

海水中リチウム資源の高品位化回収に関する反応晶析研究

三上 貴司

鶴岡工業高等専門学校物質工学科

概要 1. 背景および目的 わが国が保有する天然のリチウム資源は乏しく、わが国におけるリチウムの自給自足と安定供給の確立を図る必要がある。本研究では、シングルジェット反応晶析法を軸に、濃縮海水や濃縮かん水を想定して調製したリチウム水溶液からのリチウム回収を試みた。具体的には、沈殿剤である炭酸ナトリウム水の溶質供給速度および海水および塩湖かん水中の不純物成分であるマグネシウムイオンが、炭酸リチウムの反応晶析挙動に及ぼす影響の解明を目的とした。

2. 実験方法 1 mol/L 塩化リチウム水溶液中に、塩化マグネシウム六水和物を 3.0~5.0 g 添加し、全量 1 L の初期溶液を調製した。これを 2 L の晶析槽内に仕込み、75°C の恒温槽内に設置した。ここに 1 mol/L 炭酸ナトリウム水溶液を 30 mL/min で供給し、500 rpm の撹拌を与えた。濾過・乾燥の後、製品結晶を観察の上、顕微鏡法により粒径分布を解析した。

3. 実験結果および考察 得られた炭酸リチウム結晶は、六角形の板状結晶であり、粒径は 300~400 μm 程度であった (Fig. 1)。粒径分布について、不純物濃度 3.0 g/L の場合に、最も分布幅の狭い単分散分布を示した (Fig. 2)。不純物添加量増大に伴い、分布が小粒径側にシフトしていることから、不純物添加量以外の要因により粒径に影響を及ぼしたものと推察された。破碎による2次核も、認められている。

4. 結論 マグネシウム不純物の濃度が、炭酸リチウム結晶の粒径分布や晶癖に影響を及ぼすことが明らかとなった。本研究を深めることで、海水よりリチウムを晶析回収する際の、溶存するマグネシウム不純物の許容濃度について、知見が得られると考えている。

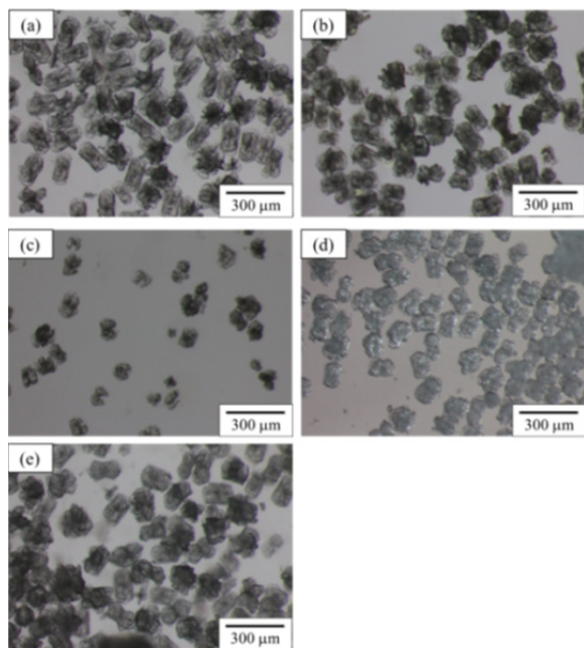


Fig. 1. マグネシウム不純物濃度の変化に対する炭酸リチウム結晶の挙動 (a) 3.0 g/L, (b) 3.5 g/L, (c) 4.0 g/L, (d) 4.5 g/L, (e) 5.0 g/L

