

海洋深層水からのレアメタル回収技術の開発

評価技術課 奈須野雅明 角田龍則 関口徳朗 九曜英雄

中央研究所 榎本祐嗣

1. 緒言

海水中には様々な鉱物資源が存在し、その量は陸上の埋蔵量より大きいと推測されており、海水からのレアメタルの回収には大きな期待が寄せられている。中でもリチウム電池の電極材料として注目を集めているリチウムは、海水中では濃度は約 0.1~0.2mg/L と低い、海水全体では 2,300 億トンもの膨大な量が存在することになり、陸上の推測埋蔵量 990 万トンをはるかに凌ぐ^り。また、他のレアメタルに比べれば濃度が高く、海水からの回収で最も経済的に成り立つレアメタルであると考えられている。

現在、マンガ酸化物系のリチウム吸着剤を中心に、海水からのリチウム回収が検討されてきているが、吸着速度が小さく実用化のレベルには達していない。

そこで本研究では、リチウム吸着剤の吸着速度を高めるために、吸着剤を微細化し、吸着表面積を飛躍的に増大させるを試みるとともに、この微細化吸着剤を用いた新規なリチウム捕集材を考案し、深層水を含めた海水からのリチウム回収技術の実用化を目指す。

本年度は、図1の概念図で示すように、超高压で粒子同士を衝突させ微粒化する湿式微粒化法を用いたリチウム吸着剤の微細化の可能性について検討したので報告する。

また、リチウム吸着剤粒子を用いた捕集材モジュールを製造するために捕集材担体にリチウム吸着剤を固定化しなければならないが、吸着性能を最大限に発揮するために吸着剤の表面積をなるべく減少させず固定化する必要がある。そのために、本研究ではバインダーを用いずに熱プレスでリチウム吸着剤を直接ポリフェニルサルファイド(PPS)繊維表面に固定化する方法について検討したので併せて報告する。

2. 実験方法

2.1 湿式微粒化法によるリチウム吸着剤の微細化

使用したリチウム吸着剤は戸田工業(株)製 マンガン酸リチウム HPM-6050 である。微細化には、スギノマシン(株)製スターバースト ミニを用い、リチウム吸着剤を

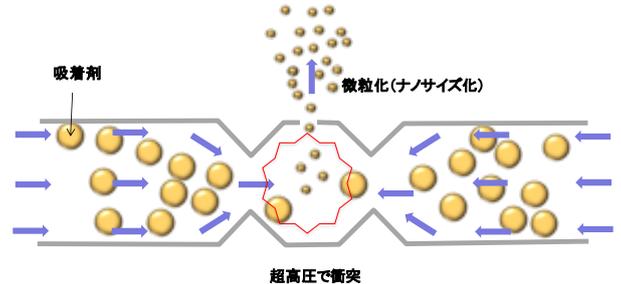


図1 超高压微粒化法の概念図

100g/L になるようにエタノールに加えたものを圧力 200MPa で処理した。粒径は、微細化処理後、直ちにレーザー回折散乱式粒度分布測定装置で測定した。

2.2 熱プレス法

熱プレスは、アズワン製熱プレス機 AH-IT を用いた。PPS 繊維は布状になったものを使用し、リチウム吸着剤は前出の微細化前のマンガ酸化リチウムを使用した。リチウム吸着剤をエタノールでスラリー化して PPS 繊維布に塗布し、熱プレス機でプレスした。300kgf で加圧しながら加熱を開始し、プレス板温度が 280°C となったところでプレスを終了した。冷却後、エタノール中で超音波洗浄し、余分な吸着剤を除去した。

3. 結果

3.1 吸着剤の微細化

湿式微粒化法でリチウム吸着剤を微細化した結果を表1に示した。平均粒径 10.2 μm の吸着剤は1回の処理で 2.1 μm まで一気に微細化されるとともに、偏差も小さく

表1 湿式微粒化法による吸着剤の微細化

処理回数/回	平均粒径/ μm	標準偏差/ μm
0	10.2	3.7
1	2.1	0.7
3	2.1	0.7
5	2.1	0.7
7	1.9	0.6
10	1.7	0.6

