

海水中からのリチウムの吸着分離回収プロセスの開発

西浜章平, 吉塚和治*

Adsorptive Separation and Recovery of Lithium from Seawater

Syouhei Nishihama and Kazuharu Yoshizuka*

* Department of Chemical Engineering, Faculty of Environmental Engineering,
The University of Kitakyushu, Hibikino 1-1, Kitakyushu 808-0135, Japan

The adsorptive separation and recovery of lithium from seawater has been investigated, employing λ - MnO_2 type adsorbent. The adsorbent was synthesized by intercalation method followed by the acid treatment to exchange lithium ion on the adsorbent with hydrogen ion. The lithium ion in the aqueous solution can be adsorbed via cation exchange mechanism with the hydrogen ion in the adsorbent, with excellent selectivity against other cations in seawater, such as sodium, magnesium, calcium, and potassium ions. The granulation method was investigated to apply for the column operation. The granulated adsorbent possesses the lithium selectivity as same as powdered adsorbent, although adsorption rate is a little bit slow. The actual seawater is also treated by the granulated adsorbent using benchmark plant at IOES, based on the same principle of the laboratory scale apparatus.

1. 緒 言

21 世紀においては、「資源・エネルギーの枯渇」という問題が存在し、地球上に存在する限りある資源を如何に有効利用できるかが今世紀の重要な課題である。特に、四方を海で囲まれた島国であり陸上鉱物資源に乏しい我が国においては、未開拓の海洋鉱物資源を有効利用する技術開発が急務となっている。海水中には、様々な鉱物資源が溶存しており、その絶対量の大きさから、資源枯渇問題解決の手法の一つとして注目されてきた。これらの鉱物資源量は大部分において、海水中の方が陸上の推定埋蔵量より大きい、海水中に存在する元素の濃度は希薄であり、経済的にかつ高純度に回収することが極めて困難である。さらに、海洋の特殊性から陸上資源の回収技術をそのまま適応することは困難であるため、これまでにない新たな回収技術の開発が望まれている。

現在実用的に回収・利用されている海水中の成分は、比較的濃度が高い塩化ナトリウム（食塩）、塩化マグネシウム（にがり）、臭素、ヨウ素などに限定されている。需要の高いウランや金などの回収技術の研究は盛んに行われてきたが⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾、海水中のウラン濃度は 3.3 ppb であり、金については 0.03 ppt とさら

に低く、大量に存在しているナトリウム(10,780 ppm)やマグネシウム(1,280 ppm)などにより阻害されるため、実用化には至っていない。一方、海水中のリチウム濃度は平均 0.17 ppm と希薄であるがウランや金などに比べて濃度が高く、経済性が成り立つ可能性が潜在しており、効率的な回収技術の開発が期待されている⁽⁵⁾。

リチウムは、携帯電話やパソコンなどで用いられるリチウムイオン二次電池や、飛行機などに用いられるアルミニウム軽合金の材料として用いられている。さらに、21 世紀後半には核融合燃料の原料としての使用が期待されていることから、今後ますます需要が増加することが予測されている。リチウム資源は、ロシア雲母やチンワルダイトなどの鉱石や天然ガスかん水、塩湖かん水などであり、全世界の可採量は 41 億トン、確認埋蔵量 110 億トンと推測されている。また、全世界のリチウム生産量は鉱量ベースで年間 4150 万トンであり、我が国は全量を海外から輸入している。現状の採掘ベースでのリチウム資源の可採年数は、265 年と予測されているが、今後の急速な需要の増大も懸念されている。そのため、新規なリチウム供給源の確立は世界的な急務であり、そのひとつとして海水中のリチウムが注目されている。

海水からのリチウム回収技術に関する研究は、我が国を中心として多くの研究者によって報告されてきた⁽⁵⁾。海水からリチウムを回収する場合、高濃度・

*北九州市立大学
〒808-0135 福岡県北九州市若松区ひびきの 1-1
E-mail: yoshizuka@env.kitakyu-u.ac.jp

多種類の共存カチオンによる阻害が起こることから、リチウムのみを選択的に回収することは極めて困難である。海水からのリチウムの選択的回収法としては、共沈殿法、溶媒抽出法、吸着法が挙げられるが、共沈殿法は設備の大型化・経済性⁶⁾、溶媒抽出法は環境負荷⁷⁾が問題となっており、実用化には至っていない。一方で、吸着法は、固体吸着剤に目的物質を吸着させて回収する方法であり、海水中的リチウムのような希薄な資源を回収する場合、経済性、操作性、採取効率などの面から最も有望である。海水のような希薄資源からの回収に用いる吸着剤としては、以下のような条件を満たす必要がある⁹⁾。

