

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号  
特許第6825082号  
(P6825082)

(45) 発行日 令和3年2月3日 (2021. 2. 3)

(24) 登録日 令和3年1月15日 (2021. 1. 15)

(51) Int. Cl. F I

CO 1 D 15/06 (2006. 01)

CO 1 D 15/02 (2006. 01)

BO 1 D 9/02 (2006. 01)

BO 1 D 1/26 (2006. 01)

C 2 5 B 1/16 (2006. 01)

CO 1 D 15/06

CO 1 D 15/02

BO 1 D 9/02 6 O 1 C

BO 1 D 9/02 6 O 2 A

BO 1 D 9/02 6 O 2 C

請求項の数 15 (全 48 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2019-511383 (P2019-511383)	(73) 特許権者	516122461
(86) (22) 出願日	平成29年8月28日 (2017. 8. 28)		ネマスカ リチウム インコーポレーテッド
(65) 公表番号	特表2019-528230 (P2019-528230A)		カナダ国 ケベック州 ジー1ケー 3エックス2、ケベック、ブルミエ エタージュ、ル デ ラ ガレーデューパライス 450
(43) 公表日	令和1年10月10日 (2019. 10. 10)	(74) 代理人	100092783
(86) 国際出願番号	PCT/CA2017/051007		弁理士 小林 浩
(87) 国際公開番号	W02018/035618	(74) 代理人	100114409
(87) 国際公開日	平成30年3月1日 (2018. 3. 1)		弁理士 古橋 伸茂
審査請求日	令和2年8月13日 (2020. 8. 13)	(74) 代理人	100120134
(31) 優先権主張番号	62/380, 056		弁理士 大森 規雄
(32) 優先日	平成28年8月26日 (2016. 8. 26)	(74) 代理人	100104282
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		弁理士 鈴木 康仁
(31) 優先権主張番号	2, 940, 509		
(32) 優先日	平成28年8月26日 (2016. 8. 26)		最終頁に続く
(33) 優先権主張国・地域又は機関	カナダ (CA)		

(54) 【発明の名称】 硫酸リチウムおよび硫酸を含む水性組成物を処理する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硫酸リチウムおよび硫酸を含む水性組成物を処理する方法であって、  
硫酸リチウムおよび硫酸を含む前記水性組成物を、硫酸リチウム一水和物の結晶と硫酸リチウム低減溶液とを得て、少なくとも前記硫酸リチウム一水和物の結晶が無水硫酸リチウムに分解されることを実質的に防ぐための条件下で蒸発晶析するステップであり、前記条件は蒸発晶析するステップが 4 0 ～ 1 0 0 の温度、1 k P a ～ 9 0 k P a の圧力で実施されることを含むステップ、ならびに

任意で、硫酸リチウム一水和物の前記結晶を、硫酸リチウム低減前記溶液から分離するステップを含む方法。

【請求項 2】

硫酸リチウムおよび硫酸を含む前記水性組成物が、前記水性組成物の総重量を基準として 1 重量 % ～ 3 5 重量 % の硫酸リチウムを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

硫酸リチウムおよび硫酸を含む前記水性組成物が、前記水性組成物の総重量を基準として 7 重量 % ～ 1 5 重量 % の硫酸を含む、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

硫酸リチウムおよび硫酸を含む前記水性組成物が、硫酸ナトリウムおよび / または硫酸カリウムを、前記水性組成物の総重量を基準として 1 0 重量 % までの量でさらに含む、請

求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記蒸発晶析ステップを 40 ~ 95 の温度で実施する、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

前記蒸発晶析ステップを 75 ~ 85 の温度で実施する、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記蒸発晶析ステップを 1 kPa ~ 75 kPa の圧力で実施する、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項 8】

前記蒸発晶析ステップを 15 kPa ~ 20 kPa の圧力で実施する、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

前記蒸発晶析ステップを 5 kPa ~ 15 kPa の圧力で実施する、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

硫酸リチウム一水和物の結晶と硫酸リチウム低減溶液とを得るための条件が、硫酸リチウムおよび硫酸を含む前記水性組成物を一定時間にわたって蒸発晶析するステップをさらに含み、前記硫酸リチウム低減溶液が、前記硫酸リチウム低減溶液の総重量を基準として 65 重量%未満の濃度の硫酸を含有する、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 11】

前記蒸発晶析ステップを、前記硫酸リチウム低減溶液が、前記硫酸リチウム低減前記溶液の総重量を基準として 40 重量% ~ 50 重量%の硫酸濃度を有するまで実施する、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記硫酸リチウム低減溶液を、硫酸リチウム一水和物の結晶のさらなる部分と硫酸リチウムがさらに低減した硫酸を含む溶液とを得るための条件下で冷却するステップ、および硫酸リチウム一水和物の前記結晶を、硫酸リチウムがさらに低減した硫酸を含む前記溶液から分離するステップ

30

を含む、請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

前記硫酸リチウム低減溶液を、酸性凝縮物と硫酸を含む濃縮物とを得るための条件下で濃縮するステップをさらに含む、請求項 1 から 12 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

前記濃縮ステップを 170 ~ 200 の温度で実施する、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

硫酸を含む前記濃縮物を、硫酸リチウム一水和物の結晶のさらなる部分と硫酸を含む硫酸リチウム低減濃縮物とを得るための条件下で冷却するステップ、および

硫酸リチウム一水和物の前記さらなる部分の前記結晶を、硫酸を含む前記硫酸リチウム低減濃縮物から分離するステップ

40

をさらに含む、請求項 13 または 14 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本願は、2016年8月26日に提出された米国特許出願公開第62/380,056号明細書の優先権を主張しており、その全体が参照により本明細書に組み込む。

【0002】

本開示は、硫酸リチウムおよび硫酸を含む水溶液を処理する方法に関する。

50

## 【背景技術】

## 【0003】

古典的な出典、例えばInternational Critical Tablesおよびそれよりも古いその他の編集物では、硫酸リチウム / 水の2成分系および硫酸リチウム / 硫酸 / 水の3成分系の相挙動について、いくらか報告されてきた。例えば、Watts, "A Dictionary of Chemistry and the Allied Branches of Other Sciences, 1879では、比重1.6 ~ 1.7の硫酸に入った正塩の溶液から酸性硫酸リチウム  $\text{LiHSO}_4$  が角柱状に結晶化すること、さらに希釈された酸から正塩が再び分離されること、および酸性塩が160 °で熔融することが教示されている。例えば、Critical Tablesは、硫酸リチウム / 水の2成分系に関するデータを含む(第4巻、42頁、1928)。Dortmundデータバンクには、重硫酸塩に関するデータも幾つかある。

10

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

しかしながら、硫酸リチウムおよび硫酸を含む溶液を処理する既存の方法の代替を提供する必要性が依然としてある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0005】

本開示の一態様によると、硫酸リチウムおよび硫酸を含む水性組成物を処理する方法であって、

20

硫酸リチウムおよび硫酸を含む水性組成物を、硫酸リチウム一水和物の結晶と硫酸リチウム低減溶液とを得るための条件下で処理するステップ、ならびに

任意で、硫酸リチウム一水和物の結晶を、硫酸リチウム低減溶液から分離するステップを含む方法が提供される。

## 【0006】

本開示の別の態様によると、硫酸リチウムおよび硫酸を含む水性組成物を処理する方法であって、

硫酸リチウムおよび硫酸を含む水性組成物を、硫酸リチウム一水和物の結晶と硫酸リチウム低減溶液とを得るための条件下で蒸発晶析するステップ、ならびに

任意で、硫酸リチウム一水和物の結晶を、硫酸リチウム低減溶液から分離するステップを含む方法が提供される。

30

## 【0007】

本開示の別の態様によると、硫酸リチウムおよび硫酸を含む水性組成物を処理する方法であって、

硫酸リチウムおよび硫酸を含む水性組成物を、硫酸リチウム一水和物の結晶と硫酸リチウム低減溶液とを得るための条件下で蒸発晶析するステップ、ならびに

硫酸リチウム一水和物の結晶を、硫酸リチウム低減溶液から分離するステップを含む方法が提供される。

## 【0008】

以下の図面では、本開示の様々な実施形態が単に例示的に表される。

40

## 【図面の簡単な説明】

## 【0009】

【図1】本開示の実施例による方法の概略図である。

【図2】本開示の別の実施例による方法の概略図である。

【図3】30 での  $\text{Li}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{O}$  の系を例とする3成分系状態図である。

【図4】沸点における硫酸リチウム一水和物の結晶の分解温度を圧力に応じて報告したプロットを示すグラフである。

【図5】本開示の実施例に従った、硫酸、硫酸リチウムおよび硫酸ナトリウムの溶液の沸騰温度を濃度[重量%]に応じて示すプロットを示すグラフである。

50

【図 6】本開示の別の実施例による方法の概略図である。

【図 7】本開示の別の実施例による方法の 3 成分系状態図である。

【図 8】本開示の比較例 B P R - 1 (下側のプロット) および B P R - 2 (上側のプロット) に従った、周囲圧力での沸点 ( ) を濃縮物 (concentrate) 中の酸および塩の合計 (重量 %) に応じて示すプロットを示すグラフである。

【図 9】本開示の比較例 B P R - 3 に従った、17 k P a の圧力での沸点 ( ) を濃縮物中の酸および塩の合計 (重量 %) に応じて示すプロットを示すグラフである。

【図 10】本開示の比較例 B P R - 4 に従った、3 k P a の圧力での沸点 ( ) を濃縮物中の酸および塩の合計 (重量 %) に応じて示すプロットを示すグラフである。

【図 11】本開示の比較例に従った、周囲圧力 (B P R - 1 ; 上側のプロット) および 17 k P a の圧力 (B P R - 3 ; 下側のプロット) での沸点 ( ) を、合計 30 重量 % ~ 84 重量 % の酸および塩の範囲で、濃縮物中の酸および塩の合計 (重量 %) に応じて示すプロットを示すグラフである。

【図 12 - 1】図 12 A は、酸および塩が合計 40 . 6 重量 % の高温の濃縮物の写真を示し、図 12 B は、酸および塩が合計 40 . 6 重量 % の室温の濃縮物の写真を示し、図 12 C は、酸および塩が合計 49 重量 % のある温度の濃縮物の写真を示し、図 12 D は、酸および塩が合計 57 重量 % のある温度の濃縮物の写真を示し、図 12 E は、酸および塩が合計 69 重量 % のある温度の濃縮物の写真を示し、図 12 F は、酸および塩が合計 75 重量 % のある温度の濃縮物の写真を示し、図 12 G は、酸および塩が合計 84 重量 % のある温度の濃縮物の写真を示し、図 12 H は、酸および塩が合計 84 重量 % の室温の濃縮物の写真を示す。これらは本開示の比較例 B P R - 1 に従ったものである。

【図 12 - 2】図 12 A は、酸および塩が合計 40 . 6 重量 % の高温の濃縮物の写真を示し、図 12 B は、酸および塩が合計 40 . 6 重量 % の室温の濃縮物の写真を示し、図 12 C は、酸および塩が合計 49 重量 % のある温度の濃縮物の写真を示し、図 12 D は、酸および塩が合計 57 重量 % のある温度の濃縮物の写真を示し、図 12 E は、酸および塩が合計 69 重量 % のある温度の濃縮物の写真を示し、図 12 F は、酸および塩が合計 75 重量 % のある温度の濃縮物の写真を示し、図 12 G は、酸および塩が合計 84 重量 % のある温度の濃縮物の写真を示し、図 12 H は、酸および塩が合計 84 重量 % の室温の濃縮物の写真を示す。これらは本開示の比較例 B P R - 1 に従ったものである。

【図 12 - 3】図 12 A は、酸および塩が合計 40 . 6 重量 % の高温の濃縮物の写真を示し、図 12 B は、酸および塩が合計 40 . 6 重量 % の室温の濃縮物の写真を示し、図 12 C は、酸および塩が合計 49 重量 % のある温度の濃縮物の写真を示し、図 12 D は、酸および塩が合計 57 重量 % のある温度の濃縮物の写真を示し、図 12 E は、酸および塩が合計 69 重量 % のある温度の濃縮物の写真を示し、図 12 F は、酸および塩が合計 75 重量 % のある温度の濃縮物の写真を示し、図 12 G は、酸および塩が合計 84 重量 % のある温度の濃縮物の写真を示し、図 12 H は、酸および塩が合計 84 重量 % の室温の濃縮物の写真を示す。これらは本開示の比較例 B P R - 1 に従ったものである。

【図 12 - 4】図 12 A は、酸および塩が合計 40 . 6 重量 % の高温の濃縮物の写真を示し、図 12 B は、酸および塩が合計 40 . 6 重量 % の室温の濃縮物の写真を示し、図 12 C は、酸および塩が合計 49 重量 % のある温度の濃縮物の写真を示し、図 12 D は、酸および塩が合計 57 重量 % のある温度の濃縮物の写真を示し、図 12 E は、酸および塩が合計 69 重量 % のある温度の濃縮物の写真を示し、図 12 F は、酸および塩が合計 75 重量 % のある温度の濃縮物の写真を示し、図 12 G は、酸および塩が合計 84 重量 % のある温度の濃縮物の写真を示し、図 12 H は、酸および塩が合計 84 重量 % の室温の濃縮物の写真を示す。これらは本開示の比較例 B P R - 1 に従ったものである。

【図 13 - 1】図 13 A は、加熱中の溶液 2 の写真を示し、図 13 B は、酸および塩が合計 76 重量 % のある温度の濃縮物の写真を示し、図 13 C は、酸および塩が合計 76 重量 % の室温の濃縮物の写真を示し、図 13 D は、酸および塩が合計 93 重量 % のある温度の濃縮物の写真を示し、図 13 E は、酸および塩が合計 96 重量 % のある温度の濃縮物の写真を示す。これらは本開示の比較例 B P R - 2 に従ったものである。

10

20

30

40

50



【図 1 3 - 2】図 1 3 A は、加熱中の溶液 2 の写真を示し、図 1 3 B は、酸および塩が合計 7 6 重量 % のある温度の濃縮物の写真を示し、図 1 3 C は、酸および塩が合計 7 6 重量 % の室温の濃縮物の写真を示し、図 1 3 D は、酸および塩が合計 9 3 重量 % のある温度の濃縮物の写真を示し、図 1 3 E は、酸および塩が合計 9 6 重量 % のある温度の濃縮物の写真を示す。これらは本開示の比較例 B P R - 2 に従ったものである。

【図 1 3 - 3】図 1 3 A は、加熱中の溶液 2 の写真を示し、図 1 3 B は、酸および塩が合計 7 6 重量 % のある温度の濃縮物の写真を示し、図 1 3 C は、酸および塩が合計 7 6 重量 % の室温の濃縮物の写真を示し、図 1 3 D は、酸および塩が合計 9 3 重量 % のある温度の濃縮物の写真を示し、図 1 3 E は、酸および塩が合計 9 6 重量 % のある温度の濃縮物の写真を示す。これらは本開示の比較例 B P R - 2 に従ったものである。

10

【図 1 4 - 1】図 1 4 A は、酸および塩が合計 6 6 重量 % のある温度の濃縮物の写真を示し、図 1 4 B は、酸および塩が合計 6 6 重量 % の室温の濃縮物の写真を示し、図 1 4 C は、酸および塩が合計 8 3 重量 % のある温度の濃縮物の写真を示し、図 1 4 D は、酸および塩が合計 8 3 重量 % の室温の濃縮物の写真を示す。これらは本開示の比較例 B P R - 3 に従ったものである。

【図 1 4 - 2】図 1 4 A は、酸および塩が合計 6 6 重量 % のある温度の濃縮物の写真を示し、図 1 4 B は、酸および塩が合計 6 6 重量 % の室温の濃縮物の写真を示し、図 1 4 C は、酸および塩が合計 8 3 重量 % のある温度の濃縮物の写真を示し、図 1 4 D は、酸および塩が合計 8 3 重量 % の室温の濃縮物の写真を示す。これらは本開示の比較例 B P R - 3 に従ったものである。

20

【図 1 5 - 1】図 1 5 A は、真空中で脱気されている溶液 2 の写真を示し、図 1 5 B は、真空中で加熱した溶液 2 の写真を示し、図 1 5 C は、酸および塩が合計 6 9 重量 % のある温度の濃縮物の写真を示し、図 1 5 D は、酸および塩が合計 8 8 重量 % のある温度の濃縮物の写真を示し、図 1 5 E は、酸および塩が合計 8 8 重量 % の室温の濃縮物の写真を示し、図 1 5 F は、酸および塩が合計 9 6 重量 % のある温度の濃縮物の写真を示す。これらは本開示の比較例 B P R - 4 に従ったものである。

【図 1 5 - 2】図 1 5 A は、真空中で脱気されている溶液 2 の写真を示し、図 1 5 B は、真空中で加熱した溶液 2 の写真を示し、図 1 5 C は、酸および塩が合計 6 9 重量 % のある温度の濃縮物の写真を示し、図 1 5 D は、酸および塩が合計 8 8 重量 % のある温度の濃縮物の写真を示し、図 1 5 E は、酸および塩が合計 8 8 重量 % の室温の濃縮物の写真を示し、図 1 5 F は、酸および塩が合計 9 6 重量 % のある温度の濃縮物の写真を示す。これらは本開示の比較例 B P R - 4 に従ったものである。

30

【図 1 5 - 3】図 1 5 A は、真空中で脱気されている溶液 2 の写真を示し、図 1 5 B は、真空中で加熱した溶液 2 の写真を示し、図 1 5 C は、酸および塩が合計 6 9 重量 % のある温度の濃縮物の写真を示し、図 1 5 D は、酸および塩が合計 8 8 重量 % のある温度の濃縮物の写真を示し、図 1 5 E は、酸および塩が合計 8 8 重量 % の室温の濃縮物の写真を示し、図 1 5 F は、酸および塩が合計 9 6 重量 % のある温度の濃縮物の写真を示す。これらは本開示の比較例 B P R - 4 に従ったものである。

【図 1 6 - 1】図 1 6 A は、B P R - 1 の最終濃縮物の写真を示し、図 1 6 B および 1 6 C は、B P R - 2 の最終濃縮物の写真を示し、図 1 6 D は、B P R - 3 の最終濃縮物の写真を示し、図 1 6 E は、B P R - 4 の最終濃縮物の写真を示し、図 1 6 F は、B P R - 2 (右) および B P R - 4 (左) の最終濃縮物の写真を示す。これらは本開示の比較例に従ったものである。

40

【図 1 6 - 2】図 1 6 A は、B P R - 1 の最終濃縮物の写真を示し、図 1 6 B および 1 6 C は、B P R - 2 の最終濃縮物の写真を示し、図 1 6 D は、B P R - 3 の最終濃縮物の写真を示し、図 1 6 E は、B P R - 4 の最終濃縮物の写真を示し、図 1 6 F は、B P R - 2 (右) および B P R - 4 (左) の最終濃縮物の写真を示す。これらは本開示の比較例に従ったものである。

