

発表番号 21 (0510)

海水からのリチウムと臭素の同時回収を目的とした高選択的吸着分離剤の開発

吉塚 和治 (北九州市立大学国際環境工学部)

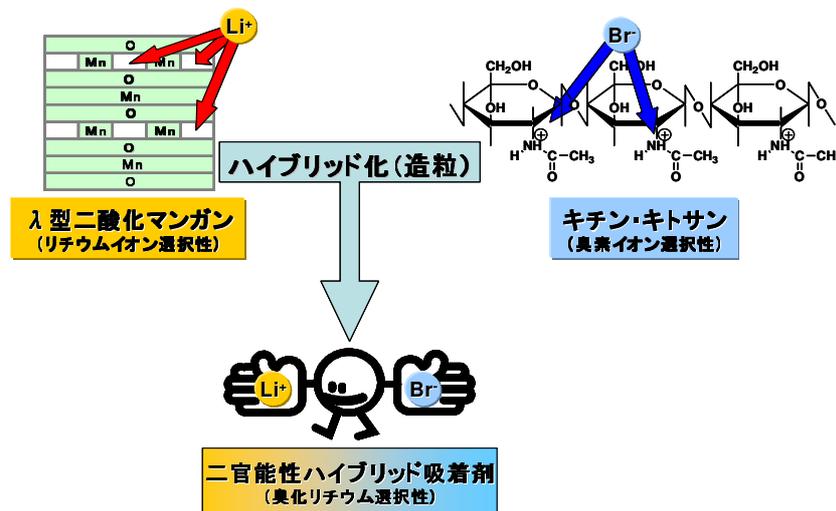
西浜 章平 (北九州市立大学国際環境工学部)

我々の研究グループでは、海水中の高濃度の多種イオン成分が共存する海水から世界最高の選択性でリチウムイオンを吸着することができる高性能吸着剤と、吸着剤の新規造粒法の開発による吸着カラムの通液効率の向上も達成した。しかしながら、リチウムイオン(海水中に0.2 ppm 存在)のみでなく、陰イオン成分として臭素イオン(海水中に67 ppm 存在)も同時に回収することができれば、吸収式ヒートポンプの作動媒体として有用な「臭化リチウム」として回収することができ、極めて付加価値の高い分離回収システムへインテグレートすることが可能である。

本研究開発では、概念図に示すように、リチウムイオンと臭素イオンの両方に高選択性を有する新規吸着剤を開発するとともに、これを用いて、海水中からの臭化リチウムの高選択的同時回収システムを創製することを目的として、リチウムイオンと臭素イオンを同時に回収できる二官能性ハイブリッド吸着剤の開発と、この吸着剤のため

の新しい造粒方法の開発を行った。本研究で開発したスピネル型酸化マンガン系吸着剤は、本吸着剤は、ナトリウムイオンやカリウムイオンなどの海水中の共存カチオンに対して極めて高い選択性を示し、特に、海水のpH 付近では高い吸着能を示した。また、吸着剤を造粒する際に用いるバインダーにキチン・キトサンを用いることによって、臭素イオン吸着能を付加させることに成功した。しかしながら、臭素イオン吸着能は低く、かつ、吸着剤からの溶離はアルカリ条件下で達成されるため、リチウムイオンの酸性側での溶離とは切り離れた別の溶離工程を構築する必要があることも示された。

さらに、佐賀大学海洋エネルギー研究センターの吸着カラム方式のベンチマークプラントを用いて、実海水からのリチウムの回収試験を行った結果、35%の回収効率で海水中からリチウムを回収できることを実証した。本技術が完成すれば、海水を我が国における新規なリチウムの供給源とすることも期待できると考えている。



助成番号 0510

海水からのリチウムと臭素の同時回収を目的とした高選択的吸着分離剤の開発

吉塚 和治 (北九州市立大学国際環境工学部)

西浜 章平 (北九州市立大学国際環境工学部)

1. はじめに

現在、陸上埋蔵資源の枯渇などの理由により、資源の確保が重要課題となっている。そこで注目されているのが地球の7割を占めている海水中の溶存資源である。海水にはほとんどの成分が溶存しており、あらゆる成分において陸上埋蔵総量をはるかに超えるものである[1]。現在、塩化ナトリウム、塩化マグネシウム、臭素などは工業的に回収されているが、海水に溶存している成分の大部分(リチウム0.2 ppm、ウラン3.3 ppb等)は、濃度が極めて低く、回収するには経済的に困難な現状である[2]。この元素群の中でリチウムは、航空機用軽合金、薬剤、情報産業の軸となる情報機器端末や電気自動車の大容量電池など利用価値が高く、今後の急激な需要拡大が見込まれている上、将来的には核融合用燃料としての期待もかけられている。

我々の研究グループでは、海水中の高濃度の多種イオン成分(例えば、ナトリウムイオン 10,800 ppm、マグネシウムイオン 1,300 ppm など)が共存する模擬海水から 2,300 倍以上と世界最高の選択性でリチウムイオ

ンを吸着することができる高性能吸着剤(λ型二酸化マンガン系)の開発に成功している[3]。同時に、吸着剤の新規造粒法の開発による吸着カラムの通液効率の向上も達成した。しかしながら、リチウムイオンのみでなく、陰イオン成分として臭素イオン(海水中に67 ppm存在)も同時に回収することができれば、吸収式ヒートポンプの作動媒体として有用な「臭化リチウム」として回収することができ、極めて付加価値の高い分離回収システムへインテグレートすることが可能である。

