

# 海水からの実用的リチウム回収技術 —実績と展望—

吉 塚 和 治

(北九州市立大学国際環境工学部)

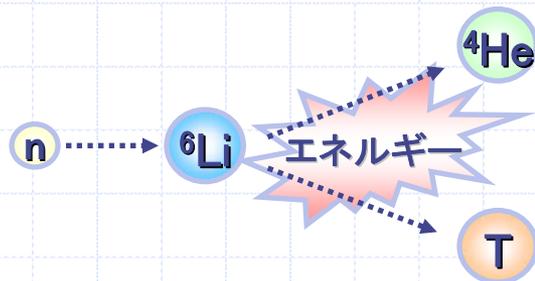
# リチウムの用途例



航空機用アルミニウム軽合金材料



ゼロエミッションの電気自動車



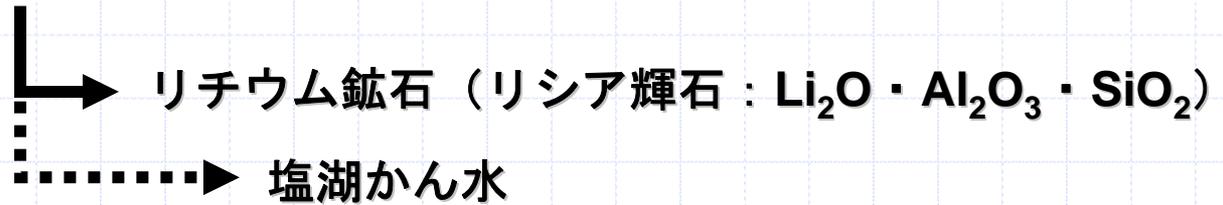
次世代のメインエネルギー源・核融合燃料



情報端末の小型電池

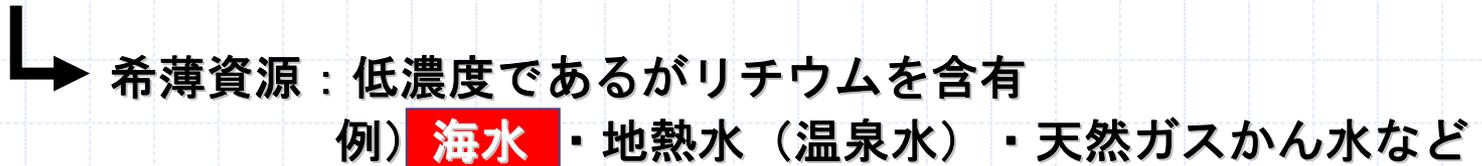
# 海水からのリチウム回収

リチウム資源 - 陸上埋蔵資源量：1,400万トン



日本はリチウム鉱石資源に乏しく、自国による供給が不可能

新たなるリチウム資源

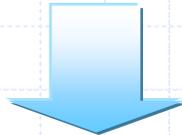


リチウム溶存総量：2,300億トン

回収技術が確立されれば自国供給も可能

## 海水からのリチウム回収方法

海水中のリチウムの濃度は地域差はあるが**0.1~0.2ppm**と極めて低く、また高濃度の共存イオン（ナトリウム：**10,000ppm**以上！）の妨害があるためリチウムのみを選択的に回収する技術が必要である。



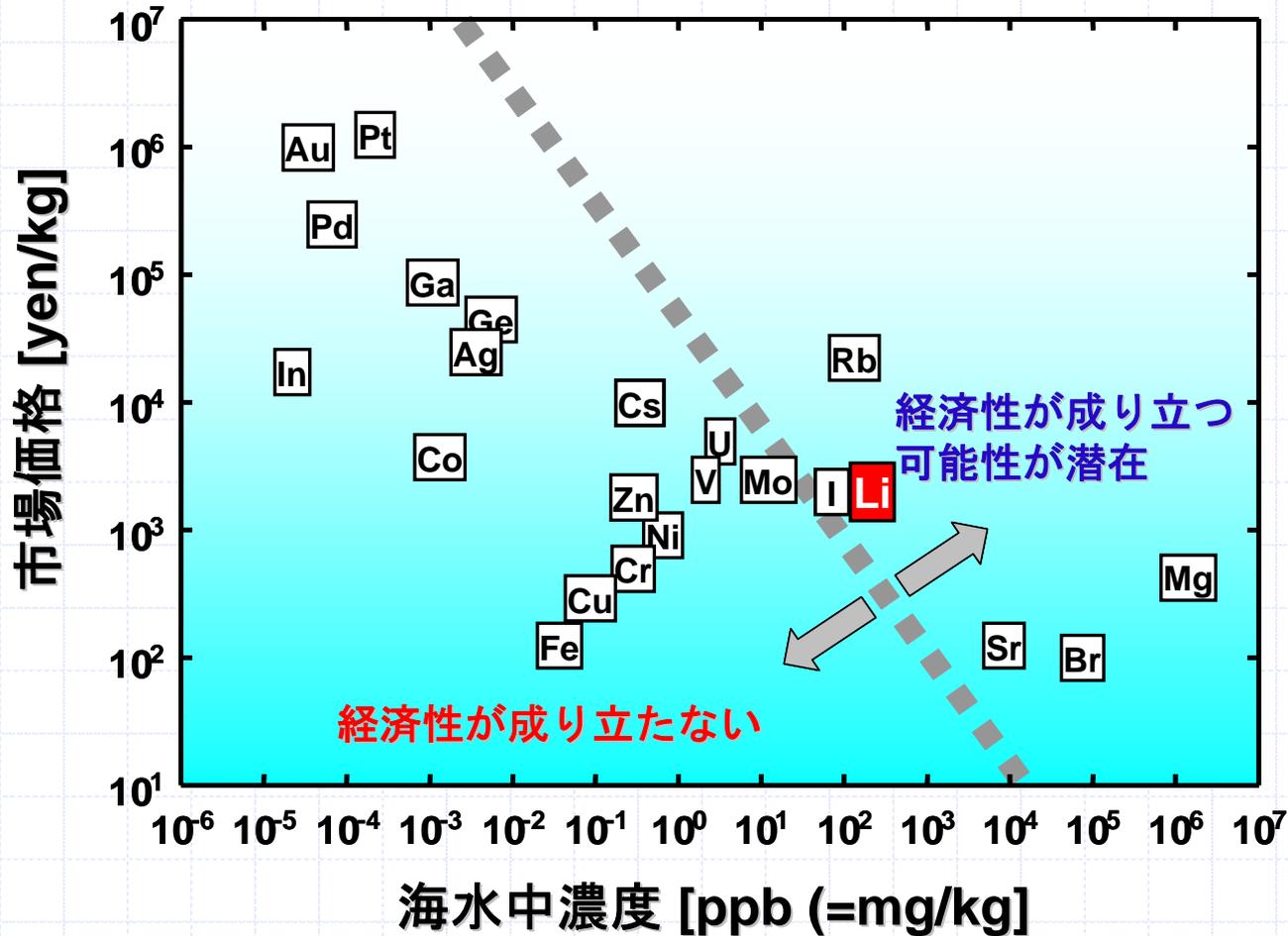
実験室的には溶媒抽出法、共沈法などがあるが、いずれも工業的採取には向いていない。



### スピネル結晶構造をもつマンガン系吸着剤

この吸着剤は電池の電極材料であるリチウムマンガン酸化物（ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ）の $\text{Li}^+$ を $\text{H}^+$ にイオン交換した**イオン形状記憶型化合物**で、この特異な性質により **$\lambda\text{-MnO}_2$** と呼ばれている。これは**リチウムの大きさを認識**して吸着する特性を有している。

