

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7030049号
(P7030049)

(45)発行日 令和4年3月4日(2022.3.4)

(24)登録日 令和4年2月24日(2022.2.24)

(51)国際特許分類	F I	
C 0 1 D 15/02 (2006.01)	C 0 1 D 15/02	
C 0 1 B 3/02 (2006.01)	C 0 1 B 3/02	H
C 2 5 B 1/01 (2021.01)	C 2 5 B 1/01	Z
C 2 5 B 9/01 (2021.01)	C 2 5 B 9/01	
B 0 1 D 61/02 (2006.01)	B 0 1 D 61/02	5 0 0
請求項の数 28 (全43頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号	特願2018-510831(P2018-510831)	(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 - デュ - パライス 4 5 0
(86)(22)出願日	平成28年8月26日(2016.8.26)	(74)代理人	100092783 弁理士 小林 浩
(65)公表番号	特表2018-528150(P2018-528150 A)	(74)代理人	100114409 弁理士 古橋 伸茂
(43)公表日	平成30年9月27日(2018.9.27)	(74)代理人	100120134 弁理士 大森 規雄
(86)国際出願番号	PCT/CA2016/051008	(74)代理人	100104282 弁理士 鈴木 康仁
(87)国際公開番号	WO2017/031595	(72)発明者	マグナン, ジーン - フランソア
(87)国際公開日	平成29年3月2日(2017.3.2)		最終頁に続く
審査請求日	令和1年8月21日(2019.8.21)		
(31)優先権主張番号	62/210,977		
(32)優先日	平成27年8月27日(2015.8.27)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		

(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して硫酸リチウムを回収するための方法であって、
 リチウム含有材料を、硫酸と任意に硫酸リチウムとを含む酸性水性組成物と混合して、混合物を得る工程と、
 前記混合物を、適切な条件下で焙焼して、焙焼済みリチウム含有材料を得る工程と、
 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で浸出させる工程と、
 前記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部分的な変換に適した条件下で電気膜プロセスに供して、硫酸リチウムを含む第2の水性組成物を得る工程であって、前記電気膜プロセスが水素減極アノードを含む工程と、
 前記電気膜プロセスから水酸化リチウムを回収する工程と、
 前記第2の水性組成物を加熱して前記第2の水性組成物から水を除去することにより、前記第2の水性組成物中の酸の濃度を増大させ、硫酸リチウム一水和物の実質的に選択的な沈澱を生じ、第3の水性組成物を得る工程と、
 前記硫酸リチウム一水和物を前記第3の水性組成物から分離することにより、前記硫酸リチウム一水和物を回収する工程と、
 前記硫酸リチウム一水和物を回収した後に得られる第3の水性組成物を、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、前記混合物を得る工程とを含む方法。

【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化学量論的に約 10%～約 100%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化学量論的に約 10%～約 40%過剰に存在する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

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化学量論的に約 20%～約 40%過剰に存在する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

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化学量論的に約 55%～約 60%過剰に存在する、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 6】

前記混合物が、約 150～約 400 の焙焼温度で焙焼される、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記混合物が、約 200～約 300 の焙焼温度で焙焼される、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

前記混合物が、前記焙焼温度で、約 10分～約 24時間にわたり焙焼される、請求項 6 または 7 に記載の方法。

20

【請求項 9】

前記混合物が、前記焙焼温度で、約 15分～約 2時間にわたり焙焼される、請求項 6 または 7 に記載の方法。

【請求項 10】

前記リチウム含有材料が、リチウム含有鉱である、請求項 1～9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

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 10 に記載の方法。

30

【請求項 12】

前記リチウム含有鉱が、 - リシア輝石を含む、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 13】

前記焙焼済みリチウム含有材料を水で浸出させて、前記硫酸リチウムを含む第 1 の水性組成物を得る、請求項 1～12 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

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、前記硫酸リチウムを含む第 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 1～13 のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項 15】

水酸化リチウムを調製して硫酸リチウムを回収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部分的な変換に適した条件下で電気膜プロセスに供して、硫酸リチウムを含む第 2 の水性組成物を得る工程であって、前記電気膜プロセスが、水素減極アノードを使用して行われる工程と、前記電気膜プロセスから水酸化リチウムを回収する工程と、前記第 2 の水性組成物を加熱して前記第 2 の水性組成物から水を除去することにより、前記第 2 の水性組成物中の酸の濃度を増大させ、硫酸リチウム一水和物の実質的に選択的な沈澱を生じ、第 3 の水性組成物を得る工程と、

50

前記硫酸リチウム一水和物を前記第 3 の水性組成物から分離することにより、前記硫酸リチウム一水和物を回収する工程と、

前記硫酸リチウム一水和物を回収した後に得られる第 3 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して、第 1 の水性組成物を得る工程とを含む方法。

【請求項 16】

前記方法が、硫酸リチウム一水和物を前記第 1 の水性組成物と混合することにより、硫酸リチウムを含む前記第 1 の水性組成物中の前記硫酸リチウム一水和物を前記電気膜プロセスで再使用する工程をさらに含む、請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 17】

水酸化リチウムを調製して硫酸リチウムを回収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部分的な変換に適した条件下で電気膜プロセスに供して、硫酸リチウムを含む第 2 の水性組成物を得る工程であって、前記電気膜プロセスが、水素減極アノードを使用して行われる工程と、

前記電気膜プロセスから水酸化リチウムを回収する工程と、

前記第 2 の水性組成物を加熱して前記第 2 の水性組成物から水を除去することにより、前記第 2 の水性組成物中の酸の濃度を増大させ、硫酸リチウム一水和物の実質的に選択的な沈澱を生じ、第 3 の水性組成物を得る工程と、

前記硫酸リチウム一水和物を前記第 3 の水性組成物から分離することにより、前記硫酸リチウム一水和物を回収する工程と、

前記硫酸リチウム一水和物と、硫酸リチウムを含む前記第 1 の水性組成物とを混合することにより、前記硫酸リチウム一水和物を前記第 1 の水性組成物と共に前記電気膜プロセスで再使用する工程と

を含む方法。

【請求項 18】

前記第 2 の水性組成物が、約 110 ~ 約 130 の温度に加熱される、請求項 1 ~ 17 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 19】

前記第 2 の水性組成物が、約 115 ~ 約 125 の温度に加熱される、請求項 1 ~ 17 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 20】

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 18 または 19 に記載の方法。

【請求項 21】

前記第 2 の水性組成物が、大気圧下で加熱される、請求項 18 または 19 に記載の方法。

【請求項 22】

固液分離を約 15 ~ 約 130 の温度で行って、前記硫酸リチウム一水和物を第 3 の水性組成物から分離する、請求項 1 ~ 21 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 23】

前記電気膜プロセスの間、前記第 1 の水性組成物の pH が酸性である、請求項 1 ~ 22 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 24】

前記電気膜プロセスが、3 区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスを含み、前記 3 区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスの間、前記 pH が、約 2 ~ 約 4 の値に少なくとも実質的に維持される、請求項 23 に記載の方法。

【請求項 25】

前記電気膜プロセスが、2 区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスを含み、前記硫酸リチウムから水酸化リチウムへの変換は、前記第 1 の水性組成物の前記 pH が約 0.1 ~ 約 2.0 の値となるまで行われる、請求項 23 に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 26】

前記部分的な変換が約30～約60%の変換率で生じる、請求項1～25のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 27】

前記部分的な変換が約40～約60%の変換率で生じる、請求項1～25のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 28】

前記電気膜プロセスが、水素をカソードで発生させ、前記水素を回収して前記水素減極アノードに供給する工程を含む、請求項1～27のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

10

【発明の概要】

【0001】

本開示は、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる、2015年8月27日に出版された米国仮出願第62/210,977号明細書の優先権の利益を主張する。

【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。

【0003】

酸焙焼済みリチウム含有材料を浸出させる工程を含む、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。

20

【0004】

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、浸出させる工程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：
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工程と；
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で電気膜プロセスに供する工程であって、電気膜プロセスが、ガス拡散アノードおよび/または水素減極アノードを含む工程と
を含む方法が提供される。

30

【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：
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工程と；
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で電気膜プロセスに供する工程であって、電気膜プロセスが、ガス拡散アノードおよび/または水素減極アノードを伴う工程と
を含む方法が提供される。

40

【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：
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工程と；
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で電気膜プロセスに供する工程であって、電気膜プロセスが、ガス拡散アノードおよび/または水素減極アノードの存在下で行われる工程と
を含む方法が提供される。

【0008】

50

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工程と；
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
た条件下で電気膜プロセスに供する工程であって、電気膜プロセスが、ガス拡散アノード
および/または水素減極アノードを使用して行われる工程と
を含む方法が提供される。

【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工程と；
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工程であって、電気膜プロセスが、ガス拡散アノード
および/または水素減極アノードを含む膜セルで行われる工程と
を含む方法が提供される。

10

【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：
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工程と；
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工程であって、電気膜プロセスが、ガス拡散アノードおよび/
または水素減極アノードを含む工程と；
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工程と
を含む方法が提供される。

20

【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工程と；
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工程であって、電気膜プロセスが、ガス拡散アノードおよび/
または減極アノードを使用して行われる工程と；
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工程と
を含む方法が提供される。

30

【0012】

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工程と；
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工程であって、電気膜プロセスが、ガス拡散アノードおよび/
または水素減極アノードを含む膜セルで行われる工程と；
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工程と
を含む方法が提供される。

40

【0013】

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；

50

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工程と；

混合物を、適切な条件下で焙焼して、硫酸水素リチウム焙焼済みリチウム含有材料を得る工程と；

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で浸出させる工程と；

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工程であって、電気膜プロセスが、ガス拡散アノードおよび/または減極アノードを含む工程と；

10

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、混合物を得る工程と

を含む方法が提供される。

【0014】

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て、混合物を得る工程と；

混合物を、適切な条件下で焙焼して、硫酸水素リチウム焙焼済みリチウム含有材料を得る工程と；

20

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工程と；

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工程であって、電気膜プロセスが、ガス拡散アノードおよび/または減極アノードを使用して行われる工程と；

