

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年5月4日(04.05.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/074442 A1

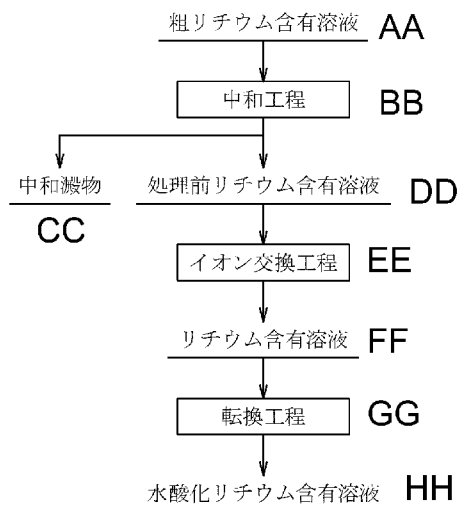
- (51) 国際特許分類:
C01D 15/02 (2006.01) *C22B 26/12* (2006.01)
B01J 45/00 (2006.01) *H01M 4/525* (2010.01)
C02F 1/42 (2023.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/038609
- (22) 国際出願日: 2022年10月17日(17.10.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2021-176695 2021年10月28日(28.10.2021) JP
- (71) 出願人: 住友金属鉱山株式会社
(SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) [JP/

JP]; 〒1058716 東京都港区新橋5丁目1
1番3号 Tokyo (JP).

- (72) 発明者: 高野 雅俊 (TAKANO Masatoshi);
〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町17-5 住友
金属鉱山株式会社 新居浜研究所内 Ehime (JP).
浅野 聡 (ASANO Satoshi); 〒7920002 愛媛県新
居浜市磯浦町17-5 住友金属鉱山株式会社 新
居浜研究所内 Ehime (JP). 平郡 伸一 (HEGURI
Shin-ichi); 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町
17-5 住友金属鉱山株式会社 新居浜研究
所内 Ehime (JP). 仙波 祐輔 (SENBA Yusuke);
〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町17-5 住友
金属鉱山株式会社 新居浜研究所内 Ehime (JP).

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING LITHIUM-CONTAINING SOLUTION AND METHOD FOR PRODUCING LITHIUM HYDROXIDE

(54) 発明の名称: リチウム含有溶液の製造方法および水酸化リチウムの製造方法



AA Crude lithium-containing solution
BB Neutralization step
CC Neutralized sediment
DD Pre-treatment lithium-containing solution
EE Ion exchange step
FF Lithium-containing solution
GG Conversion step
HH Lithium-hydroxide-containing solution

(57) Abstract: Provided are a method for producing a lithium-containing solution and a method for producing lithium hydroxide that make it possible to raise the purity of a lithium compound finally obtained. This method for producing a lithium-containing solution includes an ion exchange step for obtaining a lithium-containing solution containing less of a prescribed metal element than a pre-treatment lithium-containing solution by using an ion-exchange resin. In the ion exchange step, the pre-treatment lithium-containing solution is passed through a column equipped with the ion-exchange resin to remove the prescribed metal element. A predetermined amount of the pre-treatment lithium-containing solution from when the pre-treatment lithium-containing solution begins to flow through the column is not included in the lithium-containing solution. This makes it possible to remove the metal element to be removed that is included in the solution

(74) 代理人：弁理士法人山内特許事務所 (YAMAUCHI PATENT ATTORNEYS);
〒7600023 香川県高松市寿町1丁目1番8号日本生命高松駅前ビル3階 Kagawa (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

passing through in the initial stage while suppressing the amount of pre-treatment lithium-containing solution wasted and to reduce the metal content to be removed in the lithium-containing solution.

(57) 要約：最終的に得られるリチウム化合物の純度を高めることが可能であるリチウム含有溶液の製造方法および水酸化リチウムの製造方法を提供する。リチウム含有溶液の製造方法は、イオン交換樹脂を用いて、所定の金属元素が、処理前リチウム含有溶液よりも少ないリチウム含有溶液を得るイオン交換工程を包含する。そのイオン交換工程では、処理前リチウム含有溶液を、イオン交換樹脂が内蔵されたカラムに通液して、所定の金属元素を除去する。そして処理前リチウム含有溶液のうち、カラムに通液し始めてからあらかじめ定められた量の処理前リチウム含有溶液をリチウム含有溶液に含めない。これにより、処理前リチウム含有溶液の廃棄量を抑制しながら、初期段階の通液に含まれる、除去すべき金属元素を除去することができ、リチウム含有溶液における除去すべき金属の含有量を減らすことができる。

明 細 書

発明の名称：

リチウム含有溶液の製造方法および水酸化リチウムの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、リチウム含有溶液の製造方法および水酸化リチウムの製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、最終的に得られるリチウム化合物の純度を高めることが可能であるリチウム含有溶液の製造方法および水酸化リチウムの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、車載バッテリー用の正極材料として、ニッケル系正極材料であるNCAの需要が拡大している。そして、ニッケル系正極材料が車載バッテリーに使用される場合、その構成元素であるリチウムは、水酸化リチウムとして供給されることが経済的に好ましい。特許文献1では、塩湖かん水等から得られた所定のリチウム含有溶液から、水酸化リチウムが溶解している水酸化リチウム含有溶液を得ることが可能である水酸化リチウムの製造方法が開示されている。この方法により、低コストで高純度な水酸化リチウムを得ることが可能となる。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2020-193130号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献1においては、転換工程の前に不純物除去工程が設けられており、この不純物除去工程において、第2リチウム含有溶液から金属イオンの一部が除去され、最終的な製品である水酸化リチウムの純度が高められている。特許文献1では、この不純物除去工程は、例えば、中和工程とイオン交換工程と、を包含する場合、または酸化工程と中和工程とイオン交換工程と、

