

令和元年6月25日現在

機関番号：27101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04555

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のためのハイブリッドプロセスの開発

研究課題名(英文) Development of Hybrid Process for Simultaneous Recovery 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) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、地熱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プロセスと、回収された四ホウ酸リチウムから水酸化リチウムとホウ酸を直接製造するバイポーラ電気透析法を組み合わせたハイブリッドプロセスを開発することを目的として、(1)リチウム吸着剤とホウ素吸着剤を用いた地熱水からのリチウムとホウ素の同時回収試験、(2)リチウム吸着カラムとホウ素吸着カラムを連結した吸着カラムを用いた地熱水から分離回収試験、ならびに(3)回収された四ホウ酸リチウムからバイポーラ電気透析法を用いた水酸化リチウムとホウ酸の直接製造試験を実施した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の学術的意義は、地熱水から高付加価値なレアメタル資源を同時採取可能な分離回収プロセスを開発するとともに、我が国オリジナルの技術であるバイポーラ電気透析法を用いた生成物への直接変換と濃縮プロセスを組み合わせたハイブリッドプロセスを開発したことである。また、社会的意義は、未利用資源である地熱水から国産のレアメタルを回収することによって我が国の資源確保問題の解決に貢献できることである。

研究成果の概要(英文)：Hybrid process for selective recovery of lithium and boron from geothermal water together with direct production of lithium hydroxide and boric acid was developed by combining the chromatographic recovery of lithium and boron using the adsorbents and the bipolar electro dialysis process. The study was conducted (1) Recovery of lithium tetraborate from geothermal water using lithium adsorbent and boron adsorbent, (2) Separation and recovery of lithium tetraborate from geothermal water using an adsorption column connected with a lithium adsorption column and a boron adsorption column, and (3) simultaneous and direct production of lithium hydroxide and boric acid using a bipolar electro dialysis method from lithium tetraborate recovered from geothermal water.

研究分野：分離プロセス工学

キーワード：吸着 電気透析 地熱水 リチウム ホウ素

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

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、地熱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精製できる回収プロセスを開発することを目的として、吸着分離法を用いた地熱水からのレアメタル2元素同時分離回収プロセスおよび吸着カラムからの脱着液からバイポーラ電気透析法を用いて、リチウムを水酸化リチウムとして、ホウ素をホウ酸として選択的に回収する分離精製試験と評価について系統的な研究を行い、地熱水からのリチウムとホウ素の同時分離回収を達成するハイブリッドプロセスを開発する。

2. 研究の目的

本研究では、地熱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精製できる回収プロセスを開発することを目的として、

- (1) 吸着分離法を用いた地熱水からのレアメタル2元素同時分離回収プロセスを用いたリチウムとホウ素の分離回収試験と評価、
 - (2) 吸着カラムからの脱着液からバイポーラ電気透析法を用いて、リチウムを水酸化リチウムとして、ホウ素をホウ酸として選択的に回収する分離精製試験と評価
- について、系統的な研究を実施し、地熱水からのレアメタル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。

3. 研究の方法

(1) 連結カラムを用いた地熱水からのリチウムとホウ素の分離回収試験

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溶離実験を行った。実験に使用した地熱水は、岩手県雫石の東北自然エネルギーの葛根田地熱発電所の地熱水 (還元熱水) を用いた。排出液は、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 を用いて算出した。

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

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ベッドボリューム (L) である。

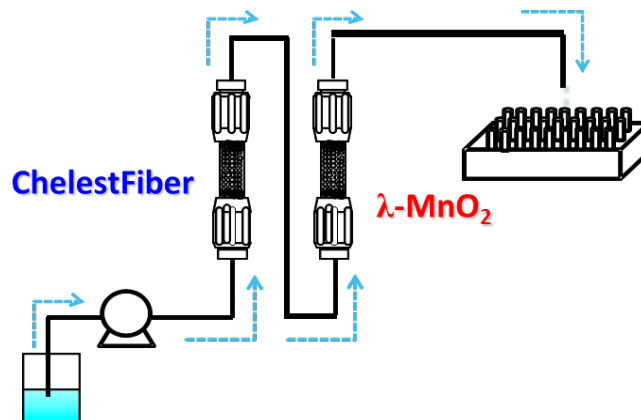
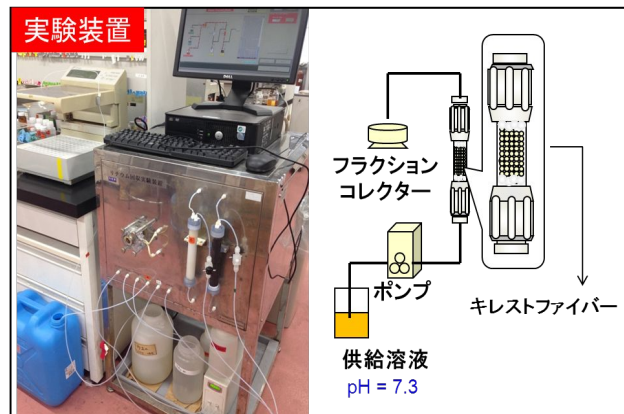


