

アルミン酸ナトリウムを共沈試薬とするリチウムの回収

(昭和60年5月31日 原稿受付)

環境工学科 吉 永 鐵 大 郎
 河 野 賢 太 郎
 柳 ヶ 瀬 健 次 郎
 ミツミ電気(株) 志 賀 朗

Lithium Recovery using Sodium Aluminate as Coprecipitating Agent

by Tetsutaro YOSHINAGA
 Kentaro KAWANO
 Kenjiro YANAGASE
 Akira SHIGA

Abstract

Basic study on Li recovery using sodium aluminate as coprecipitating agent was made. In this investigation, the coprecipitating agent (NaAlO_2) was used as solution with high alkalinity, while in the former works used as powder, and both results were compared with each other. When NaAlO_2 powder was directly used as coprecipitating agent, curves of residual lithium concentration showed some scatter. On the other hand, when NaAlO_2 solution was used those curves showed fairly good reproducibility. Results showed that optimum pHs obtained in the present work were slightly lower than those obtained in the former one [$\Delta \text{pH} \approx 0-1.5$]. Optimum pH in this work increased monotonously with Al concentration. For Al concentration of 50-1000 mg/l, optimum pHs were 10.5-12.0. It was found that the pH values in the process of coprecipitation reaction, as well as initial pH values, were very important on Li recovery. The most significant result obtained in the present study was the effect of Na_2CO_3 addition to the Li- and NaAlO_2 -containing solution. That is, the addition of Na_2CO_3 is greatly effective on Li recovery, although optimum pH must be chosen prior to the experiment. For example, if Al concentration of 300 (mg/l) was used, it took about 24 hours for complete recovery of lithium for $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 0$ (g/l), while it took 6 and 1 hour (s) for $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 0.2$ (g/l), and 1.0 (g/l), respectively.

1. 緒 言

リチウムは現在、電池、ガラス・セラミックス、合金、潤滑剤、触媒、アルミニウム精錬材料として広く用いられており、また電子材料など新分野でも種々の利用が期待されている。将来の核融合燃(材)料としての使用も考慮すれば、今後ますます需要が増大するものと予想される。

一般に鉱物資源はその種類も多く、利用範囲も広い。しかも昨今では新利用法の開発もあり、将来の資源需要動向の正確な予測は困難である。近年、先端技術産業用原料資源としてとくに有用性を増してきた新金属(レアメタル)資源は地球上での分布が偏在しており、リチウムもその例にもれない。世界の鉱物資源埋蔵量は一般に算定基準が一定でないため、その信頼性には問題があるが¹⁾、公表されている資料^{2, 3, 4)}によれば、現在、約1

万 ton / Year のリチウムが供給されている。一方、米国を除く西欧諸国だけでも A.D. 2000 年には 5 ~ 7 万 ton / Year, 核融合技術が確立していると見られる 2030 年には、核融合関連で 11 ~ 27 万 ton / Year 必要とされ、現在の確定埋蔵量 240 万 ton³⁾ から考えて鉱物資源だけに頼れない状況にあるのは明らかであろう。このことから、極めて低濃度 (0.18 ppm) ではあってもばう大な量を包蔵する海水 (2.5×10^{11} ton) からのリチウム回収を最終目標として塩水からのリチウム採取法を確立しておくことは重要である。現在でも Seales Lake (カリフォルニア) などの高濃度のリチウム (150 ppm) を含有する塩湖から炭酸塩としてリチウムを採取する方法は既に実用化されているが、これらの方法を低濃度のリチウムを含有する塩水に適用することは困難であり新たな方法が必要である。現在、塩水からのリチウム回収に関して、幾つかの方法で基礎研究⁵⁻⁸⁾が行われているが主として吸着法あるいはイオン交換法が採用されている。

我々は日本における自然エネルギーの有効利用の観点から地熱熱水に着目し、熱水中に比較的高濃度含まれるリチウムの回収に関して共沈法による基礎研究を行ってきた⁹⁾。その結果、種々の共沈試薬の中でアルミニウム塩を用いた場合に最良の回収効果を示すことがわかった。しかし、この場合、実用的見地からアルミニウム塩の結晶を使用し、計算量の共沈試薬を試料溶液の一部に溶かし、それをただちに元の試料溶液に添加するという方法を採用したため、ときに再現性に問題が生じた。本研究では一つには再現性を高めるという目的で、第二に高 pH で回収効率が高いという理由から、第三にコスト上の観点から濃厚溶液としたアルミン酸ナトリウムを共沈試薬として実験を行うことにした。