# 海水からのリチウム回収の経済性



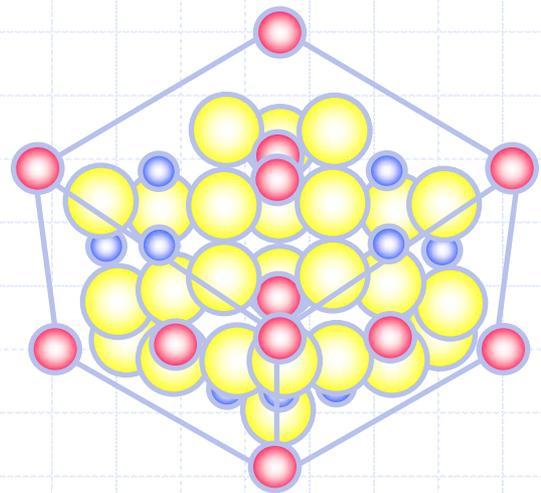
(海水の科学と工業, 東海大学出版会(1994)を改良)

# スピネル型リチウムマンガン酸化物

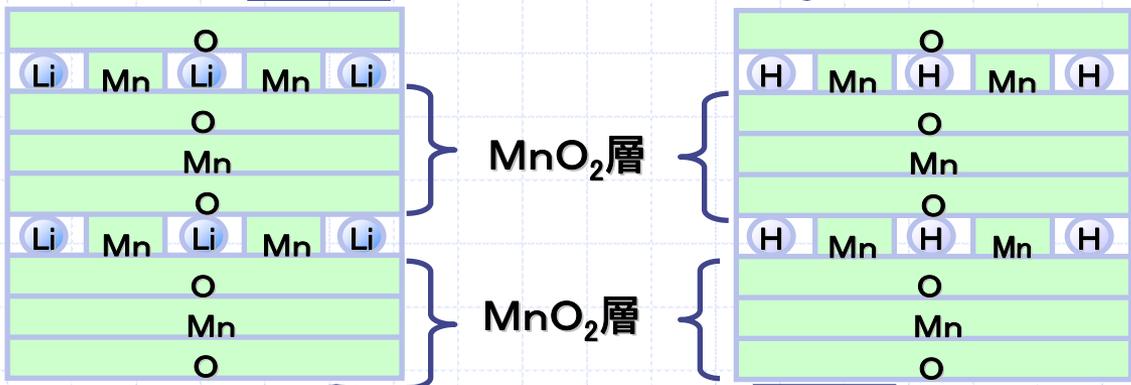
## 結晶構造

Mnは3価と4価の混合状態をとり、1価のLi<sup>+</sup>が3価のMn<sup>3+</sup>を補う

Mn ← (blue circle)  
 O ← (yellow circle)  
 Li ← (red circle)



酸によるLiの溶離

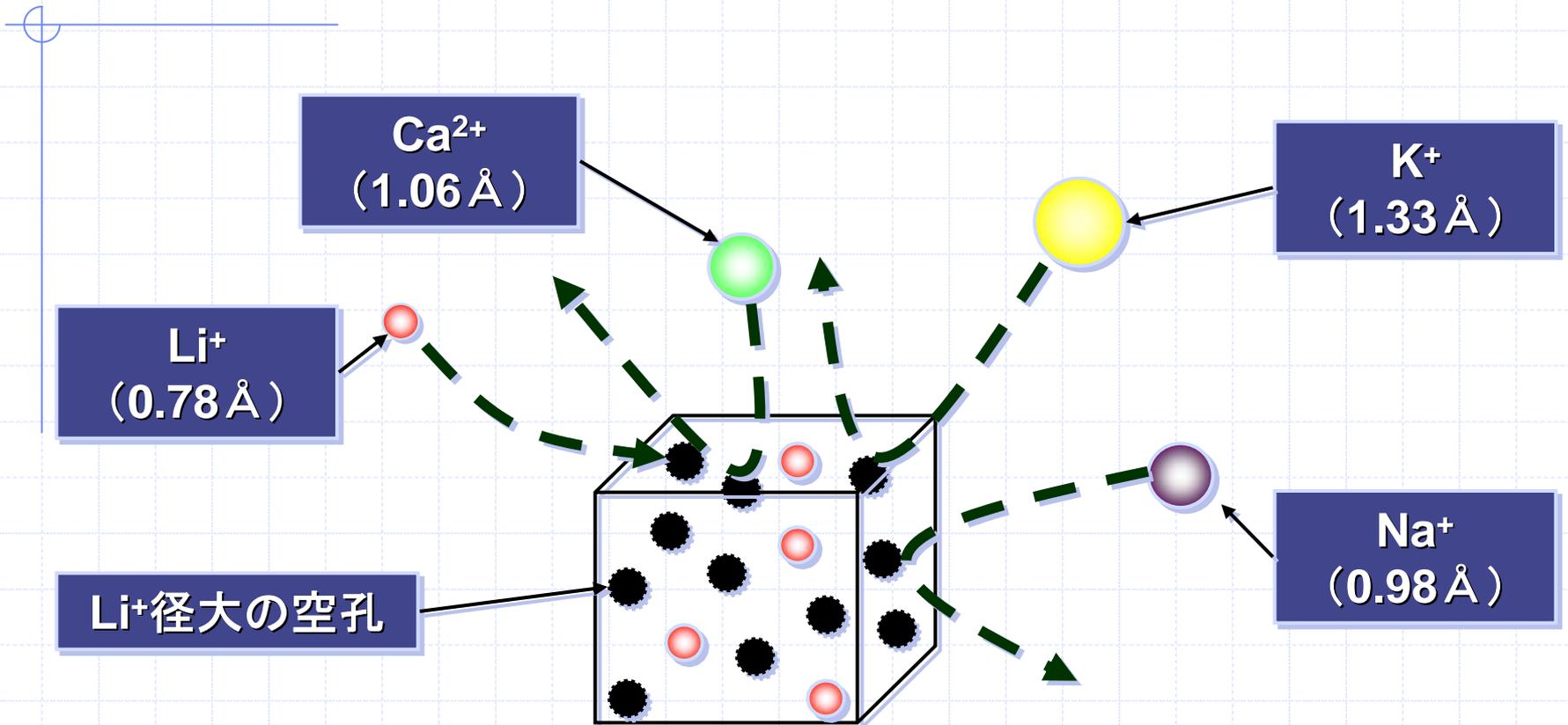


Liの吸着

## 対角線方向から見た模式図

Li<sup>+</sup>とH<sup>+</sup>がイオン交換するが、MnO<sub>2</sub>層をMnが支持するので構造は保持される

# リチウムイオン選択性を持つ吸着剤



イオン形状記憶型吸着剤

# Li<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>4</sub>の合成及び酸処理方法



モル比 = 1:2, 1.5:2

混合粉碎  
(15min)

**仮焼成**

425°C, 5h

混合粉碎  
(15min)

