

## 様々なかん水からのリチウム回収

北九州市立大学

吉塚 和治

### Lithium Recovery from Various Brines

Kazuharu Yoshizuka

The University of Kitakyushu

#### 1. リチウム資源と今後の需要

リチウムは近年、電気自動車（EV）やプラグインハイブリッド車（PHV）の電源として搭載されるリチウムイオン電池（LIB）の原料として注目され、その需要が急速に拡大している<sup>1,3)</sup>。

リチウム資源は主に、1億年～6500万年前の大陸移動と隆起に伴って陸地に形成された塩湖かん水と鉍石の2種類に大別される。図1にリチウム資源量を示しているが<sup>2)</sup>、両者を合わせた資源量は、リチウム純分換算で3400万トンと試算され、その比率は2:1である。また、塩湖かん水全体の資源量2100万トンのうち、チリ、ボリビア及びアルゼンチンの3か国で80%を占め、鉍石資源量1100万トンのうち、米国が

47%を占めている。

世界のリチウム生産量<sup>2)</sup>としては、2016年のリチウム生産量は前年比111%の35000純分トン（炭酸リチウム換算（LCE）として172000トン、リチウム純分換算の5.3倍に相当）であった。アルゼンチンは新規プロジェクトの本格稼働により、前年比158%と大きく伸び、チリもSQMやAlbemarleの増産等により、前年比114%の伸びを示した。主要生産国は豪州、チリ、アルゼンチンの3か国であり、2016年はこれら上位3か国で世界生産の91%を占めている。将来的なハイブリッド車（以下HEV）や電気自動車（以下EV）でのLIB向け需要の増加を見込んで行われた主要生産国での設備増強に対して2014年、2015年は実需が伸び悩んだが、2011年～2016年の世界生産量は、31000～35000純分トンで推移している。リチウム化合物は塩湖のかん水からの生産のほか、スボジュメン（リチア輝石）、ペタライト（葉長石）等の鉍石から生産される。