本研究開発では、図1の概念図に示すように、リチウムイオンと臭素イオンの両方に高選択性を有する新規吸着剤を開発するとともに、これを用いて、海水中からの臭化リチウムの高選択的同時回収システムを創製することを目的として、リチウムイオンと臭素イオンを同時に回収できる二官能性ハイブリッド吸着剤の開発と、この吸着剤のための新しい造粒方法の開発を行った。さらに、吸着カラム方式のベンチマークプラントを用いて、実海水からのリチウムの回収試験を行い、その性能評価を行った。

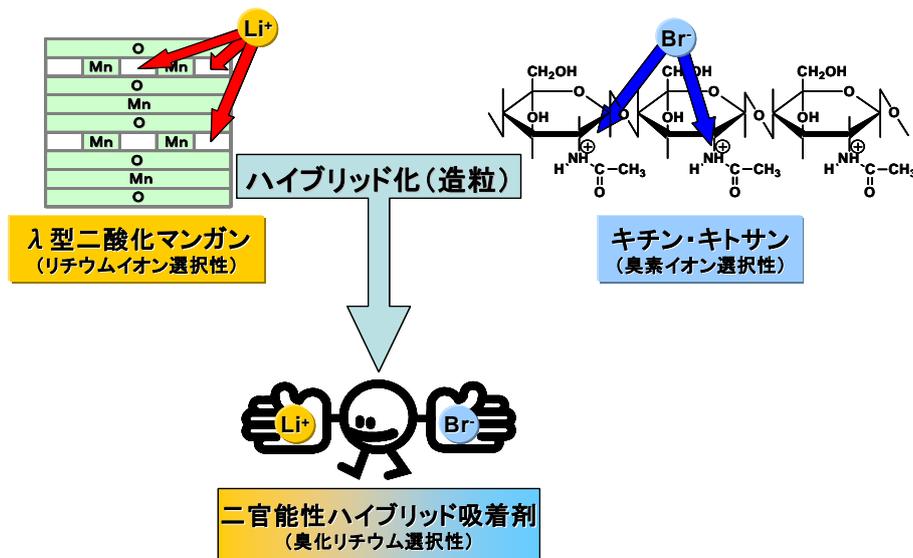


図1 本研究開発の概念図

2. 実験

2.1 酸化マンガン系吸着剤の調製

リチウム吸着剤の中間生成物であるマンガン酸リチウム ($\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$) の調製は、次のように行った。

Mn_3O_4 と $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ を $\text{Li}:\text{Mn}$ モル比が 1.5:2 になるように混合粉碎し、空気雰囲気下で仮焼成 (425°C 、5 時間) した後、電気炉内で室温まで冷却した。得られた混合物を再度混合粉碎し、本焼成 (500°C 、5 時間) した後、12 時間かけて電気炉内で徐冷することにより、スピネル型リチウムマンガン酸化物 (以後 Li 型吸着剤と呼ぶ) を得た。

得られた Li 型吸着剤を 1 mol/dm^3 の塩酸で 5 回酸処理することによって、吸着剤中の Li^+ を H^+ と交換し、 $\lambda\text{-MnO}_2$ (以後 H 型吸着剤と呼ぶ) を得た。ここで、溶離過程での酸化還元反応に伴う吸着剤中の Mn の溶解を防止するため、塩酸の H^+ の物質量が Li 型吸着剤中の Li^+ の物質量と比較して、40 倍以上となるように溶液量を調整して行った。吸着剤の構造同定は、粉末 X 線回折 (XRD、 $40\text{ kV}/30\text{ mA}$ 、 CuK_α 、Rigaku RINT-2000) で行った。また、吸着剤中の Li と Mn の含有量は $30\text{ wt}\% \text{ H}_2\text{O}_2$ と 1.0 mol/dm^3 HCl の混合溶液で吸着剤を全溶解させた後、誘導プラズマ発光分光分析装置 (ICP-AES、Perkin Elmer Optima 4300DV Cyclon) で測定した。

2.2 バッチ吸着実験

H型吸着剤 (20 mg) と 0.1 mol/dm^3 $\text{NH}_4\text{OH}\text{-NH}_4\text{Cl}$ 緩衝溶液で pH を調整した供給溶液 (10 cm^3 、 $[\text{Li}^+] = 5\text{ mmol/dm}^3$ 、 $[\text{M}] = 0\sim 2,000\text{ mmol/dm}^3$ 、 $\text{M} = \text{Na}^+$ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+) を 30°C で 12 h 振とうした。吸着後の水溶液中の Li^+ 濃度は原子吸光光度計 (AAS、Shimadzu AA-6800) で測定した。リチウム吸着量 q_{Li} は、(1)式を用いて計算した。

$$q_{\text{Li}} = \frac{(C_{\text{Li}0} - C_{\text{Li}}) \cdot L}{w} \quad (1)$$

ここで、 $C_{\text{Li}0}$ と C_{Li} はそれぞれ水溶液中の初期および平衡 Li^+ 濃度 [mmol/dm^3]、 w は吸着剤量 [g]、 L は供給液量 [dm^3] である。水溶液の pH 測定は、pH メーター (Horiba F-23) で行った。