1.5h室温にて徐冷

**本焼成**

500°C, 5h

12h電気炉内にて徐冷



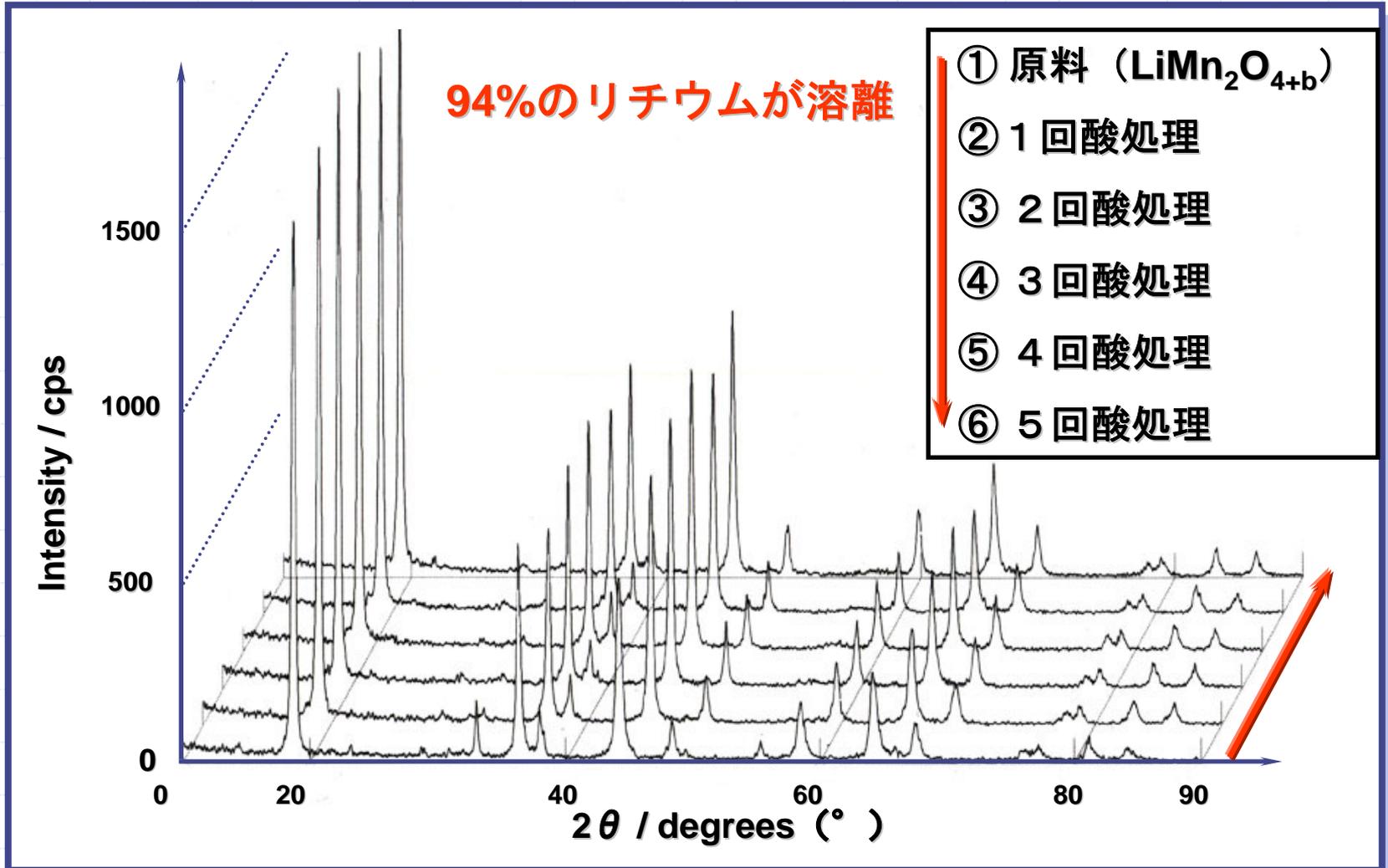
1M HClにて酸処理

結晶構造保持のため、  
[Li<sup>+</sup>]: [H<sup>+</sup>] = 1:40の割合で  
一晚攪拌 (5回繰り返す)



**イオン形状記憶型化合物**  
リチウムイオンの大きさを認識し、高濃度共存イオン (Na<sup>+</sup> etc...) に影響されない希薄な海水にも対応

# 酸処理後のXRDパターン



# リチウム吸着量のpH依存性

## 実験条件 (バッチ法)

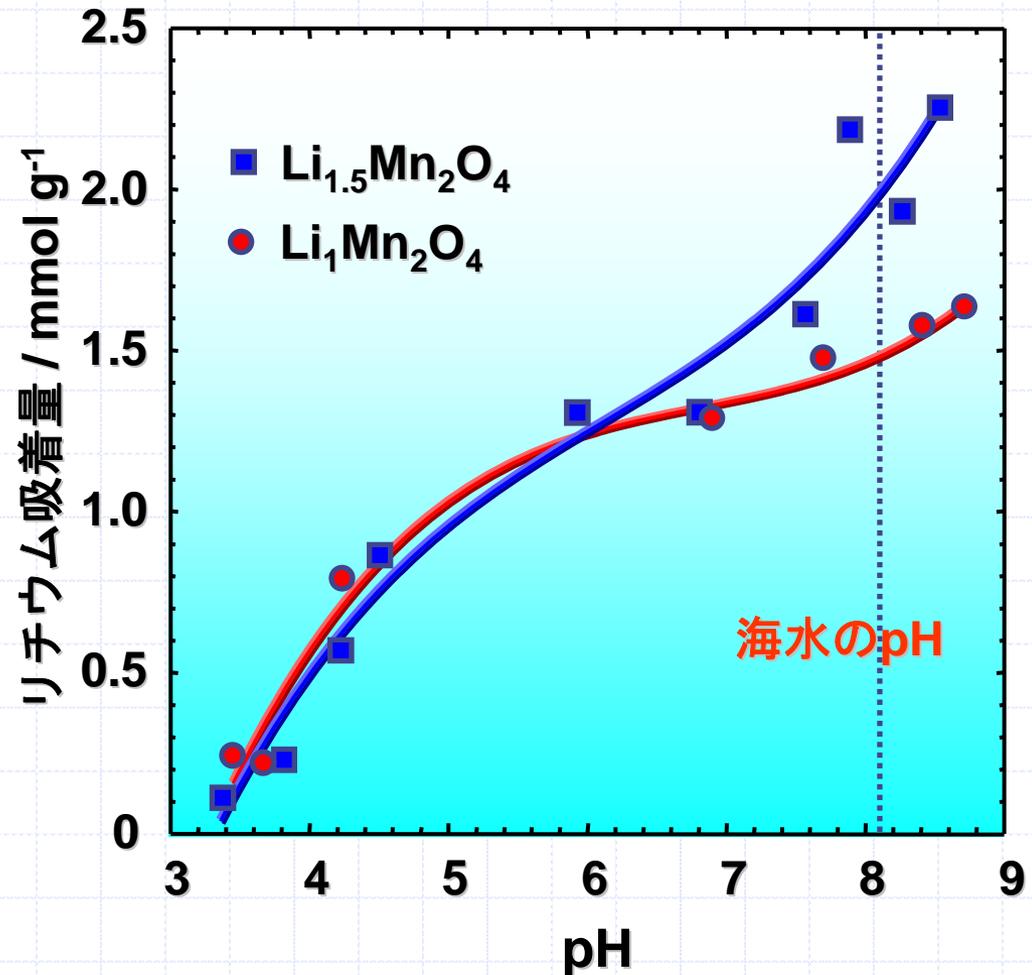
金属濃度 : Li (5mM) + Na (5mM)

設定pH : 6.0~9.0

吸着剤重量 : 0.02g

振盪時間、温度 : 5時間、30°C

海水のpHにおいても  
高い吸着能を持つ



# 共存イオンに対するリチウム選択性

## 実験条件 (バッチ法)

金属濃度 : Li (5mM) +  
他の金属イオン (5mM~4M)

