

請求の範囲

- [請求項1] 1 価のレアメタルおよび多価のレアメタルを含有する材料を酸水溶液と接触させることでレアメタル含有酸性水溶液を得る酸処理工程と、
- 、
- 下記条件（１）を満たすナノろ過膜によって、前記レアメタル含有酸性水溶液から、前記 1 価のレアメタルを含む透過水と前記多価のレアメタルを含む非透過水を得る分離工程と、
- 逆浸透膜によって、前記分離工程の透過水よりも前記 1 価のレアメタルの濃度の高い非透過水と、濃度の低い透過水とを得る濃縮工程と、
- 、
- を含むレアメタル塩の回収方法。
- （１）0.5 MPa の操作圧力で 25℃、pH 6.5 の 2000 mg / L の硫酸マグネシウム水溶液、2000 mg / L の塩化マグネシ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と塩化マグネシウムの除去率の差が 20% 以下であり、
- かつ、0.5 MPa の操作圧力で 25℃、pH 6.5 の 1000 mg / L のグルコース水溶液、1000 mg / L の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とイソプロピルアルコール除去率の差が 40% 以上であり、グルコース除去率が 70% 以上である。
- [請求項2] 前記分離工程における原水は、前記 1 価のレアメタルとしてリチウムを含有し、
- 前記原水中のリチウムイオン濃度が 0.5 mg / L 以上 5000 mg / L 以下の範囲である、
- 請求項 1 に記載のレアメタル塩の回収方法。
- [請求項3] 前記分離工程における原水中の前記多価のレアメタルのイオン濃度の総和が 0.5 mg / L 以上 100000 mg / L 以下の範囲である、
- 、

請求項 1 または 2 に記載のレアメタル塩の回収方法。

[請求項4] 前記分離工程における原水が、前記多価のレアメタルとしてコバルト、ニッケル、マンガンのうち少なくとも一種類の金属を含む、
請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載のレアメタル塩の回収方法。

[請求項5] 前記分離工程は、ナノろ過膜による第 1 分離ステップおよび第 2 a 分離ステップを少なくとも含み、
前記第 1 分離ステップで得た透過水を第 2 a 分離ステップで処理する、
請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載のレアメタル塩の回収方法。

[請求項6] 前記分離工程は、ナノろ過膜による第 1 分離ステップおよび第 2 b 分離ステップを少なくとも含み、
前記第 1 分離ステップで得た非透過水を第 2 b 分離ステップで処理する、
請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載のレアメタル塩の回収方法。

[請求項7] 前記分離工程は、リチウムイオン濃度 (mg/L) が多価金属イオン濃度 (mg/L) に比して 1000 倍以上である透過水を得る、
請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載のレアメタル塩の回収方法。

[請求項8] 前記分離工程での操作圧力が、前記ナノろ過膜に供給される前記原水の浸透圧以下である、
請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載のレアメタル塩の回収方法。

[請求項9] 前記酸処理工程と前記分離工程の間に、前記レアメタル含有酸性水溶液を、平均表面孔径が 0.05 ～ 10 μm である精密ろ過膜で処理する前処理工程を含む、
請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載のレアメタル塩の回収方法。

[請求項10] 前記酸処理工程と前記分離工程の間に、前記レアメタル含有酸性水溶液を、平均表面孔径が 3 ～ 16 nm である限外ろ過膜によって処理する前処理工程を含む、
請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載のレアメタル塩の回収方法。

