



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113226520 B

(45) 授权公告日 2022.05.03

(21) 申请号 201980085442.1	(51) Int.Cl.
(22) 申请日 2019.12.23	B01D 61/02 (2006.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号	G22B 3/22 (2006.01)
申请公布号 CN 113226520 A	C02F 1/44 (2006.01)
(43) 申请公布日 2021.08.06	B01D 69/02 (2006.01)
(30) 优先权数据	C01D 3/14 (2006.01)
2018-242779 2018.12.26 JP	C01D 5/16 (2006.01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日	C01F 5/30 (2006.01)
2021.06.22	C01F 11/32 (2006.01)
(86) PCT国际申请的申请数据	G22B 26/10 (2006.01)
PCT/JP2019/050365 2019.12.23	G22B 26/12 (2006.01)
(87) PCT国际申请的公布数据	(56) 对比文件
W02020/137974 JA 2020.07.02	CN 103237760 A, 2013.08.07
(73) 专利权人 东丽株式会社	CN 104310446 A, 2015.01.28
地址 日本东京	CN 101219344 A, 2008.07.16
(72) 发明人 峰原宏树 小岩雅和	WO 2013005694 A1, 2013.01.10
(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理	JP 2018535309 A, 2018.11.29
有限公司 11112	审查员 周春艳
代理人 常海涛 金小芳	

权利要求书2页 说明书10页

(54) 发明名称

碱金属盐的制造方法

(57) 摘要

本发明涉及碱金属盐的制造方法,特征在于包括:采用在0.75MPa的操作压力下分别使25℃、pH6.5的1000ppm葡萄糖水溶液以及25℃、pH6.5的1000ppm异丙醇水溶液透过时的葡萄糖去除率和异丙醇去除率同时满足下式(1)和(2)的分离膜,从碱金属盐水溶液中去除纯化阻碍物质的前处理步骤;以及从上述前处理步骤后的碱金属盐水溶液中回收碱金属盐的回收步骤,90% > 葡萄糖去除率 ≥ 50% · · · (1) 葡萄糖去除率-异丙醇去除率 ≥ 50% · · · (2)。

CN 113226520 B

1. 一种碱金属盐的制造方法,包括:

采用在0.75MPa的操作压力下分别使25℃、pH6.5的1000ppm葡萄糖水溶液以及25℃、pH6.5的1000ppm异丙醇水溶液透过时的葡萄糖去除率和异丙醇去除率同时满足下式(1)和(2)的分离膜,从碱金属盐水溶液中去除纯化阻碍物质的前处理步骤;以及

从所述前处理步骤后的碱金属盐水溶液中回收碱金属盐的回收步骤,

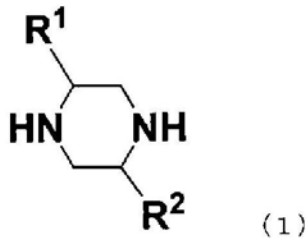
$90\% > \text{葡萄糖去除率} \geq 50\% \dots (1),$

$\text{葡萄糖去除率} - \text{异丙醇去除率} \geq 50\% \dots (2),$

所述分离膜是具有基材、设置在基材上的支撑体、以及设置在支撑体上的功能层的复合膜,

所述功能层含有通过由通式(1)表示的哌嗪类化合物与2价以上的多官能酰卤的界面聚合而得到的交联聚酰胺,

[化学式1]



通式(1)中的 R^1 表示碳原子数为1至6的烷基、苯基、苄基、 COOR^3 、 CONHR^3 、 CONR_2^3 或 OR_3 , R^3 表示氢、碳原子数为1至6的烷基、苯基或苄基,

R^2 表示氢、碳原子数为1至6的烷基、苯基、苄基、 COOR^4 、 CONHR^4 、 CONR_2^4 或 OR_4 , R^4 表示氢、碳原子数为1至6的烷基、苯基或苄基。

2. 根据权利要求1所述的碱金属盐的制造方法,其中,在所述碱金属盐水溶液中,与锂离子浓度相比,钙离子浓度为0.01倍以上且100倍以下。

3. 根据权利要求1或权利要求2所述的碱金属盐的制造方法,其中,所述碱金属盐水溶液中的锂离子浓度在0.5ppm以上10000ppm以下的范围内。

4. 根据权利要求1或2所述的碱金属盐的制造方法,其中,在所述碱金属盐水溶液中,与锂离子浓度相比,镁离子浓度为1000倍以下。

5. 根据权利要求1或2所述的碱金属盐的制造方法,其中,在0.75MPa的操作压力下使25℃、pH6.5的1000ppm葡萄糖水溶液以及25℃、pH6.5的1000ppm异丙醇水溶液分别透过所述分离膜时的透水量为 $2.5\text{m}^3/\text{m}^2/\text{天}$ 以上。

