



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0107676
(43) 공개일자 2021년09월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 61/02 (2006.01) *B01D 69/02* (2006.01)
C01D 3/14 (2006.01) *C01D 5/16* (2006.01)
C01F 11/32 (2006.01) *C01F 5/30* (2006.01)
C02F 1/44 (2006.01) *C22B 26/12* (2006.01)
C22B 3/22 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
B01D 61/027 (2013.01)
B01D 69/02 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2021-7018850
 (22) 출원일자(국제) 2019년12월23일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2021년06월18일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2019/050365
 (87) 국제공개번호 WO 2020/137974
 국제공개일자 2020년07월02일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2018-242779 2018년12월26일 일본(JP)

(71) 출원인
도레이 카부시카이가이샤
 일본국 도오교오도 주우오오구 니혼바시 무로마찌 2쵸메 1-1
 (72) 발명자
미네하라, 히로키
 일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시카이가이샤 시가 지교쵸 내
고이와, 마사카즈
 일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시카이가이샤 시가 지교쵸 내
 (74) 대리인
장수길, 홍미란, 박보현

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **알칼리 금속염의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은, 0.75MPa의 조작 압력에서 25℃, pH 6.5의 1000ppm 글루코오스 수용액 및 25℃, pH 6.5의 1000ppm 이소프로필알코올 수용액을 각각 투과시켰을 때의 글루코오스 제거율 및 이소프로필알코올 제거율이 하기 식 (1) 및 (2)를 동시에 만족하는 분리막으로, 알칼리 금속염 수용액으로부터 정제 저해 물질을 제거하는 전처리 공정과, 상기 전처리 공정 후의 알칼리 금속염 수용액으로부터 알칼리 금속염을 회수하는 회수 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는, 알칼리 금속염의 제조 방법:

$$90\% > \text{글루코오스 제거율} \geq 50\% \cdot \cdot \cdot (1)$$

$$\text{글루코오스 제거율} - \text{이소프로필알코올 제거율} \geq 50\% \cdot \cdot \cdot (2)$$

에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C01D 3/14 (2013.01)
C01D 5/16 (2013.01)
C01F 11/32 (2013.01)
C01F 5/30 (2013.01)
C02F 1/442 (2013.01)
C22B 26/12 (2013.01)
C22B 3/22 (2021.05)
Y02P 10/20 (2020.08)

명세서

청구범위

청구항 1

0.75MPa의 조작 압력에서 25℃, pH 6.5의 1000ppm 글루코오스 수용액 및 25℃, pH 6.5의 1000ppm 이소프로필알코올 수용액을 각각 투과시켰을 때의 글루코오스 제거율 및 이소프로필알코올 제거율이 하기 식 (1) 및 (2)를 동시에 만족하는 분리막으로, 알칼리 금속염 수용액으로부터 정제 저해 물질을 제거하는 전처리 공정과,

상기 전처리 공정 후의 알칼리 금속염 수용액으로부터 알칼리 금속염을 회수하는 회수 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는, 알칼리 금속염의 제조 방법.

$90\% > \text{글루코오스 제거율} \geq 50\% \cdot \cdot \cdot (1)$

$\text{글루코오스 제거율} - \text{이소프로필알코올 제거율} \geq 50\% \cdot \cdot \cdot (2)$

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 알칼리 금속염 수용액 중의 칼슘 이온의 농도가 리튬 이온 농도에 비해서 0.01배 이상이며 100배 이하인, 알칼리 금속염의 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 알칼리 금속염 수용액 중의 리튬 이온 농도가 0.5ppm 이상 10000ppm 이하의 범위인, 알칼리 금속염의 제조 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 알칼리 금속염 수용액 중의 마그네슘 이온 농도가 리튬 이온 농도에 비해서 1000배 이하인, 알칼리 금속염의 제조 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 분리막에, 0.75MPa의 조작 압력에서 25℃, pH 6.5의 1000ppm 글루코오스 수용액 및 25℃, pH 6.5의 1000ppm 이소프로필알코올 수용액을 각각 투과시켰을 때의 투수량이 $2.5\text{m}^3/\text{m}^2/\text{일}$ 이상인, 알칼리 금속염의 제조 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 알칼리 금속염 수용액의 일부와, 상기 전처리 공정에 의해 생성되는 투과수를 혼합하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는, 알칼리 금속염의 제조 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전처리 공정에 의해, 상기 알칼리 금속염 수용액 중의 정제 저해 물질이 제거됨과 함께 리튬이 농축되는, 알칼리 금속염의 제조 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 회수 공정으로서, 상기 전처리 공정 후의 알칼리 금속염 수용액의 알칼리 금속염을 농축하는, 알칼리 금속염의 제조 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 알칼리 금속염 수용액 중의 마그네슘 이온 농도가 리튬 이온 농도에 비해서 7배 이하로 될 때까지 상기 전처리 공정을 행하는, 알칼리 금속염의 제조 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 정제 저해 물질이 마그네슘염 및 황산염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 하는, 알칼리 금속염의 제조 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전처리 공정에서의 막분리 조작 압력이, 상기 알칼리 금속염 수용액의 침투압 이하인 것을 특징으로 하는, 알칼리 금속염의 제조 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 분리막은, 0.75MPa의 조작 압력에서 25℃, pH 6.5의 2000ppm 황산마그네슘 수용액을 투과시켰을 때의 황산마그네슘 제거율이 70% 이상인, 알칼리 금속염의 제조 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 분리막은, 0.75MPa의 조작 압력에서 25℃, pH 6.5의 2000ppm 염화리튬 수용액을 투과시켰을 때의 염화리튬 제거율이 20% 이하인, 알칼리 금속염의 제조 방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전처리 공정에 있어서, 상기 알칼리 금속염 수용액을 압력 0.1MPa 이상 8MPa 이하의 범위에서 상기 분리막에 공급하는, 알칼리 금속염의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 호수, 지하수, 산업 폐수 등으로부터 리튬이나 칼륨 등의 알칼리 금속을 회수하는 방법에 관한 것이고, 더욱 상세하게는 복수단의 나노 여과막을 사용하여 효율적으로 알칼리 금속을 회수하기 위한 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 근년, 세계의 경제 발전에 수반하여 광물 자원의 수요 확대가 현저하다. 그러나, 반도체 산업을 비롯하여 널리 공업적으로 불가결한 광물 자원 중, 지각 중의 매장량이 많은 것이라도 채굴이나 정련의 비용이 높아 경제적으로 채산이 맞지 않는 자원이나, 특정 지역에 자원이 국재화되어 있어, 지금까지 채굴이 보류되어 온 것도 적지 않았다. 한편, 환경 문제도 크게 클로즈업되고 있어, 순환형 사회 구축이 요망되고 있다. 특히 이산화탄소 배출 삭감으로 주목을 받고 있는 점에서, 전기 자동차, 거기에 사용되는 모터나 배터리 개발이 가속되고 있다. 특히 배터리에 대하여는, 리튬 이온 이차 전지가 그의 에너지 밀도, 경량성으로 인해 전기 자동차의 주력 배터리로서 기대되고 있다.