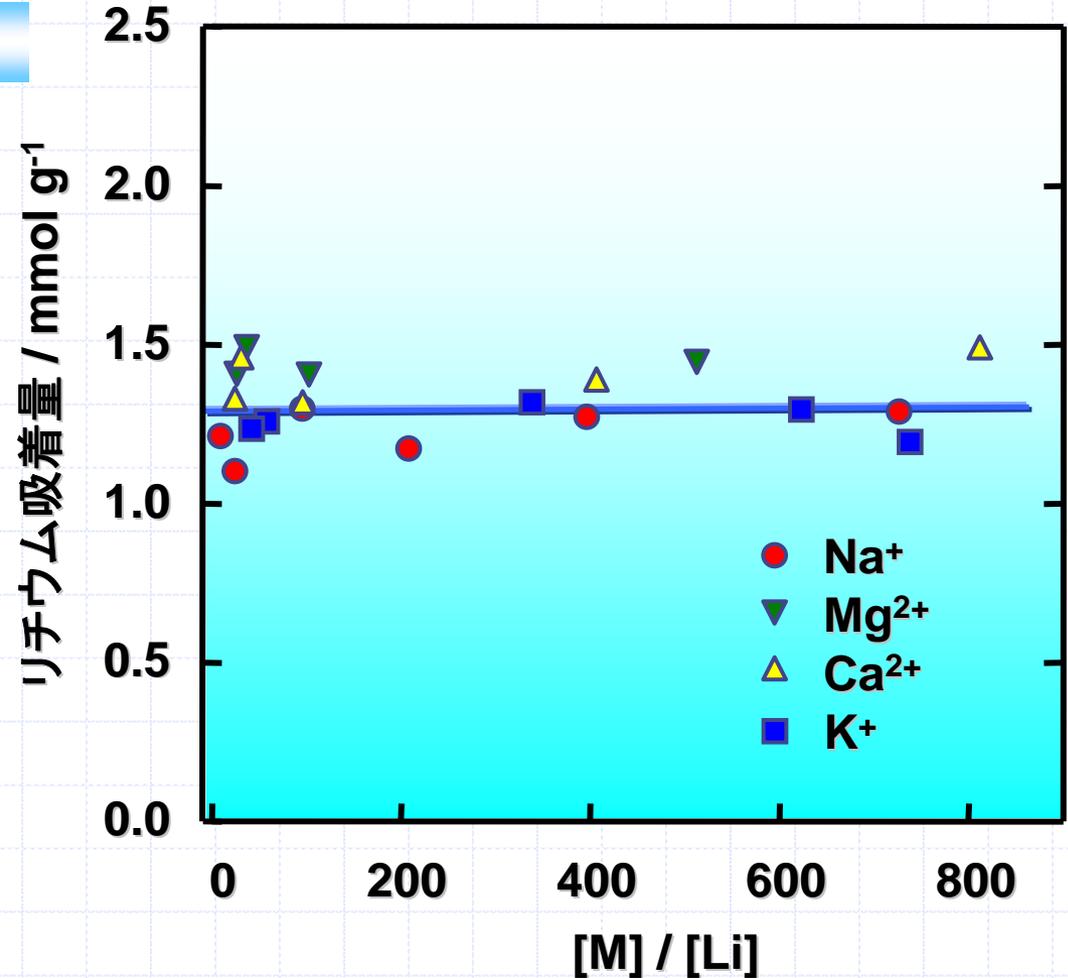
水溶液 : 0.1M  $\text{NH}_4\text{Cl}$ - $\text{NH}_4\text{OH}$   
緩衝溶液 (10ml)

設定pH : 8.1

吸着剤重量 : 0.02g

振盪時間、温度 : 5時間、30°C

**[M]/[Li] > 800でもリチウム吸着量の低下なし**



# $\lambda$ -MnO<sub>2</sub>吸着剤の造粒方法

塩化リチウム + キチン  
N-メチルピロリジノン

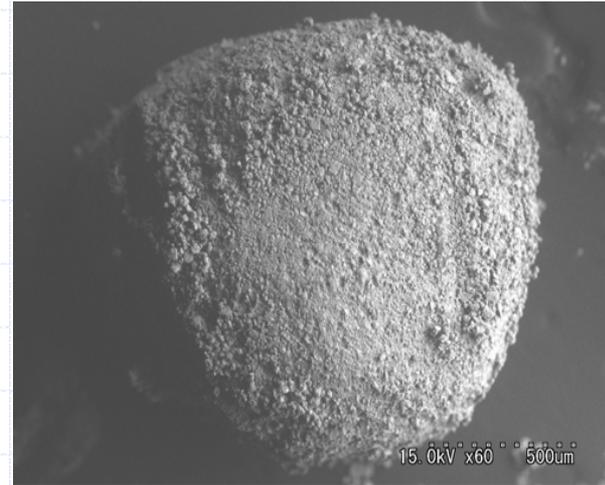
+  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub>

+ 2-プロパノール

沈殿物

濾過, 水洗浄, 乾燥(60°C)

