

機関番号：27101

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20360353

研究課題名（和文） 海洋深層水からのレアメタルの多元素同時分離回収システムに関する実証研究

研究課題名（英文） Practical Study on the Simultaneous Recovery System of Rare Metals from Deep Ocean Water

研究代表者

吉塚 和治（YOSHIZUKA KAZUHARU）

北九州市立大学・国際環境工学部・教授

研究者番号：70191567

研究成果の概要（和文）：本研究ではリチウム、ストロンチウム、ルビジウムおよびモリブデンに対して高選択性を有する新規吸着分離剤を開発すると共に、これらのレアメタルの分離回収プロセスをハイブリッド化することにより、海水からの多元素同時分離回収システムを創成することを目的としている。本研究では、以下の研究を行った。

- (1) 無機系イオン形状記憶型吸着剤の開発
ストロンチウム吸着剤としてゼオライト系吸着剤、ルビジウム吸着剤として二酸化マンガ
ン系吸着剤、およびモリブデン吸着剤としては酸化鉄系吸着剤を開発した。
- (2) 吸着平衡と速度の測定と吸着機構の解明
ターゲット金属の吸着量の時間変化を測定し、吸着速度の pH、金属イオン濃度、吸着剤
量の依存性を明らかにした。
- (3) 新規吸着剤の造粒手法の開発
(1)および(2)で開発した新規吸着剤の造粒方法の開発を行い、バインダーの種類・量など
について検討した。
- (4) 模擬海洋深層水からのレアメタルの分離回収の基礎実験
開発した吸着剤を充填したカラムを用いて、模擬海洋深層水を用いたリチウム、ストロ
ンチウム、ルビジウムおよびモリブデンの分離回収を各々個別に行う。実験に使用する海洋
深層水は、平成 17 年度末に我々の研究グループが下関水産大学校と共同でサンプリング
を行った東京都・沖ノ島島沖の海洋深層水のイオン分析結果を参考にして作成した「模
擬海洋深層水」を用いた。模擬海洋深層水中の共存イオンの阻害を抑制しながら、各元素
を高選択的に分離回収できるよう、供給液速度、吸着後のカラム洗浄（スクラビング）、溶
離条件の最適化を行った。
- (5) 模擬海洋深層水からの 4 元素同時分離回収の基礎実験
ラボスケールの 4 元素同時分離回収システムを製作し、海洋深層水からのリチウム・スト
ロンチウム・ルビジウム・モリブデンの吸脱着挙動、分離挙動に対する実験条件の影響につ
いて詳細に調べた。4 元素の中で、リチウムとストロンチウムは高い回収率を達成したが、
ルビジウムとモリブデンは低い回収率に留まった。これについては今後も引き続き検討し
ていく。
- (6) 海水からの 4 元素同時分離回収システムの実証試験
1 ヶ月に亘るリチウム・ストロンチウム・ルビジウム・モリブデンの選択的分離回収の実
証試験を海水からのレアメタル回収用パイロットプラントを用いて行い、吸着カラムモジ
ュールの選択的分離特性の変化及び長期間の耐久性について評価した。パイロットプラ
ントは、佐賀大学海洋エネルギー研究センターに設置してある海水リチウム回収基礎研究装
置を仕様変更して「海水レアメタル同時回収基礎研究装置」として使用した。長期間の回
収試験により、リチウムについては高い選択率と回収率を達成したが、ストロンチウムや
ルビジウム、モリブデンについては低い選択率と回収率に留まった。これについては今後
も引き続き検討していく。

研究成果の概要 (英文): In this study, the simultaneous recovery system of rare metals from seawater has been developed by hybridizing the mutual recovery system of lithium, strontium, rubidium and molybdenum with individual adsorbents. We have the following results.

- (1) Development of inorganic ion size-recognizable adsorbents for Sr, Rb and Mo
Zeolitic adsorbent for Sr, MnO₂ type adsorbent for Rb and hematite type adsorbent for Mo were developed, respectively.
- (2) Elucidation of adsorption mechanism by measuring the adsorption equilibria and kinetics of metallic ions
The dependencies of pH and concentrations of metallic ions and adsorbent amount on adsorption rates of metallic ions were elucidated by measuring the time courses of the adsorption amount of metallic ions.
- (3) Development of novel granulation method of adsorbents
A novel granulation method of powder adsorbents were developed by using inorganic binders such as silica and alumina.
- (4) Fundamental study of mutual recovery of rare metals from simulated deep ocean water
Individual selective recovery of Li, Sr, Rb and Mo were carried out by using simulated deep ocean water. The simulated deep ocean water was prepared by referring the component analysis results of deep ocean water sampled at Okino-Torishima site in Tokyo at the end of 2005. The optimization of operation conditions such as flow rate of supplying solution, scrubbing and elution processes were carried out for suppressing the impediment of coexisting ions
- (5) Fundamental study of simultaneous recovery of rare metals from simulated deep ocean water
Simultaneous selective recovery of four elements from simulated deep ocean water was carried out by using the lab-scale experimental apparatus. In these elements, Li and Sr were recovered with high recovery efficiencies, while Rb and Mo were limited to low recovery efficiency. This is still continuing to study the enhancement of efficiencies.
- (6) Practical study of simultaneous selective recovery of rare metals from seawater
Practical experiments of simultaneous recovery of Li, Sr, Rb and Mo were carried out by using a pilot plant of rare metal recovery from seawater in Institute of Ocean Energy of Saga University at Imari, Saga for evaluating the time course of recovery efficiencies of adsorbents, disabilities. In these elements, Li were recovered with high recovery efficiencies, while Sr, Rb and Mo were limited to low recovery efficiency. This is still continuing to study the enhancement of efficiencies.

交付決定額

(金額単位: 円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	7,600,000	2,280,000	9,880,000
2009年度	4,200,000	1,260,000	5,460,000
2010年度	2,600,000	780,000	3,380,000
総計	14,400,000	4,320,000	18,720,000

研究分野: 工学

科研費の分科・細目: プロセス工学・化工物性・移動操作・単位操作

キーワード: 海洋資源、レアメタル、吸着分離、海洋深層水、リチウム

1. 研究開始当初の背景

我々の研究グループでは、海水中のリチウムイオンの高選択的分離回収を目的として、リチウムイオンの鑄型を有する“イオン記憶型吸着分離剤”を開発するとともに、高効率な分離回収プロセスの構築を進めてきた。現在までに、高濃度の他イオン成分（例えば、ナトリウムイオン 10,800 mg/L、マグネシウムイオン 1,300 mg/L）が共存する模擬海洋深層水から 11,000 倍以上と世界最高の選択性でリチウムイオンを吸着分離することに成功し、このイオン記憶型吸着剤が大量の夾雑物中に

存在する希薄成分の分離回収に対して極めて高い性能を有することを明らかにしてきた。同時に、機械的強度が高い粉末状吸着剤を製造できる新規造粒法を開発し、吸着カラムの通液効率を格段に向上させることに成功した。以上の基礎研究成果を踏まえて、佐賀大学海洋エネルギー研究センターに設置された「海水リチウム回収基礎研究装置」において5ヶ月間の実証試験を行い、816トンの伊万里湾の海水（リチウムイオン濃度 0.15 mg/L）から 264 g の「塩化リチウム」を回収することに成功し、実プロセスとしての

適用も可能であることを示した。さらに、これらの基礎から応用までの系統的な研究から、λ型二酸化マンガンなどの無機系イオン形状記憶型吸着剤は、結晶構造および表面特性と吸着分離能に密接な相関関係があり、それらをターゲットイオンの鑄型を用いて、精密に制御することによって、様々な金属イオンに対して選択性の高い吸着剤を調製できる可能性を明らかにしてきた。

海水中には、図1に示すように、種々の有価金属資源が存在しているが、これらの有価資源の濃度は極めて希薄である。しかしながら、地球の7割が海洋であることを考え合わせると、その絶対量は莫大であるが、未だに有効な分離回収手段は確立されていない。