[0003] 리튬 화합물의 용도로서, 예를 들어 탄산리튬은 리튬 이온 전지의 전극재나 내열 유리 첨가제 이외에도, 탄성 표면과 필터용으로도 사용된다. 특히 고순도의 것은 휴대 전화, 카 네비게이션 등 필터 및 발신기로서 사용되고 있다. 브롬화리튬의 용도는 빌딩, 공장 등의 대형 공조용 흡수식 냉동기의 냉매 흡수제로서, 수산화리튬의 용도는 자동차 등의 그리스 및 리튬 전지(일차, 이차)용 원료이다. 금속 리튬의 용도는 일차 전지의 부극재로서의 박 및 합성 고무 촉매용의 부틸리튬용 원료 등이다.

[0004] 리튬은 염호 함수 및 광석 중에 포함되어 있다. 염호 함수는 리튬 회수에 드는 비용이 비교적 낮다. 염호 함수는 주로 칠레, 볼리비아, 아르헨티나에 많이 존재한다. 염호 함수는 조성에 기초하여, 염화물 함수, 황산염 함수, 탄산염 함수, 칼슘 함수로 분류되고, 양이 가장 많은 것은 황산염 함수이다.

[0005] 또한, 동일한 알칼리 금속인 칼륨은 비료를 비롯하여 식품, 사료, 공업 약품, 의약품 등에 다용된다.

[0006] 알칼리 금속은 다른 물질과의 혼합물로서 채취되고, 탄산리튬이나 염화칼륨 등의 특정한 금속염으로서 정제된다. 혼합물에는 정제를 저해하는 물질이 포함되는 경우가 있다. 그러한 물질로서, 황산염, 알칼리 토류 금속 등을 들 수 있다. 특허문헌 1에서는, 원수인 알칼리 금속염 수용액으로부터 정제 알칼리 금속염을 분리 회수하는 방법에 있어서, NF막을 사용하여 정제 저해 물질을 제거하는 것이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2012/074074호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 분리막을 사용하여 정제 저해 물질을 제거하면, 원수 중의 염 농도가 높은 경우, 또한 고회수 운전(원수의 체적에 대하여 얻는 투과수의 체적 비율을 높게 하는 운전 방법)을 행함으로써 농축수의 염 농도가 높아지면, 무기 스케일 발생에 의해 조수(造水)량이 저하되는 경우가 있었다. 본 발명의 목적은 호수, 지하수, 산업 폐수 등으로부터 리튬이나 칼륨 등의 알칼리 금속을 효율적이면서 안정적으로 회수하는 방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 과제를 해결하기 위해서, 본 발명은 다음 구성을 취한다.

[0010] (1) 본 발명의 알칼리 금속염의 제조 방법은, 0.75MPa의 조작 압력에서 25℃, pH 6.5의 1000ppm 글루코오스 수용액 및 25℃, pH 6.5의 1000ppm 이소프로필알코올 수용액을 각각 투과시켰을 때의 글루코오스 제거율 및 이소프로필알코올 제거율이 하기 식 (1) 및 (2)를 동시에 만족하는 분리막으로, 알칼리 금속염 수용액으로부터 정제 저해 물질을 제거하는 전처리 공정과, 상기 전처리 공정 후의 알칼리 금속염 수용액으로부터 알칼리 금속염을 회수하는 회수 공정을 포함한다.

[0011] $90\% > \text{글루코오스 제거율} \geq 50\% \cdot \cdot \cdot (1)$

[0012] $\text{글루코오스 제거율} - \text{이소프로필알코올 제거율} \geq 50\% \cdot \cdot \cdot (2)$

[0013] (2) 상기 알칼리 금속염 수용액 중의 칼슘 이온의 농도가 리튬 이온 농도에 비해서 0.01배 이상이며 100배 이하인, (1)에 기재된 알칼리 금속염의 제조 방법.

[0014] (3) 상기 알칼리 금속염 수용액 중의 리튬 이온 농도가 0.5ppm 이상 10000ppm 이하의 범위인, (1) 또는 (2)에 기재된 알칼리 금속염의 제조 방법.

[0015] (4) 상기 알칼리 금속염 수용액 중의 마그네슘 이온 농도가 리튬 이온 농도에 비해서 1000배 이하인, (1) 내지 (3) 중 어느 것에 기재된 알칼리 금속염의 제조 방법.

[0016] (5) 상기 분리막에, 0.75MPa의 조작 압력에서 25℃, pH 6.5의 1000ppm 글루코오스 수용액 및 25℃, pH 6.5의 1000ppm 이소프로필알코올 수용액을 각각 투과시켰을 때의 투수량이 $2.5\text{m}^3/\text{m}^2/\text{일}$ 이상인, (1) 내지 (4) 중 어느 것에 기재된 알칼리 금속염의 제조 방법.

[0017] (6) 상기 알칼리 금속염 수용액의 일부와, 상기 전처리 공정에 의해 생성되는 투과수를 혼합하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는, (1) 내지 (5) 중 어느 것에 기재된 알칼리 금속염의 제조 방법.

