

9011 無機イオン交換体による海水中のリチウムの採取

辻 正道(東京工業大学)

1. はじめに

海水は、リチウム ($170 \mu\text{g/L}$)、ストロンチウム ($8500 \mu\text{g/L}$)、ルビジウム ($120 \mu\text{g/L}$) 等の有用成分を含んでいる。海水中のこれら有用成分の分離抽出を従来の方法で効果的に行なうことは困難であると考えられている。申請者らは、上記成分の分離に効果的な各種のアンチモン酸およびアンチモン酸塩、チタンやマンガンの含水酸化物を見だしさらに、イオン記憶効果を利用して、 Li^+ イオン記憶アンチモン酸の合成に成功した。

本研究では、上記のイオン記憶効果を、ニオブ酸へ適用し、立方晶系ニオブ酸C-NbAが新しいイオン記憶結晶として挙動する事を見いだした。

2. 実験

2.1 LiNbO_3 およびC-NbAの合成¹⁾ 五酸化ニオブと炭酸リチウムをLi/Nbモル比1:1でガラス乳鉢中に採り十分混合したのち、 900°C で24h加熱する事により LiNbO_3 を合成した。これを8M HNO_3 中 105°C で加熱する事により、リチウムを除去し、C-NbAを得た。生成物の同定・組成決定は、化学分析(AAS)、熱分析(TG, DTA)および粉末X線回折分析により行なった。C-NbAのリチウム含有量は、濃硫酸を加えて加熱溶解し、標準添加法で定量した。

2.2 吸着量のpH依存性 pHを変化させたイオン強度0.1の(MNO_3+MOH)($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Cs}$)溶液10.0mlを添加し、 30°C および 60°C で平衡にした。平衡到達後、上澄液のpH測定および金属イオンの定量を行ない、初濃度との差から吸着量を測定した。

3. 結果と考察

3.1 LiNbO_3 およびC-NbAの合成 LiNbO_3 およびC-NbAの粉末X線回折図形は、すでに報告されたものとよく一致した。C-NbAの含水組成は $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 0.995\text{H}_2\text{O}$ または HNbO_3 で表わすことが出来た。

3.2 吸着量のpH依存性 リチウムイオンに対するpH滴定曲線は、C-NbAが弱一塩基酸として挙動することを示した。吸着量のpH依存性は滴定曲線とよく対応し、リチウムイオンはpH8以上で一定の吸着量を示したが、他のアルカリ金属イオンおよびアンモニウムイオンの吸着はほとんど認められなかった (Fig.1)。また、 60°C の方が大きいLi吸着量を示した。このことから、C-NbAはアルカリ性領域でリチウムイオンにたいして非常に高い選択性を持つことがわかった。このリチウムイオンに対する高い選択性はイオン記憶効果が働いているためであると考えられた。

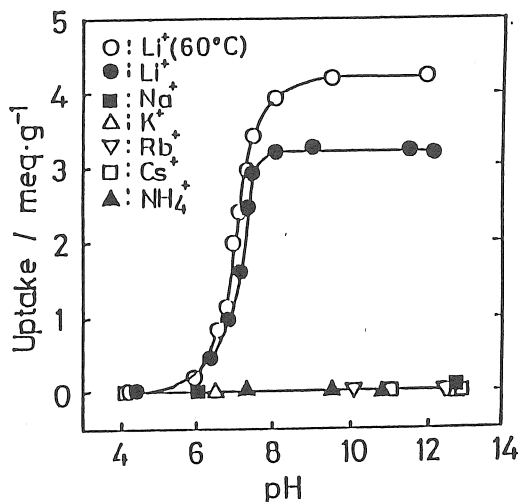


Fig.1 Uptake of monovalent cations as a function of pH on C-NbA at 30°C

文献

1. C.E.Rice and J.L.Jackel, J. Solid State Chem., 41, 308 (1982).

9011 無機イオン交換体による海水中のリチウムの採取

辻 正道（東京工業大学）

1. はじめに

海水には、微量の有用成分としてリチウム（ $170\mu\text{g/L}$ ）、ストロンチウム（ $8,500\mu\text{g/L}$ ）、ルビジウム（ $120\mu\text{g/L}$ ）、モリブデン（ $10\mu\text{g/L}$ ）やバナジウム（ $1.5\mu\text{g/L}$ ）などが含まれている。これらのうち、リチウムはその資源を100%外国に依存しているものの一つである。リチウムは現在の需要に加えて将来リチウム電池などへの需要が飛躍的に増大する可能性がある。さらに、核融合炉の商業規模での運転には現在のリチウム資源のみでは不十分であり、海水中のリチウム資源に頼らざるを得ない。したがって、わが国における資源戦略上から海水中のリチウムの分離抽出法の基礎を確立する必要がある。しかしながら、濃厚な塩溶液である海水中の微量成分を従来の方法で効果的に分離することは極めて困難であると考えられている。

