

(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
2012 年 6 月 7 日(07.06.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/074074 A1

- (51) 国際特許分類:
C01D 15/04 (2006.01) C01D 9/16 (2006.01)
B01D 61/02 (2006.01) C01D 13/00 (2006.01)
B01D 61/12 (2006.01) C01D 17/00 (2006.01)
C01D 1/38 (2006.01) C01F 1/00 (2006.01)
C01D 3/14 (2006.01) C01F 5/30 (2006.01)
C01D 5/16 (2006.01) C01F 11/32 (2006.01)
C01D 7/32 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/077856
- (22) 国際出願日: 2011 年 12 月 1 日(01.12.2011)
- (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 2010-268014 2010 年 12 月 1 日(01.12.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 佐々木 崇夫(SASAKI Takao). 谷口 雅英(TANIGUCHI Masahide). 高畠 寛生(TAKABATAKE Hiroo). 曽根 三郎(SONE Saburo).
- (74) 代理人: 小栗 昌平, 外(OGURI Shohei et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 7 番 13 号 虎ノ門イーストビルディング 10 階 栄光特許事務所 Tokyo (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD AND FOR SEPARATION AND COLLECTION OF PURIFIED ALKALI METAL SALT

(54) 発明の名称: 精製アルカリ金属塩の分離回収方法

(57) Abstract: The present invention relates to a method for separating and collecting a purified alkali metal salt from an aqueous alkali metal salt solution, which is characterized by involving a treatment step of removing any purification-disturbing substance by a separation membrane which fulfills both the glucose removal ratio and the isopropyl alcohol removal ratio respectively represented by formulae (I) and (II) when an aqueous glucose solution having a temperature of 25°C, a pH value of 6.5 and a concentration of 1000 ppm and an aqueous isopropyl alcohol solution having a temperature of 25°C, a pH value of 6.5 and a concentration of 1000 ppm are separately passed through the separation membrane at an operation pressure of 0.75 MPa: (I) glucose removal ratio $\geq 90\%$; (II) (glucose removal ratio) - (isopropyl alcohol removal ratio) $\geq 30\%$.

(57) 要約: 本発明は、アルカリ金属塩水溶液から精製アルカリ金属塩を分離回収する方法であって、0.75MPa の操作圧力で 25°C、pH6.5 の 1000ppm グルコース水溶液および 25°C、pH6.5 の 1000ppm イソプロピルアルコール水溶液をそれぞれ透過させた時のグルコース除去率及びイソプロピルアルコール除去率が下式 (I) 及び (II) を同時に満足する分離膜で精製阻害物質を除去する処理工程を含むことを特徴とする、精製アルカリ金属塩の分離回収方法に関する: グルコース除去率 $\geq 90\%$. . . (I)、グルコース除去率 - イソプロピルアルコール除去率 $\geq 30\%$. . . (II)。



WO 2012/074074 A1

明 細 書

発明の名称：精製アルカリ金属塩の分離回収方法

技術分野

[0001] 本発明は、湖水、地下水、産業廃水などから精製リチウム塩や精製カリウム塩などの精製アルカリ金属塩を分離回収する方法に関するものであり、特定化合物に対して選択透過能の高い分離膜を用いて精製阻害物質を除去することで、効率的に精製アルカリ金属塩を回収するための方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、世界的な産業・経済発展に伴って鉱物資源の需要拡大が著しい。半導体産業をはじめとして広く工業的に不可欠な鉱物資源のうち、地殻中の埋蔵量が多いものであっても単体として取り出すことが技術的に困難で、採掘や精錬のコストが高く経済的に採算が取れない資源や、特定地域に資源が局在化している場合が多い。一方で、環境問題も大きくクローズアップされてきており、循環型社会構築が望まれている。特に、二酸化炭素排出削減で注目を浴びている点から、電気自動車、それに使用されるモーターやバッテリー開発が加速されている。特に、バッテリーに関しては、リチウムイオン二次電池が、そのエネルギー密度、軽量さから電気自動車の主力バッテリーとして期待されている。

[0003] リチウム化合物の用途として、例えば炭酸リチウムはリチウムイオン電池の電極材や耐熱ガラス添加剤のほか、弾性表面波フィルター向けに用いられる。特に高純度のものは、携帯電話、カーナビ等フィルター及び発信器として使用されている。臭化リチウムの用途はビル、工場などの大型空調用吸収式冷凍機の冷媒吸収材であり、水酸化リチウムの用途は自動車等のグリース及びリチウム電池（一次、二次）向けの原料である。金属リチウムの用途は一次電池の負極材としての箔及び合成ゴム触媒用のブチルリチウム向け原料などである。

[0004] リチウム塩は、塩湖かん水、および鉱石中に含まれており、生産コスト面

で塩湖かん水からの資源回収が有利である。塩湖かん水は主にチリ、ボリビア、アルゼンチンに存在し、埋蔵量も多い。かん水はその組成から、大きく塩化物かん水、硫酸塩かん水、炭酸塩かん水、カルシウムかん水に分類されるが、このなかで、もっとも資源量が多い硫酸塩かん水は、精製の過程で硫酸塩が難溶性の塩を形成したり、アルカリ土類金属を多く含んだりするものが多く、効率的に炭酸リチウムなどの精製塩として回収することが困難であった。