2.3 カラム吸着分離実験

(1) 吸着剤の造粒

カラム吸着実験を行う前に、溶液を通液する際の圧力損失や、吸着剤の漏出等を防止するために、キチンを主原料とするバインダーを用いて吸着剤の造粒を行った。キチンバインダーは、塩化リチウム 2.5 g 、キチン 0.5 g と N-メチルピロリジノン 50 cm^3 を混ぜ、2 日間攪拌すること

によって高粘性の液体として得られた。吸着剤の造粒はこのキチンバインダー 5 g と Li 型吸着剤 5 g の懸濁液を、2-プロパノール中に滴下し、沈殿物を濾過した後、 60°C で乾燥させることによって行った。

(2) カラム吸着実験

造粒した Li 型吸着剤を、図 2 で示した 10 cm (wet volume = 2.6 cm^3) または、 20 cm (wet volume = 8.0 cm^3) のカラムに詰め、 1 mol/dm^3 塩酸で酸処理を行い H 型吸着剤へ変換して実験に供した。H 型吸着剤への変換は、流出液の Li^+ 濃度の変化を測定することによって確認した。

供給溶液は、模擬海水を用いた。模擬海水は、アクアマリン^{TR} (八洲薬品) を $2,000\text{ cm}^3$ の水に溶かした後、pH を 8.1 に調整し、分析精度の関係上 $[\text{Li}^+] = 10\text{ ppm}$ になるように添加して作成した。供給溶液はセラミックポンプ (EYELA VSP3050) を用いて流速 $0.33\sim 0.39\text{ cm}^3/\text{min}$ でカラムに通液した。吸着カラムからの溶出液は、一定時間ごとにフラクションコレクター (ADVANTEC CHF122SA) を用いてサンプリングした。吸着実験後のカラムは、イオン交換水を 2 時間流してカラム洗浄を行った後に、 1 mol/dm^3 の HCl をカラムに通液することで溶離した。 Li^+ や Br^- およびその他の共存イオン濃度は、それぞれ AAS と ICP およびイオンクロマトグラフ (Metrohm 761 Compact IC) で測定した。ベッドボリューム (B.V.) は、(2)式を用いて計算した。

$$\text{B.V.} = v \cdot t / V \quad (2)$$

ここで、 v は供給溶液の流速 [cm^3/min]、 t はサンプリング時間 [min]、 V は吸着剤のウェットボリューム [cm^3] である。

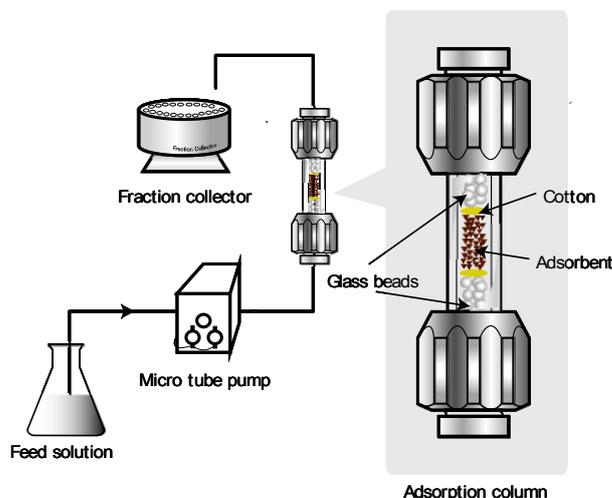


図 2 カラム実験装置

(3) ベンチマークプラントを用いたリチウム回収実験

実海水を用いたパイロットプラント実験は、佐賀県伊万里市の佐賀大学海洋エネルギー研究センター(IOES)で行った。パイロットプラントの概略図を図3に示す。キチンバインダーを用いて造粒した吸着剤 60 kg をカラムにつめた後、 0.85 mol/dm^3 の塩酸により酸処理を行い、H型吸着剤へと変換して実験に供した。伊万里湾の海水をプレフィルターと精密濾過膜を通して浮遊物などを取り除いた後、流速 $200 \text{ dm}^3/\text{h}$ で吸着カラムに 150 日間 (816 m^3) 通液して Li^+ 吸着実験を行った。カラム通液後の海水中の Li^+ 濃度は、AAS で分析した。吸着操作の後、1,016 L の工業用水をカラムへ通液し、海水の追い出しと洗浄した。 Li^+ の溶離は 0.85 mol/L の塩酸を 200 L/h で 1.5 時間通液することによって行った。得られた 300 L の溶離液は、蒸発晶析装置へ 10 L/h で送液し、60 時間蒸発晶析を行った。得られた沈殿物を全量回収し、さらに真空乾燥して蒸発乾固物を得た。乾固物の金属イオン組成は、ICP-AES により分析し決定した。同時に、伊万里湾からの供給海水中の Li^+ 濃度は、ICP-AES により測定した結果、 0.15 ppm で吸着実験の期間中一定であった。

