレットに開示されている。50

【0124】

例えば、電気膜プロセスは、3区画単極または双極膜電気分解プロセスを含むことができ、3区画単極または双極膜電気分解プロセス中、供給組成物のpHを、少なくとも約10から約12の値にすることができる。

【0125】

例えば、電気膜プロセスは、3区画単極または双極膜電気分解プロセスを含むことができ、3区画単極または双極膜電気分解プロセス中、pHを、約10から約12の値で少なくとも実質的に維持することができる。

【0126】

例えば、電気膜プロセスは、3区画単極または双極膜電気分解プロセスを含むことができ、3区画単極または双極膜電気分解プロセス中、pHを、約10.5から約12.5の値で少なくとも実質的に維持することができる。 10

【0127】

例えば、電気膜プロセスは、3区画単極または双極膜電気分解プロセスを含むことができ、3区画単極または双極膜電気分解プロセス中、pHを、約11から約12の値で少なくとも実質的に維持することができる。

【0128】

例えば、電気膜プロセスは、2区画単極もしくは双極膜電気分解プロセス；3区画単極もしくは双極膜電気分解プロセス；または2区画単極もしくは双極膜電気分解プロセスと3区画単極もしくは双極膜電気分解プロセスとの組合せを含むことができる。例えば、電気膜プロセスは、2区画単極または双極膜電気分解プロセスを含むことができる。例えば電気膜プロセスは、3区画単極または双極膜電気分解プロセスを含むことができる。例えば電気膜プロセスは、2区画単極もしくは双極膜電気分解プロセスと3区画単極もしくは双極膜電気分解プロセスとの組合せを含むことができる。適切な電気膜プロセスの選択は、当業者が自らの共通の一般知識に照らしてかつ本開示を参照しながら行うことができる。 20

【0129】

例えば、リチウム化合物を含む組成物を、3区画単極または双極膜電気分解プロセスに供するステップを含む、水酸化リチウムを調製するための方法は、参照によりそのそれぞれの内容が組み込まれる「水酸化リチウムを調製するための方法 (Processes for preparing lithium hydroxide)」という名称のPCT出願国際公開第2014/138933号パンフレット、および「水酸化リチウムを調製するための方法 (Processes for preparing lithium hydroxide)」という名称のPCT出願国際公開第2013/159194号パンフレットに開示されている。 30

【0130】

例えば、リチウム化合物を含む組成物を、2区画単極もしくは双極膜電気分解プロセスと3区画単極もしくは双極膜電気分解プロセスとの組合せに供するステップを含む、水酸化リチウムを調製するための方法は、参照によりその内容が組み込まれる「水酸化リチウムを調製するための方法およびシステム (Processes and systems for preparing lithium hydroxide)」という名称の、2014年10月23日に出願された国際特許出願No. PCT/CN2014/000769号パンフレットに開示されている。 40

【0131】

したがって、本出願は、水酸化リチウムを調製するための方法であって：

硫酸リチウムおよび/または硫酸水素リチウムを含む第1の水性組成物を、硫酸リチウムおよび/または硫酸水素リチウムを含む第2の水性組成物を得るのに適した条件下、2区画単極または双極膜電気分解プロセスなどの電気膜プロセスに供するステップと；

硫酸リチウムおよび/または硫酸水素リチウムを含む第2の水性組成物を、本出願の硫酸水素リチウム焙焼済みリチウム含有材料を調製するための方法で、硫酸水素リチウムを含む水性組成物として使用するステップと

をさらに含む方法も含む。 50

【0132】

例えば、硫酸リチウムおよび／または硫酸水素リチウムを含む第2の水性組成物中の、硫酸水素リチウムと硫酸リチウムとのモル比は、少なくとも約3：2にすることができる。

【0133】

例えば、硫酸リチウムおよび／または硫酸水素リチウムを含む第2の水性組成物中の、硫酸水素リチウムと硫酸リチウムとのモル比は、少なくとも約9：1にすることができる。

【0134】

例えば、硫酸リチウムおよび／または硫酸水素リチウムを含む第2の水性組成物中の、硫酸水素リチウムと硫酸リチウムとのモル比は、少なくとも約19：1にすることができる。

10

【0135】

例えば、硫酸リチウムおよび／または硫酸水素リチウムを含む第2の水性組成物中の、硫酸水素リチウムと硫酸リチウムとのモル比は、少なくとも約99：1にすることができる。

【0136】

例えば、硫酸リチウムおよび／または硫酸水素リチウムを含む第2の水性組成物中の、硫酸水素リチウムと硫酸リチウムとのモル比は、約3：2から約99：1にすることができる。

20

【0137】

例えば、硫酸リチウムおよび／または硫酸水素リチウムを含む第2の水性組成物中の、硫酸水素リチウムと硫酸リチウムとのモル比は、約3：2から約19：1にすることができる。

【0138】

例えば、硫酸リチウムおよび／または硫酸水素リチウムを含む第2の水性組成物は、硫酸水素リチウムを含むことができ、方法は、硫酸水素リチウムの少なくとも一部を硫酸リチウムに変換するのに適した条件下、硫酸リチウムおよび／または硫酸水素リチウムを含む第2の水性組成物の一部に塩基を添加するステップをさらに含むことができる。当業者なら、本開示の方法の循環から、硫酸水素リチウムおよび任意選択で硫酸リチウムを含む第2の水性組成物の一部をブリーディングするステップと、塩基を添加して硫酸水素リチウムの少なくとも一部を硫酸リチウムに変換するステップは、例えば、過剰な硫酸水素リチウムがこの方法で存在する場合には、ストックを再平衡させることができよう。硫酸水素リチウムの少なくとも一部を硫酸リチウムに変換するのに適した条件の選択は、当業者が行うことができる。例えば、塩基は、水酸化カルシウム、酸化カルシウム、および／または炭酸カルシウムを含むことができる。

