

(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1月19日(19.01.2023)



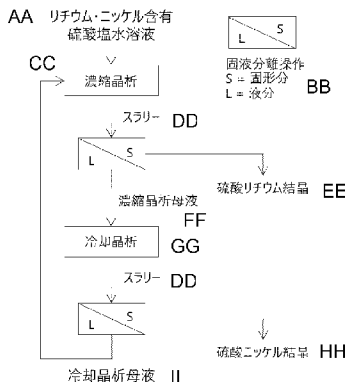
(10) 国際公開番号
WO 2023/286684 A1

- (51) 国際特許分類:
C01D 15/06 (2006.01) *C22B 26/12* (2006.01)
C01G 51/10 (2006.01) *C22B 3/44* (2006.01)
C01G 53/10 (2006.01) *H01M 10/54* (2006.01)
C22B 23/00 (2006.01)
- (71) 出願人: 戸田工業株式会社 (TODA KOGYO CORP.) [JP/JP]; 〒7320828 広島県広島市南区京橋町1-2-3 Hiroshima (JP).
- (72) 発明者: 本田 知広 (HONDA, Tomohiro); 〒7390652 広島県大竹市明治新開1番4 戸田工業株式会社大竹創造センター内 Hiroshima (JP). 章安玉 (ZHANG, Anyu); 〒7390652 広島県大竹市明治新開1番4 戸田工業株式会社大竹創造センター内 Hiroshima (JP). 横田昌幸 (YOKOTA, Masayuki); 〒7390652 広島県大竹市明治新開1番4 戸田工業株式会社大竹創造センター内 Hiroshima (JP). 田上 暢之 (TAGAMI, Nobuyuki); 〒7390652 広島県大
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/026912
- (22) 国際出願日: 2022年7月7日(07.07.2022)
- (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 2021-118344 2021年7月16日(16.07.2021) JP

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING LITHIUM SULFATE AND TRANSITION METAL SULFATE

(54) 発明の名称: 硫酸リチウムおよび遷移金属硫酸塩の製造方法

[図5]



- AA Aqueous sulfate solution containing lithium and nickel
 BB Solid/liquid separation S=solid component L=liquid component
 CC Concentration crystallization
 DD Slurry
 EE Lithium sulfate crystal
 FF Concentration crystallization mother liquor
 GG Cooling crystallization
 HH Nickel sulfate crystal
 II Cooling crystallization mother liquor

(57) Abstract: Provided is a means for efficiently and economically separating and collecting a transition metal such as nickel or cobalt and lithium from an aqueous sulfate solution that contains the transition metal and lithium as major components. The present invention pertains to a method for producing lithium sulfate, said method being characterized by comprising a step for, from an aqueous solution that contains at least lithium sulfate and a transition metal sulfate as main components, obtaining a slurry containing lithium sulfate as a solid component by concentration and crystallization,



WO 2023/286684 A1

竹市明治新開 1 番 4 戸田工業株式会社大
竹創造センター内 Hiroshima (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, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, 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, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, 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))

and then subjecting the slurry obtained in the concentration crystallization step to solid/liquid separation to separate the slurry into lithium sulfate crystals and the crystallization mother liquor.

(57) 要約 : ニッケルやコバルトを含む遷移金属およびリチウムを主成分とする硫酸塩水溶液から遷移金属およびリチウムを効率的かつ経済的に分離回収する手段を提供する。本発明は少なくとも硫酸リチウムと遷移金属硫酸塩を主成分とする水溶液について、濃縮晶析によって硫酸リチウムを固形分とするスラリーを得る工程、および、濃縮晶析工程で得られるスラリーを固液に分離し、硫酸リチウムの結晶と晶析母液とを分離することを特徴とする硫酸リチウムの製造方法である。

明 細 書

発明の名称：硫酸リチウムおよび遷移金属硫酸塩の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池のリサイクル工程で発生するリチウムおよび遷移金属含有水溶液、並びに各種電池材料の製造およびリサイクル工程において副生成物として生成するリチウムおよび遷移金属含有水溶液等を原料とし、これらの溶液に含まれる遷移金属およびリチウムを回収する方法に関するものであり、特に遷移金属としてはニッケルとコバルトを回収する方法に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、より高性能で高エネルギー密度の電池を製造するために、リチウムおよびニッケルを原料に含む電池材料の開発と実用化が進められている。このような電池材料の生産量が増える状況において、製造工程で発生する排液や使用済みの電池から、有価物であるニッケルやコバルトのような遷移金属だけでなく、リチウムを回収すること、並びにこれらの元素を再利用することの重要性が非常に高くなっている。

[0003] また、鉱石からニッケルやコバルト、並びにリチウムをそれぞれ取り出す場合とは異なり、ニッケルやコバルトおよびリチウムを含むこれらのリサイクル原材料は、不純物として混入してくる元素の種類が限られており、原材料としての品質基準が厳しいリチウムイオン二次電池材や高機能一次電池材の原材料として再利用されることが最も合理的であり、かつ効率的である。

[0004] リチウムイオン二次電池材や高機能一次電池材を合成するために製造される中間体は、前駆体と呼ばれるニッケル含有水酸化物であることが一般的であり、この前駆体は硫酸ニッケルと水酸化ナトリウムを主原料とする湿式反応工程で合成されるのが一般的である。したがって、ニッケルを主成分として含有する遷移金属は硫酸塩の形態で回収されることが好ましい。

[0005] また、電池材料としてニッケル含有率の高いリチウム複合酸化物（電池材

料の活物質や中間生成品)を製造するにあたって、従来から広く用いられていた炭酸リチウムではなく、より反応性に優れた水酸化リチウムが原材料として多く用いられるようになってきている。したがって、水酸化リチウムを製造することを前提としたリチウムのリサイクルを考慮する必要がある。

[0006] 水酸化リチウムを製造する方法として、炭酸リチウムを中間体として経る方法が知られている。炭酸リチウムを合成するために、硫酸リチウム含有水溶液と炭酸ナトリウムとを反応させる方法が知られているが、経済的に価値の低い硫酸ナトリウム(リチウム原料が塩化リチウムであれば、塩化ナトリウム)が副生成物として大量に発生するだけでなく、溶存した炭酸リチウムが硫酸ナトリウム溶液に混入し、ナトリウムとリチウムとを分離する後処理が必要になるため、廃棄物処理や追加の後処理工程が必要になる観点から、経済的な製法であるとは言い難い。

[0007] また、炭酸リチウムから水酸化リチウムを製造するために、水酸化カルシウムとの反応を利用する方法が知られている。しかし、副生成物として炭酸カルシウムが大量に発生するだけでなく、水酸化リチウムにカルシウムが混入するため、高品質の水酸化リチウムを得るためには、更なる精製工程が必要になる。したがって、炭酸リチウムを何らかの経済的な手法で合成できたとしても、水酸化リチウムを経済的に合成できるわけではない。

[0008] これらの理由から、炭酸リチウムを経由した水酸化リチウムの合成方法の経済性は低くならざるを得ず、更なる改善が求められている。

[0009] 一方で、電気化学的な膜分離方法を利用して、硫酸リチウムから水酸化リチウムと硫酸を製造する方法が知られている。電気化学的な膜分離方法とは、例えば電気透析法や隔室式の電気分解法である。これらの方法を利用することによって、リチウム複合酸化物の合成に利用可能な品質を有する水酸化リチウムの製造に適する水溶液を得ることができる。そして、硫酸リチウム水溶液を原料として用いると、水酸化リチウムが生成されるのと同時に硫酸が生成する。

[0010] ただし、電気化学的な膜分離方法ではアルカリ金属を分離することができ

ないので、高品位の水酸化リチウムを得るためには、リチウム以外のアルカリ金属含有量を十分に低減した硫酸リチウムを原料として使用することが重要である。より具体的には、リチウムにナトリウムを混入させないことが重要である。

[0011] また、リチウムイオン二次電池材料のリサイクル工程においては、遷移金属やリチウムを酸浸出によって水溶液中に溶出させることが一般的である。酸浸出には硫酸が使用されることが多いので、硫酸リチウムを原料とする電気化学的な膜分離方法で生成する硫酸は、これらの酸浸出工程で利用可能である。したがって、硫酸リチウムを経由して電気化学的な膜分離方法を利用すれば、高品位の水酸化リチウムが得られるだけでなく、酸浸出工程に必要な硫酸も得ることができるため、廃棄物の低減および品質の確保という両面が満たされる、非常に効率のよいリサイクル工程を実現することができる。