2. 実験

2.1. 試薬

LiCl (和光純薬工業, 試薬特級), NaAlO_2 [Al / NaOH: abt. 0.76] (和光純薬), Na_2CO_3 (石津製薬, 試薬特級) は市販品をそのまま使用した。また原子吸光分析用リチウム標準液は和光純薬製のものをを用いた。

2.2. 実験装置及び操作

原子吸光分析装置は日本 Jarrelle Ash 社製の AA-8200型を使用した。pH メーター (デジタル型) は東洋科学産業製の PD-3D 型を、またマグネティックスターラー (6 連式) は池田理化製 IS-36型を使用した。

操作は前回のもの⁹⁾に準じて行なった。

3. 結果及び考察

3.1. アルミン酸ナトリウム溶液の安定性

アルミン酸ナトリウム (NaAlO_2) 溶液は放置しておく加水分解して水酸化アルミニウム (あるいは含水酸化アルミニウム) になる傾向が強く、共沈用試薬として濃厚溶液を調製しておいても比較的短時間に加水分解する。したがってこの溶液を水あるいは試料溶液に添加するとただちに加水分解し、水酸化アルミニウムの白色沈殿を生じるのでリチウム回収実験の再現性に問題が生じる。そこでアルミン酸ナトリウム溶液に水酸化ナトリウムを加えておき加水分解を防ぐことを試みた。実験方法としては、所定濃度 (Al 濃度として表示) にしたアルミン酸ナトリウム溶液に所定量の水酸化ナトリウムを加え、室温で攪拌、均一溶液とした後、放置し、加水分解を開始するまでの時間を測定する方法をとった。ただし、この時間は肉眼で加水分解による白濁が認められるまでの時間としたので、かすかに認められるようになる時間から、かなり明瞭に認められるようになる時間まである程度の幅が生じるがこれは点線で示すことにした。結果を図-1 に示す。図中の一点鎖線はこの水酸化ナトリウム添加濃度では 110 ~ 120 h 内に加水分解しなかったことを示す。例えばアルミン酸ナトリウム溶液が、[Al] = 10 g/l のとき、[NaOH] = 6 g/l (= 0.15M) であれば少なくとも 4 ~ 5 日以上は安定に存在することを示す。実際の実験ではアルミン酸ナトリウム溶液の添加量は少ない方が望ましいので、本実験では [Al] = 50 g/l となるようアルミン酸ナトリウムを採取し、水酸化

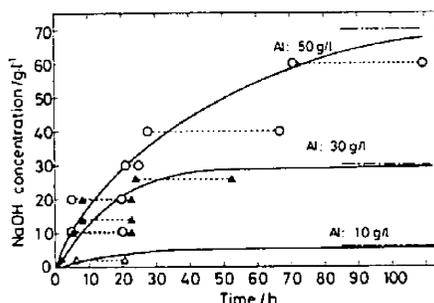


図-1 Influence of NaOH concentration on the hydrolysis of NaAlO_2 solution.

ナトリウムを70 g/lとなるよう添加したものをアルミン酸ナトリウム原液とした。標準条件として試料溶液500 mlに対してアルミン酸ナトリウム溶液を10 ml添加することにした。

3.2. リチウム回収におけるアルミニウム濃度と初期 pH の影響

図-2に種々のアルミニウム濃度で初期 pH を変化させたときのリチウム回収曲線, pH 経時変化, 初期

pH vs. Li 回収率(%)などを示す。[Al]=50 mg/l の場合, 図2.1.(a)からわかるように, リチウム回収率は全体的にあまり高くないが, pH 10.5 のものが最も良好な回収効果を示している。pH の経時変化を図2.1(b)に示すが, 共沈反応時間約6時間迄は減少し, 次いで減少傾向が止まり, 約24時間後までやや増加傾向に転じ, ついで一様な減少傾向を示している。図2.1(c)は初期 pH と回収率の関係を(a)のデータからプロットして得たものであ

