

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 10 日現在

機関番号：27101

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360344

研究課題名(和文) 地熱水からのリチウムとホウ素の同時分離回収プロセスの開発

研究課題名(英文) Development of Simultaneous Recovery Process of Lithium and Boron from Geothermal 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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,800,000円、(間接経費) 4,140,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、地熱水や温泉水から溶存元素であるリチウムとホウ素のレアメタル2元素を同時に、かつ、高選択的に分離濃縮できる吸着分離剤と分離回収プロセスを開発することを目的として、(1) 無機系イオン形状記憶型吸着剤および吸着剤の造粒手法の開発、(2) 吸着平衡と速度の測定と吸着機構の解明、(3) カラム法による模擬地熱水からのリチウムとホウ素の分離回収実験、(4) 地熱水からのリチウムとホウ素の同時分離回収の基礎実験、および、(5) 地熱水からのリチウムとホウ素の同時分離回収プロセスの実証試験を実施した。

研究成果の概要(英文)：For developing highly-selective adsorbents for lithium and boron together with simultaneous recovery process of the rare metals from geothermal water, we have investigated (1) the development of inorganic adsorbents having ion-size recognition and their granulation method, (2) the elucidation of mechanisms of adsorption equilibria and kinetics of lithium and boron, (3) fundamental experiments of recovery of lithium and boron from artificial geothermal water using adsorption columns, (4) fundamental experiments of simultaneous recovery of lithium and boron from geothermal water, and (5) practical experiments of simultaneous recovery process of lithium and boron from geothermal water.

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：反応・分離工学 資源開発工学 吸着・イオン交換 レアメタル 地熱水

### 1. 研究開始当初の背景

地熱水には、電池材料として重要なリチウム (5~10 mg/L) のみではなく、磁石等の材料となるホウ素 (24~34 mg/L) 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。そこで、本研究ではリチウムに加えて、ホウ素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、地熱水からの2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、リチウムとホウ素に対して高い選択性を有する吸着分離剤の開発と、高温での操作に耐える新しい吸着剤の造粒方法の開発を行う。さらに、リチウムとホウ素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、地熱水、特に、湧出量が大量で安定している「温泉水」からレアメタル2元素を同時に高選択的・高効率に分離回収するプロセスの創成を行う。

### 2. 研究の目的

本研究は、地熱水や温泉水から溶存元素であるリチウムとホウ素のレアメタル2元素を同時に、かつ、高選択的に分離濃縮できる吸着分離剤と分離回収プロセスを開発することを目的として、

- (1) リチウムとホウ素を選択的に吸着分離できる吸着剤の開発
- (2) 地熱水からのリチウムとホウ素の吸着分離の基礎データの取得と最適化
- (3) 高温での操作が可能な吸着剤の新規造粒手法の開発
- (4) 地熱水からのリチウムとホウ素の同時分離回収の基礎実験および実証試験

について、系統的研究を実施する。

本研究では、吸着剤の表面や結晶構造を精密制御してターゲットとするリチウムとホウ素に高選択性を有する無機系イオン記憶型吸着剤の開発と分離能の発現の実験的解明を行う点、これらを実プロセスへとつなげるために必須である高温操作に耐える無機系バインダーを用いた吸着剤の造粒法を開発すること、ならびに、地熱水からリチウムとホウ素のレアメタル2元素の高選択的な同時分離回収システムの設計と最適化を行う。

### 3. 研究の方法

#### (1) 無機系イオン形状記憶型吸着剤の開発

リチウム吸着剤としては、λ型二酸化マンガ系吸着剤、ホウ素吸着剤としては、グルカミンを官能基とする吸着剤を用いた。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。また同時に、吸着剤の造粒法の開発として、バインダーの種類・量等について検討した。

