

(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
2024年9月19日(19.09.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/190768 A1

(51) 国際特許分類:

C22B 26/12 (2006.01) C22B 3/06 (2006.01)
C01D 15/02 (2006.01) C22B 3/12 (2006.01)
C22B 1/02 (2006.01) C22B 4/02 (2006.01)
C22B 3/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/009499

(22) 国際出願日: 2024年3月12日(12.03.2024)

(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 2023-040081 2023年3月14日(14.03.2023) JP

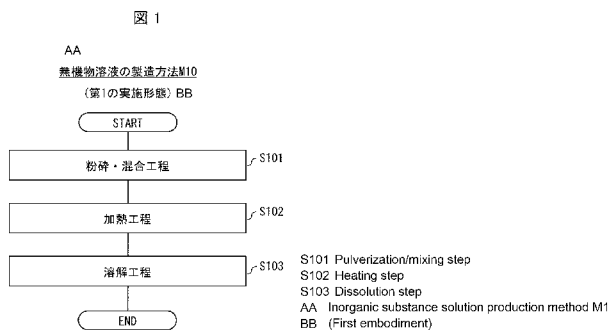
(71) 出願人: 国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構 (NATIONAL INSTITUTES FOR QUANTUM SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒2638555 千葉県千葉市稲毛区穴川四丁目9番1号 Chiba (JP).

(72) 発明者: 中道 勝 (NAKAMICHI, Masaru); 〒2638555 千葉県千葉市稲毛区穴川四丁目9番

1号 国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構内 Chiba (JP). 中野 優 (NAKANO, Suguru); 〒2638555 千葉県千葉市稲毛区穴川四丁目9番1号 国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構内 Chiba (JP). 赤津 孔明 (AKATSU, Yoshiaki); 〒2638555 千葉県千葉市稲毛区穴川四丁目9番1号 国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構内 Chiba (JP). 横浜 翔太 (YOKOHAMA, Shota); 〒2638555 千葉県千葉市稲毛区穴川四丁目9番1号 国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構内 Chiba (JP). 金 宰煥 (KIM, Jaehwan); 〒2638555 千葉県千葉市稲毛区穴川四丁目9番1号 国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構内 Chiba (JP). 黄 泰現 (HWANG, Taehyun); 〒2638555 千葉県千葉市稲毛区穴川四丁目9番1号 国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構内 Chiba (JP). 杉本 有隆 (SUGIMOTO, Yutaka); 〒2638555 千葉県千葉市稲毛区穴川四丁目9番1号 国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構内 Chiba (JP).

(54) Title: INORGANIC SUBSTANCE SOLUTION PRODUCTION METHOD, AND INORGANIC SUBSTANCE SOLUTION PRODUCTION APPARATUS

(54) 発明の名称: 無機物溶液の製造方法及び無機物溶液の製造装置



(57) Abstract: For the purpose of providing a technology that makes it possible to dissolve an inorganic substance typified by lithium ore more easily compared with the conventional technologies disclosed in non-patent document 1 and patent document 1, an inorganic substance solution production method (M10) is provided. The method comprises: a mixing step (S101) for mixing an additive with an inorganic substance that undergoes phase change or is thermally decomposed by heating to produce a first mixture; and a heating step (S102) for heating the first mixture at a heating temperature that is equal to or higher than a predetermined temperature to produce a second mixture comprising the inorganic substance and the additive. In the method, the molar ratio of the amount of the additive to that of the inorganic substance in the mixing step (S101) is 0.5 or more. When (1) the inorganic substance is one which undergoes phase change by heating, the predetermined temperature is a temperature at which the phase change occurs. When (2) the inorganic substance is one which is thermally decomposed by heating, the predetermined temperature is a temperature at which the thermal decomposition occurs.

WO 2024/190768 A1

[続葉有]

(74) 代理人: 弁理士法人 H A R A K E N Z O
W O R L D P A T E N T & T
R A D E M A R K (HARAKENZO WORLD
PATENT & TRADEMARK); 〒5300041 大阪府
大阪市北区天神橋2丁目北2番6号 大
和南森町ビル Osaka (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, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

(57) 要約: リチウム鉱石に代表される無機物を非特許文献1及び特許文献1に記載の従来技術より容易に溶解することができる技術を提供するために、無機物溶液の製造方法(M10)は、加熱により相変化又は熱分解する無機物と添加物とを混合することにより第1混合物を得る混合工程(S101)と、所定の温度以上である加熱温度で前記第1混合物を加熱することにより前記無機物と前記添加物との第2混合物を得る加熱工程(S102)と、を含み、前記混合工程(S101)における前記無機物に対する前記添加物の割合は、モル比で0.5以上であり、前記所定の温度は、(1)前記無機物が加熱により相変化する無機物である場合、当該相変化が生じる温度であり、(2)前記無機物が加熱により熱分解する無機物である場合、当該熱分解が生じる温度である。

明 細 書

発明の名称：無機物溶液の製造方法及び無機物溶液の製造装置

技術分野

[0001] 本発明は、無機物溶液の製造方法及び無機物溶液の製造装置に関する。

背景技術

[0002] リチウム鉱石として、リチア輝石 (Spodumene, $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$)、リチア雲母 (Lepidolite, $\text{K}(\text{Al}, \text{Li})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$)、ペタル石 (Petalite, $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$)、リチア電気石 (Elbaite, $\text{Na}(\text{Li}, \text{Al})_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_4$)、及びヘクトライト (Hectorite, $\text{Na}_{0.3}(\text{Mg}, \text{Li})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) が知られている。

[0003] リチウム鉱石からリチウムを回収する場合、リチウム鉱石を溶媒に溶解させることによりリチウム鉱石からリチウムを抽出する。しかしながら、リチウム鉱石を溶媒に溶解させることは容易ではない。

[0004] そのため、非特許文献1では、リチウム鉱石を1000℃以上で焼処理した後、濃硫酸を用いて250℃で焙焼処理する方法が用いられている。

[0005] また、特許文献1では、リチウム鉱石と微量の酸化カルシウムとを混合して1000～1300℃で加熱処理した後、400℃及び加圧下で酸溶液を用いて溶解処理する方法が用いられている。なお、この技術においてリチウム鉱石に混合される酸化カルシウムの量は、リチウム鉱石の量に対してモル比で0.08以上0.34未満である。また、溶解処理における圧力は、90気圧以上である。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：米国特許2662809号明細書

非特許文献

[0007] 非特許文献1：Songyan Jiang et. al., Environmental impacts of lithium production showing the importance of primary data of upstream process

in life-cycle assessment, Journal of Environmental Management, Volume 262, 110253, 2020

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] しかしながら、非特許文献1及び特許文献1に記載の従来技術では、リチウム鉱石を酸溶液に溶解させる溶解処理において、250℃または400℃まで加熱する必要がある。また、特許文献1に記載の従来技術では、溶解処理において、加熱に加えて90気圧以上という高圧に加圧する必要がある。
- [0009] 本発明の一態様に係る発明は、上述した課題に鑑みなされたものであり、その目的は、リチウム鉱石に代表される無機物を非特許文献1及び特許文献1に記載の従来技術より容易に溶解することができる技術を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0010] 上記の課題を解決するために、本発明の一態様に係る無機物溶液の製造方法は、加熱により相変化又は熱分解する無機物と、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ土類金属の水酸化物、及び、アルカリ土類金属の酸化物の少なくとも何れかである添加物と、を混合することにより第1混合物を得る混合工程と、所定の温度以上である加熱温度で前記第1混合物を加熱することにより前記無機物と前記添加物との第2混合物を得る加熱工程と、を含む。本製造方法においては、前記混合工程における前記無機物に対する前記添加物の割合は、モル比で0.5以上であり、前記所定の温度は、(1)前記無機物が加熱により相変化する無機物である場合、当該相変化が生じる温度であり、(2)前記無機物が加熱により熱分解する無機物である場合、当該熱分解が生じる温度である、構成が採用されている。
- [0011] 上記の課題を解決するために、本発明の一態様に係る無機物溶液の製造方法は、加熱により相変化する無機物を加熱することにより相変化させる相変化工程と、相変化した無機物と、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ土類金

属の水酸化物、及び、アルカリ土類金属の酸化物の少なくとも何れかである添加物と、を混合することにより第1混合物を得る混合工程と、前記第1混合物を加熱することにより前記無機物と前記添加物との第2混合物を得る加熱工程と、を含む。本無機物溶液の製造方法においては、前記混合工程における前記無機物に対する前記添加物の割合は、モル比で0.5以上である、構成が採用されている。

[0012] 上記の課題を解決するために、本発明の一態様に係る無機物溶液の製造方法は、 β -スポジミンを含む無機物と、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ土類金属の水酸化物、及び、アルカリ土類金属の酸化物の少なくとも何れかである添加物と、を混合することにより第1混合物を得る混合工程と、前記第1混合物を加熱することにより前記無機物と前記添加物との第2混合物を得る加熱工程と、を含む。本製造方法においては、前記混合工程における前記無機物に対する前記添加物の割合は、モル比で0.5以上である、構成が採用されている。

[0013] 上記の課題を解決するために、本発明の一態様に係る無機物溶液の製造装置は、加熱により相変化又は熱分解する無機物と、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ土類金属の水酸化物、及び、アルカリ土類金属の酸化物の少なくとも何れかである添加物と、を混合することにより第1混合物を得る混合部と、所定の温度以上である加熱温度で前記第1混合物を加熱することにより前記無機物と前記添加物との第2混合物を得る加熱部と、を備えている。本製造装置においては、前記混合部における前記無機物に対する前記添加物の割合は、モル比で0.5以上であり、前記所定の温度は、(1)前記無機物が加熱により相変化する無機物である場合、当該相変化が生じる温度であり、(2)前記無機物が加熱により熱分解する無機物である場合、当該熱分解が生じる温度である、構成が採用されている。

発明の効果

[0014] 本発明の一態様によれば、リチウム鉱石に代表される無機物を非特許文献1及び特許文献1に記載の従来技術より容易に溶解することができる技術を

提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0015] [図1]本発明の第1の実施形態に係る無機物溶液の製造方法を示すフローチャートである。
- [図2]本発明の第2の実施形態に係る無機物溶液の製造方法を示すフローチャートである。
- [図3]本発明の第3の実施形態に係る無機物溶液の製造方法を示すフローチャートである。
- [図4]本発明の第4の実施形態に係る無機物溶液の製造方法を示すフローチャートである。
- [図5]本発明の第5の実施形態に係る無機物溶液の製造方法を示すフローチャートである。
- [図6]本発明の第6の実施形態に係る誘電加熱装置の概略図である。
- [図7]図6に示した誘電加熱装置が備えているアイソレータの斜視図である。
- [図8]本発明の第7の実施形態に係る無機物溶液の製造システムが備えている無機物溶液の製造装置の概略図である。
- [図9]第1の実施例において得られた加熱後の混合物の示す写真である。
- [図10]第1の実施例において得られた加熱後の混合物に含まれる無機物のX線回析(XRD)試験の結果を示すグラフである。
- [図11]第1の実施例において得られた無機物溶液の固相中に含まれる無機物のXRD試験の結果を示すグラフである。
- [図12]第2の実施例において得られた加熱後に得られた混合物に含まれる無機物のXRD試験の結果を示すグラフである。
- [図13]第3の実施例において得られた無機物溶液におけるリチウムの溶出率と、天然のスポンジウム及び炭酸カルシウムの重量比と、の関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

- [0016] [第1の実施形態]

(無機物溶液の製造方法)

本発明の第1の実施形態に係る無機物溶液の製造方法M10について、図1を参照して説明する。図1は、無機物溶液の製造方法M10のフローチャートである。なお、以下においては、無機物溶液の製造方法M10のことを単に製造方法M10とも称する。以下において、無機物溶液とは、出発原料である無機物が溶解された溶液を意味する。また、無機物は、無機化合物及び金属の総称である。無機化合物は、有機物あるいは有機化合物以外の化合物、すなわち炭素を含まない化合物を指す。無機化合物は、後述するリチウム鉱石や、レアメタル及びレアアースなどに代表される金属などを含んでいくことが好ましい。また、金属は、貴金属を含む。貴金属には、金(Au)、銀(Ag)、及び白金(ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)、オスミウム(Os)、イリジウム(Ir)、白金(Pt))が含まれる。

[0017] 本実施形態においては、製造方法M10において用いる無機物として、天然のスποジユミンを含むリチウム鉱石を採用している。スποジユミンは、自然界に存在するリチウム鉱石の一例である。天然のスποジユミンは、結晶構造に応じて α 相及び β 相に分けられる。以下においては、 α 相及び β 相のスποジユミンのことを、それぞれ、 α -スποジユミン及び β -スποジユミンと称する。鉱山において得られる天然のスποジユミンは、ほとんどが α -スποジユミンである。また、スποジユミンは、1000℃以上の温度で加熱することにより β -スποジユミンへと相変化する。

[0018] なお、製造方法M10において用いる無機物は、天然のスποジユミンを含む鉱石に限定されず、加熱により結晶構造が相変化又は熱分解する無機物から適宜選択することができる。加熱により熱分解する無機物の例としては、ペタル石(Petalite, $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$)が挙げられる。

[0019] 図1に示すように、製造方法M10は、粉碎・混合工程S101と、加熱工程S102と、溶解工程S103と、を含む。

[0020] (粉碎・混合工程)

混合工程の一例である粉砕・混合工程S101は、無機物を粉砕することにより、無機物の粉末を得る。無機物を粉砕することによって、無機物を機械的に破壊して粒径を小さくすることで、水酸化物又は酸化物との化学反応の効率を向上させる工程である。無機物を粉砕するために用いる技術は、限定されるものではなく、既存の技術から適宜選択することができ、例えば、ジョークラッシャーやボールミルが挙げられる。

[0021] また、粉砕・混合工程S101では、添加物の一例である水酸化ナトリウム (NaOH) を粉砕することにより、水酸化ナトリウムの粉末を得る。ただし、粉末状の水酸化ナトリウムを購入して用いる場合には、粉砕・混合工程S101において水酸化ナトリウムを粉砕する工程を省略してもよい。また、粉砕・混合工程S101において用いる水酸化ナトリウムが顆粒状又はフレーク状である場合には、粉砕・混合工程S101における水酸化ナトリウムの粉砕を省略することができる。粉砕・混合工程S101において用いられる水酸化ナトリウムの形状は、限定されない。なお、水酸化ナトリウムは、水酸化物の一例である。製造方法M10において用いる水酸化物及び酸化物のうち少なくとも1つは、水酸化ナトリウムに限定されず、水酸化カルシウム (Ca(OH)_2) 又は酸化カルシウム (CaO) であってもよい。また、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、及び酸化カルシウムから複数を選択し、組み合わせてもよい。