6. 根据权利要求1或2所述的碱金属盐的制造方法,特征在于,包括将所述碱金属盐水溶液的一部分与由所述前处理步骤产生的透过水进行混合的步骤。

7. 根据权利要求1或2所述的碱金属盐的制造方法,其中,通过所述前处理步骤,去除所述碱金属盐水溶液中的纯化阻碍物质并且将锂浓缩。

8. 根据权利要求1或2所述的碱金属盐的制造方法,其中,作为所述回收步骤,对所述前处理步骤后的碱金属盐水溶液的碱金属盐进行浓缩。

9. 根据权利要求1或2所述的碱金属盐的制造方法,其中,进行所述前处理步骤,直到在所述碱金属盐水溶液中,与锂离子浓度相比,镁离子浓度成为7倍以下为止。

10. 根据权利要求1或2所述的碱金属盐的制造方法,特征在于,所述纯化阻碍物质为选自自由镁盐和硫酸盐所组成的组中的至少一者。

11. 根据权利要求1或2所述的碱金属盐的制造方法,特征在于,所述前处理步骤中的膜分离操作压力为所述碱金属盐水溶液的渗透压以下。

12. 根据权利要求1或2所述的碱金属盐的制造方法,其中,在0.75MPa的操作压力下使25°C、pH6.5的2000ppm硫酸镁水溶液透过所述分离膜时的硫酸镁去除率为70%以上。

13. 根据权利要求1或2所述的碱金属盐的制造方法,其中,在0.75MPa的操作压力下使25°C、pH6.5的2000ppm氯化锂水溶液透过所述分离膜时的氯化锂去除率为20%以下。

14. 根据权利要求1或2所述的碱金属盐的制造方法,其中,在所述前处理步骤中,在压力为0.1MPa以上8MPa以下的范围内将所述碱金属盐水溶液供给至所述分离膜。

碱金属盐的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及从湖水、地下水、工业废水等中回收锂、钾等碱金属的方法,更具体地,涉及使用多级纳滤膜以有效地回收碱金属的方法。

背景技术

[0002] 近年来,随着全球经济的发展,对矿产资源的需求显著增加。但是,在以半导体工业为首的广泛的工业上不可或缺的矿产资源中,即使地壳中的储量很多,但是多为采矿和精炼成本高、且经济上无法获利的资源、或者资源局部地存在于特定区域中,迄今为止,在许多情况下采矿都被推迟了。另一方面,环境问题也已成为最重要的问题,期望构建循环型社会。尤其是,从减少二氧化碳排放量而受到关注的角度出发,电动汽车及其中所使用的电动机和电池的开发正在加速。特别地,关于电池,锂离子二次电池由于其能量密度和重量轻而被期望作为电动汽车的主要电池。

[0003] 作为锂化合物的应用,例如,碳酸锂不仅用于锂离子电池的电极材料和耐热玻璃添加剂,而且还用于弹性表面波滤波器。特别地,高纯度的碳酸锂被用作手机、汽车导航系统等滤波器和发射器。关于溴化锂的应用,其被用作建筑物、工厂等的大型空调用吸收式制冷机的制冷剂吸收材料,关于氢氧化锂的应用,其被用作汽车等的润滑脂和锂电池(一次、二次)的原料。关于金属锂的应用,其被用作一次电池的作为负极材料的箔、以及合成橡胶催化剂用的丁基锂的原料。

[0004] 在盐湖卤水和矿石中含有锂。盐湖卤水的锂回收成本相对较低。盐湖卤水主要大量地存在于智利、玻利维亚和阿根廷。基于组成,盐湖卤水分为氯化物卤水、硫酸盐卤水、碳酸盐卤水、钙卤水,其中量最多的盐湖卤水是硫酸盐卤水。

[0005] 另外,作为同是碱金属的钾经常用于以肥料为首的食品、饲料、工业化学品、医药品等中。

[0006] 收集碱金属与其他物质的混合物,并纯化为碳酸锂、氯化钾等特定的金属盐。在混合物中可能会包含阻碍纯化的物质。作为这样的物质,可列举出硫酸盐、碱土类金属等。专利文献1公开了在从作为原水的碱金属盐水溶液中分离回收纯净碱金属盐的方法中,通过使用NF膜以去除纯化阻碍物质。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:国际公开第2012/074074号

发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 当使用分离膜以去除纯化阻碍物质时,在原水中的盐浓度高的情况下,若通过进行高回收操作(提高所得的透过水的体积相对于原水体积的比率的操作方法)以提高浓缩水的盐浓度,则由于无机垢的产生,使得产水量可能会降低。本发明的目的在于提供从湖

水、地下水、工业废水等中有效且稳定地回收锂、钾等碱金属的方法。

[0012] 用于解决问题的手段

[0013] 为了解决上述问题,本发明具有以下构成。

[0014] (1) 本发明的碱金属盐的制造方法包括:采用在0.75MPa的操作压力下分别使25℃、pH6.5的1000ppm葡萄糖水溶液以及25℃、pH6.5的1000ppm异丙醇水溶液透过时的葡萄糖去除率和异丙醇去除率同时满足下式(1)和(2)的分离膜,从碱金属盐水溶液中去除纯化阻碍物质的前处理步骤;以及从上述前处理步骤后的碱金属盐水溶液中回收碱金属盐的回收步骤,