を包含する場合の開示がある。

[0005] しかるに、車載バッテリー用の正極材料に対しては、さらに水酸化リチウムの純度を上げることが求められる場合がある。この場合、特許文献1の製造方法によって製造された水酸化リチウムでは、金属イオンの一部が残留することで、最終的に得られる水酸化リチウムの純度を、あらかじめ定められた純度まで高めることができないという問題がある。

[0006] 本発明は上記事情に鑑み、最終的に得られるリチウム化合物の純度を高めることが可能であるリチウム含有溶液の製造方法および水酸化リチウムの製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 第1発明のリチウム含有溶液の製造方法は、処理前リチウム含有溶液にイオン交換樹脂を接触させることにより、あらかじめ定められた金属元素が、前記処理前リチウム含有溶液よりも少ないリチウム含有溶液を得るイオン交換工程を包含し、該イオン交換工程では、前記処理前リチウム含有溶液を、前記イオン交換樹脂が内蔵されたカラムに通液して、あらかじめ定められた金属元素を除去し、前記処理前リチウム含有溶液のうち、前記カラムに通液し始めてからあらかじめ定められた量の処理前リチウム含有溶液を前記リチウム含有溶液に含めないことを特徴とする。

第2発明のリチウム含有溶液の製造方法は、第1発明において、前記イオン交換樹脂が、イミノ二酢酸型キレート樹脂であり、該イミノ二酢酸型キレート樹脂の官能基がナトリウム型であることを特徴とする。

第3発明のリチウム含有溶液の製造方法は、第1発明または第2発明において、前記あらかじめ定められた量は、BV4よりも小さいことを特徴とする。

第4発明のリチウム含有溶液の製造方法は、第1発明から第3発明のいずれかにおいて、前記処理前リチウム含有溶液のpHが、7以上11以下であることを特徴とする。

第5発明の水酸化リチウムの製造方法は、第1発明から第4発明のいずれ

かのリチウム含有溶液の製造方法により製造されたりチウム含有溶液を用いて水酸化リチウムを製造する水酸化リチウムの製造方法であって、該水酸化リチウムの製造方法は、水酸化リチウム含有溶液から固体水酸化リチウムを得る晶析工程と、前記固体水酸化リチウムを洗浄液体で洗浄する洗浄工程と、を包含し、前記洗浄液体が、あらかじめ定められた溶解度以上の水酸化リチウム含有溶液であることを特徴とする。

第6発明の水酸化リチウムの製造方法は、第5発明において、前記洗浄液体が、飽和水酸化リチウム溶液であることを特徴とする。

発明の効果

[0008] 第1発明によれば、イオン交換工程でカラムへの通液開始からあらかじめ定められた量の処理前リチウム含有溶液をリチウム含有溶液に含めないことにより、処理前リチウム含有溶液の廃棄量を抑制しながら、初期段階の通液に含まれる、除去すべき金属元素を除去することができ、リチウム含有溶液における除去すべき金属の含有量を減らすことができる。

第2発明によれば、イオン交換樹脂がイミノ二酢酸型キレート樹脂であり、そのイミノ二酢酸型キレート樹脂の官能基がナトリウム型であることにより、イオン交換工程における溶液の性状が安定し、除去すべき金属元素の除去の確実性が向上する。

第3発明によれば、初期段階の通液のあらかじめ定められた量が、BV4よりも小さいことにより、リチウム含有溶液の廃棄量をより抑制して、高純度のリチウム含有溶液の取得率を上げることができる。

第4発明によれば、処理前リチウム含有溶液のpHが、7以上11以下であることにより、除去すべき金属元素のうちカルシウムの除去をさらに確実に行うことができる。

第5発明によれば、晶析工程後の洗浄工程において、所定の溶解度以上の水酸化リチウム含有溶液が用いられることで、得られた結晶が再度溶解することを抑制でき、水酸化リチウムの結晶を無駄なく獲得することができる。

第6発明によれば、洗浄液体が飽和水酸化リチウム溶液であることにより

、晶析した結晶が再度溶解することがなくなり、水酸化リチウムの結晶をさらに無駄なく獲得することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の一実施形態に係るリチウム含有溶液の製造方法を含む水酸化リチウム含有溶液の製造方法のフロー図である。

[図2]本発明の一実施形態に係る水酸化リチウムの製造方法のフロー図である。

[図3]イオン交換工程におけるB VとL iおよびN aの液中濃度との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0010] つぎに、本発明の実施形態を図面に基づき説明する。ただし、以下に示す実施の形態は、本発明の技術思想を具体化するためのリチウム含有溶液の製造方法または水酸化リチウムの製造方法を例示するものであって、本発明はリチウム含有溶液の製造方法および水酸化リチウムの製造方法を以下のものに特定しない。

[0011] 本発明に係るリチウム含有溶液の製造方法は、処理前リチウム含有溶液にイオン交換樹脂を接触させることにより、あらかじめ定められた金属元素が、前記処理前リチウム含有溶液よりも少ないリチウム含有溶液を得るイオン交換工程を包含する。そのイオン交換工程では、前記処理前リチウム含有溶液を、前記イオン交換樹脂が内蔵されたカラムに通液して、あらかじめ定められた金属元素を除去する。そして前記処理前リチウム含有溶液のうち、前記カラムに通液し始めてからあらかじめ定められた量の処理前リチウム含有溶液をリチウム含有溶液に含めない。

