

SALT & SEAWATER SCIENCE SEMINAR 2011

財団法人 塩事業センター 海水総合研究所

様々な資源回収技術開発に挑戦する わが国固有の製塩技術

12月22日(木) 13:00 ~ 16:30 (12:00 開場)

< 講演 >

1. わが国固有の製塩技術とそれを活用した海水総合利用技術への展望
財団法人 塩事業センター 海水総合研究所 所長 長谷川 正巳
2. 海水からのカリウム、マグネシウムなどの有用資源回収技術開発
財団法人 塩事業センター 海水総合研究所 研究員 鴨志田 智之
3. 世界におけるリチウム資源開発の動向
三菱商事 株式会社 環境・水事業本部 自動車関連事業ユニット 次長 澤田 明
4. 南米塩湖かん水からのリチウム回収技術開発の現状と展望
財団法人 塩事業センター 海水総合研究所 主任研究員 瀧脇 哲司



協賛：公益財団法人 ソルト・サイエンス研究財団、公益社団法人 化学工学会、
日本イオン交換学会、日本海水学会、日本膜学会、分離技術会

Salt & Seawater Science Seminar 2011

様々な資源回収技術開発に挑戦するわが国固有の製塩技術

— 講演プログラム —

2011年12月22日(木) (受付 12:00～)

13:00 開会

13:00～13:15 挨拶 財団法人塩事業センター 理事長 今井 正

13:15～16:20 講演

ページ

講演 1

わが国固有の製塩技術とそれを活用した

海水総合利用技術への展望 1

財団法人塩事業センター 海水総合研究所

所長 長谷川 正巳

講演 2

海水からのカリウム、マグネシウムなどの

有用資源回収技術開発 9

財団法人塩事業センター 海水総合研究所

研究員 鴨志田 智之

休憩

講演 3

世界におけるリチウム資源開発の動向 19

三菱商事株式会社 環境・水事業本部

自動車関連事業ユニット 次長 澤田 明

講演 4

南米塩湖かん水からの

リチウム回収技術開発の現状と展望 25

財団法人塩事業センター 海水総合研究所

主任研究員 淵脇 哲司

16:20～16:30 質疑応答

16:30 閉会

わが国固有の製塩技術とそれを活用した海水総合利用技術への展望

海水総合研究所 長谷川 正巳

1. はじめに

以前、塩の話小学生の前でしたことがある。一年間に世界中で生産される塩はおよそ 2.4 億トン。その内、岩塩が 65%、残り 35%に相当する 0.8 億トンが海水を原料につくられていると話すと、一人の小学生が「そんなに塩をつくってしまったら、海水が薄まってしまうのでは？」と質問した。あまりに素朴な質問に窮して、海水中の塩はたくさんあるから大丈夫と答えたが、無責任なことを言ってしまったと反省し、後になって実際に海水中に溶解している塩はどのくらいかを計算した。その結果、3.8 京トンもの塩が海水にはあり、単純計算で言えば 400 万年はもつことになる。興味本位にいろいろな元素についても計算してみた。マグネシウム(以降、Mg と略記)が 1,770 兆トン、リチウム(以降、Li と略記)が 2,500 億トン、ウラン(以降、U と略記)も 45 億トンが海水中に存在する。

こんな風に書くと、海水は資源の宝庫のように思えるのだが、そうはたやすすくない。海水の総量は 138 京トンもあって、その 96.5%(133 京トン)は水なのである。溶存成分の内、陽イオンでは、ナトリウム(以降、Na と略記)(1.05%)、Mg(0.13%)、カルシウム(以降、Ca と略記)(0.04%)、カリウム(以降、K と略記)(0.04%)、陰イオンでは、塩化物イオン(以降、Cl と略記)(1.90%)、硫酸イオン(以降、SO₄ と略記)(0.26%)が主要な成分であり、ここまでで既に海水中の溶存成分の 99.9%以上を占める。その他は ppm のオーダーまたはそれ以下である。ちなみに、Li は 0.18ppm、U は 0.003ppm であり、その濃度から考えると極めてレアな資源なのである。

2. では、海水から資源を回収するのは不可能なのだろうか？

わが国では、これまで海水から資源を取り出そうとする様々な研究が行われ、いくつもの技術が確立されてきた。その一つが、今回のセミナーにおけるテーマにも掲げたわが国固有の製塩技術、すなわちイオン交換膜法製塩技術なのである。第二次世界大戦後、わが国では、それまでの天候に左右されがちな塩田法から、工業的に安定した生産を行うための製塩技術の構築に向け、約 20 年を費やして研究開発されたのがこの技術なのである。そして、1972 年以降、わが国で生産される塩のほとんどはこの方

法によるものである。

このイオン交換膜法製塩技術をコアに、今、世界が注目しているプロセス研究がある。それが ZDD(Zero-Discharge Seawater Desalination)プロセスである。ZDD プロセスとは、文字通り、海水の淡水化プロセスから出てくる濃縮海水を捨てることなく、そこから資源を採取しようとするプロセスのことである。近年の世界的な水不足は深刻であり、世界各地で海水から淡水を得ようとする動きが活発である。海水淡水化において主流の技術は逆浸透膜法であるが、この逆浸透膜法では淡水化を行った後に残った海水の塩分濃度が 6~7%となり、環境保全の観点からそのまま海洋に戻すことができない。そのため、河川水などと混合して希釈し、海洋に戻すのが一般的である。ZDD プロセスは、この濃縮海水から、イオン交換膜法を利用して、塩や Mg 塩、K 塩、Ca 塩などを採取することで塩分濃度を下げ、海洋への負荷を下げようとするものである。ベンチャー企業などが既に中東でパイロット実験を行っていると聞けるが、イオン交換膜法に対する知識が乏しいためか、まだ十分な検討が実施されているようには思えない。

ここで、世界における海水淡水化技術はというと、逆浸透膜市場におけるわが国の膜メーカーのシェアは 50%以上に達し、また、中東などでは淡水 30 万 m³/日以上を生産を可能とする設備をわが国の企業が建設するなど、積極的に海外に展開している。それ以外にも、過去には、海水から U や Li を回収しようとする研究も活発に行われ、U では含水チタン酸化物によるイオン交換体やアミドキシム型のキレート吸着剤が、Li では含水マンガン酸化物によるイオンふるい型のイオン交換体が開発されている。

こうした様々な技術は、ろ過、膜、晶析、吸着などの分離技術によって構成されているものであり、これまで、わが国では、こうした分離技術のそれぞれにおいて優秀な専門家が育ってきた訳であるが、これらの技術を結合させたシステムチックな技術として活用されることがなかつただけなのである。

本講演では、まずわが国固有の製塩技術を紹介するとともに、当研究所が考える海水総合利用技術を中心に紹介する。その他、本技術を活用した技術である南米塩湖からのリチウム回収、福島第一原子力発電所事故における汚染水処理に当研究所が提案した塩分除去技術の概要を紹介する。

3. イオン交換膜法製塩技術の概要

図 1 にイオン交換膜法の仕組みを示す。装置内に陽、陰イオン交換膜を交互に配置し、両端に電極を設置して電流を流すと、陽イオンは－極へ、陰イオンは＋極へ移動する。

このとき、陽イオンは陽イオン交換膜を通過するが、陰イオン交換膜を通過できない。また、陰イオンは陰イオン交換膜を通過するが、陽イオン交換膜を通過できないので、濃縮室と呼ばれる部屋にイオンが集められ、濃い塩水を得ることができるのである。この方法により、海水は塩分濃度 18～20%程度まで濃縮される。

図 2 にイオン交換膜法製塩工程の概要を示す。海水を清澄化するための海水ろ過プロセス、清澄化された海水を濃縮するのに用いるイオン交換膜電気透析装置からなるイオン交換膜法濃縮プロセス(以降、ED と略記)、ED において海水が濃縮された塩水(以降、かん水と略記)をさらに濃縮し、塩結晶を析出させるための多重効用式の加熱蒸発晶析プロセス(以降、TC と略記)などから構成される。

年間生産量 20 万トンの平均的な生産能力を持つ製塩工場の場合、ろ過装置は海水を時間当たり 3,500m³程度処理する必要があり、製塩工場で用いられている砂ろ過装置の場合、海水ろ過プロセスにおける全ろ過面積は 730m²程度必要となる。

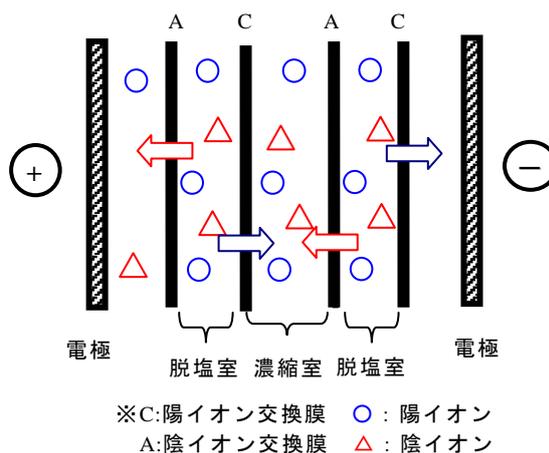


図 1 イオン交換膜法の仕組み

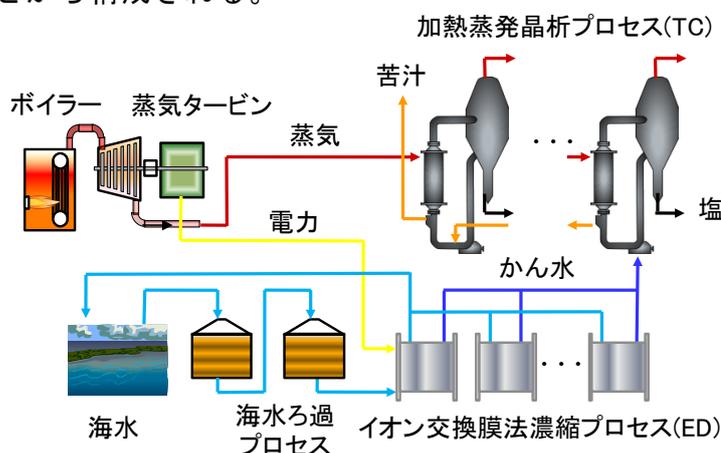


図 2 イオン交換膜法製塩プロセスの概要

イオン交換膜電気透析装置は 1 枚当たりの有効膜面積 1～2m²、1 基あたりの膜対数 2,000～2,500 対のものが 20 基程度必要であり、ED での総膜面積は陽・陰イオン交換膜を合わせると 120,000m²程度となる。TC には、内径 5m 程度で高さが 10～20m の立釜が 5～7 缶設置され、3 重あるいは 4 重の多重効用方式で運転されおり、4 重効用では熱源蒸気に対して 3 倍以上の水分を蒸発させることができる。

一方、ED では電力が、TC では蒸気がエネルギー源となるため、工場には自家発電設備があり、ボイラーで発生させた蒸気を用いて発電し、発電に使用された後のタービン背圧蒸気は TC の熱源とする、いわゆるコージェネレーションシステムを取り入れており、エネルギーのほとんどが有効に利用される。

4. イオン交換膜法製塩技術を適用した海水综合利用技術の提案

4.1 海水综合利用プロセスの一例

図 3 に当研究所が提案する海水综合利用プロセスを示す。本プロセスは、製塩技術 + 海水淡水化技術を基本とするプロセスであり、さらに希少元素を含めた資源を回収するものとなっている。プロセスの概要を以下に述べる。

