

マグネシウム存在下における高品位炭酸リチウムの反応晶析研究

三上 貴司

新潟大学工学部

概要 資源リサイクル分野に結晶品質制御に関する晶析工学的知見を適用することで、レアメタル等の希少な金属資源を高付加価値化して回収することができる。回収された高品位結晶は、機能材料向けの良質な粉体素材として利活用することが可能である。このような視点に基づく反応晶析プロセスを、資源リサイクル分野において確立することで、資源循環型社会の構築に向けた貢献が期待できる。本研究が着目したリチウム回収プロセスは、リチウム原料の安定的供給が課題となっているわが国にとって、タイムリーな技術分野である。本研究では、わが国が自給可能なリチウム天然資源として海水と温泉に着目し、これらを想定したリチウム回収プロセスの開発を念頭に置く。回収工程の内、晶析工程の改善に重点を置いた事例はあまり見られないことから、本研究では、晶析工程に研究の焦点を当てた。具体的には、海水や温泉の濃縮液を模擬した高濃度リチウムイオン水に沈殿剤としての炭酸塩水溶液を添加し、粒径分布や晶癖が制御された良質な炭酸リチウム結晶の回収条件を検討した。過去の助成研究を受けて、今年度は、マグネシウム不純物が炭酸リチウムの結晶品質に及ぼす影響の解明に的を絞り、追試験を含め、さらに詳しく追究した。具体的には、回収結晶の粒径分布に及ぼす影響の解明を目的として、①マグネシウム不純物濃度(追試験)、②マグネシウム溶存下における晶析温度、③マグネシウム溶存下における EDTA 添加、の三点を検討した。

典型的な実験方法について、濃縮リチウムかん水を想定した 1.0 mol/L の塩化リチウム水に、マグネシウム不純物である塩化マグネシウム六水和物を 3~10 g/L の範囲で添加し、液量を 1 L に調製した。これを 2 L の晶析槽に仕込み、60~75°C に保持した。ここに、沈殿剤である 1.0 mol/L の炭酸ナトリウム水を一度に全量添加することで操作開始とした。攪拌速度は、300 rpm とした。沈殿剤添加後 90 分で操作終了とし、結晶懸濁液の全量をろ過、乾燥させたものを回収結晶とした。回収結晶を顕微鏡観察し、顕微鏡法に基づく粒径分布を測定した。

多くの実験条件において、沈殿剤の添加直後に非晶質炭酸マグネシウムの析出が認められた。その後、白濁の濃さがいったん薄らぎ、炭酸リチウムの析出が認められた。マグネシウム不純物の影響について、マグネシウムを添加しなかった場合、回収結晶は粗悪な針状晶の凝集体となった一方、マグネシウムを添加した場合、単分散性が良好な粒状晶が得られた。また、晶析温度をなるべく大きくすることで、回収結晶の粒径分布が改善されることを明らかにした。炭酸リチウムの溶解度が、温度の増大に対して減少することが、ひとつの要因と考えられた。EDTA の添加条件について、EDTA/Mg 比が比較的小さい条件で、単分散性の良好な回収結晶が得られた。EDTA/Mg 比の増大に伴い、結晶純度は向上するものの、単分散性は低下したことから、EDTA/Mg 比に対するこれら結晶品質の関係は、トレード・オフの関係にあることが示された。

1. 研究背景

反応晶析操作における結晶品質制御の工学的知見は、炭酸カルシウム(製紙用充填材)やハロゲン化銀(写真用感光材)に代表される素材分野での事例を中心に、蓄積

がなされてきた。今世紀に入ってからは、反応晶析操作の対象品目が増え、従来の結晶品質制御に加えて、粉体レベルでの品質制御(粉体品質制御)が求められている。微粒子製造に加えて、排水処理や資源リサイクルの分

