

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6133180号
(P6133180)

(45) 発行日 平成29年5月24日(2017.5.24)

(24) 登録日 平成29年4月28日(2017.4.28)

(51) Int.Cl.

F 1

C O 1 D 15/00 (2006.01)

C O 1 D 15/00

C O 2 F 1/469 (2006.01)

C O 2 F 1/46 1 O 3

B O 1 J 47/12 (2017.01)

B O 1 J 47/12

B O 1 D 61/46 (2006.01)

B O 1 D 61/46 5 O O

B O 1 J 39/20 (2006.01)

B O 1 J 39/20

請求項の数 7 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2013-193240 (P2013-193240)
 (22) 出願日 平成25年9月18日(2013.9.18)
 (65) 公開番号 特開2015-59059 (P2015-59059A)
 (43) 公開日 平成27年3月30日(2015.3.30)
 審査請求日 平成28年6月13日(2016.6.13)

(73) 特許権者 000001085
 株式会社クラレ
 岡山県倉敷市酒津1621番地
 (73) 特許権者 304020177
 国立大学法人山口大学
 山口県山口市吉田1677-1
 (74) 代理人 100087941
 弁理士 杉本 修司
 (74) 代理人 100086793
 弁理士 野田 雅士
 (74) 代理人 100112829
 弁理士 堤 健郎
 (74) 代理人 100142608
 弁理士 小林 由佳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム塩の回収方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムイオンを含む水を陰極と陽極の間に陽イオン交換膜と陰イオン交換膜とを交互に配列させた電気透析装置で処理し、リチウムイオン濃縮水を得るリチウム塩の回収方法において、

陽イオン交換膜として、アニオン性基を有するアニオン性重合体セグメントとビニルアルコール重合体セグメントを有するビニルアルコール系共重合体含有し、ドメインサイズ(X)が、 $0\text{ nm} < X < 150\text{ nm}$ の範囲内にあるミクロ相分離構造を有する陽イオン交換膜を用いることを特徴とするリチウム塩の回収方法。

【請求項 2】

前記ビニルアルコール系共重合体は、アニオン性基を含有しないビニルアルコール重合体含有する請求項 1 に記載のリチウム塩の回収方法。

【請求項 3】

前記ビニルアルコール系共重合体に架橋構造が導入されている、請求項 1 または 2 に記載のリチウム塩の回収方法。

【請求項 4】

前記ビニルアルコール系共重合体が、ビニルアルコール重合体ブロックとアニオン性基を有するアニオン性重合体ブロックを有するアニオン性ブロック共重合体であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のリチウム塩の回収方法。

【請求項 5】

10

20

前記ビニルアルコール系共重合体が、ビニルアルコール重合体ブロックとアニオン性基を有するアニオン性重合体ブロックを有するアニオン性グラフト共重合体であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のリチウム塩の回収方法。

【請求項 6】

前記陽イオン交換膜のイオン交換容量が、 0.30 meq/g 以上である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のリチウム塩の回収方法。

【請求項 7】

前記陽イオン交換膜の膜抵抗が、 50 cm^2 以下である請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のリチウム塩の回収方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム塩の回収方法に関するものである。さらに詳しくは、リチウムイオンを含む水を電気透析装置で処理することによりリチウム塩を回収する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、リチウムは、リチウムイオン電池等の原材料としての需要増加が著しい。リチウムは鉱石や塩湖かん水から採取される。電池の原材料としては炭酸リチウムの形態が好まれ、塩湖かん水由来のものは不純物の含有量が少ないため需要が伸びている。

リチウム採取を実施している塩湖かん水は、 $0.5 \sim 1.0$ 重量%の濃度でリチウムイオンを含有し、その他に、Na イオン、K イオン、Mg イオン、Cl イオン、B イオンなど種々のイオンを含有している。炭酸リチウムを効率的に回収するためには、塩湖かん水中のリチウムを 20 % 重量程度に濃縮する必要がある。一般に、8 ~ 18 ヶ月の期間を要して天日晶析法により濃縮されたかん水は、B、Mg を除去した後に、炭酸塩を添加し、反応晶析により炭酸リチウムを製造している。

20

天日晶析法によるリチウム濃縮は、天候の影響を受け易く、濃縮期間が長いため、上記技術の適用は立地条件に左右される。また、塩湖かん水には SO_4 イオンの含有量が高いかん水がある。こうした組成のかん水では Li_2SO_4 としてリチウムが析出するため、従来の天日晶析法では、リチウムの濃縮が困難である。そこで、天候の影響が小さく、かつ、 SO_4 イオンが多い塩湖かん水からリチウムを回収可能な方法の一つとして、イオン交換膜電気透析技術が知られている。

30

【0003】

特許文献 1 には、リチウムイオンを含む水を、イオン交換膜電気透析装置にて処理してリチウムイオンを濃縮する工程を含む、リチウム塩の回収方法であって、前記水は天日晶析法によりリチウム以外の 1 価イオンを低減させ、リチウムイオン含有率を高めた水であり、かつ前記天日晶析法は、該水の相平衡を操作し、リチウム以外の塩の析出を促進するため溶解度の高いイオンが添加させる、リチウム塩の回収方法が開示されている。当該方法によれば、かん水等のリチウム資源から効率よく、高回収率にてリチウム塩を回収できる。

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2012 - 214308

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献 1 では、使用されるイオン交換膜に関して、 Li^+ を濃縮させる機能を有するものであれば特に制限はないとして具体的開示はないが、特許文献 1 出願当時において実用化されている陽イオン交換膜を用いると、リチウムイオンを含む水を電気透析により濃縮する際に、電気透析装置の濃縮室での微生物増殖によるスライム発生防止効果が十分で

50

ない問題点があった。本発明者らは、これを解決すべき技術的課題とした。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者等は、上記課題について鋭意検討の結果、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、リチウムイオンを含む水を陰極と陽極の間に陽イオン交換膜と陰イオン交換膜とを交互に配列させた電気透析装置で処理し、リチウムイオン濃縮水を得るリチウム塩の回収方法において、

陽イオン交換膜として、アニオン性基を有するアニオン性重合体セグメントとビニルアルコール重合体セグメントを有するビニルアルコール系共重合体を含有し、ドメインサイズ(X)が、 $0\text{ nm} < X < 150\text{ nm}$ の範囲内にあるミクロ相分離構造を有する陽イオン交換膜を用いることを特徴とするリチウム塩の回収方法である。

10

【0007】

前記ビニルアルコール系共重合体は、アニオン性基を含有しないビニルアルコール重合体を含有することが好ましい。

【0008】

前記ビニルアルコール系共重合体に架橋構造が導入されていることが好ましい。

【0009】

前記ビニルアルコール系共重合体が、ビニルアルコール重合体ブロックとアニオン性基を有するアニオン性重合体ブロックを有するアニオン性ブロック共重合体であってもよい。

20

【0010】

前記ビニルアルコール系共重合体が、ビニルアルコール重合体ブロックとアニオン性基を有するアニオン性重合体ブロックを有するアニオン性グラフト共重合体であってもよい。

【0011】

前記陽イオン交換膜のイオン交換容量が、 0.30 meq/g 以上であることが好ましい。

【0012】

前記陽イオン交換膜の膜抵抗が、 50 cm^2 以下であることが好ましい。

【発明の効果】

30

【0013】

本発明に係るリチウム塩の回収方法によれば、リチウムイオンを含む水を電気透析処理することにより、高回収率でリチウム塩を回収することができる。本発明において、電気透析処理に用いられる陽イオン交換膜は、アニオン性重合体セグメントとビニルアルコール重合体セグメントを有するビニルアルコール系共重合体から構成され、前記ビニルアルコール系共重合体に不純物として含有されている塩類の含有量を減少させてイオン交換膜が製膜されているため、アニオン性重合体セグメントとビニルアルコール重合体セグメントとのミクロ相分離が抑制されて、ドメインサイズが 0 nm よりも大きく、 150 nm 以下の膜が形成されている。このため、陽イオン交換膜としては、ビニルアルコール重合体セグメントが高い親水性を有することで膜抵抗が小さく、上記のようにミクロ相分離が抑制されているため、イオンパス構造が緻密形成され、耐久性が高く、長期間にわたって効率よく、安定に電気透析を行うことができる。かかる陽イオン交換膜を用いてリチウムイオンを含む水に対して電気透析処理を行うことにより、陽イオン交換膜が処理される水に含まれる種々の有機物によって汚染されることなく、低い電気抵抗を維持しながら、長期間にわたって電気透析を安定に行うことが可能であり、リチウムイオンを含む水の処理を効率的に行うことが出来る。

40

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1(a)】本発明方法に用いられる陽イオン交換膜の一例である、実施例5で用いられるイオン交換膜(CEM-5)の透過型電子顕微鏡(TEM)写真である。