①原料海水はろ過プロセスを経て ED に送られ、海水の濃縮を行う。この際、全塩分濃度(TDS)として濃縮室側では 18~20%程度のかん水が得られ、脱塩室側では海水の TDS 3.5%が 2.5%程度まで希釈される。

②ED で得られた希釈海水は逆浸透膜による淡水化プロセス(以降、RO と略記)に送られ、淡水とともに TDS 6~7%程度の濃縮海水が排出される。

③ED で得られたかん水は TC に送られ、塩(以降、NaCl と略記)と苦汁とに分離する。NaCl の一部は電解プロセスに送り、水酸化ナトリウム(以降、NaOH と略記)および塩素(以降、Cl₂ と略記)を製造する。

④苦汁からは上記 NaOH を使用して水酸化マグネシウム(以降、Mg(OH)₂ と略記)を、Cl₂ を使用して臭素(以降、Br₂ と略記)を製造し、残液からは塩化カリウム(以降、KCl と略記)を製造する。この苦汁からの K および Mg の回収技術については、詳細を講演 2 で述べる。

⑤一方、RO から排出された濃縮海水には、Mg(OH)₂、KCl を抜き出した後の塩化カルシウム(以降、CaCl₂ と略記)が主成分である苦汁を添加し、硫酸カルシウム(以降、CaSO₄ と略記)を析出させる。また、Mg を回収するために、NaOH あるいは水酸化カルシウム(以降、Ca(OH)₂ と略記)を使用して Mg(OH)₂ を製造する。さらに、こうした処理を実施した濃縮海水には、ボイラーで発生した二酸化炭素(以降、CO₂ と略記)を吹き込むことで Ca を炭酸カルシウム(以降、CaCO₃ と略記)として析出させるとともに、濃縮海水を循環させることで濃縮した U や Li などのレアメタルを回収する。

⑥濃縮海水と海水との間で、浸透圧発電および濃度差発電を行う。浸透圧発電を行う

ことで、海水中の水分は濃縮海水側に移動し、また、濃度差発電を行うことで濃縮海水側の塩分は海水側に移動させる。こうした循環システムが構築されれば、本プロセスは濃縮海水の希釈が可能となり、事前に CaSO_4 などのスケール成分が循環過程で除去されているため、一部海水を混合することで製塩プロセスと淡水化プロセスの結合は容易に成立する。

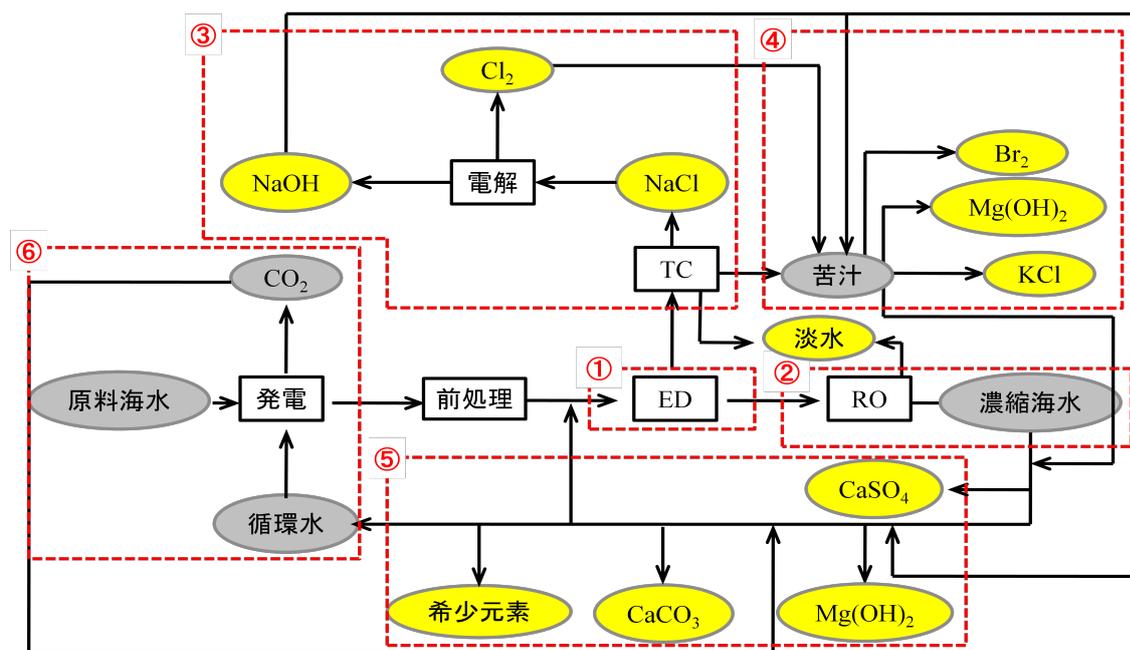


図 3 海水综合利用プロセスの一例

4.2 海水综合利用プロセスの応用例

前項のプロセスでは、製塩プロセスと海水淡水化プロセスとの結合が成り立つ場合のみに適用可能となるが、一部のプロセスを抜き出したり、応用することも可能である。以下、現在、応用技術として、当研究所で検討を実施している研究を紹介する。

4.2.1 塩湖かん水からの Li 回収技術への製塩プロセスの適用

海水中の Li 濃度は 0.18ppm であり、わが国の製塩工場での取水量である一日に 10 万トンの海水からリチウムを全量回収したとしても、炭酸リチウム(以降、 Li_2CO_3 と略記)として年間 367 トンにしかならず、現在のわが国の需要量 15,000 トン/年には到底及ばない。一方、南米のチリ、ボリビア、アルゼンチンの塩湖かん水中には 1,000ppm 程度の Li が含まれ、多くの国々が南米塩湖からの Li 回収に取り組んでいる。

既に、チリのアタカマ塩湖では、ソーラーポンド(以降、SP と略記)で 60,000ppm 程度まで Li を濃縮でき、実用的な Li_2CO_3 の生産に成功している。そのため、南米各地の塩湖では SP での Li 濃縮が試みられている。しかし、塩湖かん水の組成は様々で、Mg や SO_4 が多い塩湖、Mg は少ないが SO_4 が多い塩湖などがあり、アタカマ塩湖のような Mg、 SO_4 ともに少ない塩湖は稀といっている。

このため、アタカマ塩湖以外の塩湖かん水の場合には、SP のみでは Li は硫酸リチウム(以降、 Li_2SO_4 と略記)として濃縮初期に析出するなど、Li を濃縮することができず、現地に進出しようとするわが国を含め、欧米諸国、中国、韓国などは吸着法などの方法を試行している。

当研究所は、2008 年に実施された独立行政法人 石油天然ガス・金属鉱物資源機構 (JOGMEC) のポリビア ウユニ塩湖における Li 回収共同スタディに参画したが、吸着法ではなく、イオン交換膜法による濃縮を検討した。図 4 にプロセスの概要を示すが、原料かん水の予備濃縮を行う SP を除けば、製塩プロセスそのものである。

詳細は講演 4 において紹介するため、ここでは概略だけを紹介すると、まず、SP で予め Li 以外の成分を析出させながら Li を 4,000ppm 程度まで濃縮し、濃縮かん水を ED に供給する。ED で Li をさらに 10,000ppm 程度まで濃縮したかん水を TC に供給し、NaCl や KCl を析出させて Li を最終的に 60,000ppm 程度まで濃縮するプロセスである。

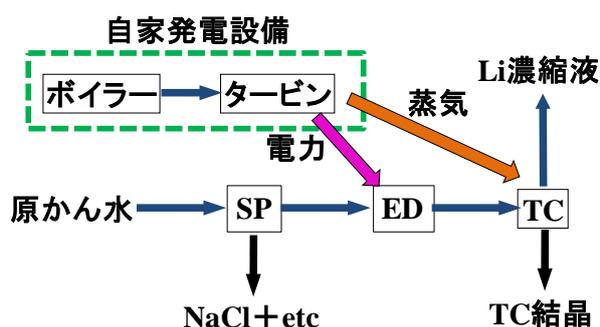


図 4 製塩技術を活用した塩湖かん水からの Li 回収プロセスの概略

また、当研究所は、現在、三菱商事株式会社との共同スタディによりアルゼンチン カウチャリ塩湖でもウユニ塩湖で適用した製塩技術による Li 回収技術を検討しており、 Li_2CO_3 20,000 トン/年(現地法人の目標値)を生産可能なプロセスを提案している。さらに、現地法人から KCl 40,000 トン/年を生産したいとの要望があり、本プロセスにおける TC で析出除去した結晶(図中の TC 結晶)から、純度 95%以上の KCl を概ね 70,000 トン/年生産可能なプロセスも合わせて提案している。

4.2.2 福島第一原子力発電所における汚染水処理への淡水化、製塩技術の適用

本年3月11日に起きた東日本大震災では、津波によって福島第一原子力発電所がチェルノブイリ原子力発電所事故に匹敵する大事故に見舞われた。事故が起こって数日後、冷却水に海水を使用し始めたことにより、演者は原子炉内が塩で満たされ、炉心溶融に伴う高熱で $MgCl_2$ などの塩類が水と反応して塩化水素(以降、HCl と略記)を発生させるなど、配管系だけでなく、原子炉も腐食に伴う深刻なダメージを被ることを感じた。そのため、演者は、東京電力、内閣府など関係組織に電話をかけ、このことを伝えようとしたが、この話が繋がることはなく、諦めかけたとき、イオン交換学会副会長である神奈川大学教授の井川 学先生から電話を頂いた。海水と放射性物質によって汚染された汚染水の処理を何とかできないかとの問い合わせであった。

その際、申し上げたのは、放射性物質の処理はできないまでも、ED と RO の組み合わせにより、汚染水中の塩分の除去は可能なことを伝えた。井川先生からイオン交換学会内に発足した事故対策チームに話を通して頂き、すぐにチームの代表である東京工業大学名誉教授の藤井 靖彦先生から電話を頂いた。そのお陰で、東京電力の関連企業を通して東京電力に汚染水処理プロセスを提案した。井川先生、藤井先生には紙面を借りて心より感謝申し上げたい。

東京電力に提案したプロセスは、図5に示すような4号機燃料プールの汚染水処理を対象としたものであり、海水総合利用プロセスと同様、製塩プロセスと淡水化プロセスを結合させたものである。

この汚染水はプール内の燃料棒の損傷が少なく、放射能レベルは放射性セシウム(以降、Cs と略記)を主体として、 $5 \times 10^4 Bq/l$ (東京電力プレスリリースより)程度と原子炉建屋内の汚染水に比較すれば、それほど高くない。そのため、放射性物質の除去はそれほど厳しくなく、放射能によるイオン交換膜、逆浸透膜の脆化を防御するために、吸着法による放射性物質の除去を予防的に実施し、その後は RO+ED の組み合わせで汚染水を循環処理するプロセスとした。汚染水に含まれる塩分は TDS で 0.2~0.5%程度(確かな分析値が得られていなかったため)と海水よりかなり低く、RO で排出された濃縮水は TDS 数%とする。

このプロセスで課題となるのが、海水の成分である Mg、Ca、バリウム(以降、Ba と略記)などのアルカリ土類金属が系内を循環する中で、硫酸塩などになって RO や ED の装置内に析出することである。そこで、RO から排出された濃縮水には塩化バリウム

(以降、BaCl₂と略記)を添加してSO₄を硫酸バリウム(以降、BaSO₄と略記)として析出除去し、さらにMg、Ca、残留したBaは、炭酸ナトリウム(以降、Na₂CO₃と略記)を添加して、水酸化物あるいは炭酸塩として析出除去することにした。