[0005] これを解決する方策として、吸着剤を用いた各種方法（特許文献１－３）などが提案されているが、コストが高いことが難点であり、低コストで安定的に精製リチウム塩を回収する技術が確立していない。従来の低コスト方法としては、かん水を天日乾燥して、濃縮しつつ不純物を取り除く方法が挙げられるが、リチウム濃度が低い場合やアルカリ土類金属塩の濃度が高い場合などには適用困難という問題があった。さらに、電気透析法や膜濾過法も検討されつつある（非特許文献１）が、実用化に至っていない。

[0006] 一方、同じアルカリ金属であるカリウムは、肥料をはじめ食品、飼料、工業薬品、医薬品などに多用されているが、産出国がカナダ、ロシア、ベラルーシ等に限定されている。現在、リチウムのような深刻な資源問題にはなっていないものの、食糧生産に不可欠な肥料成分の安定供給、発展途上国の爆発的な人口増加・経済成長に伴う資源の逼迫が懸念されている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献１：日本国特開2009-161794号公報
特許文献２：日本国特開2002-167626号公報
特許文献３：日本国特開平4-293541号公報

非特許文献

- [0008] 非特許文献１：「平成20年度現場ニーズ等に対する技術支援事業：かん水からのリチウム回収システム開発に関する共同スタディ報告書（公開版）」、独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構、三菱商事株式会社、平成22年3

月

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明の目的は、湖水、地下水、産業廃水などからリチウムやカリウムなどのアルカリ金属を低コストで安定的に回収する方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 前記課題を解決するために、本発明は次の構成をとる。

[0011] (1) アルカリ金属塩水溶液から精製アルカリ金属塩を分離回収する方法であって、0.75MPaの操作圧力で25℃、pH6.5の1000ppmグルコース水溶液および25℃、pH6.5の1000ppmイソプロピルアルコール水溶液をそれぞれ透過させた時のグルコース除去率及びイソプロピルアルコール除去率が下式 (I) 及び (II) を同時に満足する分離膜でアルカリ金属塩水溶液から精製阻害物質を除去する処理工程を含むことを特徴とする、精製アルカリ金属塩の分離回収方法。

[0012] グルコース除去率 $\geq$ 90% . . . (I)

グルコース除去率－イソプロピルアルコール除去率 $\geq$ 30% . . . (II)

(2) 前記アルカリ金属塩水溶液中のリチウムイオン濃度が0.5ppm以上1000ppm以下の範囲である (1) に記載の精製アルカリ金属塩の分離回収方法。

[0013] (3) 前記アルカリ金属塩水溶液中のマグネシウムイオン濃度がリチウムイオン濃度に比して1000倍以下である (1) または (2) に記載の精製アルカリ金属塩の分離回収方法。

[0014] (4) 前記アルカリ金属塩水溶液の一部と、前記処理工程により生成する透過水を混合する工程を含むことを特徴とする、(1)～(3)のいずれか一項に記載の精製アルカリ金属塩の分離回収方法。

[0015] (5) 前記処理工程により、アルカリ金属塩水溶液中の精製阻害物質が除去されると共にリチウムが濃縮される、(1)～(4)のいずれか一項に記

載の精製アルカリ金属塩の分離回収方法。

- [0016] (6) 前記処理工程の後に、アルカリ金属塩の濃縮処理を行う、(1)～(5)のいずれか一項に記載の精製アルカリ金属塩の分離回収方法。
- [0017] (7) 前記アルカリ金属塩水溶液中のマグネシウムイオン濃度がリチウムイオン濃度に比して7倍以下となるまで、前記処理工程を行う(1)～(6)のいずれか一項に記載の精製アルカリ金属塩の分離回収方法。
- [0018] (8) 前記精製阻害物質がマグネシウム塩および硫酸塩からなる群から選ばれる少なくとも1つであることを特徴とする、(1)～(7)のいずれか一項に記載の精製アルカリ金属塩の分離回収方法。
- [0019] (9) 前記処理工程での膜分離操作圧力が、前記アルカリ金属塩水溶液の浸透圧以下であることを特徴とする、(1)～(8)のいずれか一項に記載の精製アルカリ金属塩の分離回収方法。

発明の効果

- [0020] 本発明によって、様々な溶質が共存する水溶液からリチウムやカリウムなどのアルカリ金属を効率的に回収することが可能となる。

発明を実施するための形態

- [0021] 本発明のアルカリ金属塩水溶液は、少なくともリチウム塩を含むものであれば好ましく、本発明の方法を実施する塩湖かん水などにおいては、リチウム以外にナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムなどのアルカリ金属のうち少なくとも一つの金属と、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムなどのアルカリ土類金属の他、典型元素（アルミニウム、スズ、鉛など）、遷移元素（鉄、銅、コバルト、マンガンなど）、および1種以上の共役塩基（例えば塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、炭酸イオン、酢酸イオンなど）との塩からなる化合物が溶存している。これらの各成分の濃度は特に限定されないが、分離回収の効率の点からリチウムイオン濃度が0.5ppm以上10000ppm以下の範囲であることが好ましく、より好ましくは5ppm以上5000ppm以下の範囲であり、さらに好ましくは50ppm以上2000ppm以下の範囲である水溶液を原水とすることが好ましい。必要に応じて濃縮や希釈などの処理に