[0015] $90\% > \text{葡萄糖去除率} \geq 50\% \cdots (1)$,

[0016] $\text{葡萄糖去除率} - \text{异丙醇去除率} \geq 50\% \cdots (2)$ 。

[0017] (2) 根据(1)所述的碱金属盐的制造方法,其中,与锂离子浓度相比,上述碱金属盐水溶液中的钙离子浓度为0.01倍以上且100倍以下。

[0018] (3) 根据(1)或(2)所述的碱金属盐的制造方法,其中,上述碱金属盐水溶液中的锂离子浓度在0.5ppm以上10000ppm以下的范围内。

[0019] (4) 根据(1)至(3)中任一项所述的碱金属盐的制造方法,其中,与锂离子浓度相比,上述碱金属盐水溶液中的镁离子浓度为1000倍以下。

[0020] (5) 根据(1)至(4)中任一项所述的碱金属盐的制造方法,其中,在0.75MPa的操作压力下使25℃、pH6.5的1000ppm葡萄糖水溶液以及25℃、pH6.5的1000ppm异丙醇水溶液分别透过上述分离膜时的透水量为 $2.5\text{m}^3/\text{m}^2/\text{天}$ 以上。

[0021] (6) 根据(1)至(5)中任一项所述的碱金属盐的制造方法,特征在于,包括将上述碱金属盐水溶液的一部分与由上述前处理步骤产生的透过水进行混合的步骤。

[0022] (7) 根据(1)至(6)中任一项所述的碱金属盐的制造方法,其中,通过上述前处理步骤,去除了碱金属盐水溶液中的纯化阻碍物质并且将锂浓缩。

[0023] (8) 根据(1)至(7)中任一项所述的碱金属盐的制造方法,其中,作为上述回收步骤,对上述前处理步骤后的碱金属盐水溶液的碱金属盐进行浓缩。

[0024] (9) 根据(1)至(8)中任一项所述的碱金属盐的制造方法,其中,进行上述前处理步骤,直到与锂离子浓度相比,上述碱金属盐水溶液中的镁离子浓度成为7倍以下为止。

[0025] (10) 根据(1)至(9)中任一项所述的碱金属盐的制造方法,特征在于,上述纯化阻碍物质为选自由镁盐和硫酸盐所组成的组中的至少一者。

[0026] (11) 根据(1)至(10)中任一项所述的碱金属盐的制造方法,特征在于,上述前处理步骤中的膜分离操作压力为上述碱金属盐水溶液的渗透压以下。

[0027] (12) 根据(1)至(11)中任一项所述的碱金属盐的制造方法,其中,在0.75MPa的操作压力下使25℃、pH6.5的2000ppm硫酸镁水溶液透过上述分离膜时的硫酸镁去除率为70%以上。

[0028] (13) 根据(1)至(12)中任一项所述的碱金属盐的制造方法,其中,在0.75MPa的操作压力下使25℃、pH6.5的2000ppm氯化锂水溶液透过上述分离膜时的氯化锂去除率为20%以下。

[0029] (14) 根据(1)至(13)中任一项所述的碱金属盐的制造方法,其中,在上述前处理步骤中,在压力为0.1MPa以上8MPa以下的范围内将上述碱金属盐水溶液供给至上述分离膜。

[0030] 发明的效果

[0031] 根据本发明,能够从共存有各种溶质的水溶液中有效且稳定地回收锂、钾等碱金属。

具体实施方式

[0032] 1. 碱金属盐的制造方法

[0033] 以下所说明的碱金属盐的制造方法包括:

[0034] • 从碱金属盐水溶液中去除纯化阻碍物质的前处理步骤;以及

[0035] • 从上述前处理步骤后的碱金属盐水溶液中回收碱金属盐的回收步骤。

[0036] 2. 前处理步骤

[0037] 2-1. 碱金属盐水溶液

[0038] 碱金属盐水溶液只要至少含有锂盐即可。例如,在盐湖卤水中,除了锂以外,还溶解共存有选自由钠、钾、铷和铯等碱金属,镁、钙和锶等碱土类金属,主族元素(铝、锡、铅等)以及过渡元素(铁、铜、钴、锰等)所组成的组中的1种以上的元素与1种以上的共轭碱基(例如氯离子、硝酸根离子、硫酸根离子、碳酸根离子、醋酸根离子等)的盐。

[0039] 各成分的浓度没有特别的限定,但是从分离回收的效果的观点出发,优选的是,将锂离子浓度优选在0.5ppm以上10000ppm以下的范围内、更优选在5ppm以上5000ppm以下的范围内、进一步优选在50ppm以上2000ppm以下的范围内的水溶液作为原水。根据需要,通过浓缩、稀释等处理,从而能够作为原水来提供。

[0040] 作为纯化阻碍物质,碱金属盐水溶液可以含有碱土类金属盐、硫酸盐、地壳中的有机物等。作为纯化阻碍物质,特别例示有镁盐和硫酸盐。

[0041] 碱金属盐水溶液中的纯化阻碍物质的组成和浓度不同,例如,盐湖卤水分别在100ppm以上500,000ppm以下的范围内含有钙离子、镁离子、硫酸根离子。从由碱金属盐水溶液分离回收碱金属盐的效率的观点出发,与成为原水的碱金属盐水溶液中的锂离子浓度相比,该碱金属盐水溶液中的镁离子浓度优选为1000倍以下,更优选为500倍以下、或者为100倍以下。同样地,与成为原水的碱金属盐水溶液中的锂离子浓度相比,该碱金属盐水溶液中的钙离子浓度优选为0.01倍以上且100倍以下,更优选为0.1倍以上且50倍以下,进一步优选为2倍以上且10倍以下。