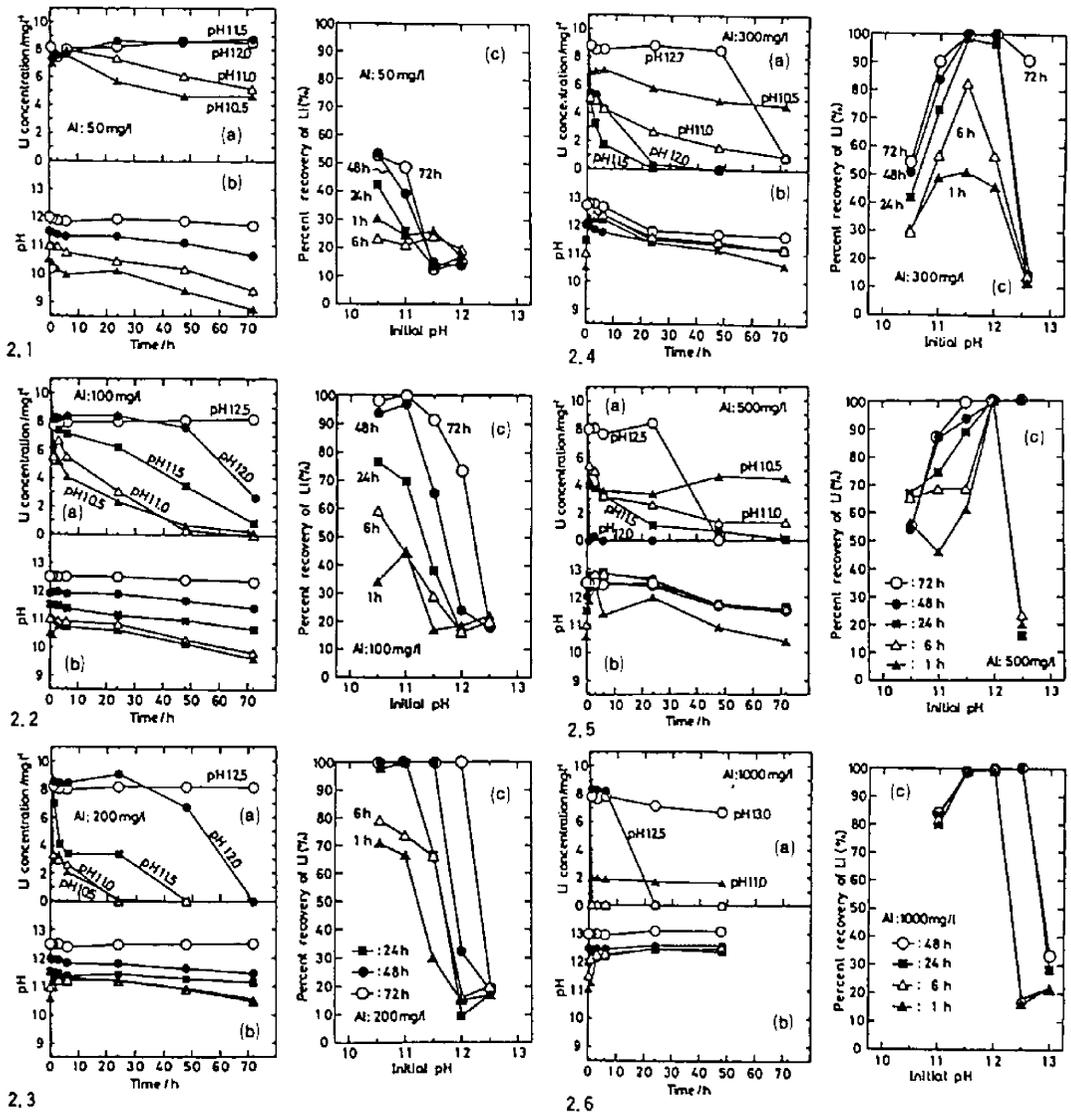
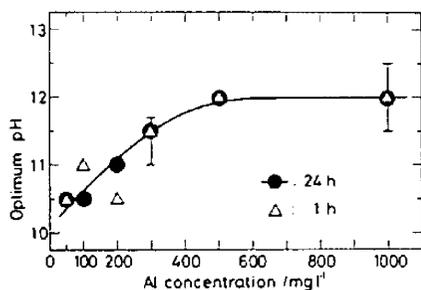


図-2 The relationship between residual Li concentrations (or pHs) and time.