【図 1 6 - 3】図 1 6 A は、B P R - 1 の最終濃縮物の写真を示し、図 1 6 B および 1 6 C は、B P R - 2 の最終濃縮物の写真を示し、図 1 6 D は、B P R - 3 の最終濃縮物の写

50

真を示し、図 1 6 E は、B P R - 4 の最終濃縮物の写真を示し、図 1 6 F は、B P R - 2 (右) および B P R - 4 (左) の最終濃縮物の写真を示す。これらは本開示の比較例に従ったものである。

【図 1 7 - 1】図 1 7 A は、ある温度の段階 1 の最終濃縮物の写真を示し、図 1 7 B は、30 に冷却した段階 1 の最終濃縮物の写真を示し、図 1 7 C は、ある温度の段階 2 の最終濃縮物の写真を示し、図 1 7 D は、30 の段階 2 の最終濃縮物の写真を示す。これらは本開示の方法の一実施例に従ったものである。

【図 1 7 - 2】図 1 7 A は、ある温度の段階 1 の最終濃縮物の写真を示し、図 1 7 B は、30 に冷却した段階 1 の最終濃縮物の写真を示し、図 1 7 C は、ある温度の段階 2 の最終濃縮物の写真を示し、図 1 7 D は、30 の段階 2 の最終濃縮物の写真を示す。これらは本開示の方法の一実施例に従ったものである。

10

【図 1 8 - 1】図 1 8 A は、段階 1 の高温の 70 % 濃縮物の写真を示し、図 1 8 B は、段階 2 の初期濃縮物の写真を示し、図 1 8 C および D は、一晩にわたり 30 で結晶化した後の段階 2 の濃縮物中の大きな結晶の写真を示し、図 1 8 E は、30 でさらに 1 日経った後の段階 2 の濃縮物の写真を示し、図 1 8 F は、99 に再加熱した段階 2 の濃縮物の写真を示す。これらは本開示の方法の一実施例に従ったものである。

【図 1 8 - 2】図 1 8 A は、段階 1 の高温の 70 % 濃縮物の写真を示し、図 1 8 B は、段階 2 の初期濃縮物の写真を示し、図 1 8 C および D は、一晩にわたり 30 で結晶化した後の段階 2 の濃縮物中の大きな結晶の写真を示し、図 1 8 E は、30 でさらに 1 日経った後の段階 2 の濃縮物の写真を示し、図 1 8 F は、99 に再加熱した段階 2 の濃縮物の写真を示す。これらは本開示の方法の一実施例に従ったものである。

20

【図 1 8 - 3】図 1 8 A は、段階 1 の高温の 70 % 濃縮物の写真を示し、図 1 8 B は、段階 2 の初期濃縮物の写真を示し、図 1 8 C および D は、一晩にわたり 30 で結晶化した後の段階 2 の濃縮物中の大きな結晶の写真を示し、図 1 8 E は、30 でさらに 1 日経った後の段階 2 の濃縮物の写真を示し、図 1 8 F は、99 に再加熱した段階 2 の濃縮物の写真を示す。これらは本開示の方法の一実施例に従ったものである。

【発明を実施するための形態】

【0010】

I. 定義

特に定めのない限り、本明細書に記載の定義および例は、当業者により適切であると理解される場合に、本明細書に記載の本開示のすべての実施形態および態様に適用可能であることを意図している。

30

【0011】

本開示の範囲を理解するうえで、「含む」という用語およびその派生語は、本明細書で使用される場合、言及された特徴、要素、成分、群、整数および/またはステップの存在を明記するが、その他の言及されていない特徴、要素、成分、群、整数および/またはステップの存在を排除しない非限定的な用語であることを意図している。このことは、類似した意味を有する用語、例えば「包含する」、「有する」という用語およびそれらの派生語にも該当する。「から成る」という用語およびその派生語は、本明細書で使用される場合、言及された特徴、要素、成分、群、整数および/またはステップの存在を明記するが、その他の言及されていない特徴、要素、成分、群、整数および/またはステップの存在を排除する限定的な用語であることを意図している。「から実質的に成る」という用語は、本明細書で使用される場合、言及された特徴、要素、成分、群、整数および/またはステップの存在、ならびに特徴、要素、成分、群、整数および/またはステップの基本的かつ新たな特性(複数可)に実質的に影響を与えないものを明記することを意図している。

40

【0012】

本開示で使用される場合、単数形の「1つ(a, an)」および「その(the)」は、内容から明らかにそうでない限りは、複数の参照語を包含する。「さらなる」または「第2の」成分を含む例において、第2の成分は、本明細書で使用される場合に、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、その他の成分、第1の成分および

50

第2の成分とは異なり、さらに列挙されるまたは「さらなる」成分も同様に異なる。

【0013】

「約」および「およそ」などの程度についての用語は、本明細書で使用されているように、最終結果が著しく変化しないような、修飾された用語の妥当な偏差を意味する。これらの程度についての用語は、この偏差が修飾される単語の意味を打ち消さない場合、修飾される用語について少なくとも±5%または少なくとも±10%の偏差を包含するものと解釈されるべきである。

【0014】

「電気膜プロセス」という用語は、本明細書で使用される場合、例えば、イオン交換膜（複数可）と、イオン種の駆動力としての電位差とを使用する方法を指す。電気膜プロセスは、例えば（膜）電気透析または（膜）電気分解であってもよい。例えば、電気膜プロセスは、膜電気分解であってもよい。

10

【0015】

II. 方法

以下に示される例は、非限定的であり、本開示の方法をより良好に例示するために使用される。

【0016】

本開示の硫酸リチウムおよび硫酸を含む水性組成物を処理する方法において、水性組成物は、任意の適切な濃度の硫酸リチウムおよび硫酸を有していてもよい。例えば、硫酸リチウムおよび硫酸を含む水性組成物は、硫酸リチウムを、水性組成物の総重量を基準として、約1重量%～約40重量%、約1重量%～約35重量%、約10重量%～約30重量%、約10重量%～約35重量%、約10重量%～約25重量%、約15重量%～約25重量%、約15重量%～約30重量%、約15重量%～約35重量%、約18重量%～約22重量%または約20重量%含んでいてもよい。例えば、硫酸リチウムおよび硫酸を含む水性組成物は、硫酸を、水性組成物の総重量を基準として、約1重量%～約25重量%、約1重量%～約20重量%、約5重量%～約20重量%、約10重量%～約25重量%、約1重量%～約15重量%、約7重量%～約15重量%、約10重量%～約20重量%または約12重量%含んでいてもよい。

20

【0017】

硫酸リチウムおよび硫酸を含む水性組成物は、その他の適切な硫酸塩、例えばその他のアルカリ金属硫酸塩、例えば硫酸ナトリウムおよび/または硫酸カリウムを任意でさらに含んでいてもよい。例えば、硫酸リチウムおよび硫酸を含む水性組成物は、硫酸ナトリウムを、水性組成物の総重量を基準として、約10重量%まで、例えば、約0.1重量%～約5重量%、約1重量%～約5重量%、約2重量%～約8重量%、約2重量%～約5重量%、約0.25重量%～約2.5重量%、約0.5重量%～約2重量%、約0.5重量%～約1.5重量%または約1.3重量%の量でさらに含んでいてもよい。例えば、硫酸リチウムおよび硫酸を含む水性組成物は、硫酸カリウムを、水性組成物の総重量を基準として、約10重量%まで、例えば、約0.1重量%～約5重量%、約1重量%～約5重量%、約2重量%～約8重量%、約2重量%～約5重量%、約0.25重量%～約2.5重量%、約0.5重量%～約2重量%、約0.5重量%～約1.5重量%または約1.3重量%の量でさらに含んでいてもよい。例えば、硫酸リチウムおよび硫酸を含む水性組成物は、硫酸ナトリウムおよび/または硫酸カリウムを、水性組成物の総重量を基準として、約10重量%まで、例えば、約0.1重量%～約5重量%、約1重量%～約5重量%、約2重量%～約8重量%、約2重量%～約5重量%、約0.25重量%～約2.5重量%、約0.5重量%～約2重量%、約0.5重量%～約1.5重量%または約1.3重量%の量でさらに含んでいてもよい。

30

40

【0018】

例えば、硫酸リチウムおよび硫酸を含む水性組成物は、水酸化リチウムを調製するための電気膜プロセスに由来してもよい。このような電気膜プロセスについての2つの例の例示的なフロー図は、図1および2に示されている。

50

## 【 0 0 1 9 】

図 1 を参照すると、ここに例示された方法 1 0 は、水酸化リチウムを調製するためのものである。ここに例示された方法では、リチウム含有材料 1 2、例えばリチウム含有鉱石、例えば - スポジューメンを、硫酸リチウムを含む水性組成物を得るための適切な条件下で、酸焙焼および浸出ステップ 1 4 にかける。その後、硫酸リチウムを含む水性組成物 1 6 を精製 1 8 して、例えば、硫酸リチウムを含む水性組成物 1 6 に浸出した金属不純物または非金属不純物（例えば S i およびその誘導体）の少なくとも一部を除去することができる。例えば、“Processes for preparing lithium hydroxide”という表題の P C T 出願の国際公開第 2 0 1 3 / 1 5 9 1 9 4 号パンフレットに記載のように精製 1 8 を実施してもよい。その後、硫酸リチウムを含む水性組成物を、硫酸リチウムを少なくとも部分的に転化させて水酸化リチウム 2 2 にし、かつ酸性硫酸リチウム溶液 2 4 を得るための適切な条件下で、電気膜プロセス 2 0（例えば、2 区画の単極式もしくは双極式膜電気分解法、3 区画の単極式もしくは双極式膜電気分解法、または 2 区画の単極式もしくは双極式膜電気分解法と 3 区画の単極式もしくは双極式膜電気分解法との組み合わせ）に送ってもよい。例えば、図 1 の方法 1 0 の酸性硫酸リチウム溶液 2 4 は、本開示の方法において処理される、硫酸リチウムおよび硫酸を含む水性組成物であってもよい。

10

## 【 0 0 2 0 】

図 2 を参照すると、ここに例示された方法 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 に例示された方法 1 0 に類似している。図 2 の方法における幾つかのステップ（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 の方法に見られるステップ（1 2、1 4、1 6、1 8、2 0、2 2 および 2 4）に類似している。分離ステップ 1 2 6 について、このようなステップは、酸性硫酸リチウム溶液 1 2 4 を酸焙焼ステップ 1 1 4 に単純に再利用すること（ステップ 1 2 4 と 1 1 4 との間の点線を参照）の代替であると分かった。分離ステップ 1 2 6 では、水を除去して、より濃縮された酸性組成物 1 3 0 を得る。硫酸を含むこのようなより濃縮された酸性組成物は、1 1 4 で酸焙焼ステップを実施するのに効率的であることが分かった。例えば、図 2 の方法 1 1 0 の酸性硫酸リチウム溶液 1 2 4 は、本開示の方法において処理される、硫酸リチウムおよび硫酸を含む水性組成物であってもよい。よって、分離ステップ 1 2 6 は、再循環させて酸焙焼ステップ 1 1 4 に戻すことが可能なより濃縮された酸性組成物 1 3 0 を得ることができ、かつ硫酸リチウム一水和物 1 2 8 の結晶を回収することができる本開示の方法を含み得る。回収された硫酸リチウム一水和物は、電気膜プロセス 1 2 0 において任意で再利用することが可能である。

20

30

## 【 0 0 2 1 】

硫酸リチウムを少なくとも部分的に転化させて水酸化リチウムにするための条件は、変動することがあり、当業者であれば、その通常の一般知識の観点から、かつ本開示に関連して、適切な条件を選択することができる。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送るステップを含む、水酸化リチウムを調製する方法は、“Processes for preparing lithium hydroxide”という表題の P C T 出願の国際公開第 2 0 1 4 / 1 3 8 9 3 3 号パンフレット、“Processes and systems for preparing lithium hydroxide”という表題の P C T 出願の国際公開第 2 0 1 5 / 0 5 8 2 8 8 号パンフレット、および “Processes for preparing lithium hydroxide”という表題の P C T 出願の国際公開第 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。

40

## 【 0 0 2 2 】

本開示の研究では、本方法において真空を使用して生じるより低い温度の使用は、硫酸リチウム一水和物の分解の防止に役立つため、回収に有益であり得ると観察された。よって、本開示の方法は、硫酸リチウム一水和物の分解を阻止することが可能な、例えば、硫酸リチウム一水和物の分解を少なくとも実質的に防止することが可能な条件下で実施可能である。

## 【 0 0 2 3 】

例えば、硫酸リチウム一水和物の結晶と硫酸リチウム低減溶液とを得るための条件は、

50

硫酸リチウムおよび硫酸を含む水性組成物を、140、130 または100 未満の温度で蒸発晶析するステップを含んでいてもよい。例えば、蒸発晶析は、約40 ~ 140、約40 ~ 130、約45 ~ 125、約50 ~ 120、約50 ~ 110、約50 ~ 100、約40 ~ 約95、約45 ~ 約85、約50 ~ 約85、約60 ~ 約90、約60 ~ 約95、約75 ~ 約85 または約82 の温度で実施可能である。例えば、硫酸リチウム一水和物の結晶と硫酸リチウム低減溶液とを得るための条件は、硫酸リチウムおよび硫酸を含む水性組成物を大気圧よりも低い圧力で蒸発晶析するステップをさらに含んでいてもよい。例えば、蒸発晶析は、約1 kPa ~ 約100 kPa、1 kPa ~ 約90 kPa、約1 kPa ~ 約75 kPa、約1 kPa ~ 約50 kPa、5 kPa ~ 約75 kPa、約1 kPa ~ 約25 kPa、約1 kPa ~ 約20 kPa、約5 kPa ~ 約15 kPa、約10 kPa ~ 約25 kPa、約15 kPa ~ 約20 kPa または約16 kPa の圧力で実施可能である。例えば、蒸発晶析は、大気圧でも実施可能である。例えば、蒸発晶析は、約95 ~ 105 kPa、約98 ~ 105 kPa または約98 ~ 104 kPa の圧力で実施可能である。

#### 【0024】

本開示の研究の結果は、理論により限定されることを望むものではないが、アノライト溶液のような溶液を直接的に高濃度の酸および塩に濃縮することは実用的ではないだろうということを示唆している。なぜなら、混合物が粘性でゲルのような性質であることで、装置のフリージング (freezing) / プラギング (plugging) およびパイピング (piping) が非常に起こり易く、取り扱いが難しいからである。よって、本開示の方法では、硫酸リチウム一水和物の結晶を適切な中間濃縮で除去する。

#### 【0025】

例えば、硫酸リチウム一水和物の結晶と硫酸リチウム低減溶液とを得るための条件は、硫酸リチウムおよび硫酸を含む水性組成物を一定時間にわたって蒸発晶析するステップをさらに含み、硫酸リチウム低減溶液は、硫酸リチウム低減溶液の総重量を基準として約65重量%未満の濃度の硫酸を含む。例えば、蒸発晶析は、硫酸リチウム低減溶液が、硫酸リチウム低減溶液の総重量を基準として、約30重量% ~ 約65重量%、約30重量% ~ 約50重量%、約40重量% ~ 約65重量%、約40重量% ~ 約50重量%、約45重量% ~ 約65重量%、約45重量% ~ 約60重量%、約50重量% ~ 約65重量%、約45重量% ~ 約55重量%、約40重量% ~ 約60重量% または約48重量%の硫酸濃度を有するまで実施可能である。

#### 【0026】

蒸発晶析装置は、任意の適切な蒸発晶析装置であってもよく、当業者であれば、これらを選択することができる。例えば、単効用蒸発晶析装置 (single effect evaporative crystallizer) を使用して、蒸発晶析を実施してもよい。例えば、代替的には、多重効用蒸発晶析装置 (multiple effect evaporative crystallizer) を使用して、蒸発晶析を実施してもよい。例示的には、蒸気再圧縮蒸発装置であって、例えば、ある効用からの蒸気を使用して、異なる圧力でさらなる効用を働かせることによってまたは同じ効用内の蒸気室において蒸気を圧縮および再凝縮することによって、異なる効用または同じ効用のいずれかの蒸気をさらに蒸発させることができる、蒸気再圧縮蒸発装置を使用することにより、蒸発晶析を実施してもよい。

#### 【0027】

例えば、本方法は、

硫酸リチウム低減溶液を、硫酸リチウム一水和物の結晶のさらなる部分と硫酸リチウムがさらに低減した硫酸を含む溶液とを得るための条件下で冷却するステップ、および

硫酸リチウム一水和物の結晶を、硫酸リチウムがさらに低減した硫酸を含む溶液から分離するステップ

を含んでいてもよい。

#### 【0028】

例えば、本方法は、

10

20

30

40

50

硫酸リチウム一水和物の結晶と硫酸リチウム低減溶液とを、硫酸リチウム一水和物の結晶のさらなる部分と硫酸リチウムがさらに低減した硫酸を含む溶液とを得るための条件下で冷却するステップ、および

硫酸リチウム一水和物の結晶を、硫酸リチウムがさらに低減した硫酸を含む溶液から分離するステップ

を含んでいてもよい。

【0029】

例えば、硫酸リチウム低減溶液、および任意で硫酸リチウム一水和物の結晶の冷却は、約15～約80、約20～約60、約25～約40、約25～約35または約30の温度で実施可能である。例えば、冷却は、約1kPa～約100kPa、10kPa～約100kPa、1kPa～約50kPa、1kPa～約30kPa、1kPa～約20kPa、約0.5kPa～約25kPa、約0.5kPa～約20kPa、約1kPa～約10kPa、約1kPa～約5kPa、約0.5kPa～約5kPaまたは約2kPaの圧力で実施可能である。例えば、冷却は大気圧でも実施可能である。例えば、冷却は、約95～105kPa、約98～105kPaまたは約98～104kPaの圧力で実施可能である。

10

【0030】

硫酸リチウム一水和物の結晶を硫酸リチウム低減溶液から分離する本開示の方法の実施例において、分離は、液体/固体分離のための任意の適切な手段で実施可能であり、当業者であれば、これらを選択することができる。例えば、分離は、重力濃縮、ハイドロサイクロン、濾過、遠心分離またはこれらの組み合わせを含み得る。例えば、分離は、硫酸リチウム一水和物の結晶と硫酸リチウム低減溶液との混合物を濾過することを含み得る。

20

【0031】

例えば、本方法は、硫酸リチウム一水和物を、同伴硫酸リチウム低減溶液から機械的に分離するステップをさらに含んでいてもよい。例えば、本方法は、硫酸リチウム一水和物の結晶を洗浄するステップをさらに含んでいてもよい。当業者であれば、機械的分離および洗浄の適切な手段および条件を選択することができる。