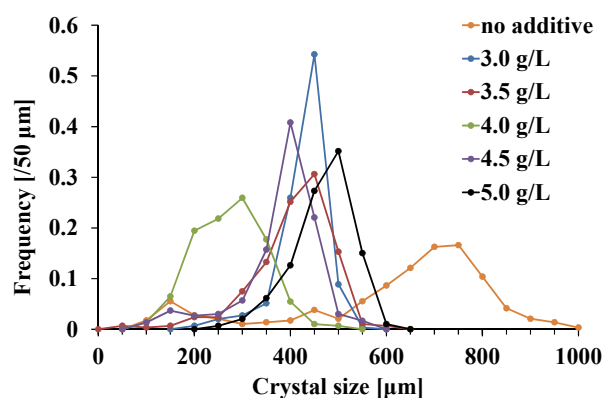


Fig. 2. マグネシウム濃度の変化に対する炭酸リチウム結晶の粒径分布挙動

1. 研究背景

リチウム資源としての塩湖や鉱石の多くは、海外に分布しており、わが国が保有する天然のリチウム資源は、乏しい。しかし、日本が世界有数の自動車産業国であり、自動車の電動化に伴うリチウムイオン電池材料の生産が広く日本で行われていることを考えると、わが国におけるリチウムの自給自足と安定供給の確立を、早急に図る必要がある。リチウムの天然資源として、海水や塩湖に着目した場合、溶存のリチウムを粒径や形状が精緻に制御された「高品位結晶」として回収することで、リチウムイオン電池をはじめとする各種の先端材料や、医薬品原薬としての利活用が期待できる。

海水や塩湖かん水からのリチウム回収に関する先行研究例の多くは、濃縮工程、とくにリチウム吸着材の改良に関するものであり、晶析工程の改良に着目した報告例はそれほど多くない¹⁾。さらに、リチウム資源を「単分散結晶」や「ナノサイズ結晶」など高品位な形での固定化回収を意図した研究例に至っては、ほぼ皆無である。そこで本研究では、「高品位結晶」を「単分散結晶」と位置づけた上で、濃縮海水ならびに濃縮かん水を想定して調製したリチウムイオン含有水溶液に、炭酸源となる炭酸ナトリウム水を流量制御しつつ添加することで、炭酸リチウム単分散結晶(CV 20%以下)としてのリチウム回収を試みた。単分散結晶を得るための反応晶析操作法として、申請者がこれまでに培った経験と知見に基づく「シングルジェット反応晶析法」が有用と予想した²⁾。本法を適用することで、溶質供給条件の調節による過飽和度の操作が可能となり、核化期と成長期をうまく分離できれば、単分散結晶が得られることになる。

以上をふまえ、本研究では、沈殿剤である炭酸ナトリウム水の溶質供給速度および海水および塩湖かん水中の不純物成分であるマグネシウムイオンが、炭酸リチウムの反応晶析挙動に及ぼす影響の解明を、目的とした。

2. 実験

2.1 実験装置および操作方法

本研究で用いたシングルジェット反応晶析装置の概要を Fig. 1 に示す。あらかじめ所定の濃度に調製した塩化リチウム水溶液を、容積 2 L の反応晶析槽に仕込み、恒温槽内に設置した。晶析槽本体には、アクリル製の邪魔板 4

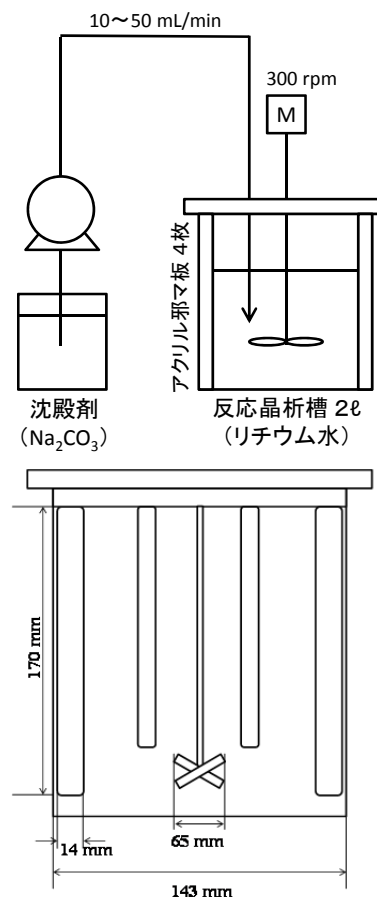


Fig. 1. シングルジェット反応晶析装置の概略図と晶析槽内の寸法

枚、溶質供給管、プロペラ攪拌翼(SUS 製)をそれぞれ据え付けた。沈殿剤である炭酸ナトリウム水は、別に調製しておき、ローラーポンプ(古江サイエンス製, RP-ASB)を介して、晶析槽内の攪拌翼近傍に、一定流量の下、線形添加した。