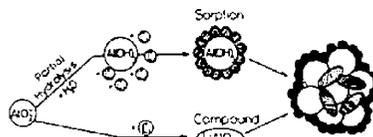
るが、共沈反応時間をどこにとるかによって最適 pH（あるいは高収率を与える pH）値も異なってくる。また Al 濃度によってリチウム回収に及ぼす pH の効果が異なっており、例えば、 $[Al] = 100 \text{ mg/l}$ のものと $[Al] = 200 \text{ mg/l}$ のものは互いによく似た pH 依存性を示しているが、 $[Al] = 300 \text{ mg/l}$ のものはこれらとは異なった pH 依存性を示している。一方、 $[Al] = 500 \text{ mg/l}$ のものは、pH 11.5 と pH 12.0 で逆転が生じているのを除いて、 $[Al] = 300 \text{ mg/l}$ のものと類似した pH 依存性を示している。 $[Al] = 1000 \text{ mg/l}$ のものは、また、これらのものとは異なった pH 依存性を示している。このように Al 濃度によりリチウム回収に及ぼす pH の効果がかなり異なることがわかったが、一定時間後のリチウム回収率と初期 pH の関係を調べ、最高の回収率（ $[Al] = 200 \text{ mg/l}$ 以上のものは 100% 回収率を示した（24 h 値）が、 100 mg/l 、 50 mg/l のものはそれぞれ 76%（24 h）、43%（24 h）であり、完全な回収は行われていない）を与える pH 値を最適 pH (optimum pH) とし、最適 pH と Al 濃度との関係をプロットしたものは両者の間に良好な相関性のあることを示した。図一 3 に結果を示すが、共沈開始後 1 時間のものは Al の低濃度側で少しバラツキがあるが、24 時間後の値でみれば pH vs. Al 濃度曲線は pH を縦軸として単調増加関数の関係となっている。Al 濃度が高い程最適 pH 値も上昇しているが Al 濃度 500 mg/l 以上では pH $\cong 12$ でほぼ一定となっている。Al 濃度 $50 \sim 1000 \text{ mg/l}$ の場合、最適 pH は pH 10.5–12.0 の間におさまっていることがわかる。



図一 3 The relationship between Al concentration and optimum pH.

3.3. pH 緩衝溶液中でのリチウム回収曲線

いままでに述べた実験では初期 pH 値を所定の値としているが、共沈反応進行中は pH 調整を行っていない。図 2 に示したように反応開始から終了（48–72 h）まで、pH 変化のきわめて小さいものから、1.8 に及ぶものまでさまざまである。①最初から、最後までほとんど変化せず一定のもの、②反応初期（約 6 時間）に比較的急速に pH 低下し、ついでなだらかに pH 低下を続けるもの、③反応初期に比較的急速に pH 上昇し、以後しばらくはほぼ一定値を示し、後半に pH 低下を示すもの、④前半ほぼ一定で後半に pH 低下を示すもの、⑤初期に pH 上昇を示し、以後ほぼ一定の pH となるもの、⑥初期に pH が低下し、中ほどにかけて上昇し、再び減少に転じるもの、⑦初期から中ほどにかけて、pH 上昇、pH 低下、pH 上昇を示し、後半に pH 低下を示すものなど、そのパターンは種々あるが、これらをよく調べてみるとある特徴が見い出される。とくに反応初期の pH 変化については、Al 濃度および初期 pH 値と密接な関係が見い出される。すなわち、 $[Al] = 50 \text{ mg/l}$ の場合、いずれの初期 pH 値（pH 10.5–12.0）のものも、最初の段階で pH 低下を示す。 $[Al] = 100 \text{ mg/l}$ の場合、初期 pH 値が 11.0–12.5 の範囲のものは初期段階で pH 変化がほとんどないかわずかに低下するのに対し、pH 10.5 のものは pH 上昇を示す。 $[Al] = 200 \text{ mg/l}$ の場合、初期 pH が 10.5 および 11.0 のものは、初期段階で pH 上昇を示す。 $[Al] = 300 \text{ mg/l}$ の場合、初期 pH 10.5、11.0、11.5 のものが初期段階で pH 上昇する。同様に $[Al] = 500 \text{ mg/l}$ の場合、初期 pH 値、10.5、11.0、11.5、12.0 のものが pH 上昇し、 $[Al] = 1000 \text{ mg/l}$ の場合、初期 pH 値、11.0、11.5、12.0 のものが pH 上昇を示す。我々は前報³⁾でアルミニウム塩による共沈のメカニズムを考察したが模式的に示せば図一 4 のようになる。しかしながら、このメカニズムだけで pH の経時変化、残存リチウム濃度の初期 pH 依存性、および Al 濃