[0018] (7) 상기 전처리 공정에 의해, 알칼리 금속염 수용액 중의 정제 저해 물질이 제거됨과 함께 리튬이 농축되는, (1) 내지 (6) 중 어느 것에 기재된 알칼리 금속염의 제조 방법.

[0019] (8) 상기 회수 공정으로서, 상기 전처리 공정 후의 알칼리 금속염 수용액의 알칼리 금속염을 농축하는, (1) 내지 (7) 중 어느 것에 기재된 알칼리 금속염의 제조 방법.

[0020] (9) 상기 알칼리 금속염 수용액 중의 마그네슘 이온 농도가 리튬 이온 농도에 비해서 7배 이하로 될 때까지 상기 전처리 공정을 행하는, (1) 내지 (8) 중 어느 것에 기재된 알칼리 금속염의 제조 방법.

[0021] (10) 상기 정제 저해 물질이 마그네슘염 및 황산염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 하는, (1) 내지 (9) 중 어느 것에 기재된 알칼리 금속염의 제조 방법.

[0022] (11) 상기 전처리 공정에서의 막분리 조작 압력이, 상기 알칼리 금속염 수용액의 침투압 이하인 것을 특징으로

하는, (1) 내지 (10) 중 어느 것에 기재된 알칼리 금속염의 제조 방법.

[0023] (12) 상기 분리막은, 0.75MPa의 조작 압력에서 25℃, pH 6.5의 2000ppm 황산마그네슘 수용액을 투과시켰을 때의 황산마그네슘 제거율이 70% 이상인, (1) 내지 (11) 중 어느 것에 기재된 알칼리 금속염의 제조 방법.

[0024] (13) 상기 분리막은, 0.75MPa의 조작 압력에서 25℃, pH 6.5의 2000ppm 염화리튬 수용액을 투과시켰을 때의 염화리튬 제거율이 20% 이하인, (1) 내지 (12) 중 어느 것에 기재된 알칼리 금속염의 제조 방법.

[0025] (14) 상기 전처리 공정에 있어서, 상기 알칼리 금속염 수용액을 압력 0.1MPa 이상 8MPa 이하의 범위에서 상기 분리막에 공급하는, (1) 내지 (13) 중 어느 것에 기재된 알칼리 금속염의 제조 방법.

발명의 효과

[0026] 본 발명에 의해, 각종 용질이 공존하는 수용액으로부터 리튬이나 칼륨 등의 알칼리 금속을 효율적이면서 안정적으로 회수하는 것이 가능해진다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 1. 알칼리 금속염의 제조 방법

[0028] 이하에 설명하는 알칼리 금속염의 제조 방법은,

[0029] · 알칼리 금속염 수용액으로부터 정제 저해 물질을 제거하는 전처리 공정과,

[0030] · 상기 전처리 공정 후의 알칼리 금속염 수용액으로부터 알칼리 금속염을 회수하는 회수 공정

[0031] 을 포함한다.

[0032] 2. 전처리 공정

[0033] 2-1. 알칼리 금속염 수용액

[0034] 알칼리 금속염 수용액은 적어도 리튬염을 함유하면 된다. 예를 들어 염화 함수에 있어서는, 리튬 이외에도 나트륨, 칼륨, 루비듐 및 세슘 등의 알칼리 금속, 마그네슘, 칼슘 및 스트론튬 등의 알칼리 토류 금속, 전형 원소(알루미늄, 주석, 납 등), 그리고 전이 원소(철, 구리, 코발트, 망간 등)로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 원소와, 1종 이상의 공액 염기(예를 들어 염화물 이온, 질산 이온, 황산 이온, 탄산 이온, 아세트산 이온 등)의 염이 용존하고 있다.

[0035] 각 성분의 농도는 특별히 한정되지 않지만, 분리 회수의 효율의 점에서 리튬 이온 농도가 0.5ppm 이상 10000ppm 이하의 범위인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5ppm 이상 5000ppm 이하의 범위이며, 더욱 바람직하게는 50ppm 이상 2000ppm 이하의 범위인 수용액을 원수로 하는 것이 바람직하다. 필요에 따라서 농축이나 희석 등의 처리에 의해, 원수로서 제공하는 것이 가능하다.

[0036] 알칼리 금속염 수용액은 정제 저해 물질로서, 알칼리 토류 금속염, 황산염, 지각 중의 유기물 등을 포함할 수 있다. 정제 저해 물질로서는, 특히 마그네슘염 및 황산염 등이 예시된다.

[0037] 알칼리 금속염 수용액 중의 정제 저해 물질의 조성 및 농도는 다양하지만, 예를 들어 염화 함수는 칼슘 이온, 마그네슘 이온, 황산 이온을 각각 100ppm 이상 500,000ppm 이하의 범위로 포함하고 있다. 알칼리 금속염 수용액으로부터 알칼리 금속염을 분리 회수하는 효율의 관점에서, 원수가 되는 알칼리 금속염 수용액 중의 마그네슘 이온 농도가 리튬 이온 농도에 비해서 1000배 이하인 것이 바람직하고, 500배 이하 또는 100배 이하인 것이 보다 바람직하다. 마찬가지로, 원수가 되는 알칼리 금속염 수용액 중의 칼슘 이온의 농도가 리튬 이온 농도에 비해서 0.01배 이상이며 100배 이하인 것이 바람직하고, 0.1배 이상이며 50배 이하인 것이 보다 바람직하고, 2배 이상이며 10배 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0038] 2-2. 분리막

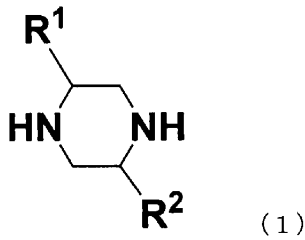
[0039] 일반적으로, 상기 알칼리 금속염은 정석에 의해 정제된다. 정석은 수용액의 농축, 가열, 냉각 또는 핵화제의 첨가 등으로 야기된다. 정제 저해 물질은 이 정석에 의한 정제를 저해하는 물질이며, 마그네슘염 및 황산염이 예시된다.