#### (2) 吸着平衡と吸着機構の解明

リチウムとホウ素の吸着平衡と吸着速度を測定した。吸着剤と金属イオン濃度と pH を調整した模擬地熱水と振り混ぜ、時間毎にサンプリングを行い、吸着速度の pH、金属イオン濃度、吸着剤量および温度の依存性を明らかにした。金属イオン濃度は ICP-AES および AAS を用いて定量分析した。吸着剤の金属イオンの吸着量は  $q$  (mmol/g) は式①を用いて算出した。

$$q = \frac{([M]_i - [M]) \cdot L}{w} \quad \text{①}$$

ここで、 $[M]_i$ 、 $[M]$  は液相中のヒ素の初期濃度と平衡後の濃度である。L は液量、W は吸着剤量である。

#### (3) カラム法による地熱水からのリチウムとホウ素の吸着分離実験

図1で示した粒状吸着剤を用いた地熱水からの金属イオンの吸着分離装置を用いてカラム吸着分離実験を行い、地熱水中に共存する成分に対する吸着選択性および操作温度の影響を明らかにする。実験に使用した地熱水は、長崎県小浜温泉の源泉水である。溶出液は、一定時間ごとにフラクションコレクターを用いて採取した。金属イオン濃度は ICP-AES および AAS を用いて定量分析した。ベッドボリューム (B. V.) は式②を用いて算出した。

$$B.V. = \frac{v \cdot t}{V} \quad \text{②}$$

ここで、 $v$  は供給溶液の流速 (L/min)、 $t$  は時間 (min)、 $V$  はカラムに充填した吸着剤のウェットボリューム (L) である。

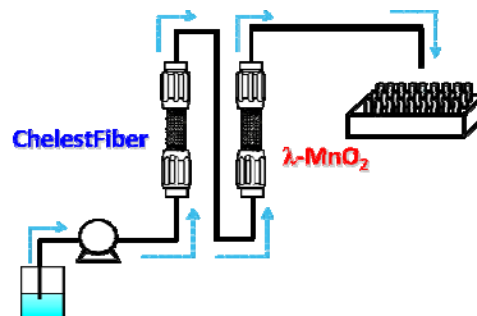
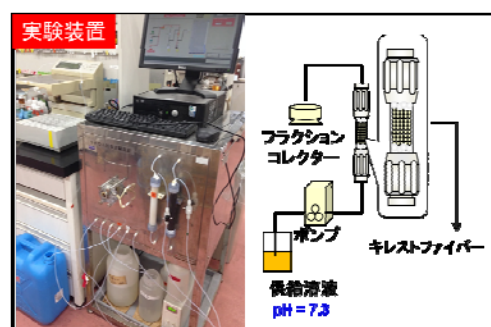


図1 地熱水からの金属イオンの吸着分離装置

(4) カラム法による地熱水からのリチウムとホウ素の分離回収実験

吸着剤カラムを用いて、地熱水を用いたリチウムとホウ素の分離回収を個別に行った。地熱水中の共存イオンの阻害を抑制しながら、各々の金属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)、溶離について検討した。

(5) 地熱水からのリチウムとホウ素の同時分離回収の基礎実験

地熱水からのレアメタル2元素同時分離回収ミニプラントを用いて、地熱水からのリチウムとホウ素の吸脱着挙動、共存元素からの分離挙動に対する実験条件の影響について調査した。地熱水をリチウム吸着カラムとホウ素吸着カラムを直列に並べた吸着カラムモジュールへ供給して、リチウムとホウ素の破過挙動、およびこれらの金属を负荷した吸着カラムからの溶離挙動を明らかにした。

4. 研究成果

(1) 地熱水からのホウ素の吸着分離

pH依存性実験の結果を図1に示す。全ての吸着剤において吸着量はpHの上昇に伴い増加し、pH = 6.5~8で最大となったあと、アルカリ性側では緩やかに減少した。この理由は、ホウ素が酸性側ではホウ酸、アルカリ性側ではホウ酸イオンとして存在し、水酸化物イオンが吸着サイトを奪い合うという性質があり、溶液中の水酸化物イオンがホウ素吸着を妨げたことが考えられる。また、pH調整剤で用いたNaOHのNa<sup>+</sup>がホウ酸イオンの物質移動を妨げていることも考えられる。したがって、各吸着剤のホウ素吸着における最適なpHは6.5-8であることが分かった。

