

かん水からのリチウム回収システム開発

高温高圧流体技術研究所

主任研究員・工学博士 湯 衛平

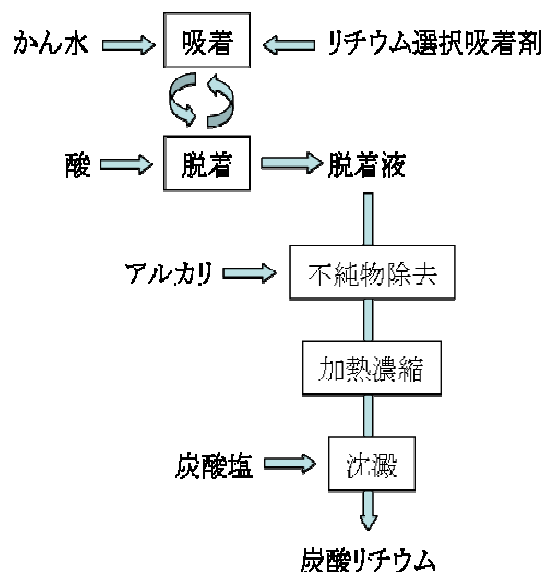
1 緒言

電気自動車やハイブリッド車の急速な普及により、リチウム資源の不足が懸念されている。さらに世界的なリチウム資源は南米諸国の塩湖に集中して存在する。塩湖からのリチウム資源回収は、かん水を天日干して、リチウム分を濃縮する方法で行われてきたが、現在操業中の塩湖以外は、リチウム濃度が低くマグネシウムの比率が高いこと等から、このプロセスは適さないと考えられている。このため、世界最大のリチウム資源であるウユニ塩湖を始めとする未開発塩湖の新規開発には、新たな生産技術の適用が必要になる。

本事業は、三菱商事(株)、(独)産業技術総合研究所、(財)塩事業センター、(株)横田工業商会及び当研究所で組織された共同スタディであり、日本が先端を行く海水からの有価資源回収技術を活用し、塩湖かん水からのリチウム回収システムを開発することを目的としている。ここでは、当研究所が担当したリチウム吸着回収法を紹介する。

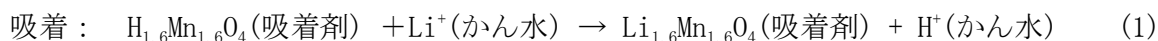
2 吸着回収プロセスの手順

リチウム吸着回収法の手順を図1に示す。吸着・脱着過程はリチウムに対する選択吸着性能を持つ $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ を用いて行った。リチウムが濃縮された脱着液から不純物除去、濃縮、沈澱の各過程を経て最終的に炭酸リチウムが得られる。



3 吸着剤の性質、吸着機構および吸着反応に及ぼすかん水の pH の影響

使用した吸着剤は大井らが開発したリチウムイオンふるい選択性吸着剤 $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ である。¹⁾ リチウム吸着・脱着機構は下記のような陽イオン同士の交換反応によるものである。



この吸着剤は著しく高いリチウムイオン選択吸着性を示し、リチウムの吸着容量は 30mg-Li/g である。なお、 1g あたり 30mg のリチウム吸着量は、リチウム鉱物のリチウム含量を凌ぐものである。吸着剤のイメージ写真とその拡大写真を写真1に示す。吸着剤は $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ マイクロ粉末をPVCにより直径 $0.5\text{--}1\text{mm}$ の大きさに造粒したものである。その表面の多孔構造はかん水が吸着剤の内部に浸透するために重要である。

図1 リチウム吸着回収法の手順

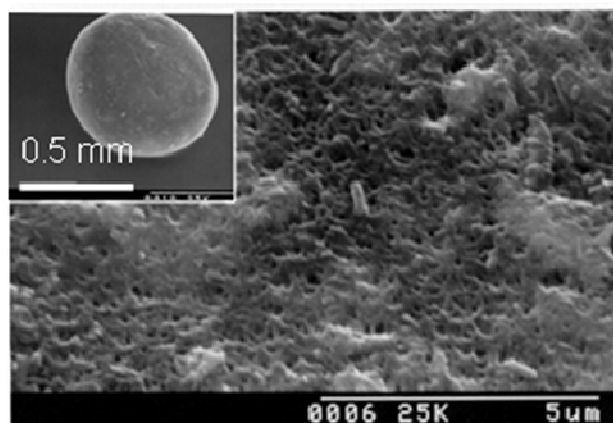


写真 1 左:吸着剤粉体の写真。右:吸着剤粒子のイメージと表面構造

一方、前述の吸着反応(1)は H^+ の放出反応であるために、かん水の pH と吸着過程の pH 変化(pH 緩衝作用)は吸着剤の吸着反応の進行に大きな影響を与える。かん水の pH 緩衝作用を調べたために、滴定曲線を作成した。かん水の pH は 7 付近にあるが、 10cm^3 かん水に対し 0.5MNaOH の添加量が 1cm^3 までの場合には、pH は NaOH の添加量の増加とともに直線的に増加し、その後は緩やかな増大を示した。このことから、 0.5MNaOH の添加量が 1cm^3 まで、すなわちかん水の pH が 8.5 程度までは、このかん水の pH 緩衝作用が非常に弱いことが分かった。一方、 0.5MNaOH の添加による沈澱の観察を行い、その結果を写真 2 に示す。