国内におけるリチウムの主要用途は、その特

〒808-0135

北九州市若松区ひびきの1-1

TEL 093-695-3281

FAX 093-695-3716

E-mail: yoshizuka@kitakyu-u.ac.jp

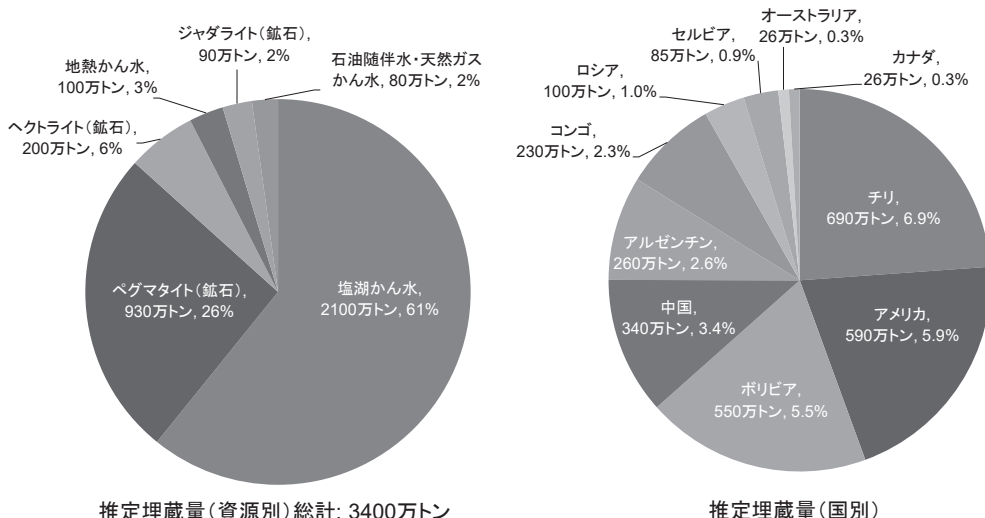


図1 世界のリチウム資源量<sup>2)</sup>

徴として、LIB 向け需要の占める割合が約7割と高いことが挙げられる。炭酸リチウムは、携帯電話・PC等の小型の民生用に使われるニッケル系以外のLIBの正極材材料(コバルト系、マンガン系、三元系)と電解質材料となる。水酸化リチウムは主にEV、HEV等の自動車向けに使われる大型のニッケル系LIBの正極材材料に使われる。2016年のリチウム国内需要量は4860純分トン(25700トン-LCE)である。今後の需要予測として、SQMとAlbemarleでは、2020年時点でのPHV・EV用のLIBの需要は、30000～65000トン-LCEと試算しており、その他の需要と合わせて現在開発中のプロジェクトを含めても、リチウム不足や価格の高騰が懸念されている。

## 2. 海水からのリチウム回収

海洋の総面積は3億6000万km<sup>2</sup>、海水総量は14億km<sup>3</sup>以上、地球表面の約70%を占めている。このうち水は96.5%で残りは海水に溶け込んでいる物質で占められており、実に様々な物質が溶け込んでいる。これらの鉱物資源量は大部分において、海水中の方が陸上の推定埋蔵量より大きい、海水中に存在する元素の濃度は希薄であり、経済的にかつ高純度に回収する

ことは極めて困難である。さらに、海洋の特殊性から陸上資源の回収技術をそのまま適用することができない。現在、実用的に回収・利用されている海水中の成分は、比較的濃度が高い塩化ナトリウム(食塩)、塩化マグネシウム(にがり)、臭素、ヨウ素などに限定されている。

海水中の元素濃度より、図2に海水からの元素回収の経済的可能性を示した<sup>4)</sup>。海水中の元素濃度と市場価格との関係より、経済性の分岐線が存在することがわかる。今後の回収技術開発の進展や市場価格の上昇次第では、リチウム、ストロンチウム、ルビジウム、セシウム、モリブデン、ウランなどのレアメタルの回収の可能性が出てくる。特に、海水中のリチウム濃度は

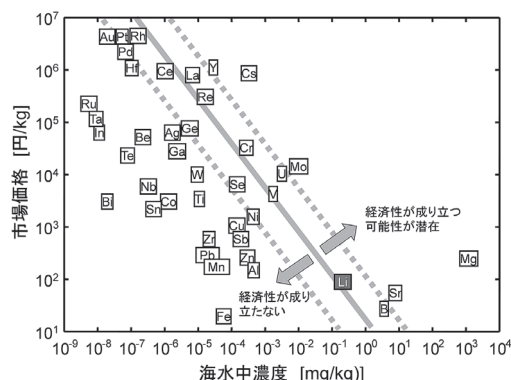


図2 海水からの元素回収の経済的可能性<sup>4)</sup>

平均 0.17 mg/L と比較的濃度が高く、海水中に存在するリチウムの総量は 2300 億トンと推測されることから<sup>4)</sup>、海水からのリチウム回収技術に関する研究は、我が国を中心として多くの研究者によって報告されている<sup>5-10)</sup>。

吸着分離法は、海水中のリチウムのような希薄な資源を回収する場合、経済性、操作性、採取効率などの面から最も有望である。我々が開発したリチウム吸着剤は無機系のイオン形状記憶型吸着剤と呼ばれるものであり、酸化マンガんと水酸化リチウムを出発原料として溶融インターカレーション法を用いて、高いリチウム吸着量を有する単一相の吸着剤 ( $\lambda$ - $\text{MnO}_2$ ) を開発した<sup>5-10)</sup>。この吸着剤は、イオンが通過できるトンネルあるいはイオン吸着サイトの吸脱着が可能なりチウムイオンを取り除くことによって、鋳型構造を保持したまま、リチウムイオン径 (0.15 nm) の欠陥を有する多孔結晶型の吸着剤である。