50

【図1(b)】本発明方法に用いられる陽イオン交換膜の一例である、実施例7で用いられるイオン交換膜(CEM-7)のTEM写真である。

【図1(c)】比較例1で用いられるイオン交換膜(CEM-8)のTEM写真である。

【図1(d)】比較例2で用いられるイオン交換膜(CEM-9)のTEM写真である。

【図1(e)】比較例3で用いられるイオン交換膜(CEM-10)のTEM写真である。

【図2】本発明において用いる陽イオン交換膜の膜抵抗の測定に用いる装置の説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明の特徴は、リチウムイオンを含む水を、陰極と陽極の間に陽イオン交換膜と陰イオン交換膜とを交互に配列させた電気透析装置で処理し、リチウムイオン濃縮水を得てリチウム塩を回収するにあたり、陽イオン交換膜としてアニオン性基を有するアニオン性重合体セグメントとビニルアルコール重合体セグメントを有するビニルアルコール系共重合体含有し、ドメインサイズ(X)が $0\text{ nm} < X \leq 150\text{ nm}$ の範囲内にあるミクロ相分離構造を有する陽イオン交換膜を用いる点にある。そこで、以下、本発明において用いられる陽イオン交換膜について詳述する。

本発明において、ミクロ相分離とは、2種類以上の鎖状高分子を含む共重合体において、同種のポリマーセグメント同士で凝集して、異種ポリマーセグメント間に斥力的な相互作用が働き、結果としてナノスケールからサブミクロンスケールの周期的な自己組織化構造を形成し、得られる周期構造を言い、具体的には、ビニルアルコール系共重合体のビニルアルコール重合体セグメントにアニオン性基を有するアニオン性重合体セグメントがミクロ分散してミクロ相分離構造を形成している。また、本発明において、ドメインとは、1本または複数のポリマー鎖において、同種のポリマーセグメントが凝集してできた塊のことを意味する。

【0016】

(陽イオン交換膜)

本発明に用いる陽イオン交換膜は、アニオン性基を有するアニオン性重合体セグメントとビニルアルコール重合体セグメントとを有するビニルアルコール系共重合体とから構成されている。通常、アニオン性重合体セグメントとビニルアルコール重合体セグメントとは共有結合で結合されて、ビニルアルコール系共重合体を構成している。本発明において、重合体セグメントとは、同一のモノマー単位が2個以上連結した同一の繰り返し単位を含む重合体鎖を意味し、ブロック共重合体における重合体ブロック、グラフト重合体における幹鎖または枝鎖に相当する重合体ブロックを包含する用語として用いられている。また、アニオン性基を有するアニオン性重合体セグメントにおいて、アニオン性基は重合体末端に含まれていてもよいので、アニオン性基を有する単量体が繰り返し単位でなくてもよい。

本発明に用いる陽イオン交換膜は、上記のように、アニオン性基を有するアニオン性重合体セグメントとビニルアルコール重合体セグメントを有するビニルアルコール系共重合体から構成されるが、この共重合体だけでなく、この共重合体に加えて、アニオン性重合体セグメントと結合していないアニオン性基を有しないビニルアルコール系重合体、ビニルアルコール重合体と結合していないアニオン性重合体を、相分離構造に影響しない程度に含んでいてもよい。

【0017】

本発明に用いる陽イオン交換膜は、ビニルアルコール系共重合体に含まれる塩類の含有量を低下させて製膜することにより、膜を構成するビニルアルコール系共重合体はミクロ相分離構造を示し、そのドメインサイズを 150 nm 以下にできることを本発明者は見出した。本発明において用いる陽イオン交換膜は、通常、ビニルアルコール重合体セグメントが架橋処理されて実用に供されるが、ドメインサイズ(X)が、 $0\text{ nm} < X \leq 150\text{ nm}$ の範囲に特定されることにより、イオンパス構造に変化がなく、膜構造が安定し、荷電

10

20

30

40

50

密度や膜抵抗などの電気特性が優れた、電気透析用として有用な陽イオン交換膜を得ることができる。上記のドメインサイズ(X)は、塩類含有量を低下させるほど小さくなり、 $1\text{ nm} \times 130\text{ nm}$ 、さらには $3\text{ nm} \times 100\text{ nm}$ とすることができる。

【0018】

本発明に用いる陽イオン交換膜は、上記のようにビニルアルコール重合体セグメントを有するビニルアルコール系共重合体から構成されているので、親水性のイオン交換膜である。このことにより被処理液中に含まれる有機物質の付着による汚染を抑制できる利点を有する。ここで構成ポリマーが親水性であるとは、上記アニオン性重合体であるために必要な官能基(アニオン性基)がない構造において親水性を有することを意味する。このように、構成重合体が親水性重合体であることにより、親水性度の高い陽イオン交換膜が得られ、被処理液中の有機汚染物質が陽イオン交換膜に付着して膜の性能を低下させる問題を低減できる。また、膜強度が高くなるという利点を有する。

【0019】

(アニオン性重合体)

本発明で用いられるアニオン性重合体セグメントを構成するアニオン性重合体は、分子鎖中にアニオン性基を含有する重合体である。当該アニオン性基は主鎖、側鎖、末端のいずれに含まれていても構わない。アニオン性基としては、スルホネート基、カルボキシレート基、ホスホネート基などが例示される。また、スルホン酸基、カルボキシル基、ホスホン酸基のように、水中において少なくともその一部が、スルホネート基、カルボキシレート基、ホスホネート基に変換し得る官能基も、アニオン性基に含まれる。この中で、イオン解離定数大きい点から、スルホネート基が好ましい。アニオン性重合体は、1種類のみアニオン性基を含有していてもよいし、複数種のアニオン性基を含有していてもよい。また、アニオン性基の対カチオンは特に限定されず、水素イオン、アルカリ金属イオン、などが例示される。この中で、設備の腐蝕問題が少ない点から、アルカリ金属イオンが好ましい。アニオン性重合体は、1種類のみ対カチオンを含有していてもよいし、複数種の対カチオンを含有していてもよい。

【0020】

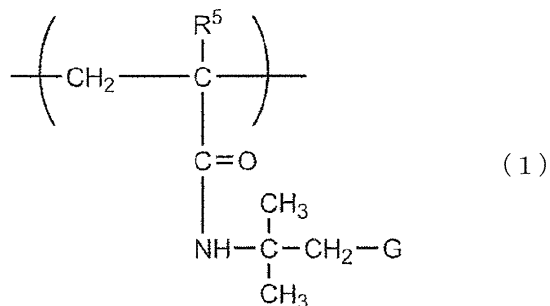
本発明で用いられるアニオン性重合体は、上記アニオン性基を含有する構造単位のみからなる重合体であってもよいし、上記アニオン性基を含有しない構造単位をさらに含む重合体であってもよい。また、これらの重合体は架橋性を有するものであることが好ましい。アニオン性重合体は、1種類のみ重合体からなるものであってもよいし、複数種のアニオン性重合体を含むものであってもよい。また、これらアニオン性重合体と別の重合体との混合物であっても構わない。ここでアニオン性重合体以外の重合体はカチオン性重合体でないことが望ましい。

【0021】

アニオン性重合体としては、以下の一般式(1)および(2)の構造単位を有するものが例示される。

【0022】

【化1】



【0023】

[式中、 R^5 は水素原子またはメチル基を表す。Gは $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3-\text{M}^+$ 、 $-\text{P}$

10

20

30

40

50

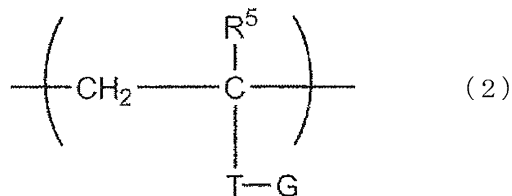
O_3H 、 $-\text{PO}_3-\text{M}^+$ 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ または $-\text{CO}_2-\text{M}^+$ を表す。 M^+ はアンモニウムイオンまたはアルカリ金属イオンを表す。]

【0024】

一般式(1)で表わされる構造単位を含有するアニオン性重合体としては、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸の単独重合体または共重合体などが例示される。

【0025】

【化2】



10

【0026】

[式中、 R^5 は水素原子またはメチル基を表わし、Tは水素原子がメチル基で置換されていてもよいフェニレン基またはナフチレン基を表わす。Gは一般式(1)と同義である。]

【0027】

一般式(2)で表わされる構造単位を含有するアニオン性重合体としては、p-スチレンスルホン酸ナトリウムなどp-スチレンスルホン酸塩の単独重合体または共重合体などが例示される。

20

【0028】

また、アニオン性重合体としては、ビニルスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸などのスルホン酸またはその塩の単独重合体または共重合体、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸等のジカルボン酸、その誘導体またはその塩の単独重合体または共重合体なども例示される。