[0012] イオン交換工程でカラムへの通液開始からあらかじめ定められた量の処理前リチウム含有溶液をリチウム含有溶液に含めないことにより、処理前リチウム含有溶液の廃棄量を抑制しながら、初期段階の通液に含まれる、除去すべき金属元素を除去することができ、リチウム含有溶液における除去すべき金属の含有量を減らすことができる。

- [0013] また、リチウム含有溶液の製造方法においては、前記イオン交換樹脂が、イミノ二酢酸型キレート樹脂であり、該イミノ二酢酸型キレート樹脂の官能基がナトリウム型であることが好ましい。これにより、イオン交換工程における溶液の性状が安定し、除去すべき金属元素の除去の確実性が向上する。
- [0014] また、前記あらかじめ定められた量は、BV4以下であることが好ましい。これにより、リチウム含有溶液の廃棄量をより抑制して、高純度のリチウム含有溶液の取得率を上げることができる。
- [0015] また、前記処理前リチウム含有溶液のpHが、7以上11以下であることが好ましい。除去すべき金属元素のうちカルシウムの除去をさらに確実に行うことができる。
- [0016] また、本発明に係る水酸化リチウムの製造方法は、上記のいずれかのリチウム含有溶液の製造方法により製造されたりチウム含有溶液を用いて水酸化リチウムを製造する水酸化リチウムの製造方法であって、該水酸化リチウムの製造方法は、水酸化リチウム含有溶液から固体水酸化リチウムを得る晶析工程と、前記固体水酸化リチウムを洗浄液体で洗浄する洗浄工程と、を包含し、前記洗浄液体が、あらかじめ定められた溶解度以上の水酸化リチウム含有溶液であることが好ましい。これにより、得られた結晶が再度溶解することを抑制でき、水酸化リチウムの結晶を無駄なく獲得することができる。
- [0017] また、前記洗浄液体が、飽和水酸化リチウム溶液であることが好ましい。これにより、晶析した結晶が再度溶解することがなくなり、水酸化リチウムの結晶をさらに無駄なく獲得することができる。
- [0018] (リチウム含有溶液の製造方法の一実施形態を含む水酸化リチウム含有溶液の製造方法)

図1には、本発明の一実施形態に係るリチウム含有溶液の製造方法を含む水酸化リチウム含有溶液の製造方法のフロー図を示す。本実施形態のリチウム含有溶液の製造方法の前後に設けられる工程は、特に限定されないが、例えば以下に示すような工程が前後に設けられることにより、純度の高い水酸化リチウム含有溶液を得ることが可能となる。

[0019] <中和工程>

図1には、本発明の一実施形態に係るリチウム含有溶液の製造方法を含む水酸化リチウム含有溶液の製造方法のフロー図を示す。図1に示す中和工程は、本実施形態に係るリチウム含有溶液の製造方法の上流側に設けられることが好ましい。この中和工程は、粗リチウム含有溶液にアルカリを添加し、中和後液である処理前リチウム含有溶液を得る工程である。この工程により、例えば塩化リチウム以外の不純物を含んだ中和澱物が得られる。ここで粗リチウム含有溶液とは、この液体を晶析した際にリチウム化合物が含まれている溶液を言う。たとえば、炭酸リチウムと塩酸とを反応させて得られた溶液、リチウム含有鉱石から塩酸による抽出により得られた溶液、または鹹水からリチウムを選択的に吸着・分離することにより得られた溶液が該当する。なお、この粗リチウム含有溶液は、かん水からリチウムを選択的に吸着・分離することにより得られた溶液が好ましい。

[0020] 中和工程では、アルカリを添加してリチウム以外の金属を除去する。イオン交換樹脂は、主に2価以上の金属イオンを除去するために用いられる。しかし、2価以上の金属イオンが、イオン交換樹脂に接する前の液体に非常に多く含まれていると、イオン交換樹脂を頻繁に交換する必要性が生じる。しかし、イオン交換樹脂は高価であるため、水酸化リチウムを製造するためのコストが上がったり、イオン交換樹脂を交換する作業の負荷が増大したりする。また、イオン交換樹脂を再生する作業の負荷も増大する。そのため、中和工程では、アルカリを添加して、リチウム以外の金属の一部を除去する。リチウム以外の金属としては、2価のマグネシウム、マンガンなどが該当する。具体的に中和工程では、例えば粗リチウム含有溶液である塩化リチウム含有溶液に、水酸化ナトリウムを加えることにより、マグネシウムおよびマンガン、水酸化マグネシウムおよび水酸化マンガンとして沈殿させ、その沈殿物を回収することによりリチウム以外の金属を除去する。マグネシウム等を沈殿除去するには、アルカリ性であれば良いが、pHが高すぎる場合、中和剤コストが増加し、好ましくない。このため中和工程後の中和後液のpH

は 8. 5 以上 12 以下とすることが好ましい。

[0021] なお、水酸化リチウム含有溶液の製造方法を構成する工程として中和工程について説明したが、本発明のリチウム含有溶液の製造方法における処理前リチウム含有溶液は、必ずしも中和工程を経て得られた処理前リチウム含有溶液である必要はない。また、中和工程以外の工程を含んで得られた処理前リチウム含有溶液であっても問題なく使用することが可能である。

[0022] <イオン交換工程>

本発明の一実施形態に係るリチウム含有溶液の製造方法は、イオン交換工程を包含する。図 1 には、水酸化リチウム含有溶液の製造方法におけるイオン交換工程の位置づけの一例が示されている。このイオン交換工程は、処理前リチウム含有溶液とイオン交換樹脂とを接触させて、リチウム含有溶液を得る工程である。イオン交換工程では、あらかじめ定められた金属元素であるカルシウム、アルミニウム、マンガン、マグネシウムの全てまたは一部が除去される。処理前リチウム含有溶液と比較すると、リチウム含有溶液に含まれるこれらの金属元素の一部または全部は少なくなる。