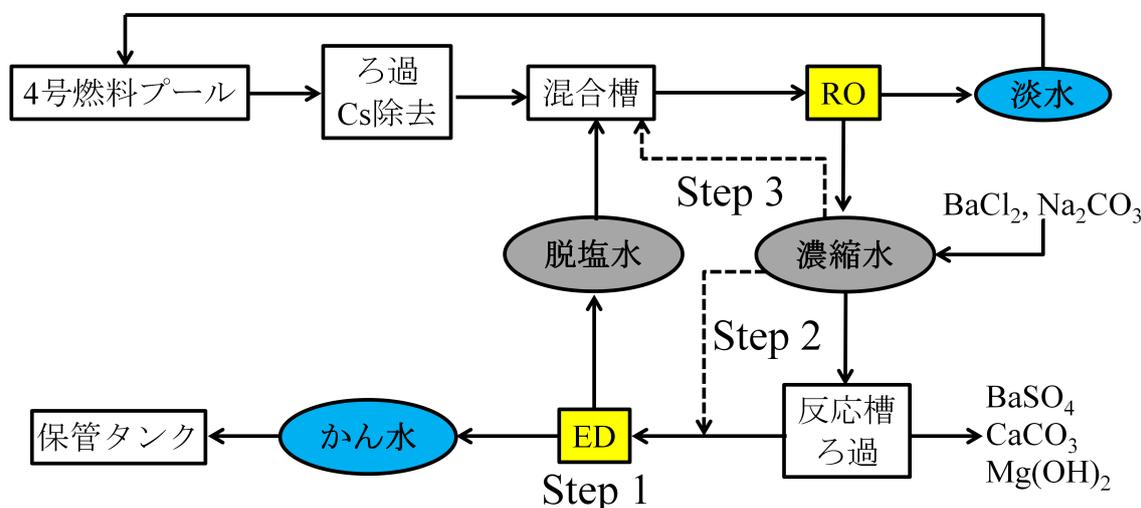


図5 東京電力に提案した4号燃料プールの塩分除去システム

目標とするTDSは100ppm以下であるため、ROを二段とするか、一旦処理した濃縮水をROに戻すことで、濃縮水のTDSを高くすることも検討したが、図中のStep1～3にあるように、濃縮水のTDSやスケール除去の状況によってラインの簡素化をはかることもできるものとした。

本プロセスは、8月にRO単独、9月からはRO+EDによる適用が行われ、2ヶ月半の運転により所望の塩分濃度まで、汚染水を浄化するのに成功した。このとき採用されたのは図中のStep2のラインだと聞いており、今後は、2号機、3号機にも適用されると東京電力から報告を受けている。

5. おわりに

当研究所の考える海水総合利用技術とは、海水から塩や淡水などの資源を回収することだけでなく、そこで育んできた分離技術を有効に活用する技術であり、様々な分離技術をコーディネートして、システム化することである。

また、わが国固有の製塩技術にはイオン交換膜による膜分離技術だけでなく、ろ過、晶析などの分離技術も含まれている。こうした技術もまた、世界でも有数の技術だと考えており、今後も製塩技術の高度化を推進し、製塩技術の有用性を高めていきたい。

海水からのカリウム、マグネシウムなどの有用資源回収技術開発

海水総合研究所 鴨志田 智之

1. はじめに

資源が乏しく、四方を海で囲まれた日本では、講演 1 でも紹介したように、海水中の溶存資源を有効利用する研究が行われてきた。しかし、現状、海水から実用的に回収されているのは、塩や海水中に 96.5% も含まれる淡水など、ごく一部である。これは、表 1 に示すように、海水中の溶存資源の濃度が低く、回収コストが陸上資源より高くなってしまうことによる。

そこで、当研究所では、海水中の溶存資源の中で、比較的濃度の高いカリウム(以降、K と略記)やマグネシウム(以降、Mg と略記)などに着目し、こうした資源の効率的な回収技術について検討を実施している。K や Mg は、近年、様々な用途に利用されているため、需要が増加し、価格も高騰している。したがって、海水から効率的な回収ができれば、塩や淡水以外の産業として成立するものとする。

本講演では、当研究所が、わが国の製塩企業の一つであるダイヤソルト株式会社と共同で取り組んでいる、製塩苦汁からの K、Mg の回収技術を紹介するとともに、今後の取り組みの展望を述べる。

2. 苦汁の特徴と苦汁からの資源回収の現状

表 2 に、苦汁に溶存する主要な成分の組成を海水と比較して示す。

表 1 海水中の溶存資源濃度の一例

名称	平均濃度 (ppm)
塩素	19350
ナトリウム	10780
マグネシウム	1280
カルシウム	412
カリウム	399
臭素	67
ストロンチウム	7.8
リチウム	0.18
ルビジウム	0.12
リン	0.062
ヨウ素	0.058
バリウム	0.015
モリブデン	0.010
ウラン	0.0032
バナジウム	0.0020

表 2 苦汁、海水に溶存する主要成分

	濃度(g/kg)					
	Na	K	Mg	Ca	Br	Cl
苦汁	27.3	50.9	37.0	16.2	9.3	218.9
海水	10.78	0.399	1.28	0.412	0.067	19.35

表 2 より、苦汁には K、Mg、カルシウム(以降、Ca と略記)、臭化物イオン(以降、Br と略記)、塩化物イオン(以降、Cl と略記)が海水に比べ、高い濃度で溶存していることがわかる。製塩工場では、海水ろ過プロセス、イオン交換膜法濃縮プロセス(以降、ED と略記)および加熱蒸発晶析プロセス(以降、TC と略記)を経ることによって、海水中に含まれる様々な成分が除去され、表 2 に示した成分が効率的に濃縮される。したがって、苦汁から K を塩化カリウム(以降、KCl と略記)として生成させた場合には、不純物の少ない高純度の製品が得られ、既に製塩企業などでは実用化されている¹⁾。

以下に、現状、製塩企業で実施されている KCl の回収技術について概要を述べる。図 1 は KCl と塩化ナトリウム(以降、NaCl と略記)が互いに飽和しているときのそれぞれの溶解度の温度変化を模式的に示したものである。

KCl は温度が高くなるほど溶解度が増し、NaCl は温度によってほとんど変化しないか、むしろ温度が高くなると、KCl が多く溶解するために溶解度が低下する。こうした KCl および NaCl における溶解度の温度変化を利用することで、KCl を選択的に回収できるのである。

図 2 に、上記機構を利用して苦汁から純度 99.5% 以上の KCl を回収している現状のプロセスの概要を示す。このプロセスでは、まず、苦汁中の水分を高温にて蒸発濃縮させることで、NaCl を析出除去する。さらに、KCl を飽和溶解度にまで濃縮した濃縮苦汁の冷却による晶析(以降、冷却晶析と略記)により、表 2 に示すような KCl を多く含む結晶(以降、粗製 KCl と略記)を回収する。

ここで回収される粗製 KCl は、表 3 に示すように K、Na、Cl が主成分であるため、これを一旦溶解し、図 1 に示した NaCl と KCl の温度による溶解度差を利用した分離、精製を繰り返すことで、99.5% 以上の純度を有する高純度 KCl を回収することができる。

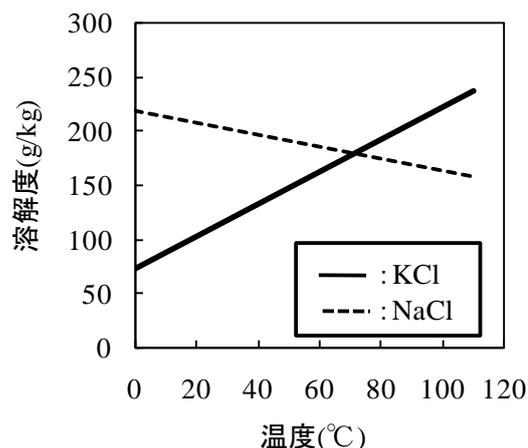


図 1 NaCl-KCl 2 成分系での KCl、NaCl の溶解度

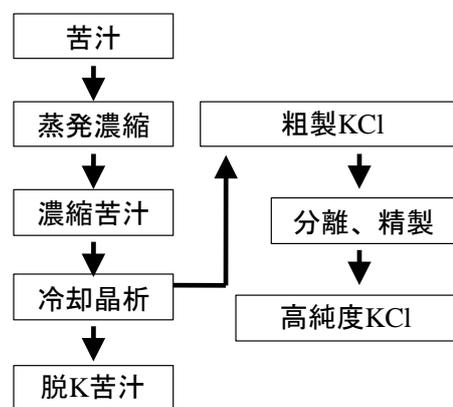


図 2 苦汁からの高純度 KCl 回収プロセスの概要

表 3 粗製 KCl 組成の一例

濃度(g/kg)						
Cl	Br	Mg	Ca	K	Na	全塩分
496.9	9.6	5.4	2.3	243.3	166.8	924.2

しかし、本プロセスでは、苦汁に溶存する Mg などが粗製 KCl を生成させた後の分離母液(脱 K 苦汁)に残留するために、50~60%程度の K を含んだ脱 K 苦汁を系外に排出しなくてはならない。また、高純度の KCl を生成させるプロセスでも、20%程度の K が損失するため、現状での苦汁からの K 回収率は 30~40%程度となっている。

3. 苦汁からの K、Mg 回収技術に関する当研究所の取り組み

3.1 プロセスの概要

製塩で用いられるイオン交換膜は、効率的に NaCl を生産することを目的に、膜に対して 2 価イオンを透過し難い機能を持たせている。すなわち、1 価イオンである K、Na などの透過性は高く、2 価イオンである Mg、Ca などの透過性は低い。このような性質を利用して、苦汁中の K と Mg とを ED により予め分離することで、苦汁からの K 回収率が飛躍的に向上するのではないかと考えた。

ED を活用した K、Mg 回収プロセスを図 3 に示す。本プロセスでは、苦汁をまず ED に供給し、K は ED によって濃縮分離した液(以降、K 濃縮かん水と略記)に、Mg は脱 K 苦汁に分離することができる。また、得られた K 濃縮かん水からは TC、および冷却晶析によって粗製 KCl を回収する。さらに、粗製 KCl は 2 項で述べた既存の技術を用いて高純度 KCl へと分離、精製する。

一方、脱 K 苦汁には水酸化ナトリウム(以降、NaOH と略記)、水酸化カルシウム(以降、Ca(OH)₂ と略記)などのアルカリ溶液を添加することで、水酸化マグネシウム(以下、Mg(OH)₂ と略記)を回収する。なお、表 4 に示すように、Mg(OH)₂ の溶解度は、NaOH など、他の水酸化物に比べかなり小さいことから、Na、K、Ca などが共存する脱 K 苦汁からでも比較的容易に回収が可能と考えられる。