[0022] また、粉砕・混合工程S101では、粉砕された無機物と粉砕された添加物とを混合することにより、無機物と添加物との混合物を得る。粉砕・混合工程S101において得られる混合物は、第1混合物の一例である。本実施形態において、この混合物は、粉末状である。ここで、無機物に対する添加物の割合は、モル比で0.5以上である。なお、以下において、無機物に対する添加物の割合は、特に断らない限りモル比を用いて表す。後述するように、無機物として採用している β -スポジュミンと、添加物として採用している水酸化ナトリウムとは、1:1で反応し、酸又は水に溶解しやすいメタケイ酸リチウム (Li_2SiO_3) を生成する。なお、無機物に対する添加物

の割合を1よりも高くしすぎる場合、 β -スポジュミンをメタケイ酸リチウムに変換する反応に使われない添加物、すなわち、無駄にする添加物が多くなる。したがって、この割合は、0.8以上4以下であることが好ましく、1以上2以下であることがより好ましい。

[0023] (加熱工程)

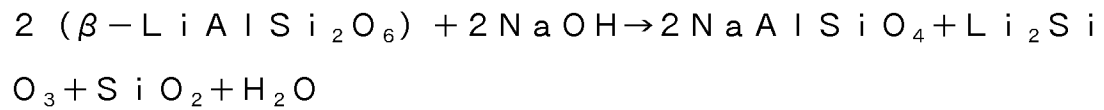
加熱工程S102は、粉碎・混合工程S101において得られた混合物を所定の温度以上である加熱温度で加熱することによって、相変化又は熱分解した無機物と添加物との混合物を得る工程である。加熱工程S102における所定の温度は、(1)前記無機物が加熱により相変化する無機物である場合、当該相変化が生じる温度であり、(2)前記無機物が加熱により熱分解する無機物である場合、当該熱分解が生じる温度である。

[0024] 加熱工程S102において得られる混合物は、第2混合物の一例である。加熱工程S102においては、無機物において結晶構造の相変化又は熱分解が生じる温度で前記混合物(第1混合物)を加熱する。本実施形態では、加熱工程S102における加熱方法として誘電加熱を用い、加熱温度として700℃を用いる。この加熱温度は、 α -スポジュミンが相変化する温度(すなわち、所定の温度)以上の温度である。なお、本実施形態では、誘電加熱時における混合物の温度を測定するために放射温度計を用いている。ここでいう加熱温度は、放射温度計を用いて測定した混合物の表面の温度である。したがって、加熱中における混合物の内部は、700℃よりも高温に達している可能性もある。

[0025] 加熱温度は、700℃に限定されず、無機物において相変化又は熱分解が生じる温度の範囲内で適宜設定することができる。また、加熱時間は、後述する反応が十分に進行する範囲内で適宜設定することができる。加熱温度を高めることによって、加熱時間を短縮できる可能性が高い。

[0026] 加熱工程S102を実施することにより、水酸化ナトリウム及び無機物が後述する電磁波のエネルギーを熱エネルギーに変換し、加熱される。その結果、無機物に含まれている天然のスポジュミン(すなわち α -スポジュミン

)は、 β -スポジュミン相変化する。さらに、以下に示すように、 β -スポジュミンは、水酸化ナトリウムと1:1の比率で反応し、露石($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)、 Li_2SiO_3 、及び石英(SiO_2)を生成する。



出発原料及び水酸化ナトリウムは、水分を含まないため、加熱中における混合物の温度が 100°C を超えた場合であっても水分の沸騰を考慮する必要がない。したがって、加熱工程S102においては、常圧下において混合物を誘電加熱することができる。なお、出発原料及び添加物の少なくとも一方に水分が含まれていてもよい。出発原料及び添加物の少なくとも一方に水分が含まれている場合、加熱温度が 100°C に達した時点で乾燥(水分の沸騰蒸発)が始まり、水分が飛びきった後でさらに加熱される。このように、水分が含まれている場合においても常圧下で加熱をすることができる。

[0027] 誘電加熱は、所定の周波数を有する電磁波を対象物に印加することによって対象物を加熱する技術の総称であり、印加する電磁波の帯域に応じて、高周波加熱と呼んだり、マイクロ波加熱と呼んだりする。例えば、高周波加熱は、 3MHz 以上 300MHz 未満の帯域に含まれる電磁波(いわゆる短波又は超短波)を対象物に印加し、マイクロ波加熱は、 300MHz 以上 30GHz 未満の帯域に含まれる電磁波(いわゆるマイクロ波)を対象物に印加する。家庭にも普及している電子レンジは、マイクロ波加熱を実施可能な装置の一例である。

[0028] 本実施形態では、加熱工程S102において、混合物に周波数が 2.45GHz である電磁波を印加する。なお、粉末状である混合物に電磁波を印加する装置の構成については、図6あるいは図8を参照して後述する。

[0029] 誘電加熱を利用して混合物を加熱することにより、外部加熱を利用して混合物を加熱する場合と比較して、高いエネルギー効率で無機物を相変化させることができると考えられる。後述するように、加熱後の混合物は、酸(本実施形態では硫酸)溶液に対して容易に溶解するので、無機物が溶解した硫

酸溶液を得ることができる。したがって、製造方法M10は、従来の製造方法より容易に酸溶液に溶解させることができる無機物溶液の製造方法を提供することができる。ただし、加熱工程S102において用いる加熱の手法は、誘電加熱でなく外部加熱であってもよい。なお、酸溶液の濃度は特に限定されず、無機物が溶解する程度の濃度を有していればよい。

[0030] (溶解工程)

溶解工程S103は、加熱工程S102において得られた混合物を、酸溶液又は水に溶解させることによって、出発原料に含まれていた無機物の溶液を得る工程である。本実施形態では、溶液として硫酸(H_2SO_4)を用い、無機物の硫酸溶液を得る。本実施形態では、 Li_2SO_4 、 $Al_2(SO_4)_3$ 、 H_2SiO_3 、 Na_2SO_4 が溶解した硫酸溶液が得られる。

[0031] 溶解工程S103において用いる酸溶液は、硫酸溶液に限定されず、塩酸溶液、硝酸溶液、フッ化水素酸溶液、臭化水素酸溶液、及びヨウ化水素酸溶液のうち少なくとも何れかであってもよいし、これらの酸溶液のうち複数の酸溶液を混合することによって得られる混合酸溶液であってもよい。このような混合酸溶液の例としては、濃塩酸と濃硝酸とを混合することにより得られる王水溶液が挙げられる。また、溶解工程S103においては、加熱工程S102において得られた加熱後の混合物を溶解させる液体として、水を用いることもできる。

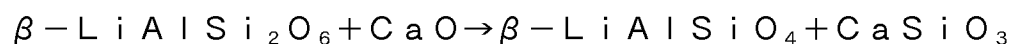
[0032] 加熱工程S102において得られた混合物は、常温且つ常圧下にある硫酸溶液に対して溶解する。ただし、この混合物の溶解を促進するために、硫酸溶液を加熱したり加圧したりしてもよい。硫酸溶液を加熱する手段としては、加熱工程S102において用いる電磁波を印加する装置が好適である。なお、溶解工程S103においては、硫酸溶液の沸騰を抑制するために、硫酸溶液の温度を250度(濃硫酸の沸点に相当)未満に設定することが好ましい。これにより、硫酸溶液の加圧が不要であり、常圧下において溶解工程S103を実施することができる。

[0033] (無機物溶液の製造方法M10の第1の変形例)

上述したように、本実施形態では、水酸化物及び酸化物のうち少なくとも1つとして、水酸化ナトリウムを用いて製造方法M10について説明した。本変形例では、添加物として水酸化ナトリウムの代わりに酸化カルシウムを用いる場合の製造方法M10について、簡単に説明する。

[0034] 粉砕・混合工程S101においては、天然のスποジューミンを粉砕することにより、無機物の粉末を得る。また、酸化カルシウムを粉砕することにより、酸化カルシウムの粉末を得る。粉砕・混合工程S101では、粉砕された無機物と粉砕された添加物とを混合することにより、無機物と添加物との混合物（第1混合物）を得る。ここで、無機物に対する添加物の割合は、モル比で0.5以上である。なお、本変形例においても、酸化カルシウムの形状は、粉末に限定されない。

[0035] 以下に示すように、無機物として採用しているβ-スποジューミンと、添加物として採用している酸化カルシウムとは、1:1で反応し、酸又は水に溶解しやすいβ-ユークリプタイト(LiAlSiO₄)を生成する。なお、無機物に対する添加物の割合を1よりも高くしすぎる場合、β-スποジューミンをβ-ユークリプタイトに変換する反応に使われない添加物、すなわち、無駄にする添加物が多くなる。したがって、この割合は、0.8以上4以下であることが好ましく、1以上2以下であることがより好ましい。



加熱工程S102においては、無機物において結晶構造の相変化が生じる温度で前記混合物を加熱する。本実施形態では、加熱工程S102における加熱方法として外部加熱を用い、加熱温度として1050℃を用いる。なお、本実施形態では、外部加熱時における加熱温度は、外部加熱に用いる炉に備え付けられている温度計を用いて測定している。したがって、混合物の温度は、その表面及び内部を問わずにほぼ均一と考えられる。

[0036] 加熱工程S102においては、出発原料の粉末と、酸化カルシウムの粉末との混合物を1050℃に外部加熱することによって、天然のスποジューミン(α-スποジューミン)からβ-スποジューミンに相変化させる。さらに、β-

スポジュミンから β -ユークリプタイト及び CaSiO_3 を生成する。なお、加熱工程S102においては、外部加熱の代わりに誘電加熱を用いてもよい。

[0037] 本変形例の溶解工程S103は、添加物として水酸化ナトリウムを用いる場合の溶解工程S103と同様である。したがって、本変形例では、その説明を省略する。本変形例では、 Li_2SO_4 、 CaSO_4 、 H_2SiO_3 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ が溶解した硫酸溶液が得られる。

[0038] 以上のように、本変形例では添加物として酸化カルシウムを用いて、無機物溶液を容易に製造することができる。

[0039] (無機物溶液の製造方法M10の第2の変形例)

上述したように、本実施形態では、無機物として天然のスポジュミン（すなわち α -スポジュミン）を用いている。ただし、なんらかの理由により α -スポジュミンではなく β -スポジュミンが得られている場合もあり得る。このような場合にも、本発明の一態様は、好適に利用できる。

[0040] すなわち、本発明の一態様は、 β -スポジュミンを含む無機物と、上述した添加物と、を混合することにより混合物（第1混合物）を得る混合工程と、前記混合物を加熱することにより前記無機物と前記添加物との混合物（第2混合物）を得る加熱工程と、を含んでもよい。本変形例においても、前記混合工程における前記無機物に対する前記添加物の割合は、モル比で0.5以上である。

[0041] [第2の実施形態]

(無機物溶液の製造方法M20)

本発明の第2の実施形態に係る無機物溶液の製造方法M20について、図2を参照して説明する。図2は、無機物溶液の製造方法M20のフローチャートである。なお、以下においては、無機物溶液の製造方法M20のことを単に製造方法M20とも称する。

[0042] 図2に示すように、製造方法M20は、粉碎工程S201と、相変換工程S202と、混合工程S203と、加熱工程S204と、溶解工程S205

と、を含んでいる。

[0043] (粉砕工程)

粉砕工程S201では、無機物を粉砕することにより、無機物の粉末を得る。本実施形態においては、製造方法M20において用いる無機物として、天然のスボジュミンを採用している。また、粉砕工程S201では、水酸化ナトリウム(NaOH)を粉砕することにより、水酸化ナトリウムの粉末を得る。粉砕方法は、製造方法M10の粉砕・混合工程S101に記載した方法にて実施することができる。

[0044] (相変化工程)

相変化工程S202は、粉砕工程S201より得られた無機物の粉末を加熱することにより相変化させる。本実施形態では、無機物に含まれている天然のスボジュミン(α -スボジュミン)を誘電加熱することによって、 β -スボジュミンに相変化させる。相変化工程S202において用いる加熱方法としては、製造方法M10の加熱工程S102に記載の方法を用いることができる。なお、相変化工程S202において用いる加熱手法は、誘電加熱に限定されず、外部加熱であってもよい。

[0045] (混合工程)

混合工程S203は、相変化工程S202の後に実施する工程である。相変化工程S202により得られた β -スボジュミンと、粉砕工程S201により得られた水酸化ナトリウムの粉末と、を混合し、無機物と添加物との混合物を得る。なお、混合工程S203においては、粉砕した水酸化ナトリウム以外にも、製造方法M10の粉砕・混合工程S101に記載した添加物のうち少なくとも1つを使用することができる。

[0046] (加熱工程)

加熱工程S204は、混合工程S203において得られた混合物を加熱することによって、無機物と添加物との混合物を得る工程である。加熱工程S204においては、無機物において結晶構造の相変化が生じる温度で前記混合物を加熱する。すなわち、加熱工程S204は、製造方法M10の加熱工

程S102と同様の加熱工程である。したがって、本実施形態では、その説明を省略する。

[0047] (溶解工程)

溶解工程S205は、加熱工程S204の後に実施する工程である。加熱工程S204により得られた混合物を酸溶液又は水に溶解させることによって、無機物の溶液を得る工程である。溶解工程S205は、製造方法M10の溶解工程S103と同様の加熱工程である。したがって、本実施形態では、その説明を省略する。

[0048] 以上のように、本実施形態を実施することにより、加熱した無機物と、水酸化物及び酸化物のうち少なくとも1つと、を混合して、無機物溶液を容易に製造することができる。

[0049] [第3の実施形態]

(炭酸リチウム (Li_2CO_3) の製造方法)

本発明の第3の実施形態に係る炭酸リチウム (Li_2CO_3) の製造方法M30について、図3を参照して説明する。図3は、製造方法M30のフローチャートである。なお、以下においては、炭酸リチウムの製造方法M30のことを単に製造方法M30とも称する。本実施形態では、天然のスポンジウムを出発原料として用いる。

[0050] 図3に示すように、製造方法M30は、図1に示した製造方法M10（すなわち、粉碎・混合工程S101、加熱工程S102、及び溶解工程S103）と、加温工程S301と、第1の濾過工程S302と、第1の添加工程S303と、第2の濾過工程S304と、第2の添加工程S305と、第3の濾過工程S306と、イオン交換工程S307と、第3の添加工程S308と、炭酸ガス導入工程S309と、第4の濾過工程S310と、乾燥工程S311と、を含む。

[0051] 製造方法M30が含む粉碎・混合工程S101、加熱工程S102、及び溶解工程S103は、第1の実施形態において説明する各工程と同様である。したがって、ここでは、加熱工程S102、及び溶解工程S103に関する