30

【0139】

例えば、本開示の方法では、硫酸カルシウムを得ることもできる。例えば、硫酸水素リチウムを、硫酸カルシウム沈殿物に変換することができ、この沈殿物は、濾過を用いて最終的には精製することができる。

40

【0140】

例えば、電気膜プロセスは、2区画単極または双極膜電気分解プロセスを含むことができ、2区画単極または双極膜電気分解プロセス中、電圧は、約4Vから約5V、約3Vから約6V、約2Vから約8V、約2.5Vから約4Vの値で少なくとも実質的に維持することができる。

【0141】

例えば、電気膜プロセスは、2区画単極または双極膜電気分解プロセスを含むことができ、2区画単極または双極膜電気分解プロセス中、電圧は、約4.5Vの値で少なくとも実質的に維持することができる。

【0142】

50

例えば、電気膜プロセスは、2区画単極または双極膜電気分解プロセスを含むことができ、2区画単極または双極膜電気分解プロセス中、LiOH電流効率は、約30から約50%、約30から約40%、50%から約95%、約55%から約90%、または約65%から約85%の値で少なくとも実質的に維持することができる。

【0143】

例えば、電気膜プロセスは、2区画単極または双極膜電気分解プロセスを含むことができ、2区画単極または双極膜電気分解プロセス中、LiOH電流効率は、約75%の値で少なくとも実質的に維持することができる。

【0144】

例えば、硫酸リチウムおよび/または硫酸水素リチウムを含む第1の水性組成物中のリチウム濃度は、溶液1リットル当たりリチウム約20gから溶液1リットル当たりリチウム約40g、溶液1リットル当たりリチウム約10gから溶液1リットル当たりリチウム約20g、溶液1リットル当たりリチウム約5gから溶液1リットル当たりリチウム約40g、または溶液1リットル当たりリチウム約12gから溶液1リットル当たりリチウム約18gの値で、少なくとも実質的に維持することができる。

【0145】

例えば、硫酸リチウムおよび/または硫酸水素リチウムを含む第1の水性組成物中のリチウム濃度は、溶液1リットル当たりリチウム約30gから溶液1リットル当たりリチウム約33gの値で、少なくとも実質的に維持することができる。

【0146】

例えば、硫酸リチウムおよび/または硫酸水素リチウムを含む第2の水性組成物中のリチウム濃度は、溶液1リットル当たりリチウム約10gから溶液1リットル当たりリチウム約20g、または溶液1リットル当たりリチウム約20gから溶液1リットル当たりリチウム約40gの値で、少なくとも実質的に維持することができる。

【0147】

例えば、硫酸リチウムおよび/または硫酸水素リチウムを含む第2の水性組成物中のリチウム濃度は、溶液1リットル当たりリチウム約30gから溶液1リットル当たりリチウム約33gの値で、少なくとも実質的に維持することができる。

【0148】

例えば、電気膜プロセスは、2区画単極または双極膜電気分解プロセスを含むことができ、2区画単極または双極膜電気分解プロセス中、約2Mから約7M、約2Mから約4M、約1.5Mから約4.5M、約1.5Mから約7.5M、または約2.5Mから約3.5Mの水酸化リチウムの濃度で少なくとも実質的に維持される水酸化リチウムを、水溶液中に生成することができる。

【0149】

例えば、電気膜プロセスは、2区画単極または双極膜電気分解プロセスを含むことができ、2区画単極または双極膜電気分解プロセス中、約3.0Mの水酸化リチウムの濃度で少なくとも実質的に維持される水酸化リチウムを、水溶液中に生成することができる。

【0150】

例えば、電気膜プロセスは、2区画単極または双極膜電気分解プロセスを含むことができ、2区画単極または双極膜電気分解プロセス中、水酸化リチウムは、約40から約100、または約60から約100、または約75から約95の温度で少なくとも実質的に維持される状態で水溶液中に生成することができる。

【0151】

例えば、電気膜プロセスは、2区画単極または双極膜電気分解プロセスを含むことができ、2区画単極または双極膜電気分解プロセス中、水酸化リチウムは、約80の温度で少なくとも実質的に維持される状態で水溶液中に生成することができる。

【0152】

本開示の方法は、例えばバッチ法として操作することができる。あるいは、本開示の方法は、半連続法または連続法として操作することができる。

10

20

30

40

50

【0153】

例えば、硫酸リチウムおよび／または硫酸水素リチウムを含む第1の水性組成物は、硫酸リチウムおよび／または硫酸水素リチウムを含む第2の水性組成物を得るのに適した条件下、2区画単極または双極膜電気分解プロセスに供することができ；次いで硫酸リチウムおよび／または硫酸水素リチウムを含む第2の水性組成物を、例えば、本出願の硫酸水素リチウム焙焼済みリチウム含有材料を調製するための方法で使用することができ；次いでそのように調製された硫酸水素リチウム焙焼済みリチウム含有材料を、例えば、本出願のリチウム含有材料からリチウムを抽出するための方法で使用して、電気膜プロセスに供することができる硫酸リチウムおよび／または硫酸水素リチウムを含む第3の水性組成物を得ることができ；（以下同様）その結果、例えば半連続法または連続法として操作されるようになる。