野もまた、反応晶析が得意とする技術分野である。これらの技術分野に結晶品質制御に関する既往知見を適用することで、水溶液中の金属イオンを高品質な結晶として回収することができる。回収された高品位結晶は、良質な粉体素材として市場供給・再利用することが可能である。このような、斬新な視点に基づく反応晶析プロセスを、排水処理や資源リサイクルの既存分野において確立することで、資源循環型社会の構築に貢献できると考えている。

本研究が着目しているリチウムは、目下、電池材料としての需要が高い希少金属(レアメタル)である。わが国の主力産業である自動車産業では、自家乗用車の電動化に向けて、リチウムイオン電池の生産が拡大している。しかし、資源に乏しいわが国の場合、生産の拡大と同時に、リチウム原材料の安定的な供給が課題となる^[1]。

わが国が自給可能な天然のリチウム資源として海水と温泉があり、本研究はこれら天然資源からのリチウム回収をモデルとする。リチウム回収に関する先行研究の多くは、吸着材の改良に関するものであり、「単分散」・「ナノ寸法」・「超高純度」のように、結晶品質の高品位化を意図した事例は、あまり見当たらない。本研究は、回収リチウムの品質を決する晶析工程に焦点を定め、ここを検討の対象とする。具体的には、海水や温泉の濃縮液を模擬した高濃度のリチウムイオンを含む水溶液に炭酸源となる沈殿剤を添加し、粒径分布や晶癖が制御された良質な炭酸リチウム結晶を晶析分離する。

平成 24 年度の助成研究では、炭酸リチウム結晶の最終品質(とくに、粒径分布)に及ぼす影響の解明を目的として、次の二点を重点的に検討した。

- ①沈殿剤(炭酸ナトリウム水)の添加速度
- ②マグネシウム不純物濃度

その結果、沈殿剤添加速度の増大に伴い、より微細な炭酸リチウム結晶が得られることが明らかとなった。また、マグネシウムイオンを適量添加することで、回収結晶の単分散性の向上が認められた^[2]。

今年度の助成研究では、平成 24 年度の採択課題で得られた研究成果の深化を目的とする。前回までの研究成果において、外部添加したマグネシウム不純物が炭酸リチウムの晶析過程と結晶品質に顕著な影響を及ぼすという新規な事実が見出されたことから、今回はこの点に的を

絞り、さらに詳しく追究した。具体的には、回収結晶の粒径分布に及ぼす影響の解明を目的として、次の三点を検討した。

- ①マグネシウム不純物濃度(追試験)
- ②マグネシウム溶存下における晶析温度
- ③マグネシウム溶存下における EDTA 添加

2. 実験

2.1 マグネシウム不純物濃度の検討

濃縮されたリチウムかん水を想定して調製した 1.0 mol/L の塩化リチウム(関東化学, 鹿 1 級)水溶液に、不純物である塩化マグネシウム六水和物(関東化学, 鹿 1 級)を 3.0~10 g/L の条件で添加し、液量を 1 L に調製した。これを装置容積 2 L の晶析槽(パイレックス製ガラスビーカー)に仕込み、75°C に設定の恒温槽内に設置した。ここに、沈殿剤である 1.0 mol/L の炭酸ナトリウム(関東化学, 鹿 1 級)水溶液を一度に全量添加し、操作開始とした。攪拌には、SUS 製のプロペラ翼(翼径 5 cm)を用い、攪拌速度を 300 rpm とした。また、晶析槽内には、アクリル製の邪魔板を四枚付設してある。沈殿剤添加後 90 分で操作終了とし、スラリー全量を吸引濾過、室温にて一日間以上乾燥させたものを回収結晶とした。その後、カメラ付き実態顕微鏡(オリンパス製, SZX-10)を用いて回収結晶の観察と写真撮影を行い、結晶写真から約 300 個の粒径データを測定することで粒径分布を解析した。

2.2 晶析温度の検討

塩化マグネシウム六水和物を用いて調製したマグネシウム不純物の濃度を 7.0 g/L としたこと、晶析温度を 60~75°C の範囲としたこと以外は、2.1 と同様の条件とした。また、粒径分布の解析も、2.1 と同様の方法で行った。