図1 地熱水からの金属イオンの吸着分離装置

(2) バイポーラ電気透析法を用いたリチウムとホウ素の分離回収試験

リチウムとホウ素を含む脱着液を用いてバイポーラ電気透析試験を行った。溶離液の調製は、葛根田地熱発電所の還元熱水から回収した Li の溶離液を参考にした。バイポーラ電気透析を用いた手法では、2 種類の方法を用いて行い比較検討した。1 つ目は、CR-11 による吸着と水酸化ナトリウムを用いた水酸化物沈殿を組み合わせることによって不純物の除去した後、バイポーラ電気透析によって Li の濃縮を行った。一方で 2 つ目は、水酸化物沈殿の際に水酸化リチウムを用いて不純物の除去を行った。調製した模擬溶液にまず、水酸化リチウムまたは水酸化ナトリウムを添加して pH = 4 とし、CR-11 (50 g/L) を添加し、3 時間振した。振とう後、ろ過し、再び水酸化リチウムまたは水酸化ナトリウムを添加し pH = 12 として水酸化物沈殿を行った

不純物を除去して得られた処理液をバイポーラ電気透析装置 (アストム ACILYZER EX3B) によって Li の濃縮を行った。水酸化ナトリウムまたは水酸化リチウムを用いて水酸化物沈殿を行い、得られた処理液を用いて、28 V で 1 時間濃縮を行い、濃縮液を得た。各処理後の水溶液中の金属濃度は ICP-AES と AAS によって測定を行った。

4. 研究成果

(1) 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 2 に、リチウムとホウ素の溶離曲線をそれぞれ図 3 と図 4 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、リチウムの吸着が最適な pH 範囲で行われなかったものと考えられる。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。