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

30

を含む方法が提供される。

【0015】

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て、混合物を得るステップと；

混合物を、適切な条件下で焙焼して、硫酸水素リチウム焙焼済みリチウム含有材料を得る工程と；

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で浸出させる工程と；

40

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工程であって、電気膜プロセスが、水素減極アノードを含む膜セルで行われる工程と；

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、混合物を得る工程と

を含む方法が提供される。

【0016】

50

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かつ/または硫酸リチウムを第2の水性組成物から回収しか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、硫酸リチウム一水和物（ $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）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。

10

【0017】

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で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工程と；
第2の水性組成物中の酸の濃度を任意に増大させる工程と；
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工程と
を含む方法が提供される。

20

【0018】

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に含む酸性水性組成物と混合して、混合物を得る工程と；
混合物を、適切な条件下で焙焼して、焙焼済みリチウム含有材料を得る工程と；
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工程と；
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で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工程と；
第2の水性組成物中の酸の濃度を任意に増大させる工程と；
硫酸リチウムを含む第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リチウムを任意に含む酸性水性組成物として使用して、混合物を得る工程と
を含む方法が提供される。

30

【0019】

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で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工程と；
第2の水性組成物中の酸の濃度を任意に増大させる工程と；
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工程と
を含む方法が提供される。

40

【0020】

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かつ/または硫酸リチウムを第2の水性組成物から回収しかつそれを電気膜プロセスで再使用するため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、硫酸リチウム一水和物（ $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）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。

【0021】

50

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、硫酸リチウム一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工程を含む方法が提供される。

【0022】

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工程を含む方法が提供される。

【0023】

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】

【0024】

【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。

【図5】分離工程から回収された沈殿結晶のXRD解析を示す図である。

【図6】分離工程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、大気圧下で除去された水の関数として、分離工程での硫酸リチウム回収効率をプロットした図である。

【図8】水素減極アノード(HDA)を含む、本開示の一実施形態による電気膜プロセスを実施するためのデバイスの概略図である。

【図9】図8に示されるセル構成を有するおよびHDAアノードを含むデバイスで得られた結果と、標準のDSA-O₂アノードで得られた結果とを比較することによって得られた、電気膜プロセスの比較結果を示すプロットである。

【図10】別のセル構成(H₂が最上部に進入する)(図8に示されるもの以外)を有するおよびHDAアノードを含むデバイスで得られた結果と、標準のDSA-O₂アノードで得られた結果と比較することによって得られた、電気膜プロセスの比較結果を示すグラフである。

【図11】別のセル構成(H₂がアノードの背面から流れる)(図8に示されるもの以外)を有するおよびHDAアノードを含むデバイスで得られた結果と、標準のDSA-O₂アノードで得られた結果と比較することによって得られた、電気膜プロセスの比較結果を示すプロットである。

【発明を実施するための形態】

【0025】

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に、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。

【0026】

本開示で使用される単数形「a」、「an」、および「the」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。

【0027】

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。

【0028】

10

20

30

40

50

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/または工程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/または工程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/または工程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/または工程の存在を除外する、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/または工程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/または工程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。

10

【0029】

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 $\pm 5\%$ または少なくとも $\pm 10\%$ の偏差を含むとして解釈されるべきである。

【0030】

本明細書で使用される「適した (適切な)」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。

20

【0031】

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る。例えば、電気膜プロセスは、膜電気分解とすることができる。

30

【0032】

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)の間に維持される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間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。

40

【0033】

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)の間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間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。

【0034】

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)の間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間の時間の少なくとも75、80、85、9

50

0、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。

【0035】

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）の間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間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。

【0036】

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）の間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間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。

10

【0037】

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、混合物が得られるようにすることができる。次いで酸焙焼および浸出工程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してよく、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てよい。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してよく、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で電気膜プロセス20（例えば、2区画の単極式もしくは複極式膜電気分解プロセス、3区画の単極式もしくは複極式膜電気分解プロセス、または2区画の単極式もしくは複極式膜電気分解プロセスと3区画の単極式もしくは複極式膜電気分解プロセスとの組合せ - 例えば、そのようなプロセスは、HDAアノードを使用することによって実施することができる）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と混合するため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H₂SO₄を添加することができる。例えば、H₂SO₄を第2の組成物に添加することができる。例えば、H₂SO₄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。

20

30

40

【0038】

例えば、電気膜プロセス20は、参照によりその内容が組み込まれている「Processes for preparing lithium hydroxide（水酸化リチウムを調製するためのプロセス）」という名称のPCT出願 国際公開第2013/159194号パンフレットの図17または図23に示される、膜電気分解セルを使用することによって実施することができる。

【0039】

例えば、電気膜プロセス20は、参照によりその内容が組み込まれている「Processes and systems for preparing lithium hydroxide（水酸化リチウムを調製するためのプロセスおよびシステム）」という名称のPCT出願 国際公開第2015/058288号パンフレットの図2に示される、膜電気分解セルを使用することによって実施すること

50

ができる。

【 0 0 4 0 】

例えば、精製 1 8 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 P C T 出願国際公開第 2 0 1 3 / 1 5 9 1 9 4 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。

【 0 0 4 1 】

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 1 1 0 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 1 0 に類似している。図 4 の方法におけるいくつかの工程 (1 1 2、1 1 4、1 1 6、1 1 8、1 2 0、1 2 2、および 1 2 4) は、図 1 の方法で見出される工程 (1 2、1 4、1 6、1 8、2 0、2 2、および 2 4) に類似している。第 1 の組成物 (1 6 対 1 1 6 参照) および第 2 の組成物 (2 4 対 1 2 4 参照) の内容は、任意に僅かに変更することができる。例えば工程 1 1 6 では、得られる第 1 の組成物は、硫酸リチウムおよび任意に硫酸水素リチウムを含む。さらに、工程 1 2 4 で得られる第 2 の組成物は、硫酸リチウムおよび任意に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工程 1 2 6、1 2 8、および 1 3 0 とを除き、これらの 2 つの方法は全く同様である。分離工程 1 2 6 に関し、そのような工程は、第 2 の組成物を酸焙焼工程 1 1 4 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 (工程 1 2 4 と 1 1 4 との間の点線を参照)。分離工程 1 2 6 では、より濃縮された酸性組成物 1 3 0 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、1 1 4 の酸性焙焼工程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、工程 1 2 6 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 の組成物を加熱してよく、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してよい。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 1 2 8 を回収するために、冷却してもよい。第 2 の組成物には、硫酸リチウム 1 2 8 の沈殿を促すように硫酸リチウムを播いてもよい。したがって、工程 1 2 6、1 2 8、および 1 3 0 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 を添加してよい。例えば、 H_2SO_4 は、分離工程 2 6 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 は、酸の供給源として酸性組成物 1 3 0 を使用する場合、酸焙焼 1 1 4 を実施する直前に添加することができる。

【 0 0 4 2 】

例えば、第 2 の組成物は、そこから水を除去するために、約 1 0 0 ~ 約 1 3 5、または約 1 0 0 ~ 約 1 2 5 の温度で、分離工程 1 2 6 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の間、硫酸を濃縮し、最終的には酸性焙焼 1 1 4 で使用することができる酸性組成物 1 3 0 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 ($Li_2SO_4 \cdot H_2O$) 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 1 2 5 または 1 3 0 よりも低く維持する場合、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 ($Li_2SO_4 \cdot H_2O$) として工程 1 2 8 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、固液分離工程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 1 2 0 で再使用することができる。

【 0 0 4 3 】

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のに使用される。

【 0 0 4 4 】

10

20

30

40

50

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、浸出させる工程を含む方法を、含む。

【0045】

例えば方法は、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工程を含むことができる。

【0046】

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て、混合物を得る工程と；

10

混合物を、適切な条件下で焙焼して、硫酸水素リチウム焙焼済みリチウム含有材料を得る工程と

を含む方法によって、調製することができる。

【0047】

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工程を含むプロセスは、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。

20

【0048】

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工程を含むプロセスは、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

【0049】

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、リチウム含有材料中のリチウムとのモル比は、約0.1:1~約10:1、約0.1:1~約4:1、約0.2:1~約4:1、約0.5:1~約4:1；約1:1~約2:1、または約1:1とすることができる。

【0050】

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~約10:1、約0.1:1~約4:1、約0.2:1~約4:1、約0.5:1~約4:1；約1:1~約2:1、または約1:1とすることができる。

40

【0051】

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んでいてよい。

【0052】

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んでいてよい。

【0053】

例えば、酸は、硫酸であってよい。

【0054】

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~約4:1、約1:1~約2:1、または約1.1:1~約1

50

. 25 : 1 であってよい。

【0055】

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 ~ 約 4 : 1、約 1 : 1 ~ 約 2 : 1、または約 1.1 : 1 ~ 約 1.25 : 1 であってよい。

【0056】

例えば酸は、リチウム含有材料中のリチウムの量に対し、化学量論的に約 1% ~ 約 100% 過剰に存在してよい。

【0057】

例えば酸は、リチウム含有材料中のリチウムの量に対し、化学量論的に約 30% ~ 約 100% 過剰に存在してよい。

10

【0058】

例えば酸は、リチウム含有材料中のリチウムの量に対し、化学量論的に約 20% ~ 約 50% 過剰に存在してよい。

【0059】

例えば酸は、リチウム含有材料中のリチウムの量に対し、化学量論的に約 10% ~ 約 50% 過剰に存在してよい。

【0060】

例えば酸は、リチウム含有材料中のリチウムの量に対し、化学量論的に約 20% ~ 約 45% 過剰に存在してよい。

20

【0061】

例えば酸は、リチウム含有材料中のリチウムの量に対し、化学量論的に約 10% ~ 約 30% 過剰に存在してよい。

【0062】

例えば酸は、リチウム含有材料中のリチウムの量に対し、化学量論的に約 55% ~ 約 60% 過剰に存在してよい。

【0063】

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んでいてよい。

【0064】

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んでいてよい。

30

【0065】

例えば、第 2 の水性組成物は、 HSO_4^- イオンよりも少ない Li^+ イオンを含んでいてよい。

【0066】

例えば、第 2 の水性組成物は、遊離 H_2SO_4 を含んでいてよい。

【0067】

例えば、第 2 の水性組成物は、電気膜プロセスの間に発生した遊離 H_2SO_4 を含んでいてよい。

【0068】

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んでいてよい。

40

【0069】

例えば、第 2 の組成物は、硫酸リチウムおよび硫酸を含んでいてよい。

【0070】

例えば、第 2 の組成物は、硫酸水素リチウム、硫酸リチウム、および硫酸を含んでいてよい。

【0071】

例えば、第 2 の組成物は、硫酸を含んでいてよい。

【0072】

例えば、混合物は、約 150 ~ 約 400 の焙焼温度で焙焼し得る。例えば、混合物は、約 200 ~ 約 350、約 200 ~ 約 325、約 200 ~ 約 300、約 25