以下に、本プロセスの検証結果を述べる。

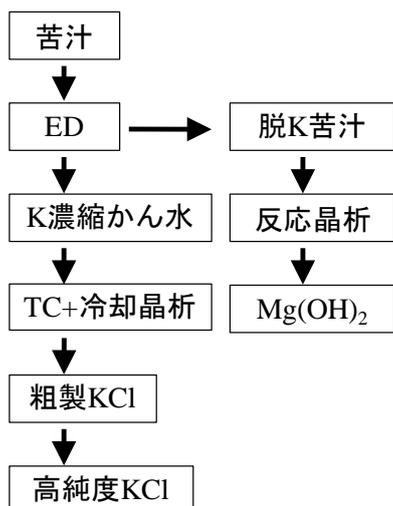


図3 本報で検討した K、Mg 回収プロセス

表4 25°Cでの各水酸化物の溶解度の溶解度

水酸化物	溶解度(25°C) (g/100g H ₂ O)
NaOH	114
KOH	110
Ca(OH) ₂	0.17
Mg(OH) ₂	0.0012

3.2 ED による K、Mg の分離

本試験で使用したイオン交換膜電気透析装置(以降、電気透析装置と略記)を図4に示す。電気透析装置は有効膜面積 30cm²、膜対数は 15 対とした。また、本試験では液温は 25°C、電流密度は 0.03A/cm² で操作した。なお、本試験で用いたイオン交換膜は、前述した 1 価イオンを選択的に透過する製塩用の膜である。

ここで、電気透析装置に供給した苦汁、K 濃縮かん水および脱 K 苦汁の組成を表5に示す。なお、表5では、K と他の成分との濃度比も付記した。

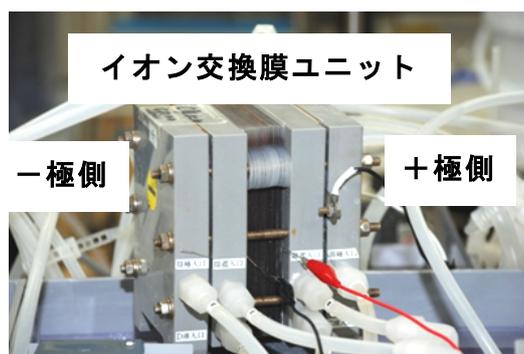


図4 電気透析装置

表5 苦汁、K 濃縮かん水、脱 K 苦汁の組成

	濃度(g/kg)						濃度比(-)			
	Na	K	Mg	Ca	Cl	Br	Na/K	Mg/K	Ca/K	Br/K
苦汁	27.3	50.9	37.0	16.2	224.4	9.3	0.54	0.73	0.32	0.18
K濃縮かん水	30.7	83.1	6.4	6.9	149.6	12.3	0.37	0.08	0.08	0.15
脱K苦汁	7.8	10.5	26.9	8.5	106.8	2.1	0.74	2.56	0.81	0.20

イオン交換膜法製塩で得られる苦汁には、K 以外の主要成分として Na、Mg、Ca、Br が溶存しており、これらの K に対する組成比は 0.18~0.73 である。この苦汁を電気透析装置で濃縮処理した K 濃縮かん水では、上記イオンの K に対する濃度比はいずれも低下しており、K が選択的に K 濃縮かん水へと回収可能であることがわかる。特に 2 価のイオンである Mg と Ca については、K との濃度比が 1/4~1/8 へ低下している。また、電気透析装置から排出される脱 K 苦汁では、上記イオンの K に対する濃度比はいずれも増加しており、特に Mg については K との濃度比が 3 倍以上増加した。これらのことから、苦汁からの KCl の分離、回収に ED は有効な手段であると考えられた。

3.3 TC による KCl の回収

本試験で用いた加熱蒸発晶析装置(ロータリーエバポレーター)を図 5 に示す。試験では、液温 70 および 90°Cにおいて蒸発晶析試験を実施した。まず、表 4 に示した K 濃縮かん水の組成となるよう調製したモデルかん水を、フラスコ内の液面が一定になるように間欠供給し、所定の蒸発量に到達した後、全量を固液分離した。なお、ろ液については一部を組成分析用にサンプリングした後、再びフラスコ内に戻し、濃縮を再開した。また、結晶については固液分離操作ごとに全量をサンプリングし、組成を分析した。



図 5 加熱蒸発晶析装置

図 6 に 70°Cでの本試験における KCl 析出領域での K 濃縮かん水組成の変化を例示する。なお、図中では、K 濃縮かん水の濃縮度の指標として、供給した K 濃縮かん水の総量とサンプリング毎の蒸発水分量の積算値(以降、積算蒸発量と略記)との比を適用した。

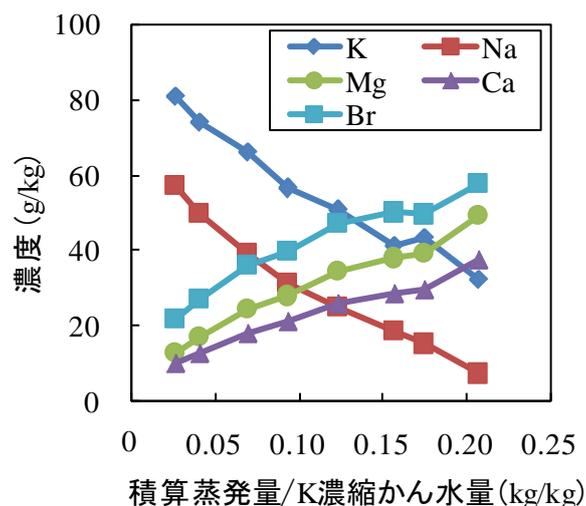


図 6 蒸発晶析での K 濃縮かん水組成の変化(70°C)

本試験では、70°C、90°Cのいずれも晶析開始直後から K は Na とともに析出する傾向にあったが、Mg、Ca、Br の析出は確認されなかった。ここで、サンプリング毎の結晶の分析値を結晶重量にて平均化することで得られる粗製 KCl の組成を表 6 に示す。得られた粗製 KCl の組成は Mg、Ca、Br、Na が表 2 に比べわずかに高い値を示したが、これは固液分離の効率を上げて付着母液量を減らす、または固液分離時に洗浄水を添加して NaCl を溶解させるなどの操作により、容易に低減できるものと考えている。

表 6 本試験で得られた粗製 KCl の組成

濃度(g/kg)						
Cl	Br	Mg	Ca	K	Na	全塩分
479.6	22.07	6.08	4.80	200.49	182.46	895.5

3.4 反応晶析による Mg(OH)₂ の回収

本試験で用いた反応晶析装置を図 7 に示す。本試験では、予め 500ml の純水を張った反応槽中に 3 枚羽根プロペラ式攪拌機(翼長 7.5cm)を挿入し、500rpm にて攪拌した。次いで、この反応槽に、脱 K 苦汁と、苦汁中の Mg の 2 倍当量となるよう、NaOH あるいは Ca(OH)₂ で調製したアルカリ溶液を連続で所定量供給した。生成した Mg(OH)₂ は、全量を固液分離した後、約 3 倍量の純水に分散させ、不純物を洗浄分離する操作を 5 回繰り返して遠心分離し、140°C環境下で 2 時間乾燥した。

本試験で使用した脱 K 苦汁は、図 2 に示した現状プロセスで得られる苦汁の中で、

表 5 に示した脱 K 苦汁の成分に近いものを選定して用いた(表 7 に組成を記載)。また、アルカリ溶液については 20%NaOH 溶液と、20%Ca(OH)₂ スラリーの 2 種類を用いた。さらに、反応槽、およびアルカリ溶液への大気中の炭酸ガスの溶解を防ぐため、真空ポンプにより系内を-60kPa 程度に減圧した。

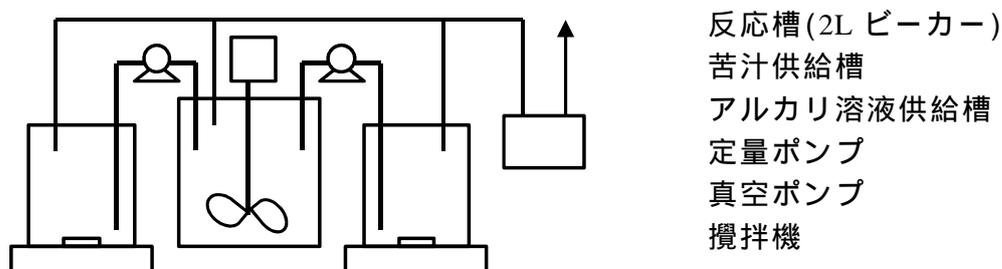


図 7 反応晶析装置図

表 7 本試験で用いた苦汁の組成

濃度(g/kg)						濃度比(-)			
Na	K	Mg	Ca	Cl	Br	Na/K	Mg/K	Ca/K	Br/K
9.61	22.67	47.36	23.32	212.1	1.83	0.42	2.09	1.03	0.08

表 8 に、2 つのアルカリ溶液を添加することで得られた Mg(OH)₂ 中の Ca、Na、K、Br 濃度を示す。

表 8 本試験で得られた Mg(OH)₂ の分析結果

アルカリ溶液	濃度(g/kg)			
	Ca	Na	K	Br
NaOH	0.77	0.13	<0.1	<0.1
Ca(OH) ₂	4.50	<0.1	<0.1	<0.1

アルカリ溶液に Ca(OH)₂ スラリーを用いた場合には、Ca(OH)₂ 由来と考えられる Ca が結晶中に残留したが、NaOH を用いた場合には Ca、Na、K、Br のいずれも低濃度であり、高純度の Mg(OH)₂ が得られた。一方、供給した苦汁に溶存する Mg 量と表 6 の分析値、および乾燥後の Mg(OH)₂ の重量から Mg の回収率を算出した結果、使用したアルカリ溶液の種類によらず、概ね 80%であった。これらのことから、苦汁からの Mg の分離、回収に NaOH の添加による反応晶析が有効であると考えた。

4. 苦汁からの K、Mg 回収率の最適化

4.1 ED における K、Mg 回収率の最適化

苦汁には多くの塩類が溶存し、前述したように、K については海水に比較して 100 倍以上の濃度を有する。そのため、K を効率的に回収するために、ED でのイオン交換膜電気透析装置を直列に並べる、いわゆる多段透析を適用することとした。

図 8 に、有効膜面積 210cm^2 の電気透析装置を用い、表 5 の苦汁を多段透析した際のセル電圧の変化を示す。なお、試験では、液温は 25°C 、電流密度は $0.03\text{A}/\text{cm}^2$ で操作した。図中より、セル電圧は電気透析装置への供給回数が 190 回(製塩用の電気透析装置 7~9 基を直列に並べた場合に相当)を超えたあたりから急激に上昇した。そこで、この点を多段透析の終点とし、供給した苦汁の組成変化、および得られた K 濃縮

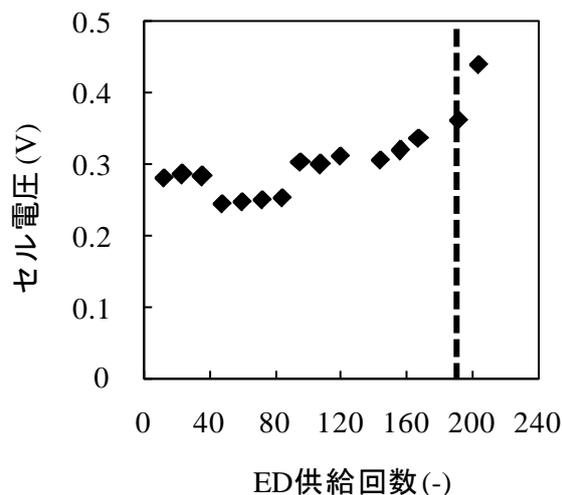


図 8 多段透析でのセル電圧の変化

かん水の液量などから、図 3 のプロセスにおける苦汁からの K、Mg の回収率を試算した。結果、苦汁から K 濃縮かん水への K 回収率は約 80%、苦汁から脱 K 苦汁への Mg 回収率は約 90%であった。

