

(研究題目) 資源としての地熱水の有効利用に関する研究

Effective utilization of geothermal water as resources

(研究者)

松本道明 (同志社大学工学部助教授)

Michiaki Matsumoto, Associate Professor, Department of Chemical Engineering and Materials Science, Doshisha University

## Summary

Recoveries of lithium and boron from geothermal waters were studied by using solvent extraction technique. The extraction systems for lithium and boric acid were investigated and organophosphorus compound and aliphatic diol were selected as the best extractants, respectively. For lithium extraction, synergistic effect of tri-*n*-butylphosphate was observed. Lithium and boric acid were recovered selectively by the above extraction systems from hot spring waters in Oita.

### 4. 1 研究目的

資源小国の我が国において、海水や地熱水からの希少金属回収プロセスの確立は急務であると考えられる。我が国は多くの火山と温泉を有しており、資源としての地熱水が豊富である。地熱水は海水に比べ数百倍の濃度のリチウムやホウ素などの希少金属を含んでいる。本研究では将来大容量電池の材料や核融合炉の材料としてその消費の急速な増大が予想されるリチウム及びホウ素などのエネルギー関連元素を、地熱水から溶媒抽出法を用いて効率よく回収するプロセスの開発を目的として行った。

### 4. 2 研究経過及び成果

#### 1. リチウムの回収

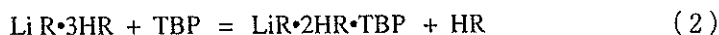
最初に抽出剤の選定を行った。温泉水のpHは弱酸性であることから、低pHで比較的良好な抽出特性を示す酸性リン化合物、di-2-ethylhexyl-phosphoric acid(D2EHPA)および2-ethylhexyl-phosphonic acid mono-2-ethylhexylesterをリチウム抽出のための抽出剤として選択した。種々のアルカリ金属及びアルカリ土類金属との抽出平衡を検討した結果、抽出平衡は次式で表され、その平衡定数 $K_{ex}$ 及び溶媒和数 $x$ を求めた。



ここでnは金属イオンの価数を表す。

これらの抽出剤は、同じ1価の電荷を持つナトリウム、カリウムに比べてリチウムに対する選択性を有することがわかった。一方2価金属イオンは1価金属イオンに比べ低pHで抽出されたが、それらとの $pH_{0.5}$  (50%抽出pH)が2以上の差を有するため、逆抽出及びスクラビングの段階で、リチウムとの分離が可能と思われる。

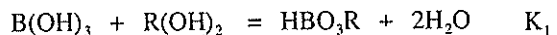
さらにリチウムの抽出率の向上を期待して、tri-*n*-butylphosphate(TBP)を系に添加したところ、いずれの抽出剤においても、抽出率の向上がみられた。これは(2)式に示すように、有機相中に抽出された金属錯体がTBPと配位子交換することにより、より有機相中に取り込まれやすくなったものと思われる。TBP濃度の影響を詳細に検討することにより、次のような反応機構によってリチウム抽出が進行しているものと推察された。



これらの系を用いて、大分県の上香温泉から採取した温泉水からのリチウムの回収を試みた。Table 1に温泉水の組成を示した。ナトリウムがリチウムに比べ大過剰に存在している。前述の系を用いて抽出を行った結果をあわせてTable 1に示した。D2EHPAにTBPを添加した場合、リチウムの抽出率は上昇したものの、ナトリウムおよびカリウムの抽出率は減少した。実際の温泉水を用いた場合の抽出選択性は予想とは異なったものの、選択性は増大した。以上溶媒抽出法を用いた温泉水からのリチウムの回収が可能であることを示した。

## 2. ホウ素の回収

リチウムの場合と同様に、まず抽出剤について検討した。種々検討の結果、2-ethyl-1,3-hexanediol (EHD)が、選択性、抽出能力の観点から最適の抽出剤と考えられたので、EHDを抽出剤として選択した。この抽出剤とホウ酸との抽出平衡を検討し、次のような抽出反応が生じていることを明らかにした。



各溶媒ごとに $K_1$ 、 $K_2$ を求めた結果、溶媒によって平衡定数にかなりの差が生じていることがわかった。この溶媒効果は溶解度パラメーターによって説明できた。すなわちEHDの溶解度パラメーターと最も近い溶解度パラメーターを持つ溶媒が最も大きな

平衡定数を与えた。しかし、この溶媒は含ハロゲン溶媒であるため工業的には使用することが困難であると考えられ、以後は炭化水素溶媒を用いた。

リチウムと同様に温泉水からの抽出を行った結果をTable 1に示した。本系は極めて選択性が高くホウ素のみを分離できることがわかった。

### 3. おわりに

地熱水からリチウムおよびホウ素を溶媒抽出法を用いて回収するプロセスの基礎研究を行った。今後の課題として、経済性の観点すなわち溶媒および抽出剤の水への溶解度、抽出剤の安定性などの評価も必要と考えられる。

Table 1 Extraction of lithium and boric acid from hot spring water (Yamaga, Oita)

Element	Concentration [g/m <sup>3</sup> ]	Li extraction [%] (D2EHPA/D2EHPA+TBP)	B extraction [%]
Li	41.3	42.5/52.6	4
Na	12500	17.1/11.3	0.7
K	675	43.6/22.6	4
Mg	324	99.2/99.4	0
Ca	324	98.9/98.6	0
B	144		67

### 4. 3 発表論文リスト

#### 学術論文

1. Development of an extraction system for the recovery of boric acid from geothermal waters, Solvent Extraction, Research and Development, Japan, 1, 146-153(1994)

#### 口頭発表

1. 温泉水からのホウ素の連続抽出, 第30回化学関連支部合同九州大会 (1993年7月, 福岡)
2. 溶媒抽出法を用いた排水からのホウ素の回収, 化学工学会第59年会 (1994年3月, 仙台)