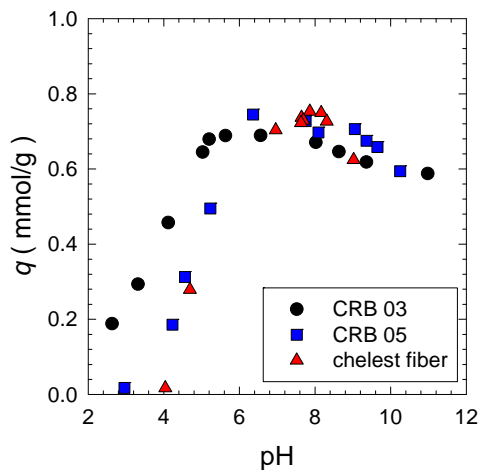


図1 吸着剤のホウ素吸着におけるpH依存性

平衡時のホウ素の濃度と吸着量の関係を図2に示す。吸着剤へのホウ素の吸着がラングミュア型であると仮定すると、式③が成り立つ。

$$q_B = \frac{q_0 \cdot K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad (3)$$

ここで、 $q_0$ はホウ素の最大吸着量(mmol/g)、 $K$ は吸着平衡定数(L/mmol)である。また式③を変形すると、線形関係式である式④が得られる。

$$\frac{C_e}{q_B} = \frac{1}{q_0} \cdot C_e + \frac{1}{q_0 \cdot K} \quad (4)$$

式④による線形関係式に従っていることから、全ての吸着剤においてホウ素の吸着等温線はラングミュア型であることが明らかになり、各吸着剤のホウ素の飽和吸着量と平衡定数を表1に示した。最大吸着量はCRB 03 < CRB 05 ≒ キレストファイバーであり、一方、吸着平衡定数はCRB03 > CRB05 > キレストファイバーとなった。これは、CRB03は吸着結合エネルギーが強いためと考えられる。

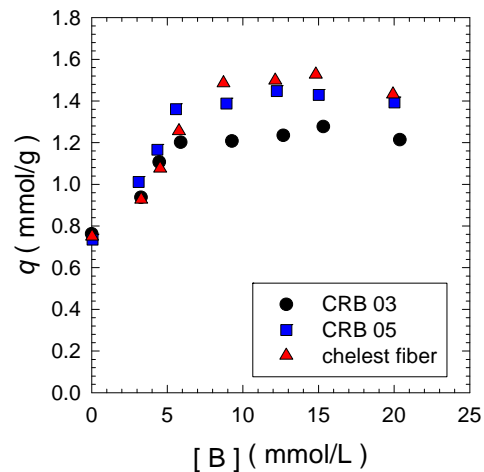


図2 各キレート吸着剤の吸着等温線

表1 各キレート吸着剤の飽和吸着量および吸着平衡定数

吸着剤	$q_{max}$ (mmol/g)	$K$ (L/mmol)
CRB 03	1.27	2.25
CRB 05	1.46	1.57
キレスト ファイバー	1.59	0.868

一例としてキレストファイバーにおける破過曲線と溶離曲線を図3と図4に示した。CRB 03、CRB 05およびキレストファイバーともにホウ素をほぼ完全に吸着できることが明らかになった。また、キレストファイバーの方が破過曲線の立ち上がりシャープになった。これはキレストファイバーの吸着速度が速いことを示しており、カラム吸着時の

吸着帯が短くなったためであると考えられる。6回の吸着／溶離により平均溶離率はCRB 03:  $85.4 \pm 2.7\%$ ; CRB 05:  $88.2 \pm 1.0\%$ ; Chelest Fiber:  $99.8 \pm 0.5\%$ となった。

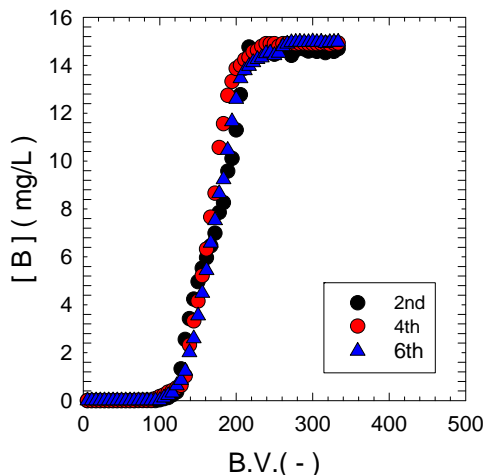


図 3 キレストファイバーにおけるホウ素の破過曲線

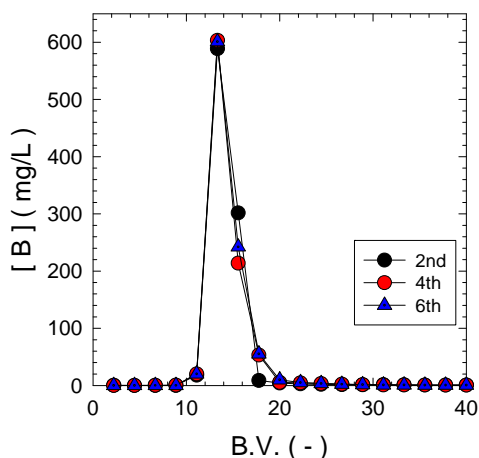


図 4 キレストファイバーにおけるホウ素の溶離曲線 (2 mol/L HCl)