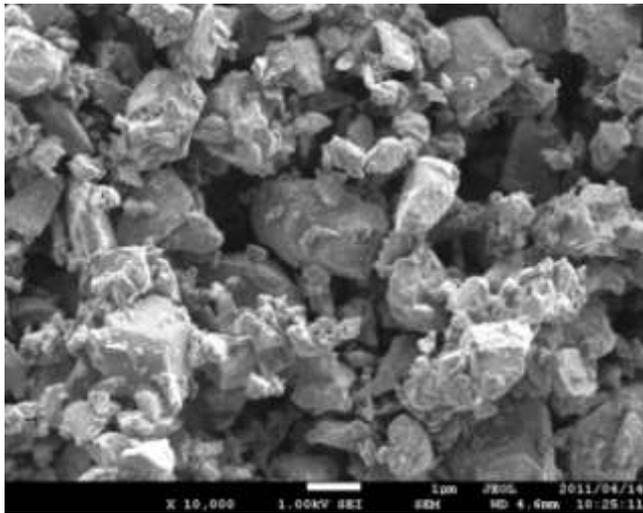


図2 湿式微粒化法により微細化された吸着剤
処理回数:10回 倍率:10,000倍

なり粒度が揃うことがわかった。さらなる微細化のために処理回数を増やしてもさほど粒径は変化せず、徐々に小さくなり、10回の処理回数でも平均粒径は1.7 μm までにしかならなかった。しかしながら、50gのリチウム吸着剤を1回処理する時間は5分と短く、マンガン酸リチウム系吸着剤の有効な微細化方法であることがわかった。

また、10回処理時の吸着剤のSEM写真を図2に示した。粒子はいずれも角を持つ形状であり、粒子同士がぶつかって劈開したことが分かる。

3.2 熱プレスによるPPS繊維への固定化

PPS繊維は、優れた耐薬品性や耐熱性を持つPPS樹脂から製造されており、約280 $^{\circ}\text{C}$ の高い融点を持つ。この融点温度で、各種PPS繊維布（フェルト、綾織組織、朱子織組織）とリチウム吸着剤をプレスしたところ、繊維布に吸着剤が固定化されることが確認できた。固定化量は布の組織構造によって異なるが、今回使用した布では、1g当たり0.25~0.4gの吸着剤が固定化された。図3に繊維断面のSEM写真を示した。繊維表面にリチウム

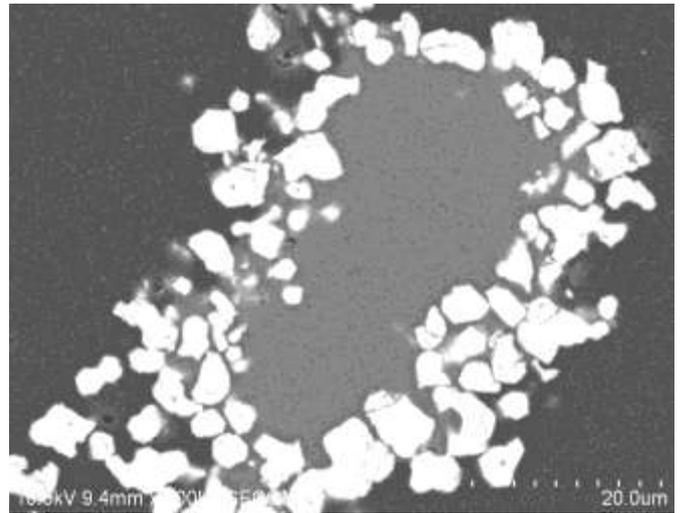


図3 PPS繊維に固定化された吸着剤
基材：フェルト状PPS繊維布

吸着剤が喰い込み固定化されていることが分かる。

3. 結言

海水からレアメタルの一つであるリチウムの回収速度の向上を目的に、リチウム吸着剤であるマンガン酸リチウムの微細化を試みたところ、超高压湿式微粒化法を用いることにより、1 μm 程度の大きさまで容易に微細化できることがわかった。

また、捕集材モジュールを製造するため、リチウム吸着剤と担体であるPPS繊維への固定化方法について検討したところ、融点温度で熱プレスすることによりリチウム吸着剤を繊維表面上に固定化できることがわかった。

今後、微細化したマンガン酸リチウム吸着剤を用い、海水からのリチウム吸着速度を測定するとともに、捕集材モジュールの吸着性能や耐久性について検討を進める。

「参考文献」

- 1) Science & Technology Trends, December(2010)

キーワード：海洋深層水、レアメタル、リチウム、回収、吸着剤、マンガン酸リチウム
Development of Recovery System of Rare Metal from Deep Seawater

Evaluate Technology Section; Masaaki NASUNO, Tatsunori KAKUDA, Noriaki SEKIGUCHI, Hideo KUYO
Central Research Institute; Yuji ENOMOTO

Lithium manganese oxide adsorbent for Li^+ has been micronized to ca. 1 μm by using Ultra high-pressure homogenizer in order to increase the recovery rate of Lithium from seawater. And to make adsorbent modules for practical use, the fixation method of lithium manganese oxide on Polyphenylene Sulphide textile was investigated. In result, the heat press has been considered to be good method on condition that pressure was 300kgf and the temperature was 280degreee, melting point. It was observed by electron microscope that adsorbents was wedged well on surface of Polyphenylene Sulphide fiber.