より、原水として供することが可能である。

[0022] ここで、例えば炭酸リチウムや塩化カリウムなど、所望の精製アルカリ金属塩を分離回収するにあたり、その精製阻害物質としては難溶性塩を生成しやすいアルカリ土類金属塩や硫酸塩、地殻中の有機物などが挙げられ、マグネシウム塩および／または硫酸塩などが例示される。本発明では、アルカリ金属塩水溶液から精製アルカリ金属塩を分離回収する効率の観点から、原水となるアルカリ金属塩水溶液中のマグネシウムイオン濃度がリチウムイオン濃度に比して1000倍以下であることが好ましく、より好ましくは500倍以下、さらに好ましくは100倍以下であると効率的である。

[0023] 本発明では、分離膜で精製阻害物質を除去する処理工程を行うにあたり、アルカリ金属塩を含む水溶液中のマグネシウムイオン濃度が、該水溶液中のリチウムイオン濃度に比して7倍以下となるまで、分離膜による除去処理を行うことが好ましい。この比が7倍を超えると、精製アルカリ金属塩の回収効率が著しく低下する。なお、この時の精製阻害物質重量は、マグネシウムイオンや硫酸イオンなどのイオン換算重量で計算される。また、リチウムイオン換算重量および精製阻害物質重量は、例えばイオンクロマトグラフ測定によりアルカリ金属塩を含む水溶液の各種イオン濃度を定量することで求められる。

[0024] 原水中の精製阻害物質の含有量は、精製阻害物質の組成や濃度は原水の性状によって異なるが、例えば塩湖かん水ではマグネシウムイオン、硫酸イオンがそれぞれ100ppm以上30000ppm以下の範囲で含んでいる。

[0025] 本発明者らは、分離膜としてナノ濾過膜を用いた場合に、特に0.75MPaの操作圧力で25℃、pH6.5の1000ppmイソプロピルアルコール水溶液および25℃、pH6.5の1000ppmグルコース水溶液をそれぞれ透過させた時のグルコース除去率が90%以上であり、かつ、グルコース除去率とイソプロピルアルコール除去率の差が30%以上であるナノ濾過膜を用いることで、総塩濃度によらずアルカリ金属塩、中でもリチウム塩と精製阻害物質の分離が極めて高効率で達成されることを見出し、本発明に至った。

[0026] 一般に、前記精製アルカリ金属塩は水溶液の濃縮や加熱、冷却、または核化剤の添加などで誘起される、晶析操作によって分離回収が可能であることから、これらを阻害するマグネシウム塩および／または硫酸塩が除去されることが好ましい。そこで、0.75MPaの操作圧力で25℃、pH6.5の2000ppm硫酸マグネシウム水溶液および25℃、pH6.5の2000ppm塩化リチウム水溶液をそれぞれ透過させた時の硫酸マグネシウム除去率が90%以上、好ましくは95%以上、さらに好ましくは97%以上であり、かつ、塩化リチウム除去率が70%以下、好ましくは50%以下、さらに好ましくは30%以下であるナノ濾過膜を用いることで、総塩濃度によらずリチウム塩と精製阻害物質の分離が極めて高効率で達成される。また、本発明の分離膜による工程の後にアルカリ金属塩の濃縮によって精製アルカリ金属塩の回収を行うことが好ましい。

[0027] 精製アルカリ金属塩の回収は、例えばカリウム塩の場合、溶解度の温度依存性を利用、またはエタノールなどの貧溶媒を添加して塩化カリウムを回収する公知の方法で回収を行う。リチウム塩の場合は、他のアルカリ金属塩に比べて溶解度が小さいことを利用して、例えば炭酸塩を水溶液に添加することで炭酸リチウムとして回収する。これは炭酸ナトリウムや炭酸カリウムは水への溶解度が十分高い（水100mLに対し20g以上）ことに対し、炭酸リチウムの溶解度が25℃で水100mLに対して1.33gしか溶けず、さらに高温では溶解度が低下することを利用したものである。

[0028] ここでいうナノ濾過膜とは、IUPACで「2nmより小さい程度の粒子や高分子が阻止される圧力駆動の膜」と定義される膜であるが、本発明への適用に効果的なナノ濾過膜は、膜表面に荷電を有し、細孔による分離（サイズ分離）と膜表面の荷電による静電的な分離の組み合わせによって特にイオンの分離効率を向上させたものが好ましく、回収目的とするアルカリ金属イオンとそのほかの荷電特性が異なるイオンを荷電によって分離しつつ、サイズ分離による高分子類の除去が可能なナノ濾過膜を適用することが必要である。

[0029] 本発明で使用されるナノ濾過膜の素材には、酢酸セルロース系ポリマー、ポリアミド、スルホン化ポリスルホン、ポリアクリロニトリル、ポリエステル、ポリイミド、ビニルポリマーなどの高分子素材を使用することができるが、これら1種類のみの素材で構成される膜に限定されず、複数の素材を含む膜であってもよい。またその膜構造は、膜の少なくとも片面に緻密層を持ち、緻密層から膜内部あるいはもう片方の面に向けて徐々に大きな孔径の微細孔を有する非対称膜や、非対称膜の緻密層の上に別の素材で形成された非常に薄い機能層を有する複合膜であってもよい。複合膜としては、例えば、日本国特開昭62-201606号公報に記載の、ポリスルホンを膜素材とする支持膜上にポリアミドの機能層からなるナノフィルターを構成させた複合膜を用いることができる。