(2) カラム法による地熱水からのリチウムとホウ素の分離回収

地熱水からのリチウムとホウ素の破過曲線を図 5 に、リチウムとホウ素の溶離曲線をそれぞれ図 6 と図 7 に示す。破過曲線より、リチウムは B.V. = 5 で、ホウ素は B.V. = 13 でそれぞれ破過点に達した。溶離実験では、リチウムが最大で 5900 mg/L、ホウ素が最大で 3900 mg/L まで濃縮することができた。

連続操作の場合、リチウムとホウ素の溶離率が低いことが分かった。これは、連続操作の場合、かん水は先にホウ素カラムに通液し、供給液の pH は低くなり、リチウムカラムに通液し、リチウムの吸着が最適 pH 範囲ではなかったと考えられる。今後、ホウ素の吸着分離の後に吸着最適 pH に調整しリチウムの

吸着を行う操作へ改良を行う。

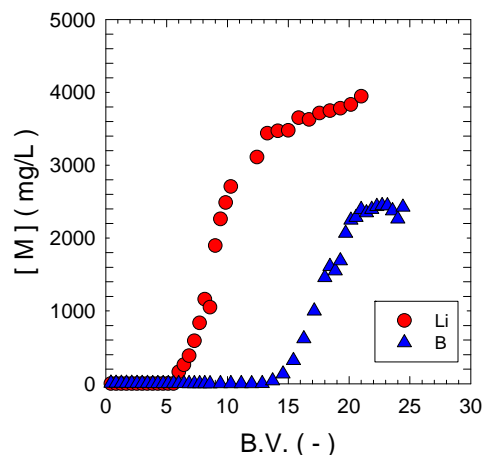


図 5 カラム連続操作によるリチウムとホウ素の破過曲線

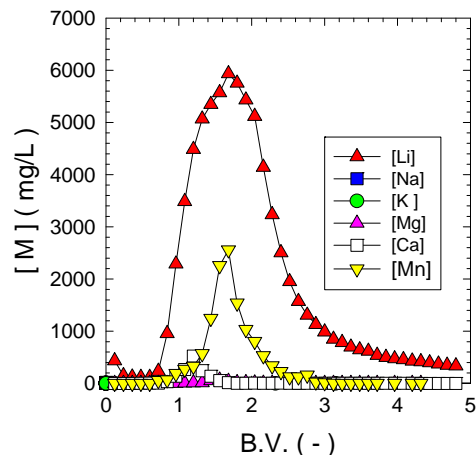


図 6 カラム連続操作によるリチウムの溶離曲線

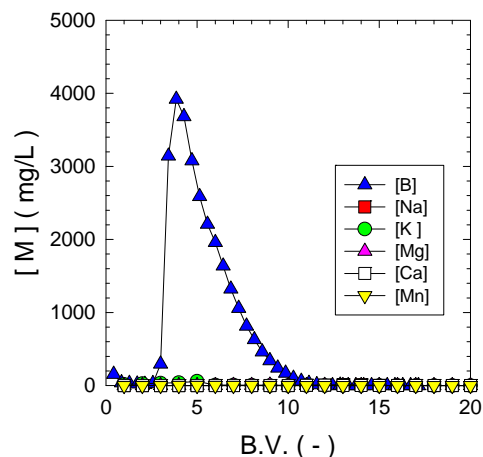


図 7 カラム連続操作によるホウ素の溶離曲線

### (3) 結論

地熱水や温泉水から溶存元素であるリチウムとホウ素のレアメタル2元素を同時に、かつ、高選択的に分離濃縮できる吸着分離剤と分離回収プロセスの開発研究を行い、以下の成果が得られた。