図一 4 Mechanism of Li recovery by coprecipitation.

度依存性を説明することはできない。さらに生成したアルミン酸リチウムの正確な構造の同定、およびその溶解度の pH 依存性、含水酸化アルミニウムのリチウム吸・脱着と pH の関係、その他について詳細な検討が必要であろう。いずれにせよ、共沈反応進行中の pH の変化は共沈のメカニズムと深くかかわっていることは明らかであるが、反応進行中の pH 変化をできるだけ一定に保って共沈を行なうとリチウム回収率はどうなるかと考えて行なったものが本実験であり、緩衝溶液 | pH = 10 および 11 : 0.05 M NaHCO₃ (250 ml) - 0.1 N NaOH 系、pH = 12 : 0.05 M Na₂HPO₄ (250 ml) - 0.1 N NaOH 系 | にリチウム塩を添加後、全量を 500 ml としアルミン酸ナトリウムを添加し、1 N HCl で所定の pH に調整して共沈実験を行なった。結果を図-5 に示す。図-5 から、緩衝溶液を使用した場合でも、初期の約 6 時間後までは pH 変化が生じていることがわかるが、初期 pH 10 と 12 のものは 0.3 ~ 0.4 の減少を、pH 11 のものは 0.3 程度の増加を示し以後はほぼ一定の pH となっている。

(pH 10 のものはなだらかな上昇をし全体として pH 変化は小さい)。この結果と同一 Al 濃度 (300 mg/l) の非緩衝液系での結果と比較するとリチウム回収曲線は互いに大きく異なっており、例えば非緩衝系の pH 12 のものは良好な回収効果 (24 時間で 97%) を示しているのに対し、緩衝系の pH 12 のものは回収率がかなり低い (経時変化は小さく、24 時間後で約 15%)。

このように共沈反応進行中の pH 値はリチウム回収率にきわめて大きな効果を及ぼすことがわかるが、これら

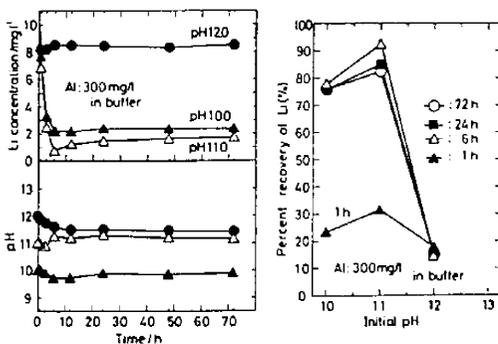


図-5 The relationship between residual Li concentration (or pHs) and time.
Effect of buffers solutions in the behavior of coprecipitation.

の現象を統一的に説明し得るメカニズムを導出する必要がある。非緩衝溶液系と緩衝溶液系とで差が生じたもう一つの理由として、緩衝液自体の成分の影響も考えられるがこれについての検討は別に行う必要がある。