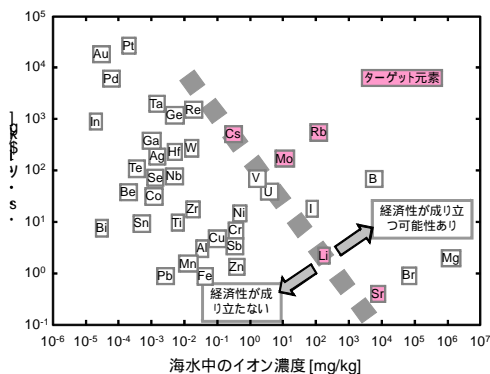


図1 海水成分回収の経済性予測

当研究グループでは、2001年12月と2003年12月に、パラオとフィジー海域および伊万里湾でのレアメタル資源分布の調査を行った。この結果リチウムやナトリウムなど全ての溶存イオン濃度は全て鉛直方向に一樣に分布し、かつ、年間を通して濃度分布も一樣であることがわかった。海水からのレアメタル回収を実用化する場合に解明すべき主な要因としては、海水温度による吸着剤の回収率への影響や海水中に存在する海水懸濁物・微生物の吸着剤や配管への付着があげられる。海水温度分布や海水懸濁物・微生物分布については、海域ごとに傾向が異なることがわかっているが、これらがレアメタル回収へ及ぼす影響を全ての海域で明らかにすることは困難である。

この問題を解決するために本研究では、各海域で年間を通して海水温度が低温で安定し、かつ、海水懸濁物・微生物の影響をほとんど受けないため、極めて安定的な操業が期待できる海洋深層水からのレアメタルの同時分離回収システムを創成する。このシステム中のストロンチウムとモリブデンの分離プロセスについては、海洋深層水のみならず、核燃料廃棄物からの発熱性ストロンチウムやモリブデンの除去などへの適用も可能で

あり、幅広い分野での応用が期待できる。

本研究の最大の特色は、「海は日本のエネルギー資源を支える鉱山」であることをその信念として、海水から高付加価値なレアメタル資源を採取する高効率システムを開発することにある。この場合、我々が精力的に開発してきた“リチウム回収システム”に加えて、原子力電池や光電陰極の材料として極めて付加価値の高いストロンチウム、ルビジウムおよびモリブデンを同時に分離回収するシステムへインテグレートさせ、海水から高付加価値なレアメタル資源を同時採取する高効率システムを開発することにある。

2. 研究の目的

海水中には図1に示すとおり、リチウムのみではなく、ストロンチウム（海水中に7.8 mg/L存在）、ルビジウム（0.12 mg/L）、モリブデン（0.011 mg/L）などのレアメタルも含有されており、これらを同時に高純度で分離回収することができれば、分離回収システムの格段の効率向上が達成できるばかりでなく、鉱物資源に乏しい我が国にとって、極めて価値の高い資源回収システムを提案することができる。

本研究ではリチウムに加えて、ストロンチウム、ルビジウムおよびモリブデンに対して高選択性を有する新規吸着分離剤を開発すると共に、これらのレアメタルの分離回収プロセスをハイブリッド化することにより、海水からの多元素同時分離回収システムを創成する。具体的には、種々の無機系イオン形状記憶型吸着剤の結晶構造を精密に制御することで、ストロンチウム、ルビジウムおよびモリブデンに対して高い選択性を有する吸着分離剤の開発と、これらの吸着剤のための新しい造粒方法の開発を行う。さらに、リチウム・ストロンチウム・ルビジウム・モリブデンを選択回収する吸着カラムを搭載した同時分離回収システムを開発し、海水、特に、温度やイオン組成が安定している「海洋深層水」からレアメタル4元素を同時に、かつ、高選択的・高効率に分離回収するシステムの創成を行う。

3. 研究の方法

研究計画は、リチウム、ストロンチウム、ルビジウムおよびモリブデンを高選択的に分離回収できる吸着分離剤の合成と吸着分離特性の評価、および吸着カラムモジュールを用いた模擬海洋深層水と実海洋深層水からのリチウム・ストロンチウム・ルビジウム・モリブデンのレアメタル4元素同時分離回収システムの開発と佐賀大学海洋エネルギー研究センターに設置された「海水リチウム回収基礎研究装置」を改良した「海水からのレアメタル回収用パイロットプラント」を

用いた長期間実証試験に大別される。具体的には次に挙げるような方法で研究を行った。

(1) 無機系イオン形状記憶型吸着剤の開発

ストロンチウム吸着剤としては、我々の研究室で開発したゼオライト系吸着剤および酸化マンガン系吸着剤を用いた。

ルビジウム吸着剤としては、我々の研究室でリチウム吸着剤として開発した二酸化マンガン系吸着剤を用い、鋳型金属としてリチウムの代わりにルビジウムを使うことでルビジウム選択性を発現させた。

モリブデン吸着剤としては、酸化鉄系吸着剤を用いた。合成法は、塩化鉄()水溶液に水酸化酸化ナトリウム水溶液を混合し沈殿物を得、70 で 72 時間以上乾燥した。その後、乾燥した沈殿物を粉砕し、任意の温度(200~800)で焼結して調製した。吸着剤粉末の観察は、既存の走査型電子顕微鏡を用いて行い、結晶構造の確認は、既存の粉末X線回折装置を用いて行った。

種々の条件下で吸着剤を合成し、その吸着特性と結晶構造の関係を明らかにした。海水中に共存するナトリウムイオンやマグネシウムイオンなどに対する吸着剤へのターゲットイオンの吸着選択性の測定を行った。溶液はpH8.1(海水のpH)に調整した模擬海洋深層水あるいは緩衝液を用いて、ターゲット金属(ストロンチウム、ルビジウム、モリブデン)濃度を固定し、例えば、共存するナトリウムイオンやマグネシウムイオン濃度を種々変化させて吸着平衡実験を行い、吸着選択性を明らかにした。金属イオン濃度は、のイオンクロマトグラフおよびICP発光分光光度計を用いて定量分析した。

(2) 吸着平衡と速度の測定と吸着機構の解明

ターゲット金属の吸着速度を(1)で示した実験条件の下で、振盪法を用いて測定した。具体的には、粉末状吸着剤をフラスコ中に入れ、金属イオン濃度とpHを調整した模擬海洋深層水と振り混ぜ、時間毎にサンプリングを行い、吸着量の時間変化を測定した。吸着速度のpH、金属イオン濃度、吸着剤量の依存性を明らかにし、吸着速度機構を明らかにした。また、時間毎にサンプリングした吸着剤の結晶構造変化を、粉末X線解析装置を用いて測定し、吸着剤のどの結晶構造サイトが吸着に関与しているかを解明し、吸着速度実験との比較を行った。

(3) 新規吸着剤の造粒手法の開発

(1)および(2)で開発した新規吸着剤の造粒方法の開発を行う。特に、造粒時のバインダー量が多すぎると吸着剤表面がバインダーにより過度に覆われ、吸着剤本来の性能を発揮できない可能性があるため、バインダーの

種類・量などについて最適化を行った。バインダーとしては海水に対する耐性が高いシリカ系バインダーやアルミナ系バインダーを用いた。

(4) 海水からのリチウム・ストロンチウム・ルビジウム・モリブデンの吸着分離

(3)で開発した粒状吸着剤をカラムに詰め、(2)と同様の条件下でカラム吸着実験を行い、海水に共存する成分に対する吸着選択性を明らかにした。また、海水を流した後の吸着剤の結晶構造を、粉末X線解析装置を用いて測定し、吸着剤構造が安定に保持されているか、どの程度の構造安定性を有するかなどの確認を行うと共に、バインダーの海水への耐性についても評価を行った。