【0032】

また、本開示の研究の結果は、理論により限定されることを望むものではないが、アノライト溶液のような溶液を直接的に高濃度に濃縮することが実用的ではないであろうということを示唆する一方で、このような濃縮が、硫酸リチウム一水和物の結晶を適切な中間濃縮で除去した後に実施可能であるということを示唆してもいる。

30

【0033】

例えば、本方法は、硫酸リチウム低減溶液を、酸性凝縮物と硫酸を含む濃縮物とを得るための条件下で濃縮するステップをさらに含んでいてもよい。

【0034】

例えば、酸性凝縮物と硫酸を含む濃縮物とを得るための条件は、硫酸リチウム低減溶液を、約50～約250、約50～約200、約75～約200、約100～約250、約125～約250、約100～約200、約125～約225、約150～約250、約170～約225、約170～約200、約170～約190、約175～約195、約170～約180、約180～約190、約170、約180または約190の温度で濃縮するステップを含んでいてもよい。

40

【0035】

例えば、酸性凝縮物と硫酸を含む濃縮物とを得るための条件は、硫酸リチウム低減溶液を、大気圧よりも低い圧力で濃縮するステップをさらに含んでいてもよい。例えば、濃縮ステップは、約1kPa～約100kPa、10kPa～約100kPa、1kPa～約50kPa、1kPa～約30kPa、1kPa～約20kPa、約0.5kPa～約25kPa、約0.5kPa～約20kPa、約1kPa～約10kPa、約1kPa～約5kPa、約0.5kPa～約5kPaまたは約2kPaの圧力で実施可能である。例え

50

ば、濃縮ステップは、大気圧でも実施可能である。例えば、濃縮ステップは、約 95 ~ 105 kPa、約 98 ~ 105 kPa または約 98 ~ 104 kPa の圧力で実施可能である。

#### 【0036】

例えば、酸性凝縮物と硫酸を含む濃縮物とを得るための条件は、硫酸を含む濃縮物中の硫酸、硫酸リチウムおよび任意で硫酸ナトリウムの合計濃度について、濃縮物の総重量を基準として、約 65 重量% 超、例えば、約 65 重量% ~ 約 99 重量%、約 85 重量% ~ 約 98 重量%、約 75 重量% ~ 約 95 重量%、約 90 重量% ~ 約 98 重量%、約 80 重量% ~ 約 98 重量%、約 90 重量% ~ 約 97 重量%、約 91 重量% ~ 約 95 重量% または約 96 重量% が達成可能になるまで、硫酸リチウム低減溶液を濃縮するステップをさらに含んでいてもよい。

10

#### 【0037】

例えば、硫酸を含む濃縮物を、水酸化リチウムを調製するための電気膜プロセスに再循環させることができる。このような電気膜プロセスについての 2 つの例の例示的なフロー図は、図 1 および 2 に示されており、上述の通りである。

#### 【0038】

例えば、硫酸を含む濃縮物を、硫酸を含む濃縮物でリチウム含有材料を浸出することを含む方法ステップ（例えば、図 1 : 14 ; 図 2 : 114）に再循環させることができる。当業者であれば、このような方法ステップに適した条件を選択することができる。例えば、リチウム含有材料を酸で焙焼するステップを含む方法が、“Processes for preparing lithium hydroxide” という表題の PCT 出願の国際公開第 2013/159194 号パンフレットに開示されている。

20

#### 【0039】

例えば、リチウム含有材料を、約 100 ~ 約 170 、約 100 ~ 約 160 、約 100 ~ 約 150 、約 170 未満または約 160 未満の温度にあり得る濃縮物で浸出する。

#### 【0040】

例えば、リチウム含有材料は、リチウム含有鉱石であってもよい。例えば、リチウム含有鉱石は、 - スポジュメン、 - スポジュメン、レピドライト、ペグマタイト、ペタライト、ユークリプタイト、アンブリゴナイト、ヘクトライト、スメクタイト、ジャダライト、粘土またはそれらの混合物を含んでいても、これらから実質的に成っていても、またはこれらから成っていてもよい。例えば、リチウム含有鉱石は、 - スポジュメン、ジャダライトまたはそれらの混合物を含んでいても、これらから実質的に成っていても、またはこれらから成っていてもよい。例えば、リチウム含有鉱石は、 - スポジュメンを含んでいても、これらから実質的に成っていても、またはこれらから成っていてもよい。例えば、リチウム含有鉱石は、 - スポジュメンであってもよい。

30

#### 【0041】

例えば、硫酸リチウム一水和物の結晶のさらなる部分を得るためのさらなる結晶化なしに、硫酸を含む濃縮物を、水酸化リチウムを調製するための電気膜プロセスに再循環させてもよい。あるいは、本方法は、

40

硫酸を含む濃縮物を、硫酸リチウム一水和物の結晶のさらなる部分と硫酸を含む硫酸リチウム低減濃縮物とを得るための条件下で冷却するステップ、および

硫酸リチウム一水和物のさらなる部分の結晶を、硫酸を含む硫酸リチウム低減濃縮物から分離するステップをさらに含んでいてもよい。

#### 【0042】

例えば、硫酸リチウム一水和物の結晶のさらなる部分と硫酸を含む硫酸リチウム低減濃縮物とを得るための条件は、濃縮物を、約 5 ~ 約 170 、約 5 ~ 約 150 、約 5 ~ 約 130 、約 20 ~ 約 130 、約 15 ~ 約 130 、約 15 ~ 約 50 、約 25 ~ 約 75 、約 25 ~ 約 35 または約 30 の温度に冷却するステップを含

50

んでいてもよい。例えば、硫酸リチウム－水和物結晶のさらなる部分と硫酸を含む硫酸リチウム低減濃縮物とを得るための条件は、冷却を大気圧よりも低い圧力で実施するステップを含んでいてもよい。例えば、冷却は、約 1 kPa ～ 約 100 kPa、10 kPa ～ 約 100 kPa、1 kPa ～ 約 50 kPa、1 kPa ～ 約 30 kPa、1 kPa ～ 約 20 kPa、約 0.5 kPa ～ 約 25 kPa、約 0.5 kPa ～ 約 20 kPa、約 1 kPa ～ 約 10 kPa、約 1 kPa ～ 約 5 kPa、約 0.5 kPa ～ 約 5 kPa または約 2 kPa の圧力で実施可能である。例えば、冷却は、大気圧でも実施可能である。例えば、冷却は、約 95 ～ 105 kPa、約 98 ～ 105 kPa または約 98 ～ 104 kPa の圧力で実施可能である。

【0043】

10

例えば、本方法は、硫酸リチウム－水和物のさらなる部分を、硫酸を含む同伴硫酸リチウム低減濃縮物から機械的に分離するステップをさらに含んでいてもよい。例えば、本方法は、硫酸リチウム－水和物のさらなる部分の結晶を水で洗浄するステップをさらに含んでいてもよい。当業者であれば、機械的な分離および洗浄の適切な手段および条件を選択することができる。

【0044】

以下の非限定的な実施例は、本開示を説明するものである。

【実施例】

【0045】

[実施例 1]

20

硫酸リチウム / 硫酸溶液からの硫酸リチウム－水和物結晶の結晶化

本実施例の目的は、蒸発におけるどのポイントで異なる形態の結晶が異なる濾過特性を伴って生成されるのか、および系が真空下でどのように挙動するのかを研究することであった。

【0046】

水酸化リチウムをスポジューメンから生成する既存の方法は、「濃縮された」硫酸を - スポジューメンと反応させるステップを包含する。「焙焼」反応は、適度な温度のパグミル (200 ～ 300 ) 内で起こり、固形物を生成し、この固形物から、水への浸出により硫酸リチウムを抽出することができる。スポジューメン中の酸化リチウムが転化して硫酸塩になる際の度合いは、焙焼に使用される酸強度に強く依存すると示され、有利にはおよそ 90 % 超になり得る。

30

【0047】

精製後、例えばシリカと、下流での水酸化リチウムの回収に不利になるその他の要素とを除去するために、浸出からの硫酸リチウム溶液を塩分解セル (salt splitting cell) において電気化学的に処理して、水酸化リチウムおよび酸性硫酸リチウム溶液を生成する。

【0048】

硫酸を石こうとして電気化学的プロセスから連続的にパージし、著しい量の新たな硫酸を連続的に作り上げることに代えて、代替としては、下流プロセスで再生された硫酸を電気化学的プロセスに再循環させることがある。

40

【0049】

本開示の実施例は、蒸発晶析法を使用して未反応の硫酸リチウムを電気化学的プロセスから回収して再循環させ、引き続き硫酸再濃縮 (SARC) プロセスを実施して水を硫酸から除去し、それから硫酸を再循環させることについて研究している。

【0050】

酸再濃縮の基準は、例えば、およそ 10 % 未満の水を有する溶液を用意する必要性があることで確立される。溶解した硫酸リチウムをいくらか含有する再循環された酸の残りの組成を理解することも有用である。

【0051】

よって、最初の硫酸塩結晶化に酸再濃縮が続く硫酸再循環系の概念設計を支持して、実

50



験室およびパイロット試験を実施する。この作業は、例えば、どのくらいの水を各段階で除去することができるか、ならびに硫酸リチウム結晶化および硫酸 / 硫酸リチウム再濃縮溶液の特性を認識することを目的とする。

#### 【 0 0 5 2 】

真空下での作業は、生成される結晶の形態に影響を与え得るため、試験は、大気圧に加えて真空下で実施された。硫酸リチウム一水和物および無水形態のどちらも存在すると知られており、この形態は、理論により限定されることを望むものではないが、溶液の温度および含水量に依存すると考えられている。一水和物は、理論により限定されることを望むものではないが、2つのうち濾過がより簡単であると考えられている。真空下での作業が有利である。なぜなら、許容可能な実用的製錬を可能にするには、例えば再濃縮（S A R C）ステップがこれらの条件下で有利に実施されるからである。

10

#### 【 0 0 5 3 】

実施例の基本となる試験の目的は、幾つかの基本的な実験室での試験を実施して、比較的容易に回収可能な硫酸リチウム一水和物の結晶を硫酸リチウム / 硫酸溶液から結晶化するための有利なプロセス条件を発見することであった。結晶化のためのこのような条件を発見することに加えて、実施例1の試験は、例えば硫酸 / 硫酸リチウム / 硫酸ナトリウム溶液の沸点上昇挙動を研究することも意図していた。これは、蒸発晶析およびS A R Cプロセスの双方の設計に有利である。

#### 【 0 0 5 4 】

##### I . 導入

20

( a )  $\text{Li}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{O}$  の3成分系状態図

図3は、30における $\text{Li}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{O}$ 系についての例示的な3成分系状態図を示す（International Critical Tables of Numerical Data - Physics, Chemistry and Technology, Volume IV (1928) pages 353 & 391）。表1は、図3のポイントについて、30での平衡濃度データを表す。

#### 【 0 0 5 5 】

##### 【表1】

表1

	固相	液相	
		$\text{H}_2\text{SO}_4$ (重量%)	$\text{Li}_2\text{SO}_4$ (重量%)
A	$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0	25.10
B		5.05	22.74
C		16.6	19.10
D		32.7	13.37
E		48.0	10.20
F	$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{SO}_4$	55.00	13.00
G	$\text{Li}_2\text{SO}_4$	56.30	13.87
H	$\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	62.40	18.50
I	$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	69.40	13.75
J		78.23	11.64
K		83.43	15.65

30

40

#### 【 0 0 5 6 】

図3の図表は、30での様々な酸濃度における飽和条件を示す。このデータを先の試験の回収結果と比較したところ、精度5%内で一致すると分かった。理論により限定されることを望むものではないが、図3の状態図は、この温度で回収される硫酸リチウムの最大量が、48重量%の硫酸濃度（点E）にあることを示す。これにより、リチウムの溶解性は、一水和物の結晶が安定な形態となる帯域に留まる一方で、最も低くなり（10.2重量%）、このことは、先の研究から、最も良好な分離をもたらすことを示した。濃度が

50

より高いと、リチウムは再溶解を開始し、無水物および続いて重硫酸塩の結晶が形成し始める。硫酸の濃度が69.4重量%を上回ると、さらなるリチウムを回収することができる。しかしながら、これは重硫酸リチウムの形態にあり、酸が失われる。

【0057】

(b) 溶解性

水については、温度に応じた硫酸リチウムの溶解性が開示されている。しかしながら、硫酸の濃度において溶解性は、先に論じた30のポイントを除いて十分には確立されていない。

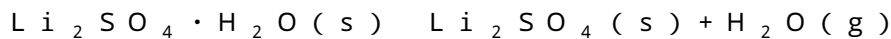
【0058】

水の場合、硫酸リチウムの溶解性は、目的の温度範囲において逆の挙動を有する；例えばCritical Tables, IV, p 233を参照。本研究の前は、これが硫酸溶液における溶解性にも適用されるかどうか不明瞭であり、結晶化/分離ユニットの設計運転温度に直接影響を与える恐れがあった。よって、硫酸における溶解性/温度の関係を研究するために試験を実施した。

【0059】

(c) 水和物の分解

硫酸リチウムの一水和物の形態は、十分なエネルギーが与えられると、分解して無水形態になる：



【0060】

表2は、硫酸リチウム一水和物の分解条件を表す(International Critical Tables of Numerical Data - Physics, Chemistry and Technology, Volume VII (1930) page 303)。

【0061】

【表2】

表2

T [K]	P [atm]
333.1	0.029
353.1	0.080
373.1	0.242
381.1	0.347

【0062】

その他の資料は、大気圧で水和物の分解温度を130と示すことで一致している。沸点における圧力に応じて報告された分解温度については、図4を参照。

【0063】

分解温度が溶液における結晶の分解に関連する一方で、これらのパラメーターは、熱力学的に関連しており、互いに計算可能である。沸点曲線および分解曲線の相対的な位置は、水和された結晶または無水物が、所定の組成および温度で溶液において安定し易いかどうかを示す。その後、安定な結晶形態は、蒸発後に溶液が冷却されるため、変化し得る。これについては、事前の実験的に研究されていなかった。例えば、沸点曲線は、硫酸リチウムに対する硫酸の比率の関数であり、特定の混合物について展開される必要がある。

【0064】

II. 実験の概要

(a) 溶解性/温度の関係についての試験

硫酸リチウムを約50重量%の50の硫酸にゆっくりと添加して、この濃度/温度の条件で溶解性を求めた。この濃度を、晶析装置ステップにおいて現実的に期待可能な条件に近づけるように選択した。この試験の詳細な手順および結果は、本明細書において以下

で、実施例 1 の I V 項に見ることができる。

【 0 0 6 5 】

5 0 の飽和溶液の最終的な組成は、

$H_2SO_4$  4 3 . 3 重量 %

$H_2O$  4 3 . 4 重量 %

$Li_2SO_4$  1 3 . 3 重量 %

であると求められた。

【 0 0 6 6 】

リチウムの溶解性は、5 0 において、図 3 の 3 0 での 3 成分系状態図に示されているよりも高い ( 1 3 . 3 重量 % 対約 1 0 . 9 重量 % )。このことは、水とは異なり、この酸濃度で溶解性が温度に明らかに関係があること ( 溶解性は、温度が上昇するにつれて上昇する ) を示している。その後、溶液を 7 0 に加熱し、続いて 3 0 に冷却し、この現象を検証した。

10

【 0 0 6 7 】

このデータは、硫酸がおよそ 4 3 重量 % で、かつ 3 0 ~ 5 0 の間で、リチウムの溶解性が、1 ごとに 0 . 1 2 重量 % 低下することを示す。

【 0 0 6 8 】

理論により限定されることを望むものではないが、このことは、硫酸リチウムの回収率を最大限にするためには、蒸発晶析装置ステップの晶析部分を ( 冷却水で対応可能な通常の運転範囲内で ) できるだけ低温で運転することがより良好であることを暗に示している。しかしながら、エネルギーを使用して溶液を冷却し、それから引き続き濃縮のために再加熱することから、晶析装置の温度をより低温にすることは、例えばコストおよび / または効率の観点で正しいとは認められないだろう。

20

【 0 0 6 9 】

( b ) 沸点の上昇

溶液の濃度を、以下のリチウム / ナトリウム / 硫酸の比率に基づいて変化させた : 1 9 . 5 重量 %  $Li_2SO_4$ 、1 . 3 重量 %  $Na_2SO_4$ 、1 2 . 2 重量 %  $H_2SO_4$  および 6 7 . 0 重量 %  $H_2O$  ; 溶液の水ではない部分が、5 9 . 1 重量 %  $Li_2SO_4$ 、3 . 9 重量 %  $Na_2SO_4$  および 3 7 . 0 重量 %  $H_2SO_4$  であることを暗に示す。その後、これらの溶液をゆっくりと沸騰させ、凝縮物 ( condensate ) を様々な圧力で捕集した。これらの試験の結果は、この項に要約されている。これらの試験の詳細な手順および結果は、本明細書において以下で、実施例 1 の V 項に見ることができる。また、これらの各試験の沸騰温度については、図 5 を参照。

30

【 0 0 7 0 】

B P R - 1 および B P R 2 : 第 1 の沸点上昇試験 ( B P R - 1 ) では、3 0 重量 % ~ 8 4 重量 % の硫酸および塩の範囲について調べた。これは、6 5 重量 % ~ 9 6 重量 % の第 2 の試験 ( B P R - 2 ) とオーバーラップした。2 つの試験に分割して、再現性を確実にし、より高い度合いの精度を特により高い濃度範囲で達成した。B P R - 1 および B P R - 2 を、どちらも周囲圧力で実施した。1 0 7 . 8 において、かつこの系に関して別の飽和点を示す  $H_2SO_4$  1 4 . 9 重量 % および  $Li_2SO_4$  2 3 . 9 重量 % の組成において、初めて結晶化が観察された。約 7 0 重量 % ( 酸および塩の総計 ) に達したら、混合物は、非常に粘稠になり、多量の固形物を有していた。9 6 重量 % の酸および塩の最終濃度に達するまでには、混合物は、非常に粘性が高くゲルのようになり、取り扱いが難しかった。

40

【 0 0 7 1 】

B P R - 3 : 第 3 の沸点上昇試験 ( B P R - 3 ) では、3 0 重量 % ~ 8 3 重量 % の硫酸および塩の範囲について調べ、水銀 - 2 5 インチ ( 1 6 . 7 k P a の絶対圧 ) で実施した。これは、真空中で運転する蒸発晶析ステップで見られる沸点の上昇に一致させることを意図していた。6 9 . 8 において、かつ  $H_2SO_4$  1 4 . 2 重量 % および  $Li_2SO_4$  2 2 . 7 重量 % の組成、すなわち別の飽和点において、初めて結晶化が観察された。5 1