2.3 EDTA 添加の検討

マグネシウム不純物濃度を 7.0 g/L として調製した仕込みの原液に水酸化ナトリウム水溶液を添加し、pH を約 11 に調整した。ここに、EDTA を添加し、マグネシウムイオンに対する EDTA のモル比を 0.25~2.0 の間で変化させた。それ以外は、2.1 と同様の条件とした。また、粒径分布の解析も、2.1 と同様の方法で行った。さらに、回収結晶に含まれるリチウムイオン量およびマグネシウムイオン量について、原子吸光法により解析した。

3. 実験結果および考察

3.1 マグネシウム不純物濃度の検討

いずれの条件においても、沈殿剤の添加直後に目視による白濁現象が認められ、非晶質炭酸マグネシウムの析出が考えられた。その後、白濁の濃さがいったん薄らいだものの、沈殿剤添加後 10 分程度で再び白濁現象が認められ、これが炭酸リチウムの析出と考えられた。回収結晶の写真を **Figure 3.1** に示す。マグネシウムを添加しなかった場合、回収結晶は針状晶の集合体となり、粗悪な結晶品質と言える。一方、マグネ

シウムを添加した場合、粒状晶に近い回収結晶が得られ、かつ単分散性が比較的良好であったことから、結晶品質が改善されたと言える。マグネシウムの溶存下において回収結晶のアスペクト比が改善された理由は明らかではないが、遊離のマグネシウムイオンが炭酸リチウムの結晶表面上に付着、あるいは表面近傍の結晶内部に取り込まれることにより、長軸方向の結晶成長が抑止された為と考えている。粒径分布を **Figure 3.2** に、各条件における平均粒径(個数平均径として定義)および CV(変動係数)を **Table 3.1** にそれぞれ示す。マグネシウ

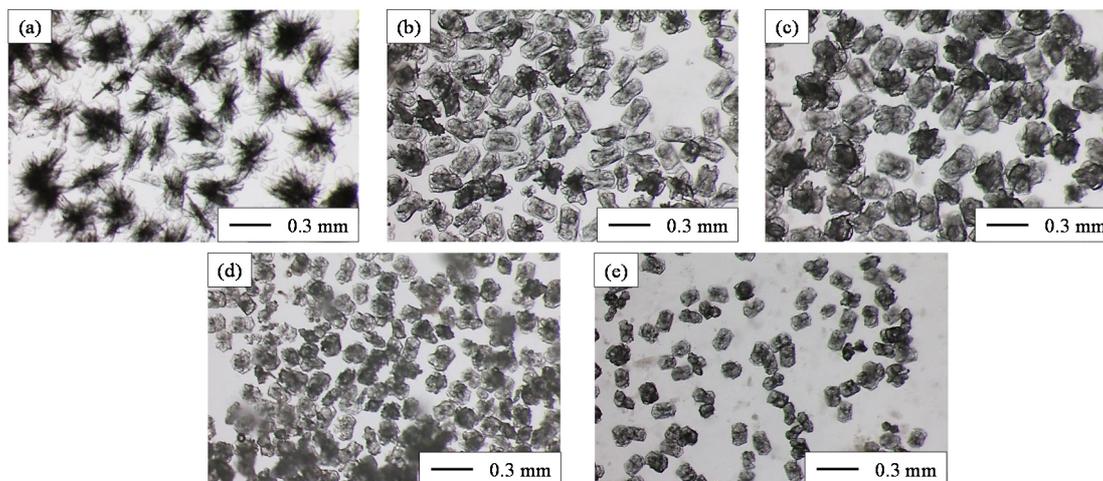


Figure 3.1. Photograph of lithium carbonate crystals obtained from the aqueous solution with different concentration of magnesium ions; (a) without magnesium ions, (b) 3 g/L, (c) 5 g/L, (d) 7 g/L, (e) 10 g/L. It should be noted that magnesium ions are included in obtained crystals approximately 10-20%.