[0042] 2-2. 分离膜

[0043] 通常,上述碱金属盐通过结晶来纯化。通过水溶液的浓缩、加热、冷却或添加成核剂等来诱导结晶。纯化阻碍物质是阻碍利用该结晶的纯化的物质,并且可例示出镁盐和硫酸盐。

[0044] 在前处理步骤中,使用分离膜将纯化阻碍物质与碱金属盐分离。在该分离中,特别地使用了显示出满足下式(1)和(2)的葡萄糖去除率和异丙醇去除率的分离膜。

[0045] $90\% > \text{葡萄糖去除率} \geq 50\% \dots (1)$

[0046] $\text{葡萄糖去除率} - \text{异丙醇去除率} \geq 50\% \dots (2)$

[0047] 葡萄糖去除率和异丙醇去除率分别在0.75MPa的操作压力、25℃、pH 6.5、1000ppm的浓度的条件下进行测定。

[0048] 令人惊讶地,可知满足上述式(1)和(2)的分离膜抑制了无机垢的产生,同时对碱

金属离子和纯化阻碍成分(钙离子、镁离子和硫酸根离子等多价离子)具有高的选择分离性。其原因的细节未知,但据认为,作为原水中的溶质的离子成分与膜表面产生静电性或物理性的相互作用,使膜的实际孔径和带电性发生变化,从而具有抑制作为水垢产生原因的多价阳离子(钙离子、镁离子)的浓缩的作用。

[0049] 此外,在0.75MPa的操作压力下使25℃、pH6.5的1000ppm葡萄糖水溶液以及异丙醇水溶液分别透过分离膜时的透水量优选为 $2.5\text{m}^3/\text{m}^2/\text{天}$ 以上。通过满足该条件,可以在不提高操作压力的情况下以高回收率操作减少浓缩水(废水)的量。此外,可以实现高效率的工艺,例如可以无需对浓缩水进行多段处理,或者可以减少处理次数。

[0050] 另外,在0.75MPa的操作压力下使25℃、pH6.5的2000ppm硫酸镁水溶液透过分离膜时的硫酸镁去除率优选为70%以上,更优选为75%以上,进一步优选为80%以上。

[0051] 此外,在0.75MPa的操作压力下使25℃、pH6.5的2000ppm氯化锂水溶液透过分离膜时的氯化锂去除率优选为20%以下,更优选为5%以下,进一步优选为1%以下。

[0052] 通过使用满足这些硫酸镁去除率和氯化锂去除率的范围的分离膜,从而不管可能会产生无机垢的处理原水中的硬度成分的总盐浓度如何,都可以极高效率且稳定地实现锂盐与纯化阻碍物质的分离。

[0053] 本发明的分离膜是具有位于反渗透膜与超滤膜之间的分级特性的区域的膜,通常被定义为纳滤膜。一般作为反渗透膜而公知的膜实际上往往会去除大部分的有机物和离子,另一方面,超滤膜通常不会去除大部分的离子,但是会去除高分子量的有机物。

[0054] IUPAC将纳滤膜定义为“阻挡了约小于2nm的粒子或高分子的压力驱动膜”。为了应用于本发明,在膜表面上具有电荷的纳滤膜是优选的。具有电荷的膜通过由细孔带来的分离(尺寸分离)与由膜表面的电荷带来的静电分离的组合而具有特别高的离子分离效率,因而可以通过电荷来分离作为回收对象的碱金属离子与电荷特性不同的其他离子,并且可以在尺寸分离中除去高分子类。

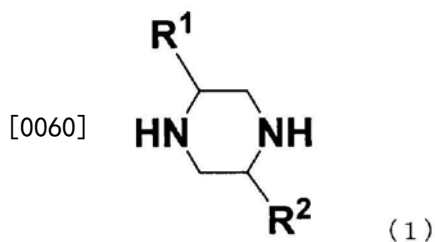
[0055] 作为纳滤膜的材料,使用了醋酸纤维素类聚合物、聚酰胺、磺化聚砜、聚丙烯腈、聚酯、聚酰亚胺、乙烯基聚合物等高分子。纳滤膜可以仅由一种材料构成,也可以由多种材料构成。此外,该膜结构可以是在膜的至少一个面上具有致密层、且在从致密层向膜内部或另一个面的方向上具有逐渐增大的孔径的微孔的非对称膜;或者在非对称膜的致密层上具有由其他原材料形成的非常薄的功能层的复合膜。

[0056] 作为复合膜,优选为具有作为无纺布的基材、设置在基材上的聚砜支撑体、以及设置在支撑体上的聚酰胺功能层的膜。通过多官能胺与多官能酰卤的缩聚反应以在支撑体上形成聚酰胺。

[0057] 当分离功能层含有通过使用不具有取代基的哌嗪作为多官能胺而获得的交联聚酰胺时,分离膜的二价离子去除性能高于一价离子去除性能。即,这样的分离膜在离子的选择分离上是优异的。

[0058] 此外,分离功能层优选含有通过由通式(1)表示的哌嗪类化合物与2价以上的多官能酰卤的界面聚合而得到的交联聚酰胺。具有这样的分离功能层的分离膜对于低分子有机物的去除性能高。这是因为,通过哌嗪环的取代基而使交联聚酰胺链的间隙扩大,从而可以获得适合于低分子有机物的去除的孔径分布。