50

0 ~ 約 350、または約 250 ~ 約 300 の焙焼温度で焙焼し得る。例えば混合物は、約 250 または約 300 の焙焼温度で焙焼し得る。

【0073】

例えば、混合物は、約 1 分 ~ 約 24 時間にわたり、焙焼温度で焙焼し得る。例えば混合物は、約 1 分 ~ 約 2 時間にわたり、焙焼温度で焙焼し得る。例えば混合物は、約 15 分 ~ 約 2 時間にわたり、焙焼温度で焙焼し得る。例えば混合物は、約 30 分にわたり焙焼温度で焙焼し得る。

【0074】

例えば、硫酸リチウム水和物を、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。

10

【0075】

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。

【0076】

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んでよい。

【0077】

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工程をさらに含んでよい。

20

【0078】

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工程を含んでよい。

【0079】

例えば、酸の濃度を増大させる工程は、第 2 の水性組成物を加熱することによって行うことができる。

【0080】

例えば、酸の濃度を増大させる工程は、水性組成物を加熱することによって行うことができる。

【0081】

例えば、第 2 の水性組成物中の酸の濃度を増大させる工程は、より濃縮された酸またはより高い濃度を有する酸を添加することによって行われ得る。

30

【0082】

例えば、第 2 の水性組成物中の酸の濃度を増大させる工程は、より濃縮された酸またはより高い濃度を有する酸を添加することによって行われ得る。

【0083】

例えば、酸性組成物中の酸の濃度を増大させる工程は、より濃縮された酸またはより高い濃度を有する酸を添加することによって行われ得る。

【0084】

例えば、第 2 の水性組成物は、約 100 ~ 約 135、約 100 ~ 約 300、約 100 ~ 約 250、約 200 ~ 約 250、約 105 ~ 約 130、約 110 ~ 約 130、約 115 ~ 約 125、約 100 ~ 約 125 の温度に加熱してよい。

40

【0085】

例えば、酸性組成物は、約 100 ~ 約 135、約 100 ~ 約 300、約 100 ~ 約 250、約 200 ~ 約 250、約 105 ~ 約 130、約 110 ~ 約 130、約 115 ~ 約 125、約 100 ~ 約 125 の温度に加熱してよい。

【0086】

例えば、電気膜プロセス水性組成物を上述した温度に加熱することによって、水を除去することができる。

【0087】

50

例えば、第2の水性組成物は、大気圧下で加熱され得る。

【0088】

例えば、水性組成物は、大気圧下で加熱され得る。

【0089】

例えば、酸の濃度を増大させる工程は、膜脱水プロセスによって行うことができる。

【0090】

例えば、酸の濃度を増大させる工程は、逆浸透膜プロセスによって行うことができる。

【0091】

例えば、水性組成物から水を除去することにより、硫酸リチウム一水和物の沈殿を引き起こすことができる。

【0092】

例えば、水性組成物から水を除去する工程は、硫酸リチウム一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。

【0093】

例えば、水性組成物から水を除去する工程は、硫酸リチウム一水和物の結晶化を引き起こすことができる。

【0094】

例えば、方法は、水性組成物から水を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工程を含んでよい。

【0095】

例えば、第2の水性組成物から水を除去することにより、硫酸リチウム一水和物の沈殿を引き起こすことができる。

【0096】

例えば、第2の水性組成物から水を除去する工程は、硫酸リチウム一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。

【0097】

例えば、第2の水性組成物から水を除去する工程は、硫酸リチウム一水和物の結晶化を引き起こすことができる。

【0098】

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、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工程を含んでよい。

【0099】

例えば、方法は、固液分離を行っ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工程をさらに含むことができる。

【0100】

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

【0101】

例えば、方法は、固液分離を行っ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工程をさらに含んでよい。

【0102】

例えば、プロセスは、硫酸リチウムを硫酸リチウム一水和物の形で第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工程を含む。

【0103】

例えば、酸は、 H_2SO_4 であってよい。

【0104】

例えば、方法は、固液分離を行って硫酸リチウムを回収し、それによって、硫酸リチウム

10

20

30

40

50

、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工程を含んでよい。

【0105】

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工程をさらに含んでよい。

【0106】

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されてよい。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行うことができる。例えば酸性組成物は、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%の水を除去するように、処理されてよい。

10

【0107】

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されてよい。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行うことができる。例えば酸性組成物は、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%の水を除去するように、処理されてよい。

【0108】

例えば、第2の組成物が得られたら、サイクルを終了しかつもう一度酸焙焼を行う前に、いくらかの新鮮な H_2SO_4 を添加してもよい。

20

【0109】

例えば、第2の組成物が得られたら、サイクルを終了しかつもう一度酸焙焼を行う前に、いくらかの新鮮な濃 H_2SO_4 を添加してもよい。例えば、そのような濃 H_2SO_4 は、約90%～約98%、約93%～約98%、または約95%～約98%とし得る。

【0110】

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%が除去されてよく、硫酸リチウムの約30～約80重量%が、第2の組成物から結晶化によって除去されてよい。

【0111】

リチウム含有材料は、変更することができ、適切なり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であってよい。

30

【0112】

例えば、リチウム含有鉱は、 Li_2CO_3 -リシア輝石、 Li_2SiO_3 -リシア輝石、レピドライト、ペグマタイト、ベタライト、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んでよく、それらから本質的になるものであってよく、またはそれらからなるものであってよい。例えば、リチウム含有鉱は、 Li_2CO_3 -リシア輝石またはジャダライトを含んでよく、それらから本質的になるものであってよく、またはそれらからなるものであってよい。例えば、リチウム含有鉱は、 Li_2CO_3 -リシア輝石を含んでよく、それから本質的になるものであってよく、またはそれらからなるものであってよい。

40

【0113】

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んでよく、それらから本質的になるものであってよく、またはそれらからなるものであってよい。

【0114】

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、その他のリチウム製品、またはそれらの派生品とすることができる。

【0115】

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、

50

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工程を含むプロセスは、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 P C T 出願国際公開第 2 0 1 3 / 1 5 9 1 9 4 号パンフレットに開示されている。

【 0 1 1 6 】

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。

【 0 1 1 7 】

例えば、焙焼し浸出させる工程は、単一装置で行うことができる。例えば、焙焼工程を第 1 の装置で行い、浸出工程を第 2 の装置で行ってよい。当業者なら、焙焼用に第 1 の装置を使用しかつ浸出用に第 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す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行ってよい。

10

【 0 1 1 8 】

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 P C T 出願国際公開第 2 0 1 3 / 1 5 9 1 9 4 号パンフレットに開示されている。

20

【 0 1 1 9 】

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、さらに処理されてよい。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。

30

【 0 1 2 0 】

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され得る、非金属化合物を指す。

【 0 1 2 1 】

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んでいてよい。

40

【 0 1 2 2 】

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み得る。

【 0 1 2 3 】

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

50

ウムを含む水性組成物であってよい。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であってよい。

【0124】

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であってよい。

【0125】

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であってよい。

【0126】

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であってよい。

10

【0127】

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工程と；

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で電気膜プロセスに供する工程と

を含む方法をさらに含む。

【0128】

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工程を含む、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；「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/CA2014/000769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。

20

【0129】

例えば、電気膜プロセス間、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、酸性であってよい。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酸性条件下で電気膜プロセスに供する工程を含む、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/CA2014/000769号パンフレットに開示されている。

30

40

【0130】

例えば、電気膜プロセスは、3区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスを含んでいてよく、3区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスの間、pHを、約2～約4の値に少なくとも実質的に維持してよい。

【0131】

例えば、電気膜プロセスは、3区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスを含んでいてよく、3区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスの間、pHを、約2または約1

50

の値に少なくとも実質的に維持してよい。

【0132】

例えば、電気膜プロセスは、2区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスを含んでいてよく、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~約2.0、約0.2~約1.5、または約0.4~約1.0の値となるまで行ってよい。

【0133】

例えば、電気膜プロセスは、2区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスを含んでいてよく、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~約0.7の値となるまで行ってよい。

10

【0134】

例えば、電気膜プロセスの間、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、塩基性であってよい。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、塩基性条件下で電気膜プロセスに供する工程を含む、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(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。

【0135】

例えば、電気膜プロセスは、3区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスを含んでいてよく、3区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスの間、供給組成物のpHを、少なくとも約10~約12の値にしてよい。

20

【0136】

例えば、電気膜プロセスは、3区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスを含んでいてよく、3区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスの間、pHを、約10~約12の値に少なくとも実質的に維持してよい。

【0137】

例えば、電気膜プロセスは、3区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスを含んでいてよく、3区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスの間、pHを、約10.5~約12.5の値に少なくとも実質的に維持してよい。

30

【0138】

例えば、電気膜プロセスは、3区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスを含んでいてよく、3区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスの間、pHを、約11~約12の値に少なくとも実質的に維持してよい。

【0139】

例えば、電気膜プロセスは、2区画の単極式もしくは複極式膜電気分解プロセス；3区画の単極式もしくは複極式膜電気分解プロセス；または2区画の単極式もしくは複極式膜電気分解プロセスと3区画の単極式もしくは複極式膜電気分解プロセスとの組合せを含んでいてよい。例えば、電気膜プロセスは、2区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスを含んでいてよい。例えば電気膜プロセスは、3区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスを含んでいてよい。例えば電気膜プロセスは、2区画の単極式もしくは複極式膜電気分解プロセスと3区画の単極式もしくは複極式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。