無機化合物におけるイオン交換現象は古くから知られており、粘土鉱物、天然ゼオライトやモンモリロナイトなどのイオン交換特性が研究されてきた。近年、合成無機イオン交換体が耐熱性や耐放射線性をもつことから、高レベル廃液中の長寿命FP（ ^{137}Cs , ^{90}Sr など）や超ウラン元素の吸着分離材料として期待されている。最近では、ある種の合成無機イオン交換体が特定のイオンに対して高い選択性を持つことが報告され、多量成分が存在する濃厚塩溶液から共存している微量成分を効果的に分離回収または除去出来ることが報告されている。

申請者らは、上記成分の分離に効果的な新しい無機イオン交換体の合成とイオン交換の基礎的研究を行なった結果、各種のアンチモン酸およびアンチモン酸塩、チタンやマンガンの含水酸化物において特定の成分に対する高い選択性を見いだしている。すなわち、単斜晶系のアンチモン酸、イオンシーブ型酸化マンガン、アンチモン酸チタンおよびアンチモン酸スズはリチウムイオンに対して、正方晶系マンガン酸はカリウムイオンに対して高い選択性を示すことを見出した。¹⁻⁴

これら選択性無機イオン交換体のうち、イオンシーブ型酸化マンガン⁴は、 KMnO_4 と H_2O_2 から合成した MnO_2 に Li^+ を吸着させたのち、 500°C で焼成する事により得られた。硫酸酸性中で KMnO_4 と MnSO_4 から合成した正方晶系マンガン酸³は、

K^+ や Rb^+ に対して高い選択性を示した。これらの現象がイオン記憶効果に基づくものとして、アンチモン酸に適用した結果、 Li^+ イオン記憶アンチモン酸の合成に成功した。⁵ すなわち、4M $SbCl_5$ に1M $LiOH$ を添加して得られた沈澱を2日間60℃で熟成すると $LiSb(OH)_6$ が得られる。これを水洗・風乾したのち、900℃で4h加熱して合成した $LiSbO_3$ から、 Li^+ を11M HNO_3 で除去した。このときその骨格は強固な共有結合で保持され、得られた単斜晶系アンチモン酸は、 Li^+ イオン記憶結晶として挙動した。本研究では、イオン記憶効果を設計概念として用い、ニオブ酸への適用を試みた結果、立方晶系ニオブ酸C-NbAが新しいイオン記憶結晶として挙動する事を見いだした。

2. 実験

2. 1 ニオブ酸リチウムおよび立方晶系ニオブ酸C-NbAの合成

五酸化ニオブ30g(113mmol Nb)と炭酸リチウム8.34g(113mmol Li)をガラス乳鉢中でよく混合したのち、磁製ルツボにとり、900℃で24h加熱してニオブ酸リチウム $LiNbO_3$ を合成した。プロトンによる Li^+ の除去は、Rice & Jackelの方法に準じて行なった。^{6,7} すなわち、 $LiNbO_3$ に8M HNO_3 を添加し、105℃で17日間還流した。このとき硝酸は1日に1回交換し、最後にデカンテーションにより洗液のpHが7になるまで洗浄し、風乾して試料とした。

2. 2 生成物の同定および組成

合成した $LiNbO_3$ およびC-NbAの同定は、熱分析(TG, DTA)、粉末X線回折分析および赤外吸収スペクトル(IR)の測定により行なった。熱分析は、理学電気製サーモフレックス型熱分析装置を用い、10℃/minの昇温速度で、粉末X線回折分析はPhillips社製PW-1700型自動粉末X線回折装置で、IR測定はJASCO社製IR-810型スペクトロメータを用い、KBr錠剤法で行なった。