[0059] [化学式1]



[0061] 分离功能层优选含有90重量%以上的上述交联聚酰胺,更优选仅由交联聚酰胺构成。

[0062] 通式(1)中的 R^1 表示碳原子数为1至6的烷基、苯基、苄基、 $COOR^3$ 、 $CONHR^3$ 、 $CONR^3_2$ 或 OR_3 , R^3 表示氢、碳原子数为1至6的烷基、苯基或苄基。另一方面, R^2 表示氢、碳原子数为1至6的烷基、苯基、苄基、 $COOR^4$ 、 $CONHR^4$ 、 $CONR^4_2$ 或 OR_4 , R^4 表示氢、碳原子数为1至6的烷基、苯基或苄基。作为 R^1 至 R^4 中的碳原子数为1至6的烷基,可列举出直链状或支链状的甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、以及环状的环丙基、环丁基、环戊基、环己基,并且优选为直链状或支链状的甲基、乙基、丙基。

[0063] 由通式(1)表示的哌嗪类化合物可以单独使用,也可以2种以上混合使用。通过使哌嗪结构中具备取代基,从而均匀地扩大聚酰胺交联结构的分子间隙,孔径分布得以适当地控制。

[0064] 多官能酰卤是在一个分子中具有2个以上的卤代羰基的酰卤,并且只要是可以通过与上述哌嗪类化合物反应而获得聚酰胺的酰卤即可,没有特别的限定。作为多官能酰卤,例如可以使用草酸、丙二酸、马来酸、富马酸、戊二酸、1,3,5-环己烷三甲酸、1,3-环己烷二甲酸、1,4-环己烷二甲酸、1,3,5-苯三甲酸、1,2,4-苯三甲酸、1,3-苯二甲酸、1,4-苯二甲酸等的酰卤。酰卤当中,优选为酰氯,从经济性、获得的容易程度、处理的容易程度、反应性的容易程度等方面出发,作为1,3,5-苯三甲酸的酰卤的均苯三甲酰氯、作为1,3-苯二甲酸的酰卤的间苯二甲酰氯、作为1,4-苯二甲酸的酰卤的对苯二甲酰氯是特别优选的。上述多官能酰卤可以单独使用,也可以2种以上混合使用,但是可以通过将二官能的间苯二甲酰氯和对苯二甲酰氯中的任一者混合至三官能的均苯三甲酰氯,从而进一步扩大聚酰胺交联结构的分子间隙,将具有均匀孔径分布的膜控制在较宽范围内。三官能酰氯和二官能酰氯的混合摩尔比优选为1:20至50:1,更优选为1:1至20:1。

[0065] 2-3. 前处理

[0066] 在本步骤中,通过分离膜对碱金属盐水溶液中所含的碱金属盐与纯化阻碍物质进行分离。为了方便起见,将要进行前处理的碱金属盐水溶液称为“原水”。由于碱金属盐容易透过分离膜,而纯化阻碍物质难以透过分离膜,因而对碱金属盐与纯化阻碍物质进行了分离。

[0067] 另外,特别是在使用含有由上述通式(1)表示的哌嗪类化合物作为单体成分的分 离膜的情况下,以钠离子换算重量计,作为前处理对象的原水中的碱金属离子浓度优选为50000ppm以上100000ppm以下。若为该浓度范围,则碱金属盐与纯化阻碍物质得以有效地分离。

[0068] 通常,在高盐浓度条件下,活度系数降低,并且对于带有电荷的膜的离子屏蔽效果起作用。在这样的条件下,据认为,即使对于无机盐,通过由电荷排斥以及与膜的亲和性所引起的分离,尺寸分离的效果也会增大,使得能够在透过侧进行锂浓缩。此外,据认为,在特

定的浓度条件下,通过分离膜表面处的浓度极化效果,从而发生易透过性物质向透过侧的主动输送,因此促进了锂向透过侧的移动。即,可以认为,通过前处理步骤,在去除了碱金属盐水溶液中的纯化阻碍物质的同时还浓缩了锂。

[0069] 离子换算重量是通过利用离子色谱法等测定作为对象的离子浓度并乘以原子量(例如Na为23)而计算得出的。

[0070] 在利用纳滤膜的过滤中,优选在压力为0.1MPa以上8MPa以下的范围内将上述碱金属盐水溶液供给至纳滤膜。若压力低于0.1MPa,则膜透过速度会降低,若高于8MPa,则可能会对膜的损伤带来影响。另外,若在0.5MPa以上6MPa以下的压力下进行供给,则膜通量高,因而可以使金属盐水溶液有效地透过,对膜的损伤带来影响的可能性小,因而是更优选的,特别优选的是在1MPa以上4MPa以下的压力下进行供给。在利用所述纳滤膜的过滤中,通过在碱金属盐水溶液的渗透压以下的压力下进行渗透,使得对膜的损伤带来影响的可能性进一步减小。

[0071] 在前处理步骤中,优选重复进行利用分离膜的去除处理,直到与透过水中的锂离子浓度相比,透过水中的镁离子浓度成为7倍以下为止。通过该比率为7倍以下,使得碱金属盐的回收效果得以提高。需要说明的是,透过水中的纯化阻碍物质的重量通过镁离子、硫酸根离子等的离子换算重量来进行计算。另外,锂离子换算重量和纯化阻碍物质的重量可以通过(例如)利用离子色谱法测定对包含碱金属盐的水溶液的各种离子浓度进行定量来求出。