4.2 TC、冷却晶析における K 回収率の最適化

晶析による K 回収量は 3.2 項で示した TC での蒸発水分量以外に、図 2 および 3 に示した冷却晶析での温度によっても変化する。

ここで、3.2 項にて得られたデータを、K 濃縮かん水の Mg 濃度と K 濃度との関係で整理した結果を図 9 に示す。なお、図 9 には海水を ED で濃縮したかん水をさらに TC で濃縮した場合の K 析出領域のデータから得られる傾向線も付記した^{2,3)}。また、 35°C のデータについては、所定の蒸発量に到達した K 濃縮かん水を 35°C へと冷却した際の、上澄み液の分析値をプロットした。

海水を ED にて濃縮したかん水における TC での濃縮挙動は、Mg 濃度と K 濃度との関係を温度毎に直線で近似可能であることが報告されている³⁾。図 9 では、本試験で

得られたデータについてもこの傾向線上にプロットされていることがわかる。これより、K濃縮かん水のTCでのMg濃度50g/kg、冷却晶析時の液温を35℃、得られる粗製KClの含水率は10%として、図9に示した直線関係を基に、図3のプロセスにおけるK濃縮かん水からのKの回収率を試算した。結果、K濃縮かん水から粗製KClへのK回収率は95%であった。

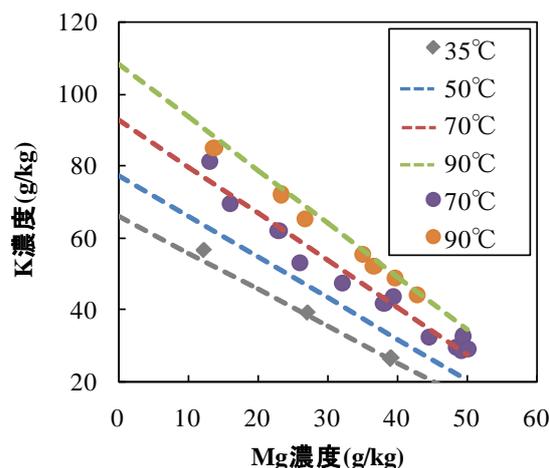


図9 K析出領域でのMg濃度とK濃度との関係

4.3 苦汁からの回収率の試算

前項までの結果を基に、図3のプロセスにおいて高純度KCl、およびMg(OH)₂として回収されるK、Mgの苦汁からの回収率を試算し、図2のプロセスでの回収率と比較した結果を表9に示す。なお、表9において、粗製KClからの高純度KCl回収までのプロセスにおけるK回収率は既存のプロセスでの収支を基に、80%に設定した。また、脱Mg苦汁からのMg回収率は3.4項の試験結果を基に、80%に設定した。

表9 苦汁からのK、Mg回収率の試算結果

	K回収率 (%)	Mg回収率 (%)
新規プロセス	61	72
現状プロセス	30~40	—

EDを活用したプロセスでは、苦汁からのKの回収率が61%と、現状プロセスに比べ、20~30%程度の増加が見込まれた。また、現状プロセスでは回収が行われていないMgについても、72%の回収率が見込まれ、Mg(OH)₂製造の実用化の可能性が示唆された。本プロセスは、EDで消費する電力量など、現状プロセスからのランニングコストの増加を考慮しても実用的に十分成立するものと考えている。今後はスケールアップによる影響の検討や、連続でのK、Mg回収試験など、実用化を想定した検討を進めることを考えている。

5. 今後の取り組み

当研究所では、本報で紹介したプロセス以外にも苦汁などから効率的に K、Mg を回収するプロセスについて検討を始めている。図 10 に、その一例を示す。このプロセスでは、ED を用いないことを想定している。

まず、苦汁に NaOH を添加することで、苦汁から Mg を $Mg(OH)_2$ として回収するとともに、苦汁に溶存する K などと分離する。次に、分離した苦汁(以降、脱 Mg 苦汁と略記)から TC、冷却晶析によって、粗製 KCl を回収するとともに、苦汁に溶存する Ca などと分離する。本プロセスの特徴としては、最初に Mg を分離、回収することで、プロセスの構成を単純化できる点が挙げられる。

一方、課題としては、添加する NaOH の濃度や添加量によって、脱 Mg 苦汁は表 5 に示した K 濃縮かん水とはまったく異なった組成となるため、脱 Mg 苦汁の組成に対応した KCl の回収技術を確立することが必要だと考えている。

7. おわりに

当研究所がダイヤソルト株式会社と共同で取り組んでいる苦汁からの高純度 KCl、 $Mg(OH)_2$ 回収技術を中心に紹介した。本研究は海水から様々な資源を効率的に回収する海水総合利用技術への展開も視野に進めているものである。したがって、将来的には製塩プロセスやそれ以外の様々な分離、回収技術についても活用を検討し、海水からより効率的に資源を回収する技術開発やプロセス設計を進めていく予定である。

引用文献

- 1) (株)日本海水, “苦汁を用いた塩化カリウムの製造方法”, 特開 2011-057537
- 2) (財)塩事業センター, “海水と製塩データブック”, pp.161-191(2006)
- 3) 正岡功士, 加留部智彦, 中村彰夫, “イオン交換膜法かん水の濃縮過程における溶液物性推定モデルの検討”, 日本海水学会誌, **64**, pp.343-352(2010)

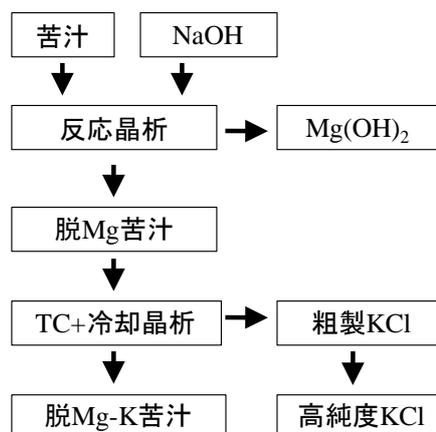


図 10 ED を用いない場合のプロセス

世界のリチウム資源開発の動向

三菱商事株式会社

澤田 明

1. はじめに

近年の環境意識の高まりの中で、自動車の電動化が話題となっているが、その際に使われる電源としてリチウムイオン電池に注目が集まっている。このような動きに伴い、将来的にリチウムイオン電池に使われるリチウムの需要が増すと考えられており、現在世界ではリチウム資源の開発が数多く進められている。本稿では、このような世界のリチウム資源開発の動向について紹介する。

2. リチウムとは

2.1 リチウムの性質

リチウムは原子番号 3、原子量 6.941 のアルカリ金属である。他のアルカリ金属同様、リチウムは非常に反応性が高く、化合物として取り扱われることが多い為、一般的にリチウムの量はリチウムの化合物で最も一般的な炭酸リチウム換算（LCE）で表すことが多い。

また、表 1 のようにリチウムの標準電極電位は -3.05V （対標準水素電極、 $\text{Li}^+ + \text{e}^- = \text{Li}$ という電子授受平衡の場合）と最も卑である。

しかも、密度が 0.53g/cm^3 と非常に小さい為、単位重量あたりの放電容量を大きくでき、リチウムは電池を作るのに非常に適している^{1)、2)}。

2.2 リチウムの用途

図 1 のように、リチウムの用途は、ガラス添加、釉薬、グリース添加など様々な分野

表 1 電池負極用物質の特性

	標準電極 電位 (V)	密度 (g/cm^3)	放電容量密度	
			(Ah/kg)	(Ah/dm^3)
Li	- 3.05	0.53	3,860	2,060
Na	- 2.71	0.97	1,170	1,130
Al	- 1.66	2.70	2,980	8,050
Zn	- 0.76	7.14	820	5,860
Fe	- 0.44	7.85	960	7,550
Cd	- 0.40	8.65	480	4,120
Pb	- 0.13	11.4	260	2,940

に亘っている。現在最も多く使われているのは電池の原料としてで、世界の全リチウム使用量の 27% を占める³⁾。リチウムを使った電池には、一次電池の金属リチウム電池と二次電池のリチウムイオン電池がある。中で

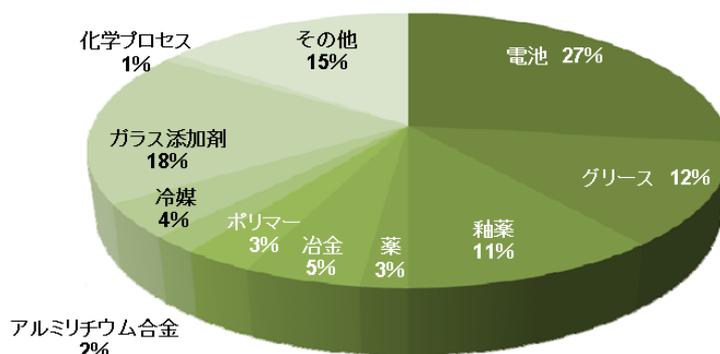


図1 世界のリチウムの用途 (2009年)

も、リチウムイオン電池は軽くて高出力で、かつ充電が可能なので、1993年に量産が始まって以降、携帯電話やノートパソコンなどの携帯機器に使われてきた。これが、冒頭で述べたように、最近では自動車の電動化の為に使われ始めており、三菱自動車工業の i-MiEV や日産自動車の LEAF などの電気自動車が量産化されている。自動車の電動化では、従来用途の携帯機器と比べ、格段に大きな容量の電池を必要とする。その為、自動車の電動化に伴い、電池用途でのリチウム需要が急速に伸びることが予測される。

2.3 リチウムの需給について

2009年の世界のリチウムの生産量は 125,000 トン (LCE) だった。このうち、チリ Sociedad Química y Minera de Chile S.A. (SQM) が 26% を、米国 Rockwood Holdings, Inc. 傘下の独 Chemetall GmbH (Chmetall) が 17% を、米国 FMC Corporation (FMC) が 14% を生産している。また、15% はオーストラリアで生産されたものだが、この殆どが Talison Lithium Limited (Talison) によるもので、リチウムの供給は、これら 4 社が約 7 割のシェアを持つ寡占市場となっている³⁾。

図2はリチウムの最大手メーカーである SQM によるリチウム需要の予測である。自動車の電動化の流れを背景に、SQM はリチウム需要に関し、現在の年間 10 万トン (LCE) 前後から、2020年には 24~27 万トン (LCE)、2030年には 45~50 万トン (LCE) に急拡大すると予測している³⁾。一方、現在のリチウムの生産能力は、年間 15 万トン (LCE) 程度と言われており、このような需要の急増に対応するには、リチウム生産能力を増やすことが必要だと言える。特に、現在日本はリチウムイオン電池業界で最先端を行っており、リチウムイオン電池やその材料の生産の多くが日本で行われていることを考えると、日本にとってリチウムの安定的な供給は重要だと言える。