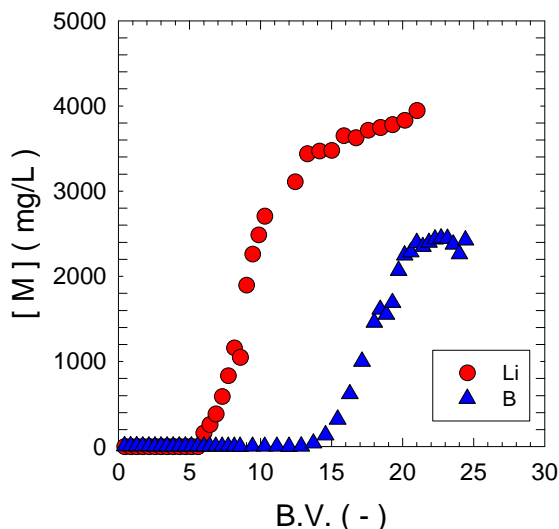


図 2 カラム連続操作によるリチウムとホウ素の破過曲線

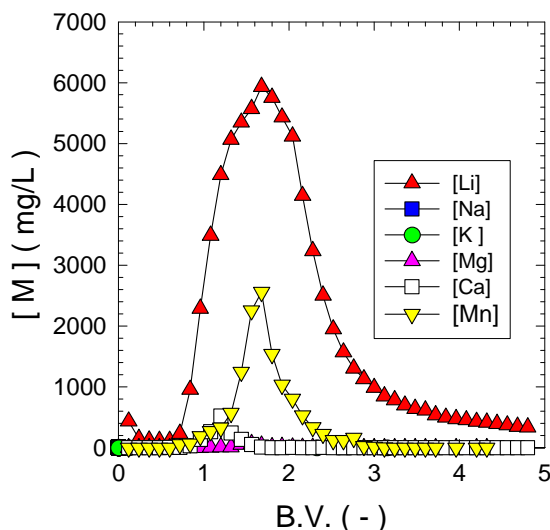


図 3 カラム連続操作によるリチウムの溶離曲線

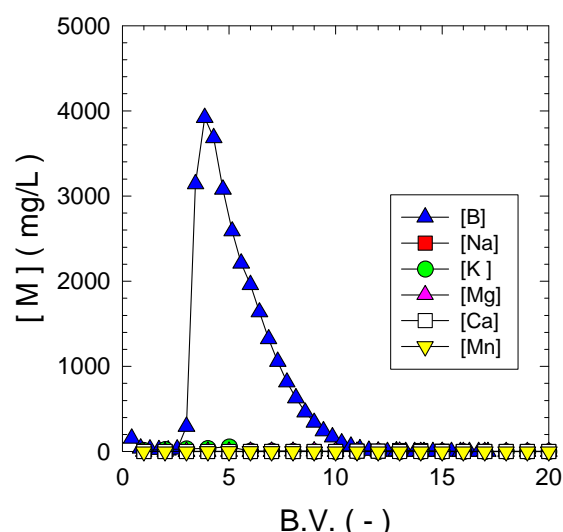


図4 カラム連続操作によるホウ素の溶離曲線

(2) バイポーラ電気透析法を用いたリチウムとホウ素の分離回収試験

表1に電気透析処理後の溶液組成を示す。水酸化ナトリウムまたは水酸化リチウムのどちらを用いた場合でも、AlとMnはCR-11によって吸着された。これはイミノジ酢酸基が選択的に吸着されたためと考えられる。また、吸着時間を3時間とすることで完全な吸着除去が達成された。以上の結果より、バイポーラ電気透析を用いた手法での不純物の除去は、CR-11による吸着および水酸化リチウムを用いて水酸化物沈殿を組み合わせることによって効率的に処理液を得られることが明らかとなった。

表1 各処理操作後の溶液組成 (単位: mg/L)

水酸化ナトリウムを用いた不純物の除去								
	pH	Li	Al	Ca	Mn	B	K	Na
溶離液	0.40	700	224	95.6	222	4.50	90.2	11.2
CR-11による吸着後	4.0	760	0.00	0.76	0.00	1.17	116	1190
水酸化物沈殿後	3.8	778	0.00	0.13	0.00	1.88	103	1200
濃縮後	12	2300	0.00	0.19	0.00	2.58	370	3370
水酸化リチウムを用いた不純物の除去								
CR-11による吸着後	4.0	5700	0.00	0.00	0.00	4.72	93.6	1190
水酸化物沈殿後	3.8	5230	0.00	0.00	0.00	4.39	94.2	1200
濃縮後	12	16300	0.00	0.00	0.00	2.42	159.5	5900

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計11件)

Recepoglu, Y.K.; Kabay, N.; Yilmaz-Ipek, I.; Arda, M.; Yuksel, M.; Yoshizuka, K.; Nishihama, S. Elimination of Boron and Lithium Coexisting in Geothermal Water by Adsorption-Membrane Filtration Hybrid Process. *Sep. Sci. Technol.*, 査読有, **2018**, 53(6), 856-862.

<https://doi.org/10.1080/01496395.2017.1405985>

吉塚和治, イオン交換法を駆使した様々な資源からのリチウム回収に関する研究, *J. Ion Exch.*, 査読無, **2018**, 29(2), 17-24. <https://doi.org/10.5182/jaie.29.17>

Recepoglu, Y.K.; Kabay, N.; Yoshizuka, K.; Nishihama, S.; Yilmaz-Ipek, I.; Arda, M.; Yuksel, M., Effect of Operational Conditions on Separation of Lithium from Geothermal Water by λ -MnO₂ Using Ion Exchange-Membrane Filtration Hybrid Process. *Solvent Extra. Ion Exch.*, 査読有, **2018**, 36(5), 499-512. <https://doi.org/10.1080/07366299.2018.1529232>