【0029】

一般式(1)または(2)において、Gは、より高い荷電密度を与えるスルホネート基、スルホン酸基、ホスホネート基、またはホスホン酸基であることが好ましい。また一般式(1)および一般式(2)中、 M^+ で表わされるアルカリ金属イオンとしてはナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン等が挙げられる。

30

【0030】

(ビニルアルコール重合体セグメント)

本発明において、ビニルアルコール重合体セグメントを構成するポリビニルアルコールとしては、ビニルエステル系モノマーを重合して得られたビニルエステル系重合体をけん化し、ビニルエステル単位をビニルアルコール単位としたものが用いられる。前記ビニルエステル系モノマーとしては、例えば、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、ピバリン酸ビニル、パーサティック酸ビニル等を挙げることができ、これらのなかでも酢酸ビニルを用いるのが好ましい。

40

ビニルエステル系モノマーを共重合させる際には、必要に応じて共重合可能なモノマーを、発明の効果を損なわない範囲内(好ましくは50モル%以下、より好ましくは30モル%以下の割合)で共重合させても良い。

このようなビニルエステル系モノマーと共重合可能なモノマーとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン等の炭素数3~30のオレフィン類;アクリル酸およびその塩;アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸i-プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸i-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクタデシル等のアクリル酸エステル類;メタクリル酸およびその塩;メタクリル酸メチル、メタクリ

50

ル酸エチル、メタクリル酸 n - プロピル、メタクリル酸 i - プロピル、メタクリル酸 n - ブチル、メタクリル酸 i - ブチル、メタクリル酸 t - ブチル、メタクリル酸 2 - エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシル等のメタクリル酸エステル類；アクリルアミド、N - メチルアクリルアミド、N - エチルアクリルアミド、N , N - ジメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、アクリルアミドプロパンスルホン酸およびその塩、アクリルアミドプロピルジメチルアミンおよびその塩、N - メチロールアクリルアミドおよびその誘導体等のアクリルアミド誘導体；メタクリルアミド、N - メチルメタクリルアミド、N - エチルメタクリルアミド、メタクリルアミドプロパンスルホン酸およびその塩、メタクリルアミドプロピルジメチルアミンおよびその塩、N - メチロールメタクリルアミドおよびその誘導体等のメタクリルアミド誘導体；N - ビニルホルムアミド、N - ビニルアセトアミド、N - ビニルピロリドン等の N - ビニルアミド類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n - プロピルビニルエーテル、i - プロピルビニルエーテル、n - ブチルビニルエーテル、i - ブチルビニルエーテル、t - ブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、ステアリルビニルエーテル等のビニルエーテル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のハロゲン化ビニル類；酢酸アリル、塩化アリル等のアリル化合物；マレイン酸およびその塩またはそのエステル；イタコン酸およびその塩またはそのエステル；ビニルトリメトキシシラン等のビニルシリル化合物；酢酸イソプロペニル等を挙げることができる。

10

【 0 0 3 1 】

20

ビニルアルコール系共重合体におけるアニオン性基以外の部分の構造単位は、それぞれ独立に選択することができるが、前記共重合体は、同一の構造単位を有する単量体から構成されることが好ましい。これにより、ドメイン同士の間での親和性が高くなるため、陽イオン交換膜の機械的強度が増大する。ビニルアルコール系共重合体は、同一の構造単位を 5 0 モル % 以上有していることが好ましく、7 0 モル % 以上有していることがより好ましい。

【 0 0 3 2 】

また、親水性であることが望ましいことから、同一の構造単位がビニルアルコール単位であることが特に好ましい。ビニルアルコール単位を有することにより、グルタルアルデヒドなどの架橋処理剤によりドメイン同士の間を化学的に架橋することができるので、陽イオン交換膜の機械的強度をさらに高くすることもできる。

30

【 0 0 3 3 】

上記のように、本発明において、アニオン性重合体セグメントとビニルアルコール重合体セグメントとを有するビニルアルコール系共重合体は、アニオン性重合体セグメントとビニルアルコール重合体セグメントとが結合している構造が好ましい。

【 0 0 3 4 】

本発明に用いる陽イオン交換膜は、上記のようにアニオン性重合体セグメントにビニルアルコール重合体セグメントを有するビニルアルコール系共重合体から構成されているが、ビニルアルコール系共重合体は、アニオン性基を含有しないポリビニルアルコール重合体を含む混合物から構成されていてもよい。

40

【 0 0 3 5 】

(ブロックまたはグラフト共重合体)

本発明において、前記ビニルアルコール系共重合体は、アニオン性重合体セグメントとビニルアルコール重合体セグメントとがブロック共重合体またはグラフト共重合体を形成しているのが好ましい。なかでも、ブロック共重合体の方がより好適に用いられる。こうすることにより、陽イオン交換膜全体の強度の向上、膜の膨潤度の抑制、および形状保持についての機能を担うビニルアルコール重合体ブロックと、陽イオンを透過させる機能を担うアニオン性基単量体を重合してなるアニオン性重合体ブロックと、が役割分担でき、陽イオン交換膜のイオン透過機能と寸法安定性とを両立することができる。アニオン性基単量体を重合してなる重合体ブロックの構造単位は特に限定されないが、前記一般式 (1) ~

50

(2) で表わされるものなどが例示される。この中で、入手容易である点から、アニオン性重合体を構成する単量体としては、p - スチレンスルホン酸塩または 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸塩を用いて、p - スチレンスルホン酸塩を重合してなるアニオン性重合体ブロックとビニルアルコール重合体ブロックとを含有するアニオン性ブロック共重合体、または 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸塩を重合してなるアニオン性重合体ブロックとビニルアルコール重合体ブロックとからなるブロック共重合体が好ましく用いられる。

また、グラフト共重合体としては、アニオン性重合体セグメントを幹鎖として、ビニルアルコール重合体性セグメントを枝鎖とする場合と、ビニルアルコール重合体セグメントを幹鎖として、アニオン性重合体セグメントを枝鎖とする場合とがある。本発明においては特に限定されないが、強度的性質を得やすい点から、ビニルアルコールを幹鎖として、アニオン性重合体セグメントを枝鎖とするグラフト共重合体が好ましい。グラフト共重合方法としては、公知の方法が適用される。

【0036】

(ブロック共重合体の製造方法)

本発明で用いられるアニオン性単量体を重合してなるアニオン性重合体ブロックとビニルアルコール重合体ブロックとを含有するブロック共重合体の製造方法は主に次の2つの方法に大別される。すなわち、(1) 所望のブロック共重合体を製造した後、特定のブロックにアニオン性基を結合させる方法、および(2) 少なくとも1種類のアニオン性基単量体を重合させて所望のブロック共重合体を製造する方法である。このうち、(1) については、末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコールの存在下、1種類または複数種の単量体をブロック共重合させ、次いでブロック共重合体中の1種類または複数種の重合体成分にイオン基を導入する方法、(2) については、末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコールの存在下、少なくとも1種類のアニオン性基単量体をラジカル重合させることによりブロック共重合体を製造する方法が挙げられるが、これらの方法は、工業的な容易さから好ましい。特に、ブロック共重合体中のビニルアルコールブロックとアニオン性基単量体を重合してなるアニオン性重合体ブロックの各ブロックにおける構成単量体の種類や量を容易に制御できることから、末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコールの存在下、少なくとも1種類のアニオン性基単量体をラジカル重合させてブロック共重合体を製造する方法が好ましい。こうして得られるアニオン性基単量体を重合してなる重合体ブロックとビニルアルコール重合体ブロックとを含有するブロック共重合体には、末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコールが未反応のまま含まれていても構わない。

【0037】

これらのブロック共重合体の製造に用いられる、末端にメルカプト基を有するビニルアルコール系重合体は、例えば、特開昭59 - 187003号公報などに記載されている方法により得ることができる。すなわち、チオール酸の存在下にビニルエステル系単量体、例えば酢酸ビニルをラジカル重合して得られるビニルエステル系重合体をけん化する方法が挙げられる。このようにして得られる末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコールと、アニオン性基単量体とを用いてブロック共重合体を得る方法としては、例えば、特開昭59 - 189113号公報などに記載された方法が挙げられる。すなわち、末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコールの存在下にアニオン性基単量体をラジカル重合させることによりブロック共重合体を得ることができる。このラジカル重合は公知の方法、例えばバルク重合、溶液重合、パール重合、乳化重合などによって行うことができるが、末端にメルカプト基を含有するポリビニルアルコールを溶解し得る溶剤、例えば水やジメチルスルホキシドを主体とする媒体中で行うのが好ましい。また、重合プロセスとしては、回分法、半回分法、連続法のいずれをも採用することができる。

【0038】

上記ラジカル重合は、通常のラジカル重合開始剤、例えば、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ジイソプロピル