粉末状の吸着剤 (合成時の Li/Mn のモル比 = 0.75, 0.5) を用いた場合のリチウム吸着量に対する pH の影響を図 3 に示した。pH の増加とともに吸着量は増大し、海水の pH である 8.1 付近では 2 mmol/g 以上と高い吸着量を示した。また、合成時の Li/Mn のモル比を高くするとリチウム吸着量を増加できることを明らかにした。また、リチウムの吸着に対する海水中に共存イオンとして多く存在するナトリウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオンの影響を図 4 に示した。これより、リチウム吸着量は共存カチオン / リチウムイオンのモル比が 800 程度でも低下が起らないことを明らかにした。

一方で、 $\lambda$ - $\text{MnO}_2$  を粉末状で用いた場合、酸を用いたリチウムの溶出の際にマンガンを同時溶出する重大な欠点がある。マンガンの溶出を抑え吸着剤の耐久性を向上させる目的とカラム吸着操作に適用するため、数 mm 程度に造粒することによって、マンガンの溶出をかなり押さえ込むことができる。吸着剤の造粒には、有機

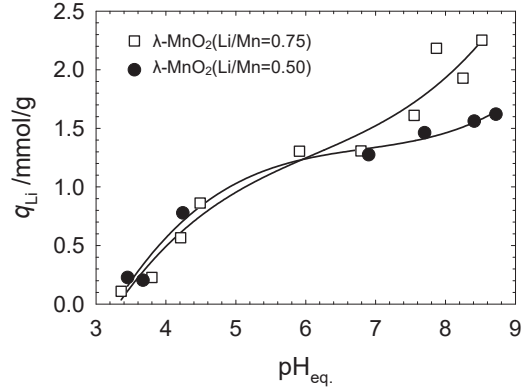


図 3 リチウムの吸着量に及ぼす水溶液中の pH の影響<sup>7,8)</sup>

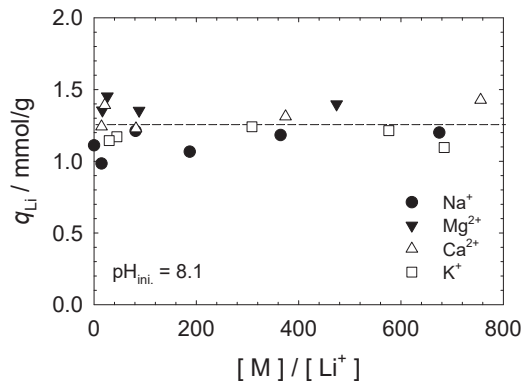


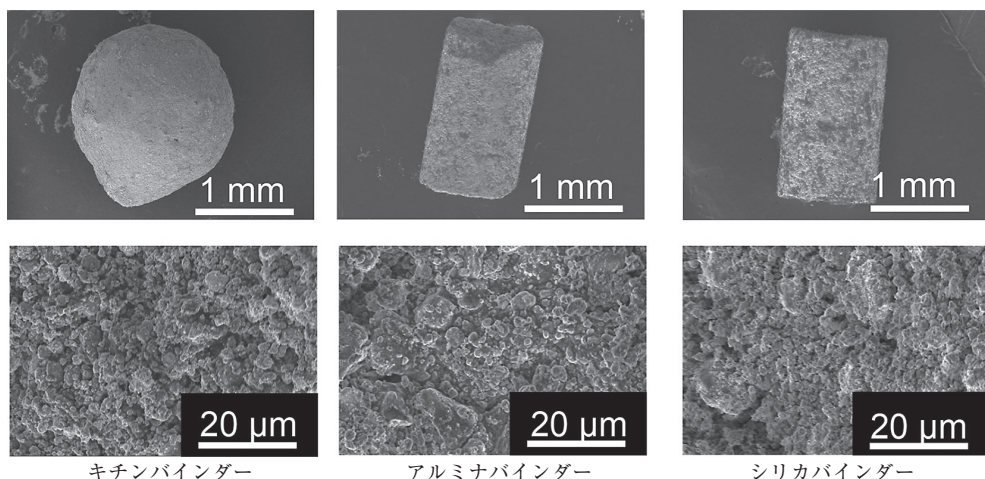
図 4 リチウムの吸着に対する水溶液中の共存陽イオン ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ) の影響<sup>7,8)</sup>