40

【0140】

例えば、リチウム化合物を含む組成物を、3区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスに供する工程を含む、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2014/13893

50

3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。

【0141】

例えば、リチウム化合物を含む組成物を、2区画の単極式もしくは複極式膜電気分解プロセスと3区画の単極式もしくは複極式膜電気分解プロセスとの組合せに供する工程を含む、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/CA2014/000769号パンフレットに開示されている。

10

【0142】

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、適切な条件下で2区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスなどの電気膜プロセスに供し、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工程と；

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における硫酸水素リチウムを含む水性組成物として使用する工程と

をさらに含む方法も含む。

【0143】

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にあってよい。

20

【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にあってよい。

【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にあってよい。

【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、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にあってよい。

30

【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、硫酸水素リチウムと硫酸リチウムとのモル比は、約3：2～約99：1にあってよい。

【0148】

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～約19：1にあってよい。

【0149】

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んでいてよく、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工程をさらに含んでいてよい。当業者であれば、本開示の方法の循環から、硫酸水素リチウムおよび任意に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工程と、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工程は、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理解されよう。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んでいてよい。

40

【0150】

50

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。

【 0 1 5 1 】

例えば、電気膜プロセスは、2区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスを含んでいてよく、2区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスの間、電圧は、約4 V ~ 約5 V、約3 V ~ 約6 V、約2 V ~ 約8 V、約2.5 V ~ 約4 Vの値に少なくとも実質的に維持されてよい。

【 0 1 5 2 】

例えば、電気膜プロセスは、2区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスを含んでいてよく、2区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスの間、電圧は、約4.5 Vの値に少なくとも実質的に維持されてよい。

10

【 0 1 5 3 】

例えば、電気膜プロセスは、2区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスを含んでいてよく、2区画の単極式または双極式膜電気分解プロセスの間、LiOH電流効率は、約30 ~ 約50%、約30 ~ 約40%、50% ~ 約95%、約55% ~ 約90%、または約65% ~ 約85%の値に少なくとも実質的に維持されてよい。

【 0 1 5 4 】

例えば、電気膜プロセスは、2区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスを含んでいてよく、2区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスの間、LiOH電流効率は、約75%の値に少なくとも実質的に維持されてよい。

20

【 0 1 5 5 】

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20 g ~ 溶液1リットル当たりリチウム約40 g、溶液1リットル当たりリチウム約10 g ~ 溶液1リットル当たりリチウム約20 g、溶液1リットル当たりリチウム約5 g ~ 溶液1リットル当たりリチウム約40 g、または溶液1リットル当たりリチウム約12 g ~ 溶液1リットル当たりリチウム約18 gの値に少なくとも実質的に維持され得る。

【 0 1 5 6 】

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30 g ~ 溶液1リットル当たりリチウム約33 gの値に少なくとも実質的に維持され得る。

30

【 0 1 5 7 】

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10 g ~ 溶液1リットル当たりリチウム約20 g、または溶液1リットル当たりリチウム約20 g ~ 溶液1リットル当たりリチウム約40 gの値に少なくとも実質的に維持され得る。

【 0 1 5 8 】

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30 g ~ 溶液1リットル当たりリチウム約33 gの値に少なくとも実質的に維持され得る。

40

【 0 1 5 9 】

例えば、電気膜プロセスは、2区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスを含んでいてよく、2区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスの間、水酸化リチウムは、約2 M ~ 約7 M、約2 M ~ 約4 M、約1.5 M ~ 約4.5 M、約1.5 M ~ 約7.5 M、または約2.5 M ~ 約3.5 Mの水酸化リチウム濃度に少なくとも実質的に維持されている水溶液中に生成し得る。

【 0 1 6 0 】

例えば、電気膜プロセスは、2区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスを含んでいてよく、2区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスの間、水酸化リチウムは、約3

50

． 0 Mの水酸化リチウム濃度に少なくとも実質的に維持されている水溶液中に生成し得る。

【 0 1 6 1 】

例えば、電気膜プロセスは、2区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスを含んでいてよく、2区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスの間、水酸化リチウムは、約40 ~ 約100、または約60 ~ 約100、または約75 ~ 約95の温度に少なくとも実質的に維持されている水溶液中に生成し得る。

【 0 1 6 2 】

例えば、電気膜プロセスは、2区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスを含んでいてよく、2区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスの間、水酸化リチウムは、約80の温度に少なくとも実質的に維持されている水溶液中に生成し得る。

10

【 0 1 6 3 】

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。

【 0 1 6 4 】

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の水性組成物を、適切な条件下で2区画の単極式または複極膜電気分解プロセスに供して、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において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において使用して、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。

20

【 0 1 6 5 】

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 ~ 約70%、約30 ~ 約60%、約40 ~ 約55%、約45 ~ 約55%、約40 ~ 約50%、または約45 ~ 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工程と；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、混合物を得る工程とを含んでいてよい。

30

【 0 1 6 6 】

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、電気膜プロセスの間に緩衝剤として動作し得、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。

【 0 1 6 7 】

第2の組成物から水を濃縮しかつ/または除去したとき（電気膜プロセス後）、硫酸リチウムを（硫酸リチウム水和物の形で）実質的に選択的に沈殿させることが可能であり、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可能である。

40

【 0 1 6 8 】

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。

50

【実施例】

【0169】

実施例1：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。

【0170】

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

【0171】

次いで酸性混合物を、マッフル炉内で、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 - リシア輝石を、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。

【0172】

【表1】

表1

20

試験	硫酸塩試薬	化学量論的過剰率、%	硫酸塩焙焼温度、℃	溶液温度、℃	固体温度、℃	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

30

[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。

【0173】

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。

40

【0174】

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。

【0175】

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。

【0176】

実施例2：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H

50

2SO₄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、マッフル炉内で、標準条件下、70の溶液、250～300の炉内温度を使用して、目標温度で30～60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β-リシア輝石を、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。

【0177】

【表2】

表2^[1]

試験	硫酸塩試薬	化学量論的過剰率、%	ベーク時間(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

10

20

[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。

30

【0178】

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β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。

【0179】

実施例3：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

40

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

50

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で行われた別の試験)、 4 k A / m^2 に関する結果は、 3 k A / m^2 および 5 k A / m^2 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~約60%、約40~約60%、約40~約50%、約40~約55%、または約45~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(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る。

【0180】

実施例4：電気化学的に発生させた硫酸水素リチウムによる硫酸水素リチウム/硫酸水素ナトリウム焙焼試験

10

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分のベーク時間、および合計で1.5~2.75時間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変換の程度を決定した。様々なパラメータを使用した試験に関する、硫酸水素塩試験結果を、表3にまとめる。

【0181】

【表3】

表3

20

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

30

[1] モルベースで硫酸水素塩($\text{LiHSO}_4(85\%)$ および $\text{NaHSO}_4(15\%)$)80%と硫酸からの水素リチオン 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。

【0182】

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明らかである。

40

【0183】

実施例5：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と考えられる第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。

【0184】

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

50

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 ~ 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一水和物であることを示す。したがって、硫酸リチウム一水和物は、実質的に選択的に沈殿しかつ / 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 ~ 130 の温度で行われた場合、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。

【 0 1 8 5 】

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% ~ 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、大気圧下で除去された水の関数として、分離工程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。

【 0 1 8 6 】

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できる。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。

【 0 1 8 7 】

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。

【 0 1 8 8 】

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 の蒸発工程を試験した (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) 。

【 0 1 8 9 】

【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

【 0 1 9 0 】

10

20

30

40

50

【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

【0191】

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。

10

【0192】

実施例 6：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 変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。

20

【0193】

【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

30

【0194】

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。

【0195】

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。

40

【0196】

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。

【0197】

実施例 6：水素減極アノード (HDA) で行われた試験

図 9 は、両方のタイプのアノード間の電圧差も含め、DSA-O₂ アノードおよび HDA アノードのセル電圧を様々な電流密度で時間の関数として示すプロットである。開回路電圧 (OCV) および 200 mA/cm² で、電圧差は 1 V に近い。差は、電流密度が増大

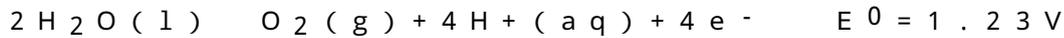
50

するにつれて減少し、これはおそらくは、HDAセル構成のMEAアセンブリの最適ではない設計による追加の抵抗性電圧の損失に起因する(そのような理論に拘泥するものではないが)。

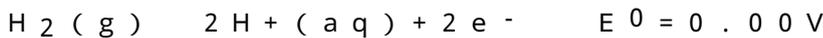
【0198】

熱力学的半電池電位の差は、必要とされるセル電圧に1.23Vの節約をもたらし得る(より大きい節約は、2つの反応の異なる動態により実現され得る - より大きい節約は、水素酸化反応でのより低い動態過電圧に起因して実現され得ると言うこともできる)。さらに、カソードで生成される水素は、元のアノードにリサイクルすることができ、水素減極アノード(HDA)の組み込みにより、DSA-O2アノードの使用が除外される。

DSA-O2アノード反応:



HDAアノード反応:



【0199】

これらのシステムに関する典型的な配置構成を図8に示すが、水素ガスが、膜電極アセンブリ(MEA)の後方第3の区画に供給され、水素酸化が白金の表面に生じ、プロトンが膜を経て(MEAの一部として)硫酸リチウム電解質中に拡散する。このシステムは、SSカソード/2M LiOH/N324/Li2SO4/MEA/H2/Pt集電体を有していた。

【0200】

DSA-O2配置構成は、参照によりその内容が組み込まれている「Processes and systems for preparing lithium hydroxide(水酸化リチウムを調製するためのプロセスおよびシステム)」という名称のPCT出願 国際公開第2015/058288号パンフレットの図2に示される、膜電気分解セルに類似していた。