る説明を省略する。すなわち、無機物溶液が得られているものとして、製造方法M30については加温工程S301以降の各工程についてのみ説明する。

- [0052] 加温工程S301は、溶解工程S103の後に実施する工程である。加温工程S301は、溶解工程S103により得られた無機物溶液を60℃に加温し、無機物を浸出させる工程である。
- [0053] 第1の濾過工程S302は、加温工程S301の後に実施する工程である。第1の濾過工程S302は、溶液中に含まれる固相と液相とを、フィルタを用いて分離する工程である。固相には、Si化合物が含まれている。
- [0054] 第1の添加工程S303は、第1の濾過工程S302の後に実施する工程である。第1の添加工程S303は、第1の濾過工程S302により分離された液相に水酸化ナトリウムを添加することにより、液相の極性を酸性から塩基性に調整する工程である。
- [0055] 第2の濾過工程S304は、第1の添加工程S303の後に実施する工程である。第2の濾過工程S304は、溶液中に含まれる固相と液相とを、フィルタを用いて分離する工程である。固相には、Al化合物、Mg化合物、Fe化合物、SO₄化合物が含まれている。
- [0056] 第2の添加工程S305は、第2の濾過工程S304の後に実施する工程である。第2の添加工程S305は、第2の濾過工程S304により分離された液相に炭酸ナトリウムを添加することにより、液相のアルカリ度を弱める工程である。
- [0057] 第3の濾過工程S306は、第2の添加工程S305の後に実施する工程である。第3の濾過工程S306は、溶液中に含まれる固相と液相とを、フィルタを用いて分離する工程である。固相には、CaCO₃が含まれている。
- [0058] イオン交換工程S307は、第3の濾過工程S306の後に実施する工程である。イオン交換工程S307は、第3の濾過工程S306により分離された液相をイオン交換樹脂によりイオン交換する工程である。
- [0059] 第3の添加工程S308は、イオン交換工程S307の後に実施する工程

である。第3の添加工程S308は、イオン交換後の液相に炭酸ナトリウム及び水酸化ナトリウムのうち少なくとも1つを添加する工程である。

[0060] 炭酸ガス導入工程S309は、第3の添加工程S308の後に実施する工程である。炭酸ガス導入工程S309は、溶液に炭酸ガスを導入することによって、溶液中に炭酸リチウムを沈殿させる工程である。

[0061] 第4の濾過工程S310は、炭酸ガス導入工程S309の後に実施する工程である。第4の濾過工程S310は、溶液を加熱濃縮し、溶液中に沈殿している炭酸リチウムを、フィルタを用いて、溶液から分離する工程である。液相には、炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) 及び硫酸ナトリウム (Na_2SO_4) が含まれている。

[0062] 乾燥工程S311は、第4の濾過工程S310の後に実施する工程である。乾燥工程S311は、第4の濾過工程S310により分離された炭酸リチウムを乾燥させる工程である。

[0063] 炭酸リチウムの製造方法M30を実施することにより、固体の炭酸リチウムを得ることができる。

[0064] [第4の実施形態及び第5の実施形態]

本発明の第4の実施形態に係る炭酸リチウム (Li_2CO_3) の製造方法M40、及び本発明の第5の実施形態に係る水酸化リチウム (LiOH) の製造方法M50について、図4及び5を参照して説明する。図4は、炭酸リチウムの製造方法M40、図5は、水酸化リチウムの製造方法M50のフローチャートである。なお、以下においては、炭酸リチウムの製造方法M40及び水酸化リチウムの製造方法M50のことを単に製造方法M40、製造方法M50とも称する。

[0065] (炭酸リチウムの製造方法M40)

図4に示すように、製造方法M40は、図1に示した製造方法M10が含む粉碎・混合工程S101、加熱工程S102、及び溶解工程S103と、第4の添加工程S401と、第5の濾過工程S402と、第5の添加工程S403と、第6の濾過工程S404と、炭酸ガス導入工程S405と、第7

の濾過工程S406と、第8の濾過工程S407と、乾燥工程S408と、を含む。

- [0066] 本実施形態では、出発原料として天然のスポンジウムを使用する。また、水酸化物及び酸化物のうち少なくとも1つとして、酸化カルシウムを使用する。
- [0067] 製造方法M40が含む粉砕・混合工程S101、加熱工程S102、及び溶解工程S103は、第1の実施形態の変形例において説明する各工程と同様である。したがって、ここでは、加熱工程S102、及び溶解工程S103に関する説明を省略する。すなわち、無機物溶液が得られているものとして、製造方法M30については第4の添加工程S401以降の各工程についてのみ説明する。
- [0068] 第4の添加工程S401は、溶解工程S103の後に実施する工程である。第4の添加工程S401は、溶解工程S103により得られた無機物溶液に水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)、炭酸カルシウム (CaCO_3)、又は水酸化ナトリウムを添加することにより、溶液の極性を酸性から塩基性に調整する工程である。
- [0069] 第5の濾過工程S402は、第4の添加工程S401の後に実施する工程である。第5の濾過工程S402は、液相中に含まれる固相と液相とを、フィルタを用いて分離する工程である。固相には、Si化合物、反応残渣が含まれている。
- [0070] 第5の添加工程S403は、第5の濾過工程S402の後に実施する工程である。第5の添加工程S403は、第5の濾過工程により分離された液相に水酸化カルシウム及び水酸化ナトリウムのうち少なくとも1つを添加する工程である。
- [0071] 第6の濾過工程S404は、第5の添加工程S403の後に実施する工程である。第6の濾過工程S404は、液相中に含まれる固相と液相とを、フィルタを用いて分離する工程である。固相には、Mg化合物、Fe化合物、水酸化カルシウムが含まれている。

- [0072] 炭酸ガス導入工程S405は、図4に示した炭酸リチウムの製造方法M30に含まれる炭酸ガス導入工程S309と同じ工程である。したがって、本実施形態では、炭酸ガス導入工程S405の説明を省略する。炭酸ガス導入工程S405を実施することにより、溶液中に炭酸カルシウムが沈殿する。
- [0073] 第7の濾過工程S406は、炭酸ガス導入工程S405の後に実施する工程である。第7の濾過工程S406は、液相中に沈殿している炭酸カルシウムを、フィルタを用いて、溶液から分離する工程である。
- [0074] 第8の濾過工程S407は、第7の濾過工程S406の後に実施する工程である。第8の濾過工程S407は、第7の濾過工程S406により分離された液相を加熱濃縮し、フィルタを用いて溶液中の液相と固相とを分離する工程である。固相には炭酸リチウムが含まれ、液相には、硫酸ナトリウム及び炭酸ナトリウムが含まれている。
- [0075] 乾燥工程S408は、図3に示した炭酸リチウムの製造方法M30に含まれる乾燥工程S311と同じ工程であり、第8の濾過工程S407により分離された炭酸リチウムを乾燥させる工程である。
- [0076] 以上のように、炭酸リチウムの製造方法M40を実施することにより、固体の炭酸リチウムを得ることができる。
- [0077] (水酸化リチウムの製造方法M50)
- 図5に示すように、製造方法M50は、第6の添加工程S501と、第9の濾過工程S502と、分離工程S503と、乾燥工程S504と、含む。
- [0078] 本実施形態では、製造方法M50で得られた炭酸リチウムを使用する。
- [0079] 第6の添加工程S501は、製造方法M50で得られた炭酸リチウムに水酸化カルシウムを添加する工程である。第6の添加工程S501により、カルシウムは、炭酸塩である炭酸カルシウム (CaCO_3) を形成することにより沈殿し、リチウムは、水酸化物イオンとともにイオン化することにより溶解する。
- [0080] 第9の濾過工程S502は、第6の添加工程S501の後に実施する工程である。第9の濾過工程S502は、溶液中の液相と固相とを、フィルタを

用いて分離する工程である。固相には硫酸カルシウムが含まれている。液相には、水酸化物イオンとともにイオン化したリチウムが含まれている。

[0081] 分離工程S503は、第9の濾過工程S502の後に実施する工程である。分離工程S503は、水酸化物イオンとともにイオン化したリチウムが含まれている溶液に対して、減圧濃縮及び遠心分離を実施する工程である。分離工程S503を実施することにより、水酸化リチウムが分散した懸濁液を得る。

[0082] 乾燥工程S504は、分離工程S503により分離された溶液を蒸発させ、且つ、析出する水酸化リチウムを乾燥させる工程である。

[0083] 以上のように、水酸化リチウムの製造方法M50を実施することにより、固体の水酸化リチウムを得ることができる。

[0084] [第6の実施形態]

本発明の第6の実施形態に係る誘電加熱装置D10について、図6及び図7を参照して説明する。誘電加熱装置D10は、本発明の一態様に係る無機物溶液の製造装置が備えている加熱部の一例である。図6は、誘電加熱装置D10の概略図である。誘電加熱装置D10は、図1に示した製造方法M10が含む加熱工程S102を実施する加熱装置である。また、製造方法M10が含む溶解工程S103において硫酸溶液を加熱する場合、その加熱にも誘電加熱装置D10を用いることができる。

[0085] 第1の実施形態において説明したとおり、誘電加熱は、印加する電磁波の帯域に応じて高周波加熱又はマイクロ波加熱の何れかに分類される。誘電加熱装置D10は、対象物に対して、高周波加熱及びマイクロ波加熱のうちマイクロ波加熱を実施する装置である。

[0086] <誘電加熱装置の構成>

誘電加熱装置D10は、図6に示すように、電磁波発生部D11と、導波管D12と、電磁波印加部D13と、容器D14と、回転テーブルD15と、スターラD16と、温度計D17と、を備えており、図7に示すように、アイソレータD18を更に備えている。また、誘電加熱装置D10は、図6

に図示していない制御部を更に備えている。

[0087] (電磁波発生部)

電磁波発生部D 1 1は、所定の周波数を有する電磁波を発振するように構成されている。所定の周波数は、例えば、マイクロ波の帯域内において適宜選択することができるが、本実施形態では、所定の周波数を2.45GHzとする。2.45GHzという周波数は、家庭用の電子レンジにおいて利用されている電磁波と同じ周波数である。

[0088] (導波管)

導波管D 1 2は、金属製の筒状部材であり、一方の端部が電磁波発生部D 1 1に接続されており、他方の端部が後述する容器D 1 4を収容する電磁波印加部D 1 3に接続されている。すなわち、導波管D 1 2は、電磁波発生部D 1 1と容器D 1 4との間に介在している。導波管D 1 2は、電磁波発生部D 1 1が発生した電磁波を一方の端部から他方の端部へ導波する。そのうえで、導波管D 1 2は、この電磁波を他方の端部から、容器D 1 4を収容する電磁波印加部D 1 3の内部空間に放射する。すなわち、導波管D 1 2は、電磁波発生部D 1 1が発生した電磁波を電磁波発生部D 1 1から容器D 1 4の方向に導波する。

[0089] (アイソレータ)

図7は、誘電加熱装置D 1 0が備えているアイソレータD 1 8の斜視図である。図7に示すように、導波管D 1 2の中途区間には、アイソレータD 1 8が設けられている。アイソレータD 1 8は、サーキュレータD 1 8 1と、ダミーロードD 1 8 2と、冷却管D 1 8 3とを備えている。サーキュレータD 1 8 1は、導波管D 1 2の中途区間に挿入されている。

[0090] サーキュレータD 1 8 1は、磁石（例えばフェライト製）を備えており、図7に示すように3つのポートP 1～P 3を備えている。ポートP 1には、導波管D 1 2の一方の区間を介して電磁波発生部D 1 1が接続されている。ポートP 2には、導波管D 1 2の他方の区間を介して電磁波印加部D 1 3が接続されている。ポートP 3には、ダミーロードD 1 8 2が設けられている

- 。
- [0091] 磁石が形成する磁場と、サーキュレータD181内を透過する電磁波とが相互作用することにより、ポートP1に入射した電磁波は、ポートP2から出射され、ポートP2に入射した電磁波は、ポートP3から出射される。したがって、サーキュレータD181は、電磁波発生部D11により発生された電磁波を電磁波印加部D13の方向に結合させ、電磁波印加部D13の内部空間において反射された電磁波をダミーロードD182に結合させる。
- [0092] ダミーロードD182は、周波数が2.45GHzである電磁波を吸収する材料により構成されている。したがって、ダミーロードD182は、電磁波印加部D13の内部空間において反射された電磁波を吸収し、そのエネルギーを熱に変換する。
- [0093] ダミーロードD182には、冷却管D183が設けられている。冷却管D183の内部には、冷却された冷媒（例えば、水や空気）が循環するように構成が採用されている。冷却された冷媒がダミーロードD182から熱を奪うことができるので、ダミーロードD182の温度が過剰に上昇することを防ぐことができる。
- [0094] 以上のように構成されたサーキュレータD181は、電磁波発生部D11により発生された電磁波をほとんど損失なく電磁波印加部D13に結合させ、且つ、電磁波印加部D13の内部空間において反射された電磁波を吸収することができる。すなわち、サーキュレータD181は、電磁波発生部D11から容器D14に向かってほとんど損失なく電磁波を伝搬させ、且つ、容器D14から電磁波発生部D11へ向かって伝搬する電磁波を吸収することができる。したがって、電磁波印加部D13の内部空間において反射された電磁波が電磁波発生部D11に戻り、電磁波発生部D11の動作に悪影響を及ぼすことを抑制することができる。
- [0095] （電磁波印加部）
- 電磁波印加部D13は、内部空間が中空な、金属製の箱状部材であり、内部空間に容器D14を収容可能なように構成されている。電磁波印加部D1

3は、導波管D12の他方の端部から照射された電磁波を、容器D14及び容器D14に收容された加熱の対象物に対して印加する。電磁波印加部D13は、電磁波を内部空間に閉じ込め、外部に漏らしにくいように構成されている。

[0096] (容器)

本実施形態において、容器D14は、ボウル状に成形された容器である。容器D14の形状は、出発原料及び水酸化ナトリウムの混合物を收容可能な形状であれば限定されない。ただし、効率的に電磁波を印加するために、ある程度深さを有し、且つ、開口部の径と比較して底部の径が小さい容器であることが好ましい。深さが浅い皿のような容器を容器D14として用いた場合、無機物と添加物との混合物が広く分散するため、十分に加熱できない場合がある。

[0097] また、後述する温度計D17を用いて無機物又は混合物の温度を測定するために、容器D14は、大きな径の開口部を有することが好ましい。また、加熱工程S102のあとに、容器D14をそのまま用いて溶解工程S103を実施する場合には、容器D14は、所定の量の硫酸溶液を收容可能な容積を有することが好ましい。

[0098] なお、乳鉢を用いて出発原料の粉末と水酸化ナトリウムとを混合することによって混合物を得る場合、乳鉢が混合部として機能する。また、出発原料の粉末と水酸化ナトリウムの粉末とを容器D14にいれ、容器D14において、これらを混合することによって混合物を得る場合、容器D14が混合部として機能する。