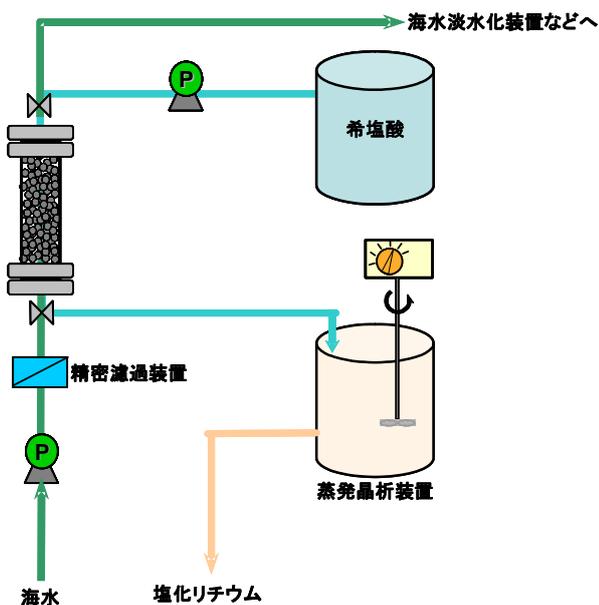


図3 ベンチマークプラント実験装置

3. 結果と考察

3.1 吸着剤の結晶構造

調製した吸着剤の結晶構造を XRD により測定した。図4の(a)に、Li型吸着剤 $\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ の XRD パターンを示した。また、同図の(b)~(d)に、Li型吸着剤を酸溶離して得られた H型吸着剤 $\lambda\text{-MnO}_2$ の XRD パターンを示した。これらの結果より、酸処理後の吸着剤は通常のスピ

ネル構造(立方晶)であることが明らかとなった。また、H型吸着剤の XRD ピークは、大井らの結果[4-7]と同様に Li型吸着剤と比較して広角度側にシフトしていることが明らかとなり、リチウムの吸脱着により結晶軸長が変化していることが示された。

Li型吸着剤中の Li/Mn モル比を ICP にて測定したところ、 $\text{Li/Mn} = 0.86$ となり、調製した吸着剤の実際の組成は、 $\text{Li}_{1.7}\text{Mn}_2\text{O}_4$ であった。炭酸塩を用いて調製した Li型吸着剤の場合、調製時の温度などを変化させても、Li/Mn の組成比が 0.8 を超えると単一相の吸着剤が得られないとの報告もあり[5]、本研究において用いた手法により、高い Li 含有量を有した、高性能な吸着剤を開発することができた。

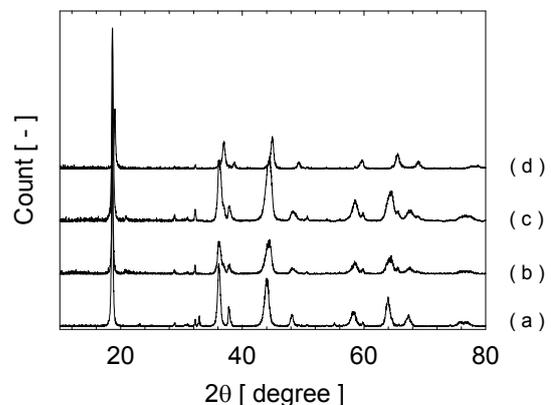


図4 各吸着剤の XRD プロファイル

(a) $\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、(b) 酸処理 1 回目、(c) 酸処理 3 回目、(d) 酸処理 5 回目

3.2 吸着剤の造粒特性

本研究では、キチンがアルカリ域の水では分解されず不溶であること、ポリビニルアルコール系バインダーよりも高粘性であり造粒効率も高いこと、キチンは海洋甲殻類由来のバイオマスポリマーであり環境に対してほとんど無害であること、および、官能基のアミノ基の塩基性より、海水中の Br を吸着できるものと考えられる。図5にキチンバインダーにより造粒した Li型吸着剤 ($\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$) の SEM 写真を示す。これより、造粒吸着剤の粒径は $1\sim 2 \text{ mm}$ であり、キチンバインダーを用いることによって、吸着剤を高密度に造粒することが可能であった。造粒した粒状の吸着剤を用いて、バッチ法によりリチウムの吸着を行った場合、粒径が 1 mm 以上になると、吸着剤内部への拡散過程に差異が生じるため、吸着速度の低下、および二段階の破過過程を示すことが報告されているが[6]、通液の際の圧力損失などを考慮すると $1\sim 2 \text{ mm}$ 程度の粒径が最適であるものと考えられる。