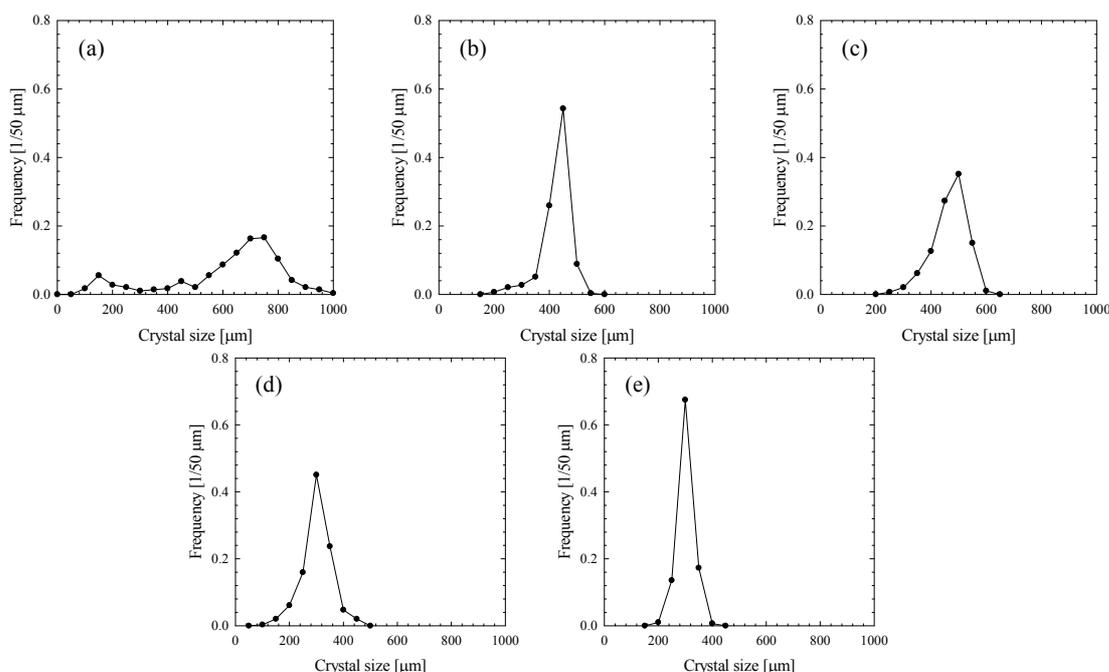


Figure 3.2. Crystal size distribution of lithium carbonate crystals obtained from the aqueous solution with different concentration of magnesium ions; (a) without magnesium ions, (b) 3 g/L, (c) 5 g/L, (d) 7 g/L, (e) 10 g/L

Table 3.1 Experimental results (Ex.2.1)

Mg ions [g/L]	Mean size [μm]	CV [%]
0	598	34.4
3	402	12.7
5	443	13.5
7	276	19.5
10	278	10.2