【0154】

例えば、方法は、硫酸リチウムおよび／または硫酸水素リチウムを含む第1の水性組成物を、約30から約70%、約30から約60%、約40から約55%、約45から約55%、約40から約50%、または約45から約60%の変換率で、硫酸リチウムおよび／または硫酸水素リチウムから水酸化リチウムに部分変換するのに適した条件下、電気膜プロセスに供して、硫酸リチウムおよび／または硫酸水素リチウムを含む第2の水性組成物を得るステップと；硫酸リチウムおよび／または硫酸水素リチウムを含む第2の水性組成物を、リチウム含有材料と混合するための硫酸水素リチウムを含む水性組成物として使用して、混合物を得るステップとを含むことができる。

【0155】

そのような理論に拘泥するものではないが、出願人は、硫酸水素リチウムが、例えば本開示の組成物中に存在する場合、電気膜プロセス中に緩衝剤として動作することができ、それによって水酸化リチウムの調製を助けることができると考える。例えば、そのような緩衝剤は、水酸化リチウムを調製する際に電流効率を増大させる。

【0156】

第2の組成物から水を濃縮しあつ／または除去したとき（電気膜プロセス後）、硫酸リチウムを（硫酸リチウム一水和物の形で）実質的に選択的に沈殿させることができ、硫酸リチウムの少なくとも一部を酸（硫酸）から分離することも可能であることが観察された。あるいは、硫酸リチウム無水物を実質的に選択的に沈殿させることができある。

【0157】

当業者なら、pH、温度、電流密度、電圧、電流効率、および濃度などであるがこれらに限定されない本開示の方法の1つまたは複数のパラメーターを、例えば当技術分野で公知の手段によってモニターできることが理解されよう。本開示の方法で特定のパラメーターをモニターするのに適した手段の選択は、当業者が行うことができる。そのようなパラメーターは、当業者が自らの共通の一般知識に照らしてかつ本開示を参照しながら、維持されかつ／または変化させることもできる。

[実施例]

【実施例1】

【0158】

硫酸水素ナトリウム焙焼試験

7つの - リシア輝石硫酸水素塩焙焼試験と、1つの標準酸焙焼試験を行った。試験の目的には、リシア輝石相転移が1050°でのベーク中に生じることを確実にし；硫酸水素塩焙焼結果と比較するために試験データを収集し；かつ硫酸水素塩ベーク試験結果に対する温度および／またはNaHSO₄濃度の影響を研究することが含まれた。

【0159】

硫酸化用の反応パルプを、 - リシア輝石と、 - リシア輝石中のリチウムの量に対する化学量論的要件よりも30、50、または100%過剰な所望の硫酸塩剤とを混合することによって、調製した。

10

20

30

40

50

【0160】

次いで酸性混合物を、マップル炉内で、標準条件下、炉内温度250または300で、目標温度で30分のベーク時間、合計1.5~2時間のベーク時間を使用してベークした。次いで焙焼済み-Liシア輝石を、水浸出に供して、Li変換の程度を決定した。様々なパラメーターを使用した試験に関する、硫酸水素塩および酸焙焼試験結果を、表1にまとめる。

【0161】

【表1】

表1

試験	硫酸塩試薬	化学量論的過剰率、%	硫酸塩焙焼温度、°C	溶液温度、°C	固体温度、°C	PLS中のLi(水浸出)、mg/L	リチウム抽出%
酸焙焼	H ₂ SO ₄	30	250	周囲	周囲	21600	96.6
硫酸水素塩焙焼試験T1	NaHSO ₄	30	250	周囲	周囲	13100	77.1
硫酸水素塩焙焼試験T2	NaHSO ₄	30	250	70	周囲	14500	85.1
硫酸水素塩焙焼試験T3	NaHSO ₄	50	250	70	周囲	13800	85.3
硫酸水素塩焙焼試験T4	NaHSO ₄	50	300	70	周囲	13500	82.4
硫酸水素塩焙焼試験T5	NaHSO ₄	30	300	70	130	15400	83.4
硫酸水素塩焙焼試験T6	NaHSO ₄	100	250	70	130	13200	94.3
硫酸水素塩焙焼試験T7	NaHSO ₄ + H ₂ SO ₄ ^[1]	30	250	70	130	14500	97.4

^[1] 硫酸水素ナトリウムは30%過剰に、硫酸は30%過剰に、硫酸水素塩溶液に焙焼前に添加した。

【0162】

表1では、試薬として添加されたアルカリと、-リシア輝石から抽出されかつ硫酸リチウムおよび硫酸ナトリウム混合物に変換されるリチウムとを、より良く識別するための試薬として、硫酸水素ナトリウムを使用した。

【0163】

表1に報告された硫酸水素塩の水浸出試験および酸焙焼試験は、硫酸および硫酸水素ナトリウム溶液の混合物を、焙焼プロセスにおける硫酸塩試薬として使用した場合、97.4%の最高Li抽出%が、硫酸水素塩焙焼試験T7で実現されたことを示した。