- ① バッチ吸着実験において、吸着容量に関しては CRB 05 とキレストファイバーがほぼ同等の性能を示したが、吸着速度に関してはキレストファイバーの方が有利であることが分かった。カラム吸着実験において、カラムを用いた6回の繰り返し実験からは吸着-溶離性能が維持されることが示された。地熱水から吸着したホウ素は、2 mol/L 塩酸により定量的に溶離することが可能であった。また、溶離液中に他元素はほとんど存在しておらず、キレストファイバーによりホウ素のみを選択的に分離濃縮することが可能であることが分かった。
- ② キレストファイバーを用いたカラム法による地熱水からのホウ素を完全に吸着することができた。溶離曲線では、吸着したホウ素は2 mol/L 塩酸を用いて溶離することができた。また、共存する元素のうち、 $Mg^{2+}$ が110 mg/L 程度が溶離されたものの、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ はほとんど溶離されなかった。したがって、キレストファイバーを用いてホウ素を選択的に分離濃縮することが可能であることが明らかとなった。加えて、ホウ素は最大6264 mg/L まで濃縮でき、溶離率は99%を示した。これらの結果から、地熱水中のホウ素を選択的に分離回収にはキレストファイバーを用いたカラム分離法が適していることが明らかになった。
- ③ カラム法による、 $\lambda$ - $MnO_2$ を用いることにより地熱水中のリチウムの選択的な吸着および分離が可能となり、溶離液中ではリチウムを最大5700mg/L まで濃縮することができた。溶離液中のリチウムの溶離率は98.7%となった。一方、連続操作では、ホウ素とリチウムの溶離率が60%以下となり、ホウ素とリチウムの濃縮濃度のさらなる向上のため、実験条件の最適化について今後の検討課題である。

### 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11件)

- (1) Guo, F., Nishihama, S., Yoshizuka, K., Selective Recovery of Valuable Metals from Spent Li-ion Batteries Using Solvent-Impregnated Resins, *Environmental Technology*, 査読有, **34(10)**, 1307-1317 (2013),

<http://dx.doi.org/10.1080/09593330.2012.746734>

- (2) Nishihama, S., Kohata, K., Yoshizuka, K., Separation of Lanthanum and Cerium Using a Coated Solvent-Impregnated Resin, *Separation and Purification Technology*, 査読有, **118**, 511-518 (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2013.07.047>
- (3) 吉塚和治, 海水からの実用的リチウム回収, *日本イオン交換学会誌*, 査読無, **23(3)**, 59-65 (2012), <http://dx.doi.org/10.5182/jaie.23.59>
- (4) 吉塚和治, 海水からのリチウム回収の実際, *ペトロテック*, 査読無, **35(9)**, 653-659 (2012).
- (5) Nishihama, S., Sumiyoshi, Y., Ookubo, T., Yoshizuka, K., Adsorption of Boron Using Glucamine-Based Chelate Adsorbents, *Desalination*, 査読有, **310**, 81-86 (2012), <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2012.06.021>
- (6) Park, J. E., Sato, H., Nishihama, S., Yoshizuka, K., Separation and Recovery of Lithium from Geothermal Water by Sequential Adsorption Process with  $\lambda$ - $MnO_2$  and  $TiO_2$ , *Ion Exchange Letters*, 査読有, **5**, 1-5 (2012), <http://dx.doi.org/10.3260/iel.2012.08.001>
- (7) Park, J. E., Sato, H., Nishihama, S., Yoshizuka, K., Lithium Recovery from Geothermal Water by Combined Adsorption Methods, Solvent Extraction and Ion Exchange, 査読有, **30(4)**, 398-404 (2012), <http://dx.doi.org/10.1080/07366299.2012.687165>
- (8) 吉塚和治, 近藤正聡, 海水からのリチウム回収, *プラズマ・核融合学会誌*, 査読無, **87(12)**, 795-800 (2011).
- (9) 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のリチウム回収への挑戦, *化学と工業*, 査読無, **64(10)**, 771-773 (2011).
- (10) Koseoglu, P., Yoshizuka, K., Nishihama, S., Yuksel, U., Kabay, N., Removal of Boron and Arsenic from Geothermal Water in Kyushu Island, Japan by Using Selective Ion Exchange Resins, Solvent Extraction and Ion Exchange, 査読有, **29**, 440-457 (2011), <http://dx.doi.org/10.1080/07366299.2011.573448>
- (11) 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, 421-431 (2011), <http://dx.doi.org/10.1080/07366299.2011.573435>