[0023] ここで「処理前リチウム含有溶液」は、イオン交換工程が終わるまでの溶液を意味する言葉として使用する。すなわち、「処理前リチウム含有溶液」は、イオン交換樹脂と接触される前段階での溶液と、イオン交換樹脂と接触している段階での溶液の両方を含む。

[0024] イオン交換樹脂とは、合成樹脂の一種であり、その分子構造の一部にイオン交換基として電離する構造を有するものをいう。イオン交換工程では、2 価以上の金属イオンが除去できるイオン交換樹脂、すなわちイミノ二酢酸型キレート樹脂またはイミノ二酢酸塩型キレート樹脂が好ましい。イオン交換工程における中和後液の pH は、イオン交換樹脂により好ましい値が決定される。ただし、中和工程で得られた処理前リチウム含有溶液に対して、そのままイオン交換工程が行われるのが好ましい。

[0025] さらに、イミノ二酢酸型キレート樹脂およびイミノ二酢酸塩型キレート樹脂の中でも、官能基がナトリウム型であることが好ましい。

- [0026] イオン交換樹脂がイミノ二酢酸型キレート樹脂であり、そのイミノ二酢酸型キレート樹脂の官能基がナトリウム型であることにより、イオン交換工程における溶液の性状が安定し、除去すべき金属元素の除去の確実性が向上する。
- [0027] 本実施形態では、イオン交換樹脂と、処理前リチウム含有溶液との接触方法は、カラムを使用する方式である。このカラムを通過する処理前リチウム含有溶液の通液速度は、SV1以上SV7以下であることが好ましい。SVはSpace Velocityの略であり、単位時間（1時間）あたりの通液量（単位は以下に説明するBV）を表している。通液速度がSV1未満であると、水酸化リチウムの製造の効率が悪くなる。また、通液速度がSV7よりも大きいと、液体の流れが速くなりすぎ、金属の捕捉ができなくなる場合がある。この通液速度であることにより、2価金属であるマグネシウムとカルシウムを、より確実に除去することができる。
- [0028] また、カラムを通過する中和後液の通液量はBV10以上BV35以下であることが好ましい。BVは、Bed Volumeの略であり、カラム内のイオン交換樹脂の体積の何倍かを表す単位である。通液量がBV10未満であると、水酸化リチウムの製造の効率が悪くなる。また、通液量がBV35よりも大きいと、イオン交換樹脂による金属の捕捉容量を超える破過に至り、金属の捕捉ができなくなる場合がある。この通液量であることにより、さらに確実にマグネシウムとカルシウムとを除去することができる。
- [0029] なお、イオン交換工程において使用されたイオン交換樹脂は、再生可能である。使用後のイオン交換樹脂を、酸の水素濃度が0.3mol/L以上2.0mol/L以下の液体に浸漬させることにより、捕捉された金属が溶離する。
- [0030] 本実施形態のイオン交換工程では、処理前リチウム含有溶液のうち、カラムに通液し始めてからあらかじめ定められた量の処理前リチウム含有溶液を抜き取り、この抜き取られた処理前リチウム含有溶液を、イオン交換工程後に得られるリチウム含有溶液に含めない。

[0031] 例えば、イオン交換樹脂として、官能基がナトリウム型であるイミノ二酢酸型キレート樹脂が用いられた場合、イオン交換工程を始めた初期段階において、ナトリウムが処理前リチウム含有溶液に混入し、そのナトリウムがイオン交換工程後に得られるリチウム含有溶液に残存するという問題がある。リチウム含有溶液に残存した、リチウム以外の金属は、最終的なリチウム化合物において不純物となり、例えばこのリチウム化合物が二次電池の正極の材料として使用された場合、二次電池の寿命が短くなるなどの不具合を生じさせる。よってイオン交換工程の初期段階で混入される不純物を除去するために、カラムに通液し始めてからあらかじめ定められた量の処理前リチウム含有溶液を抜き取り、その後抜き取られた処理前リチウム含有溶液を、イオン交換工程後に得られるリチウム含有溶液に含めないようにする。例えば、処理前リチウム含有溶液が、カラムに繰り返し通液される場合、初期段階の処理前リチウム含有溶液を抜き取り、他の処理前リチウム含有溶液を繰り返し通液させる。

[0032] イオン交換工程でカラムへの通液開始からあらかじめ定められた量の処理前リチウム含有溶液を、イオン交換工程後に得られるリチウム含有溶液に含めないことにより、処理前リチウム含有溶液の廃棄量を抑制しながら、初期段階の通液に含まれる、除去すべき金属元素を除去することができ、リチウム含有溶液における除去すべき金属の含有量を減らすことができる。

[0033] 本実施形態では、カラムに通液し始めてからあらかじめ定められた量の処理前リチウム含有溶液が抜き取られるが、この抜き取られるあらかじめ定められた量は、BV4よりも小さいことが好ましい。これにより、リチウム含有溶液の廃棄量を抑制し、高純度のリチウム含有溶液の取得率を上げることができる。

[0034] また、本実施形態では、処理前リチウム含有溶液のpHが7以上11以下であることが好ましい。イオン交換樹脂のうち、キレート樹脂はpHが高いと吸着効率が上がるpH依存性がある。そのため、pHが7より小さい場合、カルシウムの吸着除去ができなくなる。また、pHが11よりも大きい場