[0040] 전처리 공정에서는, 분리막을 사용하여 정제 저해 물질과 알칼리 금속염을 분리한다. 이 분리에는, 특히 하기

식 (1), (2)를 만족하는 글루코오스 제거율과 이소프로필알코올 제거율을 나타내는 분리막이 사용된다.

- [0041] 90% > 글루코오스 제거율 ≥ 50% . . . (1)
- [0042] 글루코오스 제거율 - 이소프로필알코올 제거율 ≥ 50% . . . (2)
- [0043] 글루코오스 제거율 및 이소프로필알코올 제거율은, 각각 조작 압력 0.75MPa, 25℃, pH 6.5, 농도 1000ppm의 조건에서 측정된다.
- [0044] 놀랍게도, 상기 식 (1) 및 (2)를 만족하는 분리막은 무기 스케일의 발생을 억제하면서, 알칼리 금속 이온과 정제 저해 성분(칼슘 이온, 마그네슘 이온, 황산 이온 등의 다가 이온)에 대하여 높은 선택 분리성을 갖는 것을 알았다. 그 이유의 상세한 것은 불분명하지만, 원수 중의 용질인 이온 성분과 막 표면이 하전적 또는 물리적으로 상호 작용하여, 막의 실질의 구멍 직경 및 하전성을 변화시켜 스케일 발생의 원인이 되는 다가 양이온(칼슘 이온, 마그네슘 이온)의 농축을 억제하는 효과가 있다고 생각된다.
- [0045] 또한, 분리막에 대하여 0.75MPa의 조작 압력에서 25℃, pH 6.5의 1000ppm의 글루코오스 수용액 및 이소프로필알코올 수용액을 각각 투과시켰을 때의 투수량이 2.5m³/m²/일 이상인 것이 바람직하다. 이 조건이 만족됨으로써, 운전 압력을 높이지 않고, 고회수율 운전으로서 농축수량(버리는 물)을 적게 할 수 있다. 또한, 농축수의 다단계 처리가 불필요 또는 처리 횟수를 저감시킬 수 있는 등, 고효율의 프로세스를 실현할 수 있다.
- [0046] 또한, 분리막은, 0.75MPa의 조작 압력에서 25℃, pH 6.5의 2000ppm 황산마그네슘 수용액을 투과시켰을 때의 황산마그네슘 제거율이 70% 이상인 것이 바람직하고, 75% 이상인 것이 보다 바람직하고, 80% 이상인 것이 더욱 바람직하다.
- [0047] 또한, 분리막은, 0.75MPa의 조작 압력에서 25℃, pH 6.5의 2000ppm 염화리튬 수용액을 투과시켰을 때의 염화리튬 제거율이 20% 이하인 것이 바람직하고, 5% 이하인 것이 보다 바람직하고, 1% 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0048] 이들 황산마그네슘 제거율 및 염화리튬 제거율의 범위를 만족하는 분리막을 사용함으로써, 무기 스케일 발생 리스크가 되는 처리 원수 중의 경도 성분의 총 염 농도에 구애받지 않고, 리튬염과 정제 저해 물질의 분리가 매우 고효율이며 안정적으로 달성된다.
- [0049] 본 발명의 분리막은 일반적으로 나노 여과막이라고 정의되는, 역침투막과 한외 여과막 사이에 위치되는 분획 특성을 갖는 영역의 막이다. 역침투막으로서 일반적으로 알려진 막은 실제로 대부분의 유기물, 이온을 제거하는 경향이 있고, 다른 한편 한외 여과막은, 통상 대부분의 이온을 제거하지 않고, 단 고분자량의 유기물을 제거한다.
- [0050] 나노 여과막이란, IUPAC에서 「2nm보다 작은 정도의 입자나 고분자가 저지되는 압력 구동의 막」이라고 정의된다. 본 발명에 대한 적용에는, 막 표면에 하전을 갖는 나노 여과막이 바람직하다. 하전을 갖는 막은, 세공에 의한 분리(사이즈 분리)와 막 표면의 하전에 의한 정전기적인 분리의 조합에 의해 특히 높은 이온 분리 효율을 가지므로, 회수의 대상인 알칼리 금속 이온과 하전 특성이 상이한 다른 이온을 하전에 의해 분리하면서, 사이즈 분리로 고분자류를 제거할 수 있다.
- [0051] 나노 여과막의 재료로서는, 아세트산셀룰로오스계 폴리머, 폴리아미드, 술폰화폴리술폰, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에스테르, 폴리이미드, 비닐 폴리머 등의 고분자가 사용된다. 나노 여과막은 1종의 재료만으로 구성되어도 되고, 복수의 재료에 의해 구성되어 있어도 된다. 또한 그의 막 구조는 막의 적어도 편면에 치밀층을 갖고, 치밀층으로부터 막 내부 혹은 다른 한쪽의 면을 향해 서서히 큰 구멍 직경의 미세 구멍을 갖는 비대칭막이나, 비대칭막의 치밀층 상에 다른 소재로 형성된 매우 얇은 기능층을 갖는 복합막이어도 된다.
- [0052] 복합막으로서, 부직포인 기재와, 기재 상에 마련된 폴리술폰의 지지체와, 지지체 상에 마련된 폴리아미드의 기능층을 갖는 막이 바람직하다. 폴리아미드는 지지체 상에서, 다관능 아민과 다관능 산할로겐화물의 중축합 반응에 의해 형성된다.
- [0053] 분리 기능층이, 다관능 아민으로서 치환기를 갖지 않는 피페라진을 사용하여 얻어지는 가교 폴리아미드를 함유하는 경우에는, 분리막의 2가 이온의 제거 성능은 1가 이온의 제거 성능에 비해 높다. 즉, 이러한 분리막은 이온의 선택 분리가 우수하다.
- [0054] 또한, 분리 기능층은, 일반식 (1)로 표시되는 피페라진계 화합물과 2가 이상의 다관능 산할로겐화물의 계면 조합에 의해 얻어지는 가교 폴리아미드를 함유하는 것이 바람직하다. 이러한 분리 기능층을 갖는 분리막은 저분

자 유기물의 제거 성능이 높다. 이것은, 피페라진환의 치환기에 의해 가교 폴리아미드쇄의 간극이 넓어지므로, 저분자 유기물의 제거에 적합한 구멍 직경 분포가 얻어지기 때문이다.