[0099] 容器D14は、電磁波発生部D11が発振する電磁波（本実施形態においては2.45GHz）に対して高い透過率を有する材料により構成されていることが好ましい。また、容器D14は、酸及び塩基に対する耐性が高い材料により構成されていることが好ましい。容器D14が酸及び塩基に対する耐性が高い材料により構成されている場合、加熱工程S102を実施したあとに、容器D14に硝酸溶液を注ぐことにより溶解工程S103を実施する

ことができる。

[0100] 本実施形態において、容器D 1 4は、ポリテトラフルオロエチレンに代表されるフッ素系樹脂により構成されている。ただし、容器D 1 4を構成する材料は、フッ素系樹脂に限定されず、ポリエーテルケトンに代表される芳香族ポリエーテルケトン樹脂であってもよいし、ポリイミド樹脂であってもよいし、アルミナや酸化チタンなどに代表される酸化物であってもよい。

[0101] (回転テーブル)

回転テーブルD 1 5は、電磁波印加部D 1 3の内部空間の底面に設けられた試料台であり、容器D 1 4を上面に載置可能なように構成されている。回転テーブルD 1 5は、平面視した場合に円形状であり、その中心軸を回転軸として、所定の速度で回転するように構成されている。この構成によれば、回転テーブルD 1 5の上面に載置された容器D 1 4が周期的に回転するため、混合物をより均一に加熱することができる。

[0102] (スターラ)

スターラD 1 6は、電磁波印加部D 1 3の内部空間の天井面に設けられた金属製の羽状部材であり。羽状部材の中心に結合された支持棒により、上記天井面に対して回転自在な状態で固定されている。スターラD 1 6は、支持棒を回転軸として、所定の速度で回転することにより、電磁波発生部D 1 1が発振した電磁波を反射し、電磁波印加部D 1 3の内部空間に散乱させる。この構成によれば、スターラD 1 6が電磁波を散乱させるため、混合物をより均一に加熱することができる。

[0103] (温度計)

温度計D 1 7は、混合物が放射する赤外線を検出することにより容器D 1 4の温度を測定する放射温度計である。温度計D 1 7は、その受光部が粉末状混合物MPからの赤外線を検出できるように、電磁波印加部D 1 3の側壁の一部に固定されている。温度計D 1 7は、測定した混合物の温度を表す温度信号を制御部に出力する。

[0104] (制御部)

制御部は、出力が所定の値になるように電磁波発生部D 1 1の出力を制御してもよいし、温度計D 1 7から受け取った温度信号の温度が予め定められた温度になるように、電磁波発生部D 1 1の出力を制御してもよい。なお、この予め定められた温度は、時間に対して一定であってもよいし、時間に応じて変化してもよい。本実施形態において、制御部は、出力の値を時間に応じて変化させるように電磁波発生部D 1 1の出力を制御する。出力制御のパターンの一例としては、300Wの出力を600秒間に亘って維持し、その後、出力を0Wにするパターンが挙げられる。

[0105] 製造方法M 1 0を例にすれば、このように構成された誘電加熱装置D 1 0を用い、容器D 1 4の内部空間に、混合物を収容することによって、加熱工程S 1 0 2を実施することができる。また、加熱工程S 1 0 2を実施したあとの容器D 1 4に硫酸溶液を注ぐことにより溶解工程S 1 0 3を実施することができる。また、誘電加熱装置D 1 0を用いて溶解工程S 1 0 3を実施する場合、硫酸溶液を加熱することができるので、加熱後の混合物の硫酸溶液に対する溶解を促進することができる。無機物の硫酸溶液は、無機物溶液の一例である。

[0106] [第7の実施形態]

(無機物溶液の製造システム)

本発明の第7の実施形態に係る無機物の製造装置10について、図8を参照して説明する。図8は、無機物の製造装置10の一部を構成する無機物溶液の製造装置10Aの概略図である。なお、以下において、無機物の製造装置10のことを単に製造装置10とも称し、無機物溶液の製造装置10Aのことを単に製造装置10Aとも称する。

[0107] 図8に示すように、製造装置10は、製造装置10Aを備えており、図1に示した製造方法M 1 0を実施するための装置である。より詳しくは、製造装置10Aは、図1に示した製造方法M 1 0の各工程を実施するための装置である。ただし、製造装置10は、製造装置10Aによって得られた無機物溶液から、無機物を単離するための装置を備えていてもよい。このような装

置としては、例えば、無機物を晶析するための晶析装置、無機物溶液を無水化するための無水化装置などが挙げられる。

[0108] なお、本実施形態では、第1の実施形態と同様に、出発原料として天然のスποジユミンを含む無機物を用いる。天然のスποジユミンは、加熱によりβ-スποジユミンに相変化するα-スποジユミンを含んでいる。ただし、製造装置10Aにおける出発原料は、第1の実施形態に例示されているように、加熱により相変化又は熱分解する無機物であればよく、天然のスποジユミンに限定されない。加熱により熱分解する無機物の例としては、ペタル石が挙げられる。また、本実施形態では、第1の実施形態と同様に、水酸化物として水酸化ナトリウムを用いる。ただし、製造装置10Aにおける添加物は、第1の実施形態に例示されているように、水酸化ナトリウムに限定されず、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ土類金属の水酸化物、及び、アルカリ土類金属の酸化物の少なくとも何れかであればよい。添加物の好ましい一例としては、水酸化ナトリウムの他に、水酸化カルシウム及び酸化カルシウムが挙げられる。

[0109] (無機物溶液の製造装置10A)

図8に示すように、製造装置10Aは、粉砕器11aと、フィーダーF1aと、粉砕器11bと、フィーダーF1bと、バルブV1及びV2と、誘電加熱装置12と、熱交換器13と、を備えている。また、製造装置10Aは、図8に図示していない制御部を備えている。制御部は、フィーダーF1a、F1b、バルブV1及びV2、誘電加熱装置12、及び熱交換器13の各々を制御する。

[0110] 粉砕器11aは、投入された出発原料である天然のスποジユミンを粉砕し粉末にする。そのうえで、粉砕器11aは、天然のスποジユミンの粉末をフィーダーF1aに供給する。粉砕器11aは、既存の粉砕器の中から所望のスペックに応じて適宜選択することができる。したがって、ここでは、粉砕器11aに関する詳しい説明を省略する。粉砕器11aを用いて出発原料を粉砕することによって、出発原料を機械的に破壊して粒径を小さくすること

で、水酸化物又は酸化物との化学反応の効率を向上させることができる。

[0111] フィーダーF 1 aは、制御部により制御されており、粉砕器1 1 aから供給された出発原料を後述する誘電加熱装置1 2の容器1 2 cに供給する。

[0112] 粉砕器1 1 bは、投入された水酸化ナトリウムを粉砕し粉末にする。そのうえで、粉砕器1 1 bは、水酸化ナトリウムの粉末をフィーダーF 1 bに供給する。粉砕器1 1 bは、既存の粉砕器の中から所望のスペックに応じて適宜選択することができる。したがって、ここでは、粉砕器1 1 bに関する詳しい説明を省略する。粉砕器1 1 bを用いて水酸化ナトリウムを粉砕することによって、水酸化ナトリウムの粒径を所望のサイズにすることができる。なお、上述したように、水酸化ナトリウムの形状は、粉末に限定されない。したがって、製造装置1 0 Aにおいては、粉砕器1 1 bを省略することもできる。

[0113] フィーダーF 1 bは、制御部により制御されており、粉砕器1 1 bから供給された水酸化ナトリウムの粉末を後述する誘電加熱装置1 2の容器1 2 cに供給する。ここで、フィーダーF 1 a及びフィーダーF 1 bの各々は、無機物に対する添加物の割合が0. 5以上になるように、無機物及び添加物を容器1 2 cに供給する。

[0114] 誘電加熱装置1 2は、電磁波発生部1 2 aと、導波管1 2 bと、容器1 2 cと、攪拌機構と、温度計と、を備えている。誘電加熱装置1 2は、無機物において相変化が生じる温度で無機物と添加物との混合物を加熱することにより、無機物と添加物との混合物（第2混合物）を得る加熱部の一例である。誘電加熱装置1 2は、図1に示した製造方法M 1 0の加熱工程S 1 0 2及び溶解工程S 1 0 3を実施する。

[0115] 電磁波発生部1 2 aは、制御部により制御されており、所定の周波数を有する電磁波を発生するように構成されている。所定の周波数は、例えば、マイクロ波の帯域内において適宜選択することができるが、本実施形態では、所定の周波数を2. 4 5 GHzとする。2. 4 5 GHzという周波数は、家庭用の電子レンジにおいて利用されている電磁波と同じ周波数である。

- [0116] 導波管 1 2 b は、金属製の筒状部材であり、一方の端部が電磁波発生部 1 2 a に接続されており、他方の端部が容器 1 2 c に接続されている。導波管 1 2 b は、電磁波発生部 1 2 a が発振した電磁波を一方の端部から他方の端部へ導波し、この電磁波を他方の端部から容器 1 2 c の内部空間に放射する。なお、図 8 には図示していないが、導波管 1 2 b の中途区間には、図 7 に示したアイソレータが設けられている。この場合、図 7 に示した導波管 D 1 2 を導波管 1 2 b に読み替えればよい。
- [0117] なお、本実施形態では、加熱部の一例として誘電加熱を用いる誘電加熱装置 1 2 を用いているが、加熱部は、外部加熱を用いる炉やヒーターなどであってもよい。
- [0118] 容器 1 2 c は、内部空間に出発原料の粉末及び水酸化ナトリウムの粉末を収容する箱状部材である。容器 1 2 c は、図 6 に示した容器 D 1 4 と同様に、耐酸性を有する材料により構成されている。容器 1 2 c には、フィーダー F 1 a を介して粉砕器 1 1 a から供給された出発原料の粉末と、フィーダー F 1 b を介して粉砕器 1 1 b から供給された水酸化ナトリウムの粉末と、が供給される。容器 1 2 c の内部には、図 8 への図示を省略している攪拌機構が設けられている。制御部が攪拌機構を回転させることによって、容器 1 2 c の内部空間に供給された出発原料の粉末と水酸化ナトリウムの粉末とが、混合される。このように、容器 1 2 c は、出発原料の粉末と、水酸化ナトリウムの粉末とを混合することによって、混合物（第 1 混合物）を得る混合部の一例である。なお、容器 1 2 c はロータリーキルン炉のような管状且つ軸回りに回転する容器であってもよい。また、ロータリーキルン炉に後述する液体供給部を組み合わせることによって、連続処理を実施可能になる。
- [0119] 図 8 への図示を省略している温度計は、容器 1 2 c の内部空間に収容された内容物の温度を検出し、その温度を表す温度信号を制御部に出力する。温度計は、放射温度計のような非接触式の温度計であってもよいし、熱電対のような接触式の温度計であってもよい。何れの方式の温度計を採用する場合であっても、温度計は、容器 1 2 c の内部空間に設けられており、当該内部

空間に收容された内容物の温度を直接検出可能なように構成されていることが好ましい。

[0120] 制御部は、出力が所定の値になるように電磁波発生部12aの出力を制御してもよいし、温度計から受け取った温度信号が表す温度が予め定められた温度になるように、電磁波発生部12aの出力を制御してもよい。なお、この予め定められた温度は、時間に対して一定であってもよいし、時間に応じて変化してもよい。本実施形態において、制御部は、温度信号が表す温度が時間に応じて所定のプロファイルで変化するように電磁波発生部12aの出力を制御する。温度の所定のプロファイルの一例としては、瞬時に700℃まで変化させ、その後、700℃を30分間維持するパターンが挙げられる。

[0121] このように構成された誘電加熱装置12は、図1に示した製造方法M10の加熱工程S102を実施することにより、相変化した出発原料と水酸化ナトリウムとを含む混合物（第2混合物）が得られる。

[0122] 次に、バルブV1を介して H_2SO_4 溶液が供給される。このバルブV1を介して H_2SO_4 溶液を容器12cに供給することによって溶解工程S103が実施される。このバルブV1を介して H_2SO_4 溶液を容器12cに供給する機構は、加熱後の混合物に対して酸性溶液を供給する液体供給部として機能する。容器12cにおいて、混合物は、 H_2SO_4 溶液に対して溶解し、無機物を含む H_2SO_4 溶液となる。なお、上述のように、出発原料と水酸化ナトリウムとを含む混合物を溶解させる液体は、 H_2SO_4 溶液などの酸溶液に限定されず、水であってもよい。この液体として水を用いる場合には、バルブV1を介して水を容器12cに供給することによって溶解工程S103が実施される。したがって、容器12cは、無機物と添加物との混合物を酸溶液又は水に溶解させることによって、前記無機物の溶液を得る溶解部の一例である。

[0123] なお、溶解工程S103を実施している最中、制御部は、出力が所定の値になるように電磁波発生部12aの出力を制御してもよいし、温度計から受

け取った温度信号が表す温度が予め定められた温度になるように、電磁波発生部12aの出力を制御してもよい。溶解工程S103を実施している最中にも誘導加熱を実施することにより、 H_2SO_4 溶液に対して、溶解が促進される。また、溶解工程S103を実施している最中、制御部は、攪拌機構を動作させ続けてもよい。

[0124] バルブV2は、容器12cの内部空間と、図示しない回収ラインとの間の経路を開閉する。制御部は、加熱工程S102及び溶解工程S103を実施している間は、バルブV2を閉じておき、加熱工程S102及び溶解工程S103を実施した後にバルブV2を開く。その結果、加熱工程S102及び溶解工程S103により得られた無機物を含む無機物溶液は、容器12cから図示しない回収ラインに回収される。

[0125] 以上のように、製造装置10Aは、図1に示した製造方法M10の粉碎・混合工程S101、加熱工程S102、及び溶解工程S103を実施することができる。

[0126] (無機物溶液の製造装置10の第1の変形例)

上述したように、本実施形態では、図1に示した製造方法M10に記載の各工程を実施する製造装置10について説明した。本変形例では、図2に示した製造方法M20を実施する製造装置10について、簡単に説明する。本変形例では、製造装置10Aは、図2に示した製造方法M20に記載の各工程を実施する。

[0127] 粉碎器11aは、投入された出発原料である天然のスボジュミンを粉碎し粉末にする(粉碎工程S201)。そのうえで、粉碎器11aは、天然のスボジュミンの粉末をフィーダーF1aに供給する。フィーダーF1aは、粉碎器11aから供給された出発原料を後述する誘電加熱装置12の容器12cに供給する。

[0128] 誘電加熱装置12は、図2に示した製造方法M20の相変化工程S202を実施する。

[0129] 粉碎器11bは、投入された水酸化ナトリウムを粉碎し粉末にする。その

うえで、粉砕器 11b は、水酸化ナトリウムの粉末をフィーダー F1b に供給する。フィーダー F1b は、粉砕器 11b から供給された水酸化ナトリウムの粉末を、相変化工程 S202 を実施した誘電加熱装置 12 の容器 12c に供給する。