[0030] これらの中でも高耐圧性と高透水性、高溶質除去性能を兼ね備え、優れたポテンシャルを有する、ポリアミドを機能層とした複合膜が好ましい。操作圧力に対する耐久性と、高い透水性、阻止性能を維持できるためには、ポリアミドを機能層とし、それを多孔質膜や不織布からなる支持体で保持する構造のものが適している。また、ポリアミド半透膜としては、多官能アミンと多官能酸ハロゲン化物との重縮合反応により得られる架橋ポリアミドの機能層を支持体に有してなる複合半透膜が適している。

[0031] ここで、多官能アミンとは、一分子中に少なくとも2個の一級および／または二級アミノ基を有するアミンをいい、たとえば、2個のアミノ基がオルト位やメタ位、パラ位のいずれかの位置関係でベンゼンに結合したフェニレンジアミン、キシリレンジアミン、1, 3, 5-トリアミノベンゼン、1, 2, 4-トリアミノベンゼン、ベンジジン、メチレンビスジアニリン、4, 4'-ジアミノビフェニルエーテル、ジアニシジン、3, 3', 4-トリアミノビフェニルエーテル、3, 3', 4, 4'-テトラアミノビフェニルエーテル、3, 3'-ジオキシベンジジン、1, 8-ナフタレンジアミン、m (p)-モノメチルフェニレンジアミン、3, 3'-モノメチルアミノ-4, 4'-ジアミノビフェニルエーテル、4, N, N'-(4-アミノベンゾ

イル) - p (m) - フェニレンジアミン - 2, 2' - ビス (4 - アミノフェニルベンゾイミダゾール)、2, 2' - ビス (4 - アミノフェニルベンゾオキサゾール)、2, 2' - ビス (4 - アミノフェニルベンゾチアゾール)、3, 5 - ジアミノ安息香酸などの芳香族多官能アミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミンなどの脂肪族アミン、1, 2 - ジアミノシクロヘキサン、1, 4 - ジアミノシクロヘキサン、ピペラジン、2, 5 - ジメチルピペラジン、2 - メチルピペラジン、2, 6 - ジメチルピペラジン、2, 3, 5 - トリメチルピペラジン、2, 5 - ジエチルピペラジン、2, 3, 5 - トリエチルピペラジン、2 - n - プロピルピペラジン、2, 5 - ジ - n - ブチルピペラジン、1, 3 - ビスピペリジルプロパン、4 - アミノメチルピペラジンなどの脂環式多官能アミン等を挙げることができる。中でも、膜の選択分離性や透過性、耐熱性を考慮すると一分子中に2～4個の一級および／または二級アミノ基を有する脂肪族多官能アミンであることが好ましく、中でもより高い溶質除去性能、水透過性能を有するナノ濾過膜を幅広い組成比で得ることができるピペラジンや2, 5 - ジメチルピペラジンを用いることがより好ましい。これらの多官能アミンは、単独で用いてもよいし、混合して用いてもよい。

[0032] 芳香族系ポリアミドの場合、多官能アミンとしては、一分子中に2個以上のアミノ基を有するアミンであり、オルト位 (o-) に2個のアミノ基を有するo-芳香族ジアミンを含むものが好ましい。さらに多官能アミンとしては、メタ位 (m-) に2個のアミノ基を有するm-芳香族ジアミン、パラ位 (p-) に2個のアミノ基を有するp-芳香族ジアミンならびに脂肪族系アミンおよびその誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種、中でも、緻密で剛直な構造を有するために阻止性能と透水性能のポテンシャルに優れ、さらに耐久性、特に耐熱性に優れた膜を得ることが容易なm-芳香族ジアミンやp-芳香族ジアミンを含んでいることも好ましい。

[0033] ここで、o-芳香族ジアミンとして好ましく用いられるのはo-フェニレンジアミンである。m-芳香族ジアミンとしては、m-フェニレンジアミン

が好ましいが、3, 5-ジアミノ安息香酸や2, 6-ジアミノピリジン等を用いることもできる。p-芳香族ジアミンとしてはp-フェニレンジアミンが好ましいが、2, 5-ジアミノベンゼンスルホン酸やp-キシリレンジアミン等を用いることもできる。

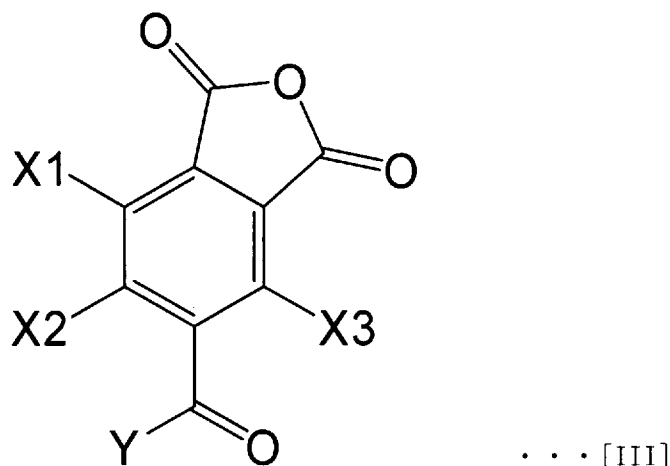
[0034] これら多官能アミンの製膜原液中におけるモル比は、用いるアミンおよび酸ハロゲン化物によって適宜最適な組成比を選ぶことができるが、o-芳香族ジアミンの添加比率が高いほど透水性は向上し、反面、溶質全体の阻止性能は低下する。また、脂肪族多官能アミンを多くすることで、多価イオンと一価イオンの分離性能が向上する。これによって目的とする透水性能とイオン分離性能、溶質全体の阻止性能を満足する本発明の液体分離膜を得ることが可能となる。