Recepoglu, Y.K.; Kabay, N.; Yilmaz-Ipek, I.; Arda, M.; Yuksel, M.; Yoshizuka, K.; Nishihama, S. Packed Bed Column Dynamic Study for Boron Removal from Geothermal Brine by a Chelating Fiber and Breakthrough Curve Analysis by Using Mathematical Models. *Desalination*, 査読有, **2018**, 437, 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.02.022>

Ipekci, D.; Altioek, E.; Bunani, S.; Yoshizuka, K.; Nishihama, S.; Arda, M.; Kabay, N. Effect of Acid-Base Solutions Used in Acid-Base Compartments for Simultaneous Recovery of Lithium and Boron from Aqueous Solution Using Bipolar Membrane Electrodialysis (BMED). *Desalination*, 査読有, **2018**, 448, 69-75. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.10.001>

Bunani, S.; Arda, M.; Kabay, N.; Yoshizuka, K.; Nishihama, S. Effect of Process Conditions on Recovery of Lithium and Boron from Water Using Bipolar Membrane Electrodialysis (BMED). *Desalination*, 査読有, **2017**, 416, 10-15. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2017.04.017>

吉塚和治, 海洋深層水からの有用金属資源の回収, *海洋深層水研究*, 査読無, **2017**, 18(3), 197-198.

Recepoglu, Y.K.; Kabay, N.; Yilmaz-Ipek, I.; Arda, M.; Yoshizuka, K.; Nishihama, S.; Yuksel, M. Deboronation of Geothermal Water Using *N*-methyl-*D*-glucamine Based Chelating Resins and a Novel Fiber Adsorbent: Batch and Column Studies. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 査読有, **2017**, 92(7), 1540-1547. <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.5234>

Recepoglu, Y.K.; Kabay, N.; Yilmaz-Ipek, I.; Arda, M.; Yoshizuka, K.; Nishihama, S.; Yuksel, M. Equilibrium and Kinetic Studies on Lithium Adsorption from Geothermal Water by λ -MnO₂. *Solvent Extr. Ion Exch.*, 査読有, **2017**, 35(3), 221-231. <http://dx.doi.org/10.1080/07366299.2017.1319235>

Bunani, S.; Yoshizuka, K.; Nishihama, S.; Arda, M.; Kabay, N. Application of Bipolar Membrane Electrodialysis (BMED) for Simultaneous Separation and Recovery of Boron and Lithium from Aqueous Solutions. *Desalination*, 査読有, **2017**, 424, 37-44. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2017.09.029>

吉塚和治, 様々なかん水資源からのリチウム回収技術, *日本海水学会誌*, 査読無, **2016**, 70(6), 347-353. https://doi.org/10.11457/swsj.70.6_347

[学会発表](計 18 件)

Yoshizuka, K., Lithium Recovery from Various Resources Using Integrated Ion Exchange Technology, Boren Seminar (Seminerlerimiz Devam Ediyor)(招待講演), 2018年11月7日, 国立ホウ素研究機構, アンカラ(トルコ)

Yoshizuka, K., Nishihama, S., Lithium Recovery from Untapped Resources, Second Interdisciplinary and Research Alumni Symposium (iJaDe2018), Chemistry Satellite Symposium Kyoto University (招待講演), 2018年9月6日, 京都大学

Yoshizuka, K., Nishihama, S., Lithium Recovery from Various Resources Using Ion Exchange, 5th International Conference on Methods and Materials for Separation Processes SEPARATION SCIENCE - THEORY AND PRACTICE 2018(招待講演) 2018年8月27日, Kudowa-Zdroj (ポーランド)

Yoshizuka, K., Lithium Recovery from Brine of Salar de Uyuni, Bolivia, Heidelberg Alumni International Symposium (招待講演), 2018年4月14日, 京都大学

Usui, A., Nishihama, S., Yoshizuka, K., Adsorptive Recovery of Lithium from Geothermal Water, The 30th International Symposium on Chemical Engineering (ISChE 2017), 2017年12月2日, KAIST, 大田(韓国)

Enta, N., Nishihama, S., Yoshizuka, K., Arda, M., Kabay, N., Adsorptive Removal of Boron from Geothermal Water Using Glucamine-Based Chelate Adsorbent, 2017 Korea/Japan/Taiwan Chemical Engineering Conference, 2017年11月13日, 海雲台グランドホテル, 釜山(韓国)