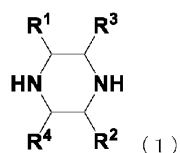
- [請求項11] 前記前処理工程において、処理する前記レアメタル含有酸性水溶液の温度が0℃～100℃である、
請求項9または10に記載のレアメタル塩の回収方法。
- [請求項12] 前記濃縮工程は、下記条件（2）を満たす逆浸透膜によって前記分離工程の透過水よりも前記1価のレアメタルの濃度の高い非透過水と、前記分離工程の透過水よりも前記1価のレアメタルの濃度の低い透過水を得る濃縮工程と、
を含む、
請求項1～11のいずれか一項に記載のレアメタル塩の回収方法。
（2）25℃、pH1の硫酸水溶液に24時間浸漬後、5.5MPaの操作圧力で、25℃、pH6.5、30mg/Lのホウ酸、100mg/Lのイソプロピルアルコール、および30000mg/Lの塩化リチウムを含む水溶液を透過させた時のイソプロピルアルコールの除去率が95%以上であり、かつ、ホウ素イオンの除去率が75%以上である。
- [請求項13] 前記濃縮工程は、前記逆浸透膜による第1および第2濃縮ステップを少なくとも含み、前記第1濃縮ステップで得られた非透過水を第2濃縮ステップで処理する、
請求項1～12のいずれか一項に記載のレアメタル塩の回収方法。
- [請求項14] 前記酸処理工程で得られた前記レアメタル含有酸性水溶液に前記濃縮工程により生成する透過水を混合する混合工程をさらに含み、
前記分離工程は、前記混合工程で得られた混合水から前記透過水および非透過水を得る、
請求項1～13のいずれか一項に記載のレアメタル塩の回収方法。
- [請求項15] 前記ナノろ過膜として、pH3における表面ゼータ電位が正であるナノろ過膜を使用する、
請求項1～14のいずれか一項に記載のレアメタル塩の回収方法。
- [請求項16] 前記ナノろ過膜は、基材、前記基材上の多孔性支持層、前記多孔性

支持層上の分離機能層を備え、
 前記分離機能層は架橋ポリアミドを含有し、
 前記分離機能層側の表面に対するX線光電子分光測定において、測定される元素中のハロゲン総割合が0.1%未満である、
 請求項1～15のいずれか一項に記載のレアメタル塩の回収方法。

[請求項17] 前記ナノろ過膜は、基材、前記基材上の多孔性支持層、前記多孔性支持層上の分離機能層を備え、
 前記分離機能層側の表面を全反射赤外吸収スペクトル法で測定した際の1600～1700 cm⁻¹の範囲に極大をとるピークが1つだけであり、前記ピークをピークAとしたとき、前記ナノろ過膜を1 M硫酸水溶液に40℃、21日間浸漬させた後に測定した、ピーク強度比(I_A / I_{1242})が浸漬前に測定したピーク強度比(I_A / I_{1242})に比して0.40以上1.0以下である、
 請求項1～16のいずれかに記載のレアメタル塩の回収方法。
 ただし、 I_A 及び I_{1242} はそれぞれ以下の吸収ピーク値を表す。
 I_A : 1600～1700 cm⁻¹の範囲に存在する前記分離機能層に対応する吸収ピーク値
 I_{1242} : 1242 cm⁻¹の前記多孔性支持層に対応する吸収ピーク値

[請求項18] 前記ナノろ過膜は、基材、前記基材上の多孔性支持層、前記多孔性支持層上の分離機能層を備え、
 前記分離機能層が、下記一般式(1)で表される多官能脂肪族アミンに由来する構造を有する架橋ポリアミドを含む、
 請求項1～17のいずれか一項に記載のレアメタル塩の回収方法。

[化1]

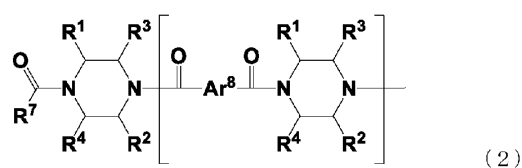


(但し、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、炭素数1～6のアルキル基、フェニル基、ベンジル基、 $COOR^5$ 、 $CONHR^5$ 、 $CON(R^5)_2$ または OR^5 を表し、 R^5 は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、フェニル基またはベンジル基を表す。一方、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、水素、炭素数1～6のアルキル基、フェニル基、ベンジル基、 $COOR^6$ 、 $CONHR^6$ 、 $CON(R^6)_2$ または OR^6 を表し、 R^6 は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、フェニル基またはベンジル基を表す。)

[請求項19]

前記ナノろ過膜は、基材、前記基材上の多孔性支持層、前記多孔性支持層上の分離機能層を備え、
前記分離機能層が架橋芳香族ポリアミドを含有し、かつ前記架橋芳香族ポリアミドが下記一般式(2)で表される構造を有する、
請求項1～18のいずれか一項に記載のレアメタル塩の回収方法。

[化2]



($R^1 \sim R^4$ は、前記一般式(1)中の $R^1 \sim R^4$ と同義である。 R^7 は炭素原子と水素原子のみを構成元素とする脂肪族鎖または脂肪族環であり、 Ar^8 は置換基を有していてもよい炭素数6～14の芳香族環である。)