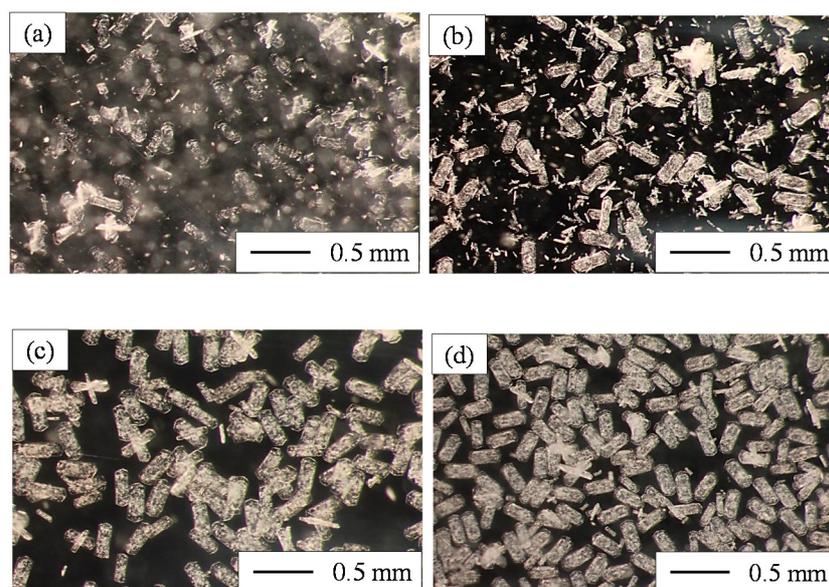


Figure 3.3. Photograph of lithium carbonate crystals obtained in the presence of magnesium ions (7 g/L); (a)60°C, (b)65°C, (c)70°C, (d)75°C. It should be noted that magnesium ions are included in obtained crystals approximately 10-20%

ム不純物濃度の増大に伴い、粒径分布は小粒径側に移動し、回収結晶粒径の減少傾向が認められた。また、CV について、マグネシウム溶存下におけるすべての条件で工業的に要求される目安の 20%を下回ったことから、単分散性の良好な回収結晶が得られたと判断した。マグネシウム不純物の最適濃度について、不純物濃度が 1.0 g/L 以下の場合、回収結晶の形態は、マグネシウムを添加しなかった場合とほぼ同様の、針状晶の集合体となり、粗悪な結晶品質となった。同条件の場合、沈殿剤の添加直後に白濁化現象(おそらくは、非晶質の炭酸マグネシウムが析出)が認められないことから、このことが最終的な結晶品質に何らかの影響を及ぼすと考えている。一方、マグネシウム不純物濃度が 10 g/L を超過する条件では、回収結晶の大部分が炭酸マグネシウムであり、炭酸リチウム結晶の生成が困難であった。以上のことから、本実験系にお

いて単分散性の良好な回収結晶を得るには、マグネシウム不純物濃度を 1.0~10 g/L 程度の範囲に調整することが推奨される。

3.2 晶析温度の検討

回収結晶の写真を **Figure 3.3**、粒径分布を **Figure 3.4**、平均粒径および CV を **Table 3.2** にそれぞれ示す。3.1と同様に、沈殿剤添加直後に非晶質炭酸マグネシウムの析出による白濁化現象が認められ、その後、白濁がいったん薄らぎ、それに引き続いて炭酸リチウムの析出による白濁化現象が目視で認められた。晶析温度の増大に伴い、小粒径側の微結晶分布が抑止され、回収結晶の粒径分布が単峰化した。炭酸リチウムの溶解度は、温度の増大に対して減少の傾向を示す。このことを踏まえて、晶析温度が比較的低い(60°C, 65°C)場合は、炭酸リチウム結晶の析出に寄与する過飽和度が比較的小