50

、5重量%の酸および塩の濃度に達するまでには、混合物は、非常に粘稠なスラリーであった。

【0072】

BPR-4：第4の沸点上昇試験（BPR-4）では、65重量%～96重量%の硫酸および塩の範囲について調べ、水銀-29インチ（3.1kPaの絶対圧）で実施した。これは、真空下で運転するSARCステップで見られる沸点の上昇に一致させることを意図していた。この試験からのデータセットは、実行の途中での一晩にわたる停止により不正確なものとなった。これは先の試験に対して影響を与えなかったようであるものの、理論により限定されることを望むものではないが、高い酸濃度を低い温度（すなわち分解温度未満）と組み合わせることで、結晶について、室温に冷却した際に構造が切り替わり（すなわち重硫酸塩、硫酸塩または一水和物）、再加熱して試験を継続した際にそれらの以前の構造に再構成されなかった可能性が考えられる。これにより溶液組成物がもたらされ、したがって、沸点が変化する。しかしながら、取り扱いを難しくするその粘性を理由に、結晶の分離なしに運転においてアノライト溶液が単一の段階で完全に濃縮されることは起こりにくい。

10

【0073】

（c）蒸発晶析装置／濾過／濃縮の試験

上記の沸点上昇実験から、工業プロセスの観点で、まず幾つかの中間濃縮で結晶を除去することなしに、アノライト溶液を直接的に96重量%の酸および塩に濃縮することは実用的ではないだろうと示された。これは、混合物が粘性でゲルのような性質であることによるものであった。よって、アノライトをまず個別の蒸発晶析段階にかけて71重量%の酸および塩に濃縮する第2のセットの試験を実施した。

20

【0074】

その後、混合物を30に冷却し、濾過により結晶を分離した。その後、真空下でさらに濾液を濃縮し、最終的な濃縮段階において酸および塩の濃度を96重量%にした。

【0075】

この試験を2回実施した；蒸発晶析装置を用いて、1回は真空下で、もう1回は大気圧で運転した。さらに、沈降試験を実施して、一水和物の結晶の沈降特性を定量化した。最後に、固形物の特性化試験を実施して、重硫酸塩の結晶形態に対する硫酸リチウムの分割割合の特定を試みた。これらすべての試験の結果は、この項に要約されている。これらの試験の詳細な手順および結果は、本明細書において以下で、実施例1のVI項に見ることができる。

30

【0076】

試験1：この試験については、蒸発晶析装置を試験BPR-3と同じ圧力（水銀-25インチ）で運転した。酸および塩を71重量%にする最初の濃縮（段階1）の後に、およそ81%の塩が疑似アノライト材料から回収された。結晶は針状かつ半透明であり、理論により限定されることを望むものではないが、これらは主に一水和物の形態を示していた。段階2に従って、さらなる2.5～5%の塩を回収した。これらの結晶が硫酸塩の形態にあったのか、または重硫酸塩の形態にあったのかは確認しなかった。理論により限定されることを望むものではないが、大部分が重硫酸塩として生じ、これによりリチウムの回収率がより減少し、酸の損失がより多くなると予想される。溶液を冷却した際に、結晶化温度を記録しなかったが、およそ130であると考えられた。

40

【0077】

試験2：この試験については、蒸発晶析装置を大気圧（BPR-1と同じ）で運転した。酸および塩を71重量%にする最初の濃縮（段階1）の後に、結晶の想定される形態（無水物対一水和物）に応じて、76～89%の塩が疑似アノライト材料から回収された。これらの結晶は、半透明／針状で白色の粉末状固形物の混合物であり、理論により限定されることを望むものではないが、外観が形態の正確な指標であるなら、実際の回収率は、これら2つの範囲の間のどこかである可能性が極めて高い。段階2に従って、さらなる1.3～2.7%の塩を回収した。パーセント回収率における不確実性は、結晶が硫酸塩の

50

形態にあるのか、または重硫酸塩の形態にあるのかということに基づく。理論により限定されることを望むものではないが、大部分が重硫酸塩として生じ、これによりリチウムの回収率がより減少し、酸の損失がより多くなると予想される。

#### 【0078】

沈降試験：試験1からの濃縮物について、第1の濃縮段階後、すなわち濃縮物を30に冷却してから濾過前に、沈降試験を実施した。混合物をメスシリンダー内でかき混ぜ、固形物のレベルを経時的に記録することで試験を行った。結晶は比較的素早く沈降し、10～20分後に平衡レベルに達した。しかしながら、固形物はあまり良好には固まらず、分離により30mLしか濾液が回収されないことが分かった。これは濾液の約22%だけでしかなく、約50重量%の濾液を含有する結晶が生じた。濾液を、例えば幾つかの機械的手段（例えば、フィルタ、遠心分離機など）で回収して、大きな酸の損失を回避することができる。また、この方法において、例えば洗浄を利用してもよい。これらの段階については、全体的な水および酸のバランスの文脈で検討することができる。

10

#### 【0079】

固形物の特性評価：各濾過ステップから回収固形物について、検査により、かつ結晶を水に再溶解させてpHを測定することにより特性評価を行った。硫酸塩と重硫酸塩との間の定量的な分割はこの方法によっては得られなかったものの、有用な観察が幾つか行われた。試験1の段階1（真空で実施）からの結晶は、外見的には、試験2の段階1（大気圧で実施）のものよりも、一水和物の形態により類似していた。試験1の段階1の場合、最終的な沸騰温度は、17kPa(a)での分解温度の計算値である92よりも低い81.9であった。それとは対照的に、試験2の段階1の場合、最終的な沸騰温度は、101kPa(a)での分解温度の計算値である127と同等の127.2であった。これは、真空下での運転に、硫酸リチウムの回収率を最大限にしようとする際に一水和物の結晶形態の維持を補助するという利点があることを示す。双方の試験からの段階2（SARCと同等）の結晶は、微細な白亜質の粉末であった。理論により限定されることを望むものではないが、これは、水に溶解している際にはより低いpHを伴って、大部分の結晶が、これらの高い酸濃度に従って重硫酸塩の形態にあることを示す。

20

#### 【0080】

##### III. 結論および概念的フロー図

理論により限定されることを望むものではないが、最終的な設計に影響を与え得る発見を以下に示す。

30

#### 【0081】

本研究における観察によると、アノライト溶液を直接的に96重量%の酸および塩に濃縮することは実用的ではないだろう。なぜなら、混合物が粘性でゲルのような性質であることで、理論により限定されることを望むものではないが、例えば装置のフリージング/プラギングおよびパイピングが非常に起こり易く、取り扱いが難しいからである。よって、中間濃縮で硫酸リチウムの結晶を除去することが有利である。

#### 【0082】

硫酸リチウムの最小限の溶解性は、約48重量%の $H_2SO_4$ （58重量%の酸+塩）で生じ、その後、結晶は無水形態に切り替わり始め、溶解性は、重硫酸塩の結晶が約62重量%の $H_2SO_4$ （約80重量%の酸および塩）で形成し始めるまで上昇する。よって、硫酸リチウムの回収率を最大限にするために、蒸発晶析装置で、例えば溶液において $H_2SO_4$ が約48重量%になるまで濃縮してもよい。供給材料の仕様に基くと、本方法で、例えば硫酸リチウムにおける理論上の最大回収率を87%にすることができる（実験室では81%と測定された）。

40

#### 【0083】

結晶特性および溶液粘度を考慮して、例えば、約65重量%の濃度の $H_2SO_4$ を晶析装置内で使用してもよい。これによっても最適な結晶回収率はもたらされないものの、この濃度がスポジューメンからのリチウムの初期抽出方法において有用である場合、SARC系を除去することで、さらなる単位操作が回避される。

50

## 【 0 0 8 4 】

晶析装置内における 6 5 重量 % 超の濃縮は、沸点が上昇してしまい、多重効用蒸発においては効率的に実施されない。理論により限定されることを望むものではないが、6 5 ~ 9 6 重量 % の間のいずれの濃度でも、晶析装置の後に S A R C の添加が必要となるであろうが、初期および最終濃度の選択が、サイズ / コストに大きな影響を与え得る。

## 【 0 0 8 5 】

晶析装置からの濾液 ( 4 8 重量 %  $H_2SO_4$  ) が S A R C においてさらに濃縮される場合 ( 9 6 重量 % の酸 + 塩 ) 、できあがる溶液は、例えば単相であり、かつ固体結晶粒子を含んでいないことがある。冷却すると、推定 1 3 0 の温度で結晶が形成および沈殿を開始する。3 0 に冷却可能である場合、さらに 2 . 5 % の初期量の硫酸リチウムを重硫酸リチウムとして回収することができるが、これにより、例えば酸が損失することがある。理論により限定されることを望むものではないが、複雑性およびコストの観点から、高温の酸をスボジューメン反応器に送ることが有用である。

10

## 【 0 0 8 6 】

晶析装置を真空下で運転することの利点は、結晶が分解して無水形態にならずに一水和物のまま留まるのに役立つと思われること、および最小限の溶解性が達成可能になることである。

## 【 0 0 8 7 】

沈降時間は分オーダーであった。しかしながら、結晶はあまり良好には固まらず、約 5 0 重量 % の液体同伴率 ( liquid entrainment ) を有していた。よって、例えばさらなる単位操作を使用して、同伴液を機械的に分離してもよい。また、結晶の洗浄を利用して、酸の持ち越しを理由とした、p H 調整のための水酸化リチウム添加を最小限に抑えることができる。当業者であれば、結晶が再溶解しないことを保証するように注意する。

20

## 【 0 0 8 8 】

実施される実験的試験に基づき、図 6 に示される例示的なプロセスフロー図を作成した。ここに例示されるプロセス 2 0 0 は、硫酸リチウムおよび硫酸を含む水性組成物を処理するためのものである。図 6 を参照すると、ここに例示されるプロセスでは、硫酸リチウムおよび硫酸を含む水性組成物 2 0 2 を、硫酸リチウム一水和物の結晶 2 0 6 と硫酸リチウム低減溶液 ( 濾液 2 0 8 ) とを得るための条件下で蒸発晶析する 2 0 4。例えば、蒸発晶析装置 2 0 4 は、単効用または多重効用のどちらであってもよく、例えば約 1 6 k P a の圧力および約 8 2 の温度 (  $T_f$  ) で運転してもよい。硫酸リチウム一水和物の結晶 2 0 6 を、硫酸リチウム低減溶液 2 0 8 から任意で分離する。また、蒸発晶析 2 0 4 によって、第 1 の酸性凝縮物 2 1 0 も生成される。硫酸リチウム低減溶液 2 0 8 を、第 2 の酸性凝縮物 2 1 6 と硫酸を含む濃縮物 2 1 8 とを得るための条件下で任意で濃縮する 2 1 2。例えば、濃縮ステップは、約 2 k P a の圧力および約 1 9 0 の温度 (  $T_f$  ) で実施される S A R C ( 商標 ) 法により実施可能である。

30

## 【 0 0 8 9 】

例えば、図 6 に示されるプロセス 2 0 0 では、硫酸リチウムおよび硫酸を含む水性組成物 2 0 2 は、1 0 0 k g に対して、約 1 9 . 5 重量 %  $Li_2SO_4$ 、1 . 3 重量 %  $Na_2SO_4$ 、1 2 . 2 重量 %  $H_2SO_4$  および 6 7 . 0 重量 %  $H_2O$  を含むアノライト材料であってもよい。例えば、プロセス 2 0 0 のこのような例 ( 理論により限定されることを望むものではないが、回収率が約 8 2 % であり、濾液 2 0 8 の同伴がないと仮定される ) では、約 1 9 . 7 k g の硫酸リチウム一水和物の結晶 2 0 6 を得ることができ、これは、約 9 4 . 6 重量 %  $Li_2SO_4 \cdot H_2O$  および約 1 . 3 重量 %  $Na_2SO_4$  の組成を任意で有する。例えば、約 2 6 . 9 k g の濾液 2 0 8 を得ることができ、これは、約 1 3 . 1 重量 %  $Li_2SO_4$ 、0 . 9 重量 %  $Na_2SO_4$ 、4 5 . 2 重量 %  $H_2SO_4$  および 4 0 . 8 重量 %  $H_2O$  の組成を任意で有する。例えば、約 5 3 . 4 k g の第 1 の酸性凝縮物 2 1 0 を得ることができ、これは、例えば約 3 の p H を有していてもよい。例えば、約 1 0 . 3 k g の第 2 の酸性濃縮物 2 1 6 を得ることができ、これは、例えば約 1 の p H を有していてもよい。例えば、約 1 6 . 6 k g の硫酸を含む濃縮物 2 1 8 を

40

50

得ることができ、これは、約 21.2 重量%の  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、約 1.4 重量%の  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、約 73.4 重量%の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  および約 4.0 重量%の  $\text{H}_2\text{O}$  の組成を任意で有する。

【0090】

図 7 は、本開示の実施例に準拠して作成された 3 成分系状態図を示す。

【0091】

IV. 溶解性試験 - 50 重量%の硫酸における硫酸リチウムの溶解性

(a) 要約

50 重量%の硫酸における硫酸リチウムの溶解性を実験的に求めたところ、50 で 13.29 ~ 13.32 重量%であった。温度に関する溶解性の挙動について、飽和溶液を 50 ~ 70 で加熱し、引き続き 30 に冷却することで試験した。

10

【0092】

(b) 方法

50 g の 50 重量%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を、攪拌棒および凝縮器を備えた 100 mL の丸底フラスコ (rbf) に入れ、温度制御した水浴で 50 に加熱した。その後、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$  を飽和する (溶液が濁る) まで徐々に添加した。最初に 3 個の 1 g 画分を添加し、その後、続いてスパチュラでさらに付け足し、差に基づいて秤量した。濁った溶液を 50 で 1 / 2 時間にわたり攪拌し、飽和点に達したことを確認し、その後、溶液が透明になるまで 50 重量%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を滴加した。その後、溶液を 70 に加熱し、攪拌しながら約 1 時間にわたりこの温度に保ち、引き続き 1 / 2 時間にわたり攪拌はしなかった。最終的に、この溶液を攪拌せずに 30 に冷却し、1 時間以上にわたりこの温度に保った。

20

【0093】

(c) 材料

硫酸溶液を、表 3 に示されるように希釈して調製した (Anton Parr により分析) :

【0094】

【表 3】

表 3: 50 重量%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  の調製

初期濃度(重量%)	63.97
最終濃度(重量%)	49.97
比重	1.3973
密度(g/cm <sup>3</sup> )	1.39475
温度(°C)	20.001

30

【0095】

硫酸リチウム、無水 - 98.0 % 以上は、Aldrich Chemistry に由来し、製品 # 62613 - 1KG, ロット # BCB L6287V であった。

40

【0096】

(d) 結果 / 考察

結果および考察を表 4 および 5 に示す :

【0097】

## 【表 4】

表 4: 50℃における 50 重量% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> への Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の溶解性

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 濃度(重量%)	49.97
温度(℃)	50.0
添加 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g)	51.24 – 51.38
添加 Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g)	7.8728
溶解性(重量%)	13.29 – 13.32

10

## 【 0 0 9 8 】

## 【表 5】

表 5: 50 重量% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> への Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の溶解性に対する温度の効果

温度(℃)	外観	結論
30	ビーカー底部の無色の結晶形態と、無色透明の上澄液	飽和点を超えている
50	濁った/透明な溶液	飽和溶液
70	無色透明な溶液	飽和または飽和未満

20

## 【 0 0 9 9 】

無水硫酸リチウムは、微細な白色の粉末であった。溶液が濁ったら、50 での飽和点を観察した。70 に加熱したところ、溶液は無色透明のままであった。溶液を30 に冷却したところ、結晶化が起こった。

## 【 0 1 0 0 】

## V . 沸点上昇試験

## ( a ) 要約

4 つの実験を実施して、大気圧および真空下で、硫酸リチウム、硫酸ナトリウムおよび硫酸を合計 30 ~ 96 重量%の酸および塩の範囲で含有する合成アノライト溶液の沸点上昇 ( B P R ) を測定した。表 6 は、これらの試験の要約を含む。

30

## 【 0 1 0 1 】

## 【表 6】

表 6: BPR 試験の要約

実験	圧力	初期濃度	最終濃度
BPR-1	大気圧	酸+塩の合計 30 重量% 水 70 重量%	酸+塩の合計 84 重量% 水 16 重量%
BPR-2	大気圧	酸+塩の合計 65 重量% 水 35 重量%	酸+塩の合計 96 重量% 水 4 重量%
BPR-3	17 kPa	酸+塩の合計 30 重量% 水 70 重量%	酸+塩の合計 83 重量% 水 17 重量%
BPR-4	3 kPa	酸+塩の合計 65 重量% 水 35 重量%	酸+塩の合計 96 重量% 水 4 重量%

40

## 【 0 1 0 2 】

## ( b ) 材料

50



硫酸リチウム，無水 - 98.0%以上は、Aldrich Chemistryに由来し、製品# 62613-1KG，ロット# BCB L6287Vであった。硫酸ナトリウム，無水，顆粒状，自由流動性，Redi Dri（商標），ACS試薬，99%以上は、Sigma-Aldrichに由来し、製品# 798592-500g，ロット# MKB V7489Vであった。溶液はすべて、脱イオン水を用いて調製した。硫酸濃度および溶液密度の測定値は、Anton Paar DSA 5000M密度および音速測定器を使用して求めた。

#### 【0103】

##### (c) 装置

蒸留凝縮器に接続されたコールドフィンガーを有する還流凝縮器から構成される真空蒸留装置を使用して溶液を濃縮した。蒸気がコールドフィンガーに達する前に、ヘッドスペースの温度を温度計で測定した。還流凝縮器および蒸留凝縮器はKontesのコックで接続されていた。コールドフィンガーを回して、凝縮物を捕集された蒸留液に向けることも、濃縮物に戻すこともできた。コールドフィンガーおよび蒸留凝縮器のための冷却水は、水道水であるか、または接続された循環式の温度制御可能な水浴に由来した。これらの溶液を、温度計または熱電対を備えた丸形フラスコ内で濃縮した。凝縮物を捕集して、すりガラス製の首を有する目盛付きボトルに入れた。これらの溶液を電気加熱式マントルで加熱した。

#### 【0104】

##### (d) 実験

これらの実験の初期溶液を、同じ比率の酸および塩を用いて、2つの濃縮レベルで調製した。酸および塩が30重量%の溶液1のバルクバッチを調製し、試験BPR-1およびBPR-3で使用した。室温での初期濃度では塩が十分に溶解できなかったため、試験BPR-2およびBPR-4についてはそれぞれ、酸および塩が65重量%の溶液2の新たなバッチをフラスコ内で直接調製した。表7は、これらの組成に関するデータを含む。