【0164】

硫酸水素塩焙焼試験T6における94.3%のLi抽出は、100%の化学量論的過剰状態で単独硫酸塩試薬として硫酸水素塩を使用することにより実現された。

【実施例2】

【0165】

硫酸水素リチウム/硫酸水素ナトリウム焙焼試験

研究は、実施例1で記述された手順を使用して、LiHSO₄、NaHSO₄、およびH₂SO₄の混合物を硫酸塩試薬として使用して実施した。次いで酸性混合物を、マップル炉内で、標準条件下、70の溶液、250から300の炉内温度を使用して、目標温度で30から60分のベーク時間、合計で1.5~2.5時間のベーク時間でベークした。次いで焙焼済み-Liシア輝石を、水浸出に供して、Li変換の程度を決定した。様々なパラメーターを使用した試験に関する、硫酸水素塩試験結果を、表2にまとめる。

【0166】

10

20

30

40

【表2】

表2^[1]

試験	硫酸塩試薬	化学量論的過剰率、%	ペーク時間(分)	硫酸塩焙焼温度、℃	PLS中のLi(水浸出)、mg/L	リチウム抽出%
硫酸水素塩焙焼試験 T8	LiHSO ₄ + NaHSO ₄	0% H ₂ SO ₄	30	250	33100	67.9
硫酸水素塩焙焼試験 T9	LiHSO ₄ + NaHSO ₄	5% H ₂ SO ₄	30	250	32100	70.5
硫酸水素塩焙焼試験 T10	LiHSO ₄ + NaHSO ₄	10% H ₂ SO ₄	30	250	33600	74.3
硫酸水素塩焙焼試験 T11	LiHSO ₄ + NaHSO ₄	15% H ₂ SO ₄	30	250	32500	77.0
硫酸水素塩焙焼試験 T12	LiHSO ₄ + NaHSO ₄	20% H ₂ SO ₄	30	250	34200	79.4
硫酸水素塩焙焼試験 T13	LiHSO ₄ + NaHSO ₄	25% H ₂ SO ₄	30	250	35400	81.6
硫酸水素塩焙焼試験 T14	LiHSO ₄ + NaHSO ₄	30% H ₂ SO ₄	30	250	33200	82.8
硫酸水素塩焙焼試験 T15	LiHSO ₄ + NaHSO ₄	30% H ₂ SO ₄	60	250	37500	85.2
硫酸水素塩焙焼試験 T16	LiHSO ₄ + NaHSO ₄	30% H ₂ SO ₄	30	275	33600	84.5
硫酸水素塩焙焼試験 T17	LiHSO ₄ + NaHSO ₄	30% H ₂ SO ₄	30	300	32800	88.1
硫酸水素塩焙焼試験 T18	LiHSO ₄ + NaHSO ₄	30% H ₂ SO ₄	60	300	36000	85.7
硫酸水素塩焙焼試験 T19	LiHSO ₄ + NaHSO ₄	40% H ₂ SO ₄	30	250	31800	87.3
硫酸水素塩焙焼試験 T20	LiHSO ₄ + NaHSO ₄	50% H ₂ SO ₄	30	250	33800	93.7
硫酸水素塩焙焼試験 T21	LiHSO ₄ + NaHSO ₄	55% H ₂ SO ₄	30	250	32500	90.9
硫酸水素塩焙焼試験 T22	LiHSO ₄ + NaHSO ₄	60% H ₂ SO ₄	30	250	30400	94.3

[1] LiHSO₄(85%)およびNaHSO₄(15%)の混合物を、鉱物中のLiと1:1の比で使用した。次いで硫酸を、指示されるように化学量論的に過剰に添加した。

【0167】

表2の抽出値は、水浸出残渣および初期供給物中のLi含量に対して計算される。上記結果から、Li抽出は、使用した酸の量と共に増大したことが明らかである。表2では、アルファ-リシア輝石鉱抽出から得られた典型的なベータ-リシア輝石濃縮物からのアルカリ抽出中に得られると考えられる第1の組成物をシミュレートするために、硫酸水素ナトリウムを、15%の質量比で硫酸水素リチウムに添加した。

【実施例3】

【0168】

第1の組成物からアルカリ水酸化物への生成試験の、累積電流効率対電荷通過変換率

いくつかの試験が行われており、それらは、LiOHを生成するための2区画膜電気分解セルの使用に関するPCT/CA2014/000769号パンフレット(その全体が参照により本明細書に組み込まれる。)に記載されている。PCT/CA2014/000769号パンフレットで図3A~D;図4A~D;および図5A~Dに示されている試験は累積されており、それを本開示の図2に示す。したがって、本開示の図2および図3に示される試験のパラメーターは、PCT/CA2014/000769号パンフレットで行われた試験と同一である。本開示の図2では、4kA/m²に関する結果は、3kA/m²および5kA/m²に関して得られた結果と比べた場合、予測された(電流効率に関して)よりも低いことがわかる。4kA/m²に関するこれらの結果は、おそらくは試験中の技術的な不具合に起因する。しかし本開示の図3からわかるように(図2の場合と同じパラメーターで行われた別の試験)、4kA/m²に関する結果は、3kA/m²および5kA/m²の場合と一致するようである。本開示の図2および図3に示されるこれらの結果に基づいて、本開示の一実施形態は、硫酸リチウムから水酸化リチウムへの変換を、約30から約60%、約40から約60%、約40から約50%、約40から約55%、または約45から約55%の変換率で実施し、次いでリチウム含有材料と混合するために、硫酸水素リチウムを含む水性組成物として硫酸水素リチウムを含む残りの組成物(