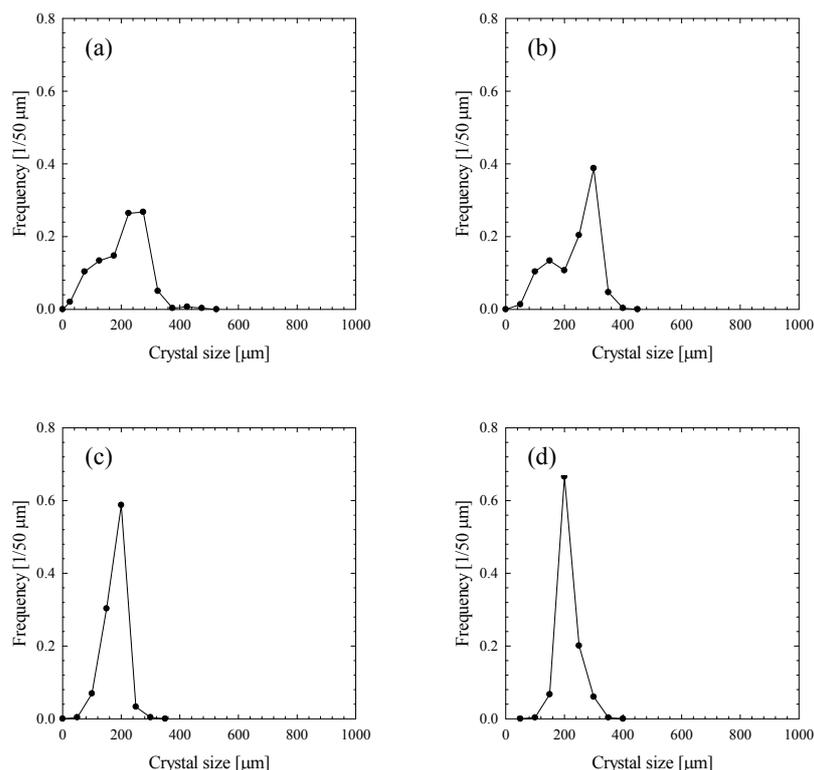


Figure 3.4. Crystal size distribution of lithium carbonate crystals obtained in the presence of magnesium ions (7 g/L); (a)60°C, (b)65°C, (c)70°C, (d)75°C

Table 3.2 Experimental results (Ex.2.2)

Temperature [°C]	Mean size [μm]	CV [%]
60	205 ± 37	37.5
65	175 ± 85	48.3
70	180 ± 42	23.1
75	252 ± 43	17.0

さいと推察されることから、一次核発生が連続的かつ緩やかに進んだ結果、微結晶を含む二峰性の粒径分布が得られたと考えられた。(Figure 3.3 (a-b))一方、晶析温度が比較的高い(70°C, 75°C)場合は、炭酸リチウム結晶の析出に寄与する過飽和度が比較的大きくなり、一次核発生がより短時間で終了した結果、単峰性の粒径分布が得られたと考えられた。(Figure 3.3 (c-d))

3.3 EDTA添加の検討

回収結晶の写真を **Figure 3.5**、粒径分布を **Figure 3.6**、平均粒径および CV を **Table 3.3** にそれぞれ示す。EDTA/Mg 比 1.5 および 2.0 の粒径分布については、回収結晶の凝集が顕

著であった為、測定が困難であった。EDTA/Mg 比が比較的小さい(0.25, 0.50)場合、比較的单分散性の高い回収結晶が得られた。EDTA の増大に伴い、回収結晶のバラツキはより顕著となり、EDTA/Mg 比が 1.0 以上において、凝集や破碎が目視で認められた。EDTA を添加することで、遊離のマグネシウムイオンがキレート化される為、炭酸マグネシウムの析出が抑制されることが考えられた。実際に、EDTA / Mg 比が 1.0 以上の場合は、沈殿剤添加直後の白濁化現象、すなわち非晶質炭酸マグネシウムの析出は、認められなかった。回収結晶に含まれるリチウムイオンとマグネシウムイオンの割合を **Figure 3.7** に示す。ここでは、回収結晶の乾燥粉末を酸溶解させたときの液組成を原子吸光度計で測定している。EDTA の増大に伴い、回収結晶に含まれるリチウムイオンの存在比率が増大し、EDTA / Mg 比 1.0 以上ではほぼ純粋な炭酸リチウム結晶が得られた。一方で、先に述べたように、EDTA / Mg 比の増大に伴い、回収結晶の単分散性は低下する。このことから、EDTA / Mg 比に対する結晶純度と単分散性の関係は、トレード・オフの関係にあることが明らかとなった。