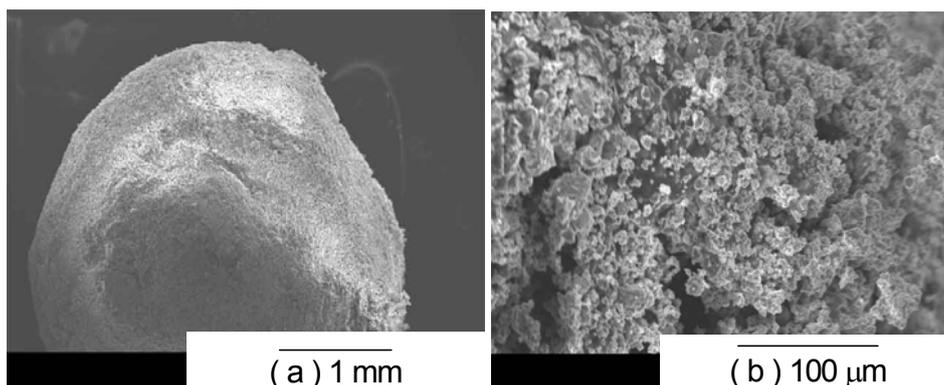


図5 キチンバインダーを用いて造粒した粒子状吸着剤のSEM写真 (a)40倍, (b)500倍

3.3 リチウムイオンのバッチ吸着実験

粉末状のH型吸着剤(Li/Mn=0.75)を用いて、Li⁺のバッチ吸着実験を行った。Li⁺の吸着に対するpHの影響を図6に示す。pHの増加とともに吸着量は増大し、海水のpHである8.1付近では約2 mmol/gと極めて高い吸着量を示した。さらに、別に Li/Mn の仕込み比を変化させて調製した H 型吸着剤(Li/Mn=0.5)と比較したところ、pHが高い領域において、約1.2倍の高い吸着量を示した。これより吸着剤中の Li/Mn 比を高くすることにより、Li⁺の最大吸着容量を増加できることが明らかになった。

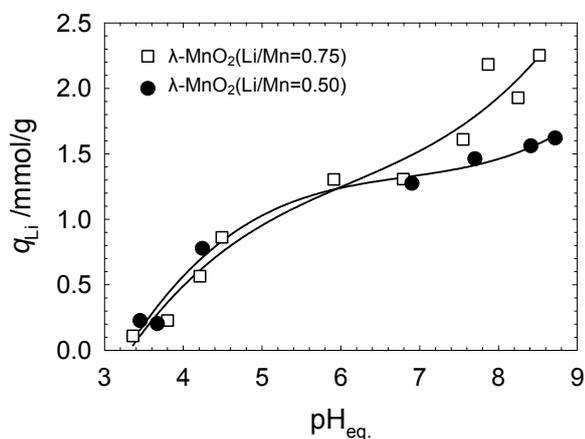


図6 Li⁺吸着に対するpHの影響

図7に、供給水溶液中の共存カチオン(Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺)濃度を変化させた際のLi⁺吸着量を示した。これより、Li⁺吸着量は共存カチオンの影響をほとんど受けず、これらの共存カチオンに対して高いLi⁺選択性を有することが明らかになった。

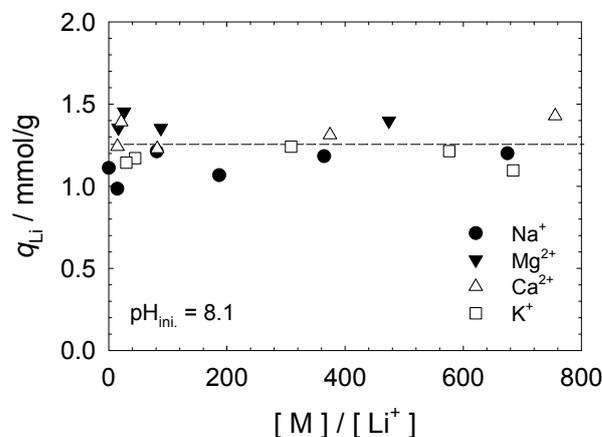


図7 Li⁺吸着に対する共存カチオンの影響

3.4 臭素イオンのバッチ吸着実験

造粒した粒子状H型吸着剤を用いて、Br⁻の吸着に対するpHの影響を図8に示す。高アルカリ領域でBr⁻吸着量が減少することが明らかとなった。これは、溶液中のOH⁻濃度が高くなり、OH⁻がBr⁻吸着を阻害するためであると考えられる。このことより、高いアルカリ溶液を用いて溶離することが可能であると考えられる。また、海水のpHである8.1において、高いBr⁻吸着量を示していることから、本吸着剤は、海水からのBr⁻回収に使用できる可能性が示唆された。しかしながら、Br⁻吸着量は、Li⁺吸着量の1/10に留まっており、吸着性能が低い。これは、バインダーのキチンがBr⁻吸着能を有するためであり、今後バインダーの量を増量することやさらに高いBr⁻吸着能を有するキトサンや4級化キチンなどの混合バインダーによる造粒を検討する必要がある。加えて、アルカリ性側でのBr⁻の溶離条件は、リチウムイオンの酸性側での溶離とは逆の条件となるため、臭化リチウムとしての回収は行えないことになる。今後更なる検討が必要である。

図9に、供給水溶液中の共存する主要なアニオンである塩素イオン(Cl⁻)濃度を変化させた際のBr⁻吸着量を示した。Br⁻吸着量はCl⁻濃度が増加するにつれて減少することが明らかとなった。これは、Cl⁻がBr⁻の吸着を阻害するためであると考えられる。このことから、平衡吸着を利用したBr⁻の分離回収はできないということが明らかとなった。