バインダーと無機バインダーを用いる方法があるが、海洋甲殻類に含まれている機能性多糖類のキチンを主成分とする有機バインダーとアルミナ系およびシリカ系無機バインダーを用いた造粒法の開発を行った<sup>5)</sup>。

図 5 にキチンバインダー、アルミナバインダーおよびシリカバインダーにより造粒したマンガ系リチウム吸着剤の電子顕微鏡写真を示す。造粒した吸着剤の粒径は 1~2 mm であり、かつ、吸着剤を硬く高密度に粒状化することに成功した<sup>5-10)</sup>。

吸着法を用いて海水中のリチウムを実用的規模で回収する場合、優れた吸着剤の開発はもとより、以下のような要件が求められる<sup>10)</sup>。

- ①海水と吸着剤との高効率な接触技術
- ②操作安定性
- ③配管内の小さな流動抵抗



キチンバインダー                      アルミナバインダー                      シリカバインダー  
 図5 各種バインダーで造粒した吸着剤のSEM像<sup>7,8)</sup>

- ④ 運転に架かる少ない所要エネルギー
- ⑤ 安価な建設費と運転費
- ⑥ 容易で安価な維持費
- ⑦ 台風・高波などの災害に対する安全性

これらの要件を満足する海水の供給方法や吸着剤と海水の接触方法の組み合わせとして、潮力・波力などの自然海流やポンプを利用した固定床方式、流動床・移動床方式が提案されている<sup>5-9)</sup>。

我々は、佐賀大学海洋エネルギー研究センターに海水リチウム回収パイロットプラントを設計・建設した。このパイロットプラントを用いて、伊万里湾の海水からのリチウム回収の実証試験を行った<sup>5-9)</sup>。

パイロットプラントの写真を図6に示す。海水を精密ろ過ユニットに通して浮遊物などを取り除いた後、造粒吸着剤を60 kg 充填したカラムに150日間で816 m<sup>3</sup>を通液してリチウム吸着操作を行った。吸着後、工業用淡水をカラムへ1 m<sup>3</sup>通液して、海水の追い出しと洗浄を行った。リチウムの溶離は1 mol/L 塩酸を0.4 m<sup>3</sup>通液して行った。溶離液は、蒸発晶析ユニットで晶析を行い、得られた沈殿物を全量回収し、さらに真空乾燥によって792 gの蒸発乾固物を得た。この実証試験では、約600 m<sup>3</sup>通液後に供給海水中のリチウム濃度と等しくなり、吸着量が

飽和に達した。

図7に蒸発晶析後の濃縮液と蒸発乾固物の写真を示す。この実証試験では、蒸発乾固物中の24.3% (= 192 g) が塩化リチウムと計算され、海水からのリチウムの回収率は31%、リチウム