[0035] 多官能酸ハロゲン化物とは、一分子中に少なくとも2個のハロゲン化カルボニル基を有する酸ハロゲン化物や多官能酸無水物ハロゲン化物で、上記多官能アミンとの反応により架橋ポリアミドの分離機能層を形成するものであれば特に限定されるものではない。たとえば、3官能酸ハロゲン化物では、トリメシン酸クロリド、1, 3, 5-シクロヘキサントリカルボン酸トリクロリド、1, 2, 4-シクロブタントリカルボン酸トリクロリドなどを挙げることができるが、2官能酸ハロゲン化物では、ビフェニルジカルボン酸ジクロリド、ビフェニレンカルボン酸ジクロリド、アゾベンゼンジカルボン酸ジクロリド、テレフタル酸クロリド、イソフタル酸クロリド、ナフタレンジカルボン酸クロリドなどの芳香族2官能酸ハロゲン化物、アジポイルクロリド、セバコイルクロリドなどの脂肪族2官能酸ハロゲン化物、シクロペンタンジカルボン酸ジクロリド、シクロヘキサンジカルボン酸ジクロリド、テトラヒドロフランジカルボン酸ジクロリドなどの脂環式2官能酸ハロゲン化物を挙げることができる。多官能アミンとの反応性を考慮すると、多官能酸ハロゲン化物は多官能酸塩化物であることが好ましく、また、膜の選択分離性、耐熱性を考慮すると、一分子中に2~4個の塩化カルボニル基を有する多官能芳香族酸塩化物であることが好ましい。中でも、入手の容易性や取り扱いの

しやすさの観点から、トリメシン酸クロリドを用いるとより好ましい。これらの多官能酸ハロゲン化物は、単独で用いてもよいし、混合して用いてもよい。

[0036] また、多官能酸無水物ハロゲン化物としては、一分子中に 1 個以上の酸無水物部分と 1 個以上のハロゲン化カルボニル基を有し、無水安息香酸、無水フタル酸のカルボニルハロゲン化物である、下記一般式[III]で表されるトリメリット酸無水物ハロゲン化物及びその誘導体が好ましく用いられる。

[0037] [化1]



[0038] [III] 式中、X 1 および X 2 は、C 1 ～C 3 の直鎖状あるいは環状の飽和、不飽和脂肪族基、H、OH、COOH、SO₃H、COF、COCl、COBr、COI のいずれかから選ばれる。または、X 1 と X 2 との間で酸無水物を形成していても良い。X 3 は C 1 ～C 3 の直鎖状あるいは環状の飽和、不飽和脂肪族基、H、OH、COOH、SO₃H、COF、COCl、COBr、COI のいずれかから選ばれる。Y は H、F、Cl、Br、I または C 1 ～C 3 の炭化水素から選ばれる。

[0039] 一方、例えばアルカリ金属イオンがナトリウムイオンで 50000ppm 以上 100000ppm 以下の相当量がナノ濾過膜を透過する際に、アルカリ金属塩と精製阻害物質の分離が好ましく高効率に達成される。つまり、高塩濃度条件では活量係数が低下し、さらに荷電膜に対する高濃度イオンの遮蔽効果が働く条件下

では、メカニズムが十分に解明されていないものの、無機塩の分離に際しても、荷電反発や膜との親和性に比べ、サイズ分離の効果が高く寄与するものと思われる。加えて、透過水へのリチウム濃縮が可能となり好ましい。驚くべきことに、特定の濃度条件では分離膜面での濃度分極効果により透過側への易透過性物質の能動輸送が起こることを見出したものである。

[0040] ナノ濾過膜による濾過は、前記アルカリ金属塩水溶液を、圧力0.1 MPa以上8 MPa以下の範囲でナノ濾過膜に供給することが好ましい。圧力が0.1 MPaより低ければ膜透過速度が低下し、8 MPaより高ければ膜の損傷に影響を与えるおそれがある。また、圧力が0.5 MPa以上6 MPa以下で供給すれば、膜透過流束が高いことから、金属塩水溶液を効率的に透過させることができ、膜の損傷に影響を与える可能性が少ないことからより好ましく、1 MPa以上4 MPa以下で供給することが特に好ましい。前記ナノ濾過膜による濾過では、アルカリ金属塩水溶液の浸透圧以下の圧力で透過することで、膜の損傷に影響を与える可能性がより小さくなる。

[0041] さらに、精製アルカリ金属塩を濃縮などによって得る後続の工程に適した金属塩成分比となるように、アルカリ金属塩水溶液の一部と分離膜で精製阻害物質を除去する処理工程により生成する透過水を混合することが好ましい。

実施例

[0042] 以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。実施例および比較例における測定は次のとおり行った。