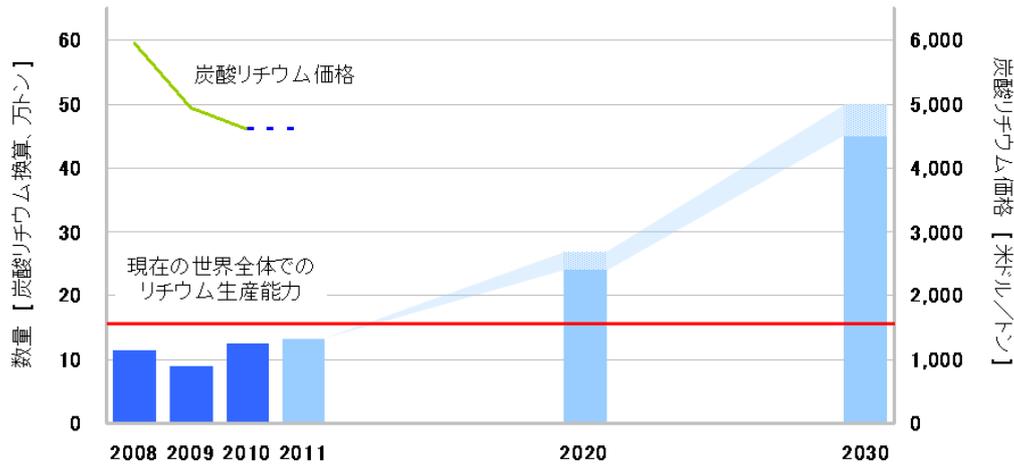


図2 SQMによる需要予測

2.4 炭酸リチウムの製造方法

リチウムを生産するには、かん水（塩湖にある塩分が多い地下水）からの生産と、鉱石からの生産の2通りがある。寡占している4社のうち、SQM、Chemetall、FMCの3社は塩湖のかん水から、Talisonは鉱石から生産しており、現在、リチウムの7割程度が塩湖かん水から生産されている³⁾。

塩湖のかん水からリチウムを作る場合、まず塩湖の地下からかん水を汲み上げる。これを大きなプールに貯め、太陽熱で水分を蒸発させ、塩や塩化カリウムなどを析出させることでリチウムの濃縮を進める。濃縮されたかん水にソーダ灰を加えることで沈殿した炭酸リチウムを得る。

これに対し、鉱石から生産する場合は、硫酸法と石灰法の2通りの方法があるが、通常は硫酸法が採用されている。硫酸法では、リチウム精鉱を硫酸化焙焼または硫酸化溶解し、硫酸リチウムとする。その硫酸リチウムを水で抽出し、中和後、溶液にソーダ灰を加えて炭酸リチウムを得る⁴⁾。

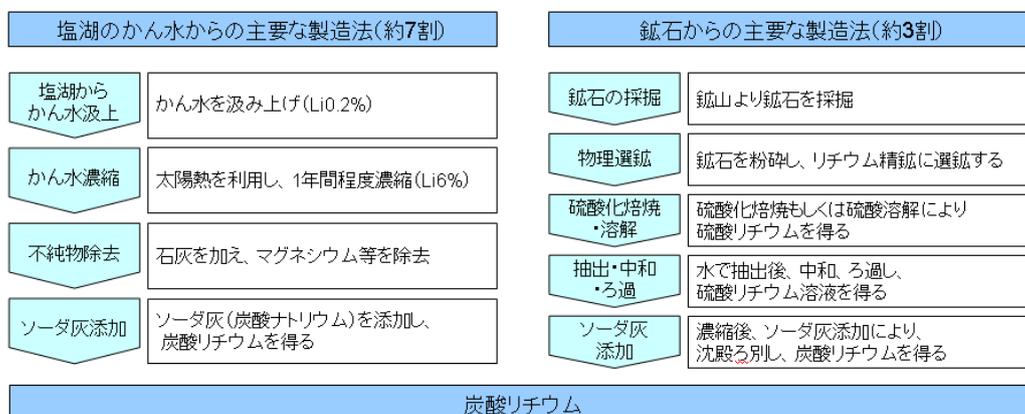


図3 炭酸リチウムの製法

塩湖かん水からの生産と、鉱石からの生産を比較すると、プロセスの確立、初期投資の小ささ、という観点から、鉱石からの生産の方が、生産開始や生産能力拡張が容易だと言われている。一方で、太陽熱という自然のエネルギーを最大限活用できることから、塩湖からの生産の方が操業コストが安い。その為、需要家の要求を満たすようなコスト競争力のあるリチウムを生産するには、塩湖かん水からの生産が有利だと言われている⁵⁾。その為、今後も塩湖かん水からの生産が主流だと思われる。

しかし、塩湖かん水からリチウムを生産する場合、かん水の組成毎に濃縮の進み方が異なる為、どのようなプロセスでリチウムを回収するかにより操業コストに大きな差が生じる。その為、今後十分な生産能力を確保する為に、新しい塩湖の開発を進めるに当たっては、リチウムの回収技術の開発が重要である。

3. リチウム資源開発の現状

3.1 リチウムの資源量と埋蔵量

2011年に米国地質学会はリチウムの埋蔵量を約7,000万トン（LCE）と発表した⁶⁾。この埋蔵量は、現在のリチウム需要が年間10万トン（LCE）前後、そして将来的には年間50万トン（LCE）程度になるとしても、需要を賄うのに十分な量である。しかも、海水やボリビアのウユニ塩湖かん水などに含まれるリチウムは、まだ適切な回収法が開発されておらず、埋蔵量としては計算されていない。今後の回収法の開発により、これらも埋蔵量とみなせるようになる可能性があり、リチウム資源の枯渇を心配する必要は無いと思われる。

3.2 主要なリチウム資源開発案件

下図4は現在リチウム生産の操業地および知名度の高い開発計画をまとめたものだが、塩湖資源が南米および中国内陸部に集中していることが特徴的である。

このように偏在しているリチウム資源（特に塩湖資源）に対し、今後の日本におけるリチウム需要の急増に対応する為、日本の企業がリチウム資源の確保や開発の支援に乗り出している。

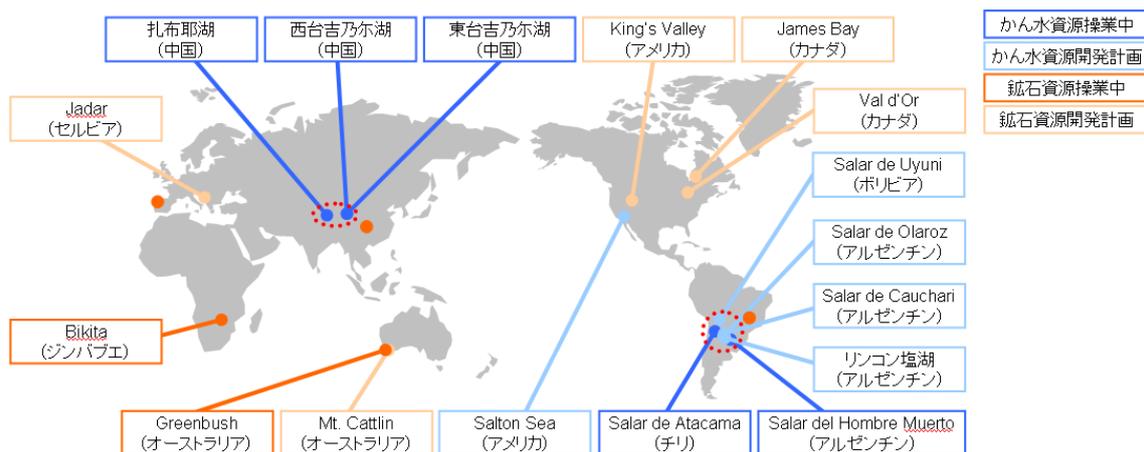


図 4 世界の主要リチウム資源

3.3 日本企業によるリチウム資源確保・開発の動向

下表 2 は、報道等の情報を元に、日本企業によるリチウム資源の確保・開発の状況を纏めたものである。日本企業とは言っても、ユーザーではなく、直接的には商社が中心になって、リチウム資源の確保や開発に取り組んでいる。このように多くのリチウム資源開発案件があり、日本企業もその支援を行っているが、需要を満たすのに十分な生産能力が整備されるかは、今後も各案件の進捗を注視していく必要がある。そして特に、リチウム資源開発の場合は、きちんとリチウムを回収する技術を確立できるかが鍵だと思われる。

表 2 主要な日本企業によるリチウム資源開発・確保事例

企業名	パートナー	案件名	タイプ	生産開始(予定)	生産能力(想定)	取組内容
伊藤忠商事	Symbol Materials *	Salton Sea (アメリカ)	地熱発電所 かん水	2013年	16,000 トン/年	出資
豊田通商	Orocobre *	Salar de Olaroz (アルゼンチン)	塩湖かん水	2012年	16,400 トン/年	共同F/S JV組成予定
三井物産	Canada Lithium	Val d' Or (カナダ)	鉱石	2012年	20,000 トン/年	製品引取権
住友商事 三菱商事	ボリビア鉱山公社 *	Salar de Uyuni	塩湖かん水	未定	未定	技術協力
三菱商事	Lithium Americas	Salar de Cauchari (アルゼンチン)	塩湖かん水	2014年	20,000 トン/年	出資
	Galaxy Resources	Mt. Cattlin (オーストラリア)	鉱石	2011年	17,000 トン/年	製品引取権

* 石油天然ガス・金属鉱物資源機構の支援を受けている案件

(生産能力は炭酸リチウム換算)

4. まとめ

以上のように、自動車の電動化の影響でリチウムの需要は急増することが予想され

ている。日本は世界有数の自動車産業を持ち、また自動車の電動化に使われるリチウムイオン電池でも世界をリードしており、リチウム資源を確保することは日本にとって意味のあることだと思われる。

自動車の電動化等でリチウム需要が増す際には、資源の枯渇が心配されるものの、リチウムの埋蔵量は十分にあり、枯渇の心配はない。しかし、現在のリチウムの生産能力は限られており、今後の需要の急増に併せて、十分な生産能力が整備されることは必要である。その為、日本の商社なども、リチウム資源開発の支援等を行い、リチウムの確保に協力している。

また、リチウム資源の整備に当たっては、ユーザーのコスト要求に応える為にも、コスト競争力がある塩湖資源の開発が必要だと思われる。塩湖資源の場合、個々の塩湖かん水組成に合わせたリチウム回収法の確立が重要である。そして、その際には(財)塩事業センターの電気透析・加熱晶析技術など、日本の持つ海水資源に対する技術・知見が応用できる可能性があり、日本のリチウム資源確保に繋がる事が期待されている。

引用文献

- 1) 国立天文台, “理科年表 平成 21 年”, 丸善株式会社, pp.364-371, 395, 496-497(2008)
- 2) 西美緒, “リチウムイオン二次電池の話”, 裳華房, pp.19-23(1997)
- 3) Sociedad Química y Minera de Chile S.A., Corporate Presentation, pp.12-13(2011)
- 4) 独立行政法人 石油天然ガス・金属鉱物資源機構, “レアメタルハンドブック 2010” 佐伯印刷株式会社, pp.316-317(2010)
- 5) 阿倍幸紀, 片山弘行, 村上尚義, “3rd Lithium Supply & Markets Conference 2011 参加報告”, JOGMEC カレント・トピックス, 11-08 号, pp.7-8(2011)
- 6) U.S. Geological Survey, “Lithium”, Mineral Commodity Summaries, January 2011, pp.94-95(2011)

南米塩湖かん水からのリチウム回収技術開発の現状と展望

海水総合研究所 瀧脇 哲司

1. はじめに

塩湖を対象としたリチウム(以降、Li と略記)資源開発では、如何に効率的にかん水中の Li を濃縮するかが重要なポイントとなる。海水総合研究所では、独立行政法人 石油天然ガス・金属鉱物資源機構(以降、JOGMEC と略記)の「かん水からのリチウム回収システム開発に関する共同スタディ(2008 年度)」への参画、および三菱商事株式会社との共同スタディ(2010 年度)において、前者ではボリビアのウユニ塩湖、後者ではアルゼンチンのカウチャリ塩湖を対象に、わが国の製塩技術を活用した Li 回収技術の開発を実施してきた。