- ①大きな吸着容量
- ②早い吸着脱着速度
- ③目的元素に対する高い選択性
- ④繰り返し使用の耐久性
- ⑤簡単な大量製造方法
- ⑥安価
- ⑦原材料が豊富で、安定供給可能

リチウムに関しては、無機系吸着剤が多く提案されており、吸着剤の原料母体から、アルミニウム型、複合アンチモン型、層状化合物型、イオンふるい型などに分類される。その中でも特に、イオンふるい型の酸化マンガン系吸着剤は、選択性・吸着容量ともに優れており、比較的原料も豊富に存在することから、実用化に最も近い吸着剤として、海水やかん水、地熱水からのリチウム吸着に関する報告が数多く行われてきた⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾。我々は、これまでに λ - MnO_2 型のリチウム吸着剤を調製し、その吸着特性について研究を進めてきた⁽¹¹⁾⁻⁽¹³⁾。さらに、佐賀大学海洋エネルギー研究センター（IEOS）にて、海水リチウム回収パイロットプラントを完成させ、伊万里湾の海水中からのリチウム回収の実証試験を行っている⁽¹⁴⁾。本報では、これらの一連の研究において得られた結果を中心に、海水中からのリチウム吸着分離プロセスの開発と今後の課題について述べる。

2. 実験

2.1 λ - MnO_2 型吸着剤の調製 所定量の Mn_3O_4 と $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ を混合粉碎し、空気雰囲気下で仮焼成した（425℃、5 時間）。電気炉内にて室温まで冷却した後、混合物を再度混合粉碎し、本焼成（500℃、5 時間）を行った。電気炉内にて室温まで徐冷することでスピネル型リチウムマンガン酸化物を得た。得られた酸化物を 1 mol/L の塩酸で 5 回酸処理し、 λ - MnO_2 型吸着剤を得た。カラム実験においては、得

られた粉末状吸着剤を造粒して用いた。造粒は、塩化リチウム（2.5 g）、キチン（0.5 g）、*N*-メチルピロリジノン（50 mL）を混合して調製したバインダーと粉末状スピネル型マンガン酸化物を混合した懸濁液を 2-プロパノール中に滴下し、得られた沈殿物を 60℃で乾燥させることによって行った。造粒物をカラムに詰めた後、塩酸を流すことで λ - MnO_2 型吸着剤とした。

2.2 リチウム吸着実験 リチウムの吸着実験は、定法によりバッチおよびカラムを用いて行った。バッチ実験では、粉末状吸着剤（20 mg）と pH を調整した塩化リチウム水溶液（10 mL）を 25℃あるいは 30℃で 12 時間振盪した。カラム実験では、造粒吸着剤を図 1a に示すカラムに詰め、リチウムを 10 ppm 含有する模擬海水を流すことで行った。