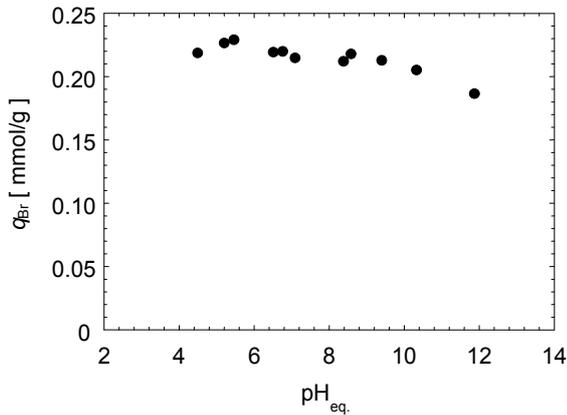


図8 Br⁻吸着に対するpHの影響

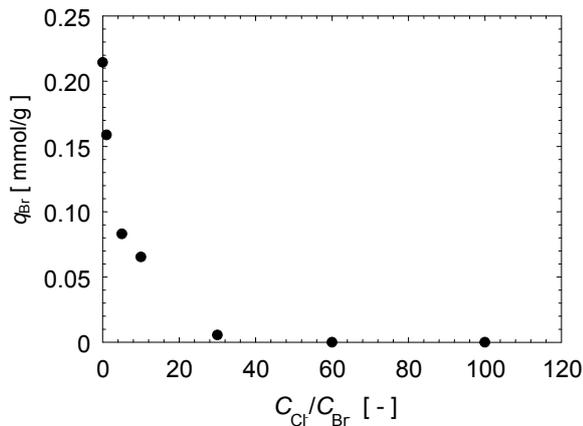


図9 共存Cl⁻イオンのBr⁻吸着に及ぼす影響

3.5 リチウムイオンのカラム吸着実験

図10(a)に、[Li⁺] = 10 ppm になるように添加した pH = 8.1 の模擬海水を用いた場合のLi⁺の破過曲線を示した。Na⁺が大量(10,000 ppm以上)に存在する模擬海水の場合においても、微量成分であるLi⁺を選択的に吸着・回収できることが明らかとなった。また、図10(b)に、1.0 mol/L 塩酸溶液を用いて溶離した場合のLi⁺、Na⁺およびMn²⁺の溶離曲線を示した。この結果から、Li⁺は早い段階で容易に溶離できること、および、溶離溶液中にはNa⁺はほとんど含有されていないことが明らかとなった。ま

た、溶離液中のLi⁺濃度は最大3,939 ppmとなり、供給溶液の約400倍に濃縮することに成功した。

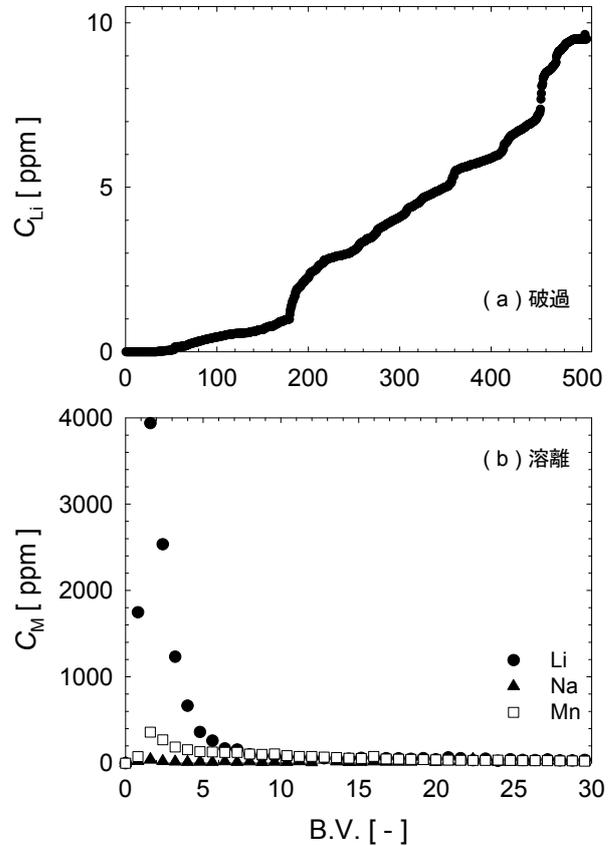


図10 模擬海水(pH = 8.1)を用いたリチウムイオンのカラム吸着実験
(a) 破過曲線、(b) 溶離曲線

3.6 臭素イオンのカラム吸着実験

図11(a)に、pH = 8.1 の模擬海水を用いた場合のBr⁻とCl⁻の破過曲線を示した。まず、多量に共存するCl⁻が破過し、その後、Br⁻がゆっくりと破過する挙動が見られた。これは、まずCl⁻が吸着した後、Br⁻が置換吸着するためであり、アニオン選択性はBr⁻の方がCl⁻より高いということが明らかとなった。また、図11(b)に、1.0 mol/L 水酸化リチウム水溶液を用いて溶離した場合のBr⁻とCl⁻の溶離曲線を示した。さらに、1.0 mol/Lの水酸化リチウム水溶液を行う前に、0.02 mol/L 水酸化リチウム水溶液を用いてスクラビング(洗浄)を行った後、溶離を行った場合の溶離曲線を図12に示す。この結果、薄い水酸化リチウム水溶液によるスクラビングにより、Cl⁻を溶出させたのち、Br⁻だけを分離回収することが可能であることが明らかとなった。