[0055]

[0056]

분리 기능층은 상술한 가교 폴리아미드를 90중량% 이상 함유하는 것이 바람직하고, 가교 폴리아미드만을 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0057]

일반식 (1)의 R¹은 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 페닐기, 벤질기, COOR³, CONHR³, CONR³₂ 또는 OR³을 나타내고, R³은 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 페닐기 또는 벤질기를 나타낸다. 한편, R²는 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 페닐기, 벤질기, COOR⁴, CONHR⁴, CONR⁴₂ 또는 OR⁴를 나타내고, R⁴는 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 페닐기 또는 벤질기를 나타낸다. R¹ 내지 R⁴에 있어서의 탄소수 1 내지 6의 알킬기로서는, 직쇄상 또는 분지상의 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 또한 환상의 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실을 들 수 있고, 바람직하게는 직쇄상 또는 분지상의 메틸, 에틸, 프로필이다.

[0058]

일반식 (1)로 표시되는 피페라진계 화합물은 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 혼합하여 사용해도 된다. 피페라진 구조에 치환기를 갖게 함으로써, 폴리아미드 가교 구조의 분자 간극을 균일하게 확대하고, 구멍 직경 분포가 적합하게 제어된다.

[0059]

다관능 산할로젠화물이란, 1 분자 중에 2개 이상의 할로젠화카르보닐기를 갖는 산할로젠화물이며, 상기 피페라진계 화합물과의 반응에 의해 폴리아미드를 부여하는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 다관능 산할로젠화물로서는, 예를 들어 옥살산, 말론산, 말레산, 푸마르산, 글루타르산, 1,3,5-시클로헥산트리카르복실산, 1,3-시클로헥산디카르복실산, 1,4-시클로헥산디카르복실산, 1,3,5-벤젠트리카르복실산, 1,2,4-벤젠트리카르복실산, 1,3-벤젠디카르복실산, 1,4-벤젠디카르복실산 등의 할로젠화물을 사용할 수 있다. 산할로젠화물 중에서도 산염화물이 바람직하고, 특히 경제성, 입수의 용이함, 취급 용이함, 반응성의 용이함 등의 점에서, 1,3,5-벤젠트리카르복실산의 산할로젠화물인 트리메스산클로라이드, 1,3-벤젠디카르복실산의 산할로젠화물인 이소프탈산클로라이드, 1,4-벤젠디카르복실산의 산할로젠화물인 테레프탈산클로라이드가 바람직하다. 상기 다관능 산할로젠화물은 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 혼합하여 사용해도 되지만, 3관능의 트리메스산클로라이드에, 2관능의 이소프탈산클로라이드, 테레프탈산클로라이드 중 어느 한쪽을 혼합함으로써, 폴리아미드 가교 구조의 분자 간극이 더 확대되고, 균일한 구멍 직경 분포를 갖는 막을 광범위하게 제어할 수 있다. 3관능 산클로라이드와 2관능 산클로라이드의 혼합 몰비는 1:20부터 50:1이 바람직하고, 1:1부터 20:1이 보다 바람직하다.

[0060]

2-3. 전처리

[0061]

본 공정에서는, 알칼리 금속염 수용액에 포함되는 알칼리 금속염과 정제 저해 물질을 분리막에 의해 분리한다. 편의적으로, 전처리되는 알칼리 금속염 수용액을 「원수」라고 칭한다. 알칼리 금속염은 분리막을 투과하기 쉽고, 정제 저해 물질은 분리막을 투과하기 어려우므로, 알칼리 금속염과 정제 저해 물질이 분리된다.

[0062]

또한, 특히 상기 일반식 (1)로 표시되는 피페라진계 화합물을 모노머 성분으로서 함유하는 분리막을 사용하는 경우, 전처리의 대상이 되는 원수에 있어서의 알칼리 금속 이온 농도는 나트륨 이온 환산 중량으로 50000ppm 이상 100000ppm 이하인 것이 바람직하다. 이 농도 범위이면, 알칼리 금속염과 정제 저해 물질이 효율적으로 분리된다.

[0063]

일반적으로, 고염농도 조건에서는 활량 계수가 저하되고, 또한 하전되어 있는 막에 대한 이온의 차폐 효과가 작용한다. 그러한 조건 하에서는, 무기염에 대해서도 하전 반발 및 막과의 친화성에 의한 분리보다 사이즈 분리의 효과가 커지므로, 투과측에서의 리튬 농축이 가능해진다고 생각된다. 또한, 특정한 농도 조건에서는 분리막 면에서의 농도 분극 효과에 의해 투과측으로의 역투과성 물질의 능동 수송이 일어나므로, 투과측으로의 리튬 이동이 촉진된다고 생각된다. 즉, 전처리 공정에 의해, 알칼리 금속염 수용액 중의 정제 저해 물질이 제거됨과

함께 리튬이 농축된다고도 생각된다.