キチン造粒吸着剤

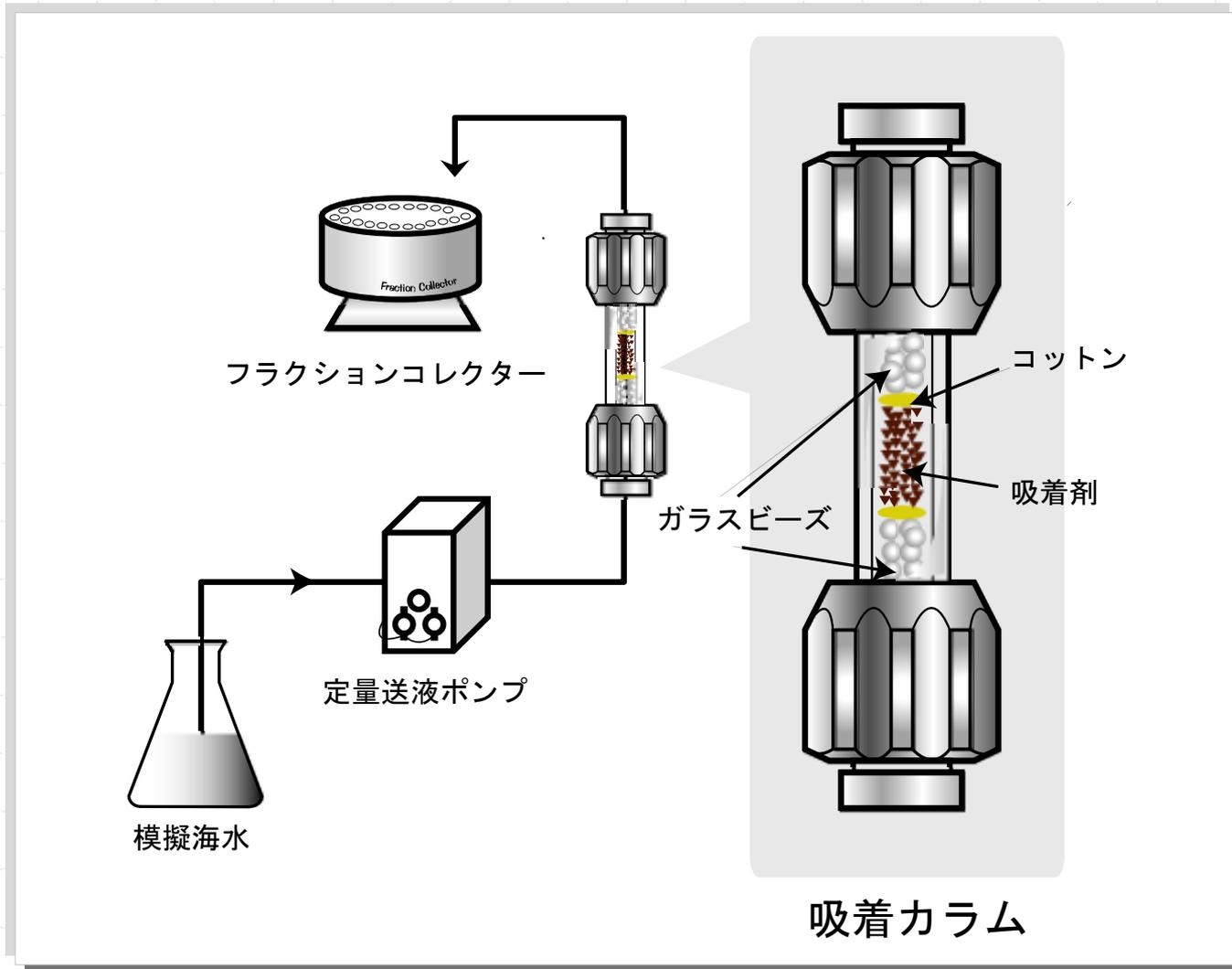


SEM写真  
(x60)

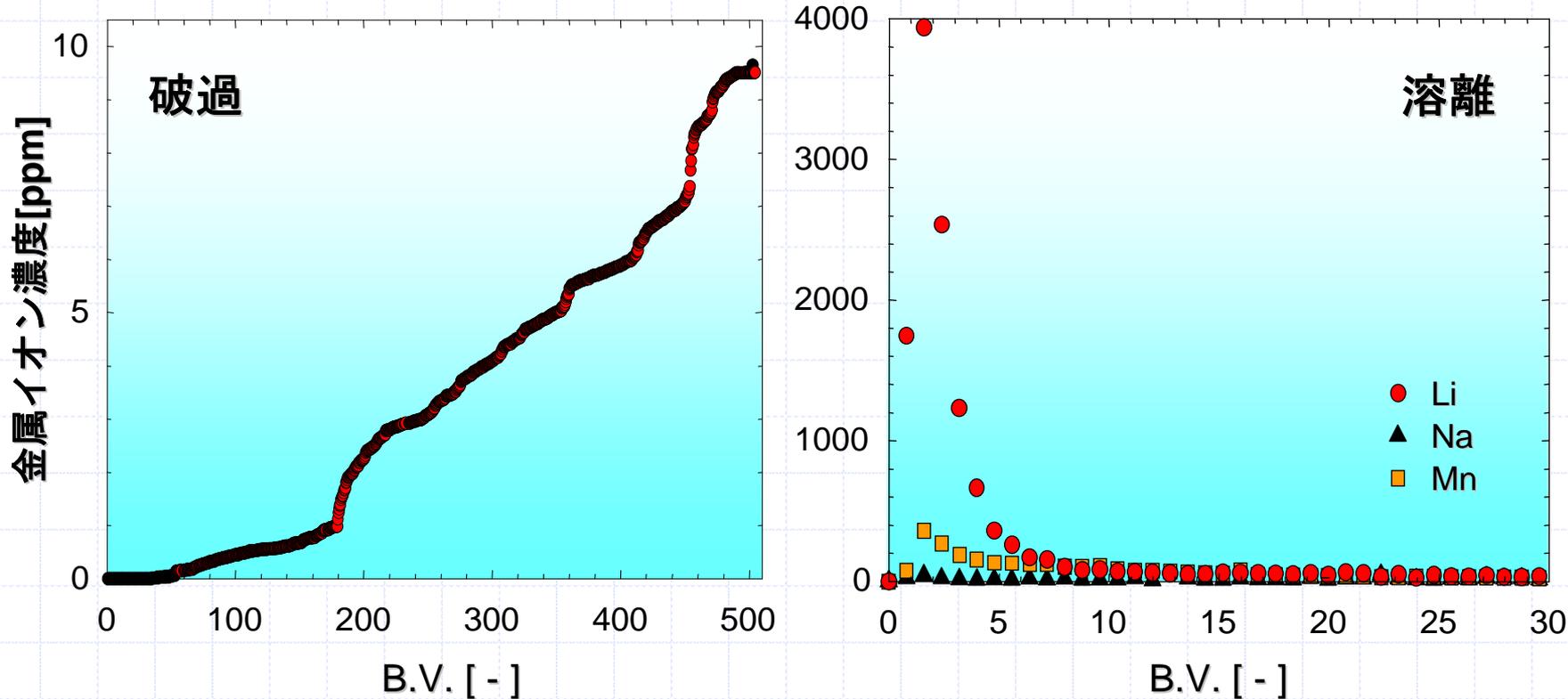


造粒吸着剤 (右)  
と  
粉末吸着剤 (左)