10

20

30

40

50

パーオキシカーボネート、4, 4 - アゾビス - (4 - シアノペンタノイックナトリウム)、4, 4 - アゾビス - (4 - シアノペンタノイックアンモニウム)、4, 4 - アゾビス - (4 - シアノペンタノイックカリウム)、4, 4 - アゾビス - (4 - シアノペンタノイックリチウム)等や2, 2 - アゾビス{2 - メチル - N - [1, 1 - ビス(ヒドロキシメチル) - 2 - ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}、2 過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の中から重合系にあったものを使用して行うことができるが、水系での重合の場合、ビニルアルコール系重合体末端のメルカプト基と臭素酸カリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素等の酸化剤によるレッドックス開始や、2 - アゾビス[2 - メチル - N (2 - ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]等でも可能である。特に、分解後もイオン性残基が発生しないものが特に好まれる。

10

【0039】

ビニルエステル系重合体のけん化反応の触媒としては通常アルカリ性物質が用いられ、その例として、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属の水酸化物、およびナトリウムメトキシドなどのアルカリ金属アルコキシドが挙げられる。けん化触媒は、けん化反応の初期に一括して添加しても良いし、あるいはけん化反応の初期に一部を添加し、残りをけん化反応の途中で追加して添加しても良い。けん化反応に用いられる溶媒としては、メタノール、酢酸メチル、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。これらの溶媒の中でもメタノールが好ましい。けん化反応は、バッチ法および連続法のいずれの方式にても実施可能である。けん化反応の終了後に、必要に応じて、残存するけん化触媒を中和しても良く、使用可能な中和剤として、酢酸、乳酸などの有機酸、および酢酸メチルなどのエステル化合物などが挙げられる。

20

【0040】

(ビニルアルコール重合体のけん化度)

ビニルアルコール重合体のけん化度は特に限定されないが、40 ~ 99.9 モル%であることが好ましい。けん化度が40 モル%未満だと、結晶性が低下し、陽イオン交換膜の強度が不足するおそれがある。けん化度が60 モル%以上であることがより好ましく、80 モル%以上であることがさらに好ましい。通常、けん化度は99.9 モル%以下である。このとき、前記ポリビニルアルコールが複数種のポリビニルアルコールの混合物である場合のけん化度は、混合物全体としての平均のけん化度をいう。なお、ポリビニルアルコールのけん化度は、JIS K 6726 に準じて測定した値である。

30

【0041】

(ポリビニルアルコールの重合度)

ビニルアルコール重合体セグメントを構成するポリビニルアルコールの粘度平均重合度(以下単に重合度と言うことがある)は特に限定されないが、50 ~ 10000 であることが好ましい。重合度が50 未満だと、実用上で陽イオン交換膜が十分な強度を保持できないおそれがある。重合度が100 以上であることがより好ましい。重合度が10000 を超えると重合体水溶液の粘度が高すぎて、塗布が困難になり、得られる膜に欠陥が生じやすくなるおそれがある。重合度が8000 以下であることがより好ましい。このとき、前記ポリビニルアルコールが複数種のポリビニルアルコールの混合物である場合の重合度は、混合物全体としての平均の重合度をいう。なお、ポリビニルアルコールの粘度平均重合度は、JIS K 6726 に準じて測定した値である。本発明で用いられるイオン基を含有しないポリビニルアルコールの重合度も、上記範囲であることが好ましい。

40

【0042】

(アニオン性基単量体単位の含有量)

陽イオン交換膜を構成するビニルアルコール系共重合体中のアニオン性基単量体単位の含有量は特に限定されないが、前記共重合体のアニオン性基単量体単位の含有量、すなわち、前記共重合体中の単量体単位の総数に対するアニオン性基単量体単位の数の割合が、0.1 モル%以上であることが好ましい。アニオン性基単量体単位の含有量が0.1 モル%未満だと、陽イオン交換膜中の有効荷電密度が低下し、電解質選択透過性が低下するおそれがある。アニオン性基単量体単位の含有量が0.5 モル%以上であることがより好ま

50

しく、1モル%以上であることがさらに好ましい。また、アニオン性基単量体単位の含有量は50モル%以下であることが好ましい。アニオン性基単量体単位の含有量が50モル%を超えると、陽イオン交換膜の膨潤度が高くなり、陽イオン交換膜中の有効荷電密度が低下し、電解質選択透過性が低下するおそれがある。アニオン性基単量体単位の含有量が30モル%以下であることがより好ましく、20モル%以下であることがさらに好ましい。ビニルアルコール系共重合体が、アニオン性基を含有する重合体とアニオン性基を含有しない重合体との混合物である場合や、アニオン性基を含有する重合体の複数種の混合物である場合のアニオン性基単量体単位の含有量は、混合物中の単量体単位の総数に対するアニオン性基単量体単位の数の割合をいう。

【0043】

(陽イオン交換膜の製造方法)

本発明に用いる陽イオン交換膜の製造方法の特徴は、ビニルアルコール重合体セグメントと、アニオン性基を有するアニオン性重合体セグメントを構成成分とするビニルアルコール系共重合体(好ましくは、ブロック共重合体)を主成分とし、前記共重合体中の塩類を低減し、製膜することで相分離ドメインサイズを小さくしたことにある。ここで言う塩類とは、ビニルアルコール重合体セグメントを構成するポリビニルアルコール中に含まれる不純物である硫酸塩、酢酸塩や、アニオン性基を有するアニオン性重合体セグメントを構成する、アニオン性基を有するモノマーに不純物として含まれる、臭化物塩、塩化物塩、硝酸塩、リン酸塩などの金属塩が挙げられる。例えば、 NaCl 、 NaBr 、 KCl 、 KBr 、 CaCl_2 、 ZnSO_4 、 Na_2CO_3 、 CH_3COONa 、 CH_3COOK 、 MgSO_4 、 CaSO_4 などが挙げられる。これらの塩類は、ビニルアルコール系共重合体に不可避免的に不純物として混入するものであるが、本発明者らはこの不純物の混入が、製膜時において、ビニルアルコール系共重合体におけるアニオン性重合体セグメントのミクロ相分離を大きくして、膜特性に悪影響を及ぼすことを見出した。本発明においては、ビニルアルコール系共重合体に含まれる塩類の含有量を低下させて製膜することで、膜の相分離ドメインサイズを小さくすることができる。このときのビニルアルコール系共重合体の重量(P)に対する塩類の重量(C)の比(重量比)(C)/(P)は、 $4.5/95.5$ 以下が必要で、より相分離ドメインサイズを小さくするには、 $4.0/96.0$ 以下、さらに好ましくは、 $3.5/96.5$ 以下である。重量比(C)/(P)が $4.5/95.5$ を超えると、アニオン性基重合体セグメントのミクロ相分離ドメインサイズが大きくなり、陽イオン交換膜として使用したとき、イオンパス構造に変化が生じて、耐久性のある陽イオン交換膜を得ることができない。

【0044】

ビニルアルコール系共重合体に含まれる塩類の含有量を所定値以下に減少させるには、特に限定されないが、例えば、ビニルアルコール重合体セグメントを構成するポリビニルアルコール中に含まれる不純物については、ポリマーフレークを水洗することにより減少させることができる。

また、アニオン性重合体セグメントを構成するポリマー中に含まれる不純物については、該ポリマーを適当な溶媒に溶解したポリマー溶液を貧溶媒中で再沈殿精製することにより減少させて、ポリマーを精製することができる。

なお、本発明において、塩類の含有量は上記のように低減されておればよく、したがって、ポリビニルアルコールとアニオン性重合体のどちらか一方または両方を精製して上記に規定する含有量に低減させればよい。

【0045】

(製膜)

上記により塩類含有量を調整されたビニルアルコール系共重合体を、水、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールなどの低級アルコール、又はこれらの混合溶媒から構成される溶媒に溶解して、ダイから押し出して膜状に成形し、溶媒を揮発除去することにより所定厚みの膜を形成することができる。皮膜をプレート上またはローラ上で成形する際の製膜温度は、特に限定されないが、通常、室温~100程度の温度

10

20

30

40

50

範囲が適当である。溶媒除去は、適宜加熱しておこなうことができる。

【0046】

(膜厚)

本発明に用いる陽イオン交換膜は、電気透析用電解質膜として必要な性能、機械的強度、ハンドリング性等の観点から、その膜厚が30～1000 μ m程度であることが好ましい。膜厚が30 μ m未満である場合には、膜の機械的強度が不十分となる傾向がある。逆に、膜厚が1000 μ mを超える場合には、膜抵抗が大きくなり、十分なイオン交換性が発現しないため、電気透析効率が低くなる傾向となる。好ましくは40～500 μ mであり、より好ましくは50～300 μ mである。

【0047】

(架橋処理)