合、共吸着されるLiの吸着量が増加する。すなわちLiのロスが増加する。さらにNaOHなどの中和剤の使用量が増加してコストが増加する。処理前リチウム含有溶液のpHが7以上11以下であることにより、除去すべき金属元素のうちカルシウムの除去をさらに確実に行うことができる。

[0035] <転換工程>

図1に示すように、本実施形態に係るリチウム含有溶液の製造方法により得られたリチウム含有溶液は、例えば転換工程において、リチウム含有溶液に含まれる、塩化リチウムなどのリチウム化合物を水酸化リチウムに転換し、水酸化リチウムが溶解している水酸化リチウム含有液を得る。以下の説明では、リチウム含有溶液に含まれるリチウム化合物が塩化リチウムであるとして説明する。

[0036] リチウム含有溶液内のリチウム化合物が塩化リチウムの場合、リチウム含有溶液には塩化リチウムが溶解している。本工程では、たとえばバイポーラ膜を用いた電気透析でこれらの液体を、水酸化リチウムを含有する水酸化リチウム含有液と、塩酸とに転換する。すなわち、電気透析を行うことにより、リチウム含有溶液中の塩化リチウムが分解され、塩化リチウムのリチウムイオンが、カチオン膜を通過して、水酸化物イオンと結びつき、水酸化リチウムとなり、たとえば塩化物イオンが、アニオン膜を通過して塩酸となる。回収した塩酸は溶離工程にリサイクルすることが可能である。これにより塩酸の使用量を減らすことができる。

[0037] なお、転換工程には、バイポーラ膜を用いた電気透析以外に、たとえばイオン交換膜を用いた電気透析が該当する。イオン交換膜として陽イオン交換膜が用いられた場合、陰極室に水酸化リチウムが生成される。

[0038] (本発明の一実施形態に係る水酸化リチウムの製造方法)

図2には、本発明の一実施形態に係る水酸化リチウムの製造方法のフロー図を示す。図2に示すように、以下に説明する水酸化リチウムの製造方法は、図1に示す水酸化リチウム含有溶液の製造方法で製造された水酸化リチウム含有溶液から晶析工程と洗浄工程とを追加した構成である。水酸化リチウ

ム含有溶液を得るための工程は、図1に示す製造方法と同じであるので、その説明を省略する。

[0039] <晶析工程>

晶析工程では、水酸化リチウム含有液に溶解している水酸化リチウムを固形化することで、固体水酸化リチウムが得られる。この固体水酸化リチウムと合わせて、晶析母液が得られる。転換工程では、リチウムが水酸化リチウムになるとともに、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属も水酸化物となる。よってこれらも転換工程で得られる水酸化リチウム含有液に含まれる。さらに、リチウム含有溶液に含まれるリチウム化合物が塩化リチウムである場合、アニオンである塩素イオンも膜を通して、水酸化リチウム含有液に含まれる。晶析工程では各水酸化物の溶解度の違いを利用し、水酸化リチウムの固形化を行うとともに、含有する不純物を分離する。

[0040] 晶析工程では水酸化リチウム含有液が加熱濃縮される。この際液中に含有する金属イオン濃度が上昇し、最初に比較的溶解度の低い水酸化リチウムが析出固化する。この析出した水酸化リチウムは、固体水酸化リチウムとして回収される。この際、比較的溶解度の高い水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムは、析出させずに液体中に残存させる。これにより回収された水酸化リチウムの純度が上がる。

[0041] たとえば60℃における、水酸化リチウムの溶解度は13.2g/100g-水であり、水酸化ナトリウムの174g/100g-水、水酸化カリウムの154g/100g-水と比較すると、水酸化リチウムの溶解度が極めて低いことがわかる。塩素イオンは加熱濃縮操作を行っている際も2g/Lであることから、アルカリ金属の塩化物として水酸化リチウム中に析出することはない。

[0042] 晶析工程は、工業的には晶析缶を用いた連続晶析で行うことが可能である。また、バッチ晶析で行うこともできる。晶析工程で発生する晶析母液は濃いアルカリ溶液である。なおこの晶析母液には、溶解度分の水酸化リチウムが含まれるため、中和工程以前の工程に繰り返すことで、リチウムの回収率

が上がる。加えて中和剤のコストが下がる。

[0043] <洗浄工程>

晶析工程で得られた固体水酸化リチウムを回収する際、固体水酸化リチウムに晶析母液が付着している場合がある。図2に示すように、本実施形態では、晶析工程で得られた固体水酸化リチウム（洗浄工程前）を、洗浄液体で洗浄し、固体水酸化リチウム（洗浄工程前）に付着した晶析母液を洗い流すことで、固体水酸化リチウム（洗浄工程後）が得られる。

[0044] 本実施形態では、洗浄工程で用いられる洗浄液体は、あらかじめ定められた溶解度以上の水酸化リチウム含有溶液である。例えば、0℃における水酸化リチウムの溶解度は、12g/100g-水であるので、それよりも低い10g/100g-水の溶解度の水酸化リチウム含有溶液が好ましい。さらに、洗浄液体は、飽和水酸化リチウム溶液であることが好ましい。

[0045] 晶析工程後の洗浄工程において、所定の溶解度以上の水酸化リチウム含有溶液を用いることで、得られた結晶が再度溶解することを抑制でき、水酸化リチウムの結晶を無駄なく獲得することができる。

[0046] 洗浄液体が飽和水酸化リチウム溶液であることにより、晶析した結晶が再度溶解することがなくなり、水酸化リチウムの結晶をさらに無駄なく獲得することができる。

[0047] （その他）

本発明に係る水酸化リチウムの製造方法では、図1に示す水酸化リチウム含有溶液の製造方法で得られた水酸化リチウム含有溶液を用いるように説明したが、特にこれに限定されない。水酸化リチウムを含有する溶液であれば、本発明に係る水酸化リチウムの製造方法を適用することは可能である。