# 吸着カラム実験装置

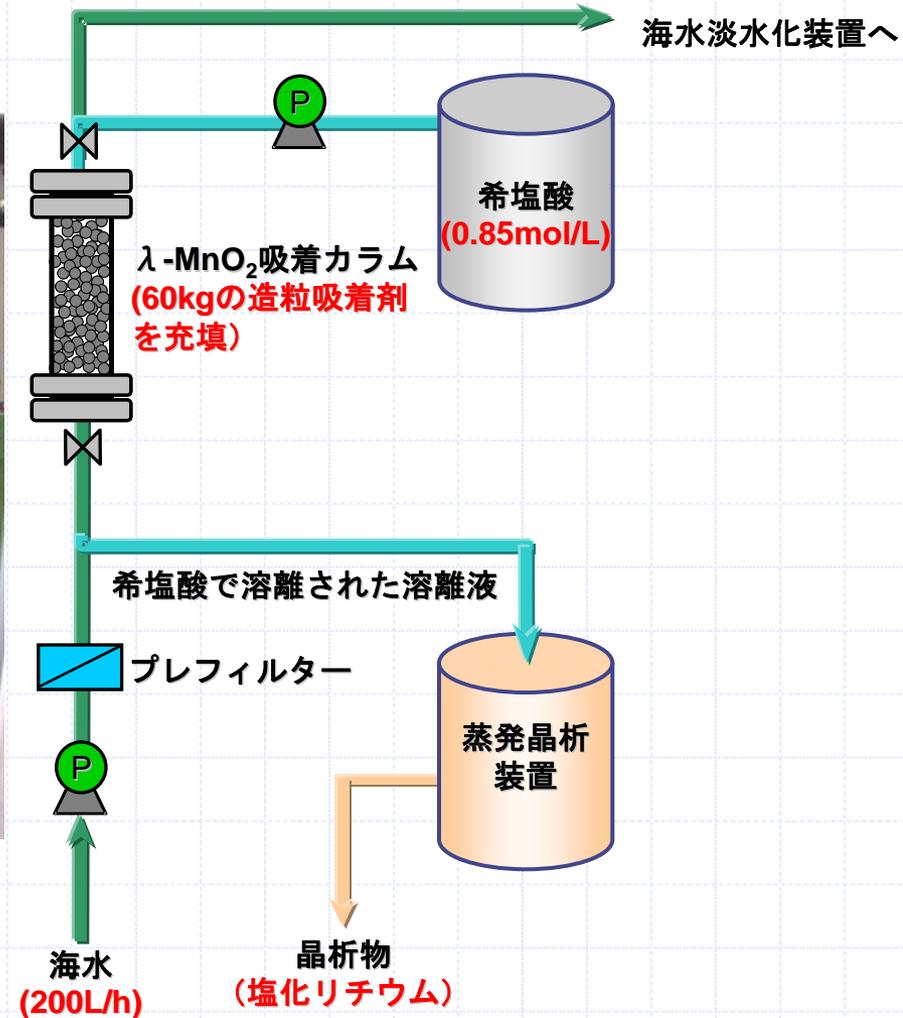


# 海水からのリチウムの吸着・溶離



水溶液：人工海水（設定pH=8.1），吸着剤重量：3.0g，  
 供給流量：0.33cm<sup>3</sup>/min，溶離液：1.0 mol/L HCl

# 海水リチウム回収ベンチマークプラント



# 海水リチウム回収ベンチマークプラント

## 吸着カラム



## 蒸発晶析装置



# 海水リチウム回収ベンチマークプラント

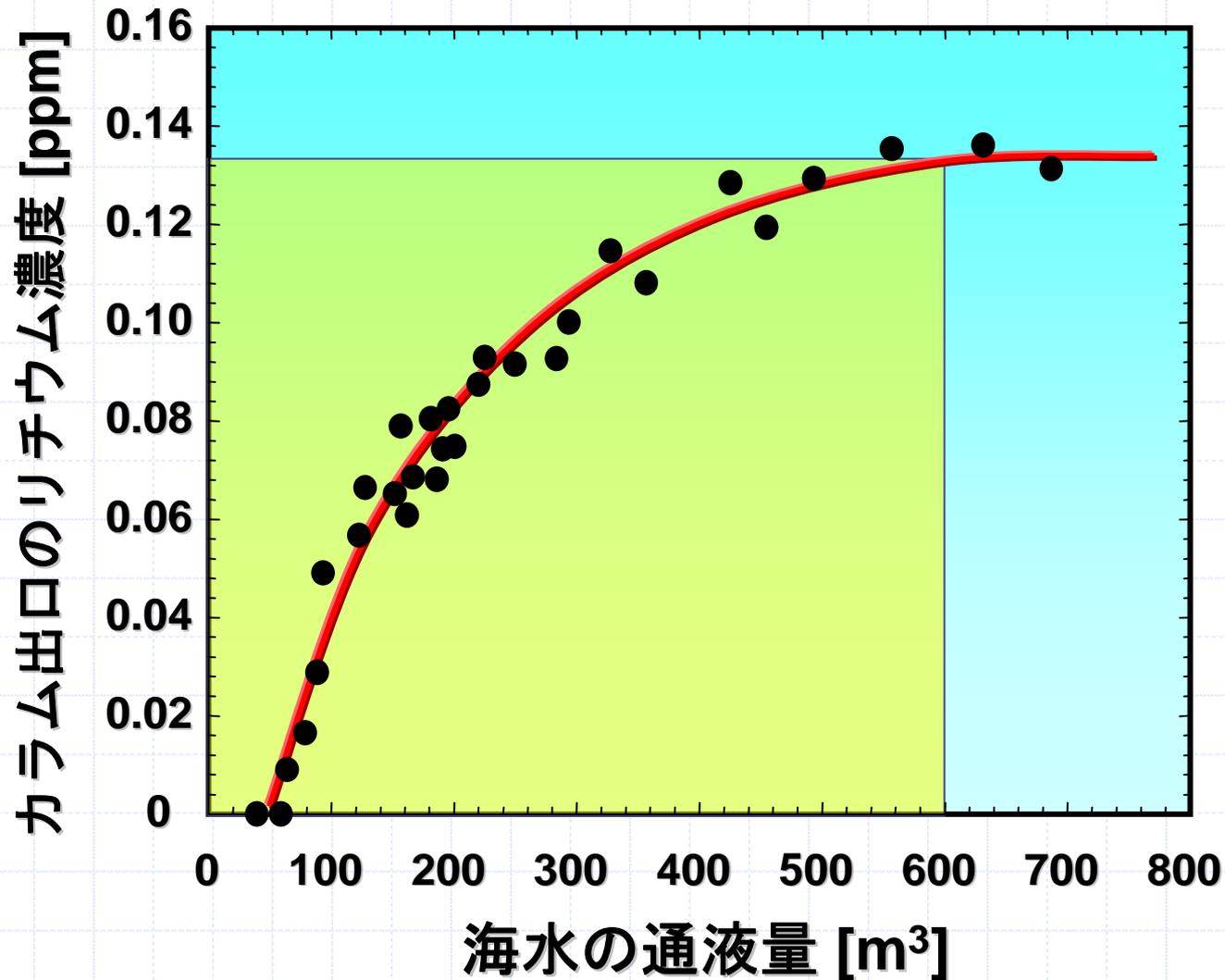
## 工程制御盤



## 計測パネル



# 吸着カラムからのリチウムイオンの破過曲線 (2004/12/21~2005/7/13)



# 150日間の実証試験後の蒸発晶析物



蒸発乾  
固物  
791g

## 30日間の実証試験結果

### 得られた晶析物の組成（塩化物換算）

元素	含有率 [wt%]	濃縮率 [%]	海水中濃度 [wt%]
<b>LiCl</b>	<b>10.4</b>	<b>3,450</b>	<b>0.003</b>
NaCl	38.3	0.49	78.1
KCl	0.89	0.25	3.5
MgCl <sub>2</sub>	0.09	0.006	14.3
CaCl <sub>2</sub>	36.9	11.3	3.26
MnCl <sub>2</sub>	5.3	—	n.q.
<b>SrCl<sub>2</sub></b>	<b>8.2</b>	<b>205</b>	<b>0.04</b>

## 150日間の実証試験結果

### 得られた晶析物の組成（塩化物換算）

元素	含有率 [wt%]	濃縮率 [%]	海水中濃度 [wt%]
<b>LiCl</b>	<b>33.3</b>	<b>11,000</b>	<b>0.003</b>
NaCl	20.4	0.26	78.1
KCl	3.3	0.94	3.5
MgCl <sub>2</sub>	8.2	0.57	14.3
CaCl <sub>2</sub>	13.4	4.11	3.26
MnCl <sub>2</sub>	19.4	—	n.q.
<b>SrCl<sub>2</sub></b>	<b>2.0</b>	<b>50.0</b>	<b>0.04</b>

# 本研究関連の研究成果および報道等

## 1. 学術論文

- 査読付き論文：6編
- 総説：4編

## 2. 国際会議論文

- 審査付き論文：3編
- 審査なし論文：18編

## 3. 特許

- 公開中：1件

## 4. 報道等

- 新聞：4件（国内、国外含）
- テレビ：1件
- ラジオ：1件

## 5. 学生教育への寄与

- 博士号取得：1名

ALL THE NEWS WITHOUT FEAR OR FAVOR

# The Japan Times

ONLINE

Sunday, April 18, 2004

SAGA TEAM EYES COMMERCIALIZATION

## Scientists extract lithium from sea

SAGA (Kyodo) Researchers at Saga University's Institute of Ocean Energy have begun extracting tiny amounts of lithium from seawater -- at a rate of 1 gram per day -- and hope to be the first in the world to commercialize the process.

The operation is being conducted by the institute's plant in the city of Imari, Saga Prefecture.

While lithium has been extracted from seawater at various laboratories, this marks the first attempt to commercialize the process, according to Kazuharu Yoshizuka, a professor in the University of Kitakyushu environmental engineering department.

The Saga University plant, which was completed last summer, has already extracted about 30 grams of lithium chloride from 140,000 liters of seawater in about 30 days.



Kazuharu Yoshizuka of the University of Kitakyushu holds a vial containing a special extraction agent that makes it possible to draw lithium from seawater at a plant in the city of Imari, Saga Prefecture.