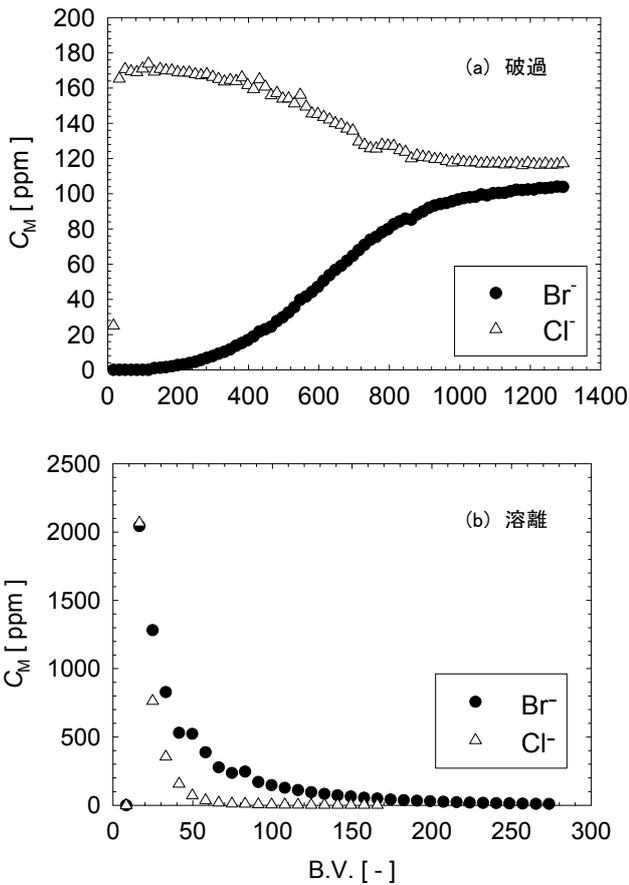


図11 模擬海水 (pH = 8.1) を用いた臭素イオンのカラム吸着実験
(a) 破過曲線、(b) 溶離曲線

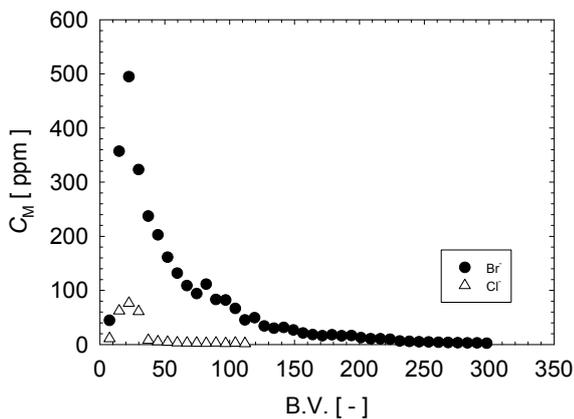


図12 スクラビング処理を行った場合の臭素イオンのカラムからの溶離曲線

3.7 ベンチマークプラントを用いた実海水からのリチウム回収試験

実験室レベルにおける Li^+ のカラム吸着実験結果を踏まえて、ベンチマークプラントを用いた実海水からの Li^+ 吸着回収実験を行った。150 日間 (816 m^3) の実海水

を用いた実証試験を行った場合の Li^+ の破過曲線を図13に示す。この結果より、 Li^+ はゆっくりと破過する挙動を示しており、約 600 m^3 通液後に供給海水中の Li^+ 濃度と等しくなり、吸着量が飽和に達したことが明らかになった。

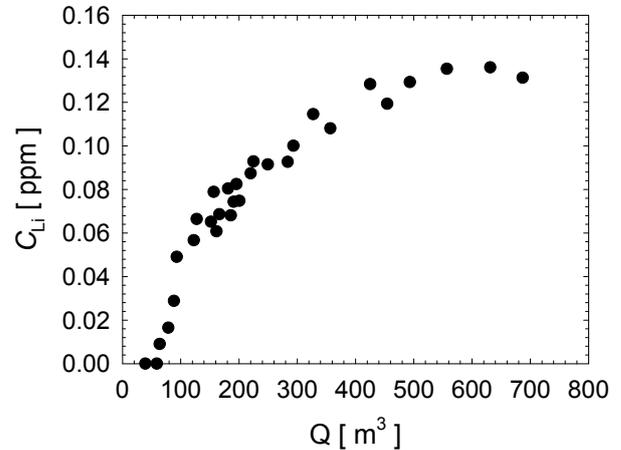


図13 150 日間の実証試験における Li^+ の破過曲線

150 日間の吸着操作を行った後、吸着カラムを $1,016 \text{ L}$ の工業用水で洗浄し、 0.85 mol/dm^3 塩酸で溶離した後に、蒸発晶析操作および蒸発乾固操作を行ったところ、 791.4 g の乾固物を得た。この蒸発乾固物の ICP-AES による組成分析の結果を表1に示した。乾固物中の Li^+ は、塩化リチウムとして換算すると 263.5 g と計算され、 816 m^3 の海水からのリチウムの回収率は 35% となった。また、 LiCl の濃縮率は、 $11,000$ 倍に到達した。さらに、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} などの海水由来成分は残存しているが、吸着後の洗浄工程において、カラム内に滞留していた未吸着状態のイオンの含有率を大幅に低減することができた。一方、 Ca^{2+} および Sr^{2+} は、海水の場合、 $3.26 \text{ wt}\%$ および $4.0 \times 10^{-2} \text{ wt}\%$ であるのに対し、蒸発乾固物中には、 $13.4 \text{ wt}\%$ および $2.0 \text{ wt}\%$ と濃縮されていることが明らかとなった。これは、2価イオンが、 Mn と酸化還元反応しやすいという特性を持つため、吸着剤母体の Mn の酸化還元サイトに Ca^{2+} および Sr^{2+} が置換吸着したためと考えられる。さらに、 Mn^{2+} の含有率が $19.4 \text{ wt}\%$ となり、長時間供給溶液に接触することで、吸着剤表面の溶解や粒子状吸着剤の脆弱化が進行したことが考えられる。加えて、海水中の様々な金属イオンがイオン交換サイトだけでなく、酸化還元サイトにも吸着したことによって、吸着剤の母体である Mn の溶出が促進しているものと推察される。今後さらに高純度なリチウムを選択的に回収するために、共存イ