本発明に用いる陽イオン交換膜においては、製膜後、架橋処理を施すことが好ましい。架橋処理を施すことによって、得られる陽イオン交換膜の機械的強度が増大する。架橋処理の方法は、重合体の分子鎖同士を化学的に結合する方法でもよく、また、熱処理などにより物理的な結合を導入してもよく、特に限定されない。

【0048】

化学的に結合する場合には、通常、架橋処理剤を含む溶液に浸漬する方法などが用いられる。該架橋処理剤としては、グルタルアルデヒド、ホルムアルデヒド、グリオキサールなどのポリビニルアルコールのアセタール化剤が例示されるが、なかでもグルタルアルデヒド、グリオキサールなどのジアルデヒド架橋剤が好ましい。該架橋処理剤の濃度は、通常、溶液に対する架橋処理剤の体積濃度が0.001～10体積%である。架橋反応は、上記のアルデヒドを、水、アルコールまたはそれらの混合溶媒中で、酸性条件下で、ビニルアルコール系共重合体を処理して、化学的に架橋結合を導入することにより行うことができる。架橋反応後、水洗して未反応のアルデヒド、酸などを取り除くのが好ましい。

【0049】

また、架橋処理の方法として、熱処理を行って分子鎖間に物理的な架橋を導入してもよい。熱処理を施すことによって、物理的な架橋が生じ、得られるイオン交換膜の機械的強度が増大する。熱処理の方法は特に限定されず、熱風乾燥機などが一般に用いられる。熱処理の温度は、特に限定されないが、ポリビニルアルコールの場合、50～250であることが好ましい。熱処理の温度が50未満だと、得られるイオン交換膜の機械的強度が不足するおそれがある。該温度が80以上であることがより好ましく、100以上であることがさらに好ましい。熱処理の温度が250を超えると、結晶性重合体が融解するおそれがある。該温度が230以下であることがより好ましく、200以下であることがさらに好ましい。

【0050】

前記製造方法においては、熱処理と化学的な架橋処理の両方を行ってもよいし、そのいずれかのみを行ってもよい。熱処理と架橋処理を両方行う場合、熱処理の後に架橋処理を行ってもよいし、架橋処理の後に熱処理を行ってもよいし、両者を同時に行ってもよい。熱処理の後に架橋処理を行うこと、特に、ビニルアルコール系共重合体溶液を溶解した溶液から製膜して得られる皮膜を、100以上の温度で熱処理した後、水、アルコール又はそれらの混合溶媒中で、酸性条件下、ジアルデヒド化合物による架橋処理を行うことが得られるイオン交換膜の機械的強度の面から好ましい。

【0051】

(イオン交換容量)

電気透析用の陽イオン交換膜として使用するのに十分なイオン交換性を発現するためには、得られるビニルアルコール系共重合体のイオン交換容量は0.30meq/g以上であることが好ましく、0.50meq/g以上であることがより好ましい。ビニルアルコール系共重合体のイオン交換容量の上限については、イオン交換容量が大きくなりすぎると親水性が高まり膨潤度の抑制が困難となるので、3.0meq/g以下であるのが好ましい。

【 0 0 5 2 】

(電気透析処理において用いられる陰イオン交換膜)

本発明における電気透析処理において、上述の陽イオン交換膜とともに用いられる陰イオン交換膜としては、特に限定はなく、第4級アンモニウム基等の強塩基性基を有するポリマーからなる膜、第1級アミノ基、第2級アミノ基、第3級アミノ基等の弱塩基性官能基を有するポリマーからなる膜を適宜選択して使用できる。

【 0 0 5 3 】

(リチウム含有水の前処理)

本発明において電気透析処理されるリチウムイオン含有水としては、リチウム以外の1価イオン(ナトリウム、カリウムなど)を低減させて、リチウムイオンの含有率を高めた水を用いるのが好ましい。このため、電気透析処理の前処理として、被処理水を天日昌析法などによりリチウムイオン以外の1価イオンを低減させることが好ましい。天日昌析法においては、リチウムを含む水に、 NaCl 、 KCl などの塩の析出を促進させるために NaCl 、 KCl よりも溶解度の高いイオン(Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} など)を添加し、リチウム含有水のリチウム濃度を高めることができる。

【 0 0 5 4 】

(電気透析)

本発明におけるリチウム塩の回収方法において、電気透析槽は、陽極と陰極との間に少なくとも一方が本発明における陽イオン膜を用いて、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜とを配列して構成される基本構造を有するものであれば、公知の電気透析槽を特に制限なく用いる。例えば、陰イオン交換膜及び陽イオン交換膜を交互に配列しこれらのイオン交換膜と室枠とによって脱塩室と濃縮室とが形成された基本構造よりなるフィルタープレス型やユニットセル型などのような電気透析槽が好適に使用できる。なお、かかる電気透析槽に用いる膜数あるいは脱塩室および濃縮室の流路間隔(膜間隔)等は、処理される被処理液の種類や処理量により適宜選定される。

【 0 0 5 5 】

(リチウム塩の回収)

上記の電気透析により得られた濃縮リチウム含有水は、通常、リチウム濃度が2質量%以上、好ましくは、5質量%以上に濃縮される。この濃縮画分を、加熱昌析、天日昌析などにより処理することによりリチウム塩を回収することができる。例えば、電気透析後に少量含まれる Na イオン、 K イオン、 Mg イオンなどを上記の加熱昌析、天日昌析により除去してから、リチウムイオン含有水に炭酸塩などを注入し、反応昌析により炭酸リチウムの塩としてリチウム塩を回収することができる。

【実施例】

【 0 0 5 6 】

以下、本発明を更に詳細に説明するため実施例を挙げるが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例中、特に断りのない限り「%」および「部」は重量基準である。

【 0 0 5 7 】

実施例および比較例に示す陽イオン交換膜の特性は、以下の方法により測定した。

【 0 0 5 8 】

1) 膜含水率(H)

イオン交換膜の乾燥重量を予め測定しておき、その後、脱イオン水に浸漬し膨潤平衡に達したところで湿潤重量を測定した。膜含水率(H)は下式により算出した。 $H = \{ (W_w - D_w) / 1.0 \} / \{ (W_w - D_w) / 1.0 + (D_w / 1.3) \}$
ここで1.0と1.3はそれぞれ水とポリマーの比重を示している。

・ H: 膜含水率 [-]

・ D_w : 膜の乾燥重量 [g]

・ W_w : 膜の湿潤重量 [g]

【 0 0 5 9 】

10

20

30

40

50

2) 陽イオン交換容量の測定

陽イオン交換膜を 1 mol/L の HCl 水溶液に 10 時間以上浸漬する。その後、 1 mol/L の NaNO_3 水溶液で水素イオン型をナトリウムイオン型に置換させ、遊離した水素イオンを酸-塩基滴定により定量した (Amol)。

【0060】

次に、同じ陽イオン交換膜を 1 mol/L の NaCl 水溶液に 4 時間以上浸漬し、イオン交換水で十分に水洗したのち熱風乾燥機中で 105°C 、8 時間乾燥し、乾燥時の重さ W (g) を測定した。

イオン交換容量は次式により算出した。

$$\cdot \text{イオン交換容量} = A \times 1000 / W \quad [\text{mmol/g - 乾燥膜}]$$

10

【0061】

3) ビニルアルコール系共重合体中の塩の測定

ビニルアルコール系共重合体中の塩類の量は、ビニルアルコール系共重合体の架橋前の皮膜をメタノール溶液にて 48 時間ソックスレー抽出を行い、抽出物を乾固後、イオンクロマトグラフィ ICS-5000 (DIONEX 社製) により測定を行った。

【0062】

4) 膜抵抗の測定

膜抵抗は、図 2 に示される白金黒電極板を有する 2 室セル中に陽イオン交換膜を挟み、膜の両側に 0.5 mol/L - NaCl 溶液を満たし、交流ブリッジ (周波数 10 サイクル/秒) により 25°C における電極間の抵抗を測定し、該電極間抵抗と陽イオン交換膜を設置しない場合の電極間抵抗との差により求めた。上記測定に使用する膜は、あらかじめ 0.5 mol/L - NaCl 溶液中で平衡にしたものを用いた。

20

【0063】

5) ドメインサイズの測定

蒸留水に浸漬した陽イオン交換膜を一边 1 cm の正方形に切り出して測定試料を作製した。この測定試料を、酢酸鉛 (II) で染色した後、TEM (透過電子顕微鏡) を用いて観察し、測定試料中の粒子群についての画像を得た。得られた画像について、三谷商事株式会社製画像処理ソフト「WINROOF」を用いて画像処理を行い、各々の粒子の最大粒子径を求めた。約 400 個の粒子について最大粒子径を求め、最大粒子径の累積頻度が 50% である粒子径を、陽イオン交換膜のアニオン性基ポリマーセグメントのドメインサイズとした。