実施例

[0048] 以下に本発明に係るリチウム含有溶液の製造方法の具体的な実施例について説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

[0049] （実施例1）

<イオン交換工程の前段階>

処理前リチウム含有溶液として、中和工程等を経て表 1 に示す組成の塩化リチウム含有溶液が準備された。

[0050] [表1]

含有金属		C a	K	L i	M g	M n	N a
濃度	g / L	0.017	0.025	21.000	<0.001	<0.001	0.039

[0051] <イオン交換工程>

イオン交換樹脂が内蔵されたカラムが準備された。イオン交換樹脂は、イミノ二酢酸型のイオン交換樹脂であり、官能基がナトリウム型であるもの（アンバーライト I R C 7 4 3）が用いられた。このカラムに対して、pH が 8. 2 に調整された処理前リチウム含有溶液を、SV（Space Velocity）5 で、BV（Bed Volume）30 だけ通液した。その際、BV 1 ごとに処理前リチウム含有溶液の一部を抜き取り、BV 1 ごとのリチウムおよびナトリウムの液中濃度を測定した。その測定結果を図 3 に示す。また、通液をし始めて BV 3 だけ処理前リチウム含有溶液を抜き取り、その後回収した BV 4 から BV 30 までのリチウム含有溶液全体の組成を表 2 に示す。

[0052] [表2]

含有金属		C a	K	L i	M g	M n	N a
濃度	g / L	<0.00005	0.025	21.000	<0.00005	<0.001	0.044

[0053] 図 3 に示すように、BV 1 ～BV 3 までの間に、ナトリウムの液中の濃度が上がっていることがわかる。これは、キレート樹脂の官能基のナトリウムが溶出しているためであると推測できる。そして、本実施例では、この BV 3 までの処理前リチウム含有溶液を抜き取り、BV 4 から BV 30 までのリチウム含有溶液の組成が測定された。イオン交換工程を経ることで、2 価の金属元素である C a の液中濃度が少なくなるのに対し、N a の濃度の上昇を抑制できたことがわかる。なお図 3 において、L i が BV 1、BV 2 では少なくなっているが、これは、カラムの隙間にあった液が押し出されたり、

キレート樹脂がNaの代わりにLiを取り込んだりしたためと推測できる。

[0054] <イオン交換工程の後段階>

イオン交換工程で得られたリチウム含有溶液を用いて、転換工程が実施され、不純物の少ない水酸化リチウム含有溶液が得られた。

[0055] (比較例1)

処理前リチウム含有溶液をカラムに通液し、特に処理前リチウム含有溶液を抜き取ることをせずに、リチウム含有溶液が得られた。その他の条件は実施例1と同じである。この場合のリチウム含有溶液全体の金属の液中濃度を測定した結果を表3に示す。

[0056] [表3]