図6 海水からのリチウム回収のパイロットプラント<sup>5-9)</sup>

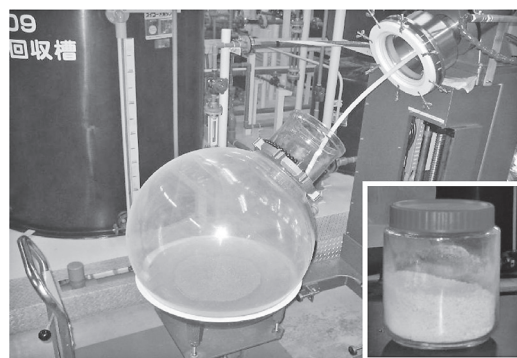


図7 150日間の海水からの実用的なリチウム回収で得られた濃縮液と乾燥沈殿物<sup>5-9)</sup>

の濃縮率は、8100 倍に達した。高純度な塩化リチウムを選択的に回収するためには、後段に更なる高純度化プロセスを組み合わせる必要があることが明らかになった。

### 3. 塩湖かん水からリチウム回収

現在の工業的な塩湖からのリチウム回収法は、ほぼ似通った工程を経る。例として Atacama 塩湖で操業中の SQM と Albemarle でのリチウム濃縮プロセスを図 8 に示しているが、塩湖からかん水を汲み上げ、広大な蒸発池 (1000 万 m<sup>3</sup> 規模) を利用し、8 か月～15 か月間をかけて天日にさらし、かん水中のリチウムを 0.2% (水色) から 6% (黄色) まで濃縮する<sup>11,12)</sup>。このアタカマ地域は砂漠地帯であり、雨が全く降らないためこのような長期間の蒸発工程が可能である。

濃縮かん水は、Atacama 塩湖西方 230 km の Antofagasta Carmen にあるリチウム精製プラントまでタンクローリーで運搬され、図 9 で示した 6 つの工程を経て、純度 99.5% 以上の炭酸リチウムが生産されている<sup>11,12)</sup>。

現状の長期間の天日濃縮法と沈殿法を組み合わせた生産方式の場合、降雨により濃縮かん水の希釈が起こるため、砂漠地域以外での天日濃縮法の適用は難しく、加えて、リチウム生産が

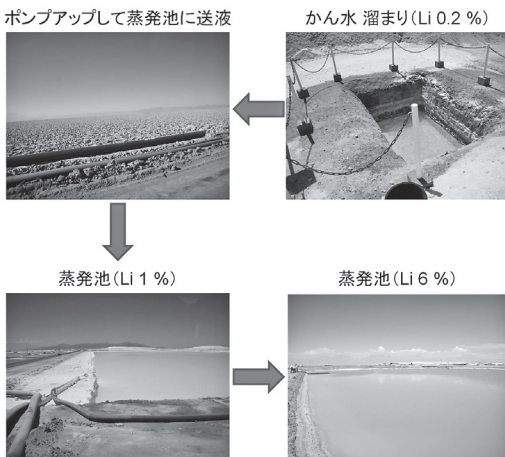


図 8 蒸発池によるかん水中のリチウムの濃縮プロセス<sup>11,12)</sup>

数年の期間と広大な蒸発池の設置が必要であることが課題となっている。このような中、短期間で、かつ、コンパクトにリチウムを選択的に濃縮する方法としてイオン交換法によるかん水からのリチウムの選択的濃縮プロセスの開発が期待されている<sup>11,12)</sup>。

ボリビアの中央西部のアルティプレーノ高原に存在するウユニ塩湖は、標高約 3700 m にある、南北約 100 km、東西約 250 km、面積約 12000 km<sup>2</sup> (鹿児島県の面積に匹敵) にも及ぶ世界最大の塩湖である。ウユニ塩湖の表面は、多孔質の岩塩の層から成っており、そこから湧き出るかん水中には、リチウムやカリウムが極めて豊富に含まれており、特にリチウム濃度は、南部のリオグランデ側では、0.28% に達するところもあり、推定埋蔵量は、550 万トンからさらに跳ね上がるのではないかと期待されている。ボリビア政府は、2008 年からウユニ塩湖からのリチウム回収プロジェクトを行っている。我が国は、2010 年に国営鉱山会社 (COMIBOL) と石油天然ガス・金属鉱物資源機構 (JOGMEC)