[0012] このような視点でリサイクル工程全体を捉えると、リチウムも硫酸塩の形態、すなわち硫酸リチウムとして回収されることが最も望ましい。

[0013] しかし、従来の技術水準ではこのような遷移金属硫酸塩と硫酸リチウムを直接的に得る工程を実現できないことを、以下に数例を挙げてさらに説明する。

[0014] <溶媒抽出法>

溶媒抽出法は有機溶媒から構成される有機相に遷移金属を選択的に移行させ、pH調整による抽出・逆抽出操作によって遷移金属水溶液を再生する技術である。この技術を利用したリチウムイオン二次電池材料リサイクルとして、例えば、特許文献1～3には、硫酸浸出液から遷移金属を分離回収し、最後に硫酸リチウムを炭酸ナトリウムと反応させて炭酸リチウムとして得る手法が記載されている。このような技術の一般的な流れをまとめたものを図1に示す。

[0015] 抽出・逆抽出を実施するためのpH調整剤として、一般的に水酸化ナトリウムが使用される。このため、遷移金属を抽出した後の硫酸リチウムを主体とする残液には硫酸ナトリウムが大量に混入する。リチウムは炭酸ナトリウ

ムとの反応で炭酸リチウムとして回収される。反応後に残る硫酸ナトリウム溶液には、硫酸ナトリウムの純度という視点から無視できないほどの炭酸リチウムが溶存している。

[0016] さらに、比較的純度の高い硫酸リチウムに炭酸ナトリウムを添加して炭酸リチウムを得る場合とは異なり、大量の硫酸ナトリウムが共に溶解している硫酸リチウム溶液に炭酸ナトリウムを添加する場合、高濃度の硫酸ナトリウムによって硫酸リチウムの溶解度が低下する（硫酸リチウムと硫酸ナトリウムは複塩を形成する）ために、原料溶液中のリチウム濃度を低くせざるを得ず、炭酸リチウムの収率を低下させる要因となる。また、炭酸リチウムに混入するナトリウム量も増えるために、得られる炭酸リチウムの品位が低下する。

[0017] 図1に示されるように、この技術で得られる生成物は、遷移金属の硫酸塩水溶液に加え、炭酸リチウム、硫酸ナトリウムと炭酸リチウムの混合水溶液であり、遷移金属の価値は回収できていても回収されたりチウムは炭酸リチウムとしての価値であり、さらに大量のリチウム・ナトリウム混合排液の処理が必要になるので、本発明が開示するような効率的なリサイクル工程を達成することはできない。

[0018] <遷移金属沈殿法>

遷移金属沈殿法は、酸浸出液に含まれる遷移金属についてpH調整によって沈殿物を形成し、これを固液分離によって固形分として回収する方法である。特許文献4には、リチウムとナトリウムの混合を回避するために、沈殿剤（pH調整剤）として水酸化リチウムを用いた手法が記載されている。この手法の流れをまとめたものを図2に示す。

[0019] 沈殿物生成工程においてナトリウムの混入を防ぐ目的で水酸化リチウムが使用されているが、主成分である遷移金属に相当する量の水酸化リチウム（一般的に水酸化ナトリウムのようなアルカリよりも高価）が必要となるので、経済的負荷が非常に高い。また、得られる固形分を前駆体合成のような用途で硫酸塩として再利用するためには、固形分を硫酸で再溶解する必要がある。

り、経済性を低下させる。さらに、水酸化リチウムで遷移金属を沈殿させると微粒子を形成しやすい傾向があるので、相対的に巨大な、もしくは特殊な濾過装置を必要とする点も経済性を損なう要因となる。

[0020] また、リチウムの回収形態として、酸浸出液に含まれる主成分である遷移金属およびリチウムに相当する量のフッ化リチウムが得られるが、この物質は水への溶解度が低く、熱に対しても安定であるので、水酸化リチウムへと再変換するためには大きな困難が伴う。

[0021] したがって、ナトリウムにリチウムを混入させないという点は達成できていても、遷移金属およびリチウムの回収形態として好ましいものではなく、遷移金属やリチウムの価値を回収するための経済的で実用的な手法ではない。

[0022] <直接利用法>

直接利用法は遷移金属沈殿法を改良した視点を取り込まれており、酸浸出液に含まれる遷移金属を前駆体合成に直接利用する手法である。特許文献5には、酸浸出液に対して不純物除去処理を行った後、リチウム含有遷移金属硫酸塩水溶液を前駆体合成に利用する手法が記載されている。この手法の流れをまとめたものを図3に示す。

[0023] 前駆体合成に酸浸出を直接利用するので、中和塩である硫酸ナトリウムの発生量は、前駆体を新規材から合成する場合と同じにすることができる。言い換えれば、遷移金属のリサイクルに伴う硫酸ナトリウムの発生をなくすことができている。

[0024] しかしながら、前駆体合成後のリチウム・ナトリウム混合排液から炭酸ナトリウムとの反応によって、リチウムを炭酸リチウムとして分離回収しており、前述のようにリチウム回収形態として最適でない上に、大量のリチウムとナトリウムの混合排液の処理が必要になるため、経済的なリサイクル工程とは言えない。

[0025] また、遷移金属水溶液中に溶存している大量の硫酸リチウムは、前駆体合成工程に影響を与える。すなわち、共通イオン効果によって遷移金属硫酸塩

の溶解度が低下し、前駆体合成に使用する遷移金属硫酸塩水溶液の濃度を従来よりも低くしなければならなくなるため、前駆体の生産性が低下する。さらに、原料溶液に硫酸リチウムが混入していない条件で最適化された前駆体合成のプロセスパラメータを見直す必要性が発生する。厳しい品質管理水準が適用されるリチウムイオン電池向け正極材の原材料として、このようなプロセスパラメータの変更は好ましくない。たとえプロセスパラメータの変更が許容されたとしても、原料溶液の安定性を保つために、リサイクル由来の原材料を一定割合で使用しなければならない状況が生じうるため、工程を運用する上での柔軟性が大きく制約されることになる。

[0026] したがって、品質管理が確立された既存の前駆体合成工程に直接利用法を適用することは、現実的な選択肢とは言い難い。

先行技術文献

特許文献

- [0027] 特許文献1：特開2016-186113号公報
特許文献2：韓国登録特許第10-1584120号公報
特許文献3：韓国登録特許第10-1563338号公報
特許文献4：特開2005-26088号公報
特許文献5：国際公開第2017/091562パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0028] 上記の説明で明らかであるように、ニッケルやコバルトを含む遷移金属およびリチウムを主成分とする硫酸塩水溶液から遷移金属およびリチウムを効率的かつ経済的に分離回収できる、実用的な技術は確立されていなかった。

[0029] 本発明は上記実情に鑑みてなされたものであり、遷移金属およびリチウムを再利用に適した形態で分離回収する手段を提供することで、酸浸出工程から発生するこれらの有価物を再利用する上での効率、経済性および実用性を大幅に改善することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0030] 上記課題を解決すべく、本発明らは鋭意検討を行った結果、従来の技術を用いたリサイクル工程において、高純度の硫酸リチウムをリチウムの分離回収形態として直接的に得る方法が提供されていないこと、および、酸浸出液から遷移金属硫酸塩を分離回収する過程でリチウムとナトリウムの混合を引き起こしていることに大きな問題があることを見出した。
- [0031] そして、さらに検討を重ねた結果、酸浸出から直接的に高純度の硫酸リチウムを分離回収する手段として晶析操作、特に濃縮晶析操作が有効であることを見出した。また、遷移金属を硫酸塩として分離回収する工程でリチウムにナトリウムを混入させない手段としても晶析操作、特に冷却晶析操作が有効であることを見出した。
- [0032] さらに、これらの濃縮晶析と冷却晶析を組み合わせた2段階晶析工程を適用することで、硫酸リチウムと遷移金属硫酸塩のそれぞれについて、求められる品質と効率を満たす分離回収工程を実現できることを見出し、以下に開示する知見を得た。
- [0033] 本発明が開示する手段は、ニッケルやコバルトのような遷移金属およびリチウムを主成分とする硫酸塩水溶液について、濃縮晶析操作を行うことによって硫酸リチウム結晶としてリチウムを分離回収する。並びに、遷移金属およびリチウムを主成分とする硫酸塩水溶液について、冷却晶析操作を行うことによって硫酸塩として遷移金属を分離回収する。
- [0034] そして、これらの濃縮晶析と冷却晶析は、組み合わせて運転することが可能である。この場合、濃縮晶析母液は冷却晶析工程へ導入することが可能であり、冷却晶析母液は濃縮晶析工程へ導入することも可能であり、継続的に硫酸リチウムと遷移金属硫酸塩を分離回収することができる。酸浸出液に由来する原料水溶液は、その性状に応じて何れかの工程に導入して操作される。
- [0035] 本発明で対象とする遷移金属とは、リチウムイオン二次電池のリサイクル工程で発生するリチウムおよび遷移金属含有水溶液、並びに各種電池材料の