含有金属		Ca	K	Li	Mg	Mn	Na
濃度	g / L	<0.00005	0.025	21.000	<0.00005	<0.001	3.600

[0057] イオン交換工程によりCaの液中濃度が少なくなるのは実施例1と同じであるが、初期通液を除かなかったため、Naの濃度が上昇してしまったことがわかる。

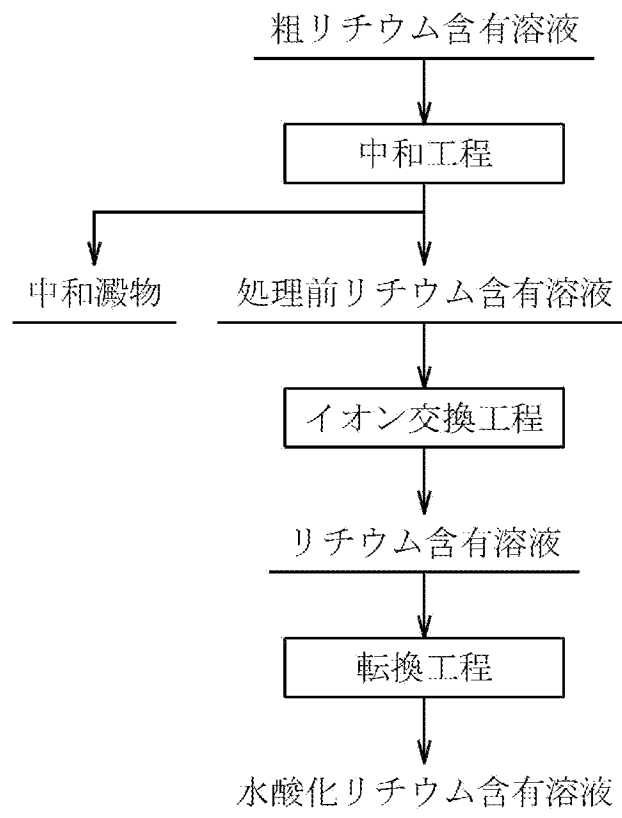
請求の範囲

- [請求項1] 処理前リチウム含有溶液にイオン交換樹脂を接触させることにより、あらかじめ定められた金属元素が、前記処理前リチウム含有溶液よりも少ないリチウム含有溶液を得るイオン交換工程を包含し、
該イオン交換工程では、前記処理前リチウム含有溶液を、前記イオン交換樹脂が内蔵されたカラムに通液して、あらかじめ定められた金属元素を除去し、
前記処理前リチウム含有溶液のうち、前記カラムに通液し始めてからあらかじめ定められた量の処理前リチウム含有溶液を前記リチウム含有溶液に含めない、
ことを特徴とするリチウム含有溶液の製造方法。
- [請求項2] 前記イオン交換樹脂が、イミノ二酢酸型キレート樹脂であり、
該イミノ二酢酸型キレート樹脂の官能基がナトリウム型である、
ことを特徴とする請求項1に記載のリチウム含有溶液の製造方法。
- [請求項3] 前記あらかじめ定められた量は、BV4よりも小さい、
ことを特徴とする請求項1または2に記載のリチウム含有溶液の製造方法。
- [請求項4] 前記処理前リチウム含有溶液のpHが、7以上11以下である、
ことを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載のリチウム含有溶液の製造方法。
- [請求項5] 請求項1から請求項4のいずれかのリチウム含有溶液の製造方法により製造されたりチウム含有溶液を用いて水酸化リチウムを製造する水酸化リチウムの製造方法であって、
該水酸化リチウムの製造方法は、水酸化リチウム含有溶液から固体水酸化リチウムを得る晶析工程と、
前記固体水酸化リチウムを洗浄液体で洗浄する洗浄工程と、
を包含し、
前記洗浄液体が、あらかじめ定められた溶解度以上の水酸化リチウム

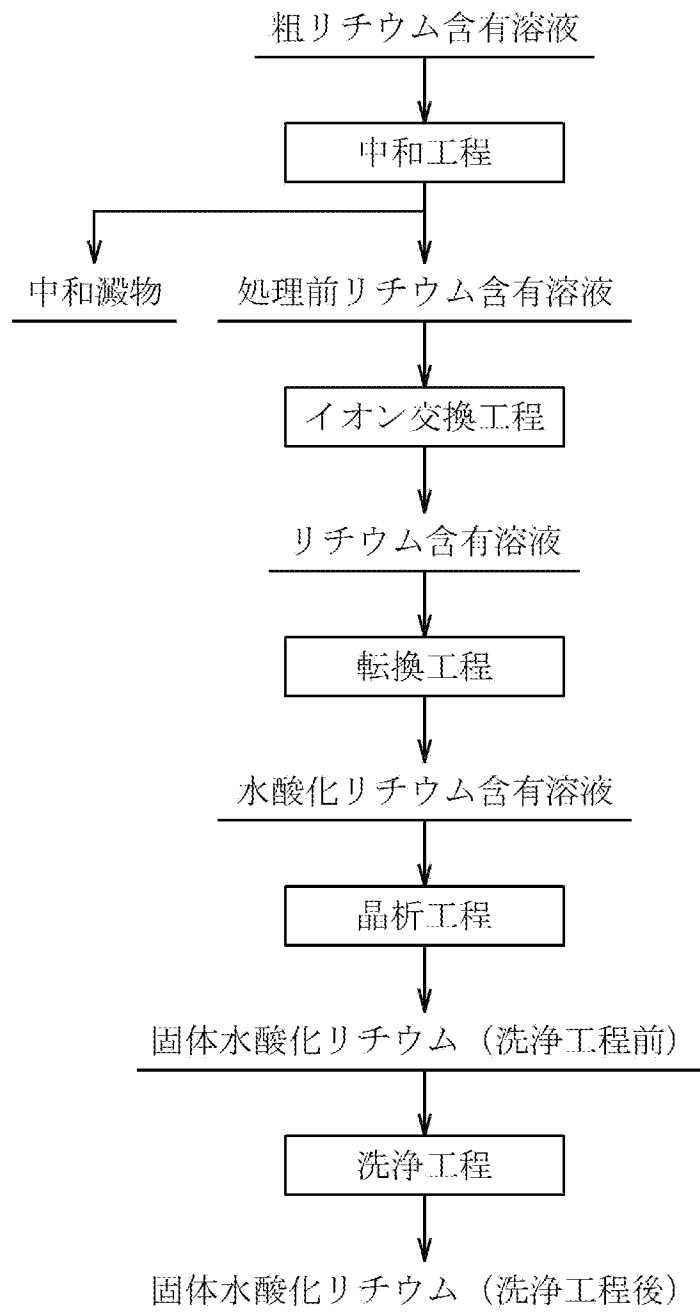
含有溶液である、
ことを特徴とする水酸化リチウムの製造方法。

[請求項6] 前記洗浄液体が、飽和水酸化リチウム溶液である、
ことを特徴とする請求項5に記載の水酸化リチウムの製造方法。

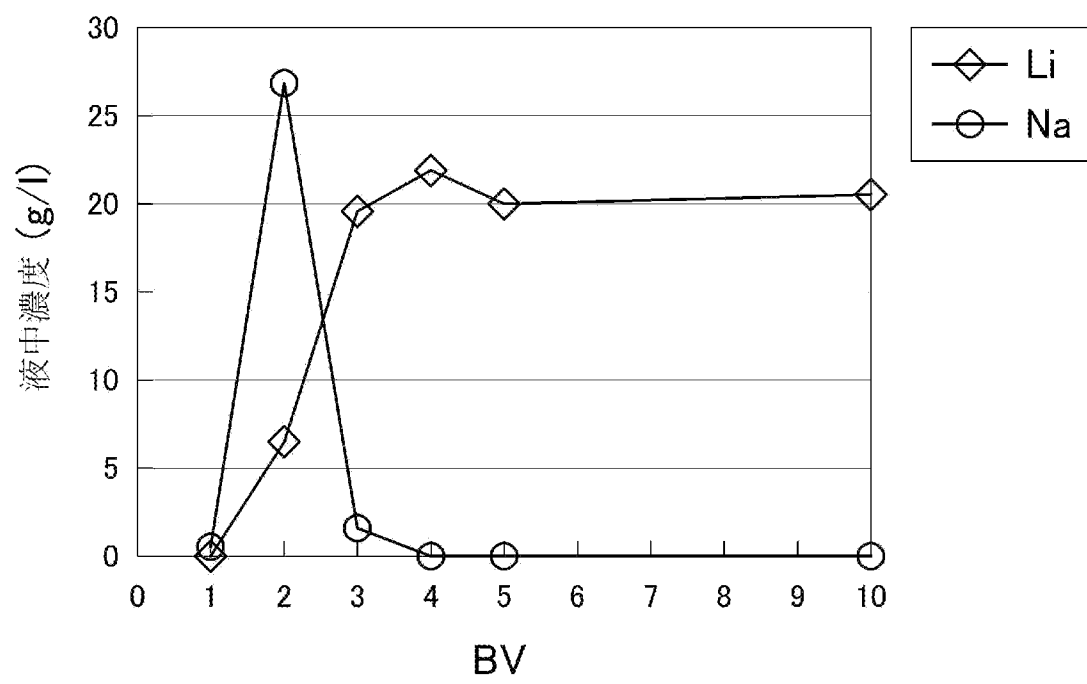
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/038609