10

20

30

40

50

第 2 の水性組成物) を使用し、焙焼されることになる混合物を得ることとすることができます。

【実施例 4】

【0169】

電気化学的に発生させた硫酸水素力チオニによる硫酸水素リチウム / 硫酸水素ナトリウム焙焼試験

研究は、実施例 1 で記述した手順を使用して、硫酸塩試薬として LiHSO_4 、 NaHSO_4 、および H_2SO_4 の混合物を使用して実施した。次いで酸性混合物を、マッフル炉内で、標準条件下、250 の炉内温度を使用して、目標温度で 30 分のペーク時間、および合計で 1.5 ~ 2.75 時間のペーク時間でペークした。次いで焙焼済み - リシア輝石を水浸出に供して、Li 变換の程度を決定した。様々なパラメーターを使用した試験に関する、硫酸水素塩試験結果を、表 3 にまとめます。

【0170】

【表 3】

表 3

試験	硫酸塩試薬 [1]	化学量論的過剰率、%	PLS 中の Li(水浸出)、mg/L	リチウム抽出%
硫酸水素塩焙焼試験 T23	$\text{LiHSO}_4 + \text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	0% H_2SO_4	27100	66,4
硫酸水素塩焙焼試験 T24	$\text{LiHSO}_4 + \text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	10% H_2SO_4	27100	75,1
硫酸水素塩焙焼試験 T25	$\text{LiHSO}_4 + \text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	20% H_2SO_4	28800	82,0
硫酸水素塩焙焼試験 T26	$\text{LiHSO}_4 + \text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	30% H_2SO_4	29000	85,8
硫酸水素塩焙焼試験 T27	$\text{LiHSO}_4 + \text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	40% H_2SO_4	29800	89,2
硫酸水素塩焙焼試験 T28	$\text{LiHSO}_4 + \text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	50% H_2SO_4	30900	95,6

[1] モルベースで硫酸水素塩(LiHSO_4 (85%)および NaHSO_4 (15%))80%と硫酸からの水素力チオニ 20%との混合物を、鉱物中の Li に対して 1:1 の比で使用した。この混合物は、硫酸リチウムから水酸化リチウムへの変換率約 60%で、電気膜プロセスから得られると考えられる、第 2 の組成物をシミュレートしている。次いで硫酸を、指示されるように化学量論的に過剰に添加した。

【0171】

表 3 の抽出値は、水浸出残渣および初期供給物中の Li 含量に対して計算される。上記結果から、実施例 2 で得られた Li 抽出結果と比較すると、電気化学的に発生した硫酸は、必要とされる硫酸の過剰率を比例的に低減させることができるものである。

【実施例 5】

【0172】

プロセス溶液からの水および硫酸リチウムの除去

電気膜プロセスから得られる第 2 の組成物をシミュレートする様々な酸性混合物をベースにした、焙焼試験キャンペーンに続き、リチウム含有材料と混合する前に前述の組成物から可能な限り多くの水を除去するために、さらなる試験を行った。

【0173】

混合物を加熱する場合、蒸発によって、水を選択的に除去する。そこから水が除去される混合物が、約 118 の沸騰温度に到達すると、沈殿物が形成されることが観察された。図 5 および図 6 は、このプロセスから回収された、沈殿した結晶の XRD 解析である。図 5 は、試験 07A から回収された沈殿物の解析から得られる。図 5 は、沈殿物が約 125 から 130 よりも低い温度で形成された場合、その化学組成は本質的に硫酸リチウム - 水和物であることを示す。したがって、硫酸リチウム - 水和物は、実質的に選択的に沈殿しつつ / または実質的に選択的に形成される。図 6 は、試験 04 から回収された沈殿物の解析から得られる。沈殿が少なくとも約 125 から 130 の温度で行われた場合

10

20

30

40

50

、沈殿物の少なくとも一部は脱水され、それによって硫酸リチウム無水物が形成されることを示す。そのような加熱の継続は、硫酸リチウム無水物の実質的な沈殿および／または形成をもたらすことができる。

【0174】

水溶液中の実質的に純粋な硫酸リチウムの、予測される挙動に反して、濃縮された酸性混合物が冷却された場合、硫酸リチウム一水和物の回収は劇的に増大することも観察された。2つの独立した実験室で発生したデータを提示する、表5および表6に示されるように、例えば溶液が冷却される温度に応じて、硫酸リチウムの約35%から約80%を硫酸リチウム一水和物として分離することができる。図7は、表5のデータに基づき、質量ベースで、大気圧で除去された水の関数として、分離ステップでの硫酸リチウム回収効率を示す。この図から、および表5の最終沸騰温度から、硫酸リチウムのほとんどが、その一水和物の形で130よりも低い温度で沈殿することが明らかである。

【0175】

酸性硫酸リチウム水溶液に関する非常に少ない文献からは予想されることのないこの現象は、本開示の文脈において操作上の利点を示すことがわかる。事実、電気膜プロセスに直接リサイクルすることができ、これはリチウム含有材料から得られる主流への、この非常に高い純度のまたは実質的に純粋な原材料の添加から、利益が得られるものである。

【0176】

これらの試験から、試験07Aから得られた第2の組成物（組成物A）は、リチウム含有材料の焙焼に関して試験されるべきことが決定された。

【0177】

この組成物に基づき、より多くの水を除去するために第2の蒸発ステップを試験した（07B）。試験07Aは、約200の沸騰温度に到達するまでさらに蒸発させた（組成物B）。