[0130] 容器 12c の内部には、図 8 への図示を省略している攪拌機構が設けられている。制御部が攪拌機構を回転させることによって、容器 12c の内部空間において、加熱後の無機物と水酸化ナトリウムの粉末とが、混合される（混合工程 S203）。

[0131] 誘電加熱装置 12 は、図 2 に示した製造方法 M20 の加熱工程 S204 を実施する。

[0132] 次に、バルブ V1 を介して H_2SO_4 溶液が供給される。このバルブ V1 を介して H_2SO_4 溶液を容器 12c に供給することによって溶解工程 S205 が実施される。溶解工程 S205 を実施した後にバルブ V2 を開くことにより、溶解工程 S205 により得られた無機物溶液は、容器 12c から図示しない回収ラインに回収される。

[0133] 以上のように製造装置 10 の変形例では、図 2 に示した製造方法 M20 の粉砕工程 S201、相変化工程 S202、混合工程 S203、加熱工程 S204、及び溶解工程 S205 を実施することができる。

[0134] （無機物溶液の製造装置 10 の第 2 の変形例）

上述したように、製造装置 10 では、無機物として天然のスポジュミン（すなわち α -スポジュミン）を用いている。ただし、なんらかの理由により α -スポジュミンではなく β -スポジュミンが得られている場合もあり得る。このような場合にも、本発明の一態様は、好適に利用できる。

[0135] すなわち、本発明の一態様は、 β -スポジュミンを含む無機物と、上述した添加物と、を混合することにより混合物（第 1 混合部）を得る混合部と、前記混合物を加熱することにより前記無機物と前記添加物との混合物（第 2 混合部）を得る加熱部と、を備えていてもよい。本変形例においても、前記混合部における前記無機物に対する前記添加物の割合は、モル比で 0.5 以

上である。

[0136] 〔実施例群〕

本発明の実施例群について、以下に説明する。以下の実施例群では、出発原料として天然のスボジュミン（ α -スボジュミン）を用いた。

[0137] <第1の実施例>

第1の実施例では、図1に示す製造方法M10のうち、粉碎・混合工程S101～溶解工程S103を実施した。本実施例では、粉碎・混合工程S101において混合する水酸化物及び酸化物のうち少なくとも1つとして、水酸化ナトリウムを用いた。また、本実施例では、溶解工程S103において、酸溶液として硫酸を用いた。

[0138] 本実施例では、粉碎・混合工程S101において、天然のスボジュミン1gを600 μ m未満に粉碎した。また、粉碎・混合工程S101において、天然のスボジュミン及び水酸化ナトリウムのモル比を1：1として混合した。また、加熱工程S102においては、誘電加熱装置D10を用いて、大気雰囲気・常圧下にて、500℃で15分～30分間誘電加熱した。試験区1では、平らなアルミナ皿にスボジュミンと水酸化ナトリウムとの混合物を載せ、誘電加熱した。試験区2では、アルミナるつぼ皿に混合物を載せ、誘電加熱した。加熱工程S102を実施することにより、スボジュミンと水酸化ナトリウムとの混合物は誘電加熱に伴って固化した。試験区1は、未反応部が粉末として残った。試験区2は、加熱後には混合物全体が固化していた。加熱後の混合物を図9に示す。

[0139] その後、溶解工程S103において、加熱後に得られた混合物を室温・常圧下にて濃硫酸に溶解し、無機物溶液を得た。

[0140] 無機物溶液中に含まれるLiの溶出率を算出した。溶出率は、上記無機物溶液に対して、ICPを用いた定量測定を行い、以下の式(1)によって算出した。なお、出発原料のLi元素重量%は、定量分析により算出した。結果を表1に示す。

[0141] 溶出率(%) = (溶液中Li含有量) / (原料中Li含有量) × 100

(%) . . . (2)

[0142] [表1]

条件	Li 溶出率
試験区 1	64%
試験区 2	82%

また、試験区 1 において、加熱後に得られた混合物の固化部、及びそれを溶解して得られた無機物溶液中の固相（残渣）の X 線解析（XRD）試験を行った。結果をそれぞれ図 10 及び図 11 に示す。

[0143] 図 9 に示すとおり、試験区 1 より試験区 2 のほうが固化した部分が多かった。また、表 1 に示すとおり、試験区 1 より試験区 2 のほうが Li の溶出率が高くなった。したがって、誘電加熱の際に、平らな皿より底が丸い皿を使用することにより、誘電加熱の効率がよくなり、溶出率が高くなることが示された。

[0144] 図 10 に示すとおり、加熱工程 S102 により、混合物は、 Li_2SiO_3 、露石（Nepheline、 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ）、 α -スポジュミン（ $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ）、 β -スポジュミン（ $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ）、及び石英（ SiO_2 ）を含んでいることがわかった。図 11 に示すとおり、溶解工程 S103 により、図 10 に示された化合物のうち α -スポジュミン（ $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ）以外の化合物は無機物溶液中に溶出した。したがって、本発明の一態様に係る無機物溶液の製造方法によると、加熱工程により出発原料である天然のスポジュミン（ α -スポジュミン）から β -スポジュミン、 Li_2SiO_3 、露石、及び石英を生成し、Li を無機物溶液に溶出できることが示された。

[0145] <第 2 の実施例>

第 2 の実施例では、図 1 に示す製造方法 M10 のうち、粉砕・混合工程 S101～溶解工程 S103 を実施した。本実施例では、粉砕・混合工程 S101 において混合する水酸化物及び酸化物のうち少なくとも 1 つとして、試験区 3 では水酸化カルシウム、試験区 4 では酸化カルシウム、参考例 1 では炭酸カルシウムを用いた。また、本実施例では、溶解工程 S103 において

、酸溶液として濃硫酸を用いた。

[0146] 本実施例では、粉碎・混合工程S101において、天然のスποジユミン1gを600 μ m未満に粉碎した。また、粉碎・混合工程S101において、天然のスποジユミン及び水酸化物及び酸化物のうち少なくとも1つのモル比を1：1として、混合した。また、加熱工程S102においては、大気雰囲気・常圧下にて、1050 $^{\circ}$ Cで30分間外部加熱した。

[0147] その後、溶解工程S103において、加熱後に得られた混合物を室温・常圧下にて濃硫酸に溶解し、無機物溶液を得た。

[0148] 無機物溶液中に含まれるLiの溶出率を第1の実施例と同様の方法で算出した。結果を表2に示す。

[0149] [表2]

条件	Li 溶出率
試験区3	64%
試験区4	94%
参考例1	14%

また、試験区4において、加熱後に得られた混合物のXRD試験を行った。結果を図12に示す。

[0150] 表2に示すように、試験区3及び4では、Liの溶出率が50%以上であった。無機物と、水酸化物及び酸化物のうち少なくとも1つと、を混合することにより、Liを効率的に溶出できることがわかった。

[0151] 図12に示すとおり、加熱工程S102により、混合物は、 β -ユークリプタイト(LiAlSiO₄)、CaSiO₃、及びアノーサイト(CaAl₂Si₂O₈)を含んでいることがわかった。したがって、本発明の一態様に係る無機物溶液の製造方法によると、加熱工程により出発原料である天然のスποジユミン(α -スποジユミン)から β -ユークリプタイト、CaSiO₃、及びアノーサイトを生成し、Liを無機物溶液に溶出できることが示された。

[0152] <第3の実施例>

第3の実施例では、図1に示す製造方法M10の粉碎・混合工程S101～溶解工程S103を実施した。本実施例では、粉碎・混合工程S101において混合する水酸化物及び酸化物のうち少なくとも1つとして、酸化カルシウムを用いた。また、本実施例では、溶解工程S103において、酸溶液として濃硫酸を用いた。

[0153] 本実施例では、粉碎・混合工程S101において、天然のスポジュミン1gを600 μ m未満に粉碎した。また、粉碎・混合工程S101において、天然のスポジュミン及び水酸化物及び酸化物のうち少なくとも1つのモル比を、試験区5では1:1、試験区6では1:0.66、参考例2では1:0.33として、これらを混合した。また、加熱工程S102においては、大気雰囲気・常圧下にて、1050 $^{\circ}$ Cで30分間外部加熱した。

[0154] その後、溶解工程S103において、加熱後に得られた混合物を室温・常圧下にて濃硫酸に溶解し、無機物溶液を得た。

[0155] 無機物溶液中に含まれるLiの溶出率を第1の実施例と同様の方法で算出した。結果を表3に示す。また、Li溶出率と、天然のスポジュミン及び炭酸カルシウムのモル比と、の関係を図13に示す。

[0156] [表3]

条件	Li 溶出率
試験区5	89%
試験区6	64%
参考例2	12%

表3及び図13に示すように、試験区5及び6では、Liの溶出率が50%以上であった。したがって、出発原料として天然のスポジュミンを使用した場合、天然のスポジュミンに対して重量比0.2以上の炭酸カルシウムを使用することにより、Liの溶出率が50%以上となる無機物溶液が得られることが明らかとなった。

[0157] [付記事項]

本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した

範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせ得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

[0158] 〔まとめ〕

上記の課題を解決するために、本発明の第1の態様に係る無機物溶液の製造方法は、加熱により相変化又は熱分解する無機物と、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ土類金属の水酸化物、及び、アルカリ土類金属の酸化物の少なくとも何れかである添加物と、を混合することにより第1混合物を得る混合工程と、所定の温度以上である加熱温度で前記第1混合物を加熱することにより前記無機物と前記添加物との第2混合物を得る加熱工程と、を含む。本製造方法においては、前記混合工程における前記無機物に対する前記添加物の割合は、モル比で0.5以上であり、前記所定の温度は、(1)前記無機物が加熱により相変化する無機物である場合、当該相変化が生じる温度であり、(2)前記無機物が加熱により熱分解する無機物である場合、当該熱分解が生じる温度である、構成が採用されている。

[0159] 本製造方法により得られる第2混合物は、非特許文献1及び特許文献1に記載の従来のように、高温下、又は、高温高圧下にしなくても溶媒に溶解させることができる。したがって、上記の構成によれば、リチウム鉱石に代表される無機物を非特許文献1及び特許文献1に記載の従来技術より容易に溶解することができる技術を提供することができる。

[0160] なお、以下において、無機物に対する添加物の割合は、特に断らない限りモル比を用いて表す。

[0161] また、本発明の第2の態様に係る無機物溶液の製造方法においては、上述した第3の態様に係る無機物溶液の製造方法の構成に加えて、前記無機物は、加熱によりβ-スジョミンに相変化するα-スジョミンを含んでいる、構成が採用されている。

[0162] 本願発明の発明者らは、無機物としてリチウム鉱石を用いる場合に、α-スジョミンをβ-スジョミンに相変化させることにより、混合する添加

物の量を抑制できることを見出した。

[0163] また、本発明の第3の態様に係る無機物溶液の製造方法においては、上述した第2の態様に係る無機物溶液の製造方法の構成に加えて、前記添加物は、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、及び酸化カルシウムの少なくとも何れかである、構成が採用されている。

[0164] 本願発明の発明者らは、本製造方法において用いる添加物として、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、及び酸化カルシウムの少なくとも何れかを用いることが好ましいことを見出した。

[0165] また、本発明の第4の態様に係る無機物溶液の製造方法においては、上述した第1の態様に係る無機物溶液の製造方法の構成に加えて、前記無機物は、加熱により熱分解するペタル石を含んでいる、構成が採用されている。

[0166] 無機物としてペタル石を用いる場合には、ペタル石を熱分解することにより、混合する添加物の量を抑制できる。

[0167] また、本発明の第5の態様に係る無機物溶液の製造方法においては、上述した第1の態様～第4の態様の何れか一態様に係る無機物溶液の製造方法の構成に加えて、前記加熱工程においては、誘電加熱を用いて前記第1混合物を加熱する、構成が採用されている。

[0168] 上記の構成によれば、効率よく前記第1混合物を加熱することができるので、無機物溶液の製造にかかるコストを低減することができる。また、SDGsに貢献できる。

[0169] また、本発明の第6の態様に係る無機物溶液の製造方法においては、上述した第1の態様～第5の態様の何れか一態様に係る無機物溶液の製造方法の構成に加えて、前記加熱工程により得られた前記第2混合物を酸溶液又は水に溶解させることによって、前記無機物の溶液を得る溶解工程を更に含んでいる、構成が採用されている。

[0170] 本製造方法により得られる第2混合物は、非特許文献1及び特許文献1に記載の従来技術のように、高温下、又は、高温高圧下にしなくても無機物を溶媒に溶解させることができる。したがって、上記の構成によれば、リチウ

ム鉱石に代表される無機物の溶液を、非特許文献 1 及び特許文献 1 に記載の従来技術より容易に得ることができる。

[0171] 上記の課題を解決するために、本発明の第 7 の態様に係る無機物溶液の製造方法は、加熱により相変化する無機物を加熱することにより相変化させる相変化工程と、相変化した無機物と、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ土類金属の水酸化物、及び、アルカリ土類金属の酸化物の少なくとも何れかである添加物と、を混合することにより第 1 混合物を得る混合工程と、前記第 1 混合物を加熱することにより前記無機物と前記添加物との第 2 混合物を得る加熱工程と、を含む。本無機物溶液の製造方法においては、前記混合工程における前記無機物に対する前記添加物の割合は、モル比で 0.5 以上である、構成が採用されている。

[0172] 本発明の第 7 の態様に係る無機物溶液の製造方法では、無機物を相変化させる熱エネルギーと、相変化したあとの無機物を溶解しやすい化合物に反応させる熱エネルギーとを、同一の工程（加熱工程）を用いて無機物に印加している。しかし、本発明の一態様に係る無機物溶液の製造方法では、本製造方法のように、上述した 2 つの熱エネルギーを別個の工程（相変化工程及び加熱工程）を用いて無機物に印加することもできる。

[0173] 上記の課題を解決するために、本発明の第 8 の態様に係る無機物溶液の製造方法は、 β -スポジュミンを含む無機物と、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ土類金属の水酸化物、及び、アルカリ土類金属の酸化物の少なくとも何れかである添加物と、を混合することにより第 1 混合物を得る混合工程と、前記第 1 混合物を加熱することにより前記無機物と前記添加物との第 2 混合物を得る加熱工程と、を含む。本製造方法においては、前記混合工程における前記無機物に対する前記添加物の割合は、モル比で 0.5 以上である、構成が採用されている。