[0072] 此外,为了使金属盐成分比适合于随后的通过浓缩等以获得碱金属盐的步骤,优选将碱金属盐水溶液的一部分与通过利用分离膜去除纯化阻碍物质的前处理步骤而产生的透过水进行混合。

[0073] 3.回收步骤

[0074] 在本步骤中,从由前处理步骤获得的透过水即碱金属盐水溶液中回收碱金属盐。

[0075] 回收步骤优选包括碱金属盐水溶液的浓缩。

[0076] 碱金属盐的回收通过公知的方法来进行,例如当碱金属盐为钾盐时,利用溶解度的温度依存性,或者添加乙醇等不良溶剂。

[0077] 锂盐的溶解度比其他碱金属盐低。例如,碳酸钠和碳酸钾在水中的溶解度高(相对于100mL水为20g以上),但是碳酸锂在25℃下在100mL水中仅溶解1.33g。因此,通过将碳酸盐添加到碱金属盐水溶液中,从而可以将锂以碳酸锂的形式回收。由于碳酸锂在高温下的溶解度进一步降低,因此可以对水溶液进行加热。

[0078] 作为分离膜元件的制造方法,可以使用日本特公昭44-14216号公报、日本特公平4-11928号公报或日本特开平11-226366号公报等所公开的方法。

[0079] 实施例

[0080] 以下,列举出实施例来说明本发明,但是本发明不受这些实施例的任何限定。实施例和比较例中的测定如下所述进行。

[0081] (异丙醇去除率)

[0082] 通过比较当在0.75MPa的操作压力下将已调整为温度25℃、pH6.5的1000ppm异丙醇水溶液供给至分离膜后时的透过水与供给水的异丙醇浓度,从而进行评价。即,由异丙醇去除率(%) = $100 \times (1 - (\text{透过水中的异丙醇浓度} / \text{供给水中的异丙醇浓度}))$ 来计算得出。需

要说明的是,异丙醇浓度通过使用气相色谱仪(岛津制作所制,GC-18A)来求出。

[0083] (葡萄糖去除率)

[0084] 通过比较当在0.75MPa的操作压力下将已调整为温度25℃、pH6.5的1000ppm葡萄糖水溶液供给至分离膜后时的透过水与供给水的葡萄糖浓度,从而进行评价。即,由葡萄糖去除率(%) = $100 \times (1 - (\text{透过水中的葡萄糖浓度} / \text{供给水中的葡萄糖浓度}))$ 来计算得出。需要说明的是,葡萄糖浓度通过使用折射率计(岛津制作所制,RID-6A)来求出。

[0085] (卤水的制备)

[0086] 在以下的条件下制备包含各种金属盐的2种水溶液。

[0087] 作为卤水A,以如下比例向30L纯水中分别添加氯化锂(129g)、氯化钠(1569g)、四硼酸钠(312g)、硫酸钠(759g)、氯化钾(183g)、氯化镁(459g)、氯化钙(60g),并在25℃下搅拌8小时后实现溶解。通过过滤(No.2滤纸)该溶液,并利用离子色谱法测定对所得到的溶液的各种离子浓度进行定量,结果如表1所示。

[0088] 作为卤水B,以如下比例向30L纯水中分别添加氯化锂(63g)、氯化钠(1395g)、四硼酸钠(154g)、硫酸钠(378g)、氯化钾(915g)、氯化镁(765g)、氯化钙(30g),并在25℃下搅拌8小时后实现溶解。用盐酸调节pH。通过过滤(No.2滤纸)该溶液,并利用离子色谱法测定对所得到的溶液的各种离子浓度进行定量,结果如表1所示。

[0089] (离子去除率)

[0090] 通过离子色谱法测定,并由下式求出当在2.0MPa的操作压力下将已调整为温度25℃的上述卤水供给至分离膜时的透过水盐浓度。

[0091] $\text{离子去除率} = 100 \times \{1 - (\text{透过水中的盐浓度} / \text{供给水中的盐浓度})\}$

[0092] (膜通量)

[0093] 使用上述卤水作为供给水,由每1平方米膜面在1天的透水量(m^3)来求出膜通量($\text{m}^3/\text{m}^2/\text{天}$)。

[0094] (100L/ m^2 透水后的水渗透率)

[0095] 使用上述卤水作为供给水,在2.0MPa的操作压力下开始供水,由30分钟后的透水量(m^3)以及总透水量达到100L/ m^2 时的透水量(m^3),分别求出30分钟后的膜通量($\text{m}^3/\text{m}^2/\text{天}$)和100L/ m^2 透水后的膜通量($\text{m}^3/\text{m}^2/\text{天}$),并由下式求出100L/ m^2 透水后的水渗透率。

[0096] $(100\text{L}/\text{m}^2\text{透水后的水渗透率}) = (100\text{L}/\text{m}^2\text{透水后的膜通量}) / (30\text{分钟后的膜通量})$

[0097] (无机垢附着量)