2.2 溶質供給流量の検討

1.0 mol/L に調製した塩化リチウム水溶液 1 L を、容積 2 L のシングルジェット反応晶析槽内に仕込み、恒温槽内で 75°C に保った。次に、300 rpm で攪拌を与えつつ、1.0 mol/L 炭酸ナトリウム水溶液を 5、10、20、30、40、50 mL/min の条件で溶質供給し、1 L 添加した時点で供給を終え、過飽和がすべて消費したとみなせる 180 分まで熟成操作を行った。ただし、ここでの「180 分」とは、溶質供給操作を開始した時点からの「180 分」である。その後、吸引過による固液分離を行い、室温で 1 日間乾燥させることで、製品結晶を得た。

得られた製品結晶は、実体顕微鏡(OLYMPUS 製、

SZX10)を用いて、観察と撮影を行った。

2.3 マグネシウム不純物濃度の検討

1 mol/L に調製した塩化リチウム水溶液中に、不純物として塩化マグネシウム六水和物を 3.0~10 g 添加し、全量 1 L の初期溶液を調製した。これを装置容積 2 L のシングルジェット晶析槽内に仕込み、75°C の恒温槽内に設置した。ここに 1 mol/L の炭酸ナトリウム水溶液を 30 mL/min で供給し、500 rpm の撹拌を与えた。原料供給開始後 23 min で供給を止め、溶質供給開始時点より 90 min で製品スラリーの全量を吸引濾過し、室温で 1 日間乾燥させた。その後、実体顕微鏡 (OLYMPUS 製, SZX10) を用いて、製品結晶の観察および撮影を行い、顕微鏡法により、300 個の結晶粒径を測定することで、粒径分布を解析した。

3. 実験結果および考察

3.1 溶質供給流量の検討

結晶写真を Fig. 2 に示す。溶質供給速度の増大に対し、結晶粒径は減少傾向を示した。添加速度が遅ければ核発生する結晶個数が少ないため、結晶個々の消費する過飽和度が大きくなる。したがって、個々の結晶粒径が大きくなる。しかし、添加速度を大きくすれば、核発生する結晶個数が増えるため、結晶個々の消費する過飽和度は小さくなる。したがって、個々の結晶はそれほど結晶成長しないため、粒径は小さくなると考えられた。

3.2 マグネシウム不純物濃度の検討

結晶写真を Fig. 3 に、実験結果を Table 1 にそれぞれ

示す。いずれの場合においても、原料添加直後に白濁し、炭酸マグネシウムが析出した。その後、原料添加 10 分程度で炭酸リチウムの晶出が認められた。得られた製品結晶は六角形の板状結晶であり、粒径は 300~400 μm 程度であった。また、いずれの場合においても、結晶同士の凝集は目視では認められなかった。

個々の結晶については、結晶粒径の有意な差異は認められなかったが、破碎等による微結晶の存在より、全体的なバラツキは大きくなったと考えられる。

粒径分布を Fig. 4 に示す。不純物濃度 3.0 g/L の場合に、最も分布幅の狭い単分散分布を示した。しかし、不純物濃度 4.0 g/L の場合に 2 峰性のピークを示し CV 28.8% であることから多分散であり、不純物濃度 5.0 g/L ではピークの位置から最も粒径が大きかったことが明らかとなった。不純物添加量増大に伴いピークが小粒径側にシフトしていることから、不純物添加量以外の要因により粒径に影響を及ぼしたものと推察される。具体的には、破碎による 2 次核が多く認められることから、撹拌速度ならびに、撹拌翼形状による要因が挙げられる。

炭酸リチウムの結晶成長挙動を Fig. 5 に示す (マグネシウム添加無しの場合)。核化直後は六角形の板状結晶であるが、5 分経過後には、結晶中央部付近に析出することで、新たな結晶が生え出たような形状が認められ、10 分以降では、ヒゲ様の結晶となった。また、結晶が多数の板状結晶で構成されていることから、破碎等による微結晶の存在も認められた。