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01D 15/02(2006.01)i; **B01J 45/00**(2006.01)i; **C02F 1/42**(2023.01)i; **C22B 26/12**(2006.01)i; **H01M 4/525**(2010.01)i
 FI: C01D15/02; B01J45/00; C02F1/42 B; H01M4/525; C22B26/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01D15/00-15/10; B01J39/00-49/90; C02F1/42; C22B1/00-61/00; H01M4/525

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); Caplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2012/026061 A1 (HITACHI, LTD.) 01 March 2012 (2012-03-01) claims, paragraph [0045]	1, 3
Y		5-6
A		2, 4
Y	CN 109516479 A (SINOCHEM HEBEI CO., LTD.) 26 March 2019 (2019-03-26) paragraphs [0031]-[0034]	5-6
Y	WO 2021/166479 A1 (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 26 August 2021 (2021-08-26) paragraphs [0020]-[0031], [0035]	1-6
Y	JP 2010-285655 A (KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) 24 December 2010 (2010-12-24) paragraph [0048]	1-6
Y	JP 2003-293050 A (SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD.) 15 October 2003 (2003-10-15) paragraph [0036]	1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 December 2022

Date of mailing of the international search report

10 January 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/038609**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-252711 A (TOSOH ANALYSIS AND RESEARCH CENTER CO., LTD.) 15 December 2011 (2011-12-15) paragraph [0029]	1-6
A	JP 2011-032151 A (KEE KK) 17 February 2011 (2011-02-17) entire text, all drawings	1-6
A	JP 2020-132951 A (SASAKURA ENGINEERING CO., LTD.) 31 August 2020 (2020-08-31) entire text, all drawings	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/038609

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2012/026061	A1	01 March 2012	(Family: none)	
CN	109516479	A	26 March 2019	(Family: none)	
WO	2021/166479	A1	26 August 2021	CN 115052836 A	
JP	2010-285655	A	24 December 2010	(Family: none)	
JP	2003-293050	A	15 October 2003	(Family: none)	
JP	2011-252711	A	15 December 2011	(Family: none)	
JP	2011-032151	A	17 February 2011	(Family: none)	
JP	2020-132951	A	31 August 2020	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C01D 15/02(2006.01)i; B01J 45/00(2006.01)i; C02F 1/42(2023.01)i; C22B 26/12(2006.01)i; H01M 4/525(2010.01)i FI: C01D15/02; B01J45/00; C02F1/42 B; H01M4/525; C22B26/12		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C01D15/00-15/10; B01J39/00-49/90; C02F1/42; C22B1/00-61/00; H01M4/525		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	WO 2012/026061 A1 (株式会社日立製作所) 01.03.2012 (2012-03-01) 請求の範囲, 段落 [0045]	1, 3 5-6 2, 4
Y	CN 109516479 A (SINOCHEM HEBEI CO., LTD.) 26.03.2019 (2019-03-26) 段落 [0031] - [0034]	5-6
Y	WO 2021/166479 A1 (住友金属鉱山株式会社) 26.08.2021 (2021-08-26) 段落 [0020] - [0031], [0035]	1-6
Y	JP 2010-285655 A (栗田工業株式会社) 24.12.2010 (2010-12-24) 段落 [0048]	1-6
Y	JP 2003-293050 A (住友金属工業株式会社) 15.10.2003 (2003-10-15) 段落 [0036]	1-6
Y	JP 2011-252711 A (株式会社 東ソー分析センター) 15.12.2011 (2011-12-15) 段落 [0029]	1-6
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 21.12.2022		国際調査報告の発送日 10.01.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 須藤 英輝 4G 1584 電話番号 03-3581-1101 内線 3465

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2011-032151 A (有限会社ケー・イー・イー) 17.02.2011 (2011 - 02 - 17) 全文, 全図	1-6
A	JP 2020-132951 A (株式会社ササクラ) 31.08.2020 (2020 - 08 - 31) 全文, 全図	1-6

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/038609

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2012/026061	A1	01.03.2012	(ファミリーなし)	
CN	109516479	A	26.03.2019	(ファミリーなし)	
WO	2021/166479	A1	26.08.2021	CN	115052836 A
JP	2010-285655	A	24.12.2010	(ファミリーなし)	
JP	2003-293050	A	15.10.2003	(ファミリーなし)	
JP	2011-252711	A	15.12.2011	(ファミリーなし)	
JP	2011-032151	A	17.02.2011	(ファミリーなし)	
JP	2020-132951	A	31.08.2020	(ファミリーなし)	