製造およびリサイクル工程において副生成物として生成するリチウムおよび遷移金属含有水溶液に由来するものであり、ニッケル、マンガン、鉄、コバルト、銅、亜鉛が含まれる。この中でも電池材料として使用量が増加してきているニッケルとコバルトは、再利用資源としての価値が特に重要である。

[0036] すなわち、本発明の第1の要旨は、少なくとも硫酸リチウムと遷移金属硫酸塩を主成分とする水溶液について、濃縮晶析によって硫酸リチウムを固形分とするスラリーを得る工程、および、濃縮晶析工程で得られるスラリーを固液に分離し、硫酸リチウムの結晶と晶析母液とを分離することを特徴とする硫酸リチウムの製造方法に存する。

[0037] 本発明の第2の要旨は、少なくとも硫酸リチウムと遷移金属硫酸塩を主成分とする水溶液について、冷却晶析によって遷移金属硫酸塩を含む結晶を固形分として得る工程、および、冷却晶析工程で得られるスラリーを固液に分離し、遷移金属硫酸塩から構成される結晶の固形分と晶析母液とを得る固液分離工程を含む遷移金属硫酸塩の製造方法に存する。

[0038] 本発明の第3の要旨は、前記濃縮晶析工程で分離された晶析母液を前記冷却晶析工程へ導入する操作を含む第1又は第2の要旨に記載の硫酸リチウムおよび遷移金属硫酸塩の製造方法に存する。

[0039] 本発明の第4の要旨は、前記冷却晶析工程で分離された晶析母液を前記濃縮晶析工程へ導入する操作を含む第1又は第2の要旨に記載の硫酸リチウムおよび遷移金属硫酸塩の製造方法に存する。

[0040] 本発明の第5の要旨は、前記濃縮晶析工程で分離された晶析母液を前記冷却晶析工程へ導入する操作、および、前記冷却晶析工程で分離された晶析母液を前記濃縮晶析工程へ導入する操作を含む第1又は第2の要旨に記載の硫酸リチウムおよび遷移金属硫酸塩の製造方法に存する。

[0041] 本発明の第6の要旨は、前記濃縮晶析工程における操作温度を20℃以上とする第1、3～5の要旨の何れかに記載の硫酸リチウムの製造方法に存する。

[0042] 本発明の第7の要旨は、前記濃縮晶析操作における各溶質単体の飽和溶解

度と前記冷却晶析操作における各溶質単体の飽和溶解度の差が、質量モル濃度として 0.5 mol/kg 以上となるように濃縮晶析温度と冷却晶析温度を設定することを特徴とする第3～5の要旨の何れかに記載の硫酸リチウムおよび遷移金属硫酸塩の製造方法に存する。

発明の効果

[0043] 本発明に係る濃縮晶析操作工程を経て、リチウムは高純度の硫酸リチウムの結晶として得られる。このようにして回収された硫酸リチウムは、公知の手法で簡単な不純物除去処理を行うだけで、電気化学的な膜分離方法を利用する水酸化リチウム製造に適する品質を得ることができる。

[0044] 本発明に係る冷却晶析操作を経て、遷移金属は硫酸塩結晶として得られる。この結晶に含まれるリチウム含有量は十分に低減されているので、この結晶は前駆体合成の利用に適した形態である。そして、前駆体合成の副生成物である硫酸ナトリウムへ混入するリチウム量を十分に低減できるので、この硫酸ナトリウムの経済価値を低下させることがなく、リサイクル工程全体の経済性改善に寄与する。また、このようにして得られるリチウム含有量が大幅に低減された遷移金属硫酸塩は、既存の前駆体合成工程に影響を与えない。すなわち、前駆体合成工程における原料調製や合成プロセスパラメータを変更する必要性がなく、リサイクル工程全体の経済性改善に寄与する。

[0045] 本発明に係る晶析工程を適用して硫酸リチウムと遷移金属硫酸塩とを分離する過程では、酸・アルカリを消費して新たな硫酸ナトリウムを生成することがない。このことは、酸・アルカリに関するコストを低減するだけでなく、余剰の硫酸ナトリウムを発生させないので、これもまたリサイクル工程全体の経済性改善に寄与する。

[0046] 本発明に係る2段階晶析法は、一方の晶析母液を他方の原料とすることができるので、有価物であるリチウムと遷移金属を高効率で分離回収することができる。すなわち、これらの有価物の損失が非常に少なく、非常に高い経済性をもたらす。

図面の簡単な説明

- [0047] [図1]従来の技術である溶媒抽出法の流れをまとめたフロー図である。
- [図2]従来の技術である遷移金属沈殿法の流れをまとめたフロー図である。
- [図3]従来の技術である直接利用法の流れをまとめたフロー図である。
- [図4]本発明の2段階晶析を利用した硫酸リチウムと遷移金属硫酸塩の製造について、2段階晶析の前処理としてpH制御による不純物除去を適用する例と、得られた遷移金属硫酸塩を使用した前駆体合成との関係をまとめたフロー図である。
- [図5]原料溶液の組成が硫酸リチウムと硫酸ニッケルである場合について、濃縮晶析を原料導入部とする場合における、本発明の2段階晶析の流れをまとめたフロー図である。

発明を実施するための形態

- [0048] 以下、本発明によって可能な実施形態をより詳細に説明する。しかし、これらは可能な実施形態の一例であり、実際の工程を構成する単位操作の組み合わせはこの例に限られるものではなく、このような技術に関して経験を有する当業者であれば、本発明の思想を逸脱しない範囲で変更を加えることができる。
- [0049] 酸浸出によって得られる、少なくとも硫酸リチウムと遷移金属硫酸塩を含有する硫酸塩水溶液には、Fe、Cu、Al等の不純物が含まれていることがある。このような不純物について、必要に応じて除去処理を事前に実施することができる。本発明に係る2段階晶析の前処理としてはリチウム化合物を用いた不純物除去処理が適している。また、酸浸出工程で溶解せずに懸濁成分として残存する成分が混入する場合には、適切な固液分離装置を用いて原料水溶液から除去することができる。
- [0050] 酸浸出工程で浸出液中に残る余剰の硫酸濃度はできるだけ低くなるように制御することが好ましい。余剰の硫酸濃度が高くなると、酸浸出液に含まれる硫酸塩の溶解度や、操作温度に対する溶解度変化の傾向が好ましくないものへと変化する恐れがあるためである。酸浸出工程を経て得られる硫酸塩溶液中に含まれる余剰の硫酸濃度は10重量%以下であることが好ましく、よ

り好ましくは5重量%以下、さらには1重量%以下であることが好ましい。そして、硫酸塩溶液の溶解度および温度操作に対する溶解度変化の傾向を好ましい条件に維持するために、晶析操作に供給する溶液のpHは2から6の間に制御されることが好ましい。

[0051] このようにして適切な原料水溶液が準備された後に晶析操作を実施する。濃縮晶析工程と冷却晶析工程の何れに原料水溶液を導入するかは、その組成によって選択される。すなわち、原料溶液中により多くの硫酸リチウムを含む場合、濃縮晶析操作を最初に実施する方が有利になる。逆に、原料溶液中により多くの遷移金属硫酸塩が含まれるならば、冷却晶析を最初に実施する方が有利となる。リチウム／ニッケル比率が1より大きい場合、80℃以上の温度で操作される濃縮晶析に原料水溶液を導入する方が有利になる。遷移金属組成が複雑な場合には、少量の原料水溶液サンプルを濃縮晶析の操作温度で濃縮し、最初に析出し始める結晶が硫酸リチウムである場合、濃縮晶析に原料水溶液を導入するとよい。

晶析工程は連続式、回分式、半回分、何れの方式であってもよいが、原料溶液組成が安定しているならば連続式の運転が有利となる。

[0052] 以下、原料溶液組成が硫酸リチウムと硫酸ニッケルである場合であり、かつ原料溶液を濃縮晶析工程へと導入する例として、図5に示すフロー図に沿って2段階晶析を説明する。