[0098] 对于总透水量达到100L/ m^2 的分离膜,采用1重量%的硝酸水溶液对分离膜表面的附着物进行提取,使用日立株式会社制的P-4010型ICP(高频电感耦合等离子体发光分析)装置,测定无机成分(钙、镁)的总吸附量(g),并由分离膜元件的膜面积计算出无机垢附着量(mg/m^2)。

[0099] (微多孔性支撑膜的制作)

[0100] 在室温(25℃)下以180 μm 的厚度,将聚砜的15.0重量%的二甲基甲酰胺(DMF)溶液浇铸在由聚酯纤维构成的无纺布(透气度为0.5至1 $\text{cc}/\text{cm}^2/\text{秒}$)上,然后立即将其浸渍在纯水中并放置5分钟,从而制作了由纤维增强聚砜支撑膜构成的微多孔性支撑膜(厚度为150 μm 至160 μm)。

[0101] (分离膜A的制作)

[0102] 接下来,将支撑膜浸渍在溶解有2.0重量%的2-甲基哌嗪、1.0重量%的磷酸三钠、200ppm的十二烷基二苯基醚二磺酸钠的水溶液中10秒钟,然后从空气喷嘴吹扫氮气以除去多余的水溶液,进一步在多孔性支撑层的整个表面上均匀地涂布通过以成为0.50重量%的方式将均苯三甲酰氯溶解于正癸烷中而得的溶液(涂布温度为20℃)。接下来,为了从膜上除去多余的溶液,将膜垂直并排干液体,使用鼓风机吹扫25℃的空气以使其干燥。随后,采用80℃的纯水洗涤2分钟,得到了分离膜A。

[0103] (分离膜B的制作)

[0104] 将微多孔性支撑膜浸渍在包含多官能胺的总量为1.5重量%且以间苯二胺/1,3,5-三氨基苯=70/30摩尔比的方式制得的多官能胺、以及3.0重量%的ε-己内酰胺的水溶液中2分钟,沿垂直方向缓慢地拉起该支撑膜,从空气喷嘴吹扫氮气以从支撑膜表面上除去多余的水溶液,然后以表面完全湿润的方式涂布包含0.50重量%的均苯三甲酰氯的正癸烷溶液并静置1分钟。接下来,为了从膜上除去多余的溶液,将膜垂直地保持2分钟以排干液体,使用鼓风机吹扫20℃的空气以使其干燥。在室温下利用包含0.7重量%亚硝酸钠和0.1重量%硫酸的水溶液对如上所述得到的分离膜进行处理2分钟,然后立即用水洗涤,在室温下保存,得到了分离膜B。

[0105] (分离膜C的制作)

[0106] 将微多孔性支撑膜浸渍在包含0.25重量%的哌嗪的水溶液中2分钟,沿垂直方向缓慢地拉起该支撑膜,从空气喷嘴吹扫氮气以从支撑膜表面上除去多余的水溶液,然后以 $160\text{cm}^3/\text{m}^2$ 的比例且支撑膜表面完全湿润的方式涂布包含0.17重量%的均苯三甲酰氯的正癸烷溶液并静置1分钟。接下来,为了从膜上除去多余的溶液,将膜垂直地保持1分钟以排干液体,使用鼓风机吹扫20℃的空气以使其干燥。干燥后立即用水洗涤,在室温下保存,得到了分离膜C。

[0107] (分离膜D的制作)

[0108] 将微多孔性支撑膜浸渍在包含1.0重量%哌嗪、1.5重量%磷酸三钠十二水合物、0.5重量%十二烷基硫酸钠的水溶液中2分钟,沿垂直方向缓慢地拉起该支撑膜,从空气喷嘴吹扫氮气以从支撑膜表面上除去多余的水溶液,然后以 $160\text{cm}^3/\text{m}^2$ 的比例且支撑膜表面完全湿润的方式涂布包含0.2重量%的均苯三甲酰氯的正癸烷溶液并静置1分钟。接下来,为了从膜上除去多余的溶液,将膜垂直地保持1分钟以排干液体,使用鼓风机吹扫20℃的空气以使其干燥。干燥后立即用水洗涤,在室温下保存,得到了分离膜D。

[0109] (分离膜E的制作)

[0110] 在室温下,将SCL-100(東レ(株)制,醋酸纤维素反渗透膜)在已调节为pH9的0.5重量%次氯酸钠水溶液中处理24小时,然后立即用水洗涤,在室温下保存,得到了分离膜E。

[0111] (分离膜F的制作)

[0112] 在室温下,将分离膜C在已调节为pH9的0.5重量%次氯酸钠水溶液中处理24小时,然后立即用水洗涤,在室温下保存,得到了分离膜F。

[0113] (分离膜G的制作)

[0114] 除了将分离膜A的制作中的2.0重量%的2-甲基哌嗪变更为2.4重量%的2-甲基哌嗪以外,以相同的方式得到了分离膜G。

[0115] (分离膜H的制作)

[0116] 除了将分离膜A的制作中的2.0重量%的2-甲基哌嗪变更为1.5重量%的2-甲基哌嗪、且将0.50重量%的均苯三甲酰氯变更为0.40重量%的均苯三甲酰氯以外,以相同的方式得到了分离膜H。

[0117] (实施例1)