【0201】

図10は、HDAアノードとの比較も含め、様々な電流密度で時間の関数として、H2流を供給した状態のセル構成に関するDSA-O2アノードおよびPtメッシュアノードのセル電圧を示すプロットである。H2バブリングの供給がある、およびない状態でのPtメッシュは、DSA-O2と同じ電圧を有していた。他の試験および実験は、そのような構成で実施されることになる。

【0202】

図11は、HDAアノードとの比較も含め、様々な電流密度で時間の関数として、アノードの背面からのH2流がある状態でのセル構成に関するDSA-O2アノードおよびPtアノードのセル電圧を示すプロットである。Ptアノードは、DSA-O2と同じ電圧を有していた。他の試験および実験は、そのような構成で実施されることになる。

【0203】

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。

本発明は以下の態様も含む。

[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に含む酸性水性組成物と混合して、混合物を得る工程と、
前記混合物を、適切な条件下で焙焼して、焙焼済みリチウム含有材料を得る工程と、
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で浸出させる工程と、
前記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

10

20

30

40

50

の少なくとも部分的な変換に適した条件下で電気膜プロセスに供して、硫酸リチウムを含む第2の水性組成物を得る工程であって、前記電気膜プロセスが水素減極アノードを含む工程と、

前記第2の水性組成物中の酸の濃度を任意に増大させる工程と、

前記硫酸リチウムを含む第2の水性組成物を、前記硫酸リチウムを任意に含む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、前記混合物を得る工程とを含む方法。

[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化学量論的に約10%～約100%過剰に存在する、上記[1]に記載の方法。

[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化学量論的に約10%～約40%、約20%～約40%、または約55%～約60%過剰に存在する、上記[1]に記載の方法。

[4]

前記混合物が、約150～約400の焙焼温度で焙焼される、上記[1]～[3]のいずれかに記載の方法。

[5]

前記混合物が、約200～約300の焙焼温度で焙焼される、上記[1]～[3]のいずれかに記載の方法。

[6]

前記混合物が、前記焙焼温度で、約10分～約24時間にわたり焙焼される、上記[1]～[5]のいずれかに記載の方法。

[7]

前記混合物が、前記焙焼温度で、約15分～約2時間にわたり焙焼される、上記[1]～[5]のいずれかに記載の方法。

[8]

前記リチウム含有材料が、リチウム含有鉱である、上記[1]～[7]のいずれかに記載の方法。

[9]

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、上記[8]に記載の方法。

[10]

前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]

前記焙焼済みリチウム含有材料を水で浸出させて、前記硫酸リチウムを含む第1の水性組成物を得る、上記[1]～[10]のいずれかに記載の方法。

[12]

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、前記硫酸リチウムを含む第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]～[11]のいずれかに記載の方法。

[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、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で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工程であって、前記電気膜プロセスが、水素減極アノードを使用して行われる工程と、

前記第2の水性組成物中の酸の濃度を任意に増大させる工程と、

前記硫酸リチウムを含む第2の水性組成物を、リチウム含有材料と反応させるために使

10

20

30

40

50

用する工程と
を含む方法。

[1 4]

前記方法が、硫酸リチウムを前記第 2 の水性組成物から回収して、前記硫酸リチウムを前記電気膜プロセスで再使用する工程をさらに含む、上記 [1] ~ [1 3] のいずれかに記載の方法。

[1 5]

前記方法が、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て、前記硫酸リチウムを前記電気膜プロセスで再使用する工程をさらに含む、上記 [1] ~ [1 3] のいずれかに記載の方法。

10

[1 6]

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で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工程であって、前記電気膜プロセスが、水素減極アノードを使用して行われる工程と、

前記第 2 の水性組成物中の酸の濃度を任意に増大させる工程と、

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

20

を含む方法。

[1 7]

前記方法が、前記第 2 の水性組成物から水を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る工程を含む、上記 [1] ~ [1 6] のいずれかに記載の方法。

[1 8]

前記酸の濃度を増大させる工程が、前記第 2 の水性組成物を加熱することによって行われる、上記 [1 7] に記載の方法。

[1 9]

前記第 2 の水性組成物が、約 1 0 0 ~ 約 3 0 0 の温度に加熱される、上記 [1 8] に記載の方法。

30

[2 0]

前記第 2 の水性組成物が、約 1 1 0 ~ 約 1 3 0 の温度に加熱される、上記 [1 8] に記載の方法。

[2 1]

前記第 2 の水性組成物が、約 1 1 5 ~ 約 1 2 5 の温度に加熱される、上記 [1 8] に記載の方法。

[2 2]

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、上記 [1 9] ~ [2 1] のいずれかに記載の方法。

40

[2 3]

前記第 2 の水性組成物が、大気圧下で加熱される、上記 [1 9] ~ [2 1] のいずれかに記載の方法。

[2 4]

前記酸の濃度を増大させる工程が、膜脱水プロセス、逆浸透膜プロセス、または酸の添加によって行われる、上記 [1 7] に記載の方法。

[2 5]

前記第 2 の水性組成物から水を除去する工程が、硫酸リチウム一水和物の沈殿を引き起こす、上記 [1 7] ~ [2 4] のいずれかに記載の方法。

[2 6]

50

前記第 2 の水性組成物から水を除去する工程が、硫酸リチウム一水和物の実質的に選択的な沈殿を引き起こす、上記 [1 7] ~ [2 4] のいずれかに記載の方法。

[2 7]

前記第 2 の水性組成物から水を除去する工程が、硫酸リチウム一水和物の結晶化を引き起こす、上記 [1 7] ~ [2 4] のいずれかに記載の方法。

[2 8]

前記方法が、前記第 2 の水性組成物から水を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工程を含む、上記 [1] ~ [1 6] のいずれかに記載の方法。

[2 9]

固液分離を行って（例えば、約 1 5 ~ 約 1 3 0 、または約 2 5 ~ 約 1 2 5 の温度で）、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工程をさらに含む、上記 [2 5] ~ [2 8] のいずれかに記載の方法。

[3 0]

固液分離を行って（例えば、約 1 5 ~ 約 1 3 0 、または約 2 5 ~ 約 1 2 5 の温度で）、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工程をさらに含む、上記 [2 5] ~ [2 8] のいずれかに記載の方法。

[3 1]

前記方法が、前記第 2 の水性組成物から硫酸リチウムを硫酸リチウム一水和物の形で回収し、前記硫酸リチウムを前記電気膜プロセスで再使用する工程を含む、上記 [1] ~ [3 0] のいずれかに記載の方法。

[3 2]

前記酸が H_2SO_4 である、上記 [1] ~ [3 1] のいずれかに記載の方法。

[3 3]

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 の水性組成物を得る工程と、前記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、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への少なくとも部分的な変換に適した条件下で電気膜プロセスに供する工程であって、前記電気膜プロセスが水素減極アノードを含む工程と

を含む方法。

[3 4]

前記電気膜プロセスの間、前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] ~ [3 3] のいずれかに記載の方法。

[3 5]

前記電気膜プロセスが、2 区画の単極式もしくは複極式膜電気分解プロセス、3 区画の単極式もしくは複極式膜電気分解プロセス、または 2 区画の単極式もしくは複極式膜電気分解プロセスと 3 区画の単極式もしくは複極式膜電気分解プロセスとの組合せを含む、上記 [1] ~ [3 3] のいずれかに記載の方法。

[3 6]

前記電気膜プロセスが、2 区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスを含む、上記 [3 4] に記載の方法。

[3 7]

前記電気膜プロセスが、3 区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスを含む、上記 [3 4] に記載の方法。

[3 8]

前記電気膜プロセスが、2 区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスと 3 区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスとの組合せを含む、上記 [3 4] に記載の方法。

[3 9]

10

20

30

40

50

前記電気膜プロセスが、3区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスを含み、前記3区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスの間、前記pHが、約2～約4の値に少なくとも実質的に維持される、上記[34]に記載の方法。

[40]

前記電気膜プロセスが、2区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスを含み、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への変換は、前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前記pHが約0.1～約2.0、約0.2～約1.0、または約0.4～約1.0の値となるまで行われる、上記[34]に記載の方法。

[41]

前記電気膜プロセスの間、前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]～[33]のいずれかに記載の方法。

[42]

前記電気膜プロセスが、2区画の単極式もしくは複極式膜電気分解プロセス、3区画の単極式もしくは複極式膜電気分解プロセス、または2区画の単極式もしくは複極式電気分解プロセスと3区画の単極式もしくは複極式膜電気分解プロセスとの組合せを含む、上記[41]に記載の方法。

[43]

前記電気膜プロセスが、2区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスを含む、上記[41]に記載の方法。

[44]

前記電気膜プロセスが、3区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスを含む、上記[41]に記載の方法。

[45]

前記電気膜プロセスが、2区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスと3区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスとの組合せを含む、上記[41]に記載の方法。

[46]

前記電気膜プロセスが、3区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスを含み、前記3区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスの間、前記pHが約1.0～約1.2の値または約1.0.5～約1.2.5の値に少なくとも実質的に維持される、上記[41]に記載の方法。

[47]

前記方法が、前記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、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への少なくとも部分的な変換に適した条件下で前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工程と、

上記[42]に記載の方法において、硫酸水素リチウムを含む水性組成物として、前記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の水性組成物を使用する工程とを含む、上記[33]～[46]のいずれかに記載の方法。

[48]

前記方法が、前記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で2区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスに供する工程と、

上記[42]に記載の方法において、硫酸水素リチウムを含む水性組成物として、前記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の水性組成物を使用する工程とを含む、上記[47]に記載の方法。

[49]

前記電気膜プロセスが、2区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスを含み、前記2区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスの間、電圧が、約4V～約5Vの値に少なくとも実質的に維持される、上記[1]～[48]のいずれかに記載の方法。

10

20

30

40

50

[5 0]

前記電気膜プロセスが、2区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスを含み、前記2区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスの間、LiOH電流効率が、約65%～約85%の値に少なくとも実質的に維持される、上記[1]～[48]のいずれかに記載の方法。