[0053] まず、原料溶液から硫酸リチウムを分離回収するために、濃縮晶析操作を行う。

[0054] 加温と減圧いずれか、もしくは両方を組み合わせた方式を用いた公知の方法で濃縮晶析操作が実施される。硫酸リチウムは温度が高いほど溶解度が下がる性質があるので、濃縮晶析操作は高い温度域で実施する方が有利であるが、温度が高すぎると設備コストが高くなるため、実用的には40℃から110℃の温度域、好ましくは60℃90℃の温度域に維持される。

[0055] 濃縮晶析操作に伴う過度な原料溶液の濃縮は避けなければならない。濃縮が過度に進行してしまうと、共晶点組成に到達して晶析による分離が不可能

になる（すなわち共晶点組成に到達する前の濃度で行わなければならない）。操作可能な濃縮度合は原料溶液組成によって変化する。

[0056] 例えば、質量モル濃度として硫酸リチウムが 1 mol/kg 、硫酸ニッケルが 1 mol/kg 含まれている原料溶液に対して濃縮晶析操作を行うとき、濃縮に伴って硫酸リチウム濃度が約 2 mol/kg 、硫酸ニッケルが約 2 mol/kg 程度まで高濃度化されると、硫酸リチウムが析出し始める。さらに濃縮を進めると、硫酸ニッケル濃度が高くなっていくが、例えば 70°C における操作であれば、硫酸ニッケルの質量モル濃度として約 3 mol/kg を超えたところで、硫酸リチウムだけでなく硫酸ニッケルも析出してしまふ。

[0057] したがって、取り扱う原料溶液の組成を決めた上で、濃縮操作を実験室レベルで実施し、濃縮に伴う析出物の組成を調べておくことで、硫酸リチウムが析出し始める濃度および晶析分離が不可能になる共晶点をあらかじめ調べておくことが好ましい。

[0058] 濃縮晶析操作によって得られる硫酸リチウム結晶は、固液分離装置によって固形分が分離される。この装置としては遠心分離機を利用するのが一般的であるが、他の形式であってもよい。また、固液分離工程は、水、温水、もしくは純度の高い硫酸リチウム水溶液を用いて結晶の洗浄が実施される。この洗浄廃液については、濃縮晶析工程へとそのまま戻すことができる。

[0059] 次に、濃縮晶析母液の一部を抜き出して、公知の方法で冷却晶析操作を行う。濃縮晶析操作によってリチウム以外の溶質濃度が高められた溶液を冷却すると、溶解度の変化によって硫酸ニッケルが結晶として析出する。

[0060] 冷却晶析操作はより低温で実施することが好ましいが、設定温度を低くしすぎると冷却コストが増加する傾向になるので、一般的には 5°C から 60°C の温度域に維持される。

[0061] 冷却晶析の操作温度と濃縮晶析の操作温度との差異が小さいと、それぞれの工程で結晶を析出させる効率が低下するので、 30°C 以上の温度差、好ましくは 30°C 以上 70°C 以下の温度差を設定することが好ましい。例えば、

濃縮晶析は70℃で運転し、冷却晶析は35℃で運転すると、加温冷却の負荷を低減できる。

[0062] 硫酸リチウムは遷移金属硫酸塩との混合溶液を形成すると、その溶解度が低下することが知られている。この性質は硫酸ナトリウムの溶解度が遷移金属硫酸塩との混合溶液を形成すると、複塩を形成しない組成において硫酸ナトリウムがより多く溶けるようになる、すなわち硫酸ナトリウムの溶解度が高くなることとは対照的である。また、冷却晶析操作に伴って生成する遷移金属硫酸塩は、高温で析出する場合よりも結晶水として溶質の水をより多く消費する傾向があるので、遷移金属硫酸塩の析出とともに、母液の濃縮が進行する。このため、硫酸ナトリウムと遷移金属硫酸塩との混合溶液では、過剰に溶解していた硫酸ナトリウムの析出が遷移金属硫酸塩の析出に伴う濃縮によって生じる可能性が高くなるのに対し、硫酸リチウムとの混合溶液では、遷移金属硫酸塩の析出に伴って硫酸リチウムの溶解度が高くなる傾向となるので、硫酸リチウムが遷移金属硫酸塩に混入する可能性を低くすることができる点に、本発明が開示する冷却晶析の特徴が表されている。すなわち、冷却晶析によってリチウムから分離された、より高純度の遷移金属硫酸塩を得やすくなる。

[0063] 冷却晶析によって得られる硫酸ニッケル結晶も適切な固液分離および洗浄装置によって洗浄される。一般的には遠心分離機が用いられ、少量の水、冷水、もしくは一部の製品結晶を再溶解した溶液が洗浄液として用いられる。この洗浄廃液は冷却晶析工程に戻すこともできるが、冷却晶析の効率が低下するので、濃縮晶析工程に戻す方が操作上は有利となる。

[0064] これらの操作を継続しながら、適切な量の冷却晶析母液の一部を抜き出して、濃縮晶析装置へと戻す。母液中に残存する硫酸リチウムは濃縮晶析操作によって結晶として分離され、硫酸ニッケルは再び濃縮されることになる。

[0065] 冷却晶析は減圧下で水分の蒸発を伴う条件で実施してもよい。蒸発によって水の潜熱に相当する熱量が系外へと排出されるので、冷却コストを低減できる。ただし、冷却晶析中に硫酸リチウムが析出するほどまでに濃縮するこ

とは避けなければならない。

- [0066] 冷却晶析には共晶冷凍晶析 (Eutectic Freeze Crystallization) を適用することもできる。この技術を用いると、遷移金属結晶を沈殿物として得る過程で水の結晶 (氷) が浮遊物として生成し、これらを固液分離することによって晶析母液の濃縮を同時に達成できる。冷却晶析操作中に硫酸リチウムの結晶が析出しない条件で利用する限りにおいては本発明の思想を逸脱することなく、系全体として溶液の濃縮に必要なとされる蒸発エネルギーを節減できるようになる。
- [0067] 次に原料溶液中の遷移金属がニッケル以外の元素から構成される場合について説明する。
- [0068] この場合、冷却晶析を実施するにあたって、遷移金属硫酸塩の溶解度が温度の低下と共に低くなるように操作温度域を選択する。そして、濃縮晶析を実施する温度は冷却晶析の操作温度よりも高く設定し、実用的には濃縮晶析の操作温度を約 20℃以上とすることが好ましい。溶質濃度が高まることで凝固点が降下し、-10℃前後の温度域まで冷却晶析を実施可能であり、このような低温域で適切な濃度差をもたらす温度差を考慮すると、30℃前後の温度差が必要となるためである。
- [0069] 濃縮晶析操作温度と冷却晶析操作温度との適切な温度差は、原料溶液の組成によって変化することに注意を要する。図5に例示するような硫酸リチウムおよび硫酸ニッケルからなる原料溶液であれば、2段階晶析を実施する温度域において、硫酸ニッケルの飽和溶解度は溶液温度の上昇に対して単調増加を示すので、濃縮晶析と冷却晶析の操作温度の差異が硫酸ニッケル飽和溶解度の差異に比例するものとして理解しても問題ない。
- [0070] 一方で、例えば、原料溶液組成が硫酸リチウム、硫酸ニッケル、および硫酸コバルトであるような場合、硫酸コバルトは約60℃で極大となる飽和溶解度を示すので、2段階晶析を実施するために必要な操作温度の差異は、溶解度の差異に比例するものとして取り扱うことはできない。この場合、操作温度の差異を決める要因としては、冷却晶析によって得られる結晶の飽和溶

解度の差異が、濃縮晶析の操作温度と冷却晶析の操作温度との差異によって一定値以上となることが重要である。

[0071] リチウムに対する遷移金属量の比率や、遷移金属の組成によっても2段階晶析に必要とされるこの飽和溶解度の差異は変化するが、少なくとも遷移金属硫酸塩に関する溶質単体の質量モル濃度として 0.5 mol/kg 以上の飽和溶解度差が得られるような操作温度の差異に制御することが好ましい。

[0072] また、例えば、硫酸リチウム、硫酸ニッケル、および硫酸コバルトからなる組成のように、2種類以上の遷移金属が原料溶液に含まれる場合、上記の濃度差を2段階晶析の操作温度差として維持したとしても、濃縮晶析工程において硫酸リチウムと共に硫酸コバルトのような高温側で溶解度が低下する硫酸塩が同時に析出することがある。このような場合、濃縮晶析工程で得られる硫酸リチウム・硫酸コバルト析出物を再溶解し、この水溶液について2段階晶析をもう一度適用することで、硫酸リチウムと硫酸コバルトをそれぞれ分離回収することができる。