# 本研究関連の研究成果および報道等

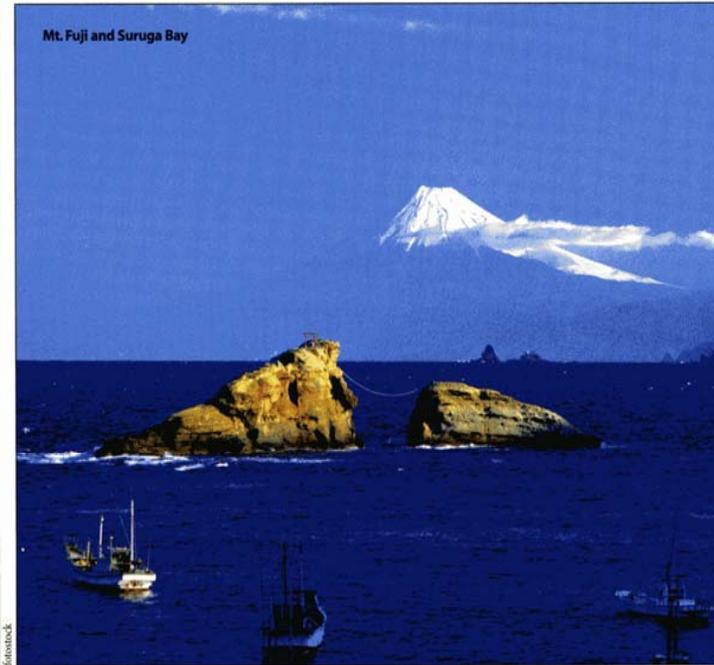
 briefings

## ENVIRONMENT

# LITHIUM, LITHIUM EVERYWHERE

TOKYO—Heavily dependent on imported raw materials, Japan has consistently sought ways of synthesizing or producing inputs at home. The latest chapter in Japan's drive for self-sufficiency is being written at Saga University, where researchers are perfecting techniques for extracting commercial quantities of lithium from seawater. Lithium is used widely by industry, consumers, and in medicine. It powers electric cars and laptops, is used in telescopes and ceramics, and to treat manic-depressive disorders. The versatile substance is extracted from igneous rocks, which Japan imports from countries such as Australia and China.

Lithium "is very promising as a next-generation energy source," notes Kazuharu Yoshizuka, a professor of environmental engineering at the University of Kitakyushu, who is collaborating on the project. "When you consider that two thirds of the Earth is seawater, the amount of [available] lithium is immense."

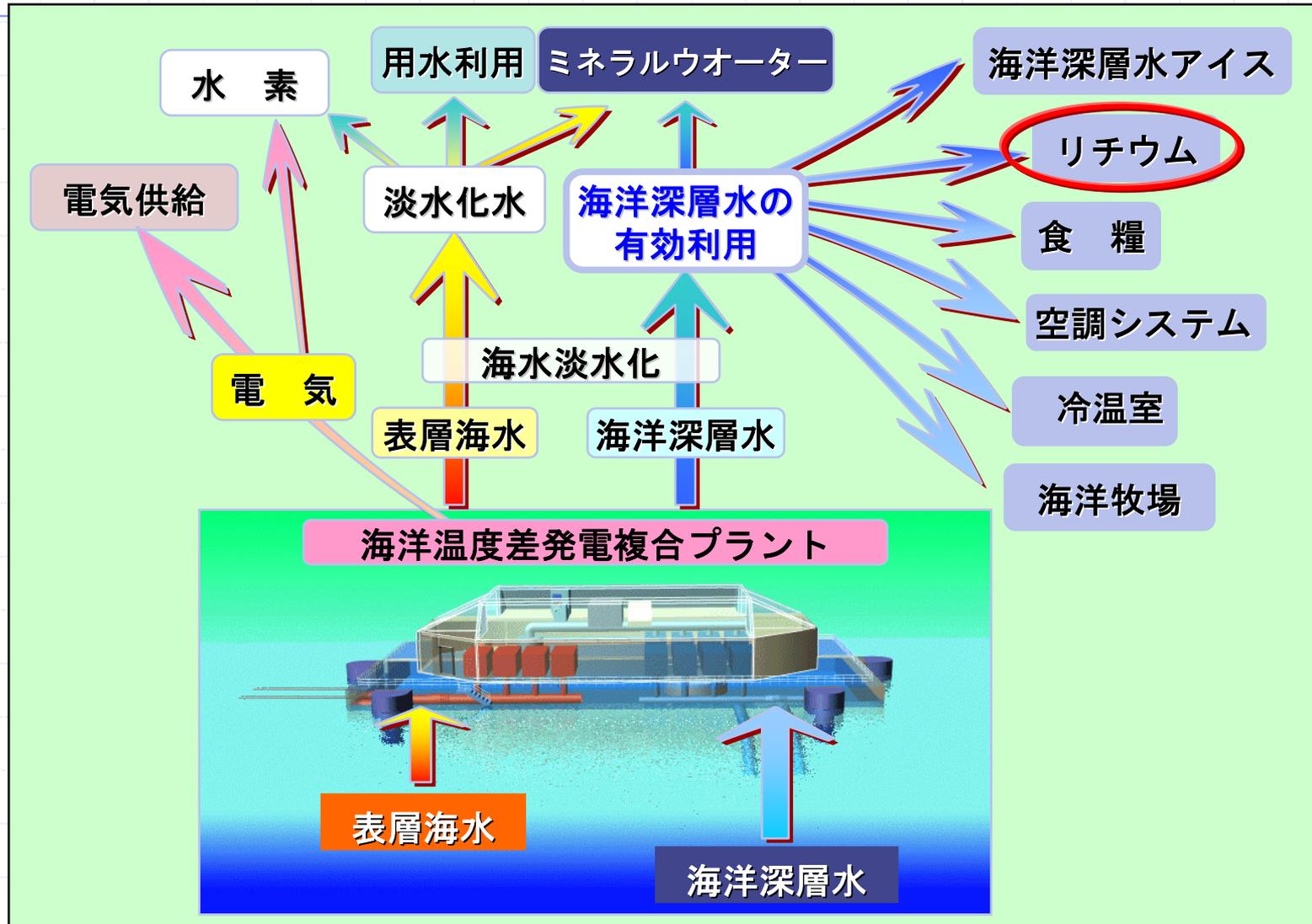


The Japanese have been thwarted so far by the fact that lithium concentrations in seawater are extremely low, requiring vast quantities of seawater to be processed to harvest even minute quantities. Saga University's lithium chlo-