#### 【0105】

##### 【表7】

表7: 合成アノライト溶液の組成<sup>1</sup>

組成	溶液1	溶液2 (BPR-2)	溶液2 (BPR-4)
H <sub>2</sub> O	70.01	35.11	35.11
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	11.08	23.93	23.93
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	17.73	38.41	38.41
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.18	2.56	2.56
酸 + 塩の濃度 <sup>2</sup>	29.99	64.89	64.89
密度(g/cm <sup>3</sup> )	1.24	—	—

<sup>1</sup>濃度は重量%で示す。

<sup>2</sup>液中のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>およびNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の総量を指す。これは、アノライト溶液の初期組成に基づき計算された。

#### 【0106】

##### (e) 基本手順

溶液を丸底フラスコ(rbf)に充填し、このフラスコに、温度計または熱電対、沸騰石または攪拌棒、および電気加熱式マントルを備えた。このフラスコを蒸留装置に接続し、沸騰させ、それから、温度を記録し、計時し、凝縮物の捕集を開始した。試験BPR-3およびBPR-4の場合、蒸留装置を真空ポンプに接続し、加熱前に系を目標の真空圧力にした。水をゆっくりと蒸発させ、時間、温度(溶液および蒸気)および溜まった凝縮物の体積を記録した。結晶が形成し始めたポイントも記録した。

#### 【0107】

蒸発速度が遅いことを理由に、各実験は、2日または3日かけて完了した。その間に、濃縮物および装置を大気圧で室温に冷却した。凝縮物の捕集を再開する前に、溶液を再加熱し、望ましい圧力で還流させた。表8は、各試験についての詳細および変更の概要を含む。

【0108】

【表8】

表8: 各試験についての詳細および変更

試験	装置	手順の注記
BPR-1	1Lの二口 rbf、2個の250mL凝縮物用ボトル	試験を2日かけて完了した。沸騰石は、試験の第2のセクションにおいてのみ加えた。
BPR-2	500mLの三口 rbf、250mL凝縮物用ボトル	試験を2日かけて完了した。マグネチックスターラーおよび沸騰石の両方を溶液中で使用した。
BPR-3	1Lの三口 rbf、2個の250mL凝縮物用ボトル	試験を2日かけて完了した。沸騰石は、試験の開始時に加えた。
BPR-4	500mLの三口 rbf、250mL凝縮物用ボトル	試験を3日かけて完了した。マグネチックスターラーを試験に使用した。

【0109】

(f) 結果

表9は、溶液の組成および沸点を、それらの初期および最終的な組成について強調して示している。集めた全データは、表10(BPR-1)、表11(BPR-2)、表12(BPR-3)および表13(BPR-4)に見ることができる。

【0110】

【表9】

表9: BPR 試験結果の要約

試験	BPR-1		BPR-2		BPR-3		BPR-4	
圧力	大気圧		大気圧		17 kPa		3 kPa	
初期質量(g)	620.63		500.05		622.05		500.05	
凝縮物の体積(mL)	400		162		396		162	
凝縮物の質量(g)	397.23		160.87		393.2		160.71	
組成(重量%)	供給	最終	供給	最終	供給	最終	供給	最終
H <sub>2</sub> O	70.0%	15.6%	35.1%	4.0%	70.0%	17.5%	35.1%	4.0%
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	11.1%	31.2%	23.9%	35.4%	11.1%	30.5%	23.9%	35.4%
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	17.7%	49.9%	38.4%	56.8%	17.7%	48.8%	38.4%	56.8%
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.2%	3.3%	2.6%	3.8%	1.2%	3.3%	2.6%	3.8%
酸+塩の合計	30.0%	84.4%	64.9%	96.0%	30.0%	82.5%	64.9%	96.0%
沸点	104°C	148.5°C	124.0°C	239.0°C	66.6°C	113.6 °C	53.4°C	163.0°C

【0111】

【表 10 - 1】

表 10: BPR-1 に関するデータ

時間 分	温度(°C)		凝縮物 体積(mL)	濃縮物の組成(重量%)				
	フラスコ	ヘッドスペース		酸+塩	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
0	103.8	99.0	0	30.0%	70.0%	11.1%	17.7%	1.2%
20	104.3	100.0	20	31.0%	69.0%	11.5%	18.3%	1.2%
27	104.8	100.0	30	31.5%	68.5%	11.6%	18.6%	1.2%
35	104.8	100.0	40	32.1%	67.9%	11.8%	19.0%	1.3%
42	105.8	100.0	50	32.6%	67.4%	12.1%	19.3%	1.3%
48	105.8	100.0	60	33.2%	66.8%	12.3%	19.6%	1.3%
61	105.8	100.0	80	34.4%	65.6%	12.7%	20.4%	1.4%
115	106.3	101.0	100	35.8%	64.2%	13.2%	21.1%	1.4%
127	106.8	101.0	120	37.2%	62.8%	13.7%	22.0%	1.5%
138	107.8	101.0	140	38.7%	61.3%	14.3%	22.9%	1.5%
151	107.8	101.0	160	40.4%	59.6%	14.9%	23.9%	1.6%
153	107.8	101.0	162	40.6%	59.4%	15.0%	24.0%	1.6%
159	107.8	100.0	174	41.7%	58.3%	15.4%	24.6%	1.6%
164	107.8	100.0	182	42.4%	57.6%	15.7%	25.1%	1.7%
169	108.8	100.5	192	43.4%	56.6%	16.0%	25.7%	1.7%
175	108.8	100.5	202	44.5%	55.5%	16.4%	26.3%	1.8%
185	109.3	100.0	212	45.6%	54.4%	16.8%	26.9%	1.8%
193	109.8	100.0	222	46.7%	53.3%	17.3%	27.6%	1.8%
203	109.8	100.0	232	47.9%	52.1%	17.7%	28.3%	1.9%
211	110.8	100.0	242	49.2%	50.8%	18.2%	29.1%	1.9%
220	111.3	99.5	252	50.5%	49.5%	18.7%	29.8%	2.0%
228	111.8	100.0	262	51.9%	48.1%	19.2%	30.7%	2.0%
236	112.8	100.0	272	53.4%	46.6%	19.7%	31.6%	2.1%
245	113.8	100.0	284	55.3%	44.7%	20.4%	32.7%	2.2%
251	114.3	100.0	292	56.6%	43.4%	20.9%	33.5%	2.2%
261	115.3	100.0	302	58.4%	41.6%	21.6%	34.5%	2.3%
268	116.8	100.0	312	60.3%	39.7%	22.3%	35.7%	2.4%
273	117.3	100.0	318	61.5%	38.5%	22.7%	36.4%	2.4%
276	118.3	100.0	322	62.3%	37.7%	23.0%	36.8%	2.5%
280	118.8	100.0	327	63.4%	36.6%	23.4%	37.5%	2.5%
284	119.8	100.0	332	64.5%	35.5%	23.8%	38.1%	2.5%
289	121.8	100.0	337	65.6%	34.4%	24.3%	38.8%	2.6%
293	122.8	101.0	342	66.8%	33.2%	24.7%	39.5%	2.6%
297	123.8	101.5	347	68.0%	32.0%	25.1%	40.2%	2.7%
302	125.3	102.0	352	69.3%	30.7%	25.6%	41.0%	2.7%
287	125.3	101.0	357	70.6%	29.4%	26.1%	41.7%	2.8%
312	126.3	101.0	362	72.0%	28.0%	26.6%	42.5%	2.8%
317	127.8	102.0	367	73.4%	26.6%	27.1%	43.4%	2.9%
322	129.8	102.0	372	74.9%	25.1%	27.7%	44.3%	2.9%
326	131.3	101.0	374	75.5%	24.5%	27.9%	44.6%	3.0%
328	131.8	101.0	376	76.1%	23.9%	28.1%	45.0%	3.0%
330	132.8	102.0	378	76.7%	23.3%	28.4%	45.3%	3.0%
332	134.3	102.0	380	77.4%	22.6%	28.6%	45.7%	3.0%
334	135.3	102.5	382	78.0%	22.0%	28.8%	46.1%	3.1%
336	136.8	103.0	384	78.7%	21.3%	29.1%	46.5%	3.1%
338	137.8	103.0	386	79.3%	20.7%	29.3%	46.9%	3.1%

10

20

30

40

【 0 1 1 2 】

【表 10 - 2】

341	139.3	103.5	388	80.0%	20.0%	29.6%	47.3%	3.2%
343	140.8	103.5	390	80.7%	19.3%	29.8%	47.7%	3.2%
345	141.8	103.0	392	81.4%	18.6%	30.1%	48.1%	3.2%
347	143.3	103.0	394	82.1%	17.9%	30.4%	48.6%	3.2%
350	145.3	104.0	396	82.9%	17.1%	30.6%	49.0%	3.3%
353	147.8	104.0	398	83.6%	16.4%	30.9%	49.4%	3.3%
356	150.3	104.5	400	84.4%	15.6%	31.2%	49.9%	3.3%

【0113】

10

【表 11】

表 11: BPR-2 に関するデータ

時間 分	温度(°C)		凝縮物 体積(mL)	濃縮物の組成(重量%)				
	フラスコ	ヘッドスペース		酸+塩	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
0	124.0	100.0	0	64.9%	35.1%	23.9%	38.4%	2.6%
29	125.4	100.0	10	66.2%	33.8%	24.4%	39.2%	2.6%
40	126.3	101.0	15	66.9%	33.1%	24.7%	39.6%	2.6%
52	127.6	101.0	20	67.6%	32.4%	24.9%	40.0%	2.7%
60	128.4	101.0	25	68.3%	31.7%	25.2%	40.4%	2.7%
71	128.7	102.0	30	69.0%	31.0%	25.5%	40.9%	2.7%
81	128.5	102.0	36	69.9%	30.1%	25.8%	41.4%	2.8%
88	128.4	102.0	40	70.5%	29.5%	26.0%	41.7%	2.8%
95	129.6	102.0	45	71.3%	28.7%	26.3%	42.2%	2.8%
105	130.3	102.0	50	72.1%	27.9%	26.6%	42.7%	2.8%
120	132.5	101.0	60	73.7%	26.3%	27.2%	43.6%	2.9%
146	134.9	101.0	70	75.5%	24.5%	27.8%	44.7%	3.0%
146	135.2	100.0	70	75.5%	24.5%	27.8%	44.7%	3.0%
179	138.9	101.0	80	77.3%	22.7%	28.5%	45.7%	3.0%
221	142.5	101.5	90	79.1%	20.9%	29.2%	46.8%	3.1%
237	145.0	102.0	95	80.1%	19.9%	29.5%	47.4%	3.2%
254	147.6	102.0	100	81.1%	18.9%	29.9%	48.0%	3.2%
290	154.0	102.5	110	83.2%	16.8%	30.7%	49.2%	3.3%
300	157.7	102.5	115	84.3%	15.7%	31.1%	49.9%	3.3%
317	161.9	102.0	120	85.4%	14.6%	31.5%	50.5%	3.4%
330	166.0	102.0	125	86.5%	13.5%	31.9%	51.2%	3.4%
345	171.8	102.0	130	87.7%	12.3%	32.3%	51.9%	3.5%
360	177.5	102.0	135	88.9%	11.1%	32.8%	52.6%	3.5%
378	185.4	102.0	140	90.1%	9.9%	33.2%	53.3%	3.6%
389	192.1	102.0	144	91.1%	8.9%	33.6%	53.9%	3.6%
398	196.4	101.0	146	91.7%	8.3%	33.8%	54.2%	3.6%
404	199.6	101.0	148	92.2%	7.8%	34.0%	54.6%	3.6%
411	204.0	101.0	150	92.7%	7.3%	34.2%	54.9%	3.7%
422	208.0	100.0	152	93.2%	6.8%	34.4%	55.2%	3.7%
429	212.0	100.0	154	93.8%	6.2%	34.6%	55.5%	3.7%
439	217.0	100.0	156	94.3%	5.7%	34.8%	55.8%	3.7%
449	223.0	98.0	158	94.9%	5.1%	35.0%	56.1%	3.7%
461	232.0	96.0	160	95.4%	4.6%	35.2%	56.5%	3.8%
474	239.0	96.0	162	96.0%	4.0%	35.4%	56.8%	3.8%

20

30

40

【0114】

【表 1 2】

表 12: BPR-3 に関するデータ

時間 分	温度(°C)		凝縮物 体積(mL)	濃縮物の組成(重量%)				
	フラスコ	ヘッドスペース		酸+塩	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
3	66.6	61.0	0	30.0%	70.0%	11.1%	17.7%	1.2%
31	67.3	62.0	20	31.0%	69.0%	11.5%	18.3%	1.2%
47	67.5	62.0	30	31.5%	68.5%	11.6%	18.6%	1.2%
63	67.4	62.0	40	32.1%	67.9%	11.8%	18.9%	1.3%
79	67.8	62.0	50	32.6%	67.4%	12.1%	19.3%	1.3%
97	68.8	62.5	60	33.2%	66.8%	12.3%	19.6%	1.3%
112	69.1	62.5	70	33.8%	66.2%	12.5%	20.0%	1.3%
127	69.5	62.0	80	34.4%	65.6%	12.7%	20.3%	1.4%
142	69.5	62.5	90	35.1%	64.9%	13.0%	20.7%	1.4%
158	69.7	62.5	100	35.7%	64.3%	13.2%	21.1%	1.4%
171	70.0	62.5	110	36.4%	63.6%	13.5%	21.5%	1.4%
190	70.3	62.5	124	37.5%	62.5%	13.8%	22.1%	1.5%
205	69.8	60.5	136	38.4%	61.6%	14.2%	22.7%	1.5%
212	69.5	62.5	140	38.7%	61.3%	14.3%	22.9%	1.5%
225	69.6	63.0	150	39.5%	60.5%	14.6%	23.4%	1.6%
235	69.9	63.0	160	40.4%	59.6%	14.9%	23.9%	1.6%
245	70.1	63.5	170	41.3%	58.7%	15.3%	24.4%	1.6%
256	70.3	64.0	180	42.2%	57.8%	15.6%	24.9%	1.7%
266	70.5	64.0	190	43.2%	56.8%	16.0%	25.5%	1.7%
271	70.9	64.5	200	44.2%	55.8%	16.3%	26.1%	1.7%
548	71.2	64.5	210	45.3%	54.7%	16.7%	26.8%	1.8%
271	71.6	66.0	220	46.4%	53.6%	17.1%	27.4%	1.8%
271	72.0	66.0	230	47.6%	52.4%	17.6%	28.1%	1.9%
572	72.4	66.0	240	48.8%	51.2%	18.0%	28.9%	1.9%
271	72.9	66.0	250	50.1%	49.9%	18.5%	29.6%	2.0%
588	73.3	65.0	260	51.5%	48.5%	19.0%	30.5%	2.0%
596	74.0	65.0	270	53.0%	47.0%	19.6%	31.3%	2.1%
605	74.7	65.5	280	54.5%	45.5%	20.2%	32.2%	2.1%
613	75.6	65.0	290	56.2%	43.8%	20.8%	33.2%	2.2%
272	77.0	66.0	300	57.9%	42.1%	21.4%	34.2%	2.3%
630	78.3	67.0	310	59.8%	40.2%	22.1%	35.3%	2.4%
272	81.1	69.0	320	61.8%	38.2%	22.8%	36.5%	2.4%
272	83.0	69.0	330	63.9%	36.1%	23.6%	37.8%	2.5%
273	85.0	69.0	340	66.2%	33.8%	24.4%	39.1%	2.6%
266	87.8	66.0	350	68.6%	31.4%	25.3%	40.5%	2.7%
286	90.7	66.5	360	71.2%	28.8%	26.3%	42.1%	2.8%
296	93.5	68.0	370	74.0%	26.0%	27.4%	43.8%	2.9%
267	96.7	70.0	380	77.1%	22.9%	28.5%	45.6%	3.0%
312	101.9	71.0	386	79.0%	21.0%	29.2%	46.7%	3.1%
316	107.6	73.0	390	80.4%	19.6%	29.7%	47.5%	3.2%
321	111.6	74.0	394	81.8%	18.2%	30.2%	48.4%	3.2%
323	113.6	74.0	396	82.54%	17.46%	30.5%	48.8%	3.3%

【 0 1 1 5 】

【表 13】

表 13: BPR-4 に関するデータ

時間 分	温度(°C)		凝縮物 体積(mL)	濃縮物の組成(重量%)				
	フラスコ	ヘッドスペース		酸+塩	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
0	53.4	35.0	0	64.9%	35.1%	23.9%	38.4%	2.6%
17	54.4	37.5	10	66.2%	33.8%	24.4%	39.2%	2.6%
33	55.0	38.5	20	67.6%	32.4%	24.9%	40.0%	2.7%
52	57.7	39.0	30	69.0%	31.0%	25.5%	40.9%	2.7%
76	63.7	42.0	40	70.5%	29.5%	26.0%	41.7%	2.8%
77	56.6	36.0	40	70.5%	29.5%	26.0%	41.7%	2.8%
100	59.7	39.5	50	72.1%	27.9%	26.6%	42.7%	2.8%
134	68.5	43.0	60	73.7%	26.3%	27.2%	43.6%	2.9%
145	70.0	43.5	65	74.6%	25.4%	27.5%	44.1%	2.9%
154	79.1	49.0	70	75.5%	24.5%	27.8%	44.7%	3.0%
171	79.9	50.5	80	77.3%	22.7%	28.5%	45.7%	3.0%
188	84.5	52.5	90	79.1%	20.9%	29.2%	46.8%	3.1%
206	93.2	54.0	100	81.1%	18.9%	29.9%	48.0%	3.2%
214	97.4	54.0	105	82.1%	17.9%	30.3%	48.6%	3.2%
222	101.3	55.0	110	83.2%	16.8%	30.7%	49.2%	3.3%
244	113.2	54.5	120	85.4%	14.6%	31.5%	50.5%	3.4%
264	129.2	60.0	130	87.7%	12.3%	32.3%	51.9%	3.5%
269	132.9	60.0	132	88.2%	11.8%	32.5%	52.2%	3.5%
271	94.4	44.0	134	88.6%	11.4%	32.7%	52.5%	3.5%
276	97.3	42.0	136	89.1%	10.9%	32.9%	52.8%	3.5%
288	106.9	42.0	140	90.1%	9.9%	33.2%	53.3%	3.6%
302	115.1	40.0	144	91.1%	8.9%	33.6%	53.9%	3.6%
314	122.3	39.5	148	92.2%	7.8%	34.0%	54.6%	3.6%
335	136.3	39.5	154	93.8%	6.2%	34.6%	55.5%	3.7%
343	143.4	39.0	156	94.3%	5.7%	34.8%	55.8%	3.7%
348	146.9	39.0	158	94.9%	5.1%	35.0%	56.1%	3.7%
357	155.4	37.5	160	95.4%	4.6%	35.2%	56.5%	3.8%
365	163.0	37.0	162	96.0%	4.0%	35.4%	56.8%	3.8%