2.3 パイロットプラントによる実証試験 実海水を用いたパイロットプラント実験は、佐賀県伊万里市の佐賀大学海洋エネルギー研究センター

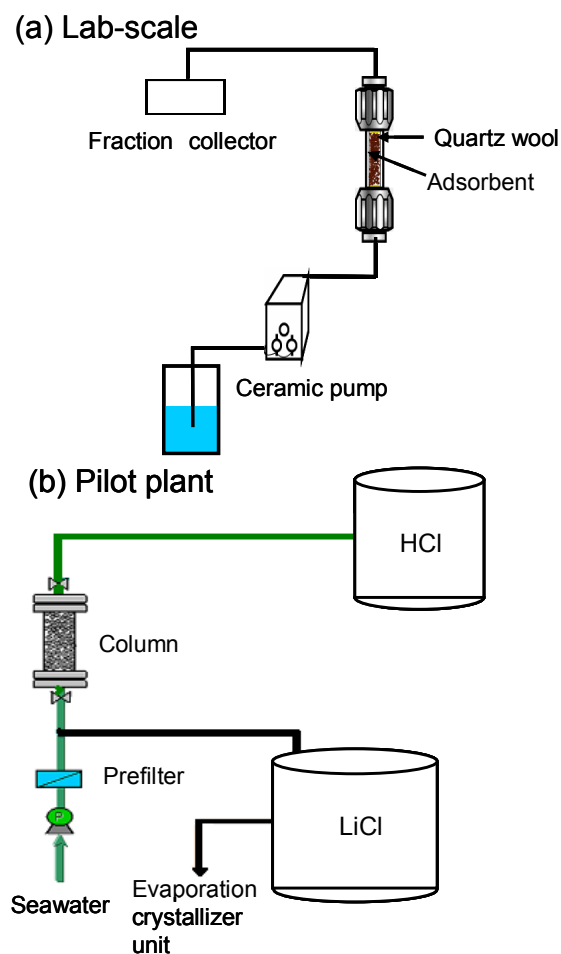


Fig.1 Schematic flowsheet for the column adsorption apparatus setup: (a) lab-scale apparatus and (b) pilot plant.

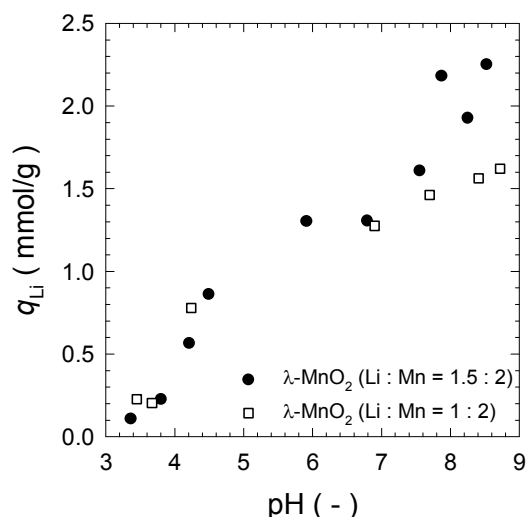


Fig. 2 Effect of pH value on the adsorption amount of lithium, q_{Li} . $[\text{Li}^+]_{\text{feed}} = 5 \text{ mmol/L}$.

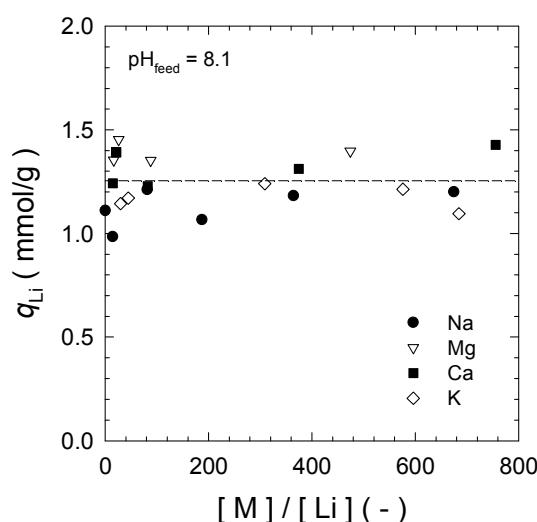


Fig. 3 Effect of co-existing cations in the aqueous solution on the adsorption of Li, q_{Li} : the pH of the aqueous feed solution was adjusted at 8.1 with ammoniacal buffer solution. $[\text{Li}^+]_{\text{feed}} = 5 \text{ mmol/L}$.

(IOES) で行った。パイロットプラントの概略図を図 1b に示す。伊万里湾の海水を精密濾過ユニットに通して浮遊物などを取り除いた後、吸着剤を 60 kg 充填したカラムに 150 日間、816 m³ 通液してリチウム吸着操作を行った。吸着後、工業用淡水をカラムへ 1 m³ 通液して、海水の追い出しと洗浄を行った。リチウムの溶離は 0.8 mol/L の塩酸を 0.4 m³ 通液して行った。溶離液は、蒸発晶析ユニットで晶析を行い、得られた沈殿物を全量回収し、さらに真空乾燥によって蒸発乾固物を得た。伊万里湾から供給される海水中的リチウム濃度は、操作中は 0.15 ppm で一定であった。