10cm^3 かん水に 0.5MNaOH の添加量が 1.0cm^3 を超えると、試験管の底に白い沈澱が観察されるようになる。従って、滴定曲線に示された 0.5MNaOH の添加量が 1cm^3 以上の場合の緩やかな pH 変化は、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の沈澱生成が起因している。

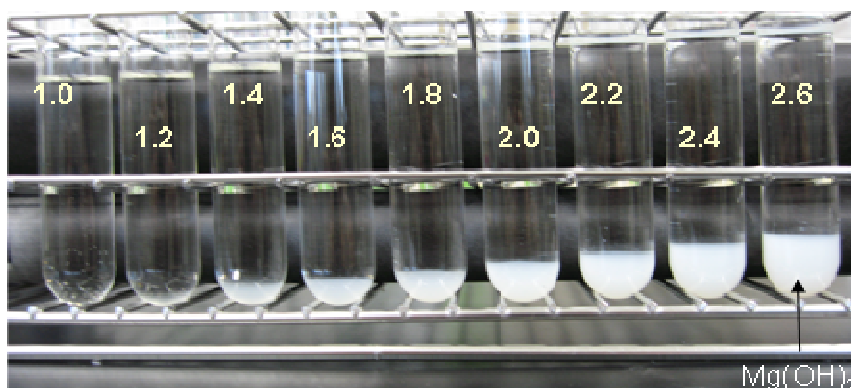


写真 2 NaOH 添加によるかん水中の $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の沈澱 かん水:10 cm^3 、数字は 0.5M NaOH 添加量(cm^3)

カラム法を用いた吸着システムには、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の沈澱を避ける必要

がある。従って、かん水の pH を 8.4 以下に制御する必要がある。しかし、この領域ではかん水の pH 緩衝作用が弱いために、吸着過程における pH 低下を防止する措置が必要になる。

4 吸着・脱着ベンチ試験装置の設計・製作と吸着・脱着結果

吸着剤の性質およびかん水の pH 緩衝作用を勘案しながら、pH 制御カラム法を考案した。この方法を基に以下の通りベンチ試験実験条件、およびベンチ試験装置による吸着剤のプロトン化と吸脱着作業要領を設定して、カラム式ベンチ試験装置を設計製作した。ベンチ試験装置の概略図を図 2 に示す。なお、このベンチ試験装置は吸着剤のプロトン化と吸脱着作業のための装置であり、脱着後の溶離液を濃縮し、不純物を除去して炭酸リチウムを析出させるための機器は含んでいない。

ベンチ試験装置による吸着剤のプロトン化と吸脱着作業要領は以下の通りである。

かん水使用量：1 回当たりの使用量を 25dm^3 とした。今回のベンチ試験ではかん水の総量 100dm^3

を用い、4回に分けて実験を行った。

吸着剤使用量：かん水に存在するリチウムの濃度(平均 1,070ppm)から概算して、一回で使用する吸着剤の量は 960g とした。

吸着時間：1回当たり 4時間とした。

脱着処理液と脱着時間：脱着には酸を使用し、脱着時間は 1.5 時間とした。

作業手順は下記の通りである。①洗淨水・薬液準備、②プロトン化前準備、③プロトン化、④水洗、⑤吸着前かん水調整、⑥吸着、⑦水洗、⑧脱着、⑨水洗の順序で処理し、①から④は 1 回だけ実施

するが、⑤から⑨は 4 回繰り返す。但し、4 回は連続ではなく、1 回ずつ別個に実施する。

毎朝の実験開始前に、pH スタット装置付属の pH 計とカラム下流パイプ上の pH 計のゼロ点調整(キャリブレーション)を実施し、また、カラム内における各処理中の液温及び使用中のかん水タンク内液温を計測した。

4 回実施した吸脱着試験結果を表 1 に示す。なお、表中の Li 吸着率*はかん水中に含有されるリチウム量を基準に算定した吸着率を表し、脱着率**はリチウム脱着量とリチウム吸着量の比率を、Li 回収率***はリチウム脱着量とかん水中のリチウム量の比率を表す。吸着実験では、吸着剤の Li 吸着量は 25mg/g 以上、かん水からのリチウム吸着率は 96%以上を達成した。脱着実験では、リチウムが効率的に脱着できた。また、繰り返しによる吸着性能の劣化は明確には認められなかった。なお、一回目の実験では脱着液を漏失したので、脱着率と Li 回収率は低い値になった。