C-NbAのリチウム含有量は、濃硫酸を加えて加熱溶解し、Varian Techtron社製1100型原子吸光分光計を用い、標準添加法で定量した。

2. 3 pH滴定曲線

0.10gのC-NbAに、pHを変化させたイオン強度0.1の(MNO_3+MOH)($M=Li, Na, K, Rb, Cs$)溶液10.0mlを添加し、30℃および60℃で平衡にした。平衡到達後、上澄液のpH測定および金属イオンの定量を行なった。金属イオンは、上澄液の一定量を中和したのち H^+ 形Dowex50W-X8カラムに通して硝酸に変換し、中和滴定によって定量した。吸着量は、初濃度との差から求めた。

3. 結果と考察

3. 1 LiNbO₃およびC-NbAの合成

Nb₂O₅とLi₂CO₃を出発物質として合成したLiNbO₃およびLi⁺をH⁺で除去して得られたC-NbAの粉末X線回折図形 (Fig. 1) は、JCPDSカードに報告されたものと同

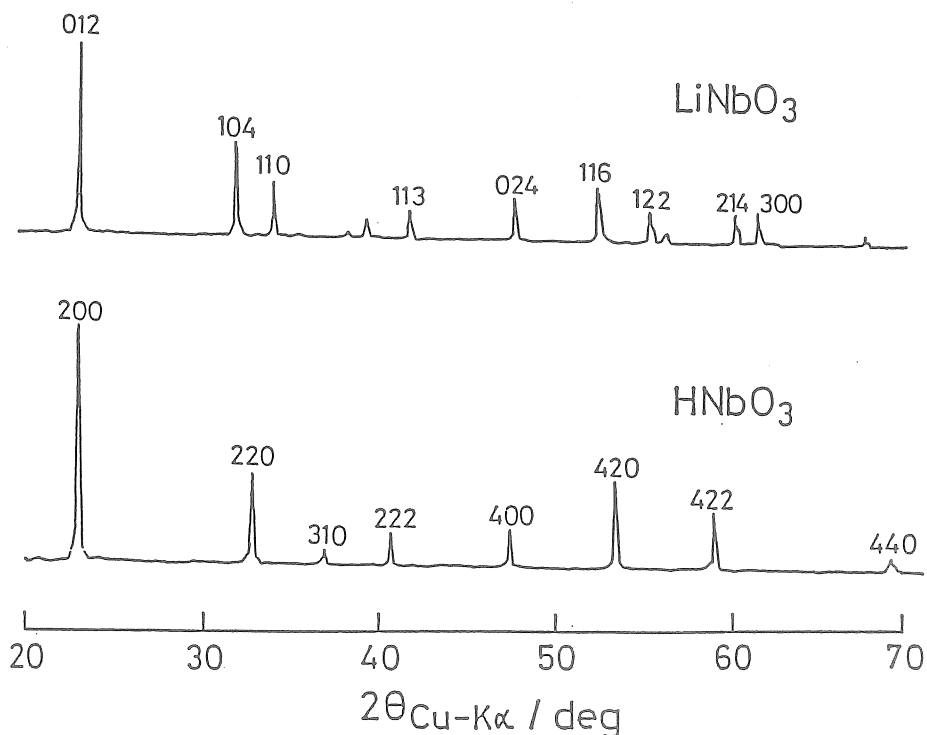


Fig.1 X-Ray diffraction patterns of LiNbO₃ and HNbO₃

く一致し、得られた格子定数は実験誤差内で一致した (Table 1)。C-NbAの(200)面の半値幅から、Scherrerの式を用いて計算した結晶の粒子径は約400Åであった。

3. 2 熱分析

C-NbAのDTA曲線は320℃における鋭い吸熱ピークと420℃における大きな吸熱ピークを示した。さらに800℃で重量変化を伴わない発熱ピークが観察された (Fig. 2)。この結果を解析するために各ピーク終了までの適当な温度まで加熱した試料の粉末X線回折を行なった。その結果、348℃までに結晶化度が低下し、530℃でほぼ無定形となり、960℃ではNb₂O₅ (JCPDS 16-53) へ結晶化した (Fig. 3)。これらの結果から、DTA曲線における320℃および420℃付近の吸熱ピークは脱水によるものであり、800℃の発熱ピークはNb₂O₅への結晶化によるものと考えられた。

Table 1 Unit cell dimensions for LiNbO_3 and HNbO_3 / \AA

		Crystal System	Space Group	a_0	c_0
LiNbO_3	Observed	Trigonal	R3c	5.147 ₃ *	13.8497*
	JCPDS 20-631	Trigonal	R3c	5.149 ₄ *	13.862 ₀ *
HNbO_3	Observed	Cubic	Im3	7.644 ₆	—
	JCPDS 36-794	Cubic	Im3	7.645 ₂	—