[0073] すなわち、本発明の実施形態は1組の2段階晶析に限られるものではなく、複数組の2段階晶析から構成される形態も含むものとして理解されるべきである。1組の2段階晶析工程で純粋な硫酸リチウムが分離できないとしても、後に続く2段階晶析工程において硫酸リチウムと遷移金属硫酸塩が分離されることで、本発明の効果を実現することができる。

[0074] 以下、本発明に係る晶析工程に関連する不純物除去工程の考え方を説明する。

[0075] まず、晶析操作の前処理として不純物除去を行う場合として、硫酸リチウムおよび硫酸ニッケルを主成分として含有する酸浸出液を例に説明する。

[0076] 硫酸ニッケル水溶液から不純物を除去する方法として、pH変化に伴う溶解度の差を利用した沈殿法が広く利用されている。この手法は、硫酸塩の形態でニッケルよりも析出pHの低いFe、Cu、Al等、酸浸出工程で想定される主要な不純物について有効な手段である。

[0077] 一般的には不純物除去のためのpH調整には水酸化ナトリウムが用いられ

る。しかし、水酸化ナトリウムを継続的に大量に用いると、晶析原料溶液中に混入するナトリウムが晶析母液中に濃縮され、ナトリウム・ニッケル複塩やナトリウム・リチウム複塩を形成して、晶析操作による分離を阻害する。特に、ナトリウム・ニッケル複塩は、濃縮晶析母液中のニッケル溶解度を低下させ、硫酸リチウム中にナトリウムとニッケルを大量に混入させる要因となる。

[0078] したがって、晶析原料溶液中に混入するナトリウム量は低く維持されなければならない。微量成分として混入するナトリウムは、晶析によって得られる結晶中に微量成分として混入し、これが晶析系外へと排出されるので、ナトリウムの混入量が微量であれば、晶析母液中に濃縮されるナトリウム濃度の水準を一定以下に保つことができる。晶析工程で許容できるナトリウム量の目安として、晶析原料溶液中のニッケル元素1kg当たり、ナトリウム元素をおよそ0.5g以下とすることで、晶析で得られる結晶中に混入するナトリウム量を100ppm以下に制御しつつ、晶析操作に影響しない母液中ナトリウム濃度を維持することができる。

[0079] しかし、このようなナトリウム使用量で必要とされる不純物除去量を満たすことは現実的には難しい。したがって、硫酸リチウムおよび硫酸ニッケルを主成分として含有する水溶液からpH調整による不純物除去を実施するにあたって、リチウム化合物、特に水酸化リチウムを使用する。硫酸塩として溶解している不純物と水酸化リチウムが反応して不純物が固形分として沈殿すると、この溶液中には不純物硫酸塩に由来する硫酸リチウムが溶存する。原料水溶液には硫酸リチウムが含まれているので、水酸化リチウムを用いた不純物除去操作で生じる硫酸リチウムが加わっても、問題にはならない。

[0080] したがって、2段階晶析に供給する原料水溶液の前処理として、リチウム化合物、特に水酸化リチウムを用いた沈殿工程、およびこの沈殿物を分離除去するための固液分離工程を備えることで、晶析操作に伴う主要な不純物の問題を解決することができる。

[0081] 次に、後処理工程で不純物除去を実施する考え方を説明する。

[0082] 本発明に係る晶析工程を適用するならば、不純物除去は原料溶液から硫酸リチウムと遷移金属硫酸塩とを分離回収した後に実施してもよい。そして、前処理工程で不純物除去を実施する場合とは異なり、不純物除去を実施するために使用する化学種をリチウム化合物に限定する必要はない。晶析操作によって分離回収された遷移金属硫酸塩からはリチウムが除去されているので、ナトリウムとリチウムとの混合による問題を回避できる効果を得られるためである。したがって、公知の不純物除去方法を容易に適用することができる。例えばpH調整法を用いる場合であっても、水酸化リチウムのようなリチウム化合物に限らず、一般的に広く用いられている水酸化ナトリウム等を用いることができる。

[0083] 本発明による効果を最大限に得るためには、濃縮晶析と冷却晶析とを組み合わせた2段階晶析を実施することが最適であるが、既存の工程との兼ね合いや、何らかの状況によって2段階晶析を適用することが有利でないと判断される場合は、本発明が開示する晶析方法を部分的に利用することもできる。

[0084] 例えば、硫酸リチウムを得る濃縮晶析だけを利用して高純度硫酸リチウムとしての価値を回収し、リチウム含有量を低減した遷移金属硫酸塩の水溶液や結晶を再利用してもよい。このような遷移金属硫酸塩を利用すると、ナトリウムとリチウムとの混合物が発生することが考えられるが、硫酸リチウムを分離回収している分だけ、ナトリウム・リチウム混合物の発生量を大幅に低減することができる。

[0085] また、例えば、遷移金属硫酸塩を得る冷却晶析だけを利用してリチウムが除去された遷移金属硫酸塩を分離回収して再利用し、遷移金属硫酸塩の含有量が大幅に低減された硫酸リチウムを公知の方法で処理してもよい。

実施例

[0086] 以下、晶析工程に関する実施例を示して、本発明をより詳細に説明する。実施例で用いた分析方法を示す。原料溶液、晶析母液、および遷移金属硫酸塩結晶に含まれる遷移金属硫酸塩の量は、銅イオン選択電極を用いた公知の

キレート滴定法で測定した。また、リチウム含有量およびニッケルとコバルトの比率についてはICP発光分光分析装置iCAP6500 Duo（サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社製）を用いて測定した。

[0087] 実施例1：

＜硫酸リチウム・硫酸ニッケル水溶液からの硫酸リチウムの分離回収（第1の要旨の実施例）＞

硫酸リチウムおよび硫酸ニッケルからなる硫酸塩水溶液から、濃縮晶析によって硫酸リチウムを分離回収することができることを示す。

[0088] 硫酸ニッケルと硫酸リチウム試薬からリチウム・ニッケル混合硫酸塩水溶液を準備した。この模擬母液に金属ニッケル換算で5.08重量%、金属リチウム換算で1.23重量%の硫酸ニッケルおよび硫酸リチウムがそれぞれ含まれるようにした。この溶液のpHは4.16（室温での測定値）であった。

[0089] 保温ジャケット付きの晶析容器に3.2Lの模擬母液を入れた。この容器を加熱するために、90～93℃に調整した温水を保温ジャケット内に5.5L/minの流量で流通させた。さらに、晶析容器内が80℃に保たれるように、減圧操作によって容器内の絶対圧を35～38kPaの間で制御する操作を濃縮晶析中に継続した。さらに、晶析操作中は容器内の溶液が十分に攪拌されるように維持した。

[0090] このように制御された晶析容器に、模擬母液と同じ組成の原料溶液を継続的に供給したところ、およそ5.8時間を経過したところで硫酸リチウムの結晶が発生した。全量で約18kgの原料を32時間かけて供給した。結晶が発生し始めた後は、容器内の固形分濃度が12重量%となるように間欠的にスラリーを抜き出し、遠心分離機で固液分離を行った。この操作で得られる固形分については高純度の硫酸リチウム水溶液で洗浄した。なお、80℃での上記条件における共晶点となる濃度は母液中の硫酸ニッケルとして約31重量%であることを予め確認した。

[0091] 濃縮晶析操作によって得られた硫酸リチウムサンプルの分析結果を表1に

示す。

[0092] [表1]

試験番号	サンプル	Ni	Li
		[重量%]	[重量%]
実施例 1	濃縮晶析 原料溶液	5.08	1.23
	硫酸リチウム結晶	0.0186	10.5
	濃縮晶析母液 (上記結晶サンプリング時)	11.4	1.15
実施例 2	硫酸ニッケル結晶	22.4	0.0088
	冷却晶析後 母液	7.4	1.85

[0093] 表 1 より、リチウムはニッケルから分離された結果、純度の高い硫酸リチウム結晶が得られていることがわかる。

[0094] 実施例 2 :

<濃縮晶析母液から硫酸ニッケルの分離回収（第 2 の要旨の実施例）>

実施例 1 の濃縮晶析母液を固液分離によって液分を回収した。また、実施例 1 の濃縮晶析操作中に間欠抜き出し操作で得られた液分と合わせて 8 0℃ に保温された容器に移し、これを冷却晶析の原料溶液とした。

[0095] 濃縮晶析で使用した模擬母液と同じ組成の溶液を 1. 5 2 倍に濃縮したものを、冷却晶析の開始母液として使用し、晶析容器内にこの濃縮液 3. 1 L を入れた。冷却晶析中は容器内が 2 5℃ に保たれるように、保温ジャケットに通水する冷却水の温度を制御した。