30

【0064】

< PVA-1 (分子末端にメルカプト基を有するビニルアルコール系共重合体の合成) の作製 >

特開昭 59-187003 号公報に記載された方法によって、表 1 に示す分子末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコール (PVA-1) を合成した。PVA-1 の重合度およびけん化度を表 1 に示す。

【0065】

【表 1】

	重合度	けん化度 (モル%)	分子末端基
PVA-1	1500	98.5	メルカプト基

40

【0066】

< NaSS-1 (アニオン性単量体) >

表 2 に示すポリスチレンスルホン酸ナトリウムモノマー (NaSS: 東ソー製) をそのまま用いた。塩類の含有量はイオンクロマトグラフィ ICS-5000 (DIONEX 社製) により測定を行った。なお、表 2 に示す全塩量以外のモノマー中の不純物は水分とした。

【0067】

< NaSS-2 の作製 >

50

ポリスチレンスルホン酸ナトリウムモノマー（NaSS：東ソー製）を1000gと純水950g、水酸化ナトリウム40g、硝酸ナトリウム1gを60℃で1時間溶解させ、20℃に冷却して再結晶を行った。その後、遠心ろ過によりポリスチレンスルホン酸モノマーの結晶を分離し、結晶を乾燥させ表2に示すNaSS-2（精製ポリスチレンスルホン酸モノマー）を得た。塩類の含有量はイオンクロマトグラフィICS-5000（DIONEX社製）により測定を行った。

【0068】

【表2】

		NaBr(%)	NaOH(%)	NaSO ₄ (%)	NaCl(%)	全塩量(%)	水分(%)	モノマー純度(%)
NaSS-1	未精製	2.1	0.07	0.6	0.06	2.83	9.2	88
NaSS-2	精製	0.3	0.2	0.1	0.002	0.602	9.4	90

10

【0069】

< P - 1（アニオン性ブロック共重合体）の合成 >

還流冷却管、攪拌翼を備え付けた1L四つ口セパラブルフラスコに、水660g、末端にメルカプト基を有するビニルアルコール系重合体として表1に示すPVA-1を80gと、NaSS-1を46.6g仕込み、攪拌下95℃まで加熱して該ビニルアルコール系重合体とNaSS-1を溶解した。また、水溶液中に窒素をバブリングしながら30分間系内を窒素置換した。窒素置換後、90℃まで冷却し、上記水溶液に2,2'-アゾビス[2-メチル-N(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]5.4%溶液13mLを1.5時間かけて逐次的に添加してブロック共重合を開始、進行させた後、系内温度を90℃に1時間維持して重合をさらに進行させ、ついで冷却して、固形分濃度15%のPVA-(b)-p-スチレンスルホン酸ナトリウム水溶液を得た。得られた水溶液の一部を乾燥した後、重水に溶解し、400MHzでの¹H-NMR測定に付した結果、パラスチレンスルホン酸ナトリウム単位の変性量は10モル%であった。得られたアニオン性ブロック共重合体の特性を表3に示す。

20

【0070】

< P - 2の合成 >

アニオン性基含有単量体の種類および仕込み量を表3に示す内容に変更した。これ以外はP-1と同様の方法により固形分濃度15%のPVA-(b)-p-スチレンスルホン酸ナトリウム水溶液を得た。得られたアニオン性ブロック共重合体の特性を表3に示す。

30

【0071】

< P - 3の合成 >

還流冷却管、攪拌翼を備え付けた1L四つ口セパラブルフラスコに、水616g、末端にメルカプト基を有するビニルアルコール系重合体として表1に示すPVA-1を80gと、NaSS-1を46.6gと、を仕込み、攪拌下95℃まで加熱して該ビニルアルコール系重合体とNaSS-1を溶解した後、室温まで冷却した。該水溶液に1/2規定の硫酸を添加してpHを3.0に調整した。90℃まで加温し、また、水溶液中に窒素をバブリングしながら30分間系内を窒素置換した。窒素置換後、上記水溶液に過硫酸カリウムの2.5%水溶液63mLを1.5時間かけて逐次的に添加してブロック共重合を開始、進行させた後、系内温度を90℃に1時間維持して重合をさらに進行させ、ついで冷却して、固形分濃度15%のPVA-(b)-p-スチレンスルホン酸ナトリウムブロック共重合体水溶液を得た。得られた水溶液の一部を乾燥した後、重水に溶解し、400MHzでの¹H-NMR測定に付した結果、p-スチレンスルホン酸ナトリウム単位の変性量は10モル%であった。得られたアニオン性ブロック共重合体の特性を表3に示す。

40

【0072】

< P - 4～5の合成 >

アニオン性基含有単量体の種類および仕込み量を表3に示す内容に変更した。これ以外はP-3と同様の方法により固形分濃度15%のPVA-(b)-p-スチレンスルホン酸ナトリウム水溶液を得た。得られたアニオン性ブロック共重合体の特性を表3に示す。

50

【 0 0 7 3 】

< P - 6 の合成 >

攪拌機、温度センサー、滴下漏斗および還流冷却管を備え付けた 6 L のセパラブルフラスコに、酢酸ビニル 2 4 5 0 g、メタノール 7 6 2 g、および 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸ナトリウム (AMPSS) 2 7 g を仕込み、攪拌下に系内を窒素置換した後、内温を 6 0 °C まで上げた。この系に 2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を 0 . 8 g 含有するメタノール 2 0 g を添加し、重合反応を開始した。重合開始時点より 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸ナトリウム (AMPSS) を 2 5 質量 % 含有するメタノール溶液 5 6 7 g を系内に添加しながら、4 時間重合反応を行った後、重合反応を停止した。重合反応を停止した時点における系内の固形分濃度、すなわち、重合反応スラリー全体に対する固形分の含有率は 3 0 質量 % であった。ついで、系内にメタノール蒸気を導入することにより、未反応の酢酸ビニル単量体を追い出し、ビニルエステル共重合体を 3 0 質量 % 含有するメタノール溶液を得た。

10

【 0 0 7 4 】

このビニルエステル共重合体を 3 0 質量 % 含有するメタノール溶液に、該共重合体中の酢酸ビニル単位に対する水酸化ナトリウムのモル比が 0 . 0 2、ビニルエステル共重合体の固形分濃度が 3 0 質量 % となるように、メタノール、水酸化ナトリウムを 1 0 質量 % 含有するメタノール溶液をこの順序で攪拌下に加え、4 0 °C でけん化反応を開始した。

【 0 0 7 5 】

けん化反応の進行に伴ってゲル化物が生成した直後に、これを反応系から取り出して粉碎し、ついで、ゲル化物が生成してから 1 時間が経過した時点で、この粉碎物に酢酸メチルを添加することにより中和を行い、膨潤状態のポリビニルアルコール - ポリ (2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸ナトリウム) のランダム共重合体の水溶液を得た。この膨潤したアニオン性重合体に対して質量基準で 6 倍量 (浴比 6 倍) のメタノールを加え、還流下に 1 時間洗浄し、該重合体をろ取した。該重合体を 6 5 °C で 1 6 時間乾燥した。得られた重合体を重水に溶解し、4 0 0 M H z での ^1H - N M R 測定を行ったところ、該アニオン性重合体中のアニオン性単量体の含有量、すなわち、該重合体中の単量体単位の総数に対する 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸ナトリウム単量体単位の数の割合は 5 モル % であった。得られたアニオン性ランダム共重合体の特性を表 4 に示す。

20

【 0 0 7 6 】

【表 3】

	PVA系重合体	アニオン性基含有単量体		水 (g)	開始剤			重合 時間 (hr)	固形分 濃度 (wt%)	ブロック重合体(P) 変性量 (モル%)
					開始剤種類	濃度 (wt%)	量 (ml)			
P-1	80	NaSS-1	46.6	660	アゾ系開始剤	5.4	13	1.5	15	10
P-2	80	NaSS-2	45.5	655	アゾ系開始剤	5.4	13	1.5	15	10
P-3	80	NaSS-1	46.6	616	KPS	2.5	63	1.5	15	10
P-4	80	NaSS-2	45.5	610	KPS	2.5	63	1.5	15	10
P-5	80	NaSS-2	21.4	465	アゾ系開始剤	5.4	6.2	1.5	15	5

30

【 0 0 7 7 】

40

【表 4】

	酢酸ビニル (g)	重合条件										けん化条件			アニオン性重合体	
		種類	イオン基含有単量体				初期仕込み MeOH	重合開始 剤 (AIBA N)	重合時間 (h)	固形分濃 度 (質量)%	けん化濃 度 (質量%)	NaOH モル比	けん化度 (モル%)	重合度	アニオン 性単量体 含有量	
			初期仕込み量 (g)	逐次添加量 (ml)	逐次添加濃度 (%)											
P-6	2450	AMPS1)	27	567	25	762	0.8	4	30	30	0.02	98.5	1700	5		