*: as Hexagonal Lattice

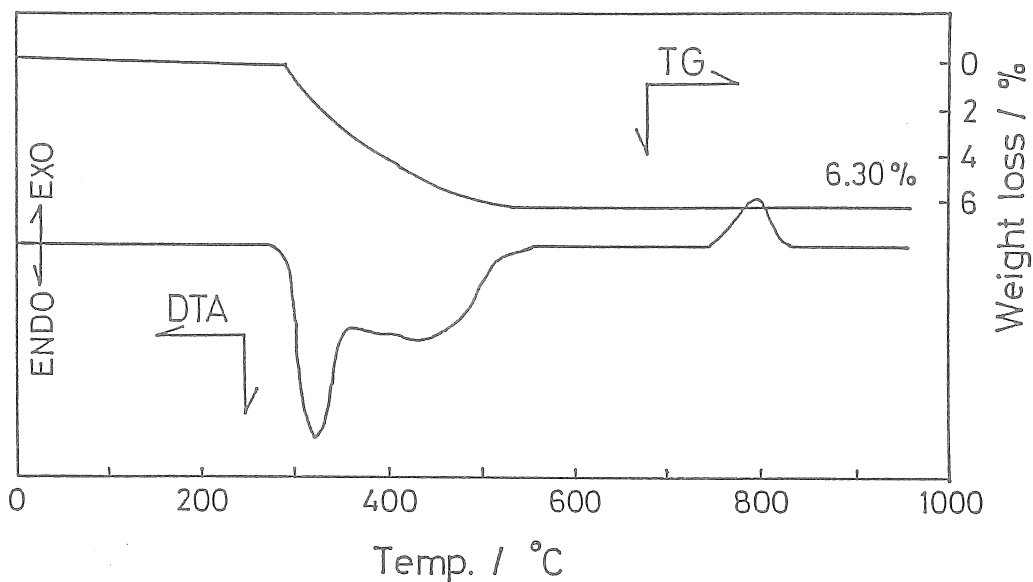


Fig.2 TG and DTA curves of C-NbA. Heating rate:10°C/min

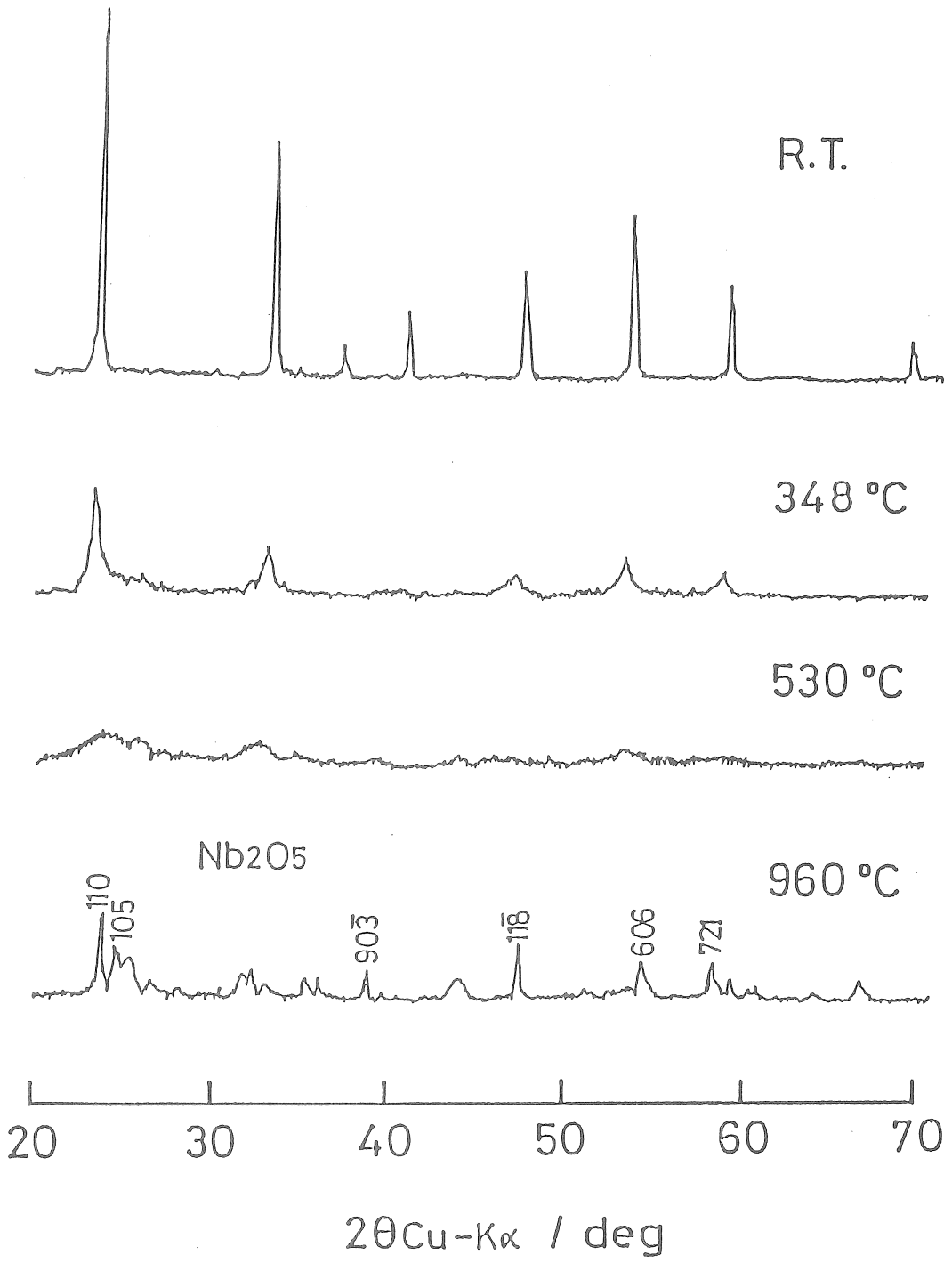


Fig.3 X-Ray diffraction patterns of C-NbA and its heated samples

C-NbA中の残存リチウム量は、約0.001%(1.46 μ mol/g)であり、無視できる程度であった。したがって、加熱重量減少から求めた試料の含水組成は



で表わせるものと考えられた。

3. 3 赤外吸収スペクトル

C-NbAの赤外吸収スペクトルには、OHおよびNb-OHの伸縮振動に帰属される3216 cm^{-1} 付近のピークが観察され、水素結合しているOHの存在を示した(Fig.4)。さらに、1040, 1081および900 cm^{-1} にNb-OHの変角振動に帰属されるピークが観察された。これらの吸収ピークは、加熱によって減少し、化学分析および熱分析の結果を支持している。