[0174] 本発明の一態様は、無機物として β -スポジュミンを含む出発原料を用いる場合にも好適に用いることができる。

[0175] 上記の課題を解決するために、本発明の第 9 の態様に係る無機物溶液の製

造装置は、加熱により相変化又は熱分解する無機物と、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ土類金属の水酸化物、及び、アルカリ土類金属の酸化物の少なくとも何れかである添加物と、を混合することにより第1混合物を得る混合部と、所定の温度以上である加熱温度で前記第1混合物を加熱することにより前記無機物と前記添加物との第2混合物を得る加熱部と、を備えている。本製造装置においては、前記混合部における前記無機物に対する前記添加物の割合は、モル比で0.5以上であり、前記所定の温度は、(1)前記無機物が加熱により相変化する無機物である場合、当該相変化が生じる温度であり、(2)前記無機物が加熱により熱分解する無機物である場合、当該熱分解が生じる温度である、構成が採用されている。

[0176] また、本発明の第10の態様に係る無機物溶液の製造装置においては、上述した第9の態様に係る無機物溶液の製造装置の構成に加えて、前記無機物は、加熱により β -スポジュミンに相変化する α -スポジュミンを含んでいる、構成が採用されている。

[0177] また、本発明の第11の態様に係る無機物溶液の製造装置においては、上述した第10の態様に係る無機物溶液の製造装置の構成に加えて、前記添加物は、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、及び酸化カルシウムの少なくとも何れかである、構成が採用されている。

[0178] また、本発明の第12の態様に係る無機物溶液の製造装置においては、上述した第9の態様に係る無機物溶液の製造装置の構成に加えて、前記無機物は、加熱により熱分解するペタル石を含んでいる、構成が採用されている。

[0179] また、本発明の第13の態様に係る無機物溶液の製造装置においては、上述した第9～第12の態様の何れか一態様に係る無機物溶液の製造装置の構成に加えて、前記加熱部においては、誘電加熱を用いて前記第1混合物を加熱する、構成が採用されている。

[0180] また、本発明の第14の態様に係る無機物溶液の製造装置においては、上述した第9～第12の態様の何れか一態様に係る無機物溶液の製造装置の構成に加えて、前記加熱部により得られた前記第2混合物を酸溶液又は水に

溶解させることによって、前記無機物の溶液を得る溶解部を更に含んでいる、構成が採用されている。

[0181] 本発明の第9～第14の態様に係る無機物溶液の製造装置の各々は、それぞれ、本発明の第1～6の態様に係る無機物溶液の製造方法に対応する。したがって、本発明の第9～第14の態様に係る無機物溶液の製造装置の各々は、それぞれ、本発明の第1～6の態様に係る無機物溶液の製造方法と同じ効果を奏する。

符号の説明

- [0182] M10 製造方法（無機物溶液の製造方法）
S102 加熱工程
S103 溶解工程
D10, 12 誘電加熱装置（無機物溶液の製造装置）
D11, 12a 電磁波発生部
D12, 12b 導波管
D14, 12c 容器
D18 アイソレータ

請求の範囲

- [請求項1] 加熱により相変化又は熱分解する無機物と、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ土類金属の水酸化物、及び、アルカリ土類金属の酸化物の少なくとも何れかである添加物と、を混合することにより第1混合物を得る混合工程と、
- 所定の温度以上である加熱温度で前記第1混合物を加熱することにより前記無機物と前記添加物との第2混合物を得る加熱工程と、を含み、
- 前記混合工程における前記無機物に対する前記添加物の割合は、モル比で0.5以上であり、
- 前記所定の温度は、(1)前記無機物が加熱により相変化する無機物である場合、当該相変化が生じる温度であり、(2)前記無機物が加熱により熱分解する無機物である場合、当該熱分解が生じる温度である、
- ことを特徴とする無機物溶液の製造方法。
- [請求項2] 前記無機物は、加熱により β -スポンジウムに相変化する α -スポンジウムを含んでいる、
- ことを特徴とする請求項1に記載の無機物溶液の製造方法。
- [請求項3] 前記添加物は、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、及び酸化カルシウムの少なくとも何れかである、
- ことを特徴とする請求項2に記載の無機物溶液の製造方法。
- [請求項4] 前記無機物は、加熱により熱分解するペタル石を含んでいる、
- ことを特徴とする請求項1に記載の無機物溶液の製造方法。
- [請求項5] 前記加熱工程においては、誘電加熱を用いて前記第1混合物を加熱する、
- ことを特徴とする請求項1～4の何れか1項に記載の無機物溶液の製造方法。
- [請求項6] 前記加熱工程により得られた前記第2混合物を酸溶液又は水に溶

解させることによって、前記無機物の溶液を得る溶解工程を更に含んでいる、

ことを特徴とする請求項1～4の何れか1項に記載の無機物溶液の製造方法。

[請求項7] 加熱により相変化する無機物を加熱することにより相変化させる相変化工程と、

相変化した無機物と、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ土類金属の水酸化物、及び、アルカリ土類金属の酸化物の少なくとも何れかである添加物と、を混合することにより第1混合物を得る混合工程と、

前記第1混合物を加熱することにより前記無機物と前記添加物との第2混合物を得る加熱工程と、を含み、

前記混合工程における前記無機物に対する前記添加物の割合は、モル比で0.5以上である、

ことを特徴とする無機物溶液の製造方法。

[請求項8] β -スポジウムを含む無機物と、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ土類金属の水酸化物、及び、アルカリ土類金属の酸化物の少なくとも何れかである添加物と、を混合することにより第1混合物を得る混合工程と、

前記第1混合物を加熱することにより前記無機物と前記添加物との第2混合物を得る加熱工程と、を含み、

前記混合工程における前記無機物に対する前記添加物の割合は、モル比で0.5以上である、

ことを特徴とする無機物溶液の製造方法。

[請求項9] 加熱により相変化又は熱分解する無機物と、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ土類金属の水酸化物、及び、アルカリ土類金属の酸化物の少なくとも何れかである添加物と、を混合することにより第1混合物を得る混合部と、

所定の温度以上である加熱温度で前記第1混合物を加熱することに

より前記無機物と前記添加物との第2混合物を得る加熱部と、を備え、

前記混合部における前記無機物に対する前記添加物の割合は、モル比で0.5以上であり、

前記所定の温度は、(1)前記無機物が加熱により相変化する無機物である場合、当該相変化が生じる温度であり、(2)前記無機物が加熱により熱分解する無機物である場合、当該熱分解が生じる温度である、

ことを特徴とする無機物溶液の製造装置。

[請求項10] 前記無機物は、加熱によりβ-スポンジウムに相変化するα-スポンジウムを含んでいる、

ことを特徴とする請求項9に記載の無機物溶液の製造装置。

[請求項11] 前記添加物は、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、及び酸化カルシウムの少なくとも何れかである、

ことを特徴とする請求項10に記載の無機物溶液の製造装置。

[請求項12] 前記無機物は、加熱により熱分解するペタル石を含んでいる、

ことを特徴とする請求項9に記載の無機物溶液の製造装置。

[請求項13] 前記加熱部においては、誘電加熱を用いて前記第1混合物を加熱する、

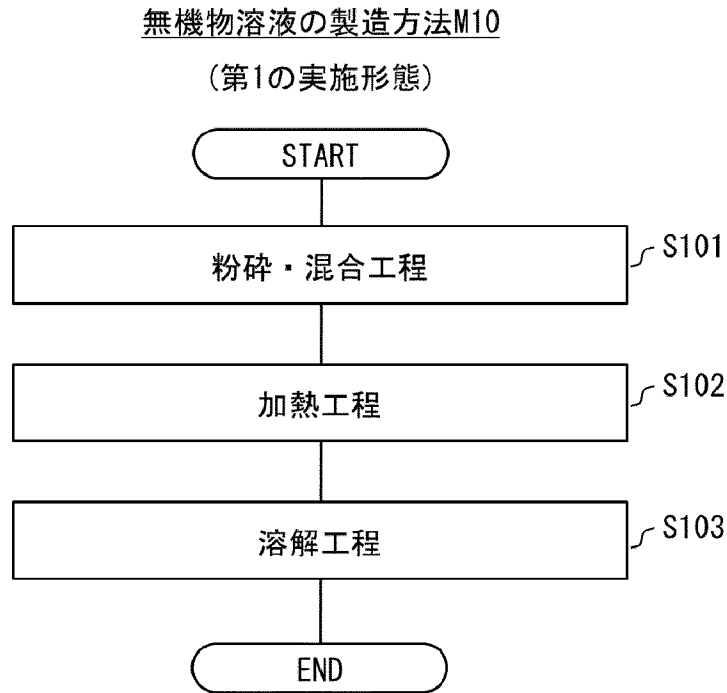
ことを特徴とする請求項9～12の何れか1項に記載の無機物溶液の製造装置。

[請求項14] 前記加熱部により得られた前記第2混合物を酸溶液又は水に溶解させることによって、前記無機物の溶液を得る溶解部を更に含んでいる、

ことを特徴とする請求項9～12の何れか1項に記載の無機物溶液の製造装置。

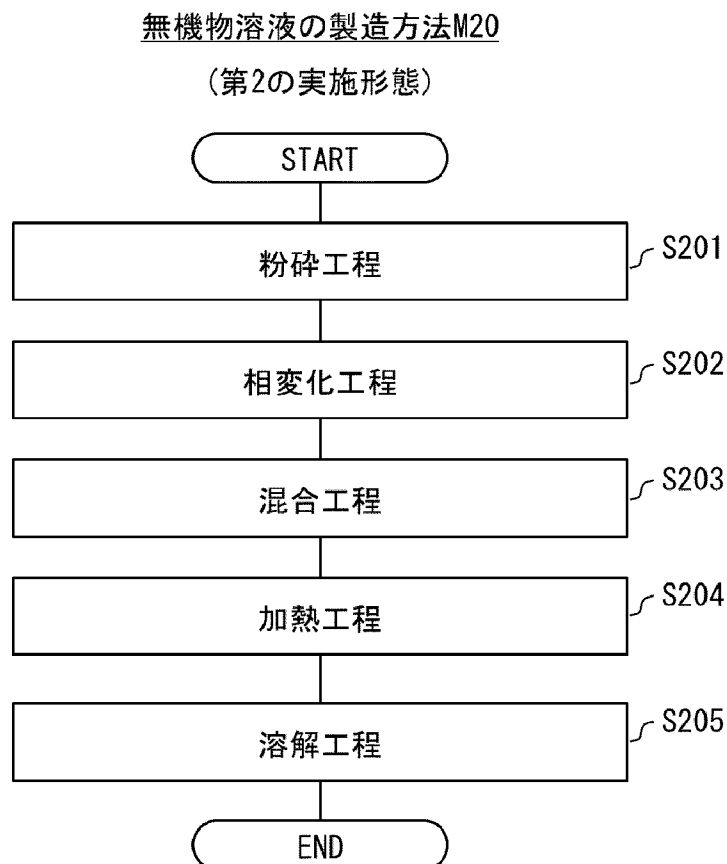
[図1]

図 1



[図2]

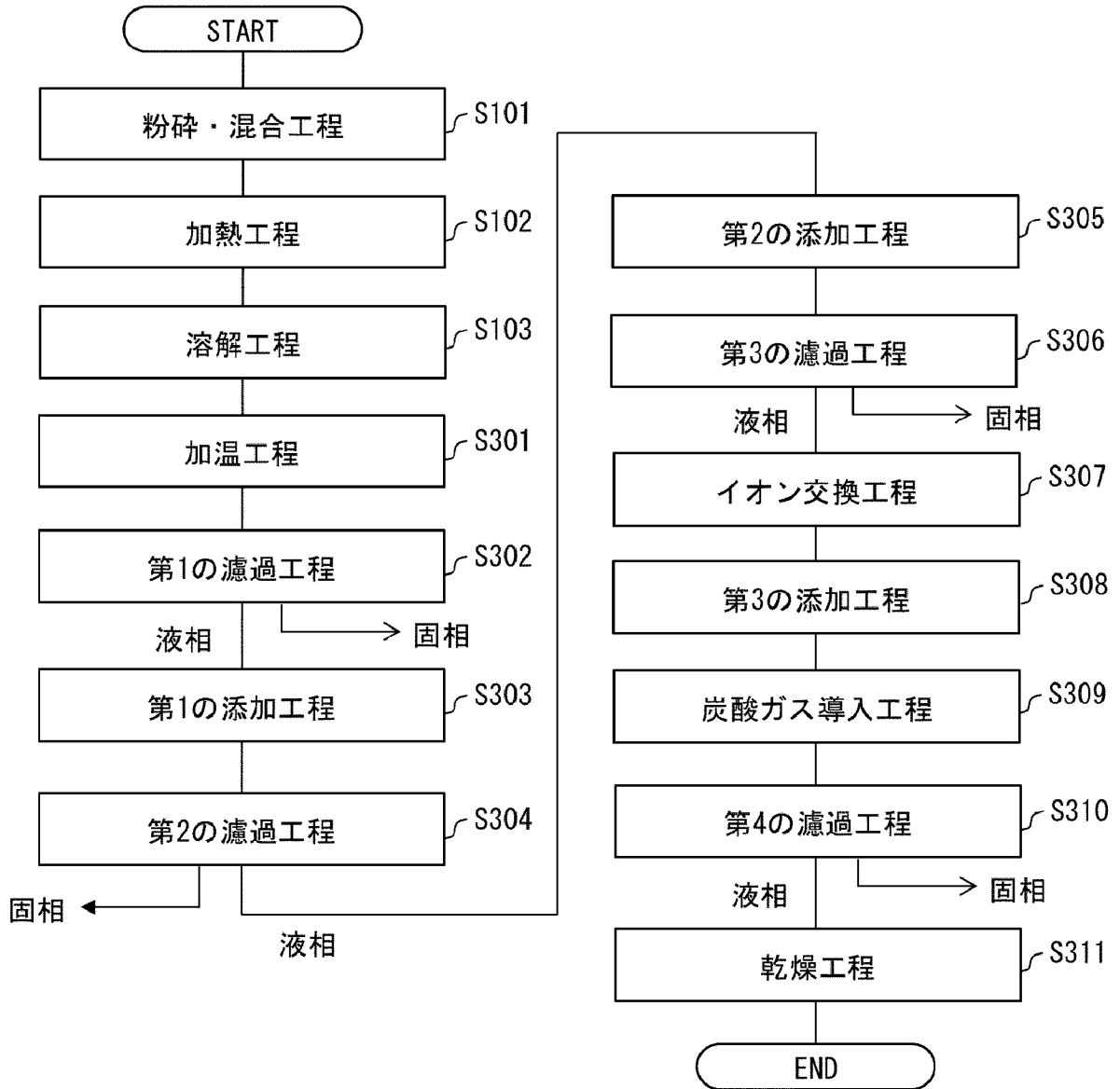
図 2



[図3]