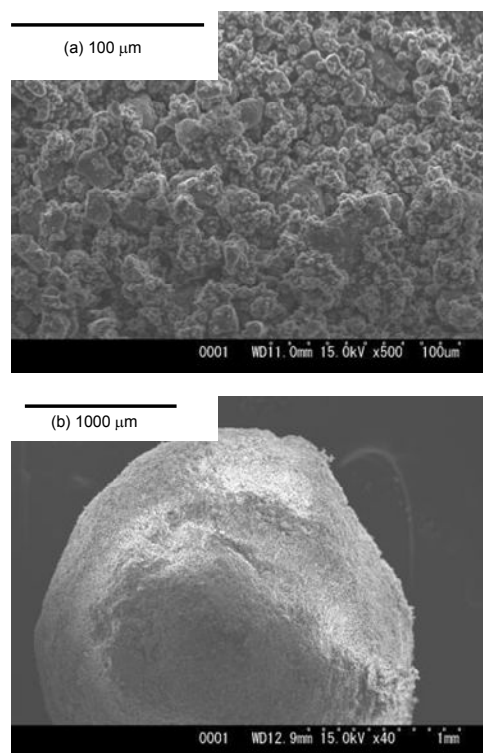


Fig. 4 SEM images of the granulated adsorbent: (a) $\times 500$ and (b) $\times 40$.

3. 結果と考察

3.1 $\lambda\text{-MnO}_2$ 型吸着剤の吸着特性 本研究ではリチウムとマンガンのモル比を 1 : 2 および 1.5 : 2 としてスピネル型マンガン酸化物を調製した。それぞれを塩酸処理により $\lambda\text{-MnO}_2$ としてバッチ吸着実験を行った (図 2)。どちらの吸着剤を用いた場合にも、リチウムの吸着量 (q_{Li}) は pH の上昇と共に増大することが示された。これは、本吸着剤によるリチウムイオンの吸着が、主に水素イオンとのカチオン交換により進行していることを示唆している。さらに、両吸着剤を比較した場合、リチウムとマンガンのモル比を 1.5 : 2 として調製した吸着剤の方が、特に高 pH 領域において高い吸着量を示した。本吸着剤は、スピネル型マンガン酸化物中のリチウムイオンと水素イオンのイオン交換により進行すると考えられるため、吸着剤調製時に、リチウム含有量を増加させて調製した場合の方が、吸着サイトが増大するためであると考えられる。従って、以後の研究はリチウムとマンガンのモル比が 1.5 : 2 の吸着剤を中心に進めた。

次に、海水中の大量成分に対するリチウムイオンの選択性を確認するため、共存カチオン (Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+}) の影響を検討した。図 3 に、供給水溶液

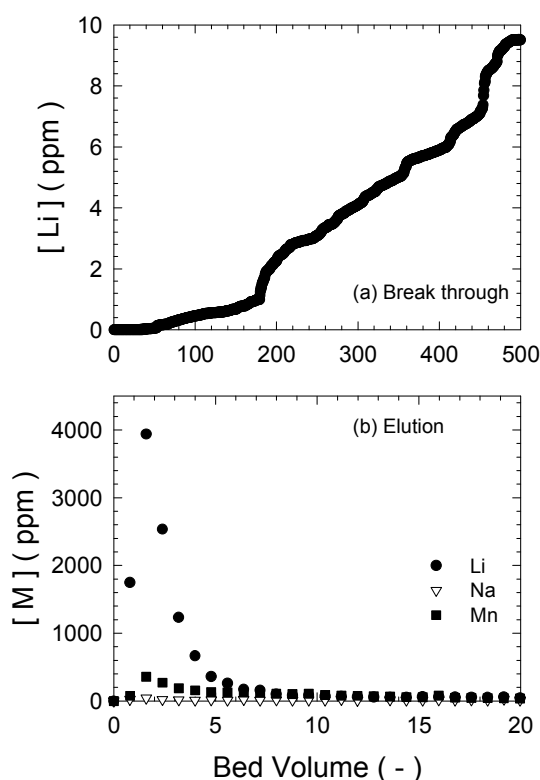


Fig. 5 Profiles of (a) break through and (b) elution curves from artificial seawater containing $[Li^+]_{\text{feed}} = 10$ ppm.