[0096] 冷却晶析の原料溶液を連続的に供給したところ、硫酸ニッケルの結晶が析出した。冷却晶析の原料は約 1 7 時間かけて連続的に供給した。冷却晶析操作中は、晶析容器内のスラリー液量がほぼ一定となるように、間欠的にスラリーを抜き出した。抜き出したスラリーの固液分離を遠心分離機で行い、この操作で得られる固形分については高純度の硫酸ニッケル水溶液で洗浄した。

[0097] 冷却晶析操作によって得られた硫酸ニッケルサンプルの分析結果を表 1 に合わせて示す。

[0098] 表1より、ニッケルとリチウムが分離された結果、リチウム濃度が大幅に低減された高純度の硫酸ニッケルが得られていることがわかる。

[0099] 表1に示した実施例1および実施例2の結果より、濃縮晶析操作によって硫酸ニッケルおよび硫酸リチウムの濃縮が進むが、硫酸リチウムは結晶として析出するので、濃縮晶析母液中のリチウム比率は低下したことが示されている。そして、冷却晶析母液は濃縮晶析に供給した原料溶液のニッケル・リチウム比率と同等になっているので、冷却晶析母液を濃縮晶析工程へとそのまま戻し、硫酸リチウム結晶を得るための濃縮晶析へと繰り返し利用することができることがわかる。

[0100] 実施例3：

硫酸リチウムとして16.4重量%、硫酸コバルトとして30.5重量% (Li/Co モル比率=1.51)を含有する水溶液を60℃に保持した状態で調製した。この溶液を4℃まで冷却したところ、結晶が析出した。

[0101] 得られたスラリーに含まれる結晶についてブフナー漏斗とアドバンテック社製濾紙No.5C(直径90mm)を用いた減圧濾過で固液分離を、さらに水を用いて洗浄を行い、この結晶に含まれるリチウムとコバルトの量をICP発光分光装置で分析したところ、リチウムとコバルトのモル比率 Li/Co は0.036であった。

[0102] 実施例4：

硫酸リチウムとして10.9重量%、硫酸ニッケルとして15.7重量%、硫酸コバルトとして20.8重量% ($Li/(Ni+Co)$ モル比率=0.84)を含有する溶液を60℃に保持した状態で調製した。この溶液を4℃まで冷却したところ、結晶が析出した。

[0103] 得られたスラリーに含まれる結晶について固液分離と洗浄、および分析を実施例3と同様に行ったところ、リチウムとコバルトおよびニッケルのモル比率 $Li/(Ni+Co)$ は0.012であった。

[0104] 実施例2~4で明らかであるように、硫酸リチウム・硫酸ニッケル溶液、硫酸リチウム・硫酸コバルト溶液、および硫酸リチウム・硫酸ニッケル・硫

酸コバルト溶液から冷却晶析によって遷移金属硫酸塩を分離回収できることが示された。

[0105] 実施例 5 :

硫酸リチウムとして 12.2 重量%、硫酸ニッケルとして 5.90 重量%、硫酸コバルトとして 19.7 重量% ($Li / (Ni + Co)$ モル比率 = 1.35) を含有する溶液を 80°C に保持した状態で調製した。この溶液を攪拌機で攪拌しながら 80°C に保持した状態で、体積がおよそ 4/5 となるまで濃縮したところでサンプリングを行ったところ、白色の結晶が析出していた。さらに濃縮を行い、体積がおよそ 3/5 となるまで濃縮したところ、白色の結晶に紫色の結晶混ざったものが析出した。

[0106] 最終的に得られたスラリーに含まれる結晶について固液分離と洗浄、および分析を実施例 3 と同様に行ったところ、リチウム、ニッケル、およびコバルトのモル比率 $Li : Ni : Co$: は 99.6 : 0.1 : 0.3 であった。

[0107] また、固液分離操作で得られた母液を 15°C に冷却したところ、結晶が析出した。

冷却晶析操作で得られたスラリーに含まれる結晶について固液分離と洗浄、および分析を実施例 3 と同様に行ったところ、リチウムの含有量は検出限界以下であるニッケルとコバルトを主成分とする結晶であった。

[0108] 濃縮晶析操作によって硫酸リチウム結晶が分離されたが、さらに濃縮を進めた結果、有色の結晶としてニッケルとコバルトが混入したことが明らかである。最終的に得られた濃縮晶析母液には硫酸ニッケルと硫酸コバルトの合計として 35.5 重量% が溶解していたので、この組成における共晶点は硫酸ニッケルと硫酸コバルトの合計濃度として 35 重量% 前後であり、濃縮晶析操作は母液中の硫酸ニッケルと硫酸コバルトの合計濃度が少なくとも 35 重量% 未満となる条件で実施すべきである。このような手順によって、実際に操作可能な濃度域を調べることができる。

[0109] 比較例 1 :

硫酸リチウムおよび硫酸ナトリウムの混合水溶液に炭酸ナトリウムを添加

して得られる、硫酸ナトリウム水溶液および炭酸リチウム結晶の品質を検証した。

[0110] 硫酸リチウムと硫酸ナトリウムの試薬から原料水溶液を準備した。7.8重量%の硫酸リチウムおよび20.4重量%の硫酸ナトリウムが含まれるように試薬を溶解し、697gの原料水溶液を調製した。

[0111] この原料水溶液を1Lのステンレス容器へと移し、攪拌機で攪拌状態を保ち、かつ溶液温度を55℃に保持しながら、32.9重量%の炭酸ナトリウム水溶液を169gだけ、30分かけて添加した。添加後は攪拌と保温を3時間維持してから固液分離操作を実施した。

[0112] 得られたスラリーについて、ブフナー漏斗とアドバンテック社製濾紙No.5C（直径90mm）を用いた減圧濾過で固液分離を実施した。そして固形分ケーキは約35℃に加温した温水で洗浄した後、60℃に保持された乾燥機で乾燥した。

[0113] スラリーの固液分離で得られた濾液をICP発光分光装置で分析したところ、溶存しているリチウムとナトリウムの割合はモル比率としてNa:Li=93:7であった。また、得られた固形分には4493ppmのナトリウムが混入していた。固形分を炭酸リチウムと見なして、その純度を公知の酸塩基滴定法で測定したところ、97.0%の純度であった。

[0114] 以上のことから、炭酸ナトリウムの添加によって炭酸リチウムを回収した後の液分には多量のリチウムが混入しており、硫酸ナトリウムの経済的な価値を損なっているだけでなく、固形分として回収された炭酸リチウムの品質についても、ナトリウムによるアルカリ金属汚染が著しく、リチウム原料として使用するためには再純化が必要であり、再利用形態として改善の余地があることが明らかである。

産業上の利用可能性

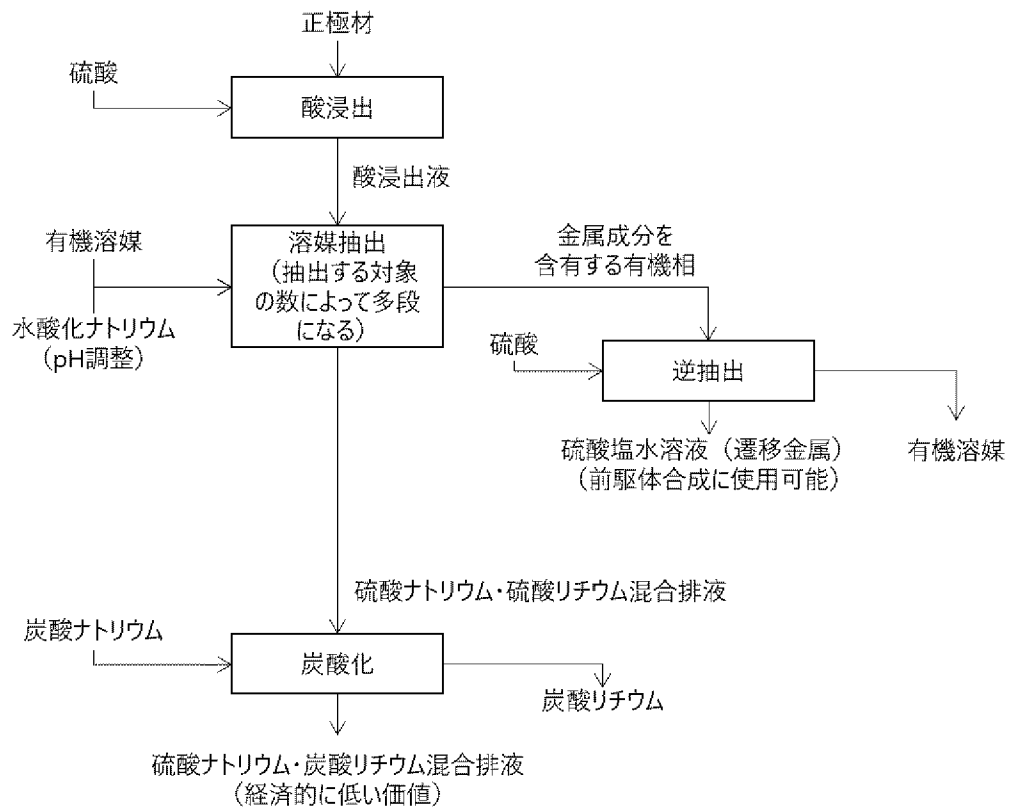
[0115] 本発明の硫酸リチウムおよび遷移金属硫酸塩の製造方法は、酸浸出液として得られる混合溶液を既存の装置を用いて効率的に分離回収し、利用形態として後工程の要求に適合する品質を満たすために、経済的に極めて優れた再