[0043] (イソプロピルアルコール除去率)

分離膜に、温度25℃、pH6.5に調製した1000ppmイソプロピルアルコール水溶液を操作圧力0.75 MPaで供給したときの透過水と供給水のイソプロピルアルコール濃度を比較することにより評価した。すなわち、イソプロピルアルコール除去率(%) = $100 \times (1 - (\text{透過水中のイソプロピルアルコール濃度} / \text{供給水中のイソプロピルアルコール濃度}))$ で算出した。なお、イソ

プロピルアルコール濃度はガスクロマトグラフ（島津製作所製GC-18A）を用いて求めた。

[0044] （グルコース除去率）

分離膜に、温度25℃、pH6.5に調製した1000ppmグルコース水溶液を操作圧力0.75 MPaで供給したときの透過水と供給水のグルコース濃度を比較することにより評価した。すなわち、グルコース除去率（%）＝100×（1－（透過水中のグルコース濃度／供給水中のグルコース濃度））で算出した。なお、グルコース濃度は屈折率計（島津製作所製RID-6A）により求めた。

[0045] （かん水の調製）

各種金属塩を含む水溶液2種類を以下の条件で調製した。

[0046] かん水Aとして、純水1 L中に塩化リチウム（4.3 g）、塩化ナトリウム（52.3 g）、四ホウ酸ナトリウム（10.4 g）、硫酸ナトリウム（25.3 g）、塩化カリウム（61.0 g）、塩化マグネシウム（51.0 g）、塩化カルシウム（2.0 g）の割合でそれぞれ加え、25℃にて8時間攪拌の上溶解した。この溶液を濾別（No. 2ろ紙）し、イオンクロマトグラフ測定により得られた溶液の各種イオン濃度を定量したところ、表1の通りとなった。

[0047] かん水Bとして、純水1 L中に塩化リチウム（2.1 g）、塩化ナトリウム（46.5 g）、四ホウ酸ナトリウム（5.2 g）、硫酸ナトリウム（12.6 g）、塩化カリウム（30.5 g）、塩化マグネシウム（25.5 g）、塩化カルシウム（1.0 g）、の割合でそれぞれ加え、25℃にて8時間攪拌の上溶解した。pHは塩酸で調整した。この溶液を濾別（No. 2ろ紙）し、イオンクロマトグラフ測定により得られた溶液の各種イオン濃度を定量したところ、表1の通りとなった。

[0048] （イオン除去率）

半透膜に、温度25℃に調整した前記かん水を操作圧力2.0 MPaで供給するときの透過水塩濃度をイオンクロマトグラフ測定により、次の式から求めた。

イオン除去率＝100×{1－（透過水中の塩濃度／供給水中の塩濃度）}

(膜透過流束)

供給水として前記かん水を使用し、膜面 1 平方メートル当たり、1 日の透水量 (立方メートル) から膜透過流束 ($\text{m}^3/\text{m}^2/\text{日}$) を求めた。

[0049] (微多孔性支持膜の作製)

ポリエステル繊維からなる不織布 (通気度 $0.5 \sim 1 \text{ cc}/\text{cm}^2/\text{sec}$) 上にポリスルホンの 15.0 重量%ジメチルホルムアミド (DMF) 溶液を $180 \mu\text{m}$ の厚みで室温 (25°C) でキャストし、ただちに純水中に浸漬して 5 分間放置することによって繊維補強ポリスルホン支持膜からなる微多孔性支持膜 (厚さ $150 \sim 160 \mu\text{m}$) を作製した。

[0050] (分離膜 A の作製)

微多孔性支持膜を多官能アミン全体 1.5 重量%で、メタフェニレンジアミン/1, 3, 5-トリアミノベンゼン = 70/30 モル比となるように調製した多官能アミンおよび ϵ -カプロラクタムの 3.0 重量%を含む水溶液中に 2 分間浸漬し、該支持膜を垂直方向にゆっくりと引き上げ、エアーノズルから窒素を吹き付け支持膜表面から余分な水溶液を取り除いた後、トリメシン酸クロリド 0.05 重量%を含む *n*-デカン溶液を表面が完全に濡れるように塗布して 1 分間静置した。次に膜から余分な溶液を除去するために、膜を 2 分間垂直に把持して液切りを行って、送風機を使い 20°C の気体を吹き付けて乾燥させた。このようにして得られた分離膜を、0.7 重量%の亜硝酸ナトリウム及び 0.1 重量%の硫酸を含む水溶液により室温で 2 分間処理した後、直ちに水で洗い、室温にて保存し分離膜 A を得た。

[0051] (分離膜 B の作製)

微多孔性支持膜をピペラジン 0.25 重量%を含む水溶液中に 2 分間浸漬し、該支持膜を垂直方向にゆっくりと引き上げ、エアーノズルから窒素を吹き付け支持膜表面から余分な水溶液を取り除いた後、トリメシン酸クロリド 0.17 重量%を含む *n*-デカン溶液を、 $160 \text{ cm}^3/\text{m}^2$ の割合で支持膜表面が完全に濡れるように塗布して 1 分間静置した。次に膜から余分な溶液を除去するために、膜を 1 分間垂直に把持して液切りを行って、送風機を使

い20℃の気体を吹き付けて乾燥させた。乾燥後、直ちに水で洗い、室温にて保存し分離膜Bを得た。

[0052] (分離膜Cの作製)