[学会発表] (計 12 件)

- (1) 吉塚和治, ボリビアのアルティプラーノ高原にあるウユニ塩湖からのリチウム回収, 2013 化学工学会九州セミナー (招待講演), 2013 年 11 月 10 日, 市民会館崇城大学ホール.
- (2) Shao, S., Nishihama, S., Yoshizuka, K., Separation and Recovery of Boron from Water Using Ion Exchange Methods, The 12th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology "EARTH 2013", 2013 年 11 月 4 日, 張家界, 中国.
- (3) 吉塚和治, 柴田加奈子, 高山誠太郎, 西浜章平, 高分子モノリスを担体とする吸着剤の調製とイオン交換特性, 第 29 回日本イオン交換研究発表会, 2013 年 10 月 18 日, 東北大学.
- (4) 高山誠太郎, 西浜章平, 吉塚和治,  $\lambda$ - $MnO_2$  担持モノリス吸着剤によるリチウムの吸着, 第 50 回化学関連支部合同九州大会, 2013 年 7 月 6 日, 北九州国際会議場.
- (5) Takayama, S., Nishihama, S., Yoshizuka, K., Separation and Recovery of Lithium with  $\lambda$ - $MnO_2$ -Supported Polymeric Monolith Adsorbent, 2nd International Conference of Methods and Materials for Separation Processes "Separation Science - Theory and Practice 2013", 2013 年 6 月 10 日, SWIERADOW ZDRÓJ, ポーランド.
- (6) 吉塚和治, ボリビア・ウユニ塩湖のリチウム開発に挑む, 第 26 回福岡県高等学校化学クラブ研究発表会 (招待講演), 2012 年 12 月 1 日, 北九州市立大学.
- (7) 吉塚和治, 塩湖かん水からのリチウム回収技術～アンデス・ウユニ塩湖からのリチウム回収プロジェクト～, 2012 年日本化学会西日本大会 (依頼講演), 2012 年 11 月 11 日, 佐賀大学.
- (8) Kabay, N., Ilarslan, S. G., Arda, M., Yuksel, U., Yoshizuka, K., Recovery of Lithium from Geothermal Water by Ion Exchange-Membrane Filtration Hybrid Method, IEX 2012: The International Ion Exchange Conference, 2012 年 9 月 20 日, University of Cambridge, イギリス.
- (9) 吉塚和治, かん水からのリチウム回収技術～アンデス・ウユニ塩湖からのリチウム回収プロジェクト～, 第 32 期新工

業材料ゼミナール(第 10 回) (依頼講演), 2012 年 7 月 18 日, 京都リサーチパーク.

- (10) Yoshizuka, K., Onishi, K., Nakamura, T., Nishihama, S., Synergistic Solvent Impregnated Resin for Selective Recovery of Lithium Ion, 19th International Solvent Extraction Conference, 2011 年 10 月 6 日, Sheraton Santiago Hotel & Convention Center, チリ.
- (11) 吉塚和治, 海水からのリチウム回収の現状と今後の展望, レーザー核融合技術振興会/IFE フォーラム (招待講演), 2011 年 6 月 1 日, 千里ライフサイエンスセンター.
- (12) Mimori, A., Yoshizuka, K., Nishihama, S., Nakaoka, T., Nishida, T., Ichinose, J., Ueda, T., Analytical Survey of Spatial and Vertical Distribution of Inorganic Components in Deep Ocean Water, IUPAC International Congress on Analytical, Sciences 2011, 2011 年 5 月 25 日, Kyoto International Conference Center.

[図書] (計 1 件)

- (1) Yoshizuka, K., Nishihama, S., "Boron Separation Processes", Chapter 5: Separation and Recovery of Boron from Various Resources Using Chelate Adsorbents, Elsevier, 235-270 (2014).

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

[http://www.kitakyu-u.ac.jp/env/subject/d-energy/Kazuharu\\_Yoshizuka/index.html](http://www.kitakyu-u.ac.jp/env/subject/d-energy/Kazuharu_Yoshizuka/index.html)

[http://chemeng.env.kitakyu-u.ac.jp/jp/index\\_j.html](http://chemeng.env.kitakyu-u.ac.jp/jp/index_j.html)

## 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)  
北九州市立大学 国際環境工学部 准教授  
研究者番号: 00347668