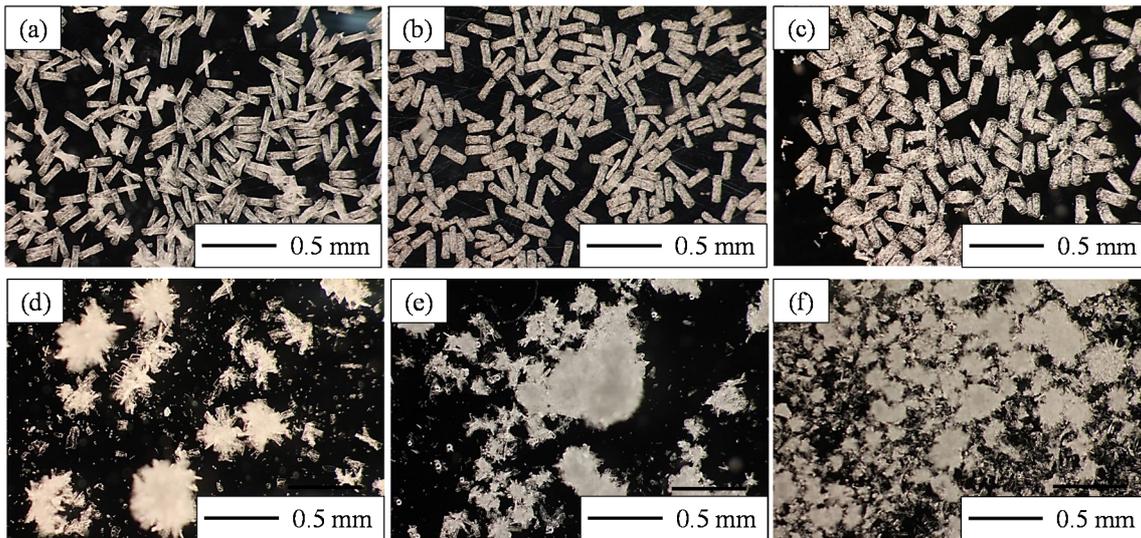


Figure 3.5. Photograph of lithium carbonate crystals obtained from the aqueous solution with different molar ratio of EDTA to magnesium ions (7 g/L); (a) 0.25, (b) 0.50, (c) 0.75, (d) 1.0, (e) 1.5, (f) 2.0. It should be noted that magnesium ions are included in obtained crystals.

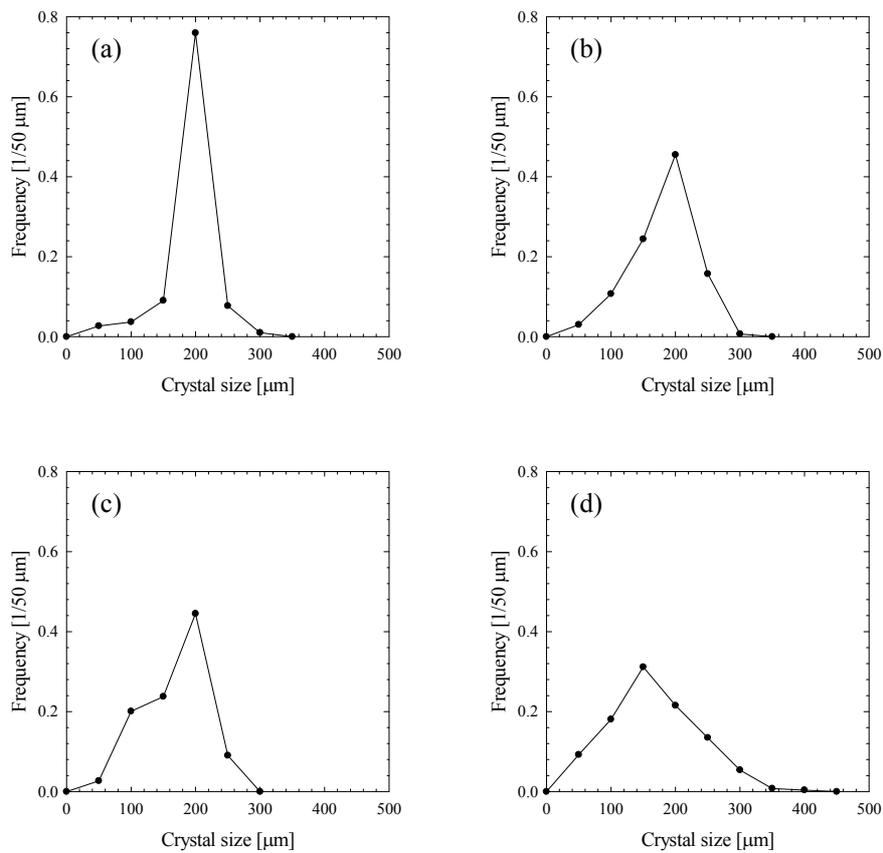
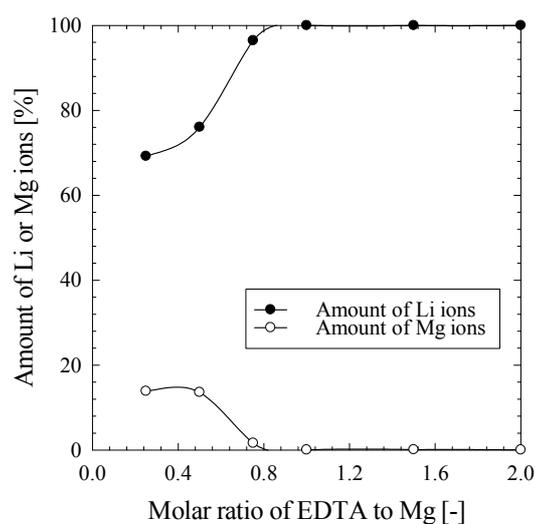