Nishihama, S., Enta, N., Sumiyoshi, Y., Yoshizuka, K., Separation of Boron from Water Environment with Glucamine-Based Chelate Adsorbents, 2017 Korea/Japan/Taiwan Chemical Engineering Conference, 2017年11月13日, 海雲台グランドホテル, 釜山(韓国)

Enta, N., Nishihama, S., Yoshizuka, K., Arda, M., Kabay, N., Removal of Boron from Geothermal Water with Ion Exchange Technique, The 21st International Solvent Extraction Conference, 2017年11月7日, フェニックス・シーガイア・リゾート コンベンションセンター

吉塚和治, イオン交換法を駆使した様々な資源からのリチウム回収に関する研究, 第33回日本イオン交換研究発表会(学会賞受賞講演), 2017年10月27日, 山梨大学

Enta, N., Nishihama, S., Yoshizuka, K., Arda, M., Kabay, N., Removal of Boron from Geothermal Water of Balcova (Turkey) with Adsorption Method, 2017 Taiwan-Japan International Symposium on Environmental Science, Technology and Management, 2017年9月12日, 台北科技大学(台湾)

Usui, A., Nishihama, S., Yoshizuka, K., Selective Recovery of Lithium from Geothermal Water by Adsorption Method with λ -MnO₂, 2017 Taiwan-Japan International Symposium on Environmental Science, Technology and Management, 2017年9月12日, 台北科技大学(台湾)

Enta, N., Nishihama, S., Yoshizuka, K., Arda, M., Kabay, N., Separation and Removal of Boron from Geothermal Water of Balcova (Turkey) Using Glucamine-Based Chelate Adsorbents, The 29th International Symposium on Chemical Engineering, 2016年12月3日, フェニックス・シーガイア・リゾート コンベンションセンター

Usui, A., Nishihama, S., Yoshizuka, K., Separation and Recovery of Lithium from Geothermal Water Using λ -MnO₂ Adsorbent, The 29th International Symposium on Chemical Engineering, 2016年12月3日, フェニックス・シーガイア・リゾート コンベンションセンター
吉塚和治, かん水からのリチウム回収技術, 2016年度日本海水学会西日本支部秋季講演会 (招待講演), 2016年10月28日, まいづる・ベイプラザ
塩田也人, 西浜章平, 吉塚和治, Arda, M., Kabay, N., メチルグルカミン型キレート吸着剤を用いた地熱水からのホウ素の除去, 第32回日本イオン交換研究発表会, 2016年10月27日, 関西大学千里山キャンパス
Recepoglu, Y. K., Kabay, N., Ipek, I. T., Arda, M., Yukusel, M., Yoshizuka, K., Nishihama, S., A Comparative Study for Selective Separation of Boron from Geothermal Water by a Novel Chelating Fiber Adsorbent and Boron Selective Ion Exchange Resins, IEX 2016: The International Ion Exchange Conference
2016年7月6日, Robinson College, University of Cambridge, イギリス
Bunani, S., Yoshizuka, K., Nishihama, S., Arda, M., Kabay, N., Separation of Boron and Lithium from Aqueous Solution with Bipolar Membrane Electrodialysis (BPED), IEX 2016: The International Ion Exchange Conference, 2016年7月6日, Robinson College, University of Cambridge, イギリス
山田映見, 西浜章平, 吉塚和治, 高吸着性能と耐久性を有するリチウム吸着剤の開発, 第53回化学関連支部合同九州大会, 2016年7月2日, 北九州国際会議場

〔図書〕(計 1件)

Kabay, N.; Ipek, I. Y.; Pelin K. Y.; Samatya, S.; Bryjak, M.; Yoshizuka, K.; Tuncel, S. A.; Yüksel, Ü.; Yüksel, M., Removal of Boron And Arsenic from Geothermal Water by Ion-Exchange, Geothermal Water Management, CRC Press, pp.135-156 (2017).

〔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://chemeng.env.kitakyu-u.ac.jp/jp/index_j.html

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名: 西浜 章平

ローマ字氏名: Nishihama Syouhei

所属研究機関名: 北九州市立大学

部局名: 国際環境工学部

職名: 教授

研究者番号(8桁): 00347668

(2)研究協力者

なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。