利用を可能にする。

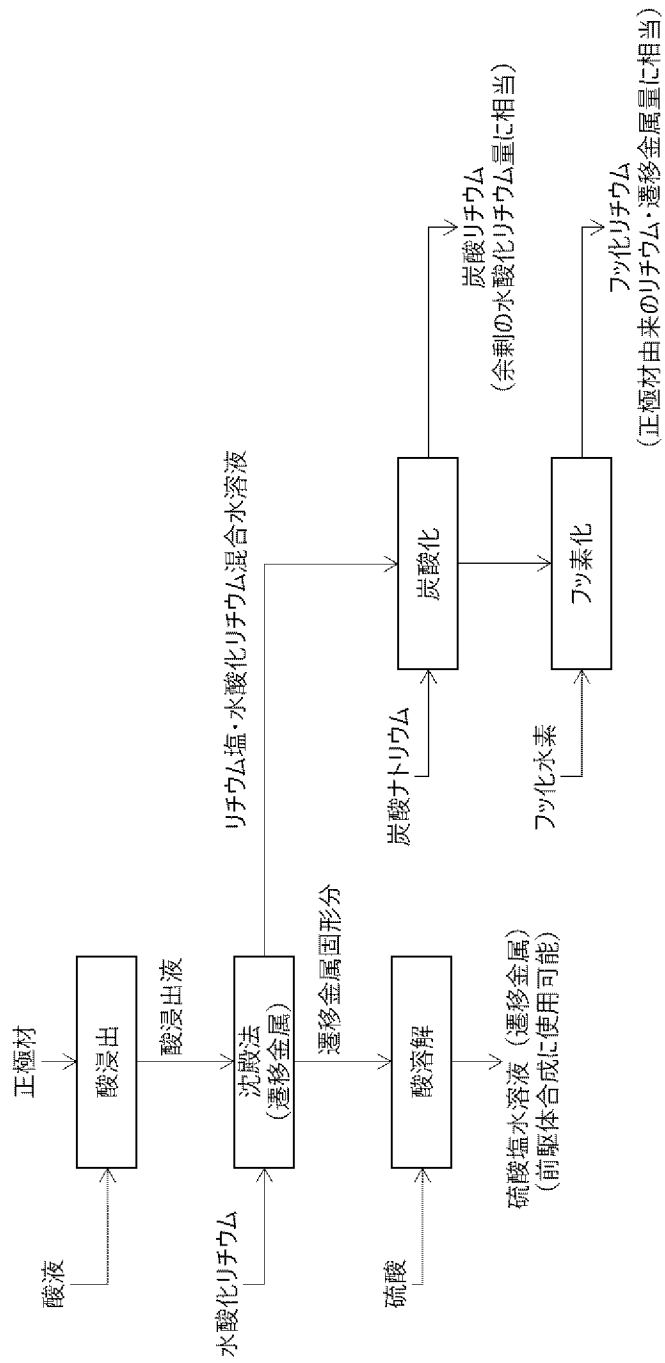
請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも硫酸リチウムと遷移金属硫酸塩を主成分とする水溶液について、濃縮晶析によって硫酸リチウムを固形分とするスラリーを得る工程、および、濃縮晶析工程で得られるスラリーを固液に分離し、硫酸リチウムの結晶と晶析母液とを分離することを特徴とする硫酸リチウムの製造方法。
- [請求項2] 少なくとも硫酸リチウムと遷移金属硫酸塩を主成分とする水溶液について、冷却晶析によって遷移金属硫酸塩を含む結晶を固形分として得る工程、および、冷却晶析工程で得られるスラリーを固液に分離し、遷移金属硫酸塩から構成される結晶の固形分と晶析母液とを得る固液分離工程を含む遷移金属硫酸塩の製造方法。
- [請求項3] 前記濃縮晶析工程で分離された晶析母液を前記冷却晶析工程へ導入する操作を含む請求項1又は2に記載の硫酸リチウムおよび遷移金属硫酸塩の製造方法。
- [請求項4] 前記冷却晶析工程で分離された晶析母液を前記濃縮晶析工程へ導入する操作を含む請求項1又は2に記載の硫酸リチウムおよび遷移金属硫酸塩の製造方法。
- [請求項5] 前記濃縮晶析工程で分離された晶析母液を前記冷却晶析工程へ導入する操作、および、前記冷却晶析工程で分離された晶析母液を前記濃縮晶析工程へ導入する操作を含む請求項1又は2に記載の硫酸リチウムおよび遷移金属硫酸塩の製造方法。
- [請求項6] 前記濃縮晶析工程における操作温度を 20°C 以上とする請求項1、3～5の何れかに記載の硫酸リチウムの製造方法。
- [請求項7] 前記濃縮晶析操作における各溶質単体の飽和溶解度と前記冷却晶析操作における各溶質単体の飽和溶解度の差が、質量モル濃度として 0.5 mol/kg 以上となるように濃縮晶析温度と冷却晶析温度を設定することを特徴とする請求項3～5の何れかに記載の硫酸リチウムおよび遷移金属硫酸塩の製造方法。

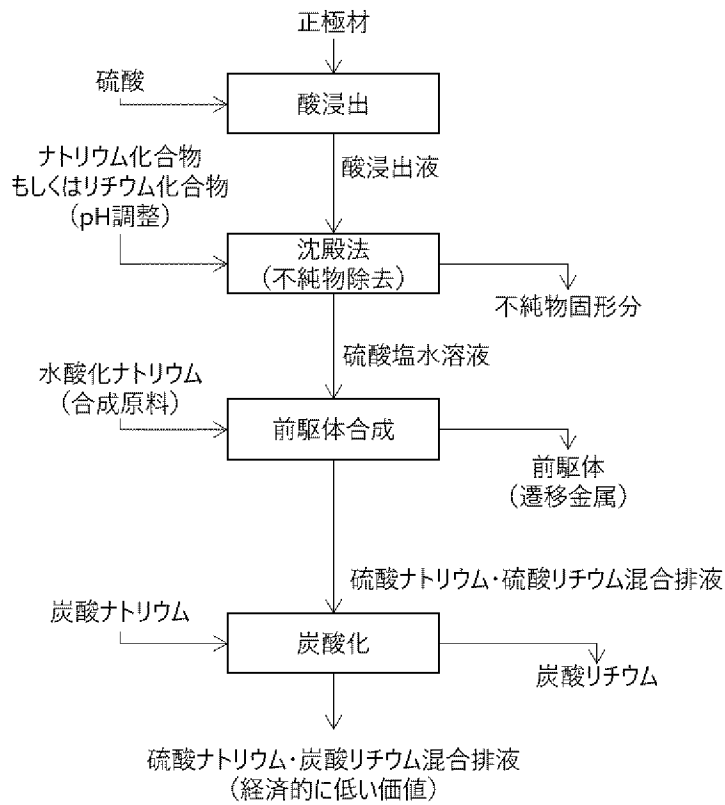
[図1]