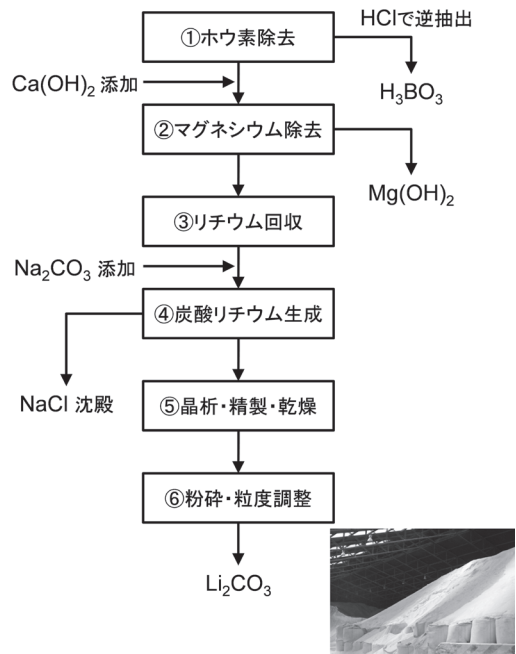


図 9 濃縮かん水からの炭酸リチウム製造プロセス<sup>11,12)</sup>

の間で、「ウユニ塩湖のリチウム等の資源の産業化に向けた研究及び開発に関する覚書」を締結し<sup>13)</sup>、2011年～2014年にウユニ塩湖かん水からのリチウム回収の現地試験を行い、その試験結果を踏まえて新規リチウム生産プロセスの提案を行った。

ウユニのリピ試験サイトに設置されたベンチプラントの写真を図10に示す。ベンチプラントの基本設計と性能は、海水リチウム回収パイロットプラントと同様であるが、造粒吸着剤を2 kg {ベッド容量 (BV) = 2 L} 充填したカラムを有するコンパクトなプラントによる試験を行った。リチウム濃度 0.15 g/L のかん水を直接通液したところ、60分、20 L で吸着飽和に達した。その後、イオン交換水をカラムへ10 L 通液して、かん水の追い出しと洗浄を行った。リチウムの溶離は1 mol/L 塩酸を8 L 通液して行った。

図11に現地試験でのリチウムの溶離曲線を示す<sup>11,12)</sup>。溶離試験ではリチウムが10000 mg/L でピークに達し、かん水中に共存する元素としては、マグネシウム (450 mg/L)、ナトリウム (60 mg/L)、カリウム (160 mg/L)、カルシウム (150 mg/L) が溶離される結果となった。得られた溶離液を更なるリチウムの濃縮、分離精製を行い、バッテリーグレードの純度 99.5% の炭酸リチウムの回収に成功した。以上のように、海水からのリチウム回収技術は、塩湖かん

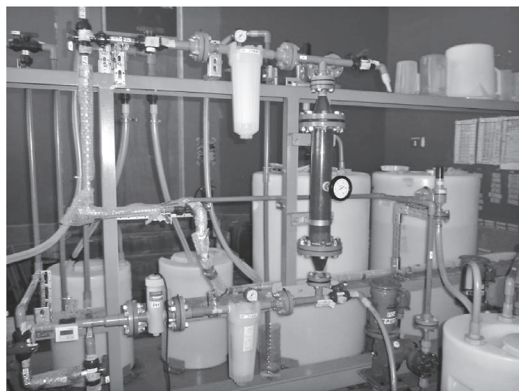


図10 塩湖かん水からのリチウム回収のベンチマークプラント<sup>11,12)</sup>

水からのリチウム回収へ応用することが可能であり、極めて短時間に、効率よくリチウムを分離回収できることを実証することができた。さらに、開発したリチウム回収技術は、地熱水、天然ガスかん水、石油随伴水などの未利用資源からのリチウムを回収する技術として発展することが期待されている<sup>11,12)</sup>。

#### 4. 地熱水からのリチウム回収

九州地方や東北地方には、地熱発電所が点在し、日本の電力需要 (1億7千万 kW) の0.3% の52万 kW の発電量がある。地下1500m から吹き上がる蒸気はセパレータで蒸気と熱水に分離され、蒸気は発電タービンへ、熱水は硫酸で pH 5 に調整した後、地下に注入還元されている。この還元熱水には、様々な金属資源が溶け込んでおり、特にリチウム資源について注目されている。