本講演では、塩湖かん水からの Li の濃縮に係る技術における現状と課題、および製塩技術を活用した Li 回収技術の考え方を述べるとともに、これまでに実施してきた 2 つの塩湖かん水からの Li 回収技術開発について、その概要を述べる。

2. 塩湖からの Li 回収における現状と課題

2.1 塩湖かん水の特徴

表 1 にウユニ塩湖、カウチャリ塩湖および世界における炭酸リチウム(以降、 Li_2CO_3 と略記)生産量の 40% を占めるチリのアタカマ塩湖のかん水組成¹⁾を示す。各塩湖かん水の Li 濃度は、ウユニ塩湖で 0.89g/kg(890ppm)、カウチャリ塩湖で 0.7g/kg(700ppm)、アタカマ塩湖で 3.0g/kg(3,000ppm)と、海水の Li 濃度 0.00018g/kg(0.18ppm)に比較して非常に高い。その他の陽イオンについては、ナトリウム(以降、Na と略記)、カリウム(以降、K と略記)、マグネシウム(以降、Mg と略記)の濃度が高く、特に Na は 3 塩湖とも 60g/kg(60,000ppm)以上と高い濃度であった。陰イオンについては、硫酸イオン(以降、 SO_4 と略記)の濃度が高く、ウユニ塩湖で 19.8g/kg、カウチャリ塩湖で 20.9g/kg、アタカマ塩湖で 8.8g/kg であった。

表 1 塩湖かん水の組成

	[g/kg]								
	Li	K	Na	Ca	Mg	Cl	SO_4	B	SO_4/Li
ウユニ塩湖	0.89	17.41	64.54	0.26	18.72	158.91	19.81	0.71	22.3
カウチャリ塩湖	0.70	5.45	100.52	0.23	1.46	151.61	20.88	1.03	30.0
アタカマ塩湖	3.00	29.70	60.10	0.40	15.30	171.40	8.80	0.65	2.9

2.2 Li 回収における現状と課題

図 1 に既に実用化されているアタカマ塩湖における Li 回収プロセス(以降、アタカマ法と略記)を示す。アタカマ法では、まず、揚水した塩湖かん水をソーラーポンド(以降、SP と略記)に導入し、天日によりかん水を蒸発濃縮させる。この濃縮過程において、Na は塩化ナトリウム(以降、NaCl と略記)、K は塩化カリウム(以降、KCl と略記)として析出させる。NaCl、KCl が析出除去され、Li が 10g/kg 程度まで濃縮されたかん水は次の SP に移され、さらに濃縮を進める。15~18 ヶ月に及ぶ期間を経て、Li は 60g/kg 程度まで濃縮されるが、天日で濃縮するため、気候や気象条件の影響を受け易い。

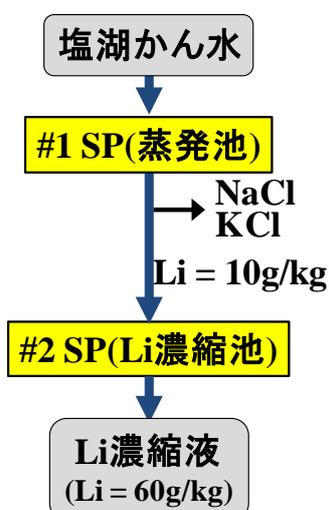


図 1 アタカマ法の概略

一方、このアタカマ塩湖かん水の特徴は、表 1 に示すように、 SO_4 濃度と Li 濃度との比(SO_4/Li)が 2.9 と、ウユニ塩湖の 22.3、カウチャリ塩湖の 30.0 に比較して小さい、すなわち SO_4 濃度が低い点にある。図 2 はウユニ塩湖、カウチャリ塩湖、アタカマ塩湖における Li の濃縮挙動を模式的に示したものである。アタカマ塩湖のように、 SO_4 濃度が低いかん水では、Na や K は NaCl、KCl として析出除去が可能であり、Li は 60g/kg 程度まで濃縮することができる。

ウユニ塩湖のように SO_4 濃度が高く、Mg 濃度も高いかん水では、Li はある程度まで濃縮できるものの、濃縮初期に含水性の高い硫酸マグネシウム(以降、 MgSO_4 と略記)が析出するために、Li はかん水とともに析出物内に包含され、6g/kg 以上ではシャーベット状の MgSO_4 だけが残るような状態となり、Li 濃縮液を取り出すことが困難である。

また、カウチャリ塩湖のように、 SO_4 濃度が高く、Mg 濃度が低いかん水の場合には、Na は NaCl、硫酸ナトリウム(以降、 Na_2SO_4 と略記)、K は KCl、硫酸カリウム(以降、

K_2SO_4 と略記)として析出除去可能であるが、濃縮初期に硫酸リチウム(以降、 Li_2SO_4 と略記)の析出が生じるため、Li 濃度 4g/kg 程度で濃縮限界となってしまう。

このように、 SO_4/Li が高いかん水の場合には、SP での濃縮はアタカマ法に比べて 1/10 程度の濃縮度しか得られない。

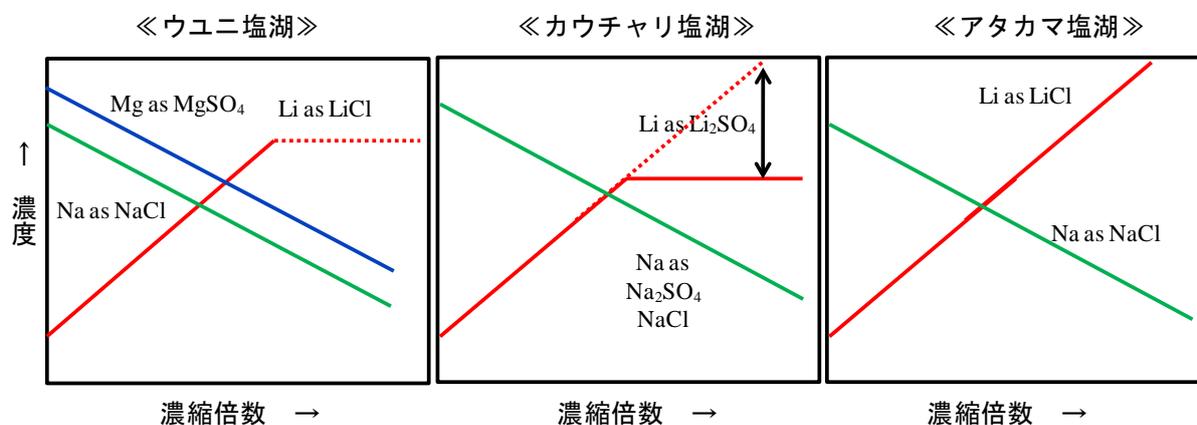


図 2 SP における濃縮挙動のイメージ

そのため、わが国を含めた多くの国々は、図 3 に示した反応晶析法や吸着法などにより、塩湖かん水中の SO_4 の影響を排除し、かん水組成をアタカマ塩湖に近づける方法を試みている。以下に、JOGMEC が報告している反応晶析法、吸着法の概要および課題について述べる。

反応晶析法は、まず、SP において Na を NaCl あるいは Na_2SO_4 として析出除去した後に、塩化カルシウム(以降、 $CaCl_2$ と略記)あるいは酸化カルシウム(以降、CaO と略記)などを添加して、 SO_4 を硫酸カルシウム(以降、 $CaSO_4$ と略記)として析出除去する。次に、 SO_4 を排除したかん水は、SP でさらに濃縮が行われ、Li 濃縮液を得る。この技術は、アタカマ法と同様に SP を主体としているためプロセス構成は単純であるが、同法と同じく、Li の濃縮には長い期間を要する。また、膨大な薬剤を添加する必要があり、析出除去した生成物の処理も必要となるため、多大なコストを要する。

吸着法は、Li を選択的に吸着可能な吸着剤を用いて、塩湖かん水から直接 Li を回収する方法である。この方法では、かん水組成の影響を受け難く、吸着剤から Li を脱着した液(以降、脱着液と略記)には SO_4 を含めた不純物が除去されているため、Li 単独の濃縮が可能となる。しかし、脱着液中の Li 濃度は 2~10g/kg 程度¹⁻²⁾と低く、SP などによる脱着液の濃縮が必要となる。また、本法は、吸着・脱着操作においてかん水や脱着液の pH 制御が必要であるため薬剤コストが膨大となり、吸着・脱着操作の繰り返しにおいて吸着剤が徐々に溶出するため、溶出物の分離も必要となる。

このように現在試行されている技術には課題が多く、現状では SO_4 の多い塩湖かん水からの Li 回収技術は確立するに至っていない。このため、塩湖かん水組成、気象条件の影響を受けず、塩湖から Li を工業的に回収可能な技術の確立が望まれている。

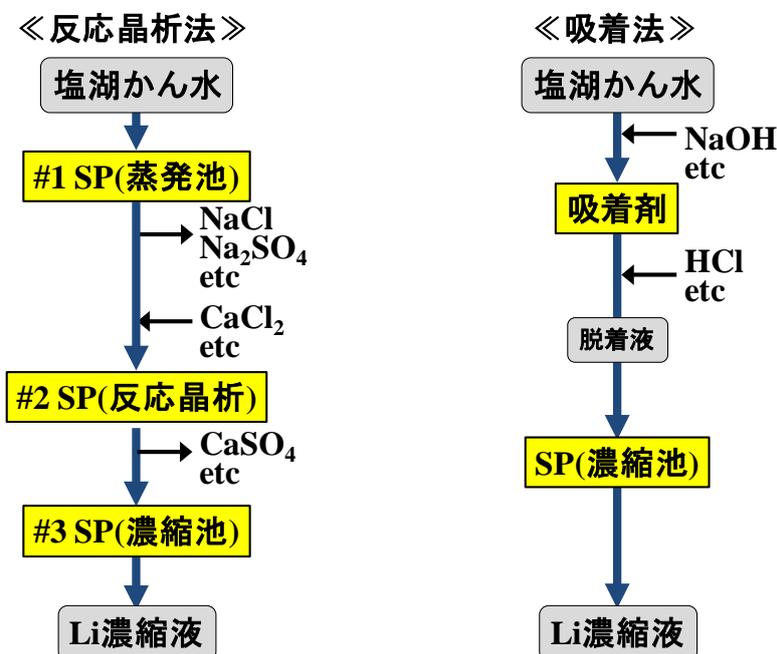


図3 反応晶析法、吸着法の概略

3. 製塩技術を活用した Li 回収プロセスの概要

3.1 プロセス構築におけるコンセプト

わが国固有の製塩技術であるイオン交換膜法製塩技術では、イオン交換膜を用いて海水中の塩分を濃縮するが、 NaCl を効率的に生産するために、2価イオンを透り難くなるように特殊な処理をした膜を使用する。したがって、このようなイオン交換膜を活用すれば、塩湖かん水中の2価イオンである SO_4 、 Mg やカルシウム(以降、Ca と略記)などは分離除去され、Li などの1価イオンを効率的に濃縮することができる。図4に製塩技術を活用した Li 回収プロセスを示す。本プロセスでは、まず、SP において塩湖かん水の予備濃縮を行ったかん水(以降、

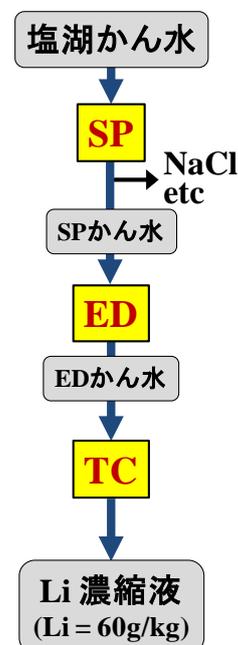


図4 製塩技術を活用した Li 回収プロセス

SP かん水と略記)は、イオン交換膜法濃縮プロセス(以降、ED と略記)に送られる。次に、ED では SP かん水中の2価イオンを分離除去し、Li を濃縮する。さらに、ここで