(5) 模擬海洋深層水からのレアメタル4元素の分離回収

開発した吸着剤を充填したカラムを用いて、模擬海洋深層水を用いたリチウム、ストロンチウム、ルビジウムおよびモリブデンの分離回収を各々個別に行った。実験に使用する海洋深層水は、平成17年度末に我々の研究グループが下関水産大学校と共同でサンプリングを行った東京都・沖ノ鳥島沖の海洋深層水のイオン分析結果を参考にして作成した「模擬海洋深層水」を用いた。模擬海洋深層水中の共存イオンの阻害を抑制しながら、各元素を高選択的に分離回収できるように、供給液速度、吸着後のカラム洗浄(スクラビング) 溶離についての条件を探索した。

(6) 海洋深層水からのレアメタル4元素同時分離回収の基礎実験

自作の吸着カラムと本申請のペリスタリックポンプなどと組み合わせ、図2で示すようなラボスケールの「海水からのレアメタル4元素同時分離回収システム」を製作した。これを用いて、模擬海洋深層水からのリチウム・ストロンチウム・ルビジウム・モリブデンの吸脱着挙動、分離挙動に対する実験条件の影響について詳細に調査した。この場合の模擬海洋深層水は、採取した沖ノ鳥島沖の海洋深層水のイオン分析結果を参考にして作成した水溶液を用いた。

模擬海洋深層水を直列に並べた吸着カラムモジュールへ供給して、4元素の破過挙動を明らかにする。加えて、これらのイオンを負荷した吸着カラムから希塩酸を溶離剤として用いて、溶離挙動を明らかにした。溶離時はカラムを並列に使用し、それぞれのイオンを別々に溶離した。溶液中の種々の金属イオンの濃度変化は、カラム出口よりフラクションコレクターを用いて時間毎にサンプリングし、金属濃度を定量分析した。この連続式吸着実験より、ターゲット金属イオン/共

存金属イオンの選択性や吸脱着速度を明らかにした。

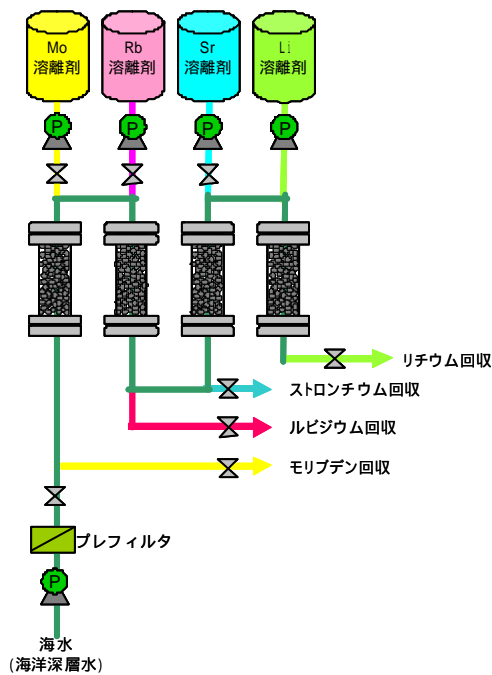


図2 海水からの4元素同時分離回収システム

(7) 海水からのレアメタル4元素同時分離回収システムの実証試験

1ヶ月に亘るリチウム・ストロンチウム・ルビジウム・モリブデンの選択的分離回収の実証試験を海水からのレアメタル回収用パイロットプラントを用いて行い、吸着カラムモジュールの選択的分離特性の変化及び長期間の耐久性について評価した。パイロットプラントは、佐賀大学海洋エネルギー研究センターに設置してある海水リチウム回収基礎研究装置(図3)を「海水からのレアメタル回収用パイロットプラント」へ改良して用いた。



図3 海水からのレアメタル回収用パイロットプラント

4. 研究成果

4-1 レアメタル吸着剤の開発

リチウム・ストロンチウム・ルビジウム・モリブデンの選択的分離回収のためには新規の吸着剤の開発が必要である。当研究グループでは、海水やかん水などの希薄資源からのリチウム吸着剤として Li^+ に高い選択性を有する $\lambda\text{-MnO}_2$ 型吸着剤を開発してきたが、本研究では新たに、ストロンチウム吸着剤を開発したので、これについて述べる。

(1) ストロンチウム吸着剤の調製

過マンガン酸カリウム 3 g を 250 mL のイオン交換水に溶解させた。その溶液に、6% に希釈した過酸化水素(30%)を少しずつ加え、沈殿物を生じさせた。沈殿層と溶液層にはっきり分かれた後、過酸化水素を加えるのを止め、一晩そのまま静置した。その後、沈殿物を吸引る過し、50℃で1日乾燥させ、乳鉢で粉末化した。

(2) ストロンチウム吸着実験

塩化ストロンチウムを用いて、 Sr^{2+} 濃度が 1 ~ 5 mmol/L になるように 0.1 mol/L アンモニア緩衝溶液で調製し、pH を調整して供給溶液とした。ストロンチウム吸着剤 20 mg と供給溶液 10 mL を三角フラスコに入れ、25℃で12時間振とうした。吸着後の溶液をろ過し、pH を測定後、 Sr^{2+} 濃度を測定し、(1)式を用いて吸着量 q_{Sr} [mmol/g] を計算した。

$$q_{\text{Sr}} = \frac{(C_{\text{Sr}0} - C_{\text{Sr}}) \cdot L}{w} \quad (1)$$

ここで、 $C_{\text{Sr}0}$ と C_{Sr} はそれぞれ水溶液中の初期及び平衡時の Sr^{2+} 濃度[mmol/L]、 w は吸着剤量[g]、 L は供給液量[L]である。水溶液の pH 測定は pH メーターで行い、 Sr^{2+} 濃度は原子吸光光度計で測定した。

共存イオンに対するストロンチウムイオン選択性試験では、 Sr^{2+} 濃度を 5 mmol/L と固定し、共存イオン (Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+})濃度を 5 ~ 1000 mmol/L になるようにそれぞれの塩化物を用いて変化させ、0.1 mol/L アンモニア緩衝溶液で pH が 8.2 になるように調整することで供給溶液とした。ストロンチウム吸着剤 20 mg と供給溶液 10 mL を三角フラスコに入れ、25℃で5時間以上振とうした。吸着後の溶液をそれぞれろ過し、pH を測定後、 Sr^{2+} 濃度を測定し、(1)式を用いて吸着量 q_{Sr} を計算した。

(3) 結果と考察

沈殿法を用いて調製したストロンチウム吸着剤は、XRD の測定から非晶質であった。

初期 Sr^{2+} 濃度を変化させた場合の吸着実験の結果を図4に示す。結果は、 Sr^{2+} 濃度が増

加するに連れて一定値に漸近する吸着等温線となった。ここで、吸着がラングミュア型によって進行する仮定すると、(2)式が成立する。

$$q_{Sr} = (q_{Sr0} K C_{Sr}) \times (1 + K C_{Sr}) \quad (2)$$

ここで、 C_{Sr} は水溶液中の平衡時の Sr^{2+} 濃度 [mmol/L]、 q_{Sr0} はストロンチウムイオン最大吸着量 [mmol/g]、 K は吸着平衡定数 [L/mmol] である。

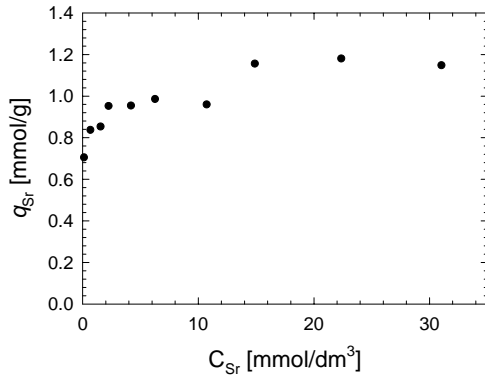


図4 Sr^{2+} 吸着に及ぼす Sr^{2+} 濃度の影響

(2)式を変形すると直線関係である(3)式が得られる。

$$\frac{C_{Sr}}{q_{Sr}} = \frac{1}{q_{Sr0}} C_{Sr} + \frac{1}{q_{Sr0} K} \quad (3)$$