【0178】

【表4】

表5

試験	初期体積 (mL)	凝縮物 (mL)	濾過温度 (°C)	濯ぎ後に回収された結晶(g)	最終沸騰温度 (°C)	Li回収効率 (%)
01	100	40	25	12.9	116	54
02	100	50	25	15.9	121	68
03	100	60	25	18.6	131	79
04	100	70	25	18.7	147	80
05	100	56	110	8.6	124	36.5
06	100	56	80	11.8	124	50.3
07A	100	56	25	18.3	124	78
07B	34	19	-	0	200	0

【0179】

【表5】

表6

試験	初期体積 (mL)	凝縮物 (mL)	濾過温度 (°C)	濯ぎ前に回収された結晶(g)	最終沸騰温度 (°C)	Li回収効率 (%)
08	100	41.5	25	12.95	118.5	52
09	100	50.5	25	15.56	122.5	64
10	100	60.0	25	19.57	131.0	77

【0180】

当業者なら、種々の温度での硫酸リチウムの回収に伴うエネルギーコストに関し、除去される水、電気膜プロセスでリサイクルされるリチウム、および下流の焙焼プロセスの効率の間にトレードオフがあることが理解されよう。例えば、ある条件下では、加熱に関す

10

20

30

40

50

るコストが著しく高くなる可能性があり、したがって、可能な限り多くの熱を回収することができるようにするために、濾過をより高い温度で有利に実施することになる。しかし、エネルギーコストが許容されると、より高いパーセンテージの硫酸リチウムを沈殿させるために、より低い温度で固液温度を実施することが可能になる。

【実施例 6】

【0181】

処理済み副生成物による焙焼試験

研究は、実施例 1 で記述された手順を使用して、硫酸塩試薬として実施例 5 で決定された組成物 A および組成物 B を使用して実施した。次いで酸性混合物を、マッフル炉内で、標準条件下、250 の炉内温度を使用して、目標温度で 30 分のベーク時間でベークした。次いで焙焼済み - リシア輝石を水浸出に供して、Li 变換の程度を決定した。様々な組成物および化学量論的過剰率を使用した試験に関し、焙焼試験結果を表 7 にまとめる。

【0182】

【表 6】

表 7

試験	硫酸塩試薬	化学量論的過剰率、%	リチウム抽出%
硫酸水素塩焙焼試験 T29	組成物 A	10% H ₂ SO ₄	71,6
硫酸水素塩焙焼試験 T30	組成物 A	25% H ₂ SO ₄	78,6
硫酸水素塩焙焼試験 T31	組成物 A	40% H ₂ SO ₄	87,9
硫酸水素塩焙焼試験 T32	組成物 B	25% H ₂ SO ₄	89,0
硫酸水素塩焙焼試験 T33	組成物 B	45% H ₂ SO ₄	94,2

【0183】

表 7 の抽出値は、水浸出残渣および初期供給物中の Li 含量に対して計算される。

【0184】

上記結果から、実施例 2 および 4 で得られた Li 抽出結果と比較すると、組成物 A は、類似の性能を示すがそれと共に実施例 5 で述べたように硫酸リチウムを電気膜プロセスに直接リサイクルするという利益を有することが明らかである。

【0185】

上記結果から、実施例 2 および 4 で得られた Li 抽出結果と比較すると、組成物 B は、より良好な性能を示すがそれと共に実施例 5 で述べたように硫酸リチウムを電気膜プロセスに直接リサイクルするという利益を有することが明らかである。

【0186】

全ての刊行物、特許、および特許出願は、個々の刊行物、特許、または特許出願のそれぞれが、参照によりその全体が特別にかつ個別に組み込まれることが示されるかのように同程度まで、その全体を参照により本明細書に組み込む。本開示における用語が、参照により本明細書に組み込まれる文書で異なって定義されることが見出された場合、本明細書に提示された定義が、その用語に関する定義としての役割をするものとする。