Figure 3.6. Crystal size distribution of lithium carbonate crystals obtained from the aqueous solution with different molar ratio of EDTA to magnesium ions (7 g/L); (a) 0.25, (b) 0.50, (c) 0.75, (d) 1.0.

Table 3.3 Experimental results (Ex.2.3)

EDTA/Mg [-]	Mean size [μm]	CV [%]
0.25	170 \pm 37	22.0
0.50	157 \pm 47	30.0
0.75	145 \pm 48	33.6
1.0	142 \pm 17	47.5

**Figure 3.7.** Influence of molar ratio of EDTA to Mg ions on crystal purity

4. 結 言

マグネシウム溶存下での炭酸リチウム晶析における粒径分布挙動を明らかにした。その結果、適量のマグネシウム不純物が存在する条件下において、単分散性の良好な回収結晶が得られた。また、EDTA とマグネシウム不純物のモル比で、回収結晶の単分散性と純度を操作できることを明らかにした。

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) 三上 貴司, 平成24年度助成研究報告書, 公益財団法人ソルト・サイエンス研究財団 (2012)

Reactive Crystallization of Lithium Carbonate in the Presence of Magnesium Ions

Takashi Mikami

Department of Chemistry and Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Niigata University

Summary

Reactive crystallization has been widely used for producing fine particulate materials. Reactive crystallization techniques are also available to recycling processes of rare metals. And it enables to recover metal salts as high grade crystalline materials. In this study, batch reactive crystallization of Li_2CO_3 was carried out in the presence of magnesium ions as impurity. And influence of magnesium impurity on reactive crystallization process of Li_2CO_3 was mainly investigated.

For the experimental procedure, reactive crystallization of Li_2CO_3 was conducted by batch operation. 1.0 mol/L of LiCl aqueous solution was charged into the crystallizer (volume of crystallizer was 2 L). And then, 1.0 mol/L of Na_2CO_3 aqueous solution was directly added without pumps. Agitation speed was 300 rpm. Temperature was varied from 60 to 75°C. After 90 min, obtained slurry was filtrated and dried. Recovered crystals were observed by using a microscope. Crystal size distribution was measured by microscope method.

Crystal size distribution and crystal shape were modified by magnesium ions, and monodispersity increased with concentration of magnesium ions (CV was less than 20%). Optimal concentration of magnesium was from 1.0 to 10 g/L. Mechanism of improvement of monodispersity in the presence of magnesium ions seemed to be of inhibition of crystal growth due to the adsorption of magnesium ions to the long axis of Li_2CO_3 crystals. Concerning influence of temperature, monodispersity of recovered crystals increased with temperature. In general, solubility of Li_2CO_3 decreases with temperature. Initial supersaturation in each temperature is different, and this factor seemed to affect monodispersity of recovered crystals. In this study, influence of EDTA additive on obtained products was also studied. We found that molar ratio of EDTA to magnesium ions was an important factor to control monodispersity and purity.