(3)式に従って図4を変形したものを図5に示す。これより、良好な直線関係が得られ、本吸着剤によるストロンチウムイオンの吸着は、ラングミュア型吸着等温式に従うことが明らかとなった。また、図5の傾きより算出した本吸着剤のストロンチウムイオン最大吸着量 q_{Sr0} は 1.18 mmol/g であり、吸着平衡定数 K は 1.14 L/mmol であった。

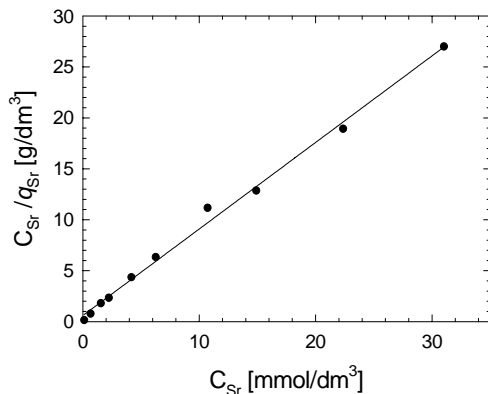


図5 ラングミュアプロット

pH を変化させた場合の吸着実験の結果を図6に示す。pH が高くなるにつれ、吸着量

q_{Sr} は増加することが明らかとなった。このことより、吸着はカチオン交換で進行していることが示唆される。また、海水の pH である 8.1 付近でも高い吸着能を示し、さらに、pH が小さくなるにつれ吸着量 q_{Sr} が減少していることより、酸性側での溶離が可能であると考えられる。

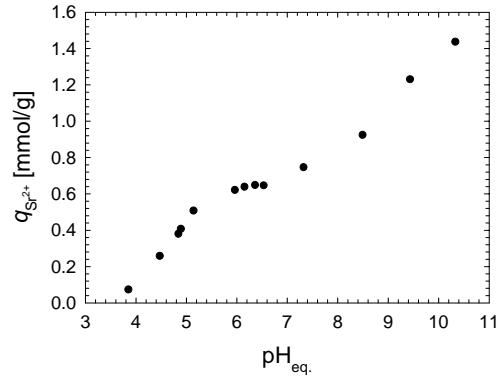


図6 Sr^{2+} 吸着に及ぼす pH の影響

Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 濃度を変化させた場合の吸着実験の結果をそれぞれ図7～10に示す。 Na^+ 、 K^+ の場合、吸着量 q_{Sr} はほとんど変化しなかった。一方、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} の場合、吸着量 q_{Sr} は減少した。本吸着剤は、1 価のカチオンには選択性を有するが、2 価のカチオンには選択性が低いことが明らかとなった。一般的な吸着剤の場合、イオン選択性の傾向はイオン価数の高いほど大きくなり、イオン価数が同じ場合には原子番号が大きいものほど選択性は大きくなる。また、イオン濃度が高くなると選択性の差は縮まり、時には逆転することがある。つまり、イオン価数が高く、原子番号が大きな Sr^{2+} の選択性は高いことになるが、価数が同じである 2 価のカチオンの濃度が高くなり、選択性が逆転してしまったと考えられる。図9、図10での吸着量が減少しているのは、この事実を良く示しており、本吸着剤は Sr^{2+} 選択性を有するものの、2 価のカチオンの濃度が高くなると選択性が逆転してしまうと明らかとなった。海水には大量の Mg^{2+} 、 Ca^{2+} が含まれており、今後、2 価のカチオンの事前分離を考える必要がある。

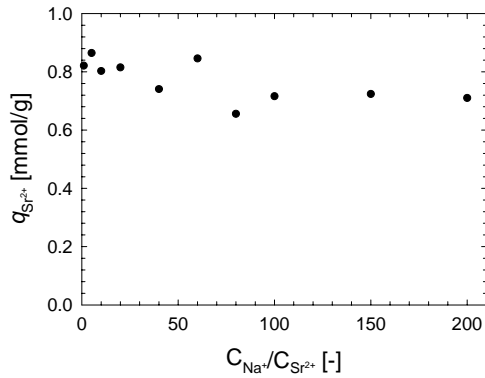


図7 Sr²⁺吸着に及ぼす Na⁺の影響

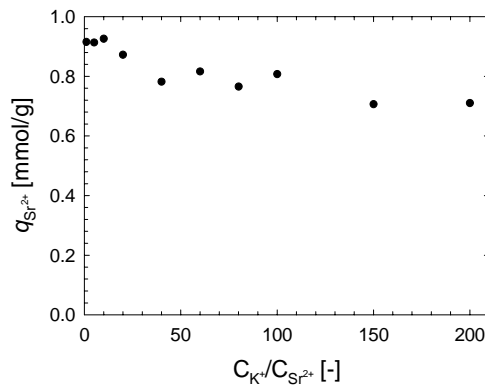


図8 Sr²⁺吸着に及ぼす K⁺の影響

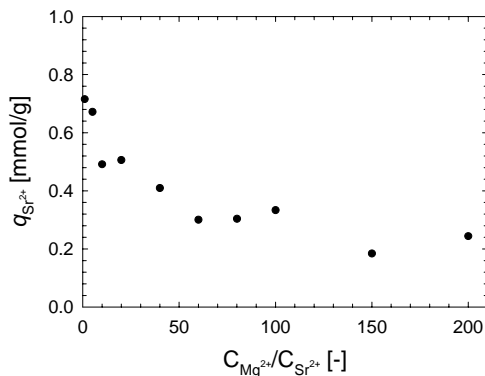


図9 Sr²⁺吸着に及ぼす Mg²⁺の影響

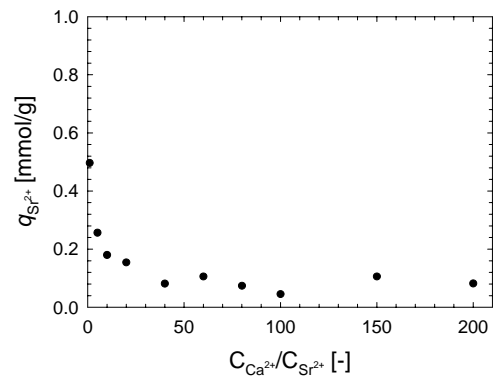


図10 Sr²⁺吸着に及ぼす Ca²⁺の影響

4 - 2 新規造粒方法の開発

海水からリチウムなどのレアメタルを採取する場合、経済性、操作性、採取効率、環境面などを考慮すると吸着法が最適な採取法であるとされている。当研究グループでは、海水やかん水などの希薄資源からのリチウム吸着剤として Li⁺に高い選択性を有する λ-MnO₂ 型吸着剤を開発してきたが、吸着剤をカラム吸着法に適用するための新規の吸着剤造粒法の確立が必要である。また、吸着剤の造粒バインダーには、粉末吸着剤を物理的・化学的に安定に造粒でき、リチウム吸着量を低下させず、一度に大量の調製が可能であるなどの性能が要求される。

そこで本研究では、粉末状吸着剤の造粒法について、新規に無機系の触媒用アルミナバインダーと鱗片状シリカバインダーを用いて造粒吸着剤の調製を行った。さらにそれら造粒吸着剤と既存のキチンバインダーで造粒した吸着剤を比較するために、カラム吸着法を用いて、リチウム吸着特性の検討とリチウム溶離の際のマンガンの溶出について比較検討した。