微多孔性支持膜をピペラジン1.0重量%、リン酸3ナトリウム12水和物1.5重量%、ドデシル硫酸ナトリウム0.5重量%を含む水溶液中に2分間浸漬し、該支持膜を垂直方向にゆっくりと引き上げ、エアーノズルから窒素を吹き付け支持膜表面から余分な水溶液を取り除いた後、トリメシン酸クロリド0.2重量%を含むn-デカン溶液を、 $160\text{ cm}^3/\text{m}^2$ の割合で支持膜表面が完全に濡れるように塗布して1分間静置した。次に膜から余分な溶液を除去するために、膜を1分間垂直に把持して液切りを行って、送風機を使い20℃の気体を吹き付けて乾燥させた。乾燥後、直ちに水で洗い、室温にて保存し分離膜Cを得た。

[0053] (分離膜Dの作製)

SCL-100(東レ(株)製 酢酸セルロース逆浸透膜)をpH9に調整した0.1重量%の次亜塩素酸ナトリウム水溶液に室温で24時間処理した後、直ちに水で洗い、室温にて保存して分離膜Dを得た。

[0054] (実施例1)

分離膜として、UTC-60(東レ(株)製 架橋芳香族ポリアミドナノ濾過膜)を用い、かん水AおよびBそれぞれを原水としてイオン除去率、水透過性能を評価した。イソプロピルアルコール除去率およびグルコース除去率をあわせ、結果を表1に示す。

[0055] (比較例1)

分離膜として、分離膜Aを用いた以外は実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

[0056] (実施例2)

分離膜として、分離膜Bを用いた以外は実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

[0057] (実施例3)

分離膜として、分離膜Cを用いた以外は実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

[0058] (比較例2)

分離膜として、分離膜Dを用いた以外は実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

[0059] 表1の結果の通り、精製阻害物質となる、マグネシウムイオン、硫酸イオン等のイオン阻止能を発揮するためにはグルコース除去率が90%以上であることが必要であり、適正な水透過量、かつ選択透過性のバランス(Mg/Li比)から考えて、グルコース除去率とイソプロピルアルコール除去率の差は30%以上であることが必要であることが明らかとなった。

[0060] [表1]

			実施例1	比較例1	実施例2	実施例3	比較例2
イソプロピルアルコール除去率(%)			35	71	31	45	5
グルコース除去率(%)			95	99	94	90	83
かん水A	イオン濃度	ppm	除去率	除去率	除去率	除去率	除去率
			%	%	%	%	%
	Li ⁺	210	4.2	47.7	3.0	11.1	2.3
	Na ⁺	6500	13.8	42.9	14.5	16.0	0.6
	K ⁺	8700	15.3	37.9	18.5	15.8	9.1
	Mg ²⁺	4500	93.6	94.5	95.9	66.0	8.5
	Ca ²⁺	440	86.4	94.1	91.1	62.6	7.6
	SO ₄ ²⁻	5900	99.9	97.3	99.4	98.7	5.2
	Cl ⁻	48000	30.0	53.4	32.4	19.4	3.6
	Mg/Li	21.4	1.5	2.3	0.9	8.3	20.1
水透過量(m ³ /m ² /d)			0.78	0.06	0.54	1.44	0.88
かん水B	イオン濃度	ppm	除去率	除去率	除去率	除去率	除去率
			%	%	%	%	%
	Li ⁺	460	-18.0	74.2	-23.5	-13.3	1.6
	Na ⁺	24000	2.9	76.7	-1.7	5.3	2.1
	K ⁺	25000	5.7	75.9	2.6	7.1	2.3
	Mg ²⁺	14000	87.5	96.0	91.9	78.2	3.1
	Ca ²⁺	2600	87.5	96.6	90.4	83.0	9.8
	SO ₄ ²⁻	15000	99.8	98.3	99.6	98.6	2.2
	Cl ⁻	132000	57.0	90.8	74.7	62.0	3.3
	Mg/Li	30.4	3.1	4.6	1.9	5.7	30.0
水透過量(m ³ /m ² /d)			0.21	> 0.01	0.12	0.36	0.76

注：除去率が負の値で示されている場合は、濃縮されていることを意味する。

[0061] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは、当業者にとって明らかである。

本出願は、2010年12月1日出願の日本特許出願2010-268014に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0062] 本発明は、湖水、地下水、産業廃水などからリチウムやカリウムなどのアルカリ金属を効率的に分離回収する方法として好適に利用できる。