オンからの分離が大きな課題であるが、吸着工程と水道水による洗浄工程の間に希塩酸によるスクラビング工程を導入することや、この回収プロセスの後段に更なる分離プロセスを組み合わせることで解決できるものと考えている。

表1 得られた晶析物の組成 (塩化物換算)

元素	海水中の組成 (wt%)	組成百分率 (wt%)	海水からの 濃縮率
LiCl	3.0×10^{-3}	33.3	11,000
NaCl	78.1	20.4	0.26
KCl	3.5	3.3	0.94
MgCl ₂	14.3	8.2	0.57
CaCl ₂	3.26	13.4	4.11
SrCl ₂	4.0×10^{-2}	2.0	50
MnCl ₂	-	19.4	-

4. おわりに

海水からリチウムを高選択的に回収するためにスピネル型酸化マンガン系吸着剤を開発した。Li⁺の吸脱着メカニズムには吸着剤の結晶軸長の伸縮変化が関与していることが示された。本吸着剤は、Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺等のカチオンに対して極めて高い選択性を示し、また海水の pH 付近では高い吸着能を示していた。また、吸着剤を造粒する際に用いるバインダーにキチンを用いることによって、Br⁻吸着能および Cl⁻に対する Br⁻選択性を付加させることに成功した。しかしながら、Br⁻吸着能は低くかつ、Br⁻溶離はアルカリ条件下で達成されるため、

Li⁺の酸溶離とは切り離した別の溶離工程を構築する必要がある。

さらに、佐賀大学海洋エネルギー研究センター所有のベンチマークプラントにおける実海水からのリチウム回収実験の結果、35%の塩化リチウムの回収効率で海水中からリチウムを回収できることを実証した。本技術が完成すれば、海水を我が国における新規なリチウムの供給源とすることも期待できると考えている。

謝 辞

実験の補助をしていただいた、喜多條鮎子氏および鈴木泰宏氏に感謝する。本研究は(財)ソルトサイエンス研究財団、助成番号 0510 で行われたものであり、ここに謝意を表わす。

参考文献

- [1] 西山 孝: 鉱物資源の現状、p86、アルム出版社 (1989)
- [2] 海水の科学と工業、p522、東海大学出版会(1994)
- [3] K. Yoshizuka, K. Fukui, and K. Inoue, *Ars Separatoria Acta*, **1**, 79-86 (2002)
- [4] K. Ooi, Y. Miyai, and J. Sakakihara, *Langmuir*, **7**, 1167-1171 (1991)
- [5] Q. Feng, Y. Miyai, H. Kanoh, and K. Ooi, *Langmuir*, **8**, 1861-1867 (1992)
- [6] 宮井良孝, 加納博文, 馮 旗, 大井健太, 日本海水学会誌, **49**, 347-351 (1995)
- [7] 大井健太, 日本海水学会誌, **51**, 285-288 (1997)

0510

Development of high-selective adsorbent for simultaneous recovery of lithium and bromide from seawater

Kazuharu Yoshizuka, Syouhei Nishihama

Faculty of Environmental Engineering, The University of Kitakyushu

Summary

In our research group, we have successfully developed the spinel type manganese dioxide (λ - MnO_2) adsorbents with extremely high selectivity of lithium ion. For the purpose of simultaneous recovery of lithium ion and bromide ion from seawater, we are developing a novel adsorbent with bi-ion selectivities as shown in the schematic figure. We synthesize a novel λ - MnO_2 adsorbent with higher adsorption capacity of lithium ion. We have also been developing a novel granulation method of λ - MnO_2 adsorbent with chitin and /or chitosan binder with bromide ion selectivity.

The λ - MnO_2 adsorbents can be prepared from $\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$, following the ion exchange of Li^+ to H^+ with acid treatment. This adsorbents show the effective separation and recovery abilities for Li^+ at around $\text{pH} = 8.1$, which is the pH value of the seawater, and against a large amount of other cation.

The granulated λ - MnO_2 adsorbent has adsorptivity and selectivity of bromide ion against chloride ion. However, since adsorption capacity of bromide ion is quite low, we have to search new binder materials with high adsorption capacity of bromide ion. Since bromide ion from this loaded adsorbent is eluted with alkali solution, while lithium ion is eluted with acid solution, we have to consider an alternative elution method of “lithium bromide” from the adsorbent.

From practical experiments for 150 days using a benchmark plant of selective lithium recovery from seawater in Institute of Ocean Energy, Saga University, the concentration ratio of lithium ion in elutant solution to that in seawater can be achieved to 11,000 times and the recovery efficiency of lithium from seawater is 35 % We elucidate that the chromatographic operation using the developed absorbent could be applied to large scale lithium recovery system from seawater.