(1) 粉末状リチウム吸着剤の調製

粉末状のリチウム吸着剤は、Mn₃O₄とLiOH・H₂OをLi:Mnの仕込みモル比が1.5:2になるように調製し、それを遊星ボールミルで1時間粉碎した。これを、425℃、5時間、電気炉内で仮焼成を行った。仮焼成を行ったものが室温まで冷却したら、得られた混合物を粉碎し、500℃、5時間、電気炉内で本焼成を行い、粉末状のリチウム吸着剤であるLi_{1.5}Mn₂O₄を得た。

(2) 種々なバインダーを用いた造粒吸着剤の調製

キチンバインダーで造粒した吸着剤は、キチンバインダー(5g)と調製したLi_{1.5}Mn₂O₄(5g)をよく混合させ、その懸濁液を2-プ

ロパノール中に滴下しキチンを不溶化することによって粒状化させた。その粒状化したものを乾燥させて、キチンバインダー造粒吸着剤が得られた。また、キチンバインダーは、キチン (0.5 g)、塩化リチウム (2.5 g) と *N*-メチルピロリジノン (50 cm³) を混合し、2 日間攪拌することによって高粘性の液体として得られた。

アルミナバインダーで造粒した吸着剤は、触媒用アルミナバインダー (3.5 g, CATALOID AP-1) と調製した Li_{1.5}Mn₂O₄ (6.5 g) と少量のイオン交換水を混合させ、押し出し成型機で直径 1 mm のペレット状にし、それを 550 で 3 時間焼成することにより調製した。

シリカバインダーで造粒した吸着剤は、鱗片状シリカバインダー (3 g, サンラブリー LFS HN-050) と調製した Li_{1.5}Mn₂O₄ (10 g) をよく混合させ、アルミナバインダーの場合と同様、押し出し成型機で直径 1 mm のペレット状にし、それを 550 で 3 時間焼成することにより調製した。3 種類のバインダーを用いて調製した造粒吸着剤の調製フローを 図 1 1 に示す。



図 1 1 3 種類のバインダーを用いた造粒吸着剤の造粒フローチャート

(3) 様々な造粒吸着剤を用いたリチウムのカラム吸着分離

それぞれのバインダーで造粒した吸着剤 (2 g) をガラス製カラム (直径 100 mm、内径 8 mm) に充填し、1 mol/L 塩酸を一晩供給することで Li_{1.5}Mn₂O₄ を λ-MnO₂ 型吸着剤にコンディショニングした。その後、イオン交換水を用いてカラム内を洗浄後、リチウム供給溶液 ([Li⁺] = 40 mg/L, [Na⁺] = 40 mg/L, 0.1 mol/L NH₄Cl 水溶液 : pH = 8.1) を流速 0.2、0.5 mL/min で供給し (破過操作) カラム内の吸着剤にリチウムを吸着させた。破過したら、再度イオン交換水を用いてカラム内を洗浄した後、吸着したリチウムは 1 mol/L 塩酸を供給し溶離させた (溶離操作)。溶出液はフラクションコレクターでサンプリングし、破過操作の際は原子吸光分析法で、溶離操作の際はプラズマ発光分析法により金属濃度の測定を行った。

また、ベットボリュームは以下の式で定義した。

$$B.V. = vt / V \quad (4)$$

ここで、*v* は供給溶液の流速 [mL/min]、*t* は時間 [min]、*V* はカラムに充填した粒子状吸着剤のウェットボリューム [mL] である。

図 1 2 に、カラム吸着実験操作図を表している。

また、種々な流速で行ったカラム吸着実験では、アルミナバインダーで造粒した吸着剤 (2 g) をガラス製カラム (直径 100 mm、内径 8 mm) に充填し、1 mol/L 塩酸を一晩供給することで Li_{1.5}Mn₂O₄ を λ-MnO₂ 型吸着剤にコンディショニングした。その後、イオン交換水を用いてカラム内を洗浄後、リチウム供給溶液 ([Li⁺] = 40 ppm, [Na⁺] = 40 ppm, 0.1 mol/L NH₄Cl 水溶液 : pH = 8.1) を流速 0.05、0.2、0.5 mL/min で供給し (破過操作) カラム内の吸着剤にリチウムを吸着させた。破過したら、再度イオン交換水を用いてカラム内を洗浄した後、吸着したリチウムは 1 mol/L 塩酸を供給し溶離させた (溶離操作)。溶出液はフラクションコレクターでサンプリングし、破過操作の際は原子吸光分析法で、溶離操作の際はプラズマ発光分析法により金属濃度の測定を行った。また S.V. (空間速度) は以下の (4) 式で定義した。

$$S.V. [h^{-1}] = 60 \cdot \frac{V}{V} \quad (4)$$

ここで、*v* は供給溶液の流速 [mL/min]、*V* はカラムに充填した粒子状吸着剤のウェットボリューム [mL] である。

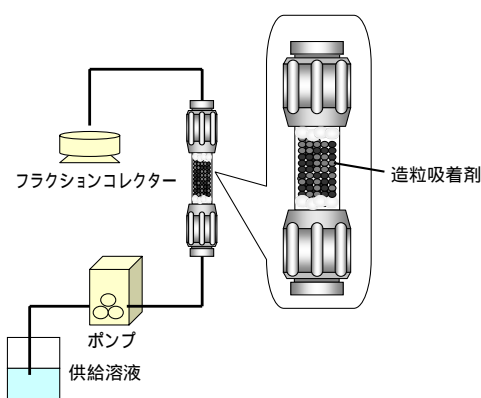


図 1 2 カラム吸着実験装置

(4) 結果と考察

種々なバインダーを用いた造粒吸着剤の調製により得られた造粒吸着剤の SEM 像を

図 1 3 に示す。図より、どの造粒バインダーを用いても直径 1 mm 程度の造粒吸着剤を調製し、細孔を有したまま、粉末状の吸着剤を高密度に造粒することができた。また、重量測定の結果、それぞれのバインダーで調製した造粒吸着剤のバインダー量は、キチンは 1 wt%、アルミナは 27.4 wt%、シリカは 4.7 wt% であった。

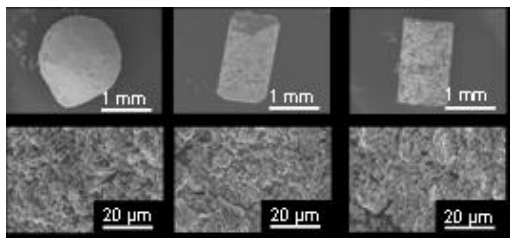


図 1 3 それぞれのバインダーで造粒した吸着剤の SEM 像

流速 0.5、0.2 mL/min の場合の各バインダーで造粒した吸着剤を用いたカラム吸着実験における破過曲線を図 1 4、図 1 5 に、それぞれ示す。破過曲線は、どのバインダーでも同様の吸着特性を示し、バインダーによる吸着特性の変化は見られなかった。しかし、図 1 5 の流速 0.2 mL/min の場合の破過曲線より、初期段階でリチウムを吸着せずに流出している領域があることが確認できた。そのため、キチンバインダーで造粒した吸着剤よりも、アルミナバインダー、シリカバインダーで造粒した吸着剤の方が、効率的に溶液中のリチウムを吸着していることが明らかになった。また、アルミナバインダーで造粒した吸着剤は、バインダー量が約 27 wt% とシリカバインダーの場合よりも多いにもかかわらず、シリカバインダーで造粒した吸着剤と同様の吸着特性を示している。

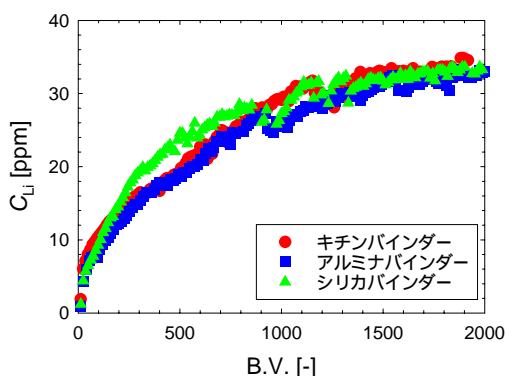


図 1 4 それぞれのバインダーで造粒した吸着剤の破過曲線 (流速 0.5 mL/min)