【符号の説明】

【0187】

10 方法

12 リチウム含有材料

14 酸焙焼および浸出ステップ

16 硫酸リチウムおよび / または硫酸水素リチウムを含む第 1 の水性組成物

18 精製

20 電気膜プロセス

22 水酸化リチウム

10

20

30

40

50

2 4 硫酸リチウムおよび / または硫酸水素リチウムを含む第 2 の水性組成物

1 1 0 方法

1 1 2 リチウム含有材料

1 1 4 酸焙焼および浸出ステップ

1 1 6 硫酸リチウムを含む第 1 の水性組成物

1 1 8 精製

1 2 0 電気膜プロセス

1 2 2 水酸化リチウム

1 2 4 硫酸リチウムを含む第 2 の水性組成物

1 2 6 分離ステップ

1 2 8 硫酸リチウム

1 3 0 酸性組成物

10

【図 1】

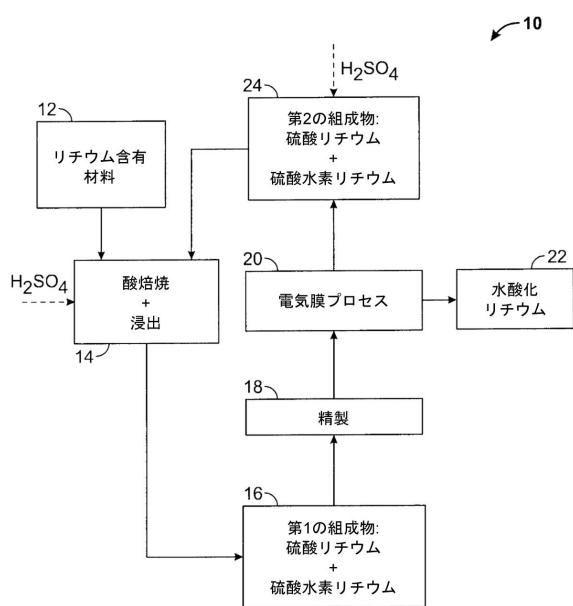


図1

【図 2】

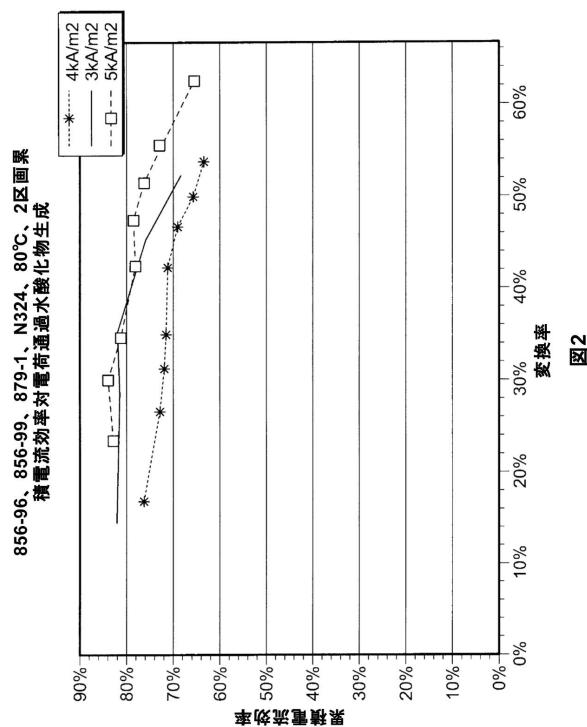


図2

【図3】

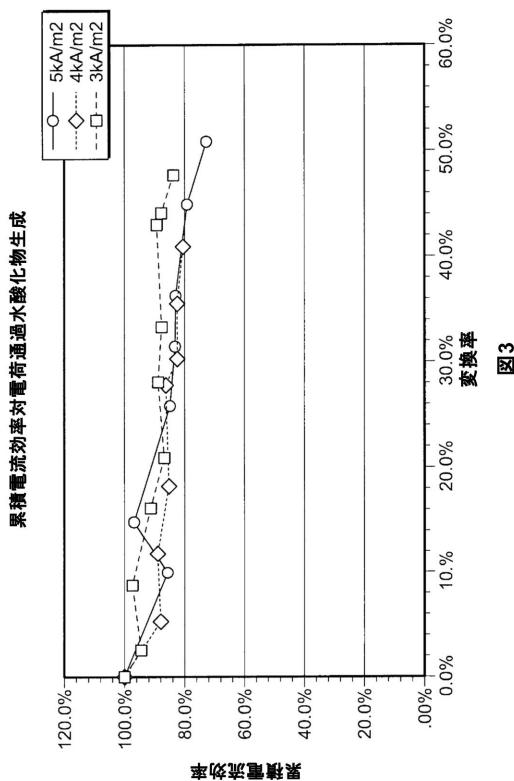


図3

【図4】

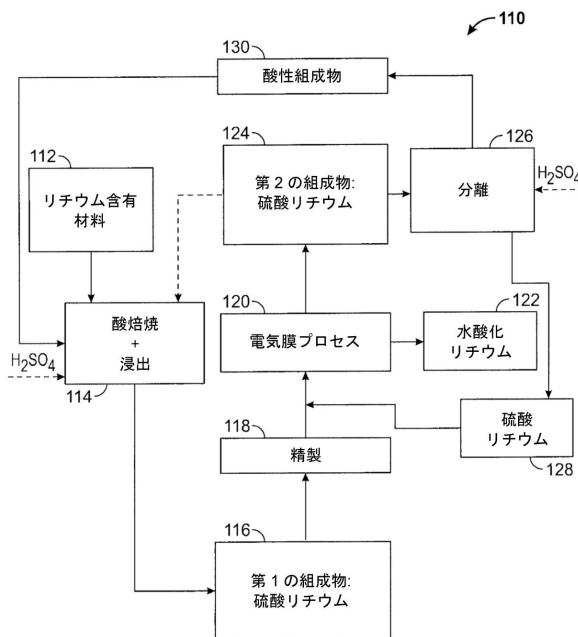


図4

【図5】

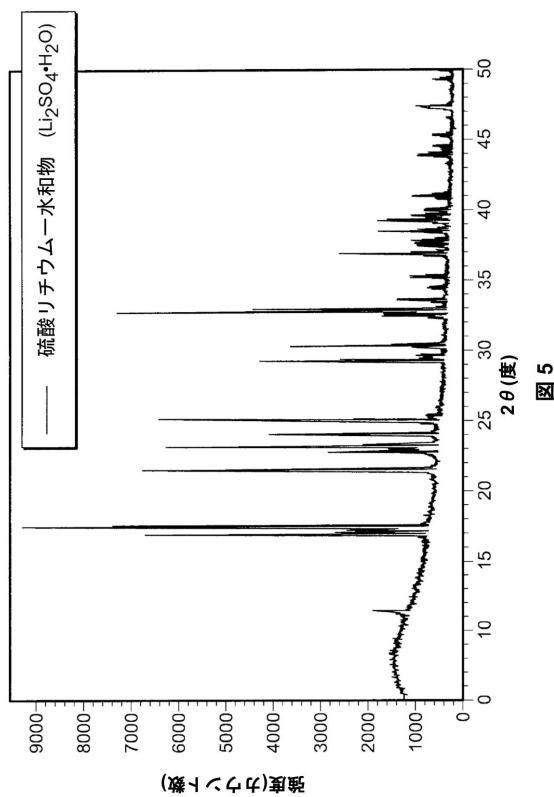


図5

【図6】

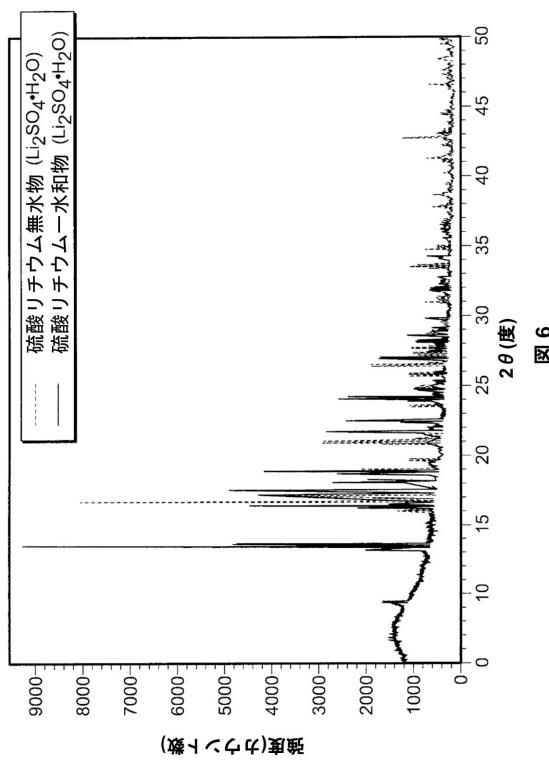


図6

【図7】

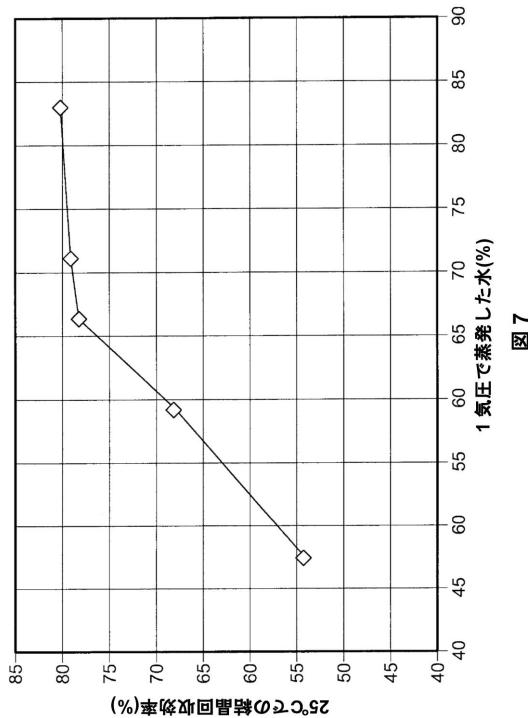


図7

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I

C 2 5 B 15/08 (2006.01)	C 2 5 B 15/08 3 0 2
C 0 1 D 15/02 (2006.01)	C 0 1 D 15/02

(72)発明者 マグナン, ジーン - フランソア
カナダ国 ケベック州 ジー 0 エー 2 アール 0 , ヌービル, ルエ デ 1 イストラン 1 7 2

(72)発明者 ボウラッサ, ガイ
カナダ国 ケベック州 ジー 1 シー 7 ジー 2 , ケベック, ルエ サボウリン 2 8 1