3.4. リチウム回収に及ぼす炭酸塩添加効果

我々は前回、地熱熱水中のリチウムの回収について実験を行った際、炭酸ガスの吹き込みにより回収効果が著しく上昇する場合があることを見出した。このことから、炭酸イオンの存在がアルミニウム塩の加水分解やリチウムの吸着状態に影響を及ぼすためか、緩衝作用のためか、あるいは熱水中に存在する妨害イオン (Ca²⁺イオンなど) を除去する効果があるためか、などの理由が考えられた。今回、リチウム標準液にアルミン酸ナトリウムと炭酸ナトリウムを添加し、その効果を調べてみた。通常の共沈実験と同様、リチウム標準溶液 500 ml に対しアルミン酸ナトリウム原液を [Al] = 300 mg/l となるよう添加し、炭酸塩無添加の場合の最適 pH である pH 11.5 にすまやかに調整し、次いで炭酸ナトリウムをその濃度が 0.0 M, 1.89 × 10⁻³ M (0.2 g/l), 5.66 × 10⁻³ M (0.6 g/l), 9.43 × 10⁻³ M (1.0 g/l), 18.9 × 10⁻³ M (2.0 g/l) などとなるように添加した溶液を 5 種類調製し、常法にてリチウム残存濃度を追跡した。結果を図-6 に示す。この場合、[Al] = 300 mg/l で最適 pH (= 11.5) に調整しているため、炭酸塩無添加の場合でも回収効率は良好で 24 時間後にはほぼ 100% の回収率を示しているが、炭酸塩濃度が 0.2 g/l と 0.6 g/l のものは 3 時間で、また 1.0 g/l と 2.0 g/l のものは 1 時間でほぼ 100% の回収率を示しており、炭酸塩添加効果が大いことを示している。次に、炭酸塩添加効果をさらに明瞭に見るため、[Al] = 100 mg/l として同様な実験を行った (最適初期 pH = 11)、図-7 に結果を示すが、この場合、予期に反して、最も添加濃度の高い 2.0 g/l のものがむしろ最も低い回収効率を与えている。この理由は図 7(6) の pH 変化から推定される。すなわち、[Al] = 300 mg/l の場合、炭酸塩濃度が最高のもので初期 pH 値に 0.4 程度の上昇をもたらすのに対し、[Al] = 100 mg/l の場合には、約 0.9 の pH 上昇をもたらしており、炭酸塩添加による回収効果の増大よりも pH 効果の方が大きいためと思われる。つまり最適 pH 値の範囲はかなり狭く、比較的小さな pH 変化 (最適 pH からのズレ) でもリチウム回収効率には大きな影響を及ぼすということになる。そこで、炭酸塩を溶液に添

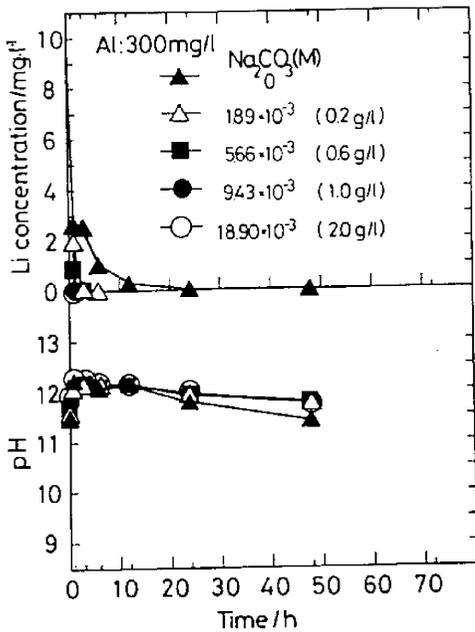


図-6 The relationship between residual Li concentration (or pHs) and time. Effect of addition of sodium carbonate.

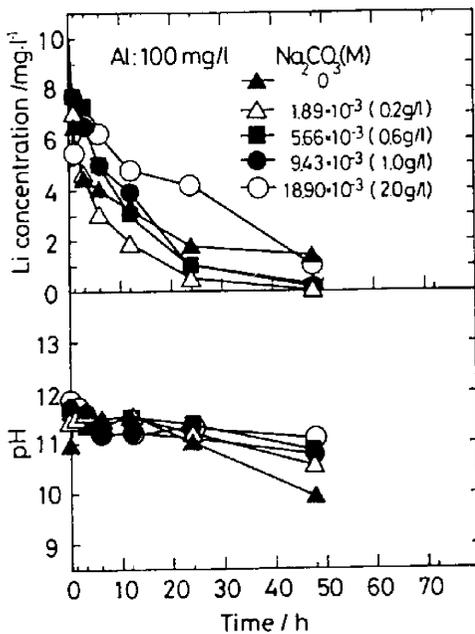


図-7 The relationship between residual Li concentration (or pHs) and time. Effect of addition of sodium carbonate. pH adjustment: before carbonate addition.