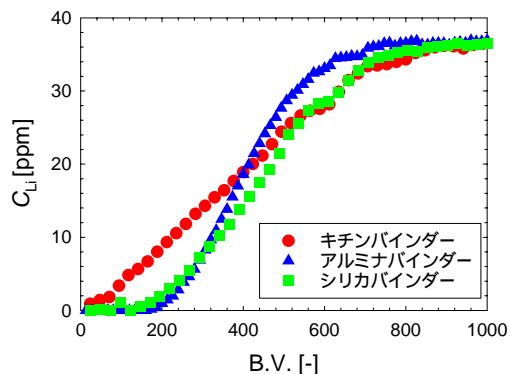


図 1 5 それぞれのバインダーで造粒した吸着剤の破過曲線 (流速 0.2 mL/min)

次に、吸着破過後に、1 mol/L 塩酸を流しリチウムを溶離させた際の各バインダーで造粒した吸着剤の流速 0.5 mL/min の場合の溶離曲線を図 1 6 ~ 図 1 8 に、流速 0.2 mL/min の場合の溶離曲線を図 1 9 ~ 図 2 1 に示す。また、それぞれの溶離曲線から算出した各金属の溶離量を表 1、表 2 に示す。どのバインダーで造粒した吸着剤でも、リチウムを最大で約 4000 mg/L まで濃縮することができることがわかった。それぞれの溶離曲線から各金属の溶離量では、アルミナバインダーで造粒した吸着剤はリチウムの溶離量は他の 2 つと比べ多少減少しているものの、マンガンの溶離量が一番少ない結果となった。これは、アルミナバインダーで造粒した吸着剤は、バインダー量が多いためにより強固に造粒できたためであると考えられる。しかし、アルミナバインダーで造粒した吸着剤はバインダー量が多いにも係わらず、リチウムの溶離量をほとんど減少せず、リチウム吸着量を低下させずに強固に造粒できたことが明らかとなった。

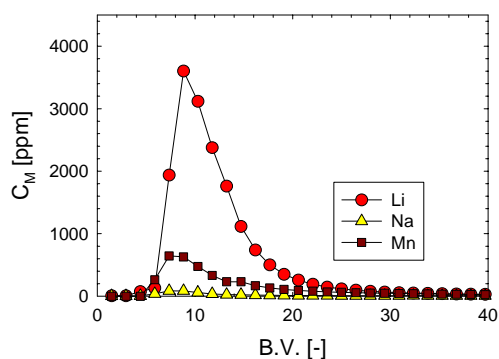


図 1 6 キチンバインダーで造粒した吸着剤の溶離曲線 (流速 0.5 mL/min)

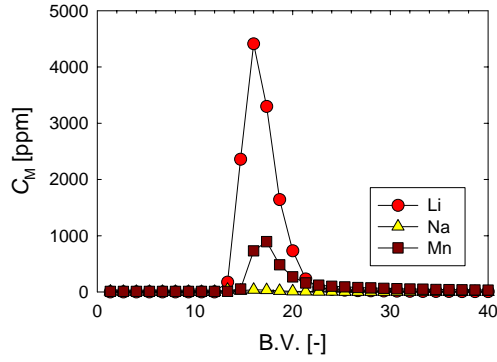


図 17 アルミナバインダーで造粒した吸着剤の溶離曲線 (流速 0.5 mL/min)

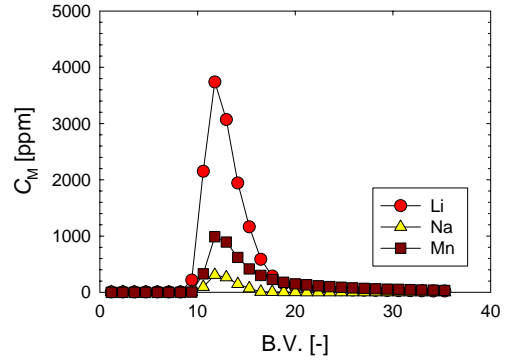


図 19 キッチンバインダーで造粒した吸着剤の溶離曲線 (流速 0.2 mL/min)

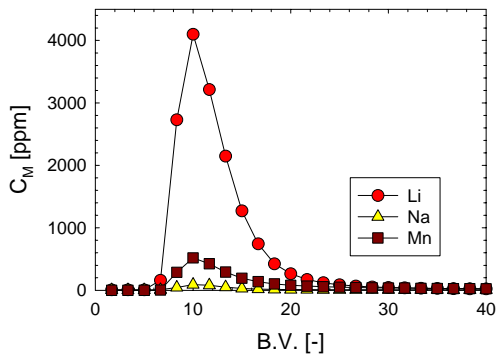


図 18 シリカバインダーで造粒した吸着剤の溶離曲線 (流速 0.5 mL/min)

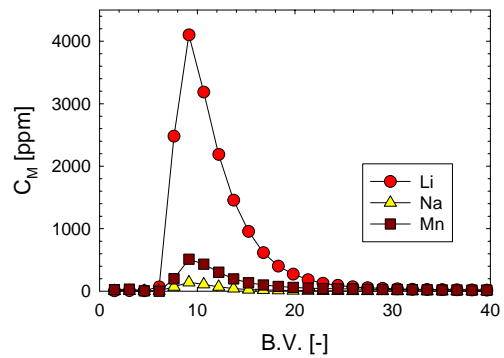


図 20 アルミナバインダーで造粒した吸着剤の溶離曲線 (流速 0.2 mL/min)

表 1 各バインダーで造粒した吸着剤の溶離量 (流速 0.5 mL/min)

造粒バインダーの種類 (バインダー含有量)	Li [mmol/g]	Na [mmol/g]	Mn [mmol/g]
キッチンバインダー (1 wt%)	3.07	0.029	0.091
アルミナバインダー (27.4 wt%)	2.86	0.027	0.060
シリカバインダー (4.7 wt%)	2.99	0.031	0.057

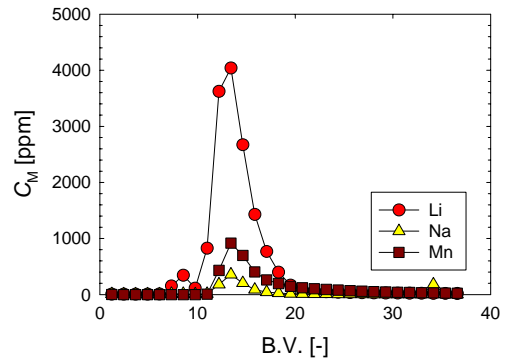


図 21 シリカバインダーで造粒した吸着剤の溶離曲線 (流速 0.2 mL/min)

表 2 各バインダーで造粒した吸着剤の溶離量 (流速 0.2 mL/min)

造粒バインダーの種類 (バインダー含有量)	Li [mmol/g]	Na [mmol/g]	Mn [mmol/g]
キチンバインダー (1 wt%)	2.01	0.040	0.092
アルミナバインダー (27.4 wt%)	1.90	0.021	0.066
シリカバインダー (4.7 wt%)	2.17	0.054	0.071