- [0064] 이온 환산 중량은 이온 크로마토그래피 등에 의해, 대상이 되는 이온 농도를 측정하고, 원자량(Na이면 23)을 곱하여 산출한다.
- [0065] 나노 여과막에 의한 여과는, 상기 알칼리 금속염 수용액을 압력 0.1MPa 이상 8MPa 이하의 범위에서 나노 여과막에 공급하는 것이 바람직하다. 압력이 0.1MPa보다 낮으면 막 투과 속도가 저하되고, 8MPa보다 높으면 막의 손상에 영향을 줄 우려가 있다. 또한, 압력이 0.5MPa 이상 6MPa 이하로 공급되면, 막 투과 유속이 높은 점에서 금속염 수용액을 효율적으로 투과시킬 수 있어, 막의 손상에 영향을 줄 가능성이 적은 점에서 보다 바람직하고, 1MPa 이상 4MPa 이하에서 공급하는 것이 특히 바람직하다. 상기 나노 여과막에 의한 여과에서는, 알칼리 금속염 수용액의 침투압 이하의 압력에서 투과함으로써, 막의 손상에 영향을 줄 가능성이 보다 작아진다.
- [0066] 전처리 공정에서는, 투과수 중의 마그네슘 이온 농도가 투과수 중의 리튬 이온 농도에 비해서 7배 이하로 될 때까지, 분리막에 의한 제거 처리를 반복하는 것이 바람직하다. 이 비가 7배 이하임으로써, 알칼리 금속염의 회수 효율이 높아진다. 또한, 투과수 중의 정제 저해 물질 중량은 마그네슘 이온이나 황산 이온 등의 이온 환산 중량으로 계산된다. 또한, 리튬 이온 환산 중량 및 정제 저해 물질 중량은, 예를 들어 이온 크로마토그래프 측정에 의해 알칼리 금속염을 포함하는 수용액의 각종 이온 농도를 정량함으로써 구해진다.
- [0067] 또한, 알칼리 금속염을 농축 등에 의해 얻는 후속의 공정에 적합한 금속염 성분비가 되도록, 알칼리 금속염 수용액의 일부와 분리막으로 정제 저해 물질을 제거하는 전처리 공정에 의해 생성되는 투과수를 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0068] 3. 회수 공정
- [0069] 본 공정에서는, 전처리 공정에서 얻어진 투과수인 알칼리 금속염 수용액으로부터 알칼리 금속염을 회수한다.
- [0070] 회수 공정은 알칼리 금속염 수용액의 농축을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0071] 알칼리 금속염의 회수는 공지된 방법, 예를 들어 알칼리 금속염이 칼륨염인 경우, 용해도의 온도 의존성을 이용하거나, 또는 에탄올 등의 비용매를 첨가함으로써 행해진다.
- [0072] 리튬염은 다른 알칼리 금속염에 비해 용해도가 작다. 예를 들어, 탄산나트륨 및 탄산칼륨은 물에 대한 용해도가 높지만(물 100mL에 대하여 20g 이상), 탄산리튬은 25℃에서 물 100mL에 대하여 1.33g밖에 녹지 않는다. 그래서, 탄산염을 알칼리 금속염 수용액에 첨가함으로써 리튬을 탄산리튬으로서 회수할 수 있다. 탄산리튬은 고온에서는 더욱 용해도가 저하되므로, 수용액을 가열해도 된다.
- [0073] 분리막 엘리먼트의 제조 방법으로서, 일본 특허 공고 소44-14216호 공보, 일본 특허 공고 평4-11928호 공보, 또는 일본 특허 공개 평11-226366호 공보 등에 개시된 방법을 사용할 수 있다.
- [0074] **실시예**
- [0075] 이하에 실시예를 들어 본 발명을 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 전혀 아니다. 실시예 및 비교예에 있어서의 측정은 다음과 같이 행하였다.
- [0076] (이소프로필알코올 제거율)
- [0077] 분리막에, 온도 25℃, pH 6.5로 조정된 1000ppm 이소프로필알코올 수용액을 조작 압력 0.75MPa에서 공급하였을 때의 투과수와 공급수의 이소프로필알코올 농도를 비교함으로써 평가하였다. 즉, 이소프로필알코올 제거율(%)=100×(1-(투과수 중의 이소프로필알코올 농도/공급수 중의 이소프로필알코올 농도))로 산출하였다. 또한, 이소프로필알코올 농도는 가스 크로마토그래프(시마즈 세이사쿠쇼제 GC-18A)를 사용하여 구하였다.
- [0078] (글루코오스 제거율)
- [0079] 분리막에, 온도 25℃, pH 6.5로 조정된 1000ppm 글루코오스 수용액을 조작 압력 0.75MPa에서 공급하였을 때의 투과수와 공급수의 글루코오스 농도를 비교함으로써 평가하였다. 즉, 글루코오스 제거율(%)=100×(1-(투과수 중의 글루코오스 농도/공급수 중의 글루코오스 농도))로 산출하였다. 또한, 글루코오스 농도는 굴절률계(시마즈 세이사쿠쇼제 RID-6A)에 의해 구하였다.
- [0080] (함수의 조제)
- [0081] 각종 금속염을 포함하는 수용액 2종류를 이하의 조건에서 조제하였다.