10

20

30

【0116】

結晶が形成したポイントは、試験BPR-1およびBPR-3の場合のみ記録した。というのも、その他の2つの試験は、それらの初期組成レベルにおいて溶解していない固形物を含んでいたからである（表14）。このポイントは濃縮レベルとして定められ、このポイントにおいて濃縮フラスコ内で初めて沈殿が記録された。これは、固形物が観察された測定と事前に実施した測定との間の範囲と考えることもできる。

【0117】

【表14】

表 14: 試験 BPR-1 および BPR-3 についての結晶点

試験	BPR-1	BPR-3
結晶化温度(°C)	107.8	69.8
H <sub>2</sub> O	59.6%	61.6%
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	14.9%	14.2%
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	23.9%	22.7%
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.6%	1.5%
酸+塩の合計	40.4%	38.4%

40

【0118】

50

図 8 ～ 11 のグラフは、各試験における沸点の上昇を示す（図 8：BPR-1 および BPR-2；図 9：BPR-3；図 10：BPR-4；図 11：BPR-1 および BPR-3）。沸点は、溶液またはスラリー中で測定された温度であり、これは、データ表において「フラスコ温度」と示される。

【0119】

表 15 は、試験 BPR-1 ～ BPR-4 から得られた凝縮物の pH 測定に関連するデータを含む。

【0120】

【表 15】

表 15: 凝縮物 pH 測定

10

試験	画分	質量(g)	体積(mL)	密度(g/mL)	pH 測定値	外観
BPR-1	1	160.05	162	0.99	4.3	無色透明
BPR-1	2	237.18	238	1.00	2.3	無色透明
BPR-2	1	160.87	162	0.99	1.68	微黄色透明
BPR-3	1	248.68	250	0.99	3.77	無色透明
BPR-3	2	144.52	146	0.99	2.42	無色透明
BPR-4	1	160.71	162	0.99	1.58	微黄色透明

【0121】

20

(g) 観察

各試験について、溶液の外観および結晶が形成したポイントを観察した。溶液を加熱する際に断熱が必要とされるため、実験全体にわたり常時観察することはしなかった。

【0122】

BPR-1：第 1 の濃縮部分では、酸および塩の合計は 30% から 41% になり、撹拌棒または沸騰石は使用しなかった。この溶液は、始めは無色透明であり、スムーズに沸騰した。酸および塩が合計 40.4% になったら、この混合物は、突沸を開始し、より激しく沸騰し、濃縮物中に結晶が観察された。これらの結晶は、透明で針状であり、混合物をかき混ぜないとフラスコの底部に素早く沈降した。この上澄液は、無色透明であった。第 1 の濃縮部分を、酸および塩が合計 40.6% になったら停止し（図 12A）、一晩にわ

30

【0123】

第 2 の濃縮部分では、酸および塩の合計は 41% から 84% になった。この試験の第 2 の部分の場合、沸騰石を濃縮フラスコに加えた。室温で存在していた幾つかの固形物は、混合物が還流に達したら再溶解した。この混合物は、非常に激しく沸騰し続け、沸騰石があっても突沸した。40.6% ～ 56.6% では、濃縮物の外観は、目視可能な固形物の量が僅かに増加することを出いて、非常に類似していた（例えば、49% の濃縮物を示す図 12C および 57% の濃縮物を示す図 12D を参照）。これらの固形物は、微細で針状の白色の結晶であり、沸騰が停止するとすぐに沈降した。この上澄液は、無色透明であ

40

【0124】

BPR-2：初期混合物は、粘稠な白色のスラリーであった。磁気撹拌プレートを使用

50



してこのスラリーを調製し、この試験の間、撹拌を維持した。第1の濃縮部分では、酸および塩の合計は65%から76%になった。混合物が還流に達し、凝縮物の捕集が開始されるまで、数時間の加熱が必要とされた。濃縮物の外観に基づいた加熱により幾つかの初期固形物が溶解した。しかしながら、どのポイントでも、すべての固形物は溶解しない（例えば：図13Aを参照）。この濃縮の間、混合物は、バブリングした白色のスラリーであるように見えた。71.3%で、混合物は、沸騰を開始し、非常に激しく突沸したため、加熱を僅かに弱めた。75.5%で、この高温の濃縮物は、フラスコの底部に沈降した白色固形物の層、および透明かつ微黄色の上澄液を有していた（図13B）。このポイントで濃縮を停止し、一晩にわたり冷却した。室温（図13C）で、混合物全体が結晶化した。2層の固形物があるように見えた。底部層は、より微細な白色固形物を有していた。上澄液層に相応すると思われる上層は、より大きな白色で針状の結晶を含有していた。

10

#### 【0125】

第2の濃縮部分では、酸および塩の合計は76%から96%になった。濃縮物を加熱して還流させると、幾つかの結晶が再溶解し、スラリーを形成した。白色のスラリーは、濃縮されているため、穏やかに沸騰した。外観は、第2の濃縮部分の間は全く変わらなかった。92.7%では、ほとんど白色の固形物が、少量の透明な黄色の上澄液を伴って、フラスコ内で目視可能であった（図13D）。96.0%に濃縮されると、試験を停止した。この濃縮物は、高温の場合、粘稠な白色のバブリングしたスラリーであった。固形物が沈降すると、混合物はなおも高温であったが、僅かに不透明な淡黄色の上澄液の層が目視可能であった（例えば：図13E参照）。

20

#### 【0126】

BPR-3：BPR-3は、真空下で実施した第1の試験であった。以前の試験で使用した水道水に代えて、10に設定した循環式の水浴を使用して、コールドフィンガーおよび凝縮器を冷却した。第1の濃縮部分では、酸および塩の合計は30%から66%になった。この溶液は、無色透明であり、37.5%まで穏やかに沸騰した。38.4%で、この溶液において第1の固形物が観察され、これらの固形物は、沸騰を停止するとフラスコの底部に沈降し、針状の結晶であった。42.2%で、この濃縮物はより激しく沸騰を開始した。50.1%の濃度で、受けフラスコを交換し、系をこの温度および真空下で維持した。固形物の量は、濃縮が進行するにつれて増加した。上澄液は、無色透明であり、混合物は、非常に激しく沸騰した。酸および塩が合計66.2%で、濃縮を停止し（図14A）、系を大気圧にして、一晩にわたり室温に冷却した（図14B）。

30

#### 【0127】

第2の濃縮部分では、酸および塩の合計は66.2%から82.5%になった（ある温度の83%の濃縮物については図14Cを参照）。系を真空下に置き、加熱して還流させ、それから捕集を開始した。最終濃縮物は、粘性で僅かに不透明かつ淡黄色に見える上澄液層と一緒に、フラスコの底部に白色固形物の層を有していた（図14D）。

#### 【0128】

BPR-4：酸および塩が合計65%の初期スラリーは、非常に粘稠かつ粘着性であり、フラスコ内の撹拌棒では、系を十分に混合することはできなかった。溶液を調製する間に、ガラス撹拌棒を使用して撹拌を補助した。最初に真空下に置くと、スラリーは著しく膨張して、フラスコ全体をほぼ満たした。その後、この溶液を、ゆっくりと3kPaの目標の真空にして、膨張を和らげた。理論により限定されることを望むものではないが、膨張はスラリーの脱気によるものと思われた（図15A）。その後、このスラリーを真空下で還流させ（図15B）、第1の濃縮部分では、酸および塩の合計は64.9%から70.5%になった（例えば、ある温度の69%の濃縮物を示す15Cを参照）。理論により限定されることを望むものではないが、始終スラリーが非常に粘稠であったことを理由に、このステップで撹拌が行われなかった可能性がある。室温から還流では、溶液において目視可能な変化がなかった。70.5%の濃縮物を室温に冷却し、大気圧で一晩にわたり静置した。室温では、70.5%の濃縮物において、3つの明確な層が目視可能であった。底部層は、固体状の白色の塊であり、フラスコの底部に付着した撹拌棒を含んでいた。

40

50



中間層は、最も大きく、針状の結晶とより微細な白色の固形物との混合物であるように見えるスラリー化／懸濁した固形物を含有していた。最上部では、無色透明な上澄液の非常に薄い目視可能な層があった。最上部の2つの層を単純に攪拌した。底部の固形物層は、スパチュラで単純には攪拌されず、より小さな破片へと破壊されることができなかった。

【0129】

第2の濃縮部分では、酸および塩の合計は70.5%～88.2%になった（ある温度の88%の濃縮物については図15Dおよび室温の88%の濃縮物については図15Eを参照）。還流では、固形物の塊は、すぐに溶解すること、または壊れることもなかった。およそ75%で沸騰が和らぎ、還流が再開するのにしばらく時間がかかった。しかしながら、沸騰および蒸留が再開すると、混合物は十分に混合されたように見え、攪拌棒で溶液を混合することができた。残りの濃縮において、蒸留はスムーズに進行した。

【0130】

第3の濃縮段階では、酸および塩の合計は88.2%から96.0%になった。この固形物は、沸騰時にスラリーに十分に分散したように見えた。最終濃縮物は、粘稠で不透明なスラリーであった（図15F）。

【0131】

最終濃縮物の比較：BPR-1からの濃縮物は、無色透明な上澄液を有する結晶状で半透明な白色の結晶を含有していた（図16A）。ボトルをかき混ぜた際に、粘稠なスラリーが形成された。BPR-2からの濃縮物は、すぐ表面に粘性の上澄液の非常に薄い層を有する粘稠なスラリーであった（図16B）。固形物の最上部層およびスラリーをスパチュラでこすり落として混合することができ（図16C）、大部分の固形物は、フラスコの底部の固体状の塊内にあった。BPR-3からの濃縮物は、沈降して3つの層になった。最上部層は、薄い上澄液であり、中間層は、結晶性で白色の固形物を含有しているように見え、底部層は、中間層よりも微細な沈降した固形物であるように見えた。かき混ぜることにより、3つの層をすべてまとめて混合して、粘稠なスラリーにした（図16D）。BPR-4からの濃縮物を冷却して、目視可能で余分な液体を有しない固体状の塊にした。これらの固形物は、2つの層にあるように見えた（図16E）。最上部の固形物は、より結晶状であるように見え、底部の固形物は、後に、最上部よりも微細であり、かつ結晶性が低いように見えた。BPR-2（右手のr b f）とBPR-4（左手のr b f）とを並べた比較については、図16Fも参照。

【0132】

VI．二段階の濃縮および濾過試験

（a）要約

合成アノライト溶液の二段階の濃縮および濾過試験を大気圧および真空下で完了した。実験の段階1は、合成アノライト溶液の濃度を、酸および塩が合計33%～71%になるように濃縮することであった。これを、真空のもと17kPaおよび大気圧で完了した。71%の溶液を30℃に冷却し、濾過した。どちらの実験の場合でも、第2の段階において、真空のもと3kPaで、できあがった濾液をさらに濃縮して、酸および塩の合計を96%にした。最終濃縮物を30℃に冷却し、固形物を沈殿させ、濾過した。

【0133】

（b）材料

硫酸リチウム、無水-98.0%以上は、Aldrich Chemistryに由来であり、製品#62613-1KG、ロット#BCBL6287Vであった。硫酸ナトリウム、無水、顆粒状、自由流動性、Redi-Dri（商標）、ACS試薬、99%以上は、Sigma-Aldrichに由来し、製品#798592-500g、ロット#MKBV7489Vであった。溶液はすべて、脱イオン水を用いて調製した。

【0134】

（c）装置

実施例1のIV項に記載の沸点上昇試験に使用したのと同じ装置を使用して、濃縮ステップを実施した。

## 【 0 1 3 5 】

## ( d ) 実験

## 段階 1 濃縮および濾過

硫酸リチウム、硫酸ナトリウムおよび硫酸の初期溶液を脱イオン水中で調製した。丸底フラスコに溶液を満たし、熱電対、蒸留装置および電気加熱式マントルを備えた。試験 1 では、前述の装置を真空ポンプに接続し、系を 1 7 k P a にした。フラスコ内の混合物を沸騰させ、水を留去し、目標濃度を達成した。凝縮物および濃縮物の最終的な質量を記録し、濃縮フラスコの内容物を 5 0 0 m L のエルレンマイヤーフラスコに移し、このフラスコを一晩にわたり 3 0 の循環式の水浴に沈めた。3 0 の濃縮物を 1 . 5 μ m のガラスマイクロファイバーフィルタに通して真空濾過し、濾液を使用して、以前のステップから

10

のガラス製品に付着した固形物を濯いで濾過ケーキに入れた。最終的に、濾液を単離し、濾過ケーキをエタノールで入念に濯ぎ、結晶を乾燥させた。

## 【 0 1 3 6 】

## 段階 2 濃縮および濾過

段階 1 からの既知量の濾液を 2 5 0 m L の三口丸底フラスコに移した。このフラスコに、熱電対、蒸留装置および電気加熱式マントルを備え、これを真空ポンプに接続し、3 k P a にした。フラスコ内の混合物を沸騰させ、水を留去し、目標濃度を達成した。その後、凝縮物および濃縮物の最終的な質量を記録した。段階 2 の冷却および濾過ステップは、試験 1 および 2 において以下のように異なっていた。

## 【 0 1 3 7 】

試験 1 : 濃縮フラスコの内容物を、2 5 0 m L のエルレンマイヤーフラスコに移し、一晩にわたり 3 0 の循環式の水浴に沈めた。3 0 の濃縮物を 1 . 5 μ m のガラスマイクロファイバーフィルタに通して真空濾過した。一部の濾液を使用して、以前のステップからのガラス製品に付着した固形物を濯いでエルレンマイヤーに入れたが、濾過ケーキと一緒ににはしなかった。濾過ケーキをエタノールで入念に濯ぎ、結晶を静置して乾燥させた。

20

## 【 0 1 3 8 】

試験 2 : 最終濃縮物を静置して、攪拌しながら周囲温度に冷却した。冷却しながら、タイマーを備えたカメラを使用して、1 分間隔で写真を撮影し、濃縮物の温度および外観を記録した。その後、この濃縮物を 3 0 で一晩にわたり静置して、固形物を結晶化した。この濃縮物を油浴でゆっくりと 9 9 に加熱し、観察して固形物が再溶解するのを監視した。その後、この濃縮物を、3 0 に冷却し、1 . 5 μ m のガラスマイクロファイバーフィルタに通して真空濾過した。濾過ケーキをエタノールで入念に濯ぎ、結晶を静置して乾燥させた。

30

## 【 0 1 3 9 】

## 固形物の沈降試験

3 0 に冷却した後に、試験 1 の段階 1 からの濃縮物について固形物の沈降試験を実施した。3 0 の濃縮物を 2 5 0 m L の目盛付きボトルに移した。その後、この濃縮物をかき混ぜ、固形物を十分に懸濁した。ボトルを作業台に設置し、タイマーを始動した。固形物のレベルを経時的に記録した。

## 【 0 1 4 0 】

## ( e ) 結果

表 1 6 は、これらの試験の条件の要約を含む：

## 【 0 1 4 1 】

40

## 【表 16】

表 16: 試験条件の要約

試験	圧力	初期 BP (°C)	最終 BP (°C)
1 の段階 1	17 kPa	60.6	81.9
1 の段階 2	3 kPa	41.6	228
2 の段階 1	大気圧	104.8	127.2
2 の段階 2	3 kPa	40.8	222

10

## 【0142】

試験 1 の段階 1 ( 17 kPa ) : 初期溶液は質量に基づいて調製された。濃縮物の量は濃縮ステップの終わりの質量に基づいて求められ、その組成は、理論により限定されることを望むものではないが、除去された凝縮物がすべて水であるという想定のもと計算された。回収および乾燥した固形物は、均質で半透明な針状の結晶として見え、理論により限定されることを望むものではないが、すべて  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  一水和物であると想定された。濾液の量および組成を、濃縮物と回収固形物との間の差として計算した。濾過は、濾過ケーキにおけるすべての固形物が考慮されるように、最初の濾過の後にすべてのガラス製品を濾液で濯いでフィルタに入れることで実施した。濾液の合計を、濃縮物と回収固形物との間の質量における差として計算した。回収濾液は、移送時の損失と、エタノールで濯ぐ前に濾過ケーキに同伴した濾液とを理由に、計算した合計よりも少なかった。表 17 は、試験 1 の段階 1 に関する組成データについての概要を含む。

20

## 【0143】

## 【表 17】

表 17: 試験 1 の段階 1 の濃縮および濾過に関する組成データ

成分(g)	初期	凝縮物	濃縮物	回収固形物	濾液の合計	回収濾液
合計	700.28	373.86	326.42	137.70	188.72	159.89
$\text{Li}_2\text{SO}_4$	136.59		136.59	118.31	18.29	15.49
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	9.11		9.11	0.00	9.11	7.72
$\text{H}_2\text{SO}_4$	85.40		85.40		85.40	72.36
$\text{H}_2\text{O}$	469.17	373.86	95.31	19.39	75.92	64.32
酸+塩	231.11		231.11		112.80	95.57
一水和物としての $\text{Li}_2\text{SO}_4^1$	158.98		158.98	137.70	21.28	18.03
組成 (重量%)	初期	凝縮物	濃縮物	回収固形物	濾液の合計	回収濾液
合計	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%
$\text{Li}_2\text{SO}_4$	19.5%	0.0%	41.8%	85.9%	9.7%	9.7%
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	1.3%	0.0%	2.8%	0.0%	4.8%	4.8%
$\text{H}_2\text{SO}_4$	12.2%	0.0%	26.2%	0.0%	45.3%	45.3%
$\text{H}_2\text{O}$	67.0%	100.0%	29.2%	14.1%	40.2%	40.2%
酸+塩	33.0%	0.0%	70.8%	0.0%	59.8%	59.8%
一水和物としての $\text{Li}_2\text{SO}_4^1$	22.7%	0.0%	48.7%	100.0%	11.3%	11.3%

30

40

<sup>1</sup> 存在する  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  の量を基準として計算

## 【0144】

試験 1 の段階 2 ( 3 kPa ) : 段階 2 については、段階 1 からの濾液を初期溶液として使用した。この試験は、150 g の濾液を用いて行い、回収濾液の残りは、使わずに置いておいた。凝縮物および最終濃縮物の最終的な質量を測定した。損失質量を、初期濾液と濃縮物および凝縮物の試料の合計との間の差として計算した。理論により限定されることを望むものではないが、損失質量は、蒸留装置の壁に残留した凝縮物によるものと思われる。段階 2 における濾過ステップは、最終濃縮物が非常に粘性が高かったために難しかった

50

た。濾液を使用してガラス製品に付着したすべての固形物をフィルタに移すことはできなかったため、回収固形物の量は、固形物が30で結晶化した後にフィルタへと最初に移されたもののみを表す。移送時の損失は、このステップからの固形物または濾液のどちらにおいても考慮されない。表18は、試験1の段階2に関する組成データについての概要を含む。