1)AMPS:2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム

< C E M - 1 の作製 >

P - 3 の樹脂を濃度 1 0 w t % まで希釈し、樹脂溶液の 1 倍の体積のメタノールにより再沈して塩類を除去した樹脂を取り出した。このとき含有塩量 (C) は、 4 . 5 w t % であった。次いで、必要量の蒸留水を加えて濃度 1 5 w t % の水溶液を調整した。この水溶液を縦 2 7 0 m m × 横 2 1 0 m m のアクリル製のキャスト板に流し込み、余分な液、気泡を除去した後、 5 0 のホットプレート上で 2 4 時間乾燥させることにより、皮膜を作製した。

【 0 0 7 9 】

こうして得られた皮膜を、 1 6 0 で 3 0 分間熱処理し、物理的な架橋を生じさせた。ついで、皮膜を 2 m o l / L の硫酸ナトリウムの電解質水溶液に 2 4 時間浸漬させた。該水溶液にその p H が 1 になるように濃硫酸を加えた後、 1 . 0 体積 % グルタルアルデヒド水溶液に皮膜を浸漬し、 2 5 で 2 4 時間スターラーを用いて攪拌し、架橋処理を行った。ここで、グルタルアルデヒド水溶液としては、石津製薬株式会社製「グルタルアルデヒド」(2 5 体積 %) を水で希釈したものをを用いた。架橋処理の後、皮膜を脱イオン水に浸漬し、途中数回脱イオン水を交換しながら、皮膜が膨潤平衡に達するまで浸漬させ、陽イオン交換膜を得た。

【 0 0 8 0 】

(イオン交換膜の評価)

このようにして作製した陽イオン交換膜を、所望の大きさに裁断し、測定試料を作製した。得られた測定試料を用い、上記方法にしたがって、膜含水率、陽イオン交換容量、膜抵抗の測定、相分離ドメインサイズの測定を行なった。得られた結果を表 5 に示す。

【 0 0 8 1 】

< C E M - 2 の作製 >

P - 3 の樹脂を濃度 1 0 w t % まで希釈し、樹脂溶液の 2 倍の体積のメタノールにより再沈して塩類を除去した樹脂を取り出した。次いで、必要量の蒸留水を加えて濃度 1 5 w t % の水溶液を調整した。この水溶液を縦 2 7 0 m m × 横 2 1 0 m m のアクリル製キャスト板に流し込み、余分な液、気泡を除去した後、 5 0 のホットプレート上で 2 4 時間乾燥させることにより、皮膜を作製した。このとき含有塩量 (C) は、 4 . 0 w t % であった。これ以外は、C E M - 1 と同様にして陽イオン交換膜の膜特性を測定した。得られた測定結果を表 5 に示す。

【 0 0 8 2 】

< C E M - 3 の作製 >

P - 2 の水溶液を縦 2 7 0 m m × 横 2 1 0 m m のアクリル製のキャスト板に流し込み、余分な液、気泡を除去した後、 5 0 のホットプレート上で 2 4 時間乾燥させることにより、皮膜を作製した。このとき含有塩量 (C) は、 2 . 8 w t % であった。これ以外は、C E M - 1 と同様にして陽イオン交換膜の膜特性を測定した。得られた測定結果を表 5 に示す。

【 0 0 8 3 】

< C E M - 4 の作製 >

C E M - 3 において、熱処理温度を表 5 に示すように変更した以外は、C E M - 3 と同様にして陽イオン交換膜の膜特性を測定した。得られた測定結果を表 5 に示す。

【 0 0 8 4 】

< C E M - 5 の作製 >

P - 3 の樹脂を濃度 1 0 w t % まで希釈し、樹脂溶液の 5 倍の体積のメタノールにより再沈して塩類を除去した樹脂を取り出した。次いで、必要量の蒸留水を加えて濃度 1 5 w t % の水溶液を調整した。この水溶液を縦 2 7 0 m m × 横 2 1 0 m m のアクリル製のキャスト板に流し込み、余分な液、気泡を除去した後、 5 0 のホットプレート上で 2 4 時間乾燥させることにより、皮膜を作製した。このとき含有塩量 (C) は、 2 . 0 w t % であった。これ以外は、C E M - 1 と同様にして陽イオン交換膜の膜特性を測定した。得られた測定結果を表 5 に示す。

【 0 0 8 5 】

< C E M - 6 の作製 >

P - 3 の樹脂を濃度 1 0 w t % まで希釈し、樹脂溶液の 1 0 倍の体積のメタノールにより再沈して塩類を除去した樹脂を取り出した。次いで、必要量の蒸留水を加えて濃度 1 5 w t % の水溶液を調整した。この水溶液を縦 2 7 0 m m × 横 2 1 0 m m のアクリル製のキャスト板に流し込み、余分な液、気泡を除去した後、5 0 °C のホットプレート上で 2 4 時間乾燥させることにより、皮膜を作製した。このとき含有塩量 (C) は、1 . 5 w t % であった。これ以外は、C E M - 1 と同様にして陽イオン交換膜の膜特性を測定した。得られた測定結果を表 5 に示す。

【 0 0 8 6 】

< C E M - 7 ~ 1 1 の作製 >

陽イオン交換樹脂を表 5 に示した内容に変更した以外は C E M - 1 と同様にして陽イオン交換膜の膜特性を測定した。得られた測定結果を表 5 に示す。

【 0 0 8 7 】

【表 5】

	陽イオン交換樹脂			熱処理温度	架橋条件		陽イオン交換膜の特性				
	重合体(P)	含有塩量(C) (wt%)	C/P		架橋剤種類	濃度 (vol%)	膜厚 (μ m)	膜含水率(H) (%)	イオン交換容量 (mmol/g)	膜抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	ドメインサイズ (nm)
CEM-1	P-3	4.5	4.5/95.5	160	GA	1.0	80	33.5	1.4	10	144
CEM-2	P-3	4.0	4.0/96.0	160	GA	1.0	80	33.4	1.3	6	120
CEM-3	P-2	2.8	2.8/97.2	160	GA	1.0	80	33.0	1.4	2.3	82
CEM-4	P-2	2.8	2.8/97.2	160	GA	1.0	80	32.4	1.4	1.5	58
CEM-5	P-3	2.0	2.0/98.0	160	GA	1.0	80	32.3	1.3	1.1	32
CEM-6	P-3	1.5	1.5/98.5	160	GA	1.0	80	31.9	1.3	0.9	10
CEM-7	P-5	1.0	1.0/99.0	160	GA	1.0	80	28.3	0.7	3.3	4
CEM-8	P-3	6.1	6.1/93.9	160	GA	1.0	80	39.4	0.5	252	※1
CEM-9	P-4	5.2	5.2/94.8	160	GA	1.0	80	36.6	0.9	32	※2
CEM-10	P-1	=	=	160	GA	1.0	80	34.7	1.4	18	180
CEM-11	P-6	<1	<1 / >99.0	160	GA	1.0	80	25.2	0.9	11	※3

※1:相分離が激しく連続海島構造になり、一部が溶出。ドメインサイズが判定できず。

※2:相分離が激しく連続海島構造になり、ドメインサイズが判定できず。

※3:相分離は確認されず。

【0088】

図1(a)、図1(b)、図1(c)、図1(d)および図1(e)は、塩含有量の異なるブロック共重合体を用いた陽イオン交換膜のTEM写真を示している(塩含有量は、表5を参照)。図1(a)~図1(e)のTEM写真から、相分離構造は塩含有量により

10

20

30

40

50

変化し、塩含有重量 (C) / ブロック共重合体の重量 (P) の減少と共にドメインサイズが小さくなることわかる。特に変性量 10 モル % での含有塩の重量 (C) が最も少ない図 1 (b) [CEM - 7] では、膜の相溶性が向上し、ドメインサイズが 4 nm と非常に小さいものであった。一方で、含有塩重量 (C) の最も多い図 1 (c) [CEM - 8] では、相分離が激しく空隙が発生した。

【0089】

表 5 の結果からは、ドメインサイズが 150 nm 以下の陽イオン交換膜は、膜抵抗が低い膜となり、陽イオン交換膜として優れていることが判る (CEM - 1 ~ 7)。さらに、塩含有重量 (C) が 4.0 % 以下の膜は、ドメインサイズが 130 nm 以下であり、膜抵抗が低くなることわかる (CEM - 2 ~ 7)。一方で、ドメインサイズが 150 nm よりも大きい陽イオン交換膜は、高い膜抵抗を有し、陽イオン交換膜としての特性が発現しなかった (CEM - 8 ~ 10)。特に、塩含有量 (C) の多いものは膜のポリマーセグメントの相分離が激しく、イオン交換膜全体で空隙が発生し、イオン交換膜として満足のいく特性を発現していない (CEM - 8)。なお、CEM - 9 では、精製した NaSS - 2 を使用しているが、重合開始剤として KPS を使用しているため、得られた陽イオン交換樹脂中の塩含有量は高い。