図 3

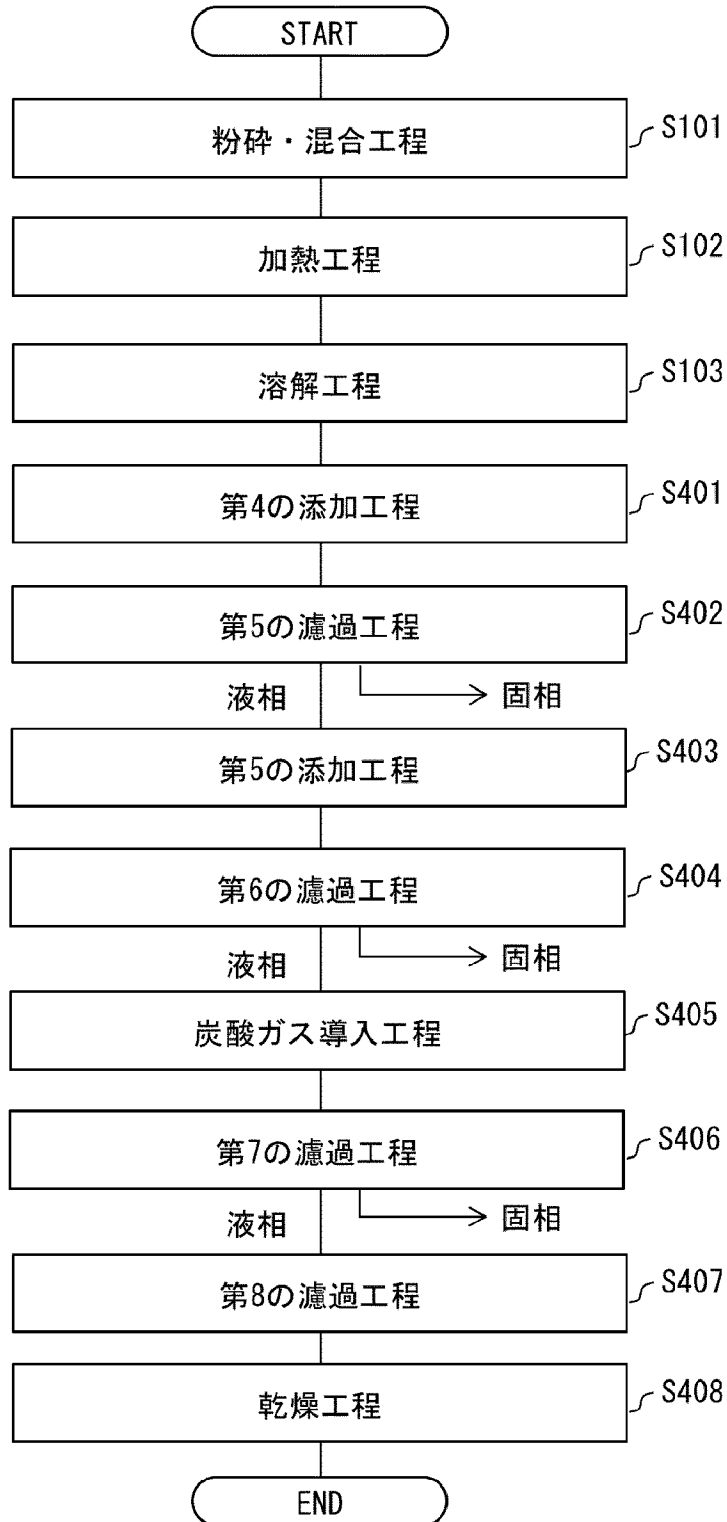
Li₂CO₃の製造方法M30
(第3の実施形態)



[図4]

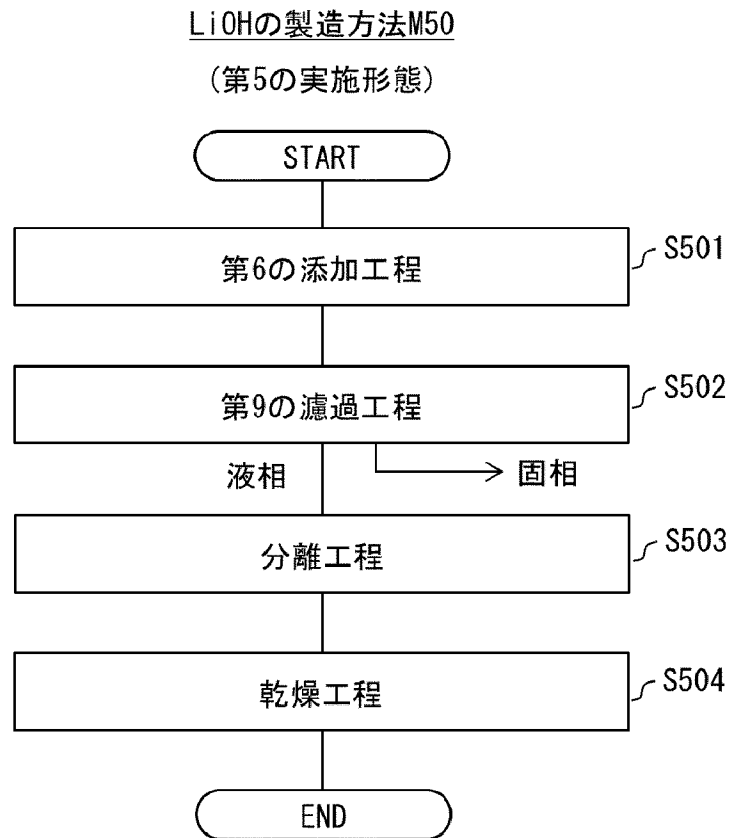
図 4

Li_2CO_3 の製造方法M40
(第4の実施形態)



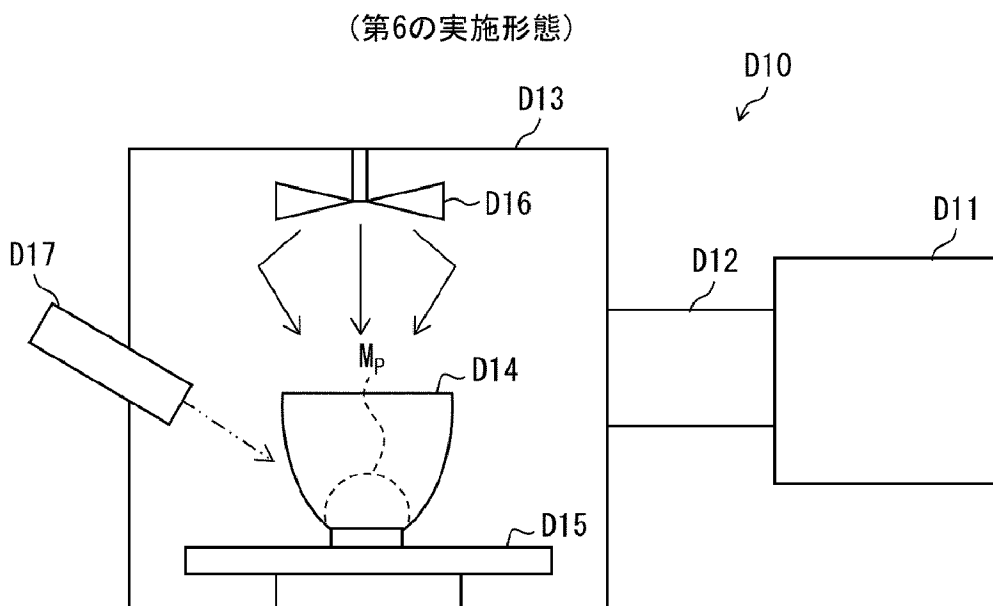
[図5]

図 5



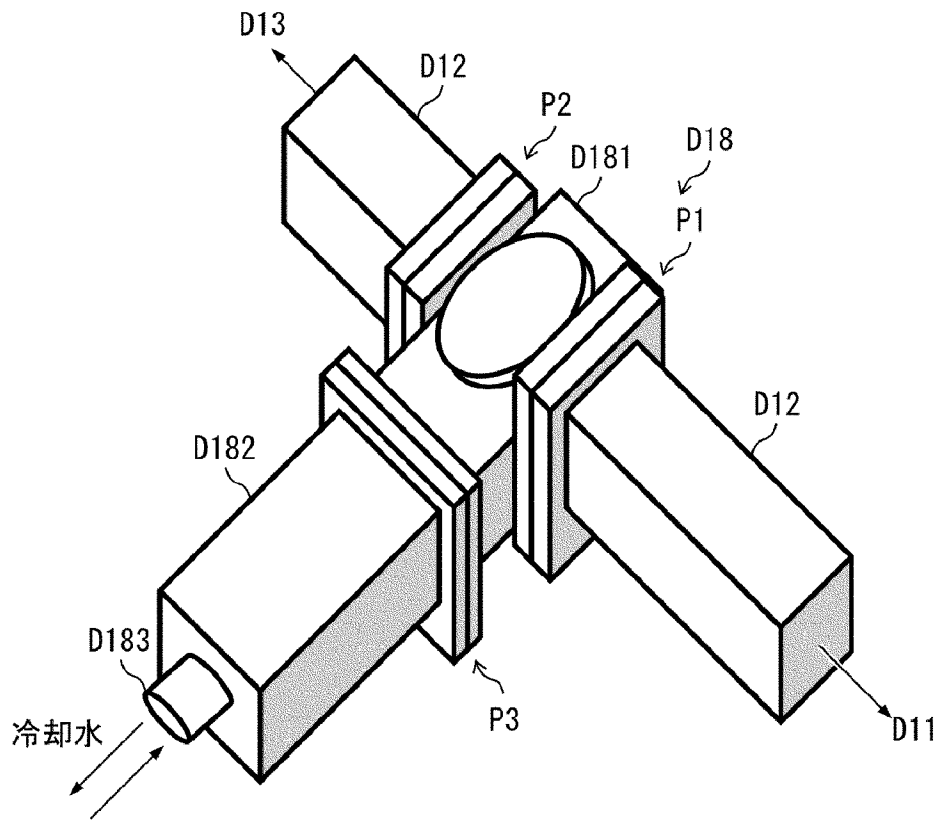
[図6]

図 6



[図7]

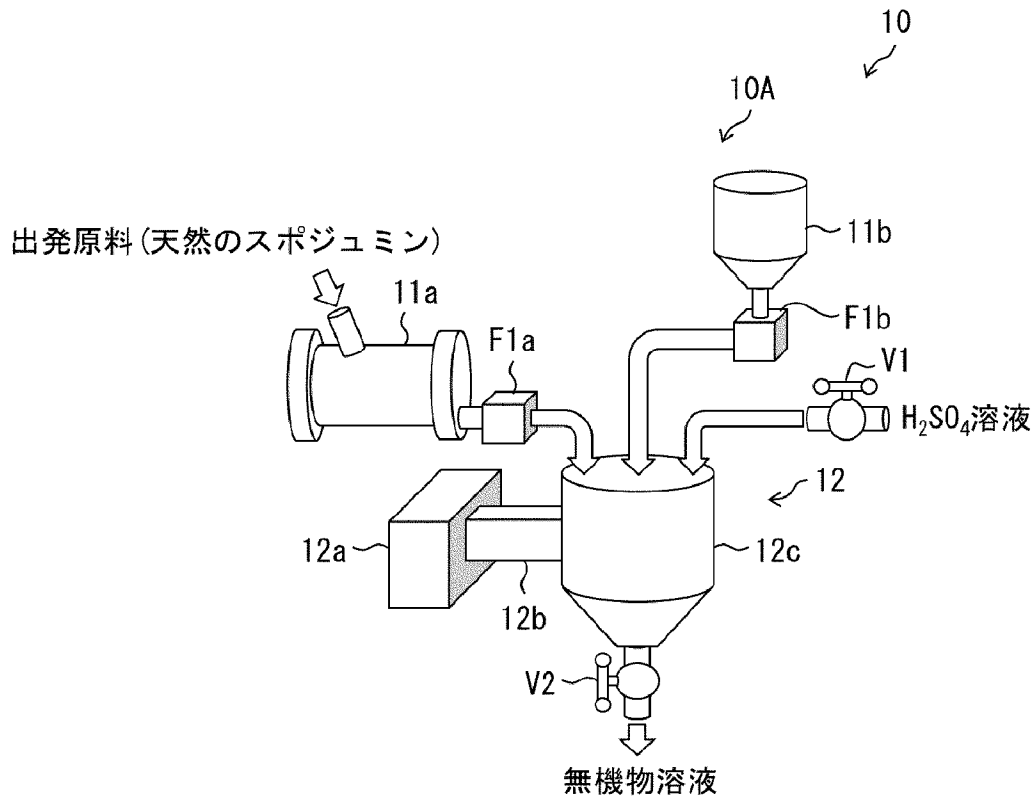
図 7



[図8]

図 8

(第7の実施形態)

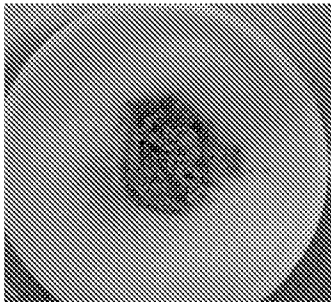


[図9]