我々は、地熱発電所の還元熱水からのリチウムの選択的吸着分離回収を行った<sup>14)</sup>。図12に地熱水からのリチウム回収のベンチマークプラントを示す。使用した地熱水は、還元熱水をアルカリで pH 調整した後、脱シリカを行ったものであり、主な元素の組成は、リチウム濃度が 3.4 mg/L、シリカ濃度が 195 mg/L、ヒ素濃度が 3.6 mg/L であった。脱シリカした還元熱水を、造粒吸着剤 4 L を充填したカラムを有するベンチマークプラントに170時間 (3300 L) 通

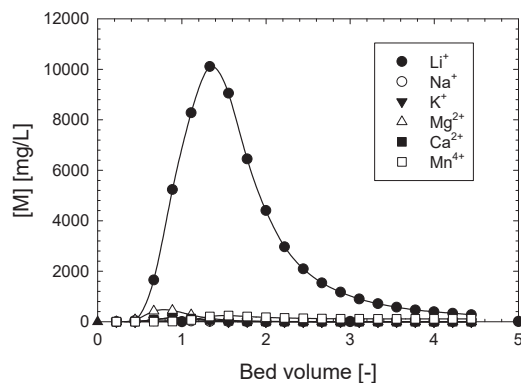


図11 1mol/L HCl による吸着カラムからの金属の溶出曲線<sup>11,12)</sup>

液してリチウム吸着実験を行った。カラムの洗浄後、1 mol/L 塩酸を4時間通液することによってリチウムの溶離を行った。この試験の条件では、溶離液中のリチウム濃度を2000 mg/Lまで濃縮することができた。今後は、更なる操作条件の最適化とリチウム精製プロセスとの連携を進めて行くことにより、高純度の炭酸リチウムを回収することができるものと期待されている。



図12 地熱水からのリチウム回収のベンチマークプラント<sup>14)</sup>

#### 参考文献

- (1) 経済産業省, 次世代自動車戦略2010, [https://www.hkd.meti.go.jp/hokis/mono\\_kondan2/data02\\_2.pdf](https://www.hkd.meti.go.jp/hokis/mono_kondan2/data02_2.pdf)
- (2) 大久保聡, JOGMEC 金属資源情報, **48** (2019).
- (3) 河本洋, 玉城わかな, Science & Technology Trends, **2010**, 17-29 (2010).
- (4) 海水の科学と工業, 東海大学出版会 (1994).
- (5) A. Kitajou, M. Holba, T. Suzuki, S. Nishihama, K. Yoshizuka, J. Ion Exchange, **16**, 49-54 (2005)
- (6) 吉塚和治, 喜多條鮎子, Eco Industry, **10**, 25-31 (2005).
- (7) M. Holba, A. Kitajou, K. Yoshizuka, CHEMagazin, **15**, 29-31 (2005)
- (8) 喜多條鮎子, 鈴木泰宏, 西浜章平, 鈴木拓, 吉塚和治, J. Ion Exchange, **17**, 7-13 (2006).
- (9) S. Nishihama, K. Onishi and K. Yoshizuka, Solv. Extr. Ion Exch., **29**, 421-431 (2011)
- (10) Y. Suzuka, Y. Yoshioka, S. Nishihama, K. Yoshizuka, J. Ion Exchange, **18**, 514-515 (2007).
- (11) 吉塚和治, 化学, **65**, 52-55 (2010).
- (12) 吉塚和治, 化学と工業, **64**, 771-773 (2011).
- (13) Japan Oil, Gas and Metals National Corporation web site: Economic Development Seminar in Bolivia was jointly held by private and public sectors of Japan; for the purpose of strengthening relationships between Bolivia and Japan, including in lithium development in the country, <http://www.jogmec.go.jp/english/news/release/release0041.html>.
- (14) 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構, 平成27年度～平成29年度成果報告書 地熱発電技術研究開発 地熱発電の導入拡大に資する革新的技術開発 還元熱水高度利用化技術開発, <https://seika.nedo.go.jp/pmg/PMG01C/PMG01CG01>