中の共存カチオン濃度を変化させた際のリチウムイオンの吸着量を示した。これより、吸着量は共存カチオンの影響をほとんど受けず、これらの共存カチオンに対して高いリチウム選択性を有することが明らかになった。したがって、本研究で開発した λ - MnO_2 型吸着剤は、大量の共雑物質を含む海水中からの、希薄成分であるリチウムの分離回収に適用可能であると考えられる。

3.2 粉末吸着剤の造粒 調製した吸着剤は粉末状で得られることから、カラム操作においては通液の際の圧力損失や吸着剤の漏洩が生じるため、吸着剤を造粒し、粒子状にして用いる必要がある。吸着剤を造粒する方法として、有機高分子であるポリビニルアルコールをバインダーとして用いるものや⁽¹⁵⁾、多孔性シリカへの担持⁽¹⁶⁾などが報告されているが、機械的強度や環境負荷の面から問題点も多い。本研究では、海洋甲殻類由来のバイオマスポリマーであるキチンを主成分としたバインダーによる吸着剤の造粒を試みた。図4に造粒した吸着剤のSEM写真を示す。造粒吸着剤の粒子径は1~2 mmであり、キチンバインダーを用いることによって、吸着剤を高密度に造粒することが可能であった。また、本造粒吸着剤の機械的強度を測定したところ、バインダ

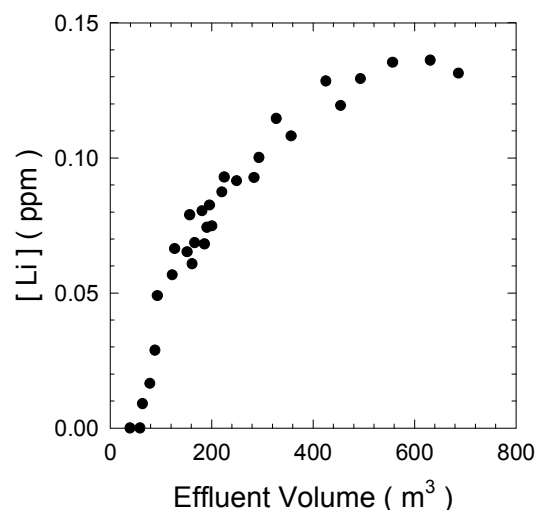


Fig. 6 Break through curve for lithium from actual seawater at Imari Bay.

一の粘性が高いために、破壊点は存在せず、粒が押しつぶされるのみにとどまった (3.2 mm 圧縮時 100 N 以上)。

3.3 カラム吸着実験 造粒した吸着剤を用いて、リチウムを 10 ppm 含有する模擬海水からのリチウムの回収実験を行った。図5aに破過曲線を示す。模擬海水中には大量のナトリウムが含有されているが、リチウムの吸着が進行していることが示された。しかしながら、破過曲線は二段階破過を示した。これは吸着剤を造粒したことによる吸着速度の低下に起因すると考えられ、通液速度を遅くすることで改善が可能であると考えられる。破過後のカラムを 1.0 mol/L の塩酸で溶離した際の溶離曲線を図5bに示す。リチウムは容易に溶離され、また溶離液中にはナトリウムはほとんど含有されていなかった。しかしながら、溶離中にマンガンを若干量溶出してくることが確認された。これは、カチオン交換ではなく、酸化還元反応を介してのリチウムイオンの吸着に伴うものであると推測される。今後は、吸着速度の低下の抑制およびマンガンの溶離の抑制が可能なバインダーの開発が必要である。

3.4 伊万里湾での実証試験 150 日間の実証試験でのリチウム吸着操作における破過曲線を図6に示す。約 600 m³ 通液後に供給海水中のリチウム濃度と等しくなり、吸着量が飽和に達した。吸着後のカラムを溶離して得られた溶液を蒸発晶析したところ、固形物（自然に析出した固体）および濃縮液が得られた。濃縮液をさらに蒸発乾固すると、合計で 792 g の固形物が得られた。この固形物の金属分析結果を表1に示した。816 m³ の海水からのリチウムの

Table 1. Composition of the solid material obtained by the adsorption from actual seawater at Imari Bay.

Element	Composition (wt%)	Concentration Rate (%)
LiCl	33.3	11,000
NaCl	20.4	0.26
KCl	3.3	0.94
MgCl ₂	8.2	0.57
CaCl ₂	13.4	4.11
MnCl ₂	19.4	-
SrCl ₂	2.0	50

回収率は 35 %であり、リチウムの濃縮率は 11,000 倍に到達した。固形物の中には、ナトリウム、カルシウムなどの海水由来成分は残存しているが、海水からの濃縮率は低く抑えることができた。一方、吸着剤母体成分であるマンガンの含有率は、19.4 wt% となり、大きな割合を占めていた。この問題を解決するために、吸着剤を粒状化する際のバインダーを適宜選択することによるマンガンの溶出抑制が、今後解決すべき課題である。さらに高純度な塩化リチウムを選択的に回収するためには、共存イオンからの分離が大きな課題であるが、吸着工程とカラム洗浄工程の間にスクラビング工程を導入することや、この回収プロセスの後段に更なる高純度化プロセスを組み合わせるなど今後解決すべき課題も明らかになった。