- [0082] 함수 A로서, 순수 30L 중에 염화리튬(129g), 염화나트륨(1569g), 4붕산나트륨(312g), 황산나트륨(759g), 염화칼륨(183g), 염화마그네슘(459g), 염화칼슘(60g)의 비율로 각각 첨가하고, 25℃에서 8시간 교반한 후 용해시켰다. 이 용액을 여과 분리(No.2 여과지)하고, 이온 크로마토그래프 측정에 의해 얻어진 용액의 각종 이온 농도를 정량한 바, 표 1과 같이 되었다.
- [0083] 함수 B로서, 순수 30L 중에 염화리튬(63g), 염화나트륨(1395g), 4붕산나트륨(154g), 황산나트륨(378g), 염화칼륨(915g), 염화마그네슘(765g), 염화칼슘(30g)의 비율로 각각 첨가하고, 25℃에서 8시간 교반한 후 용해시켰다. pH는 염산으로 조정하였다. 이 용액을 여과 분리(No.2 여과지)하고, 이온 크로마토그래프 측정에 의해 얻어진 용액의 각종 이온 농도를 정량한 바, 표 1과 같이 되었다.
- [0084] (이온 제거율)
- [0085] 분리막에, 온도 25℃로 조정된 상기 함수를 조작 압력 2.0MPa에서 공급할 때의 투과수 중의 염 농도를 이온 크로마토그래프 측정에 의해, 다음 식으로부터 구하였다.
- [0086] 이온 제거율=100×{1-(투과수 중의 염 농도/공급수 중의 염 농도)}
- [0087] (막 투과 유속)
- [0088] 공급수로서 상기 함수를 사용하고, 막면 1평방미터당 1일의 투수량(m^3)으로부터 막 투과 유속($m^3/m^2/일$)을 구하였다.
- [0089] ($100L/m^2$ 투수 후의 물 투과량비)
- [0090] 공급수로서 상기 함수를 사용하여, 조작 압력 2.0MPa에서 공급하기 시작하여 30분 후의 투수량(m^3), 및 총 투수량이 $100L/m^2$ 에 달한 시점에서의 투수량(m^3)으로부터, 각각 30분 후의 막 투과 유속($m^3/m^2/일$) 및 $100L/m^2$ 투수 후의 막 투과 유속($m^3/m^2/일$)을 구하고, 다음 식으로부터 $100L/m^2$ 투수 후의 물 투과량비를 구하였다.
- [0091] ($100L/m^2$ 투수 후의 물 투과량비)=($100L/m^2$ 투수 후의 막 투과 유속)/(30분 후의 막 투과 유속)
- [0092] (무기 스케일 부착량)
- [0093] 총 조수량 $100L/m^2$ 에 달한 분리막에 대하여, 분리막 표면의 부착물을 1중량%의 질산 수용액으로 추출하고, 히타치 가부시키가이샤제의 P-4010형 ICP(고주파 유도 결합 플라즈마 발광 분석) 장치를 사용하여, 무기 성분(칼슘, 마그네슘)의 합계 흡착량(g)을 측정하고, 분리막 엘리먼트의 막 면적으로부터 무기 스케일 부착량(mg/m^2)을 산출하였다.
- [0094] (미다공성 지지막의 제작)
- [0095] 폴리에스테르 섬유를 포함하는 부직포(통기도 0.5 내지 $1cc/cm^2/sec$) 상에 폴리술폰의 15.0중량% 디메틸포름아미드(DMF) 용액을 $180\mu m$ 의 두께로 실온(25℃)에서 캐스트하고, 즉시 순수 중에 침지하여 5분간 방치함으로써 섬유 보강 폴리술폰 지지막을 포함하는 미다공성 지지막(두께 150 내지 $160\mu m$)을 제작하였다.
- [0096] (분리막 A의 제작)
- [0097] 이어서, 2-메틸피페라진이 2.0중량%, 인산3나트륨이 1.0중량%, 도데실디페닐에테르디술폰산나트륨이 200ppm이 되도록 용해한 수용액에 지지막을 10초간 침지한 후, 에어 노즐로부터 질소를 분사하여 여분의 수용액을 제거하고, 또한 n-데칸에 트리메산클로라이드가 0.50중량%가 되도록 용해한 용액을 다공성 지지층의 표면 전체에 균일 도포하였다(도포 온도 20℃). 다음에 막으로부터 여분의 용액을 제거하기 위해서, 막을 수직으로 하여 액절(liquid draining)을 행하고, 송풍기를 사용하여 25℃의 공기를 분사하여 건조시켰다. 그 후, 80℃의 순수로 2분간 세정하여 분리막 A를 얻었다.
- [0098] (분리막 B의 제작)
- [0099] 미다공성 지지막을, 다관능 아민 전체 1.5중량%이며, 메타페닐렌디아민/1,3,5-트리아미노벤젠=70/30 몰비가 되도록 조제한 다관능 아민 및 ϵ -카프로락탐의 3.0중량%를 포함하는 수용액 중에 2분간 침지하고, 해당 지지막을 수직 방향으로 천천히 인상하고, 에어 노즐로부터 질소를 분사하여 지지막 표면으로부터 여분의 수용액을 제

거한 후, 트리메스산클로라이드 0.05중량%를 포함하는 n-데칸 용액을 표면이 완전히 젖도록 도포하여 1분간 정치하였다. 다음에 막으로부터 여분의 용액을 제거하기 위해서 막을 2분간 수직으로 파지하여 액질을 행하고, 송풍기를 사용하여 20℃의 기체를 분사하여 건조시켰다. 이와 같이 하여 얻어진 분리막을, 0.7중량%의 아질산나트륨 및 0.1중량%의 황산을 포함하는 수용액에 의해 실온에서 2분간 처리한 후, 즉시 물로 씻고, 실온에서 보존하여 분리막 B를 얻었다.

[0100] (분리막 C의 제작)

[0101] 미다공성 지지막을 피페라진 0.25중량%를 포함하는 수용액 중에 2분간 침지하고, 해당 지지막을 수직 방향으로 천천히 인상하고, 에어 노즐로부터 질소를 분사하여 지지막 표면으로부터 여분의 수용액을 제거한 후, 트리메스산클로라이드 0.17중량%를 포함하는 n-데칸 용액을, 160cm³/m²의 비율로 지지막 표면이 완전히 젖도록 도포하여 1분간 정치하였다. 다음에 막으로부터 여분의 용액을 제거하기 위해서 막을 1분간 수직으로 파지하여 액질을 행하고, 송풍기를 사용하여 20℃의 기체를 분사하여 건조시켰다. 건조 후, 즉시 물로 씻고, 실온에서 보존하여 분리막 C를 얻었다.

[0102] (분리막 D의 제작)

[0103] 미다공성 지지막을, 피페라진 1.0중량%, 인산3나트륨 12수화물 1.5중량%, 도데실황산나트륨 0.5중량%를 포함하는 수용액 중에 2분간 침지하고, 해당 지지막을 수직 방향으로 천천히 인상하고, 에어 노즐로부터 질소를 분사하여 지지막 표면으로부터 여분의 수용액을 제거한 후, 트리메스산클로라이드 0.2중량%를 포함하는 n-데칸 용액을, 160cm³/m²의 비율로 지지막 표면이 완전히 젖도록 도포하여 1분간 정치하였다. 다음에 막으로부터 여분의 용액을 제거하기 위해서 막을 1분간 수직으로 파지하여 액질을 행하고, 송풍기를 사용하여 20℃의 기체를 분사하여 건조시켰다. 건조 후, 즉시 물로 씻고, 실온에서 보존하여 분리막 D를 얻었다.

[0104] (분리막 E의 제작)

[0105] SCL-100(도레이(주)제 아세트산셀룰로오스 역침투막)을 pH 9로 조정한 0.5중량%의 차아염소산나트륨 수용액에 실온에서 24시간 처리한 후, 즉시 물로 씻고, 실온에서 보존하여 분리막 E를 얻었다.