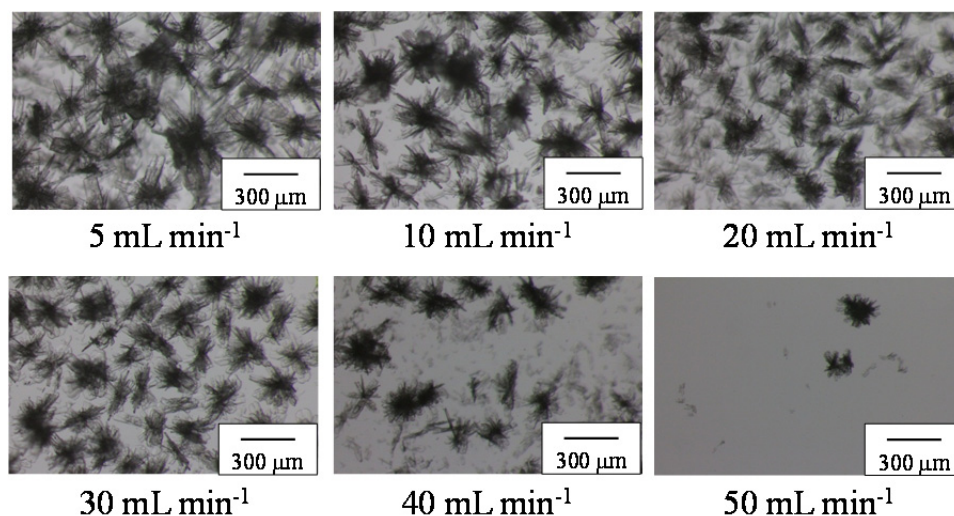


Fig. 2. 溶質供給速度の変化に対する炭酸リチウム結晶の挙動

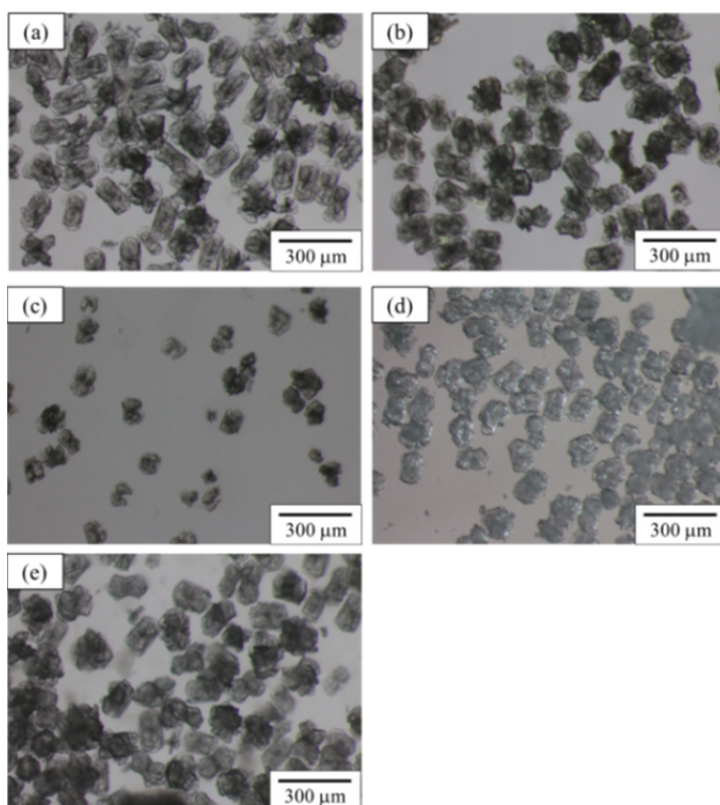


Fig. 3. マグネシウム不純物濃度の変化に対する炭酸リチウム結晶の挙動。(a) 3.0 g/L、(b) 3.5 g/L、(c) 4.0 g/L、(d) 4.5 g/L、(e) 5.0 g/L。