【0145】

【表18】

表 18: 試験 1 の段階 2 の濃縮および濾過に関するデータ

試料	質量(g)
初期濾液	150.01
凝縮物	56.65
最終濃縮物	89.99
損失質量	3.37
回収固形物	7.16

10

【0146】

試験2の段階1（大気圧）：初期溶液の組成および最終的な組成を、試験1にあるように求めた。表19は、試験2の段階1の濃縮に関する組成データについての概要を含む。

20

【0147】

【表19】

表 19: 試験 2 の段階 1 の濃縮に関する組成データ

成分(g)	初期	凝縮物	濃縮物
合計	851.86	454.2	397.66
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	166.07		166.07
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	11.08		11.08
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	101.87		101.87
H <sub>2</sub> O	572.84	454.2	118.64
酸+塩	279.02		279.02
一水和物としての Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>1</sup>	193.29		193.29
組成(重量%)	初期	凝縮物	濃縮物
合計	100.0%	100.0%	100.0%
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	19.5%	0.0%	41.8%
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.3%	0.0%	2.8%
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	12.0%	0.0%	25.6%
H <sub>2</sub> O	67.2%	100.0%	29.8%
酸+塩	32.8%	0.0%	70.2%
一水和物としての Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>1</sup>	22.7%	0.0%	48.6%

30

40

<sup>1</sup> 存在する Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の量を基準として計算

【0148】

濾過により単離された固形物は均質ではなく、試験1に類似した半透明の結晶と非晶質で白色の粉末状固形物との混合物であるように見えた。固形物の組成が特定されなかったため、濾液の正確な組成も分からなかった。理論により限定されることを望むものではないが、固形物が完全に無水Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>または完全にLi<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>一水和物であると特定された場合、組成はその間のどこかにあると想定された。これらの2つの場合は、表20

50

に並べられている。

【 0 1 4 9 】

【 表 2 0 】

表 20: 試験 2 の濾過 1 からの固形物の考えられる組成

成分(g)	すべての無水 $\text{Li}_2\text{SO}_4$		すべての $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 一水和物	
	結晶	濾液の合計	結晶	濾液の合計
合計	157.46	240.2	157.46	240.2
$\text{Li}_2\text{SO}_4$	157.46	8.61	135.29	30.78
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	0.00	11.08	0.00	11.08
$\text{H}_2\text{SO}_4$		101.87		101.87
$\text{H}_2\text{O}$	0.00	118.64	22.17	96.47
酸+塩		121.56		143.73
一水和物としての $\text{Li}_2\text{SO}_4$ <sup>1</sup>			157.46	35.83
組成(重量%)	結晶	濾液の合計	結晶	濾液の合計
合計	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%
$\text{Li}_2\text{SO}_4$	100.0%	3.6%	85.9%	12.8%
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	0.0%	4.6%	0.0%	4.6%
$\text{H}_2\text{SO}_4$	0.0%	42.4%	0.0%	42.4%
$\text{H}_2\text{O}$	0.0%	49.4%	14.1%	40.2%
酸+塩	0.0%	50.6%	0.0%	59.8%
一水和物としての $\text{Li}_2\text{SO}_4$ <sup>1</sup>			100.0%	14.9%

<sup>1</sup> 存在する  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  の量を基準として計算

【 0 1 5 0 】

試験 2 の段階 2 ( 3 k P a ) : 段階 1 からの濾液の正確な組成が分からず、条件および最終的な目標濃度はどちらの試験についても同じであったため、段階 2 の濃縮の終点は、試験 1 の段階 2 で測定された沸点を基にしていた。沸点が 2 2 2 に達したら、濃縮を停止した。このポイントで捕集された凝縮物の体積は、段階 1 における濾過により除去される無水硫酸リチウムまたは硫酸リチウム一水和物を基準として計算した目標範囲内であった。表 2 1 は、除去する凝縮物の量に関する計算についての概要を含み、表 2 2 は、試験 2 の段階 2 の濃縮に関するデータについての概要を含む。

【 0 1 5 1 】

【 表 2 1 】

表 21: 除去する凝縮物の目標量の計算

初期		
濃縮物の質量(g)	183.44	183.44
$\text{Li}_2\text{SO}_4$ 種	無水	一水和物
酸+塩の含量	50.6%	59.8%
最終目標		
酸+塩の含量	96%	96%
濃縮物の質量(g)	96.70	114.34
凝縮物の質量(g)	86.74	69.10

【 0 1 5 2 】

【表 2 2】

表 22: 試験 2 の段階 2 の濃縮に関するデータ

試料	質量(g)
初期濾液	183.44
凝縮物	71.6
最終濃縮物	108.45
損失質量	3.39

10

【0 1 5 3】

最終濃縮物についての沈殿および溶解性試験の後に、濾過を実施した。この濃縮物を、実験に使用したフラスコからフィルタに直接移した。少量の濃縮物だけが、フラスコの壁に残留した。この濃縮物を、濾過ケーキのエタノール洗浄の間に、エタノールと一緒に最終的なケーキに移した。表 2 3 は、試験 2 の段階 2 の濾過に関するデータについての概要を含む。

【0 1 5 4】

【表 2 3】

表 23: 試験 2 の段階 2 の濾過に関するデータ

20

試料	質量(g)
濃縮物	108.45
回収固形物	4.766
回収濾液	100.24
損失質量	3.444

【0 1 5 5】

結晶化および溶解性：2つの実験を実施して、試験 2 の段階 2 の濃縮物についての結晶化および溶解性の特性を試験した。表 2 4 および 2 5 は、これらの実験の結果についての概要を含む。

30

【0 1 5 6】

【表 2 4】

表 24: 最終沸点から 30℃への冷却時における濃縮物の観察

時間	温度	外観
0 分	212℃	淡黄色透明の溶液。固形物は結晶化しなかった。
91 分	30℃	外観変化なし。攪拌が遅くなった。これは濃縮物の粘度上昇を示唆している。

40

【0 1 5 7】

## 【表 2 5】

表 25: 室温から 99℃への加熱時における濃縮物の観察

温度	外観
室温	粘稠で不透明な微黄色のスラリー
66℃	より低粘性で不透明な微黄色のスラリー
85℃	外観変化なし
99℃	外観変化なし

注:濃縮物を少なくとも 30 分にわたり各温度に保った。

10

## 【0 1 5 8】

固形物の特性評価：各濾過ステップから回収固形物について、検査により、かつ溶液における固形物の pH を測定することにより特性評価を行った。溶液は、各固形物を脱イオン水に入れたものから構成されていた。表 2 6 は、濾過した固形物の特性についての概要を含む。

## 【0 1 5 9】

## 【表 2 6】

表 26: 濾過した固形物の特性

試験	段階	外観	質量(g)	最終体積(mL)	濃度(g/L)	pH
1	1	針状で半透明な白色の結晶	2.50	25	100	3.57
1	2	粉末状で白色の白亜質である固形物の塊	1.00	10	100	2.64
2	1	混合または針状結晶および白色の粉末状固形物	2.51	25	100	2.89
2	2	粉末状で白色の白亜質である固形物の塊	0.50	5	100	1.84

20

## 【0 1 6 0】

凝縮物：表 2 7 は、凝縮物の試料の pH 測定の結果についての概要を含む。

## 【0 1 6 1】

## 【表 2 7】

表 27: 凝縮物の試料の pH 測定

凝縮物	pH
試験 1 の段階 1	2.84
試験 1 の段階 2	1.05
試験 2 の段階 1	3.05
試験 2 の段階 2	1.18

30

## 【0 1 6 2】

固形物の沈降試験：試験 1 の段階 1 からの濃縮物について、これを 3 0 に冷却してから濾過前に、沈降試験を実施した。この試験を 3 重に行った。この濃縮物は、第 1 の試験の開始時には 3 0 であり、3 つの試験はすべて、室温で連続的に行った。表 2 8 は、試験 1 の濃縮物に関する沈降試験データを含む。

40

## 【0 1 6 3】

## 【表 28】

表 28: 30℃の試験 1 の濃縮物に関する沈降試験データ

試験 1		試験 2		試験 3	
液体レベル = 177 mL		液体レベル = 174 mL		液体レベル = 175 mL	
時間(分)	固形物レベル(mL)	時間(分)	固形物レベル(mL)	時間(分)	固形物レベル(mL)
0.4	170	0.6	165	0.2	170
1.8	160	1.3	160	1.6	160
3.7	150	2.8	150	3.4	150
9.0	146	4.1	145	6.7	146
16.3	145	6.9	140	11.4	144
20.3	142	15.0	138	20.0	143
22.4	140			25.0	142
				30.0	141
				35.0	141
				45.0	141

## 【0164】

## (f) 観察

試験 1 の段階 1 : 酸および塩が合計 70.8 重量 % の最終濃縮物は、白色の結晶を含有しており、固形物が沈降すると、無色透明な上澄液層を有していた (図 17A)。30 に冷却すると、固形物層はより大きく、上澄液の薄膜を有していた (図 17B)。

## 【0165】

試験 1 の段階 2 : 濃縮実験用の初期溶液として使用した濾液は、無色透明であった (図 17C)。最終濃縮物は、透明で黄色 / 茶色であり、最終沸点で固形物を含有していなかった。この濃縮物をフラスコ内で冷却し、その後、真空下で還流温度に再加熱して固形物を溶解させ、結晶化のために濃縮物をエルレンマイヤーフラスコに移すことができるようにした。30 に冷却すると、濃縮物中に固形物が形成された。できあがったスラリーは非常に粘稠であり、固形物が全体に懸濁していた (図 17D)。濾過が非常に遅く、さらなる固形物は、濾過が進行するにつれて濾液中に沈殿するように見えた。この濾液は粘性であり、色は微黄色であっていた。

## 【0166】

試験 2 の段階 1 : 酸および塩が 70 % の最終濃縮物は、無色透明な上澄液とともに、フラスコの底部に沈降した白色固形物の層を有するスラリーであった (図 18A)。固形物の冷却および結晶化のために、この濃縮物をエルレンマイヤーフラスコに移した。最初に、最終濃縮物を部分的に冷却してもよいが、移すことができない大きな塊の固形物が形成された。この濃縮物を十分に移すことができるように、この濃縮物を 100 超に加熱して、大きな塊の固形物を再溶解させる必要があった。この濃縮物を周囲温度のもと約 75 に冷却し、その後、水浴で 30 に冷却した。この溶液を 2 時間にわたり 30 で維持し、その後、濾過した。

## 【0167】

試験 2 の段階 2 : この実験用の初期溶液として使用した濾液は、無色透明であった (図 18B)。この濾液は、無色から黄色になったが、実験を通して透明のままであった。濃縮物を沸点から 30 にする初期冷却において、結晶化は観察されなかった。この濃縮物を 30 で一晩にわたり静置し、濃縮物において結晶を観察した。これらの結晶は、半透明で非常に大きく、濃縮物の色であった (図 18C および D)。上澄液は、粘稠かつ透明であった。その後、この濃縮物を 30 の水浴で 1 日にわたり静置した。1 日の終わりに、スラリーは、最初の大きな結晶に加えて濃縮物中により微細な白色の固形物を伴って、クリーム状に見えた (図 18E)。99 に加熱 (図 18F) し、その後冷却して 30 に戻した後に、この濃縮物は、粘稠かつ白色 / ページュ色であり、大きな結晶は見られなかった。この濃縮物を非常にゆっくりと濾過した。濾液は、無色透明であり、ケーキは不透明であった。濾過ケーキに、これが部分的に凝集した白色 / ページュ色の粉末状固形物



の薄い層のようになるまで、空気を通した。エタノールでの洗浄および乾燥後に、濾過ケーキは、白色の粉末状かつ塊状の固形物から構成されていた。

【 0 1 6 8 】

表 29、30、31 および 32 は、それぞれ試験 1 の段階 1、試験 1 の段階 2、試験 2 の段階 1 および試験 2 の段階 2 に関するさらなる濃縮データを含む。

【 0 1 6 9 】

【表 29】

表 29: 試験 1 の段階 1 の濃縮データ

時間(分)	沸点(°C)	ヘッドスペース(°C)	凝縮物(mL)
0	60.6	55	0
30	62.3	57	55
54	62.6	58	102.5
81	62.9	58	160
105	63.7	58	200
123	64.7	58	225
144	65.7	58	255
160	66.9	58	275
184	69.1	59	305
206	71.9	60	330
223	75.2	61	350
237	79.2	62	365
245	81.9	62.5	374

10

20

【 0 1 7 0 】

【表 30】

表 30: 試験 1 の段階 2 の濃縮データ

時間(分)	沸点(°C)	ヘッドスペース(°C)	凝縮物(mL)
0	41.6	24	0
32	50.6	30	10
58	60.1	34	20
81	73.1	42	30
107	96.3	44	40
137	135.4	49	50
151	169.4	50.5	54
165	219	66	56
185	228	208	57

30

【 0 1 7 1 】

【表 3 1】

表 31: 試験 2 の段階 1 の濃縮データ

時間(分)	沸点(°C)	ヘッドスペース(°C)	凝縮物(mL)
0	104.8	99	0
29	106.2	100	50
56	107.2	100	105
83	107.6	101	150
115	108.5	101	185
143	109.5	101	220
178	110.1	101	245
207	111.3	101	275
257	113.9	102	325
318	117.7	103	375
353	121	103	405
392	127.2	104	445
394	127.2	104	446
396	127.5	104	450
400	127.2	104	454

10

【 0 1 7 2】

20

【表 3 2】

表 32: 試験 2 の段階 2 の濃縮データ

時間(分)	沸点(°C)	ヘッドスペース(°C)	凝縮物(mL)
0	40.8	28.5	0
23	51.2	34	10
56	57.2	32	24
79	62.7	30	32
102	70.9	31	40
127	88.8	34	50
155	129.5	39	60
173	158.3	41	66
187	186.5	44	70
192	200	45	72
198	210	49	73
201	215	49	73
204	220	48	73
205	222	47.5	73

30

【 0 1 7 3】

40

[実施例 2]

硫酸 / 硫酸リチウム溶液の挙動

実施例 2 の試験の目的は、パイロット S A R C 系における試験キャンペーンにおいて、硫酸 / 硫酸リチウム溶液の挙動を研究することである。パイロット試験の主な目標は、

- ・ 硫酸 / 硫酸リチウム溶液の伝熱挙動を特定し、その際、規模拡大を可能にするために、実施例 1 および商業規模の S A R C に関連する方法設計の基礎情報を開発すること
- ・ 幾つかの専用のキャンペーンのトライアルで硫酸 / 硫酸リチウム溶液を連続的に再濃縮する能力を実証すること。各キャンペーンは、アノライト溶液を蒸発および引き続き結晶化させ、その後、結晶化からの濾液を濃縮することを包含する、

- ・ 硫酸および硫酸リチウムの濃縮された高温の溶液における短期間の材料適合性を確

50

認すること  
である。

【 0 1 7 4 】

実施例を参照して本開示を説明してきたが、特許請求の範囲の範囲は、これらの実施例に記載の実施形態により限定されるのではなく、全体として説明に一致する極めて広い解釈が与えられるものと理解すべきである。

【 0 1 7 5 】

個別の刊行物、特許または特許出願をそれぞれ具体的かつ個別に示してその全体について参照により組み込むのと同程度に、すべての刊行物、特許および特許出願を、その全体について参照により本明細書に組み込む。本願における用語が、参照により本明細書に組み込まれた文書とは異なった形で定義されていると判明した場合、本明細書に記載の定義を、その用語の定義として用いるものとする。

10

【 図 1 】

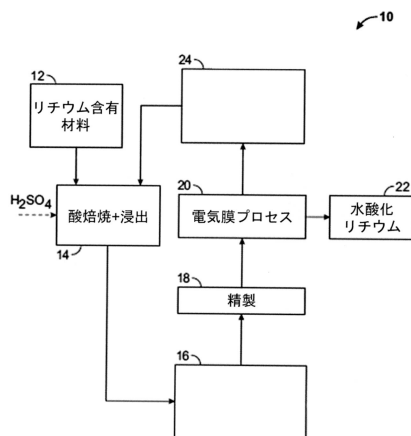


図 1

【 図 2 】

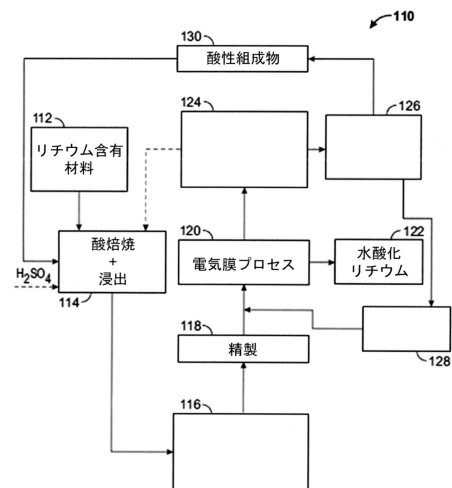


図 2

【図 3】

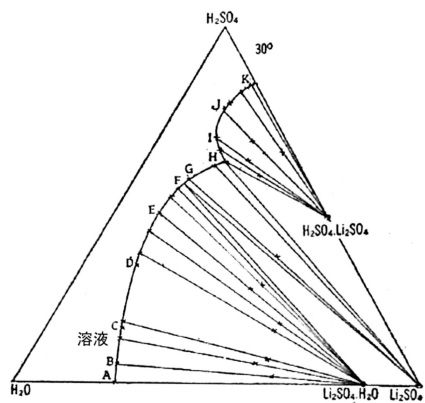


図 3  
(従来技術)