請求の範囲

- [請求項1] アルカリ金属塩水溶液から精製アルカリ金属塩を分離回収する方法であって、0.75MPaの操作圧力で25℃、pH6.5の1000ppmグルコース水溶液および25℃、pH6.5の1000ppmイソプロピルアルコール水溶液をそれぞれ透過させた時のグルコース除去率及びイソプロピルアルコール除去率が下式（I）及び（II）を同時に満足する分離膜でアルカリ金属塩水溶液から精製阻害物質を除去する処理工程を含むことを特徴とする、精製アルカリ金属塩の分離回収方法。
- グルコース除去率 $\geq$ 90% ・ ・ ・ （I）
- グルコース除去率－イソプロピルアルコール除去率 $\geq$ 30% ・ ・ ・ （II）
- [請求項2] 前記アルカリ金属塩水溶液中のリチウムイオン濃度が0.5ppm以上1000ppm以下の範囲である請求項1に記載の精製アルカリ金属塩の分離回収方法。
- [請求項3] 前記アルカリ金属塩水溶液中のマグネシウムイオン濃度がリチウムイオン濃度に比して1000倍以下である請求項1または2に記載の精製アルカリ金属塩の分離回収方法。
- [請求項4] 前記アルカリ金属塩水溶液の一部と、前記処理工程により生成する透過水を混合する工程を含むことを特徴とする、請求項1～3のいずれか一項に記載の精製アルカリ金属塩の分離回収方法。
- [請求項5] 前記処理工程により、アルカリ金属塩水溶液中の精製阻害物質が除去されると共にリチウムが濃縮される、請求項1～4のいずれか一項に記載の精製アルカリ金属塩の分離回収方法。
- [請求項6] 前記処理工程の後に、アルカリ金属塩の濃縮処理を行う、請求項1～5のいずれか一項に記載の精製アルカリ金属塩の分離回収方法。
- [請求項7] 前記アルカリ金属塩水溶液中のマグネシウムイオン濃度がリチウムイオン濃度に比して7倍以下となるまで、前記処理工程を行う請求項1～6のいずれか一項に記載の精製アルカリ金属塩の分離回収方法。

- [請求項8] 前記精製阻害物質がマグネシウム塩および硫酸塩からなる群から選ばれる少なくとも1つであることを特徴とする、請求項1～7のいずれか一項に記載の精製アルカリ金属塩の分離回収方法。
- [請求項9] 前記処理工程での膜分離操作圧力が、前記アルカリ金属塩水溶液の浸透圧以下であることを特徴とする、請求項1～8のいずれか一項に記載の精製アルカリ金属塩の分離回収方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/077856

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01D15/04, B01D61/02, B01D61/12, C01D1/38, C01D3/14, C01D5/16, C01D7/32, C01D9/16, C01D13/00, C01D17/00, C01F1/00, C01F5/30, C01F11/32

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
A	X. WEN et al., Preliminary study on recovering lithium chloride from lithium-containing waters by nanofiltration, Separation and Purification Technology, 2006, Vol. 49, p. 230-236	1-9
A	Wen-tao YI et al., Removal of calcium and magnesium from LiHCO ₃ solutions for preparation of high-purity Li ₂ CO ₃ by ion-exchange resin, Desalination, 2009, Vol. 249, p. 729-735	1-9
A	JP 2001-508925 A (Pacific Lithium Ltd.), 03 July 2001 (03.07.2001), entire text & EP 1016152 A1 & WO 1998/059385 A1	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 February, 2012 (08.02.12)Date of mailing of the international search report
21 February, 2012 (21.02.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/077856

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-511379 A (PQ Holding, Inc.), 16 April 2002 (16.04.2002), entire text & US 6132618 A & EP 1071635 A2	1-9
A	JP 2009-270189 A (Yugen Kaisha KEE), 19 November 2009 (19.11.2009), entire text (Family: none)	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/077856

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

*C01D15/04(2006.01)i, B01D61/02(2006.01)i, B01D61/12(2006.01)i,
C01D1/38(2006.01)i, C01D3/14(2006.01)i, C01D5/16(2006.01)i,
C01D7/32(2006.01)i, C01D9/16(2006.01)i, C01D13/00(2006.01)i,
C01D17/00(2006.01)i, C01F1/00(2006.01)i, C01F5/30(2006.01)i,
C01F11/32(2006.01)i*

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

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. 特別ページ参照

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C01D15/04, B01D61/02, B01D61/12, C01D1/38, C01D3/14, C01D5/16, C01D7/32, C01D9/16, C01D13/00, C01D17/00, C01F1/00, C01F5/30, C01F11/32

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	X. WEN et al., Preliminary study on recovering lithium chloride from lithium-containing waters by nanofiltration, Separation and Purification Technology, 2006, Vol. 49, p. 230-236	1-9
A	Wen-tao Yi et al., Removal of calcium and magnesium from LiHCO ₃ solutions for preparation of high-purity Li ₂ CO ₃ by ion-exchange resin, Desalination, 2009, Vol. 249, p. 729-735	1-9

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 8 . 0 2 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 2 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鮎沢 輝万

4 G

3 5 5 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2001-508925 A (パシフィック・リシウム・リミテッド) 2001.07.03, 全文 & EP 1016152 A1 & WO 1998/059385 A1	1-9
A	JP 2002-511379 A (ピーキュー ホールディング, インコーポレイテッド), 2002.04.16, 全文 & US 6132618 A & EP 1071635 A2	1-9
A	JP 2009-270189 A (有限会社ケー・イー・イー) 2009.11.19, 全文 (ファミリーなし)	1-9

発明の属する分野の分類

C01D15/04(2006.01)i, B01D61/02(2006.01)i, B01D61/12(2006.01)i, C01D1/38(2006.01)i,
C01D3/14(2006.01)i, C01D5/16(2006.01)i, C01D7/32(2006.01)i, C01D9/16(2006.01)i,
C01D13/00(2006.01)i, C01D17/00(2006.01)i, C01F1/00(2006.01)i, C01F5/30(2006.01)i,
C01F11/32(2006.01)i