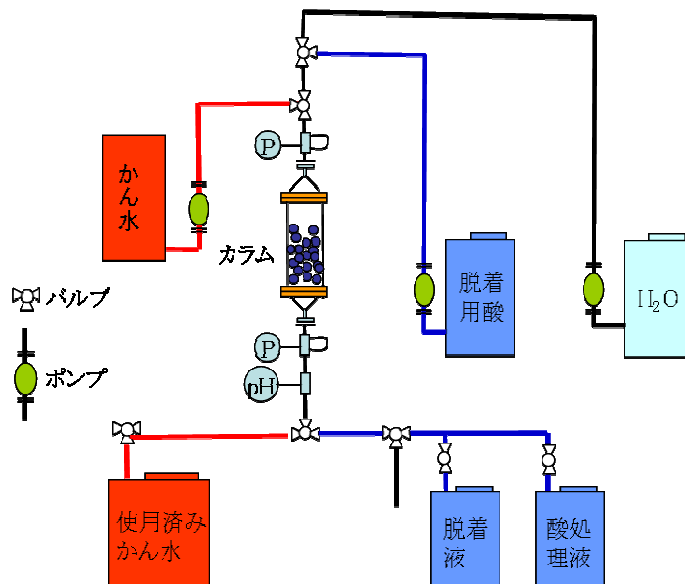


図 2 ベンチ試験装置の概略図

表 1 繰り返し吸脱着ベンチ試験の結果

RUN	吸着実験			脱着実験			
	使用かん水量 (dm ³)	Li 吸着量 (mg/g)	Li 吸着率*	脱着液体積 (dm ³)	脱着液 Li 濃度 (ppm)	脱着率**	Li 回収率***
1 回目	25	27.3	0.98	10.4	1,600	0.64	0.63
2 回目	23	25.0	0.98	11.7	1,900	0.94	0.92
3 回目	25.5	27.0	0.96	11.0	2,000	0.87	0.83
4 回目	25	26.9	0.96	13.7	1,700	0.91	0.87

5 濃縮・精製による Li₂CO₃ の生成

本研究では、高純度 Li₂CO₃ を最終目的物とした。高純度 Li₂CO₃ を生成するためには、脱着液中の Mn²⁺、Mg²⁺、Ca²⁺ を沈殿させて除去し、更に Na⁺、K⁺ を洗い落とす必要がある。更に、Li₂CO₃ を沈殿させるためには、脱着液を 15,000ppm まで濃縮する必要がある。脱着液から Li₂CO₃ の製造手順を図 3

に示す。

4 回分の脱着液を使って、それぞれ 4 回の Li_2CO_3 精製試験を実施したが、吸脱着試験がスムーズに実施できた 2 回目以降の試験結果を表 2 に示す。表中の回収率は得られた炭酸リチウムのリチウム量とかん水中のリチウム量の比率である。 73.5dm^3 のかん水から吸着・脱着・濃縮・分離・精製の各過程を経て最終得られた Li_2CO_3 は 304g である。平均でかん水中の 73% のリチウム回収に成功した。また、 Li_2CO_3 中の不純物は低い水準であった。

表 2 Li_2CO_3 の収率と純度

RUN	回収 Li_2CO_3		不純物含量 (%)				
	重量 (g)	回収率	Na	Mg	K	Ca	Mn
2	99	0.76	0.12	0.10	<0.01	<0.01	未検出
3	101	0.70	0.11	0.09	<0.01	<0.01	未検出
4	104	0.73	0.14	0.08	<0.01	<0.01	未検出
平均	101	0.73	0.12	0.09	<0.01	<0.01	未検出

6 結論

ウユニ塩湖かん水からのリチウム回収プロセスとして $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 吸着剤による吸着・脱着プロセスを提案し、ベンチ試験機を設計・作製し、また吸着・脱着試験を繰り返し実施した。その結果、吸着剤のリチウム吸着量 25mg/g 以上でしかもかん水からのリチウム回収率 96% 以上を達成した。次に酸を使うことにより、吸着済みの吸着剤から、付着したリチウムの 87% 以上を脱着することができた。最終的にかん水中のリチウムの 73% が高純度 Li_2CO_3 として回収できた。

今後の課題としては、各ステップ毎の物質収支、エネルギー収支を計算し、また、装置費などのコストを計算し、それらに基づき経済性を比較検討し、実用的なプロセスを提案することである。

本研究開発は、平成 20 年度(独)石油天然ガス・金属鉱物資源機構 現場ニーズに対応する技術支援事業の一部として行われたものです。

参考文献

- 1) R. Chitrakar, H. Kanoh, Y. Miyai, and K. Ooi, *Chem. Mater.*, **12**, 3151(2000).

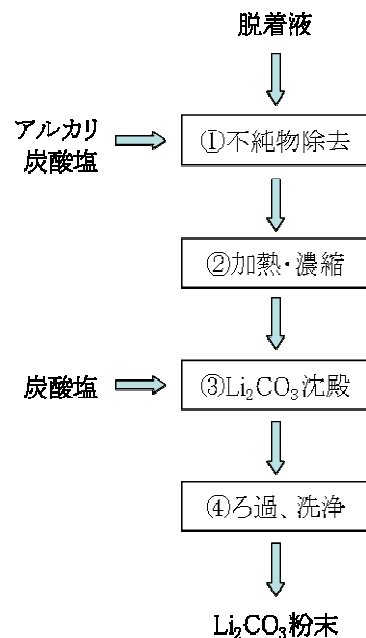


図 3 脱着液から Li_2CO_3 の製造手順