[5 1]

前記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が、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40gの値、または溶液1リットル当たりリチウム約30g～溶液1リットル当たりリチウム約33gの値に少なくとも実質的に維持される、上記[1]～[48]のいずれかに記載の方法。

10

[5 2]

前記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が、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40g、溶液1リットル当たりリチウム約10g～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～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～溶液1リットル当たりリチウム約18gの値に少なくとも実質的に維持される、上記[1]～[48]のいずれかに記載の方法。

[5 3]

前記電気膜プロセスが、2区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスを含み、前記2区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスの間、前記水酸化リチウムは、約2M～約7M、約2M～約4M、または約2.5M～約3.5Mの水酸化リチウム濃度に少なくとも実質的に維持されている水溶液中で生成する、上記[1]～[48]のいずれかに記載の方法。

20

[5 4]

前記電気膜プロセスが、2区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスを含み、前記2区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスの間、前記水酸化リチウムは、約40～約100、または約60～約100の温度に少なくとも実質的に維持されている水溶液中で生成する、上記[53]に記載の方法。

[5 5]

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て、混合物を得る工程と、

30

前記混合物を、適切な条件下で焙焼して、硫酸水素リチウム焙焼済みリチウム含有材料を得る工程と、

前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工程と、

前記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、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への少なくとも部分的な変換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工程であって、前記電気膜プロセスが水素減極アノードを含む工程と、

40

前記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、前記リチウム含有材料と混合するための前記硫酸水素リチウムを含む水性組成物として使用して、前記混合物を得る工程と

を含む方法。

[5 6]

前記硫酸水素リチウムを含む水性組成物中の前記硫酸水素リチウムと、前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～約4:1である、上記[55]に記載の方法。

50

[5 7]

前記硫酸水素リチウムを含む水性組成物中の前記硫酸水素リチウムと、前記リチウム含有材料中のリチウムとのモル比が、約 1 : 1 ~ 約 2 : 1 である、上記 [5 5] に記載の方法。

[5 8]

前記硫酸水素リチウムを含む水性組成物が、硫酸をさらに含む、上記 [5 5] ~ [5 7] のいずれかに記載の方法。

[5 9]

前記硫酸水素リチウムを含む水性組成物中の前記硫酸と、前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 ~ 約 4 : 1、約 1 : 1 ~ 約 2 : 1、または約 1.1 : 1 ~ 約 1.25 : 1 である、上記 [5 8] に記載の方法。

10

[6 0]

前記硫酸が、前記リチウム含有材料中のリチウムの量に対して化学量論的に約 30% ~ 約 100% 過剰に存在する、上記 [5 9] に記載の方法。

[6 1]

前記硫酸が、前記リチウム含有材料中のリチウムの量に対して化学量論的に約 55% ~ 約 60% 過剰に存在する、上記 [5 9] に記載の方法。

[6 2]

前記混合物が、約 150 ~ 約 400、または約 200 ~ 約 350 の焙焼温度で焙焼される、上記 [5 5] ~ [6 1] のいずれかに記載の方法。

20

[6 3]

前記混合物が、前記焙焼温度で、約 10 分 ~ 約 24 時間にわたり焙焼される、上記 [6 2] に記載の方法。

[6 4]

前記リチウム含有材料が、リチウム含有鉱である、上記 [5 5] ~ [6 3] のいずれかに記載の方法。

[6 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、上記 [6 4] に記載の方法。

[6 6]

前記リチウム含有鉱が、 - リシア輝石を含む、上記 [6 4] に記載の方法。

30

[6 7]

前記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、前記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、上記 [5 5] ~ [6 6] のいずれかに記載の方法。

[6 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、前記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 [5 5] ~ [6 7] のいずれかに記載の方法。

40

[6 9]

前記電気膜プロセスの間、前記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 の水性組成物の pH が酸性である、上記 [1] ~ [3 2] および [6 8] のいずれかに記載の方法。

[7 0]

前記電気膜プロセスが、2 区画の単極式もしくは複極式膜電気分解プロセス、3 区画の単極式もしくは複極式膜電気分解プロセス、または 2 区画の単極式もしくは複極式膜電気分解プロセスと 3 区画の単極式もしくは複極式膜電気分解プロセスとの組合せを含む、上記 [6 9] に記載の方法。

50

[7 1]

前記電気膜プロセスが、2区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスを含む、上記 [6 9] に記載の方法。

[7 2]

前記電気膜プロセスが、3区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスを含む、上記 [6 9] に記載の方法。

[7 3]

前記電気膜プロセスが、2区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスと3区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスとの組合せを含む、上記 [6 9] に記載の方法。

[7 4]

前記電気膜プロセスが、3区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスを含み、前記3区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスの間、前記pHが、約2～約4の値に少なくとも実質的に維持される、上記 [6 9] に記載の方法。

[7 5]

前記電気膜プロセスが、2区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスを含み、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への変換は、前記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の水溶性組成物の前記pHが、約0.1～約2.0、約0.2～約1.5、または約0.4～約1.0の値となるまで行われる、上記 [6 9] に記載の方法。

[7 6]

前記電気膜プロセスの間、前記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の水溶性組成物のpHが塩基性である、上記 [1] ~ [3 2] および [6 9] のいずれかに記載の方法。

[7 7]

前記電気膜プロセスが、2区画の単極式もしくは複極式膜電気分解プロセス、3区画の単極式もしくは複極式膜電気分解プロセス、または2区画の単極式もしくは複極式膜電気分解プロセスと3区画の単極式もしくは複極式膜電気分解プロセスとの組合せを含む、上記 [7 6] に記載の方法。

[7 8]

前記電気膜プロセスが、2区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスを含む、上記 [7 6] に記載の方法。

[7 9]

前記電気膜プロセスが、3区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスを含む、上記 [7 6] に記載の方法。

[8 0]

前記電気膜プロセスが、2区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスと3区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスとの組合せを含む、上記 [7 6] に記載の方法。

[8 1]

前記電気膜プロセスが、3区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスを含み、前記3区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスの間、前記pHが約1.0～約1.2の値または約1.0.5～約1.2.5の値に少なくとも実質的に維持される、上記 [7 6] に記載の方法。

[8 2]

前記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の水溶性組成物が、硫酸リチウムを含む水溶性組成物である、上記 [5 5] ~ [8 1] のいずれかに記載の方法。

[8 3]

前記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の水溶性組成物中の前記硫酸リチウムと前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 [5 5] ~ [8 1] のいずれかに記載の方法。

10

20

30

40

50

[8 4]

前記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の水性組成物中の前記硫酸水素リチウムと前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[55]~[83]のいずれかに記載の方法。

[8 5]

前記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の水性組成物が、硫酸水素リチウムを含み、前記方法が、前記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、前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工程をさらに含む、上記[55]~[84]のいずれかに記載の方法。

10

[8 6]

前記塩基が水酸化カルシウムを含む、上記[85]に記載の方法。

[8 7]

前記電気膜プロセスが、2区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスを含み、前記2区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスの間、電圧が、約4V~約5Vの値に少なくとも実質的に維持される、上記[1]~[32]および[55]~[86]のいずれかに記載の方法。

[8 8]

前記電気膜プロセスが、2区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスを含み、前記2区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスの間、LiOH電流効率が、約30~約50%、約30~約40%、50%~約95%、約55%~約90%、または約65%~約85%の値に少なくとも実質的に維持される、上記[1]~[32]および[55]~[86]のいずれかに記載の方法。

20

[8 9]

前記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が、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40gの値に少なくとも実質的に維持される、上記[55]~[88]のいずれかに記載の方法。

[9 0]

前記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が、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40g、溶液1リットル当たりリチウム約10g~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~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~溶液1リットル当たりリチウム約18gの値に少なくとも実質的に維持される、上記[55]~[89]のいずれかに記載の方法。

30

[9 1]

前記電気膜プロセスが、2区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスを含み、前記2区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスの間、前記水酸化リチウムは、約2M~約7M、約2M~約4M、または約2.5M~約3.5Mの水酸化リチウム濃度に少なくとも実質的に維持されている水溶液中で生成する、上記[55]~[90]のいずれかに記載の方法。

40

[9 2]

前記電気膜プロセスが、2区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスを含み、前記2区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスの間、前記水酸化リチウムは、約3.0Mの水酸化リチウム濃度に少なくとも実質的に維持されている水溶液中で生成する、上記[55]~[90]のいずれかに記載の方法。

[9 3]

前記電気膜プロセスが、2区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスを含み、前記2区画の単極式または複極式膜電気分解プロセスの間、前記水酸化リチウムは、約60

50

～約100の温度に少なくとも実質的に維持されている水溶液中で生成する、上記[91]または[92]に記載の方法。

[94]

前記方法が、前記リチウム含有材料を、前記硫酸水素リチウムを含む水性組成物と混合して、前記混合物を得る工程と、

前記混合物を、適切な条件下で焙焼して、前記硫酸水素リチウム焙焼済みリチウム含有材料を得る工程と、

前記硫酸水素リチウム焙焼済みリチウム含有材料を、前記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工程と、

前記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の水性組成物を精製する工程と、

前記精製された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、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への少なくとも部分的な変換に適した条件下で前記電気膜プロセスに供して、前記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工程であって、前記電気膜プロセスが水素減極アノードを含む工程と、

前記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、前記硫酸水素リチウムを含む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、前記混合物を得る工程と

を含む、上記[55]～[93]のいずれかに記載の方法。

[95]

前記焙焼工程および前記浸出工程が、単一装置で行われる、上記[1]～[94]のいずれかに記載の方法。

[96]

前記焙焼工程が第1の装置で行われ、前記浸出工程が第2の装置で行われる、上記[1]～[94]のいずれかに記載の方法。

[97]

前記方法が、前記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～約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工程と、前記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、前記硫酸水素リチウムを含む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、前記混合物を得る工程とを含む、上記[1]～[96]のいずれかに記載の方法。

[98]

前記方法が、前記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40～約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工程と、前記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、前記硫酸水素リチウムを含む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、前記混合物を得る工程とを含む、上記[1]～[96]のいずれかに記載の方法。