[0106] (분리막 F의 제작)

[0107] 분리막 C를 pH 9로 조정한 0.5중량%의 차아염소산나트륨 수용액에 실온에서 24시간 처리한 후, 즉시 물로 씻고, 실온에서 보존하여 분리막 F를 얻었다.

[0108] (분리막 G의 제작)

[0109] 분리막 A의 제작에 있어서의 2-메틸피페라진 2.0중량%를 2-메틸피페라진 2.4중량%로 바꾼 것 이외에는 마찬가지로 하여, 분리막 G를 얻었다.

[0110] (분리막 H의 제작)

[0111] 분리막 A의 제작에 있어서의 2-메틸피페라진 2.0중량%를 2-메틸피페라진 1.5중량%로 바꾸고, 트리메스산클로라이드 0.50중량%를 트리메스산클로라이드 0.40중량%로 한 것 이외에는 마찬가지로 하여, 분리막 H를 얻었다.

[0112] (실시예 1)

[0113] 분리막으로서 분리막 A를 사용하고, 함수 A 및 B 각각을 원수로 하여 이온 제거율, 물 투과 성능을 평가하였다. 이소프로필알코올 제거율 및 글루코오스 제거율을 아울러, 결과를 표 1에 나타낸다.

[0114] (실시예 2)

[0115] 분리막으로서 분리막 G를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0116] (실시예 3)

[0117] 분리막으로서 분리막 H를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0118] (비교예 1)

[0119] 분리막으로서 분리막 B를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0120] (비교예 2)

- [0121] 분리막으로서 분리막 C를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0122] (비교예 3)
- [0123] 분리막으로서 분리막 D를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0124] (비교예 4)
- [0125] 분리막으로서 분리막 E를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0126] (비교예 5)
- [0127] 분리막으로서 분리막 F를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0128] 표 1의 결과대로, 정제 저해 물질이 되는 마그네슘 이온, 황산 이온 등의 이온 저지능을 발휘하기 위해서는 글루코오스 제거율이 50% 이상인 것이 필요하고, 무기 스케일 발생을 억제하고, 적절한 막 투과 유속, 또한 선택 투과성의 밸런스(Mg/Li비)로부터 고려하여, 글루코오스 제거율과 이소프로필알코올 제거율의 차는 50% 이상인 것이 필요한 것이 명백해졌다.

표 1

이소프로필알코올 제거율(%)	실시예 1		실시예 2		실시예 3		비교예 1		비교예 2		비교예 3		비교예 4		비교예 5	
	3	28	6	58	33	29	44	70	9							
글루코오스 제거율(%)	75	85	58	96	93	90	99	44								
이온 농도	mg/L	제거율 %	제거율 %	제거율 %	제거율 %	제거율 %	제거율 %	제거율 %								
Li ⁺	220	0.1	1.5	0.1	3.9	4.1	10.1	49.0								
Na ⁺	6600	0.1	2.1	0.1	14.3	15.0	15.4	41.0								
K ⁺	8800	11.2	13.7	8.0	14.0	18.3	15.4	38.2								
Mg ²⁺	13400	66.0	77.0	45.5	90.1	91.4	54.0	88.0								
Ca ²⁺	450	56.0	65.5	39.0	88.1	90.1	59.2	92.0								
SO ₄ ²⁻	6000	81.0	90.2	54.8	99.9	99.2	95.5	94.5								
Cl ⁻	71000	12.2	22.6	8.7	40.0	29.2	18.9	51.0								
Mg ²⁺ /Li ⁺	60.9	20.7	14.2	33.2	6.3	5.5	31.2	14.3								
막 투과 유속 (m ³ /m ² /d)	1.82	1.53	1.98	0.74	0.44	1.23	0.04	0.73								
100L/m ² 투과 후의 물 투과량	0.88	0.75	0.91	0.60	0.61	0.61	0.69	0.77								
무기 스케일 부하량	34	48	31	159	149	89	73	44								
이온 농도	mg/L	제거율 %	제거율 %	제거율 %	제거율 %	제거율 %	제거율 %	제거율 %								
Li ⁺	460	0.1	0.1	0.1	-1.5	-1.0	-2.0	74.3								
Na ⁺	24000	0.5	1.2	0.3	2.3	-1.1	5.4	77.7								
K ⁺	25000	12.0	14.3	9.1	5.5	2.2	7.4	75.5								
Mg ²⁺	14000	73.0	51.1	51.1	86.6	92.0	77.3	95.0								
Ca ²⁺	2600	57.0	59.0	40.6	84.5	90.5	81.0	96.1								
SO ₄ ²⁻	15000	75.0	86.7	50.2	99.9	99.7	98.0	98.0								
Cl ⁻	132000	14.0	17.9	9.9	54.4	74.3	60.3	90.3								
Mg ²⁺ /Li ⁺	30.4	8.2	14.9	14.9	4.0	2.4	6.8	5.9								
막 투과 유속 (m ³ /m ² /d)	0.65	0.55	0.78	0.22	0.13	0.33	>0.01	0.74								
100L/m ² 투과 후의 물 투과량	0.88	0.76	0.92	0.60	0.61	0.69	0.77	0.92								
무기 스케일 부하량	39	53	37	175	155	100	98	48								

주: 제거율이 음의 값으로 나타나 있는 경우에는, 농축되어 있는 것을 의미한다.

- [0129]
- [0130] 본 발명을 상세하게 또한 특정한 실시 양태를 참조하여 설명하였지만, 본 발명의 정신과 범위를 이탈하지 않고 각종 변경이나 수정을 가할 수 있는 것은 당업자에 있어서 명확하다.

[0131] 본 출원은, 2018년 12월 26일 출원의 일본 특허 출원 제2018-242779호에 기초하는 것이고, 그 내용은 여기에 참조로서 도입된다.

산업상 이용가능성

[0132] 본 발명은 호수, 지하수, 산업 폐수 등으로부터 리튬이나 칼륨 등의 알칼리 금속을 효율적으로 분리 회수하는 방법으로서 적합하게 이용할 수 있다.