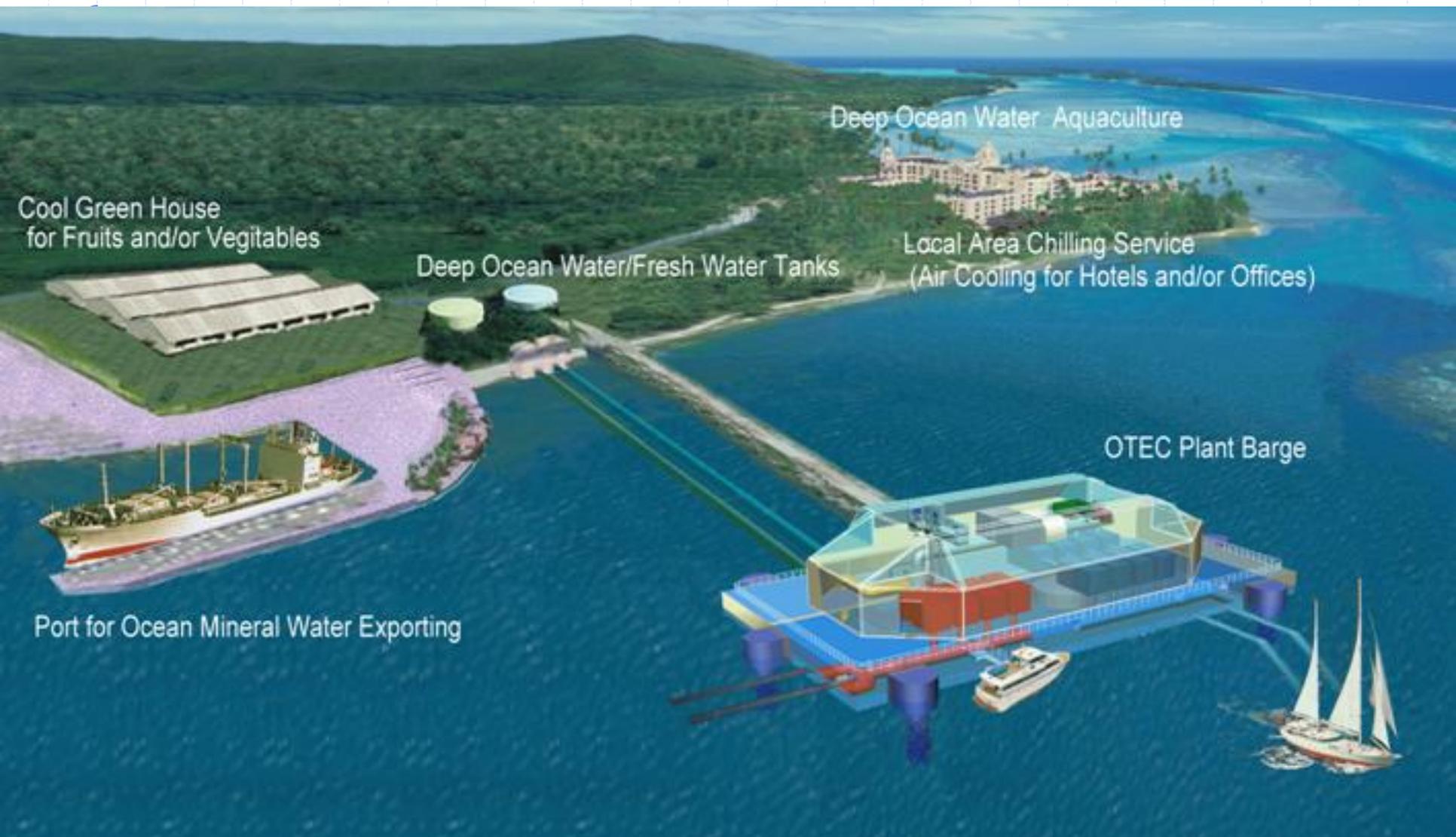
ride haul, obtained from forcing seawater through manganese dioxide crystals which adsorb the lithium, has been a mere gram a day. Still, Yoshizuka reckons technology to efficiently recover lithium from seawater is not far off. —LUCY CRAFT

**American Society  
for Engineering  
Education in  
September, 2004**

# 海洋温度差発電複合利用プラント

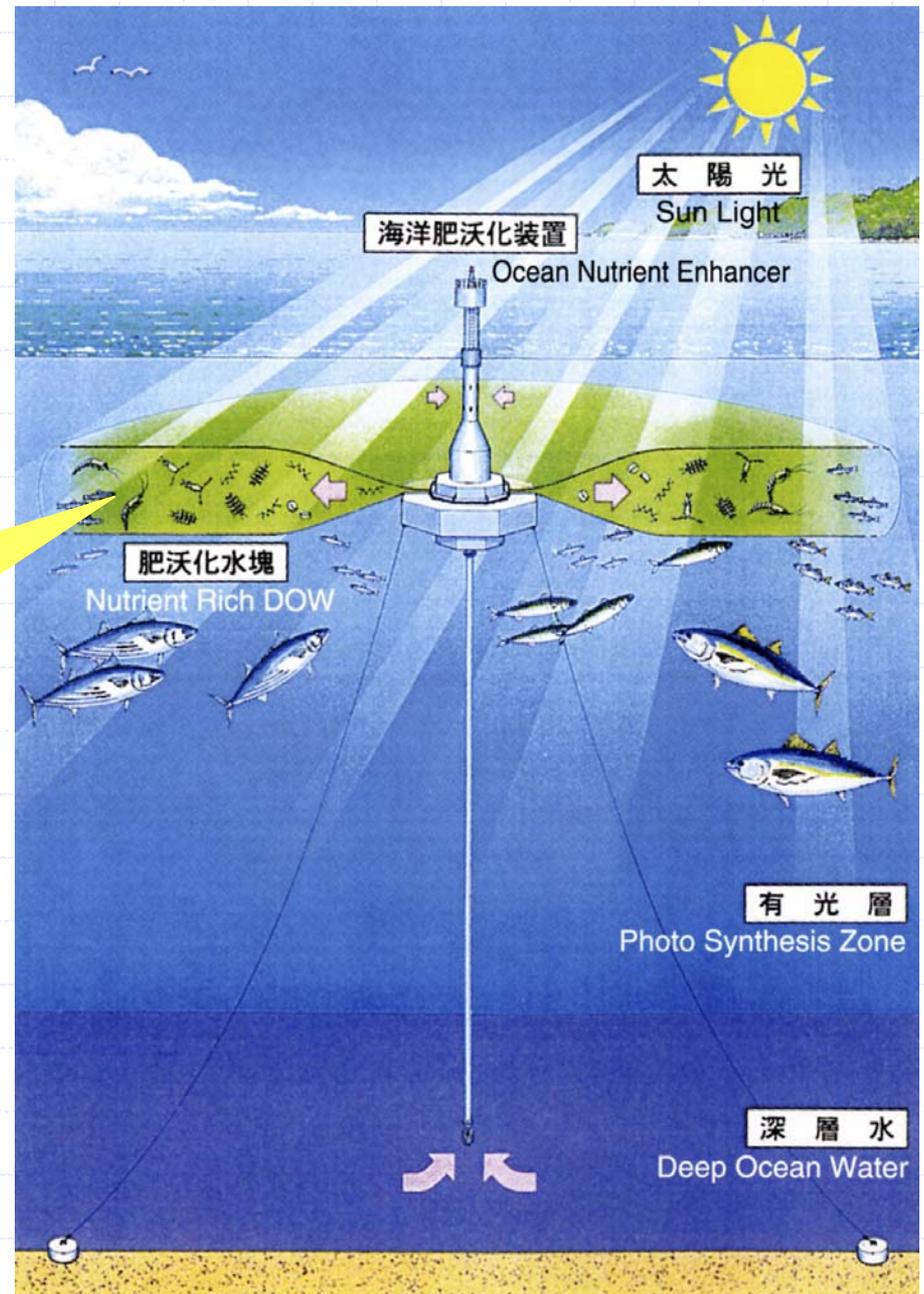


# 海洋温度差発電複合利用プラント



# 深層海水を用いた 養殖産業

栄養分・ミネラル分が豊  
富な深層水の二次利用  
**(拓海)**



# 乾燥地における海水淡水化プラント



# 謝 辞

北九州市立大学国際環境工学部  
鈴木助教授、西浜講師、  
喜多條博士(現在、福岡県保健環境研究所技師)

佐賀大学海洋エネルギー研究センター  
上原名誉教授、門出教授、池上助教授、ホルバ博士、  
和嶋博士

ご静聴ありがとうございました