Table 1. マグネシウム存在下での実験結果

Amount of MgCl ₂ [g L ⁻¹]	Mean crystal size [μm]	CV [%]	FWHM [μm]
3.0	402 ± 51	12.7	120
3.5	381 ± 82	21.6	194
4.0	251 ± 72	28.8	171
4.5	355 ± 85	23.8	199
5.0	443 ± 60	13.5	141

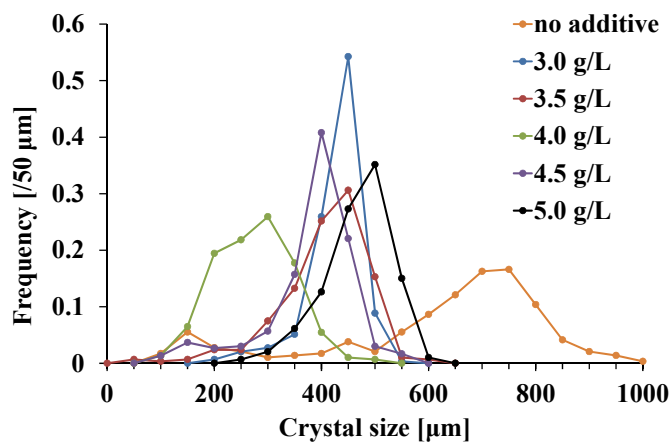


Fig. 4. マグネシウム濃度の変化に対する炭酸リチウム結晶の粒径分布挙動

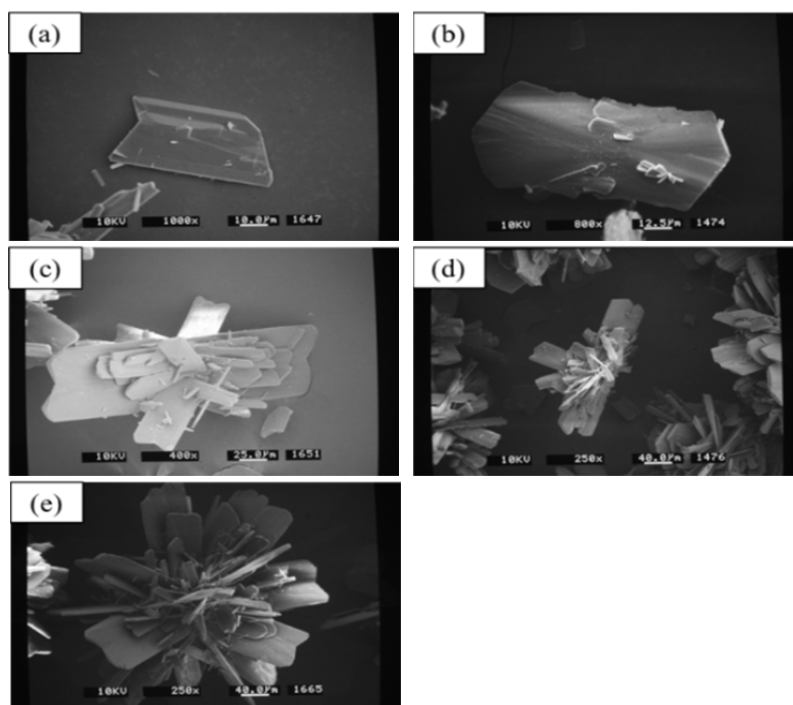


Fig. 5. 炭酸リチウム結晶の成長挙動。(a) 核化直後、(b) 5分、(c) 10分、(d) 30分、(e) 180分(溶質供給速度 30 mL/min, マグネシウム添加無し)。

4. 結論

海水および塩湖かん水からの炭酸リチウム結晶の高品位化回収を目的として、シングルジェット反応晶析法を導入し、溶質供給速度やマグネシウム不純物濃度の変動が炭酸リチウム晶析挙動に及ぼす影響について調査した。溶質供給速度の影響について、得られた製品結晶はヒゲ様の形状であり、溶質供給速度の増大に伴い、粒径は微小化した。次に、不純物であるマグネシウムイオン濃度の影響について、不純物濃度によらず、単分散性の良好な製品結晶が得られた。また、結晶成長のメカニズムについ