(72)発明者 ラローシュ, ニコラス
カナダ国 ケベック州 ジー 3 エイチ 1 エックス 4 , ポント - ルージュ, ルエ ルクレール 5
8

(72)発明者 ピアース, ゲーリー
カナダ国 オンタリオ州 ケー 1 エム 1 ピー 1 , オタワ, スタンレイ アベニュー 1 0 1 - 1
7 4

(72)発明者 マッキー, ステファン, チャールズ
カナダ国 オンタリオ州 ケー 9 エル 1 エヌ 3 , ピーターボロ, チャンブレイン ドライブ 1
4 6 3

(72)発明者 グラッドコヴァス, ミコラス
カナダ国 オンタリオ州 エム 9 ピー 2 エー 7 , トロント, ローレンス アベニュー ダブリュ
2 2 9 1

(72)発明者 シモンズ, ピーター
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 2 2 1 , ウィリアムスヴィレ, ソーンウッド レーン 4
2 3 5

(72)発明者 ジエンダーズ, ジェイ. デービッド
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 0 5 9 , エルマ, ウッダード ロード 1 9 5 1

(72)発明者 クレイトン, ジェネビーブ
カナダ国 ケベック州 エイチ 8 ウイ 3 エヌ 7 , ピエールフォン, ナンバー 3 0 2 , アベニュー
セレス 9 1 4 0

(72)発明者 ブシャール, ピエール
カナダ国 ケベック州 ジー 0 エックス 3 ジエイ 0 , ノートル - ダム - デュ - モン - カメル, デ
ス ピヴォイネス 3 2 2 0

審査官 萩原 周治

(56)参考文献 特開昭54-043174 (JP, A)
特表2013-525246 (JP, A)
国際公開第2013/153692 (WO, A1)
特開2011-031232 (JP, A)
特表2012-504545 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 2 5 B	1 / 0 0 - 1 5 / 0 8
C 2 2 B	1 / 0 0 - 6 1 / 0 0
C 0 1 D	1 5 / 0 0 - 1 5 / 1 0