[99]

前記方法が、前記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45～約55%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工程と、前記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、前記硫酸水素リチウムを含む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、前記混合物を得る工程とを含む、上記[1]～[96]のいずれかに記載の方法。

10

20

30

40

50

[1 0 0]

前記方法が、前記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40～約50%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工程と、前記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、前記硫酸水素リチウムを含む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、前記混合物を得る工程とを含む、上記[1]～[9 6]のいずれかに記載の方法。

[1 0 1]

前記方法が、前記硫酸リチウムを含む第1の水性組成物を、約30～約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工程と、前記硫酸水素リチウムを含む第2の水性組成物を、前記硫酸水素リチウムを含む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、前記混合物を得る工程とを含む、上記[1]～[9 6]のいずれかに記載の方法。

10

[1 0 2]

前記方法が、前記硫酸リチウムを含む第1の水性組成物を、約40～約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工程と、前記硫酸水素リチウムを含む第2の水性組成物を、前記硫酸水素リチウムを含む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、前記混合物を得る工程とを含む、上記[1]～[9 6]のいずれかに記載の方法。

20

[1 0 3]

前記方法が、前記硫酸リチウムを含む第1の水性組成物を、約45～約55%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工程と、前記硫酸水素リチウムを含む第2の水性組成物を、前記硫酸水素リチウムを含む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、前記混合物を得る工程とを含む、上記[1]～[9 6]のいずれかに記載の方法。

[1 0 4]

前記方法が、前記硫酸リチウムを含む第1の水性組成物を、約40～約50%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工程と、前記硫酸水素リチウムを含む第2の水性組成物を、前記硫酸水素リチウムを含む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、前記混合物を得る工程とを含む、上記[1]～[9 6]のいずれかに記載の方法。

30

[1 0 5]

前記電気膜プロセスが、2区画の膜電気分解プロセスで行われる、上記[1]～[1 0 4]のいずれかに記載の方法。

[1 0 6]

前記電気膜プロセスが、電気分解プロセスである、上記[1]～[1 0 4]のいずれかに記載の方法。

40

[1 0 7]

前記電気膜プロセスが、電気透析プロセスである、上記[1]～[1 0 4]のいずれかに記載の方法。

[1 0 8]

前記電気膜プロセスが、水素をカソードで発生させ、前記水素を回収して前記水素減極アノードに供給する工程を含む、上記[1]～[1 0 7]のいずれかに記載の方法。

[1 0 9]