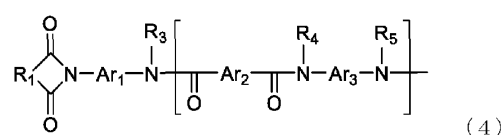
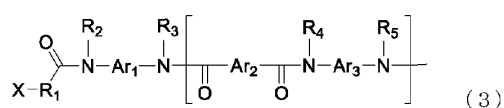
- [請求項20] 前記濃縮工程において使用する前記逆浸透膜として、 pH 3における表面ゼータ電位が負である逆浸透膜を使用する、
請求項12～19のいずれか一項に記載のレアメタル塩の回収方法。
- [請求項21] 前記濃縮工程において使用する前記逆浸透膜は、基材、前記基材上の多孔性支持層、前記多孔性支持層上の分離機能層を備え、
前記分離機能層が架橋芳香族ポリアミドを含有する、
請求項12～20のいずれか一項に記載のレアメタル塩の回収方法。
- [請求項22] 前記濃縮工程において使用する前記逆浸透膜は、基材、前記基材上の多孔性支持層、前記多孔性支持層上の分離機能層を備え、
前記分離機能層は架橋芳香族ポリアミドを含有し、
前記分離機能層側の表面に対するX線光電子分光測定において、測定される元素中のハロゲン総割合が0.1%未満である、
請求項12～21のいずれか一項に記載のレアメタル塩の回収方法。
- [請求項23] 前記濃縮工程において使用する前記逆浸透膜は、基材、前記基材上の多孔性支持層、前記多孔性支持層上の分離機能層を備え、
前記分離機能層は、架橋芳香族ポリアミドの薄膜で形成された凸部と凹部の繰り返しであるひだ構造を有し、
純水中で前記凸部を5 nNの力で押し込んだ際の変形量が2.5 nm以下となる凸部が40%以上を占める、
請求項12～22のいずれか一項に記載のレアメタル塩の回収方法。
- [請求項24] 前記濃縮工程において使用する前記逆浸透膜は、基材、前記基材上の多孔性支持層、前記多孔性支持層上の分離機能層を備え、
前記分離機能層は、架橋芳香族ポリアミドの薄膜で形成された凸部と凹部の繰り返しであるひだ構造を有し、
前記凸部のうち、 pH 1の硫酸水溶液中で5 nNの力で押し込んだ際の変形量が2.5 nm以下となる凸部の割合が、純水中で5 nNの力で押し込んだ際の変形量が2.5 nm以下となる凸部の割合に比して0.50倍以上である逆浸透膜を用いる、

請求項 1 2 ～ 2 3 のいずれか一項に記載のレアメタル塩の回収方法。

[請求項25] 前記濃縮工程において使用する前記逆浸透膜は、基材、前記基材上の多孔性支持層、前記多孔性支持層上の分離機能層を備え、前記分離機能層が架橋芳香族ポリアミドを含有し、かつ前記架橋芳香族ポリアミドが下記一般式（3）または（4）で表される構造のうち少なくとも一方の構造を有する、

請求項 1 2 ～ 2 4 のいずれか一項に記載のレアメタル塩の回収方法。

[化3]



（ $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_3$ は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい炭素数 5 ～ 14 の芳香族環であり、 R_1 は芳香族環とヘテロ原子のいずれも有さない原子団であり、 X は水素原子もしくはカルボキシ基であり、また $\text{R}_2 \sim \text{R}_5$ は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数が 1 ～ 10 の脂肪族鎖である。）

[請求項26] 前記酸処理工程において、前記レアメタル含有酸性水溶液が 1 価の陰イオンを含有し、前記 1 価の陰イオンのモル濃度を陰イオン全体のモル濃度に対して 0.1 当量以上に調整するステップを含む、請求項 1 ～ 2 5 のいずれか一項に記載のレアメタル塩の回収方法。

[請求項27] 前記酸処理工程において、前記レアメタル含有酸性水溶液の pH を 0.5 以上かつ 7.0 以下とするステップを含む、請求項 1 ～ 2 6 のいずれか一項に記載のレアメタル塩の回収方法。

[請求項28] 前記 1 価陰イオンがフッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン

、よう化物イオン、硝酸イオン、または酢酸イオンである、
請求項 1 ～ 27 のいずれか一項に記載のレアメタル塩の回収方法。