流速を変化させた場合のリチウム吸着破過曲線を図 2 2 に示す。図より、流速を変化させることで、吸着破過曲線が大きく変化することがわかった。特に流速が 0.5 mL/min の場合は、初期段階よりリチウムを吸着せずに流出している領域が多く、リチウムを効率的に吸着していないことが示された。また、各流速で行ったカラム実験の溶離曲線を図 2 3 ~ 図 2 5 に示し、溶離曲線から算出した各流速での溶離量とリチウム吸着効率 (回収率) を求めた結果を表 3 に示す。リチウム吸着効率は、破過するまでに供給したリチウム量と溶離曲線から算出したリチウム溶離量から求めた。各流速の溶離曲線と溶離量はほとんど変わらなかったものの、リチウム吸着効率は大きく変化し、流速が 0.05 mL/min の場合で最大の吸着効率となり、次に流速が 0.2 mL/min の場合であった。このことより、流速が吸着効率に大きく関係しており、流速が遅いほど吸着効率が高くなることが明らかとなった。しかし、流速が 0.05 mL/min の場合は、吸着破過させるのに長時間を要するために、スケールに合った流速の最適化が必要であると示唆された。

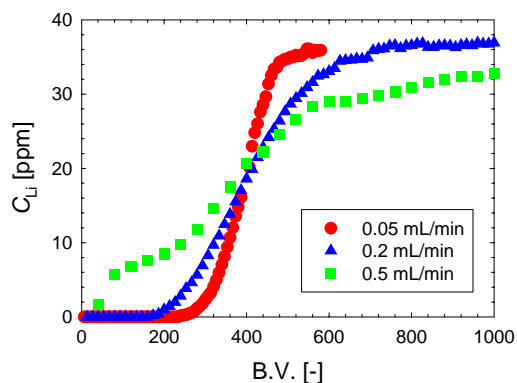


図 2 2 流速を変化させた場合のリチウム破過曲線

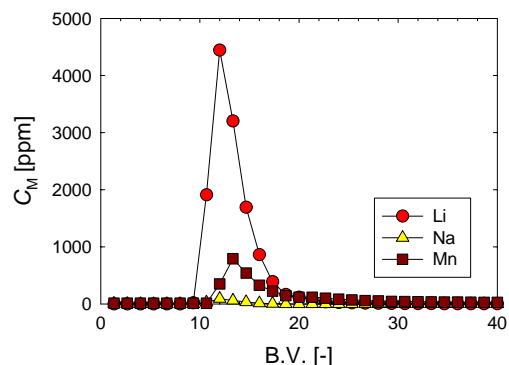


図 2 3 流速 0.05 mL/min (S.V. = 2 h⁻¹) の場合の溶離曲線

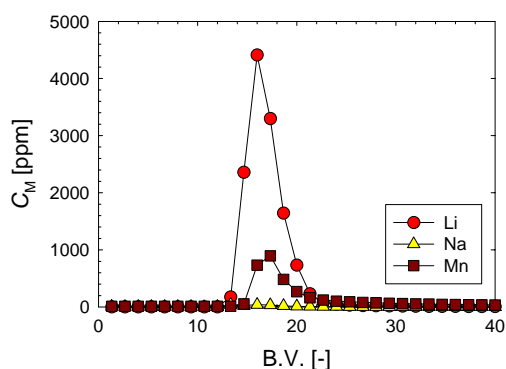


図 2 4 流速 0.2 mL/min (S.V. = 8 h⁻¹) の場合の溶離曲線

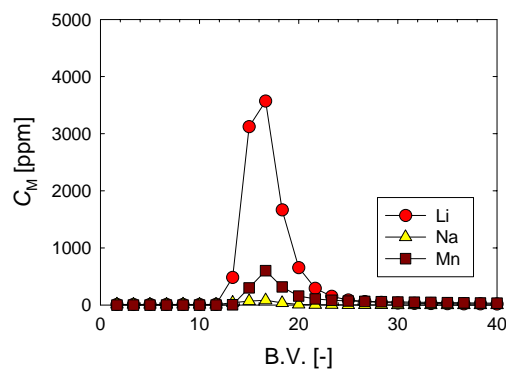


図 2 5 流速 0.5 mL/min (S.V. = 20 h⁻¹) の場合の溶離曲線

表3 各流速での金属溶離量とリチウム吸着率

流速	Li	Na	Mn	リチウム吸着効率 [%]
	[mmol/L]	[mmol/L]	[mmol/L]	
0.05 mL/min	1.88	0.011	0.061	96.8
0.2 mL/min	1.90	0.021	0.064	72.7
0.5 mL/min	1.89	0.018	0.054	47.7

10 mg/L のリチウムを含ませた人工海水をカラムに供給した際の破過曲線を図 2 6 に、その次にイオン交換水でカラム内を洗浄した後、1 mol/L 塩酸を用いて溶離実験を行った際の溶離曲線を図 2 7 に示す。図 2 6 より、人工海水中の共存成分に阻害されることなくリチウムが吸着されており、理想的なリチウム破過曲線を示した。また、図 2 7 の溶離曲線は Li^+ が約 4,000 mg/L まで濃縮されているが、 Mg^{2+} や Ca^{2+} も最大で約 400 ~ 500 mg/L、 Na^+ と Mn^{4+} は約 200 mg/L 溶出しており、人工海水中のリチウムを吸着させた場合は、 Li^+ の溶離と同時に海水中の共存成分も同時に溶出されることがラボスケールの実験でも確認された。

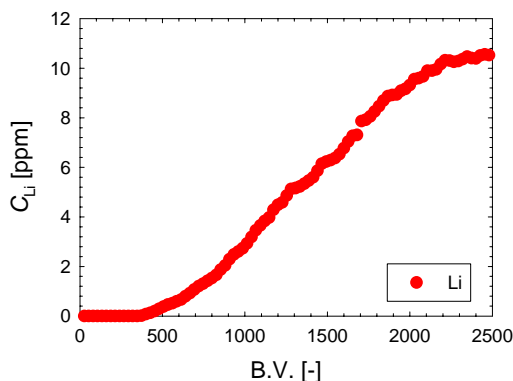


図 2 6 人工海水を流した際の破過曲線

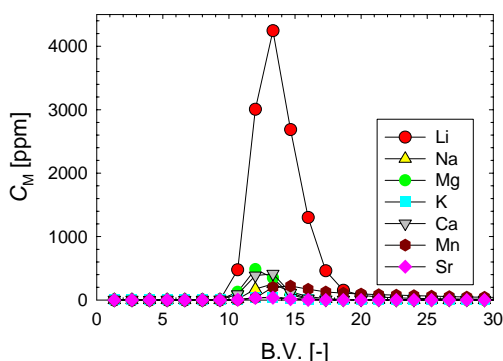


図 2 7 人工海水の場合の溶離曲線

4 - 3 炭酸リチウムの回収プロセス

前節より、 $\lambda\text{-MnO}_2$ 型吸着剤を用いたカラム実験では、 Li^+ とそれ以外のイオンを効果的に分離して Li^+ のみを吸着し濃縮できた。これを踏まえて高純度の Li_2CO_3 を回収可能なプロセスの開発を行った。

(1) 飽和 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液を用いた炭酸リチウムの回収

図 2 7 の溶離曲線の実験結果から、最大濃縮濃度を含めた 10 点の平均から供給溶液の Li^+ 濃度を算出して 900 mg/L とした。この供給溶液をエバポレーターで 30 倍に濃縮した。30 倍に濃縮された供給溶液 10 mL を三角フラスコに入れ、飽和 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液を 5 mL、6 mL、7 mL、8 mL、9 mL、10 mL、15 mL 添加した。飽和 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液を添加後、振とう機を用い、25、170 rpm で一昼夜振とうした。振とう後、ろ過を行い、ろ液と沈殿物に分けた。このろ液を原子吸光光度計で溶液中の Li^+ 濃度を測定し、回収率を算出した。また、沈殿物は粉末 X 線回析 (XRD、40kV/30mA、CuK α) ならびに熱分析装置 (TG-DTA) で測定を行い、沈殿物中の成分と含水率を決定した。