て、核化直後では板状晶であり、その後、中央部付近から新たな板状結晶が生え出るように成長し、最終的にヒゲ様の形状となることが明らかとなった。

参考文献

- 1) 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構、かん水からのリチウム回収に関する開発スタディ報告書、三菱商事株式会社 (2010), pp. 20-21.
- 2) Mikami, T. *et al.*; *Chem. Eng. Technol.*, **35**, 700-704 (2012)

Reactive Crystallization of Li_2CO_3 from Pseudo Sea Water

Takashi Mikami

Department of Chemical and Biological Engineering, Tsuruoka National College of Technology (TNCT)

Summary

Introduction To recovery lithium ions from sea and/or lake, lithium carbonate was precipitated by using a single-jet crystallizer in the presence of magnesium ions as an impurity. In this study, influence of addition rate and impurity dosage (Mg^{2+}) on precipitation process of lithium carbonate was investigated.

Experimental Magnesium chloride was added to the 1 mol/L of lithium chloride aqueous solution. Lithium dosage was ranged from 3.0 to 5.0 g/L. Prepared solution was introduced into a crystallizer (2 L) and 1 mol/L of sodium carbonate was fed by rotary pump at 30 mL/min. Agitation rate was 500 rpm. After precipitation, product slurry was filtrated and dried. Obtained crystals were observed by microscopy and crystal size distribution was analyzed.

Experimental results Obtained crystals was hexagonal and plate morphology and crystal size was ranged from approximately 300 to 400 μm (Fig. 1). Furthermore, crystal size decreased by increasing in magnesium dosage and influence of magnesium dosage on crystal size distribution width could not be seen. In this study, 3.0 g/L of magnesium dosage caused the narrowest size distribution width (Fig. 2).

Conclusion Magnesium ion as an impurity influenced on crystallization process of lithium carbonate. The result will be useful for recovery process of lithium ions from sea water.

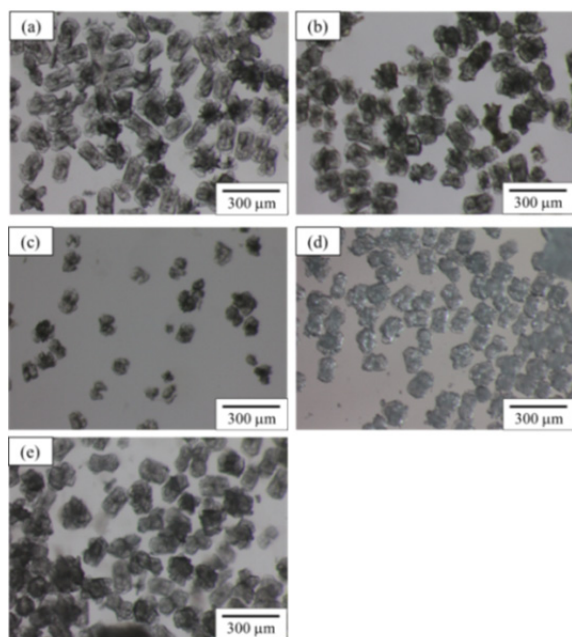


Fig. 1. (right) Influence of magnesium dosage on lithium carbonate crystals (a) 3.0 g/L, (b) 3.5 g/L, (c) 4.0 g/L, (d) 4.5 g/L, (e) 5.0 g/L

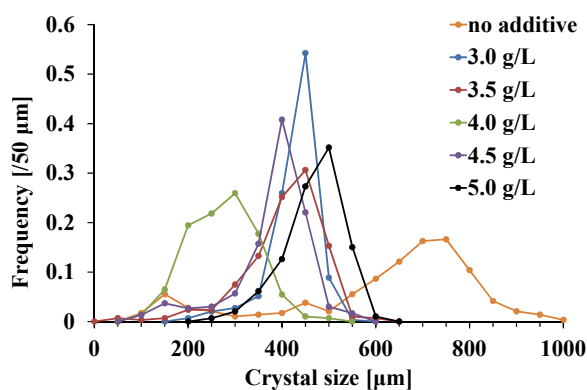


Fig. 2. (left) Influence of magnesium dosage on crystal size distribution of lithium carbonate