[0118] 使用分离膜A作为分离膜,分别将卤水A和B作为原水,评价了离子去除率和水透过性能。将异丙醇去除率和葡萄糖去除率汇总,结果示出于表1中。

[0119] (实施例2)

[0120] 除了使用分离膜G作为分离膜以外,其他步骤与实施例1相同。结果示出于表1中。

[0121] (实施例3)

[0122] 除了使用分离膜H作为分离膜以外,其他步骤与实施例1相同。结果示出于表1中。

[0123] (比较例1)

[0124] 除了使用分离膜B作为分离膜以外,其他步骤与实施例1相同。结果示出于表1中。

[0125] (比较例2)

[0126] 除了使用分离膜C作为分离膜以外,其他步骤与实施例1相同。结果示出于表1中。

[0127] (比较例3)

[0128] 除了使用分离膜D作为分离膜以外,其他步骤与实施例1相同。结果示出于表1中。

[0129] (比较例4)

[0130] 除了使用分离膜E作为分离膜以外,其他步骤与实施例1相同。结果示出于表1中。

[0131] (比较例5)

[0132] 除了使用分离膜F作为分离膜以外,其他步骤与实施例1相同。结果示出于表1中。

[0133] 如表1的结果所示,可知,为了发挥作为纯化阻碍物质的镁离子、硫酸根离子等的离子阻断能力,需要使葡萄糖去除率为50%以上,并且从抑制无机垢的产生、获得适当的膜通量、且选择透过性均衡(Mg/Li比)的观点考虑,需要使葡萄糖去除率与异丙醇去除率之差为50%以上。

[0134] [表1]

[0135]

表 1

	实施例 1		实施例 2		实施例 3		比较例 1		比较例 2		比较例 3		比较例 4		比较例 5	
	3	28	85	58	6	33	29	44	70	99	44	90	70	99	44	99
异丙醇去除率 (%)	75	85	58	6	33	29	44	70	99	44	90	70	99	44	99	44
葡萄糖去除率 (%)	去除率 %	去除率 %	去除率 %	去除率 %	去除率 %	去除率 %	去除率 %	去除率 %	去除率 %	去除率 %	去除率 %	去除率 %	去除率 %	去除率 %	去除率 %	去除率 %
离子浓度	mg/L															
Li ⁺	0.1	1.5	0.1	0.1	3.9	4.1	10.1	49.0	1.1							
Na ⁺	0.1	2.1	0.1	0.1	14.3	15.0	15.4	41.0	0.3							
K ⁺	11.2	13.7	8.0	8.0	14.0	18.3	15.4	38.2	6.0							
Mg ²⁺	66.0	77.0	45.5	45.5	90.1	91.4	54.0	88.0	5.5							
Ca ²⁺	56.0	65.5	39.0	39.0	88.1	90.1	59.2	92.0	2.3							
SO ₄ ²⁻	81.0	90.2	54.8	54.8	99.9	99.2	95.5	94.5	3.2							
Cl ⁻	12.2	22.6	8.7	8.7	40.0	29.2	18.9	51.0	3.3							
Mg ²⁺ /Li ⁺	20.7	14.2	33.2	33.2	6.3	5.5	31.2	14.3	58.2							
膜通量 (m ³ /m ² /天)	1.82	1.53	1.98	1.98	0.74	0.44	1.23	0.04	0.73							
100 L/m ² 透水后的水渗透率	0.88	0.75	0.91	0.91	0.60	0.61	0.69	0.77	0.92							
无机垢附着量	34	48	31	31	159	149	89	73	44							
离子浓度	mg/L															
Li ⁺	0.1	0.1	0.1	0.1	-1.5	-1.0	-2.0	74.3	1.1							
Na ⁺	0.5	1.2	0.3	0.3	2.3	-1.1	5.4	77.7	2.0							
K ⁺	12.0	14.3	9.1	9.1	5.5	2.2	7.4	75.5	2.1							
Mg ²⁺	73.0	51.1	51.1	51.1	86.6	92.0	77.3	95.0	4.3							
Ca ²⁺	57.0	59.0	40.6	40.6	84.5	90.5	81.0	96.1	10.0							
SO ₄ ²⁻	75.0	86.7	50.2	50.2	99.9	99.7	98.0	98.0	2.4							
Cl ⁻	14.0	17.9	9.9	9.9	54.4	74.3	60.3	90.3	4.3							
Mg ²⁺ /Li ⁺	8.2	14.9	14.9	14.9	4.0	2.4	6.8	5.9	29.5							
膜通量 (m ³ /m ² /天)	0.65	0.55	0.78	0.78	0.22	0.13	0.33	>0.01	0.74							
100 L/m ² 透水后的水渗透率	0.88	0.76	0.92	0.92	0.60	0.61	0.69	0.77	0.92							
无机垢附着量	39	53	37	37	175	155	100	98	48							

注：当去除率显示为负值时，指的是被浓缩。

[0136] 尽管参照特定的实施方式对本发明进行了详细说明,但是对于本领域技术人员显而易见的是,在不脱离本发明的精神和范围的情况下可以进行各种变更和修改。

[0137] 本申请基于2018年12月26日提交的日本专利申请2018-242779,其内容通过引用的方式并入本文。

[0138] 工业实用性

[0139] 本发明可以适当地用作从湖水、地下水、工业废水等中有效地分离回收锂、钾等碱金属的方法。