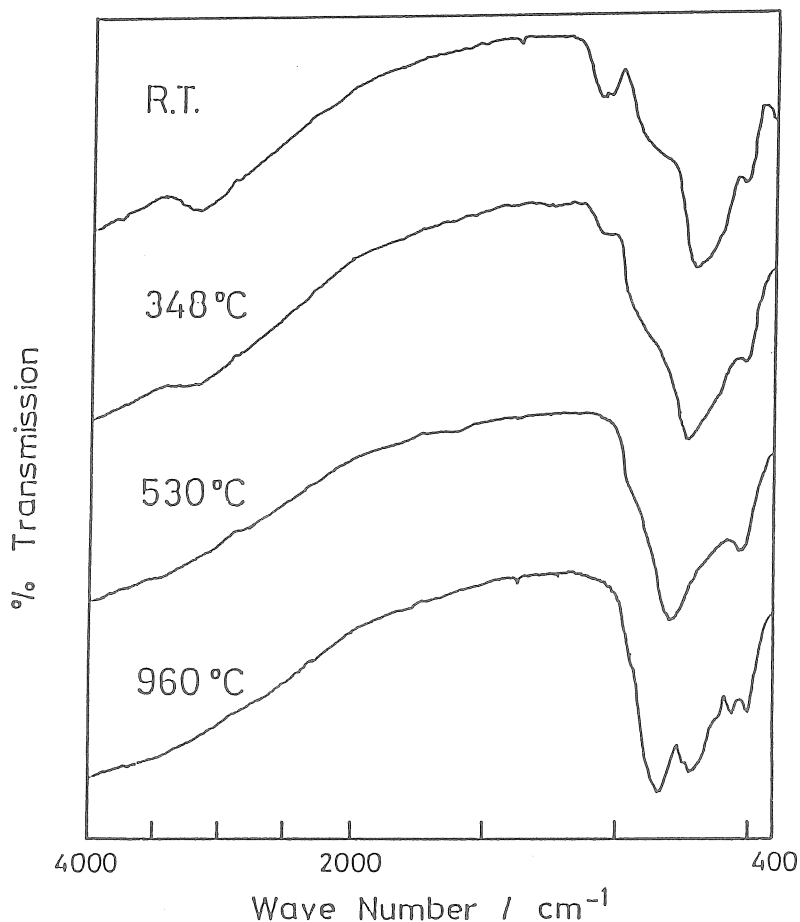


Fig.4 Infrared spectra of C-NbA and its heated samples

3. 4 イオン交換の化学量論性

30℃、pH12の0.1M溶液中で、C-NbAはLi⁺に対して3.1meq/gの吸着量を示したが、他のアルカリ金属イオンおよびアンモニウムイオンをほとんど吸着しなかった。同様の吸着条件下で60℃では、リチウムイオンに対し、4.2meq/gの吸着量を示した。

リチウムイオンがイオン交換体中のプロトンと交換するとき、吸着したリチウムイオンと当量のプロトンが遊離される。吸着されたリチウムイオンと遊離したプロトンを横軸と縦軸にmeq/g単位でとると、傾斜45度の直線関係を示した (Fig.5)。このことからマクロ量リチウムイオンの吸着は化学量論的なイオン交換反応に従うことが確かめられた。

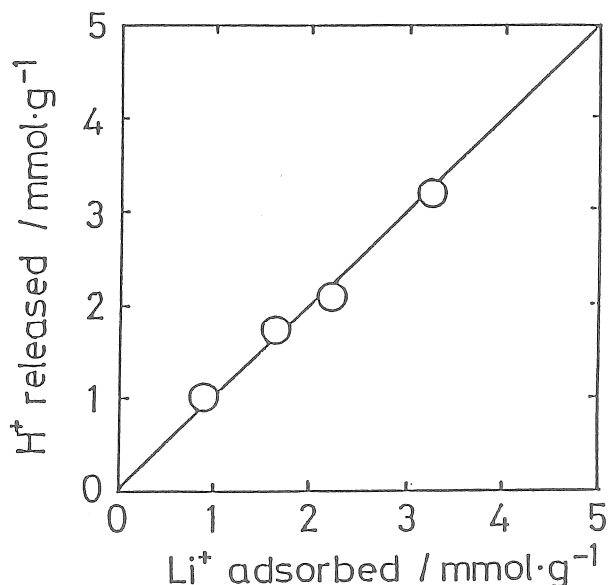
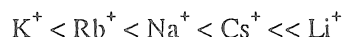


Fig.5 Stoichiometry of ion Exchange reaction for Li⁺/H⁺

3. 5 イオン交換のideality

微量のアルカリ金属イオンに対する分布係数(Kd)の対数をpHに対してプロットするとほぼ傾斜-1の直線関係が得られた (Fig.6)。したがって、微量吸着においても理想的なイオン交換反応が起こっていると考えられた。

pH 10での選択性は、



の順に増大した。その隣あう金属イオン相互の分離係数は、イオン交換樹脂⁸では2以下であるのに対し、C-NbAではリチウムイオンに最も近接した分布係数をもつセシウムに対しても5,500以上の分離係数を示した (Table 2)。さらにナトリウムとの分離係数は6,400に達した。

