

かん水からのリチウム回収技術の開発

高温高圧流体技術研究所
湯 衛平

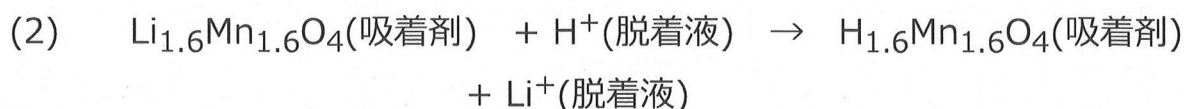
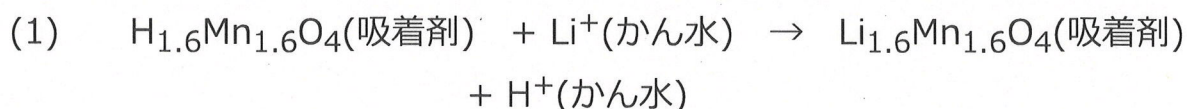
【緒 言】

排気ガスが少なく、騒音が小さく、エネルギー効率が低い電気自動車やハイブリッド自動車が大変注目されている中、各大手自動車メーカーがエネルギー効率の高いリチウム電池を搭載するハイブリッド自動車の発売を相次ぎ発表し、今後リチウム電池がハイブリッド自動車の主要電源になることは確実になる。したがって、これからリチウムの需要量が大きく増加することが予想され、今後15年間にリチウムの供給量が不足する試算も出されている¹⁾。リチウム資源の確保が急務になっている。

南米にある塩湖のかん水にはリチウム含量が高く、その量は地球埋蔵量の半分に及ぶとも言われている。しかし、これらの塩湖からのリチウムの回収技術は確立していない。そこで本研究の目的は、リチウムイオンに対して選択吸着性を持つスピネル型マンガン酸化物を吸着剤として用い、ボリビアのウユニ塩湖かん水からのリチウム吸着回収方法と条件を検討し、実用吸着回収システムを構築することである。

【リチウム吸着・脱着法による回収機構】

かん水には Na^+ 、 Mg^{2+} の濃度が Li^+ の数百倍以上あり、 K^+ 、 Ca^{2+} などの濃度も高いが、スピネル型マンガン酸化物は Li^+ のみを吸着する、いわゆる選択吸着性を持つために、吸着法によるリチウムの吸着回収を可能にする。マンガン酸化物によるリチウムの吸着・脱着過程は下記の反応(1)と(2)により表せる。



$\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ を酸処理して生成する $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ (吸着剤)をかん水と接触させ、反応(1)が進行し、かん水中の Li^+ が選択的に吸着される。その後、適量の酸を用いて反応(2)を進行させるとリチウムが脱着され、濃縮された Li^+ (脱着液)が得られる。反応(1)と(2)を交替に進行させることにより、リチウムの回収が実現できる。

【実験方法】

かん水はボリビアのウユニ塩湖から採集し、5Cろ紙でろ過して使用した。吸着剤は(独)産総研四国センターが作製した $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$: PVC = 80 : 20(重量比)の造粒体を用いた。吸着剤のサイズは1-2mmである。リチウム吸着・脱

着は図1に示したカラム法を用いた。カラムは直径10mm長さ100mm、中に1.5gの吸着剤を充填した。まず、かん水を吸着剤充填したカラムに流し、リチウム吸着反応を進行させた後、蒸留水を流して洗浄した。その後、0.4M H_2SO_4 脱着液を流し、排出した脱着液をリチウム脱着液タンクに回収する。かん水や脱着液中のLi、やNa、K、Mg、Ca、Mnなどの濃度分析は原子吸光分光光度計を用いた。