【図 4】

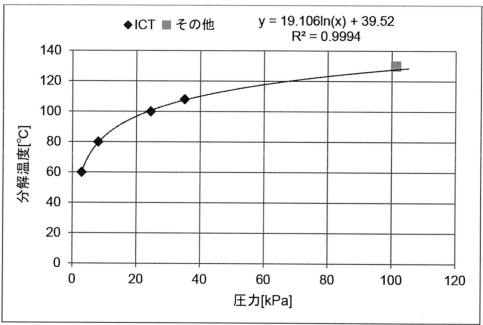


図 4

【図 5】

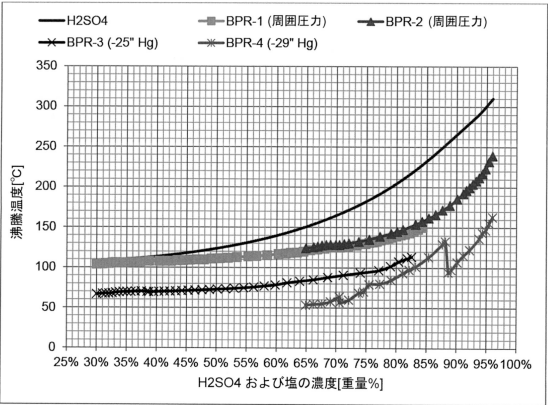


図 5

【図 6】

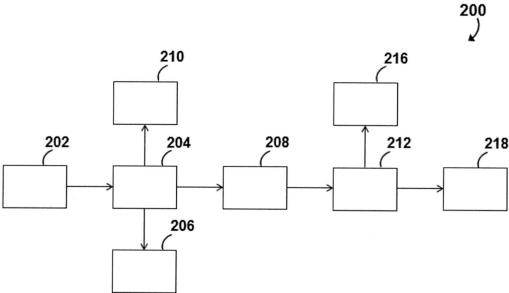


図 6

【図 7】

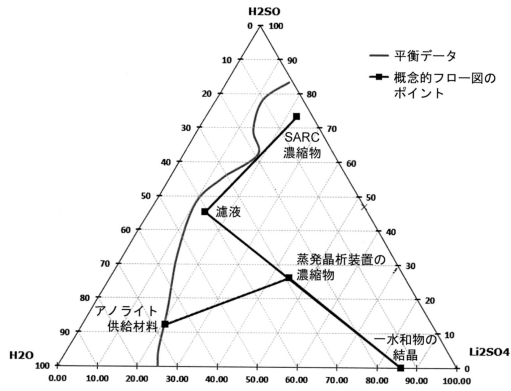


図 7

【図 8】

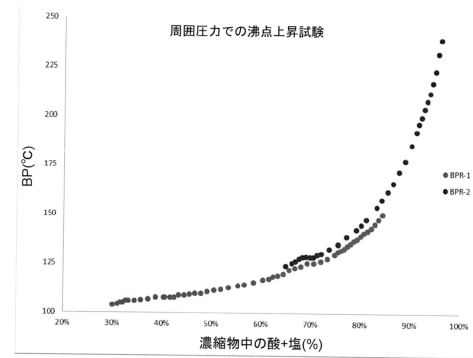


図 8

【図 9】

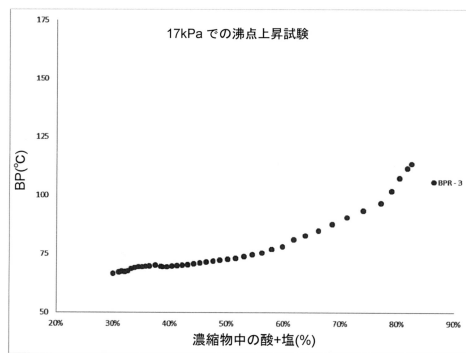


図 9

【図 10】

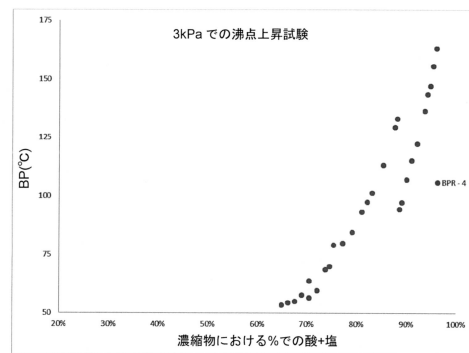


図 10

【図 11】

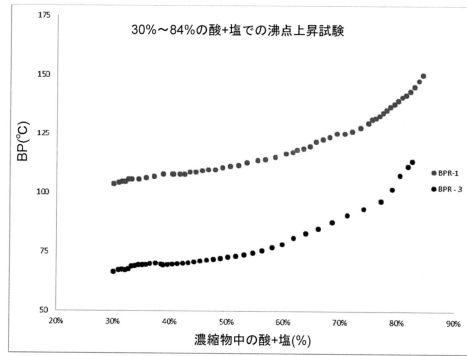
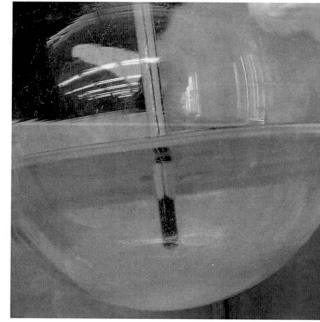


図 11

【図 12 - 1】

A



B

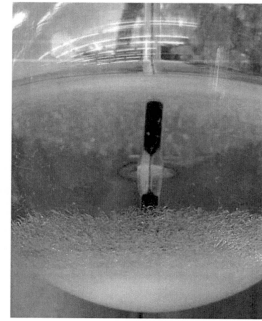
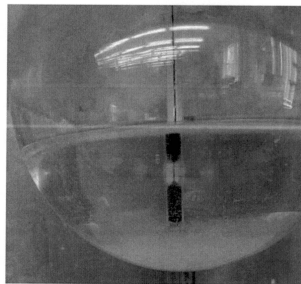


図 12

【図 12 - 2】

C



D

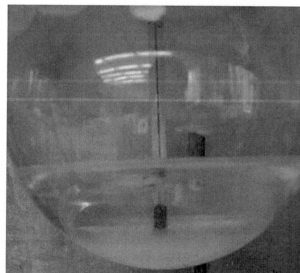
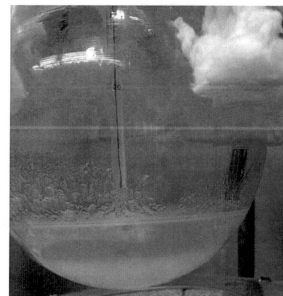


図 12(続き)

【図 12 - 3】

E



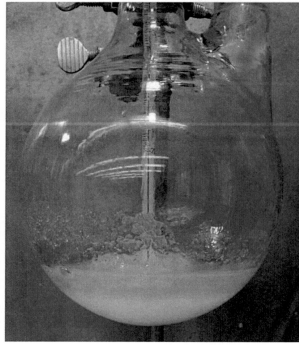
F



図 12(続き)

【図 12 - 4】

G



H

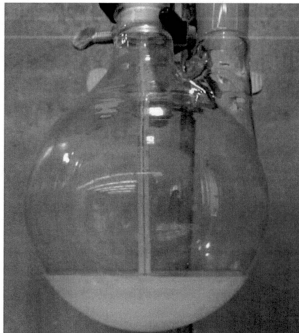
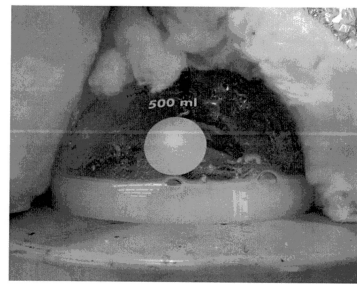


図 12(続き)

【図 13 - 1】

A



B

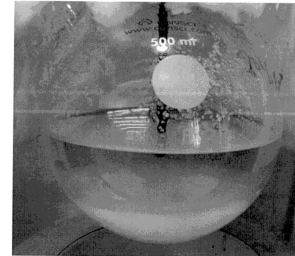
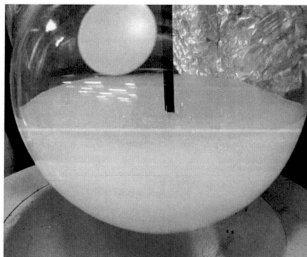


図 13

【図 13 - 2】

C



D

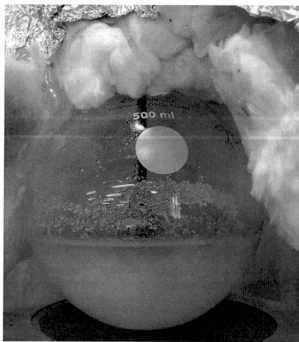


図 13(続き)

【図 13 - 3】

E

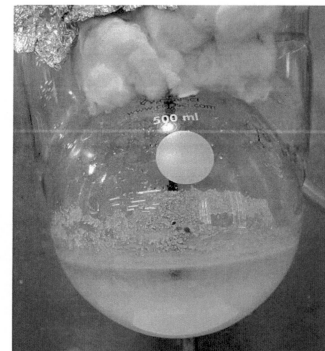
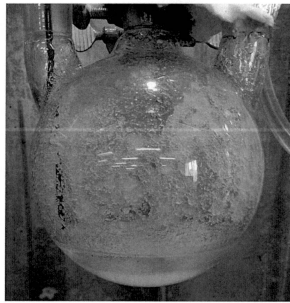


図 13(続き)

【図 14 - 1】

A



B

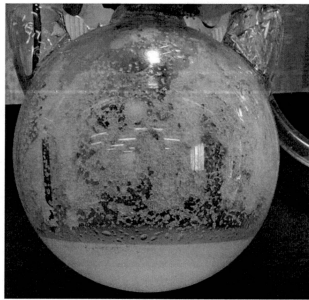


図 14

【図 14 - 2】

C



D

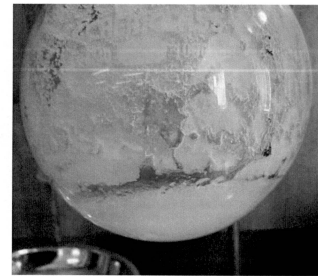
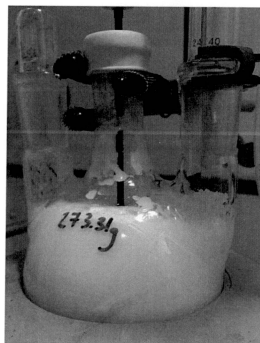


図 14(続き)

【図 15 - 1】

A



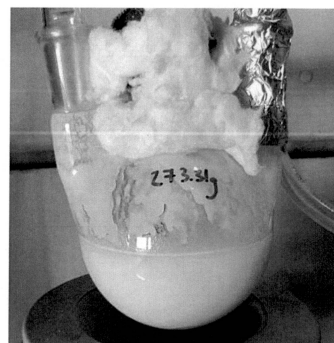
B



図 15

【図 15 - 2】

C



D

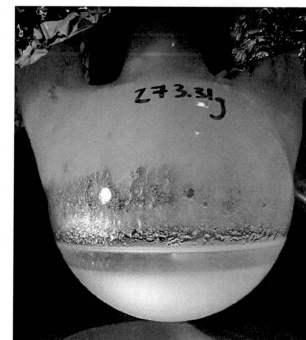
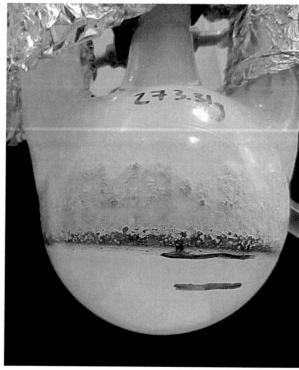


図 15(続き)



【図 15 - 3】

E



F

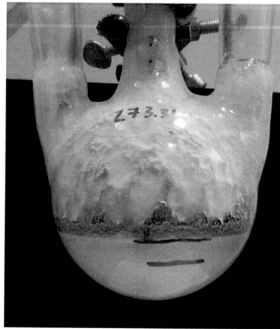
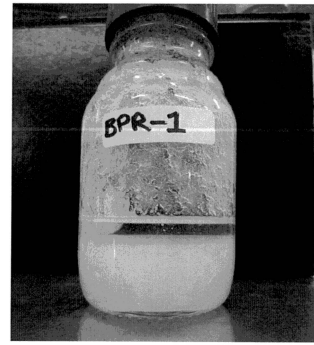


図 15(続き)

【図 16 - 1】

A



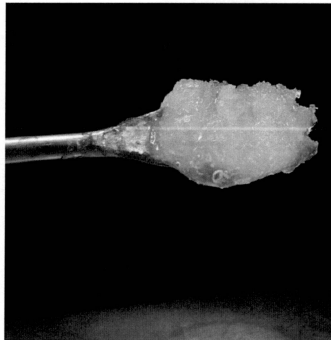
B



図 16

【図 16 - 2】

C



D

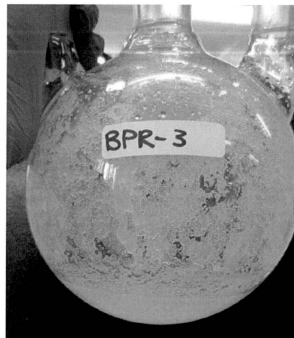
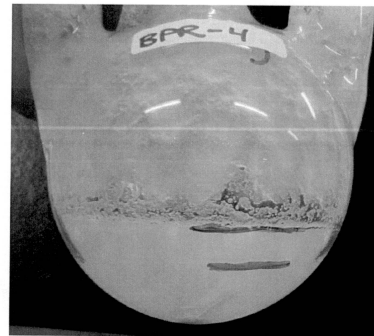


図 16(続き)

【図 16 - 3】

E



F

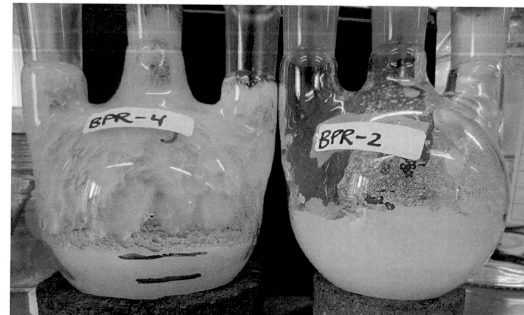
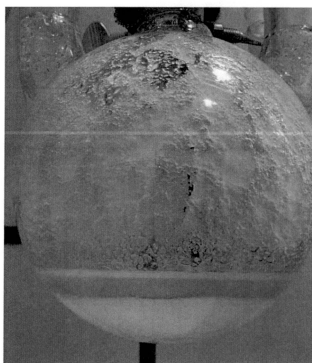


図 16(続き)

【図 17 - 1】

A



B

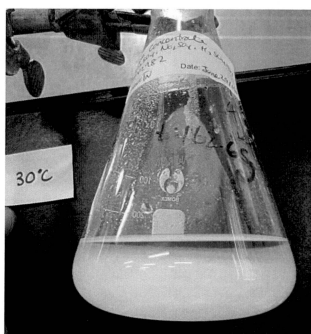
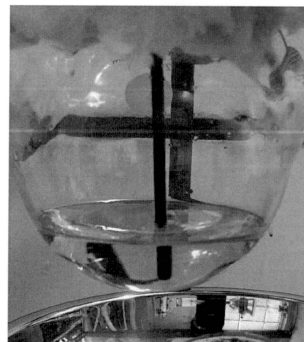


図 17

【図 17 - 2】

C



D

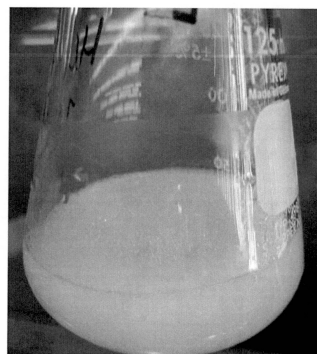
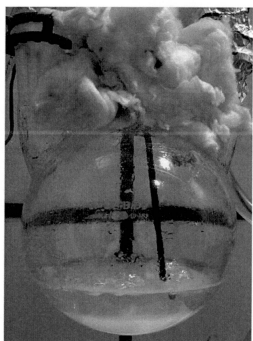


図 17(続き)

【図 18 - 1】

A



B

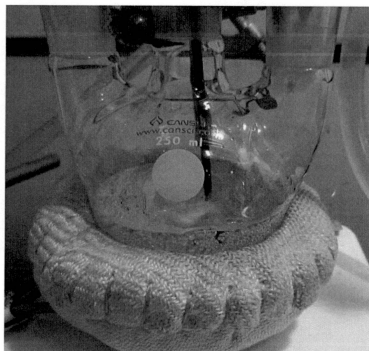


図 18

【図 18 - 2】

C



D

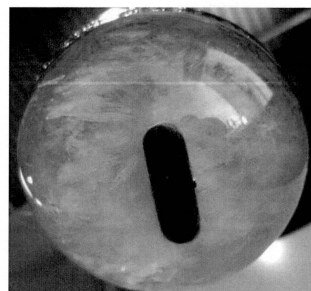
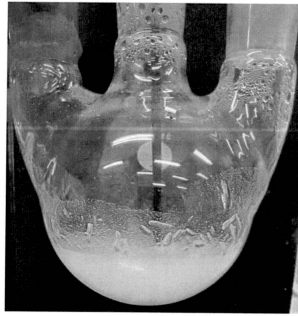


図 18(続き)

【図 18 - 3】

E



F

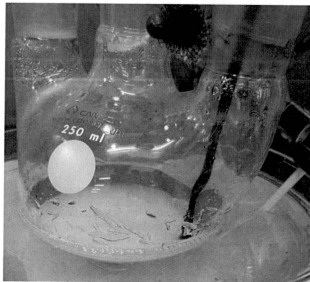


図 18(続き)

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I		
	B 0 1 D	9/02	6 1 5 A
	B 0 1 D	9/02	6 1 5 Z
	B 0 1 D	9/02	6 1 7
	B 0 1 D	9/02	6 1 6
	B 0 1 D	9/02	6 1 9 Z
	B 0 1 D	1/26	Z
	B 0 1 D	9/02	6 2 0
	B 0 1 D	9/02	6 2 5 A
	B 0 1 D	9/02	6 2 5 B
	B 0 1 D	9/02	6 2 5 E
	C 2 5 B	1/16	

## 早期審査対象出願

- (72)発明者 マグナン, ジーン - フランソア  
カナダ国 ケベック州 ジー 0 エー 2 アール 0 , ヌービル, ルエ デ 1 イストラ ン 1 7 2
- (72)発明者 ボウラッサ, ガイ  
カナダ国 ケベック州 ジー 1 シー 7 ジー 2 , ケベック, ルエ サボウリン 2 8 1
- (72)発明者 ラローシュ, ニコラス  
カナダ国 ケベック州 ジー 3 エイチ 1 エックス 4 , ポント - ルージュ, ルエ ルクレール 5 8
- (72)発明者 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
- (72)発明者 プレルトン, クライブ  
カナダ国 ブリティッシュ コロンビア ヴイ 6 ワイ 3 エイチ 5 , リッチモンド, マクパーニー  
コート 8 2 1 1
- (72)発明者 ブチ, スティーブン  
カナダ国 ブリティッシュ コロンビア ヴイ 3 エヌ 0 ビー 1 , バーナビー, ガバメント スト  
リート 1 3 7 - 9 1 3 3
- (72)発明者 中 月  
カナダ国 ブリティッシュ コロンビア ヴイ 5 ワイ 2 ビー 5 , バンクーバー, 1 9 ティーエイ  
チ アベニュー 1 7 3 ダブリュー

審査官 神野 将志

- (56)参考文献 国際公開第 2 0 1 5 / 1 2 3 7 6 2 ( W O , A 1 )  
米国特許第 4 7 2 3 9 6 2 ( U S , A )

## (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 1 D 1 5 / 0 2 - 1 5 / 0 6  
B 0 1 D 9 / 0 2  
B 0 1 D 1 / 2 6