3. 6 pH滴定曲線

マクロ量のリチウムイオン吸着反応は、30℃および60℃でそれぞれ16日お

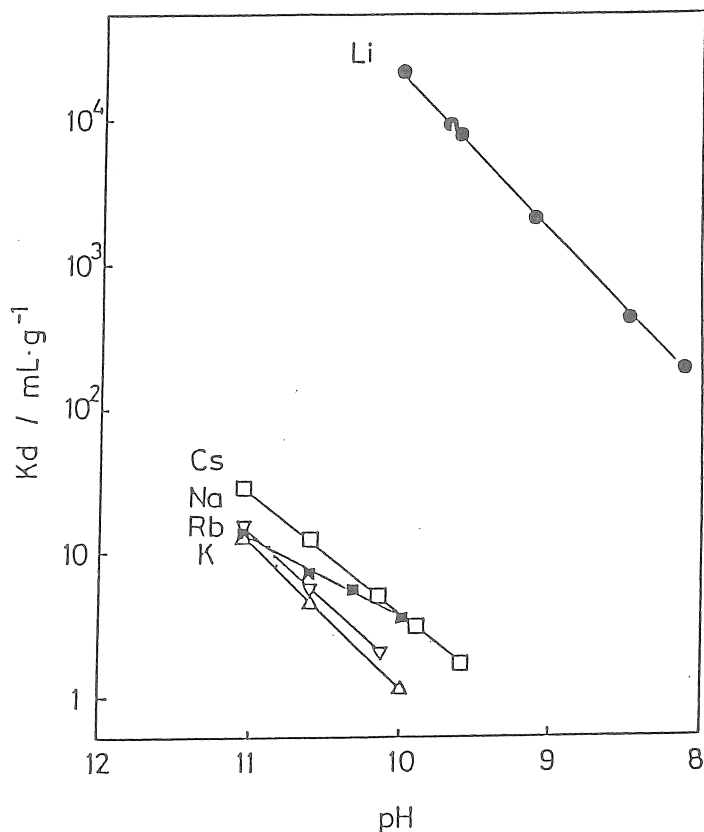


Fig.6 Distribution coefficients of alkali metal ions as a function of pH

Table 2 Distribution coefficients(Kd) and separation factor (α) for alkali metal ions on HNbO₃ and BIO-RADAG50W-X8

ION-EXCH.	SOLUTION	PARAMETER					
			K	Rb	Na	Cs	Li
HNbO ₃	NH ₃ -NH ₄ NO ₃ pH10	Kd	1.21	1.60	3.61	4.00	2.31×10 ⁴
		α		1.32	2.26	1.11	5775
Bio-Rad AG50W-X8	0.1M HNO ₃	Kd	33.1	54	99	118	148
		α		1.6	1.8	1.1	1.2

よび18日以内で平衡に到達した。

リチウムイオンに対するpH滴定曲線は、弱一塩基酸としてC-NbAが挙動していることを示した (Fig.7)。また、60°Cの方が大きいOH⁻添加量でpH変化を示した。他のアルカリ金属イオンおよびアンモニウムイオンにおいては、試料の滴定曲線はブランクのそれと重なり、pH変化はほとんど認められなかった。

各pHにおけるイオンの吸着量を測定した(Fig.8)。リチウムイオンの吸着は、pH 5付近から始まり、6から8にかけて急激に増大し、それよりも大きなpHではほぼ一定の吸着量を示した。このことから、C-NbAはリチウムイオンにたいして非常に高い選択性を持ち、アルカリ性領域でイオン交換反応が起きることがわかった。

このリチウムイオンに対する高い選択性はイオン記憶効果が働いているためであり、海水その他のナトリウムイオンを多量に含む濃厚塩溶液から微量のリチウムイオンを効果的に吸着できると期待された。