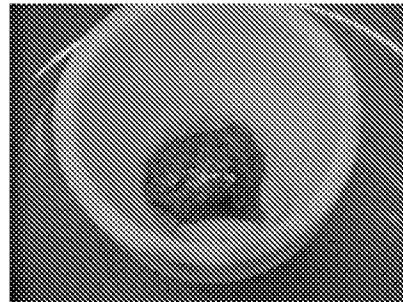
図 9

加熱工程後の混合物

試験区 1

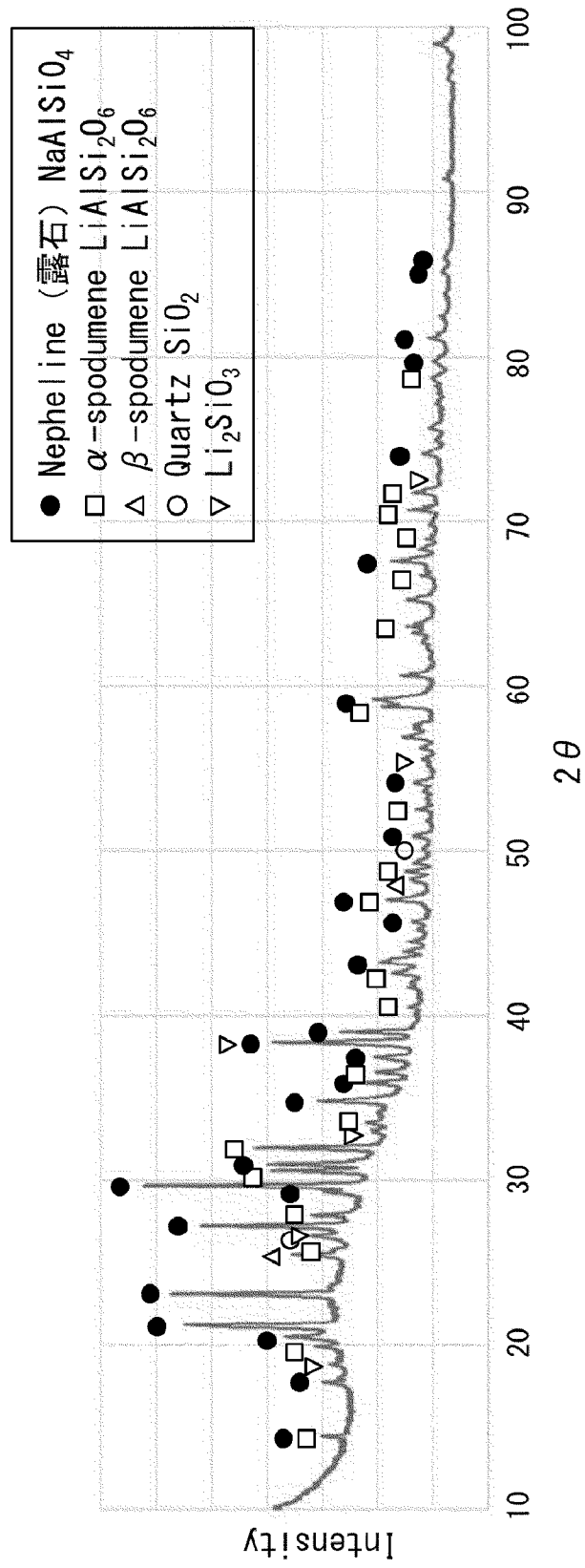


試験区 2



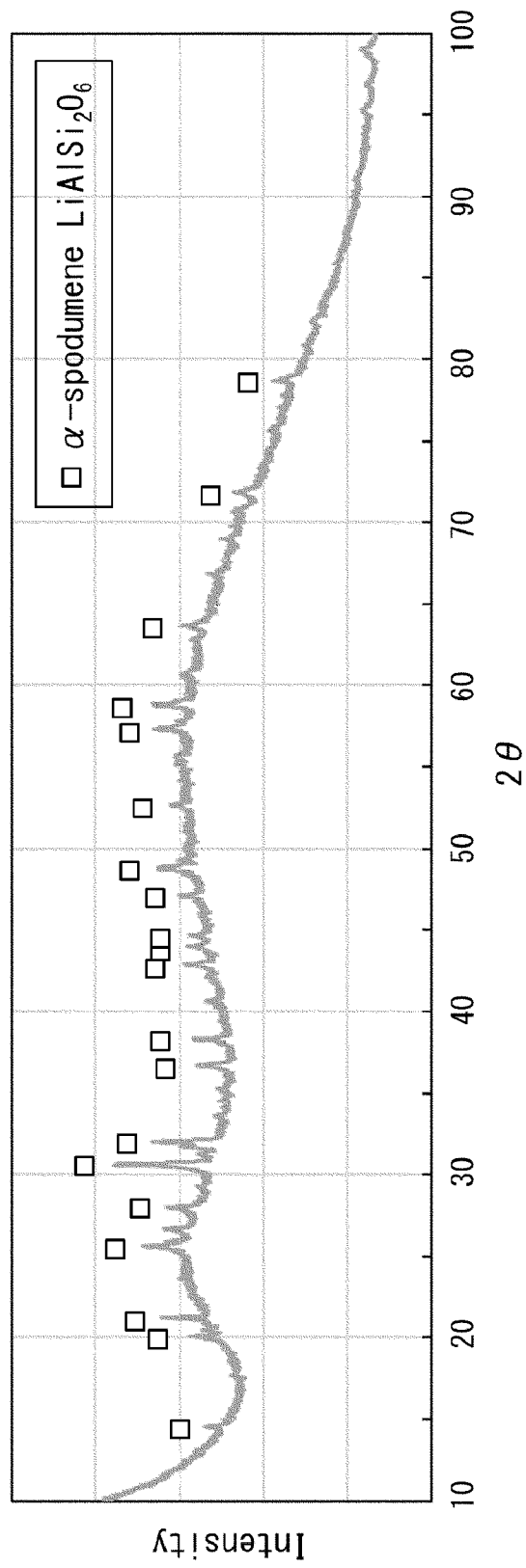
[図10]

[図] 10



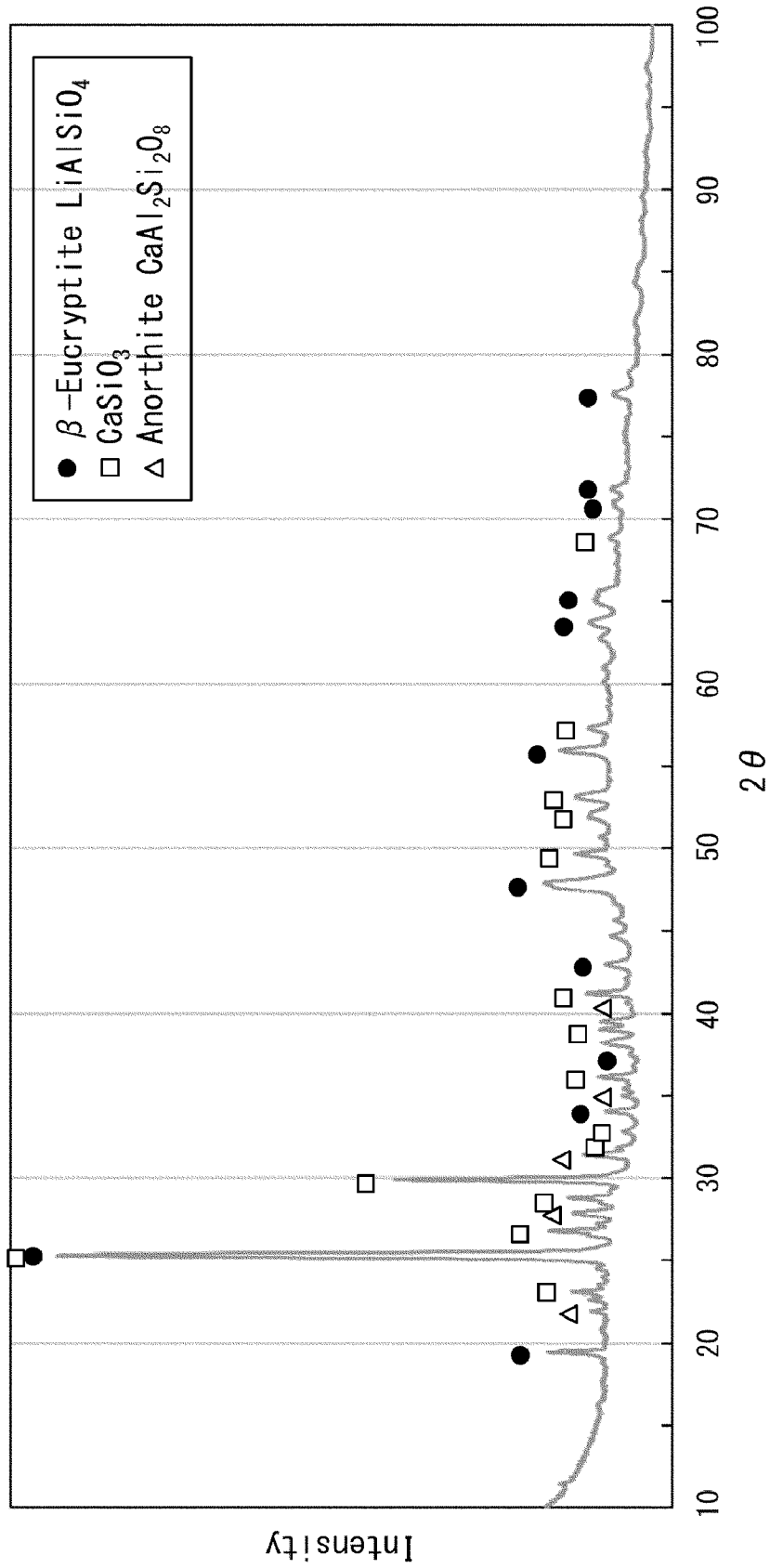
[図11]

[図] 11



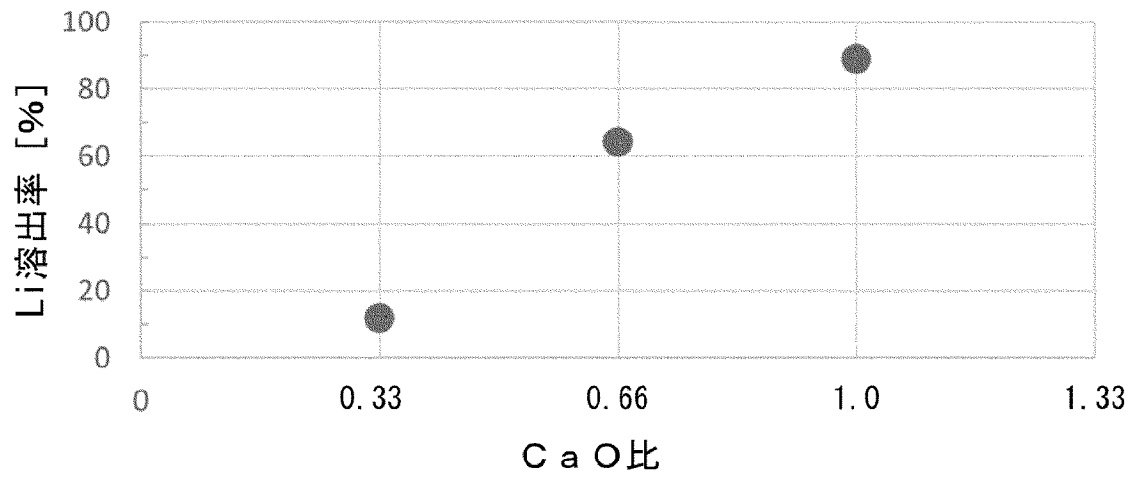
[図12]

図 12



[図13]

図 13



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/009499

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p>C22B 26/12(2006.01)i; C01D 15/02(2006.01)i; C22B 1/02(2006.01)i; C22B 3/00(2006.01)i; C22B 3/06(2006.01)i; C22B 3/12(2006.01)i; C22B 4/02(2006.01)i FI: C22B26/12; C01D15/02; C22B1/02; C22B3/00; C22B3/06; C22B3/12; C22B4/02</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C22B26/12; C01D15/02; C22B1/02; C22B3/00; C22B3/06; C22B3/12; C22B4/02		
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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
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	HAN, Shihua et al. Direct Extraction of Lithium from α -Spodumene by Salt Roasting-Leaching Process. ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 27 September 2022, vol. 10, pp. 13495-13504 pp. 13495-13500	1-14
A	マイクロ波加熱を用いる省エネ・CO ₂ 削減精製技術でリチウム実鉱石の溶解に成功—社会実装に向けて加速—, 国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構ホームページ, 国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構, 13 July 2022, https://www.qst.go.jp/site/press/20220713.htm , (National Institutes for Quantum Science and Technology Website. National Institutes for Quantum Science and Technology.), non-official translation (Succeeded in melting of lithium ore with CO ₂ reduction refining technology of energy-saving using microwave heating -Accelerating social implementation-.) entire text	1-14
A	JP 2021-193216 A (ICSIP PTY LTD.) 23 December 2021 (2021-12-23) entire text	1-14
<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 “D” document cited by the applicant in the international application “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 11 April 2024		Date of mailing of the international search report 23 April 2024
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/JP2024/009499

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2021-193216 A	23 December 2021	US 2017/0175228 A1 entire text	
		EP 3859020 A1	
		KR 10-2022-0099123 A	
		CN 117265263 A	
		WO 2017/106925 A1	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C22B 26/12(2006.01)i; C01D 15/02(2006.01)i; C22B 1/02(2006.01)i; C22B 3/00(2006.01)i; C22B 3/06(2006.01)i; C22B 3/12(2006.01)i; C22B 4/02(2006.01)i FI: C22B26/12; C01D15/02; C22B1/02; C22B3/00; C22B3/06; C22B3/12; C22B4/02</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））</p> <p>C22B26/12; C01D15/02; C22B1/02; C22B3/00; C22B3/06; C22B3/12; C22B4/02</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 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2024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 - 2024年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2024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 - 2024年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2024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>Shihua HAN et. al, Direct Extraction of Lithium from α-Spodumene by Salt Roasting-Leaching Process , ACS Sustainable Chemistry & Engineering , 2022.09.27, Vol.10, pp.13495-13504 13495-13500ページ</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>マイクロ波加熱を用いる省エネ・CO₂削減精製技術でリチウム実鉱石の溶解に成功—社会実装に向けて加速—, 国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構ホームページ, 国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構, 2022.07.13, https://www.qst.go.jp/site/press/20220713.htm 全文</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2021-193216 A (アイシーエスアイピー プロプライエタリ リミテッド) 23.12.2021 (2021 - 12 - 23) 全文</td> <td>1-14</td> </tr> </tbody> </table> <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 “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献</p>			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	Shihua HAN et. al, Direct Extraction of Lithium from α -Spodumene by Salt Roasting-Leaching Process , ACS Sustainable Chemistry & Engineering , 2022.09.27, Vol.10, pp.13495-13504 13495-13500ページ	1-14	A	マイクロ波加熱を用いる省エネ・CO ₂ 削減精製技術でリチウム実鉱石の溶解に成功—社会実装に向けて加速—, 国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構ホームページ, 国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構, 2022.07.13, https://www.qst.go.jp/site/press/20220713.htm 全文	1-14	A	JP 2021-193216 A (アイシーエスアイピー プロプライエタリ リミテッド) 23.12.2021 (2021 - 12 - 23) 全文	1-14
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	Shihua HAN et. al, Direct Extraction of Lithium from α -Spodumene by Salt Roasting-Leaching Process , ACS Sustainable Chemistry & Engineering , 2022.09.27, Vol.10, pp.13495-13504 13495-13500ページ	1-14												
A	マイクロ波加熱を用いる省エネ・CO ₂ 削減精製技術でリチウム実鉱石の溶解に成功—社会実装に向けて加速—, 国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構ホームページ, 国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構, 2022.07.13, https://www.qst.go.jp/site/press/20220713.htm 全文	1-14												
A	JP 2021-193216 A (アイシーエスアイピー プロプライエタリ リミテッド) 23.12.2021 (2021 - 12 - 23) 全文	1-14												
<p>国際調査を完了した日</p> <p>11.04.2024</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>23.04.2024</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>中西 哲也 4E 1191</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3423</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/JP2024/009499

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2021-193216 A	23.12.2021	US 2017/0175228 A1 全文	
		EP 3859020 A1	
		KR 10-2022-0099123 A	
		CN 117265263 A	
		WO 2017/106925 A1	