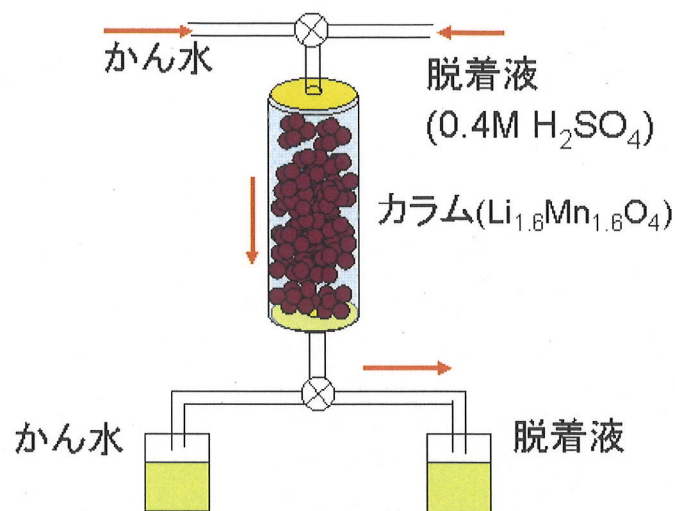


図1. カラム法による吸・脱着方法イメージ

【結果と考察】

使用したかん水のリチウム濃度は1100ppmであり、アルカリ度は強くなく(pH=6.8)、pH緩衝作用はそれほどない。pH=8.4以上になると、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の沈殿が生じる。一方、使用した造粒吸着剤を(LiCl + LiOH)混合溶液を用いてリチウム吸着性能を評価した。その結果、リチウム吸着量は吸着溶液のpHの増加に伴い増大するが、pH=8.4では30mg/g程度であることがわかった。

空間速度S.V.=4.6(1時間あたり流したかん水と吸着剤ベッド体積の割合)、0.5M NaOHによりpH=8.4に調整したかん水を1.5g吸着剤充填したカラムに流し、通液量と排出かん水中のリチウム濃度の関係(破瓜曲線)を図2に示す。初期流したかん水40ml中のリチウム(44mg Li含有)の全量が吸着剤に吸着された場合(1.5g吸着剤 $\times$ 30mg/g=45mg)の理想な破瓜曲線(同図)と比較すると、実際に得られた破瓜曲線では排出かん水のLi濃度は初期から上昇し、かん水中のリチウムが完全に吸着されなかったことが分かった。また、排出かん水のpH(同図2)は55mlまではpH=1付近まで低下した。このpH低下は吸着反応(1)による吸着剤からの H^+ の放出に起因し、吸着反応を阻害し、遅らせた原因であった。

S.V.=4.6、0.4M H_2SO_4 を用いたリチウム脱着破瓜曲線を図3に示す。溶離液中のリチウムの最高濃度は3600ppm程度であるが、その他の金属イオンが非常に低かった。この結果から、かん水中のリチウムは選択的に吸着され、濃縮されていることが分かった。

発表の際には、リチウム吸着速度を改善した最近の進捗状況を報告し、また実際にウユニ塩湖かん水から濃縮精製した Li_2CO_3 サンプルを呈示する。

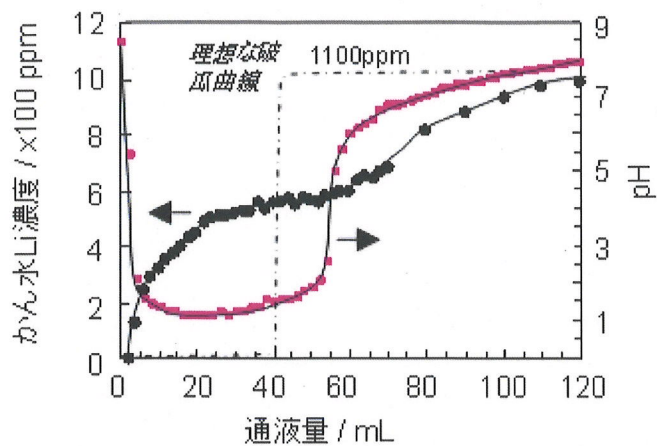


図2. リチウム吸着破瓜曲線とpH変化
破瓜曲線

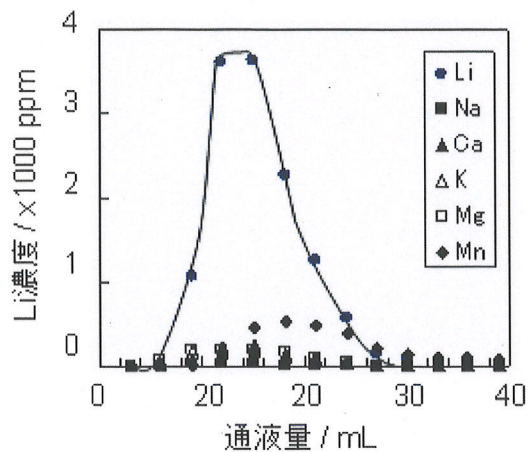


図3. リチウム脱着破

【謝辞】

本研究は、独立行政法人 石油天然ガス・金属鉱物資源機構(JOGMEC)、および三菱商事株式会社のご支援とご協力により実施されました。謹んで御礼を申し上げます。

【参考文献】

- 1) レアメタル・ニュース No.2394 2009年4月24日