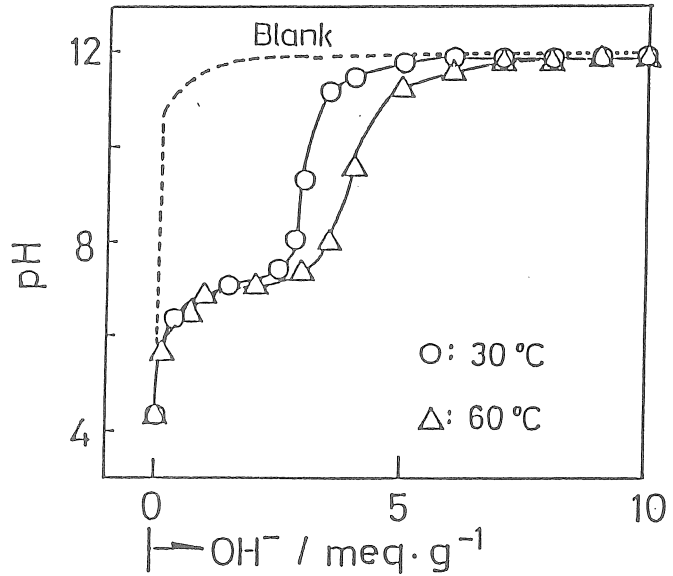


Fig.7 pH titration curves at 30°C and 60°C

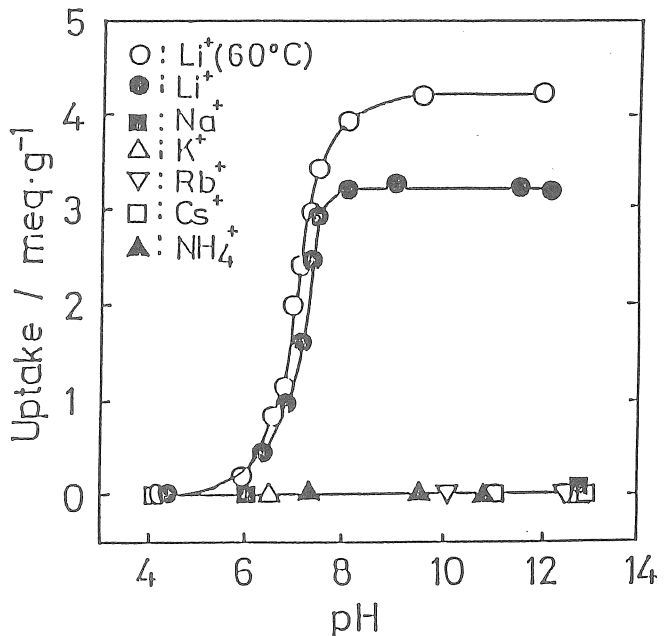


Fig.8 Uptake of monovalent cation as a function of pH at 30°C

文献

1. M. Abe and K.Hayashi, Solvent Extr. Ion Exch., 1, 97 (1984).
2. M. Abe, R. Chitrakar, M. Tsuji and K. Fukumoto, Solvent Extr. Ion Exch., 3, 149 (1985).
3. M.Tsuji and M.Abe, Solvent Extr. Ion Exch., 2, 251 (1984).
4. V.V.Vol'khin, G.W.Leon'teva and S.A.Onolin, Neorg. Mater., 9, 1041 (1973).
5. R. Chitrakar and M. Abe, Mat.Res. Bull., 23, 1231 (1988).
6. C.E.Rice and J.L.Jackel, J. Solid State Chem., 41, 308 (1982).
7. C.E.Rice and J.L.Jackel, Mat.Res. Bull., 19, 591 (1984).
8. F.W.E.Strelow, R. Rethemeyer and C.J.C.Bothma, Anal. Chem., 37, 106 (1965).

Separation of Li^+ in seawater with synthetic inorganic ion exchangers

Masamichi Tsuji, Tohru Oosaka, Mitsuo Abe

(Tokyo Institute of Technology)

Summary

Sea water contains lithium($170 \mu \text{g/L}$), strontium($8500 \mu \text{g/L}$), rubidium($120 \mu \text{g/L}$), molybdenum($10 \mu \text{g/L}$) and others as useful constituents. It is not easy to separate effectively from sea water (concentrated salt solution) by using the conventional method of chemical separation.

Recently, new inorganic ion-exchange materials selective for the above elements have been synthesized by the present authors, et al. That is, antimonite acid with the monoclinic system, antimonates of titanium and tin are selective for lithium. Manganic acid with the tetragonal system is selective for K^+ and Rb^+ .

In the present study, new ion-memory ion exchanger selective for lithium ions has been synthesized: 30 g of Nb_2O_5 and 8.34 g of Li_2CO_3 were mixed thoroughly and heated at 900°C for 24 h to prepare LiNbO_3 .

Lithium in LiNbO_3 was removed by refluxing in 8M HNO_3 at 105°C . 8M HNO_3 was renewed daily. Finally the product was washed with water until pH 7 and air-dried. The niobic acid (C-NbA) belongs to the cubic system (Im3, a, 7.644Å) with the chemical composition of HNbO_3 .

The ion-exchange selectivity was studied for alkali metal ions at low loadings. Plot of Log Kd vs pH showed straight line with the slope of -1. It indicates the ion-exchange ideality. The selectivity increased in the order of $\text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Na}^+ < \text{Cs}^+ < \text{Li}^+$ at pH 10. The separation factor attained over 5,500 for the pair of $\text{Cs}^+ - \text{Li}^+$. That of $\text{Na}^+ - \text{Li}^+$ pair showed 6,400.

The pH titration curve indicated that C-NbA behaves as a monobasic acid for lithium ions at both 30°C and 60°C . The pH jump was observed at larger amounts of OH^- added at 60°C . It implies the larger uptake for Li^+ at 60°C . The titration curves for Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Rb^+ and Cs^+ were the same as those of the blank. The uptake for these cations corresponded to those calculated from the pH titration curve. Only Li^+ was exchanged in the pH range studied ($4 < \text{pH} < 12$). The uptake increased sharply at pH around 6 and attained nearly a constant of 3.1 meq/g at pH 8 at 30°C and 4.2 meq/g at pH 9 at 60°C .