(2) 結果と考察

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 飽和溶液の各添加量における Li_2CO_3 の回収率を図 2 8 に示す。この図より、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 飽和溶液を 7 mL 加えた場合、つまり体積比 1 : 0.7 のときの回収率が一番高いことが明らかとなった。得られた沈殿物の XRD パターンを図 2 9 に示す。これより回収された沈殿物は Li_2CO_3 であることが明らかとなり、この Li_2CO_3 の純度はほぼ 100%であることが示された。本プロセスの全体を通して回収された Li_2CO_3 の収率は、56% になった。

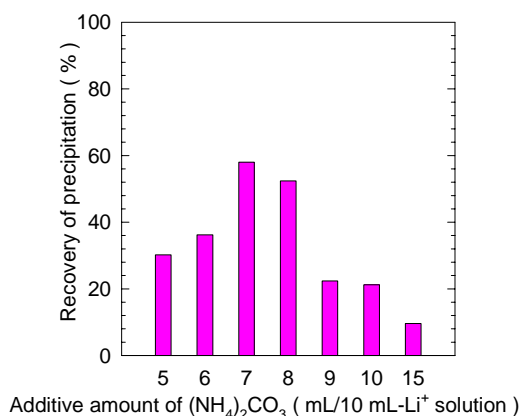


図 2 8 Li_2CO_3 の回収率

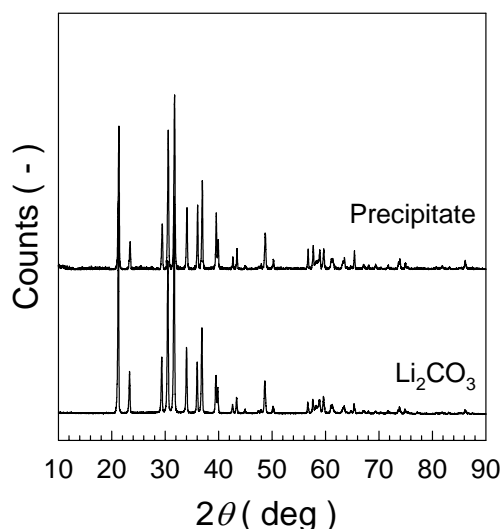


図 2 9 回収された沈殿物の XRD ピーク

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 6 件)

Wajima, T., Yoshizuka, K., Hirai, T., Ikegami, Y., "Synthesis of Zeolite X from Waste Sandstone Cake Using Alkali Fusion Method", Materials Transactions, 査読有, 49 (3), 612-618 (2008)

Nishihama, S., Yoshizuka, K., "Ion exchange Adsorption of Molybdenum with Zeolitic Adsorbent", Journal of Environmental Engineering and Management, 査読有, 19(6), 365-369 (2009)

Onishi, K., Nakamura, T., Nishihama, S., Yoshizuka, K., "Synergistic Solvent Impregnated Resin for Adsorptive Separation of Lithium Ion", Industrial and Engineering Chemistry Research, 査読有, 49, 6554-6558 (2010)

吉塚和治, "ウユニ塩湖のリチウムをゲットせよ!", 化学, 査読無, 65(5), 52-55 (2010)

平井尚, 和嶋隆昌, 吉塚和治, "溶融石炭灰と海水を用いたゼオライト系吸着剤の調製と陽イオン交換特性", 日本イオン交換学会誌, 査読有, 21(4), 382-387 (2010)

Nishihama, S., Onishi, K., Yoshizuka, K., "Selective Recovery Process of Lithium from Seawater Using Integrated Ion Exchange Methods", Solvent Extraction and Ion Exchange, 査読有, 29(3), 421-431 (2011)

[学会発表](計 13 件)

Yoshizuka, K., "Benchmark Evaluation of Selective Recovery of Lithium from Seawater", Workshop on Separation & Recovery of Metals & Biomolecules", 2008 年 9 月 3 日, Hacettepe University, Turkey
 吉塚和治, "海洋からのレアメタル回収の動向と展望", 第 1 回海洋温度差発電シンポジウム", 2008 年 10 月 17 日, はがくれ荘 (佐賀)

Hirai, T., Yoshizuka, K., "Preparation of Zeolitic Adsorbent for Environmental Improvement from Coal Fly Ash Using Alkali Fusion Method", The 3rd Japan-Taiwan Joint International Symposium on Environmental Science and Technology: Environmental Chemistry, Bioscience and Management, 2008 年 12 月 1 日, Kitakyushu Science and Research Park

Ohnishi, K., Nakamura, T., Nishihama, S., Yoshizuka, K., "Adsorption of Lithium Ion with Novel Synergistic Impregnated Resin", The 3rd Japan-Taiwan Joint International Symposium on Environmental Science and Technology: Environmental Chemistry, Bioscience and Management, 2008 年 12 月 1 日, Kitakyushu Science and Research Park

Yoshizuka, K., "Inorganic Ion Exchangers - Their Performance and Prospect", International Workshop on Removal of Toxic Species and Recovery of Valuable Components from Water, 2009 年 6 月 12 日, Institute of Chemical Technology, Prague, Czech

Onishi, K., Nakamura, T., Nishihama, S., Yoshizuka, K., "Selective Recovery of Lithium Ion from Seawater with Novel Synergistic Impregnated Resin", International Workshop on Removal of Toxic Species and Recovery of Valuable Components from Water, 2009 年 6 月 12 日, Institute of Chemical Technology, Prague, Czech

Onishi, K., Nakamura, T., Nishihama, S., Yoshizuka, K., "Adsorptive Recovery of Lithium from Seawater with a Synergistic Impregnated Resin", 14th International Symposium on Physicochemical Methods of the Mixtures Separation "Ars Separatoria 2009", 2009 年 6 月 15 日, Kudowa Zdrój, Poland

大西健太, 中村隆秀, 西浜章平, 吉塚和治, "β-ジケトン/中性有機リン抽出剤含浸樹脂を用いた海水からのリチウム回収プロセスの開発", 第 2 回化学工学 3 支部合同北九州大会, 2009 年 10 月 31 日, 西日本総合展示場

吉塚和治, "海水及び温泉水からのリチウ

ム回収とリチウムイオン電池の現状と展望”，第7回九州地域戦略会議 夏季セミナー，2010年8月5日，パトリア日田

Yoshizuka, K., “Solvent Impregnated Resin - A Bridge Technology between Solvent Extraction and Ion Exchange”, V Coloquio de Macromoléculas CM-5, 2010年12月2日, Termas de Catillo (チリ)

吉塚和治, “海水からのリチウム回収の動向と展望”, 核融合科学研究会第22回講演会, 2011年3月1日, 核融合科学研究所

吉塚和治, “海水やかん水からのリチウム回収技術～アンデスの塩湖からリチウムの回収に挑む造粒技術～”, 日本粉体工業技術協会 2010年度第2回(通算96回)造粒分科会 技術討論会, 2011年3月4日, 中央大学後楽園キャンパス

Yoshizuka, K., “Selective Recovery of Lithium from Seawater - Achievement and Prospect -”, Special Seminar in Changwon National University, 2011年3月29日, Changwon National University (韓国)

〔図書〕(計1件)

Kabay, N., Bundschuh, J., Hendry, B., Bryjak, M., Yoshizuka, K., Bhattacharya, P., Anac, S., “The Global Arsenic Problem: challenges for Safe Water Production”, CRC Press (ISBN-13: 9780415575218) (2010)

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称：リチウム吸着剤の製造方法とそのリチウム吸着剤を用いた濃縮方法及びリチウム濃縮装置

発明者：吉塚和治

権利者：(財)北九州産業学術推進機構

種類：特許

番号：特願 2009-257552

出願年月日：2009年11月10日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://anachem.env.kitakyu-u.ac.jp/ja/top.html>

http://anachem.env.kitakyu-u.ac.jp/~yoshizuka/front_j.htm

6. 研究組織

(1)研究代表者

吉塚 和治 (Yoshizuka Kazuharu)

北九州市立大学・国際環境工学部・教授

研究者番号：70191567

(2)研究分担者

西浜 章平 (Nishihama Syouhei)