前記電気膜プロセスが、水素をカソードで発生させ、前記水素をリサイクルして前記水

50

素減極アノードに供給する工程を含む、上記 [1] ~ [1 0 7] のいずれかに記載の方法。

【符号の説明】

【 0 2 0 4 】

1 0 方法

1 2 リチウム含有材料

1 4 酸焙焼および浸出工程

1 6 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

1 8 精製

2 0 電気膜プロセス

2 2 水酸化リチウム

10

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 酸焙焼および浸出工程

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 分離工程

20

1 2 8 硫酸リチウム

1 3 0 酸性組成物

30

40

50

【図面】

【図 1】

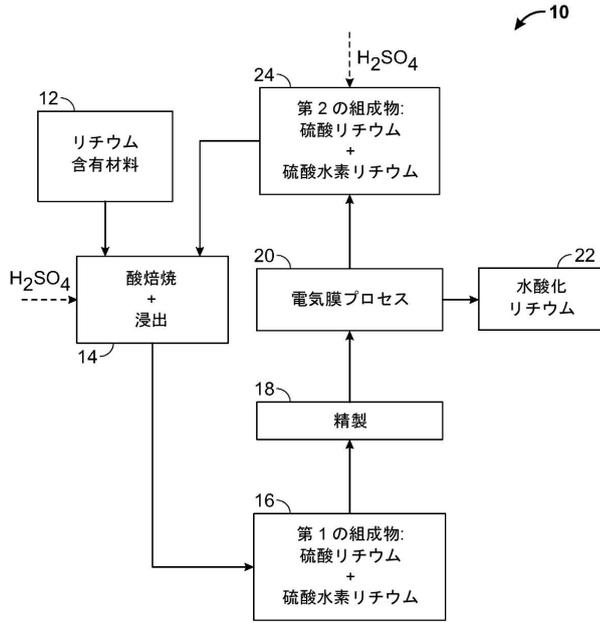


図 1

【図 2】

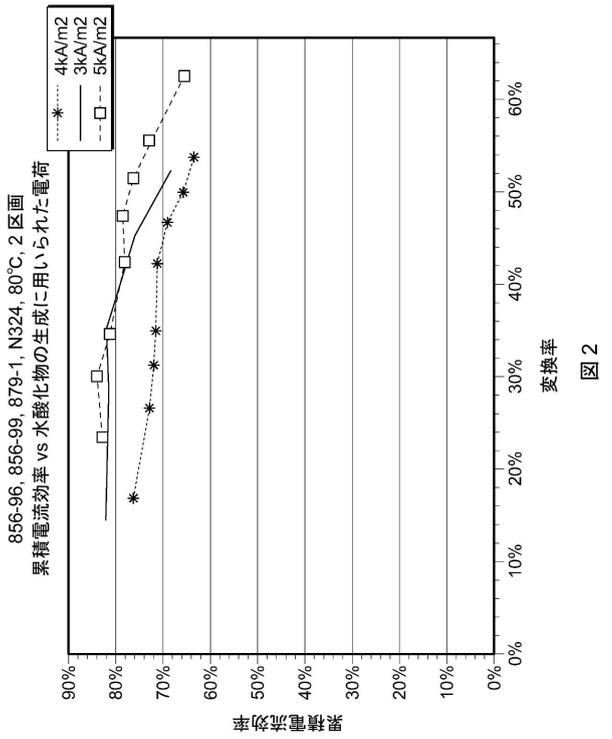


図 2

【図 3】

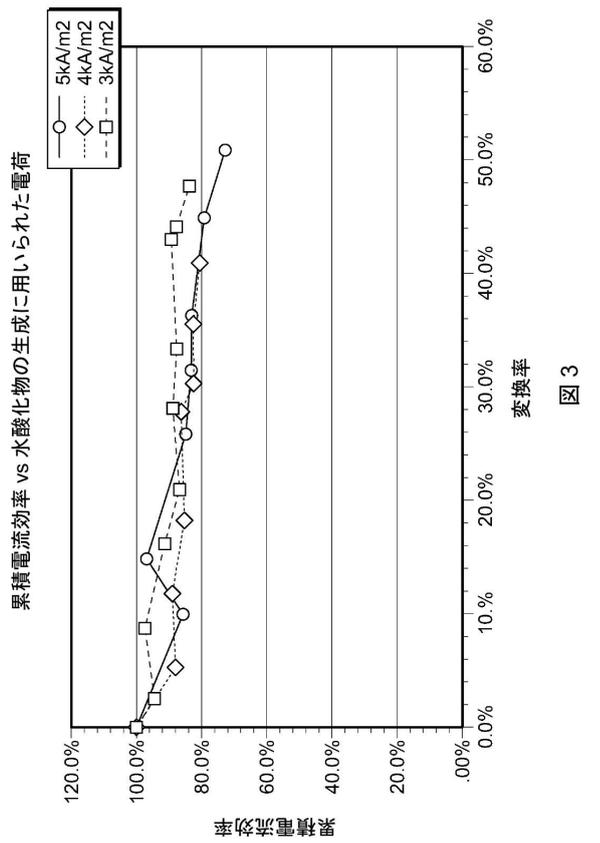


図 3

【図 4】

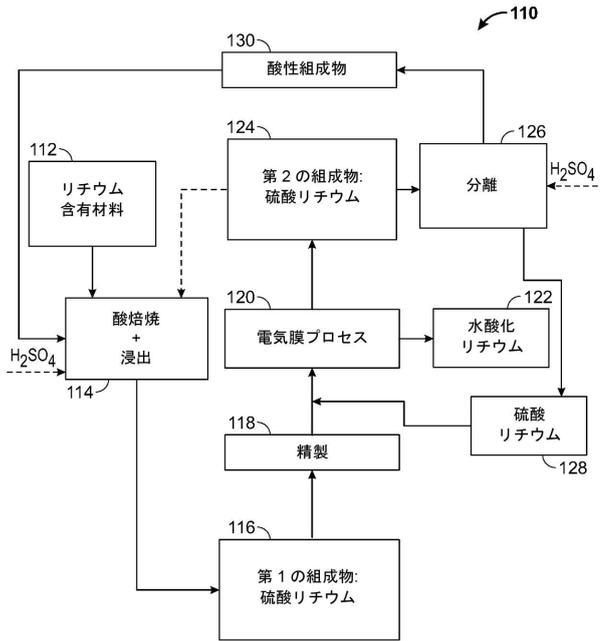


図 4

10

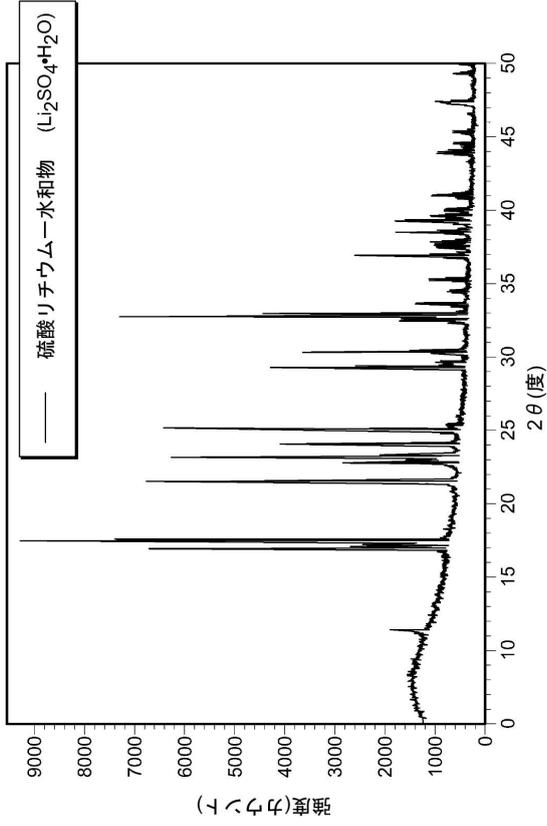
20

30

40

50

【 図 5 】



【 図 6 】

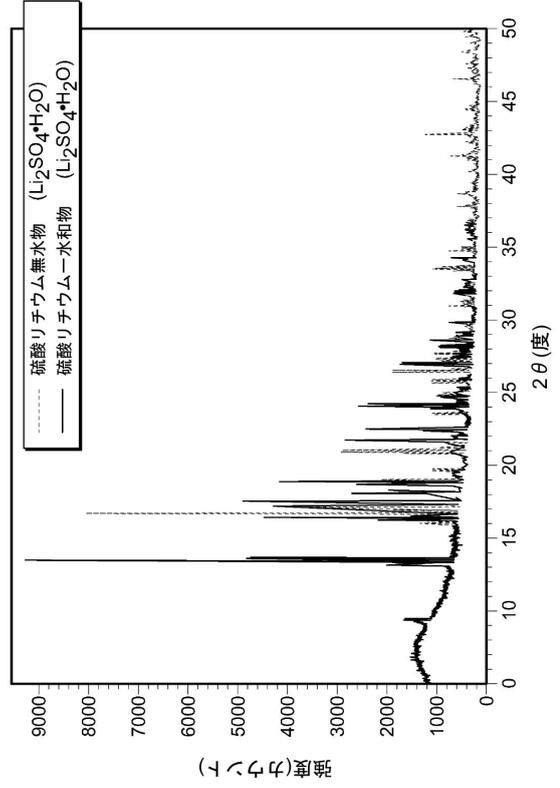


図 5

図 6

【 図 7 】

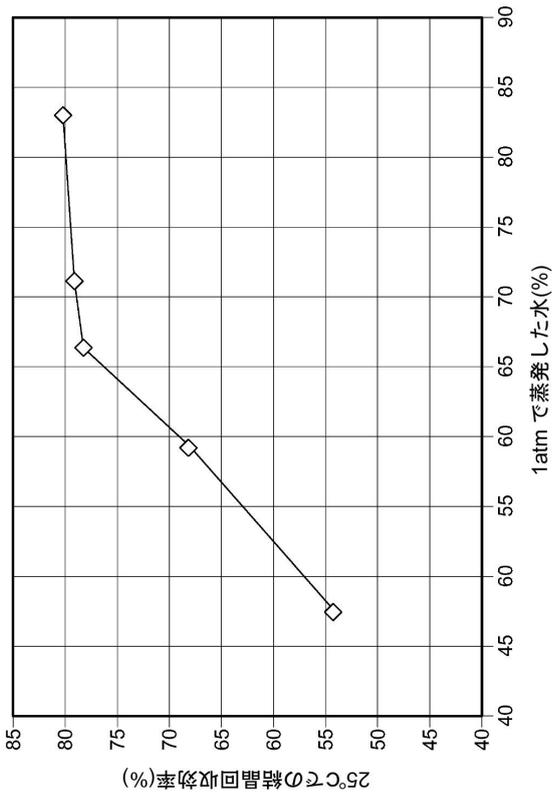


図 7

【 図 8 】

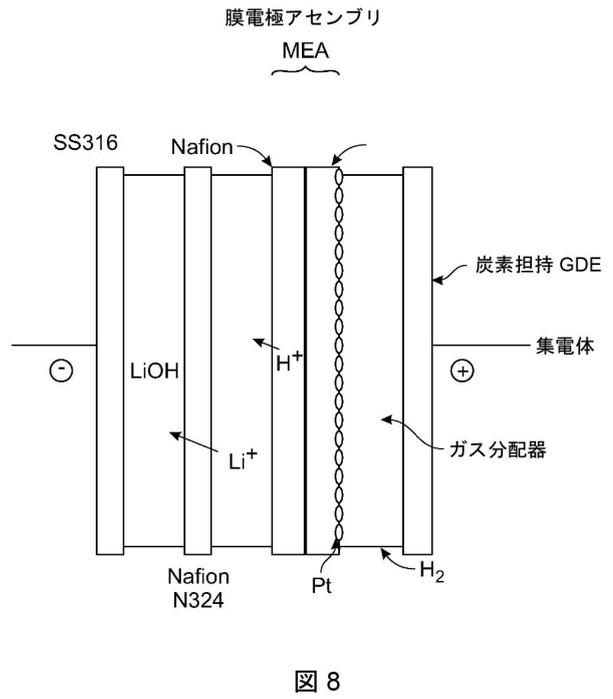


図 8

10

20

30

40

50

【 図 9 】

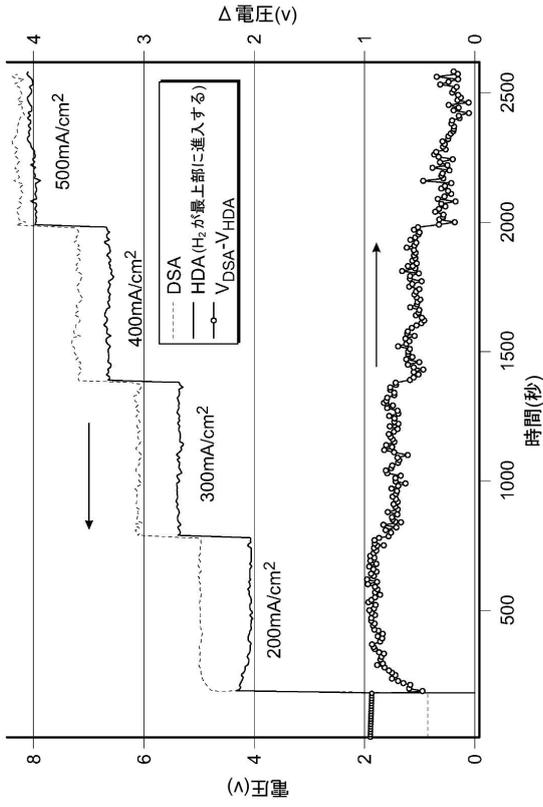


図 9

【 図 10 】

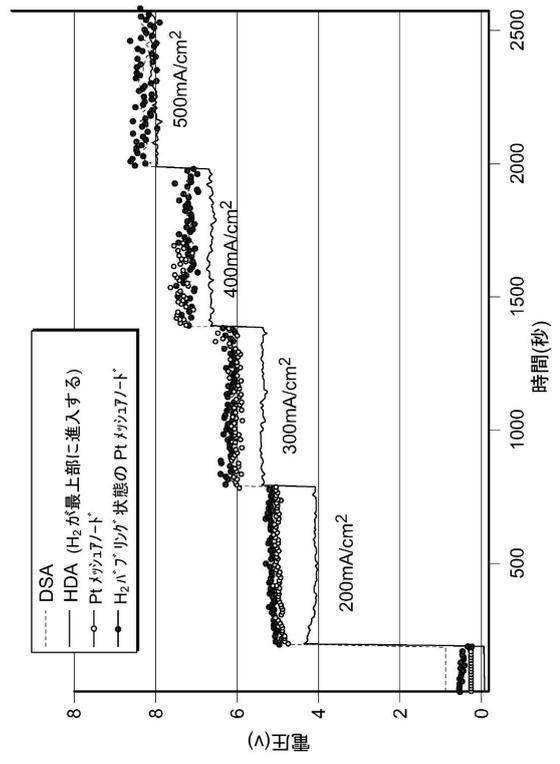


図 10

【 図 11 】

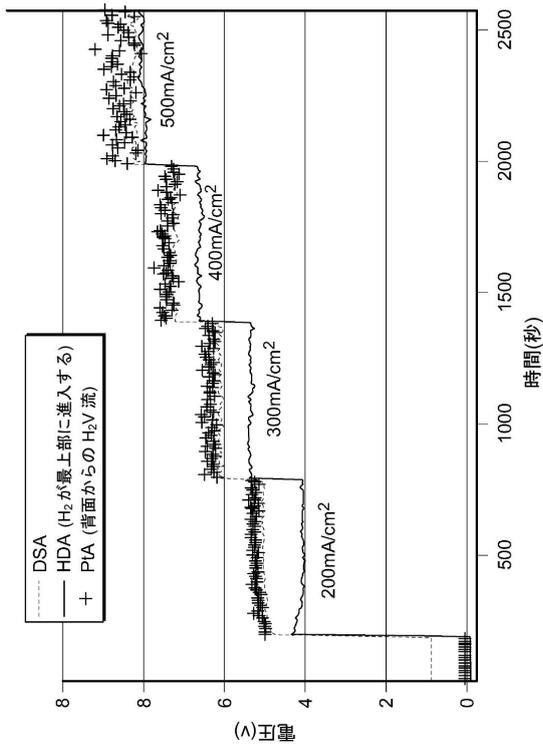


図 11

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

B 0 1 D 61/04 (2006.01)

B 0 1 D 61/04

- 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 ケベック州 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, チャンプレン 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 ジェンダース, 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 ワイ 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 ジェイ 0 , ノートル - ダム - デュ - モン - カメル, デス
 ビヴォイネス 3 2 2 0
 (72)発明者 ウエレット, パーティン
- カナダ国 ケベック州 ジー 9 エイチ 1 シー 4 , ベカンクール, ダンボワーズ 1 7 3 6 0
- 審査官 青木 千歌子
- (56)参考文献 国際公開第 2 0 1 3 / 1 5 9 1 9 4 (W O , A 1)
 国際公開第 2 0 1 4 / 1 3 8 9 3 3 (W O , A 1)
 特開昭 5 4 - 0 4 3 1 7 4 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)
- C 0 1 D 1 5 / 0 0 - 1 5 / 0 2 , 1 / 0 4
 C 0 1 B 3 / 0 2
 C 2 5 B 1 / 0 0
 C 2 5 B 9 / 1 0
 B 0 1 D 6 1 / 0 2 - 6 1 / 0 4 , 6 1 / 4 4