加後、あらためて、pH調整をすみやかにを行い、1N HClで初期値 pH 11.0として、リチウム残存濃度の経時変化を調べた。図-8に示すように、この場合、予想どおりの炭酸塩添加効果が現れており、共沈反応時間を同一時間で比較すると、炭酸塩濃度が高い程、リチウムの回収率が高いという結果が得られている。

このように、炭酸塩添加はアルミニウム塩を用いる共沈法でリチウムを回収する場合、かなり有効であることがわかったが、その理由は現在のところ明確ではない。メカニズムについては図-4で簡単に模式図を示したが、このメカニズムが大局において正しいとすれば、共沈の基本は第一に難溶性の塩であるアルミン酸リチウムの生成であり、第二に水酸化アルミニウムによるリチウムの吸着である。水酸化アルミニウム（あるいは含水酸化アルミニウム）は結晶性の形態をとるものはほとんど吸着しないが、無定形のものはリチウムをよく吸着することが知られている⁵⁾。したがって、炭酸塩添加の効果は、①炭酸イオンが水酸化アルミニウムの表面に作用し、無定形を保ち易くしており、吸着効果を促進している、②アルミン酸リチウムの溶解度を低下させている、のいずれ

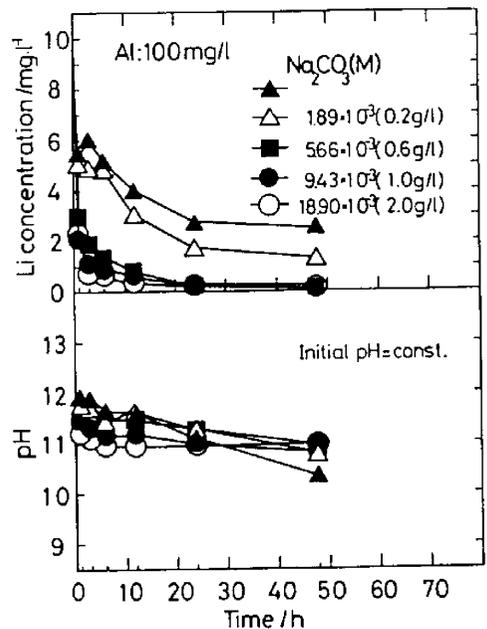


図-8 The relationship between residual Li concentration (or pHs) and time. Effect of addition of sodium carbonate. pH adjustment: after carbonate addition.

れか、あるいは両方の効果を合わせもっている、などの理由が考えられる。

4. 結 論

- (1) アルミン酸ナトリウムを共沈試薬とするリチウム回収法において、アルミン酸ナトリウムを高アルカリ性の水溶液として添加したものは、粉末として添加したものと比較すると、最適 pH が低 pH 側へ (Δ pH = 0 ~ 1.5) 移動した。
- (2) アルミニウム濃度が増大すると最適 pH も単調に増加したが、pH 12 以上にはならなかった。[Al] = 50 ~ 1000 mg / l に対して、最適 pH は 10.5 ~ 12.0 であった。
- (3) pH の初期値だけでなく、共沈反応進行中の pH 値もリチウム回収に大きな影響があることがわかった。

- (4) アルミン酸ナトリウムを共沈試薬とする共沈法リチウム回収において、炭酸塩添加がリチウム回収効率を大きく増加させることがわかった。

参 考 文 献

- 1) 大町北一郎, エネルギー・資源, 2(3), 1 (1981)。
- 2) 林久人, 下山晃, 日鉱誌, 97, 221 (1981)。
- 3) 「希少金属と先端技術」通商産業省通商政策局編, 日刊工業新聞 (1982)。
- 4) J.A.Epstein, E.M.Feist, J.Zmora, Y.Marcus, Hydrometallurgy, 6, 269 (1981)。
- 5) 北村孝雄, 和田英男, 日本海水学会誌, 32(2), 78, (1978)。
- 6) 和田英男, 北村孝男, 藤井綾子, 加藤俊作, 日化, 1152 (1982)。
- 7) 和田英男, 北村孝男, 大井健太, 加藤俊作, 日鉱誌, 99, 585, (1983)。
- 8) M.Abe, K.Hayashi, Solvent Extr. Ion Exch., 1, 97, (1983)。
- 9) K.Yanagise, T.Yoshinaga, K.Kawano, T.Matsuoka, Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, 2490, (1983)。