一方で、完全相溶系であると考えられるミクロ相分離が確認されなかったランダムブロック共重合体の P - 6 を用いた膜 (CEM - 11) は、相分離ドメインサイズの小さいブロック共重合体 P - 5 (CEM - 7) に比べ、膜抵抗が高い (表 5)。これから、相分離ドメインが存在し、相分離ドメインサイズ (X) が 0 を超す、すなわち $X > 0$ であるブロック共重合体であることが、膜性能発現に重要であることがわかる。

【0090】

< 実施例 1 >

リチウム含有水として、南米塩湖から採取したかん水を採用した。該かん水は、約 10 日間天日晶析環境として室温 20 の環境下に蔵置し、高リチウム含有水を得た。この高リチウム含有水をろ過後、水で希釈することでリチウム含有量を 0.37 重量 % に調整し、電気透析用リチウム含有水を得た。

小型電気透析装置 CH - 0 型 (AGC エンジニアリング (株) 製) にて、陽イオン交換膜に CEM - 1、陰イオン交換膜にセレミオン AMV (AGC エンジニアリング (株) 製) を用いて陰極と陽極の両電極間に交互に配列してスタックを組み立て、前記電気透析用リチウム含有水を電気透析処理し、濃縮リチウム画分を得た。次いで、これを加熱晶析処理し、カリウムを回収すると共に濃縮リチウム水を得た。濃縮リチウム水中の SO_4 、K、Na の含有量はイオンクロマトグラフィ IC5 - 5000 (DIONEX 社製) にて測定した。濃縮リチウム水の SO_4 、K、Na に対する Li の濃縮比 (質量基準) を表 6 に示した。

ここで、電気透析処理では、回収率 85 % でユニットセル当たり 4 V の電圧を印加して 3 ヶ月連続運転を行った。3 ヶ月運転後、脱イオン装置を解体して、濃縮室の陽イオン交換膜でのスライム (粘着状物) 発生状況を目視判定した。結果を表 6 に示す。

【0091】

(スライム発生状況の判定)

- 1 : 陽イオン交換膜にスライムの発生はなかった。
- 2 : 陽イオン交換膜の一部にスライムが発生していた。
- 3 : 陽イオン交換膜の全体にスライムが発生していた。

【0092】

< 実施例 2 ~ 7 >

用いる陽イオン交換膜を表 6 に示す内容に変更した以外は実施例 1 と同様にして濃縮リチウム水を得た。得られた結果を表 6 に示す。

【0093】

< 比較例 1 ~ 4 >

用いる陽イオン交換膜を表 6 に示す内容に変更した以外は実施例 1 と同様にして濃縮リ

10

20

30

40

50

チウム水を得た。得られた結果を表 6 に示す。

【 0 0 9 4 】

< 比較例 5 >

陽イオン交換膜に市販品 C M X (株) アストム社製) を用いて実施例 1 同様にして濃縮リチウム水を得た。得られた結果を表 6 に示す。

【 0 0 9 5 】

【表 6】

	陽イオン 交換膜	陰イオン 交換膜	脱塩前			脱塩後			スライム発生状況
			SO ₄ /Li	K/Li	Na/Li	SO ₄ /Li	K/Li	Na/Li	
実施例 1	CEM-1	AMV	10	3.5	1.4	1.5	0.9	0.4	1
実施例 2	CEM-2	AMV	10	3.5	1.4	0.8	0.6	0.2	1
実施例 3	CEM-3	AMV	10	3.5	1.4	<0.1	0.2	<0.1	1
実施例 4	CEM-4	AMV	10	3.5	1.4	<0.1	0.2	<0.1	1
実施例 5	CEM-5	AMV	10	3.5	1.4	<0.1	0.2	<0.1	1
実施例 6	CEM-6	AMV	10	3.5	1.4	<0.1	0.2	<0.1	1
実施例 7	CEM-7	AMV	10	3.5	1.4	1.5	0.9	0.4	1
比較例 1	CEM-8	AMV	10	3.5	1.4	3	1.7	0.9	1
比較例 2	CEM-9	AMV	10	3.5	1.4	3	1.7	0.9	1
比較例 3	CEM-10	AMV	10	3.5	1.4	3	1.7	0.9	1
比較例 4	CEM-11	AMV	10	3.5	1.4	3	1.7	0.9	1
比較例 5	CMV ¹⁾	AMV ²⁾	10	3.5	1.4	<0.1	0.2	<0.1	3

1)市販陽イオン交換膜(AGC製) 2)市販陰イオン交換膜(AGC製)

【 0 0 9 6 】

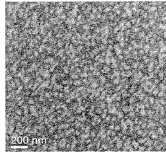
表 6 の結果から明らかなように、本発明に係る回収方法においては、ドメインサイズが 150 nm の以下のミクロ相分離構造を有する陽イオン交換膜を用いた電気透析では、高濃縮比のリチウム含有水を得ることができ、かつ、スライム発生がない(膜の汚染が少ない)ことが判る(実施例 1 ~ 7)。とくに、ドメインサイズが 100 nm 以下のイオン交換容量の大きい場合は、リチウムの濃縮比が非常に高い結果であった(実施例 3 ~ 6)。一方、相分離の激しい陽イオン交換膜(比較例 1、2)、ドメインサイズが 180 nm のミクロ相分離構造を有する陽イオン交換膜(比較例 3)、相分離構造の確認されない陽イオン交換膜(比較例 4)を用いた場合には、リチウム濃縮比が低い値となっている。また、市販品の陽イオン交換膜を用いた電気透析では、スライムが発生して、膜汚染されやすいことがわかる(比較例 5)。以上のことから、ビニルアルコール系共重合体からなる陽イオン交換膜でポリマーセグメントの相分離を 0 nm < X 150 nm の範囲内に抑えた陽イオン交換膜を用いて電気透析を行うと、高濃縮比のリチウム含有水を得て、これから炭酸塩などの塩を注入して、反応昌析、洗浄、乾燥によりリチウム塩の回収を効率的に行うことができ、さらにこのような陽イオン交換膜は膜の耐汚染性に優れていることが分かる。

【産業上の利用可能性】

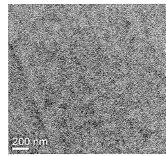
【 0 0 9 7 】

本発明において用いられる、アニオン性重合体セグメントとビニルアルコール重合体セグメントを有するビニルアルコール系共重合体から構成される陽イオン交換膜は、リチウムイオン回収性に優れると共に耐有機汚染性を有しているので、長時間の電気透析が可能になり、かん水等のリチウム資源から効率よくリチウム塩の回収ができるので、産業上の利用可能性がある。

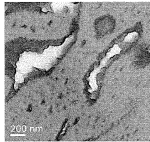
【図 1 (a) 】



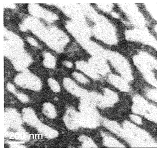
【図 1 (b) 】



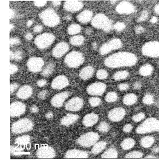
【図 1 (c) 】



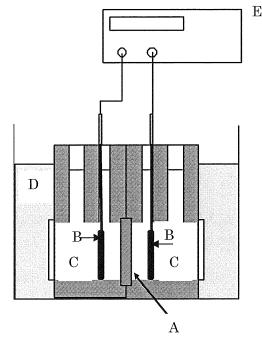
【図 1 (d) 】



【図 1 (e) 】



【図 2 】



フロントページの続き

(74)代理人 100154771

弁理士 中田 健一

(72)発明者 小林 謙一

岡山県倉敷市酒津 2 0 4 5 番地の 1 株式会社クラレ内

(72)発明者 直原 敦

岡山県倉敷市玉島乙島 7 4 7 1 番地 株式会社クラレ内

(72)発明者 比嘉 充

山口県宇部市常盤台 2 - 1 6 - 1 国立大学法人山口大学内

審査官 壺内 信吾

(56)参考文献 米国特許第 0 5 7 5 9 3 7 3 (U S , A)

特開 2 0 1 2 - 0 7 1 2 8 7 (J P , A)

国際公開第 2 0 1 0 / 1 1 9 8 5 8 (W O , A 1)

米国特許第 0 4 6 3 6 2 9 5 (U S , A)

特開 2 0 1 2 - 0 5 5 8 8 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 1 D 1 / 0 0 - 1 7 / 0 0

B 0 1 D 5 3 / 2 2 , 6 1 / 0 0 - 7 1 / 8 2

C 0 2 F 1 / 4 4

C 0 2 F 1 / 4 6 - 1 / 4 8

J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)