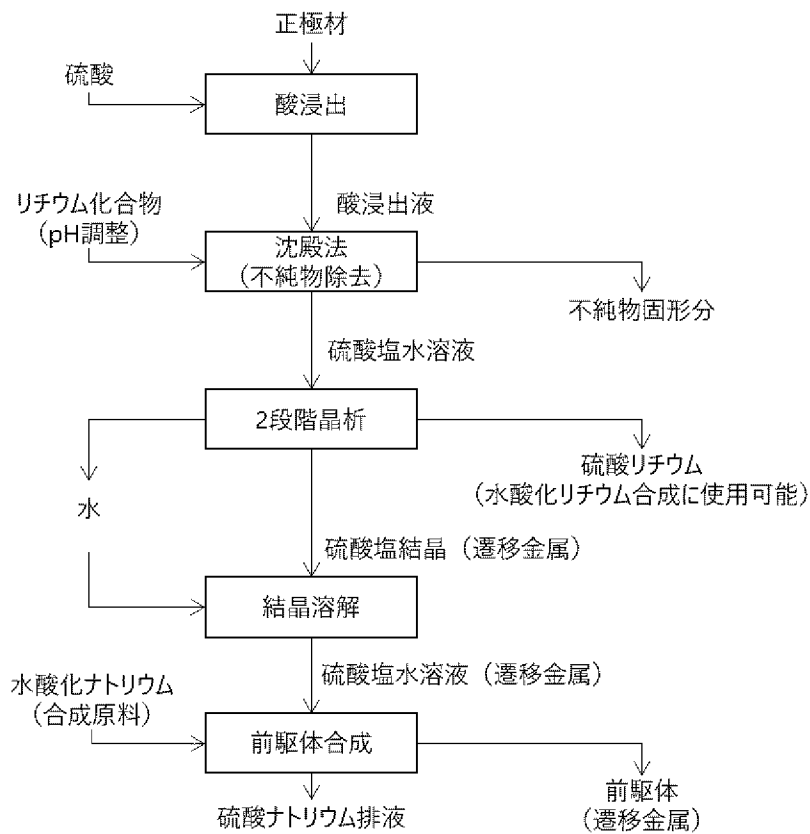
[図2]



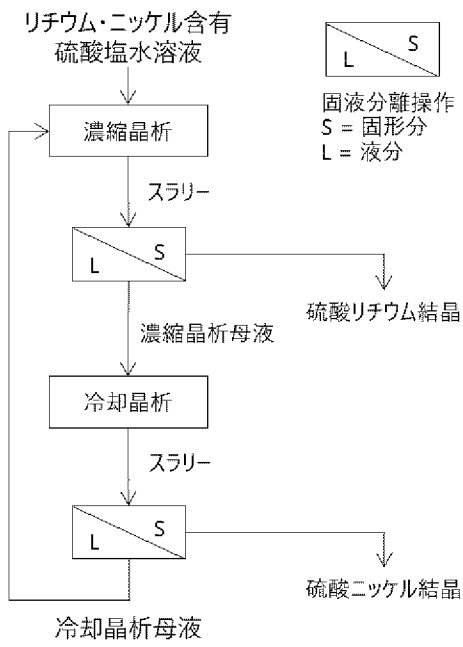
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/026912

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C01D 15/06</i> (2006.01)i; <i>C01G 51/10</i> (2006.01)i; <i>C01G 53/10</i> (2006.01)i; <i>C22B 23/00</i> (2006.01)i; <i>C22B 26/12</i> (2006.01)i; <i>C22B 3/44</i> (2006.01)i; <i>H01M 10/54</i> (2006.01)n FI: C01D15/06; C01G53/10; C01G51/10; C22B3/44 101Z; C22B26/12; C22B23/00 102; H01M10/54		
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) C01D15/06; C01G51/10; C01G53/10; C22B23/00; C22B26/12; C22B3/44; H01M10/54		
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)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 109706318 A (CHIZHOU CN NEW MATERIALS TECHNOLOGY CO., LTD.) 03 May 2019 (2019-05-03) paragraphs [0006]-[0020], examples 1-3, fig. 1	1-7
X	CN 109734107 A (CHIZHOU CN NEW MATERIALS TECHNOLOGY CO., LTD.) 10 May 2019 (2019-05-10) paragraphs [0006]-[0020], examples 1-3, fig. 1	1-7
X	JP 2005-22887 A (NIPPON MAGNETIC DRESSING CO LTD) 27 January 2005 (2005-01-27) paragraphs [0012]-[0016]	2
A	JP 2019-530795 A (HUNAN JIN YUAN NEW MATERIALS JOINT STOCK COMPANY LIMITED) 24 October 2019 (2019-10-24)	1-7
A	US 10995014 B1 (HATCH LTD.) 04 May 2021 (2021-05-04)	1-7
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 24 August 2022		Date of mailing of the international search report 06 September 2022
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
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2022/026912

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 109706318 A	03 May 2019	(Family: none)	
CN 109734107 A	10 May 2019	(Family: none)	
JP 2005-22887 A	27 January 2005	(Family: none)	
JP 2019-530795 A	24 October 2019	US 2019/0152797 A1	
		CN 108002408 A	
		KR 10-2019-0082167 A	
		WO 2018/076993 A1	
US 10995014 B1	04 May 2021	EP 3945068 A1	
		US 2022/0009793 A1	
		WO 2022/009004 A1	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C01D 15/06(2006.01)i; C01G 51/10(2006.01)i; C01G 53/10(2006.01)i; C22B 23/00(2006.01)i; C22B 26/12(2006.01)i; C22B 3/44(2006.01)i; H01M 10/54(2006.01)n FI: C01D15/06; C01G53/10; C01G51/10; C22B3/44 101Z; C22B26/12; C22B23/00 102; H01M10/54</p>																				
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C01D15/06; C01G51/10; C01G53/10; C22B23/00; C22B26/12; C22B3/44; H01M10/54</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			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										
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																			
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 109706318 A (CHIZHOU CN NEW MATERIALS TECHNOLOGY CO., LTD.) 03.05.2019 (2019 - 05 - 03) [0006]-[0020], 実施例1-3, 図1</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 109734107 A (CHIZHOU CN NEW MATERIALS TECHNOLOGY CO., LTD.) 10.05.2019 (2019 - 05 - 10) [0006]-[0020], 実施例1-3, 図1</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2005-22887 A (日本磁力選鉱株式会社) 27.01.2005 (2005 - 01 - 27) [0012]-[0016]</td> <td>2</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2019-530795 A (湖南金源新材料股ふん有限公司) 24.10.2019 (2019 - 10 - 24)</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 10995014 B1 (HATCH LTD.) 04.05.2021 (2021 - 05 - 04)</td> <td>1-7</td> </tr> </tbody> </table>			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	CN 109706318 A (CHIZHOU CN NEW MATERIALS TECHNOLOGY CO., LTD.) 03.05.2019 (2019 - 05 - 03) [0006]-[0020], 実施例1-3, 図1	1-7	X	CN 109734107 A (CHIZHOU CN NEW MATERIALS TECHNOLOGY CO., LTD.) 10.05.2019 (2019 - 05 - 10) [0006]-[0020], 実施例1-3, 図1	1-7	X	JP 2005-22887 A (日本磁力選鉱株式会社) 27.01.2005 (2005 - 01 - 27) [0012]-[0016]	2	A	JP 2019-530795 A (湖南金源新材料股ふん有限公司) 24.10.2019 (2019 - 10 - 24)	1-7	A	US 10995014 B1 (HATCH LTD.) 04.05.2021 (2021 - 05 - 04)	1-7
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	CN 109706318 A (CHIZHOU CN NEW MATERIALS TECHNOLOGY CO., LTD.) 03.05.2019 (2019 - 05 - 03) [0006]-[0020], 実施例1-3, 図1	1-7																		
X	CN 109734107 A (CHIZHOU CN NEW MATERIALS TECHNOLOGY CO., LTD.) 10.05.2019 (2019 - 05 - 10) [0006]-[0020], 実施例1-3, 図1	1-7																		
X	JP 2005-22887 A (日本磁力選鉱株式会社) 27.01.2005 (2005 - 01 - 27) [0012]-[0016]	2																		
A	JP 2019-530795 A (湖南金源新材料股ふん有限公司) 24.10.2019 (2019 - 10 - 24)	1-7																		
A	US 10995014 B1 (HATCH LTD.) 04.05.2021 (2021 - 05 - 04)	1-7																		
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																				
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>																				
<p>国際調査を完了した日</p> <p>24.08.2022</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>06.09.2022</p>																			
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>田口 裕健 4G 4663</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3416</p>																			

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/JP2022/026912

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
CN 109706318 A	03.05.2019	(ファミリーなし)	
CN 109734107 A	10.05.2019	(ファミリーなし)	
JP 2005-22887 A	27.01.2005	(ファミリーなし)	
JP 2019-530795 A	24.10.2019	US 2019/0152797 A1	
		CN 108002408 A	
		KR 10-2019-0082167 A	
		WO 2018/076993 A1	
US 10995014 B1	04.05.2021	EP 3945068 A1	
		US 2022/0009793 A1	
		WO 2022/009004 A1	