4. 結 言

本研究では、リチウムイオンに対して高い選択性を有する λ -MnO₂型吸着剤を開発し、実験室レベルでの基礎研究からパイロットプラントを用いての実証試験までを行った。開発した吸着剤は、海水中に溶存するカチオンに対して高いリチウム選択性を示し、造粒することでカラム操作も可能となった。これらを基に、実証試験を行い、実海水から 35 %の回収率でリチウムを回収することができた。また、吸着剤母体であるマンガンの溶出を抑制し、得られたリチウムの精製が必要であることが明らかとなった。本技術が完成すれば、海水を我が国における新規なリチウム供給源とすることが期待できる。

謝 辞

本研究は、佐賀大学海洋エネルギー研究センター共同利用研究 (05008A, 06020A) により実施されたものである。

文 献

(1) Katakai, A. et al., Adsorption of uranium in seawater

using amidoxime adsorbents prepared by radiation-induced cografting, *Nihon Genshiryoku Gakkaishi*, Vol. 40, No 11, (1998), pp. 878-880.

- (2) Falkner, K. K. and Edmond, J. M., Gold in seawater, *Earth and Planetary Science Letters*, Vol. 98, No. 2, (1990), pp. 208-221.
- (3) Lele, A. S., Bromine recovery - Glass - The only material of construction of plant, *Chemical Engineering World*, Vol. 31, No. 10, (1996), pp. 107-108.
- (4) Sugo, T., Trend for recovery of uranium from seawater, *Enerugi, Shigen*, Vol. 23, No. 2, (2002), pp. 125-128.
- (5) Ooi, K. et al., Manganese oxide ion-sieves (3) lithium recovery from seawater with spinel-type manganese oxide, *Nippon Ion Kokan Gakkaishi*, Vol. 8, No. 4, (1997), pp. 214-226.
- (6) Epstein, J. A. et al., Extraction of lithium from the Dead Sea, *Hydrometallurgy*, Vol. 6, No. 3-4, (1981), pp. 269-275.
- (7) Miyai, Y. et al., Synthesis of manganese oxide adsorbents containing pentavalent metals for lithium in sea water and their adsorptive properties, *Nippon Kaisui Gakkaishi*, Vol. 54, No. 3, (2000), pp. 189-195.
- (8) Yang, X. et al., Synthesis of lithium-rich Li₃Mn₂O₄ spinels by lithiation and heat-treatment of defective spinels, *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 12, No. 3, (2002), pp. 489-495.
- (9) Ooi, K. et al., Recovery of lithium from seawater by manganese oxide adsorbent, *Separation Science and Technology*, Vol. 21, No. 8, (1986), pp. 755-766.
- (10) Ooi, K., Preparation of manganese oxide porous crystals and their ion-sieve properties, *Nippon Ion Kokan Gakkaishi*, Vol. 12, No. 1, (2001), pp. 47-56.
- (11) Yoshizuka, K. et al., Selective recovery of lithium from seawater using a novel MnO₂ type adsorbent, *Ars Separatoria Acta*, Vol. 1, (2002), pp. 79-86.
- (12) Kitajou, A. et al., Selective recovery of lithium from seawater using a novel MnO₂ type adsorbent II - Enhancement of lithium ion selectivity of the adsorbent, *Ars Separatoria Acta*, Vol. 2, (2003), pp. 97-106.
- (13) Kitajou, A. et al., Selective recovery system of lithium from seawater using a novel granulated λ -MnO₂ adsorbent, *Journal of Ion Exchange*, Vol. 16, No. 1, (2005), pp. 49-54.
- (14) Kitajou, A. et al., Development of λ -MnO₂ adsorbent toward the practical recovery of lithium from seawater, *Journal of Ion Exchange*, Vol. 17, No. 1, (2006), 7-13.
- (15) Ooi, K. et al., Manganese oxide ion-sieves (3) lithium recovery from seawater with spinel-type manganese oxide, *Nippon Ion Kokan Gakkaishi*, Vol. 8, No. 4, (1997), pp. 214-226.
- (16) Onodera, Y. et al., Preparation method and lithium adsorption property of λ -manganese dioxide-silica composite, *Chemistry Letters*, No. 10, (1990), pp. 1801-1804.