得たかん水(以降、ED かん水と略記)を加熱蒸発晶析プロセス(以降、TC と略記)によって濃縮することにより、Li 濃度 60g/kg 程度の Li 濃縮液を得るのである。このように、本プロセスは、SP を除けば製塩技術をそのまま活用した Li 回収技術である。

3.2 製塩技術の適用における課題と対策

前述したようにいずれの塩湖でも、かん水には Li よりも Na が高い濃度で含まれる。イオン交換膜の性質上、陽イオンでは $K > Na > Li$ の順でイオンの選択性が小さくなるため、かん水をそのまま透析すると、ED で使用する大半の電流は Na の移動で消費され、Li を効率的に濃縮することはできなくなってしまう。

このため、効率的に Li を ED において濃縮するために、図 4 に示すように SP において塩湖かん水を予備濃縮することにより、Na を NaCl として選択的に析出分離することを検討した。なお、本方法については、特許取得中のため詳細は述べられないが、選択分離は薬剤添加等をしなくても可能であった。

4. 製塩技術を適用した Li 回収プロセスの検証

4.1 濃縮実験結果

本項では、3.2 項のプロセスに基づいた濃縮実験結果について述べる。なお、SP 濃縮実験では現地から送付された塩湖かん水を用い、以降のプロセスでは各濃縮実験で得られた組成に基づいて調製したモデルかん水を用いた。

表 2 にウユニ塩湖、カウチャリ塩湖のかん水を対象とした各プロセスの濃縮実験結果を示す。3.2 項で述べた SP による塩湖かん水の予備濃縮において、ウユニ塩湖では $Na/Li = 1.19$ 、カウチャリ塩湖では $Na/Li = 1.80$ といずれも塩湖かん水に比べて、大幅に Na を低減できている。ただし、この SP による濃縮期間は、20°C 環境下で 1~2 ヶ月であった。

さらに、この SP かん水を対象に ED を用いて電気透析実験を実施した結果、ED かん水中の Li はウユニ塩湖では 11.95g/kg、カウチャリ塩湖では 9.02g/kg まで濃縮でき、 SO_4/Li は 0.5 程度まで低減できた。

次に、この ED かん水を TC に供給して加熱蒸発させた TC かん水では、ウユニ塩湖、カウチャリ塩湖とも、Li は 60g/kg 程度まで濃縮することが可能であった。

以上より、製塩技術は Li 回収技術に適用できるものと考えた。

表 2 濃縮実験で得られた各プロセスの液組成

		[g/kg]						
	かん水	Li	Na	K	Cl	SO ₄	Na/Li	SO ₄ /Li
ウユニ塩湖	塩湖	0.89	64.54	17.41	158.91	19.81	72.76	22.34
	SP	3.98	4.76	11.59	148.80	38.11	1.19	9.57
	ED	11.95	19.25	44.87	182.81	7.45	1.61	0.62
	TC	56.65	3.23	33.88	352.07	1.81	0.06	0.03
カウチャリ塩湖	塩湖	0.70	100.52	5.45	151.61	20.88	144.44	30.00
	SP	6.52	11.71	19.15	181.34	65.80	1.80	10.09
	ED	9.02	25.31	55.23	153.76	3.00	2.81	0.33
	TC	55.15	1.16	12.54	313.70	0.35	0.02	0.01

4.2 プロセス構成と設備規模

(1) プロセス構成

図 5 に製塩技術を活用した塩湖かん水からの Li 回収プロセスの概略を示す。Li 回収プロセスは、これまでに述べたように、わが国の製塩技術をベースに構成した。また、本プロセスでは、ED の透析操作に電力を必要とするため、

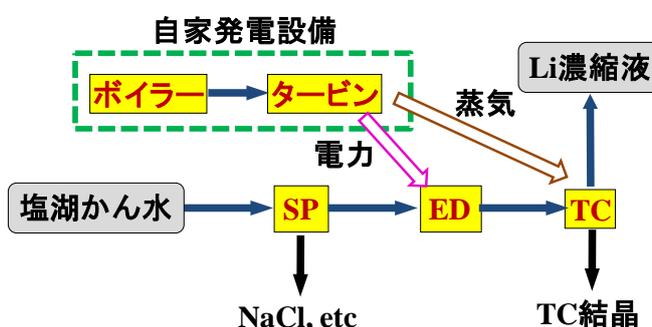


図 5 製塩技術を活用した塩湖かん水からの Li 回収プロセスの概略

わが国の製塩工場と同様に自家発電設備を併設した。この自家発電設備では、効率的に電力・熱源を確保するため、コジェネレーションシステムを採用し、発電した電力は ED を含めたその他動力に、タービンの背圧蒸気は TC などの熱源に供給することとした。

(2) 設備規模

表 3 に年間 Li₂CO₃ 生産量 20,000 トンに必要な Li 回収プロセスの設備規模について試算した結果を示す。なお、表中にはわが国の製塩工場の平均的な生産能力である年間塩生産量 200,000 トンの設備規模を併記した。今回検討した Li 回収プロセスに必要な ED、TC、ボイラー、タービンの規模は、わが国で稼働している製塩工場と同程度の規模であるため、新たな設計を必要とせず、本技術をそのまま導入できるものと考えられた。現在、本プロセスについては、プラント設計会社と協力し、プロセス全体の構成、フローについて検証を進めている。

表 3 Li 回収プロセスの設備規模(年間 Li_2CO_3 生産量 20,000 トン)の試算結果と年間生産量 200,000 トン規模のイオン交換膜法製塩プロセスとの対比

設備	単位	Li回収プロセス	製塩プロセス
ED	基	18	20
TC	m^2 (伝熱面積)	2,000	5,500
ボイラー	トン/hr (蒸気発生量)	60	70
タービン	kVA (発電量)	10,000	11,000

4.3 製塩技術を活用した Li 回収技術の特徴

本項では、Li 回収技術に製塩技術を適用した場合の特徴を概説する(2 項で述べた技術との対比は表 4 を参照)。なお、以下では、製塩技術を活用した Li 回収技術を製塩法と呼ぶ。

(1) Li 濃縮操作

製塩法では、SP による塩湖かん水の予備濃縮(期間：1~2 カ月)以降のプロセスは製塩技術の適用により機械化され、安定的に連続 Li 濃縮操作が可能となる。これより、製塩法は 2.2 項で述べたアタカマ法に比較して、Li 濃縮に掛かる期間を大幅に短縮できる。

(2) プロセス建設

アタカマ法では、年間 Li_2CO_3 生産量 20,000 トンあたりの SP 所要面積は 5km^2 と広大である。このため、SP を主体とした Li 回収技術では、広大な土地の造成期間に加え、Li 濃縮に 1 年以上の期間が必要なことから、製品としての Li_2CO_3 を得るには少なくとも 2 年以上かかるものと考えられる。これに対し、製塩法は、SP の利用期間が短く、Li 濃縮操作が機械化されているため、プロセスに係る所要面積は小さく、 Li_2CO_3 の生産はプロセス建設終了直後に行える。参考として、年間塩生産量 200,000 トン規模の製塩工場の所要面積は 0.01km^2 程度である。

ただし、製塩法は、ED や TC、自家発電設備など機器および設備の導入が必要となるため、初期投資が大きくなる。

(3) ランニングコスト

製塩法では、ED 操作のための電力が主要なランニングコストとなる。これまでの検討で得られた ED 操作における電力消費量は、わが国の製塩工場と同じレベルにあり、実用においては問題のない範囲と考えられる。なお、電力コストについては、現地のエネルギー資源価格などを踏まえ検討を進める予定である。薬剤については、ED の運

転管理において酸溶液が必要となるが、この用途は装置を循環する溶液の pH 制御用であるため、反応晶析法や吸着法で使用する薬品の量と比較すると極めて少ない。また、ED で用いるイオン交換膜については、破損が生じない限り 10 年程度は十分使用可能である。

以上、製塩技術を活用した Li 回収技術の特徴を考慮すると、設備について初期投資は大きなものとなるが、どのような塩湖かん水組成でも Li 濃縮が可能であるとともに、Li 濃縮期間を大幅に短縮できる。

表 4 製塩技術を活用した Li 回収技術の特徴

		アタカマ法	反応晶析法	吸着法	製塩法
Li濃縮操作	塩湖かん水組成の影響	◎	△	◎	◎
	気象条件の影響	SPでの濃縮操作に影響大	SPでの濃縮操作に影響大	SPでの濃縮操作に影響大	かん水の予備濃縮(SP)以降のプロセスは製塩技術の適用により機械化
	濃縮期間	1年以上 △	1年以上 △	1年以上 △	上記より連続濃縮操作が可能 ◎
プロセス建設	所要面積※	SP用の土地>5km ² △	SP用の土地>5km ² △	SP用の土地>5km ² △	製塩工場の 所要面積<0.01km ² ◎
	建設コスト	広大な土地の 造成コスト大 ○	広大な土地の 造成コスト大 ○	広大な土地の 造成コスト大 ○	設備の初期投資大 △
	安定稼働までの期間	土地造成+Li濃縮期間 △	土地造成+Li濃縮期間 △	土地造成+Li濃縮期間 △	建設直後、稼働可能 ◎
ランニングコスト	薬剤コスト	◎	△	○	◎
	電力コスト	◎	◎	○	ED操作で電力を使用 △
	維持管理コスト	SPでの生成物除去コスト大 ○	SPでの生成物除去コスト大 ○	吸着剤の溶出物の 処理コスト △	◎
総合評価		○	×	△	◎

※年間Li₂CO₃生産量20,000トンあたり

4.4 今後の展望と課題

以上の検討により、製塩技術を活用することによって、塩湖かん水組成、気象条件の影響を受けず Li は効率的に回収できるものとする。しかし、これまでの検討は、モデル実験を主としているため、今後、現地において各プロセスの濃縮性能の検証、また、これに基づいたプロセスの最適化設計が必要である。

また、本講演では述べなかったが、カウチャリ塩湖かん水を対象に KCl の回収技術も検討しており、TC において析出除去した NaCl および KCl の混合物から高純度 KCl を回収することを考えている。現地法人から年間 40,000 トン以上の生産を求められているが、現時点で約 70,000 トンの生産が可能であることを提案している。

Li 回収技術とは別に、これまで製品である Li₂CO₃ の製造プロセスについては十分な検討を実施していないため、今後は JOGMEC の共同スタディにも参画し、効率的な反

応晶析法を含めた検討を実施したいと考えている。

5. おわりに

わが国固有のイオン交換膜法製塩技術をベースとした塩湖かん水からの Li 回収技術を検討した結果、効率的な技術の構築への可能性を示すことができた。

今後、ますます Li 資源獲得への動きは活発になるものと考えられるが、わが国の製塩技術が世界の Li 回収技術の骨格となるよう、その有用性を世界に向け発信したいと考える。

引用文献

- 1) 阿部幸紀, “レアメタルシリーズ 2010 リチウム資源の現状”, JOGMEC 金属レポート, **40**, pp.33-46 (2010)
- 2) 宮井良孝, 加納博文, 馮 旗, 大井健太, “脱着液からのリチウムの濃縮・分離条件の検討”, 日本海水学会誌, **49**, pp.220-225(1995)

Memo