

## リチウム選択的ハイブリッド型イオン交換体による海水中の リチウムの採取に関する研究

Enrichment of lithium from sea water using lithium selective  
hybrid type ion-exchanger

代表研究者 熊本工業大学工業化学科教授 上野景平  
Prof., Dept. of Ind. Chem., Kumamoto Inst. of Technol.  
Keihei UENO

協同研究者 熊本工業大学工業化学科助教授 相良文雄  
Assoc. Prof., Dept. of Ind. Chem., Kumamoto Inst. of Technol.  
Fumio SAGARA

熊本工業大学工業化学科助教授 吉田烈  
Assoc. Prof., Dept. of Ind. Chem., Kumamoto Inst. of Technol.  
Isao YOSHIDA

熊本工業大学訪問研究員 王保寧  
(中国科学院長春応用化学研究所 副研究員)  
Visiting Scientist, Kumamoto Inst. of Technol.  
(On leave from Changchun Inst. of Appl. Chem.)

Spherical beads of a hybrid type ion-exchanger were prepared by warming the suspension of dichloromethane solution of triacetylcellulose in which microcrystalline  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> has been dispersed, in 0.1% polyvinylalcohol aqueous solution, followed by the hydrolysis with methanolic sodium hydroxide solution. The hydrophilic gel beads were 0.01 to 0.03 mm in diameter, and contained 0.7 g  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub>/g dry gel. The ion-exchange behaviors against lithium and sodium ions were investigated by batch and column techniques. A hybrid type ion-exchanger can easily be used in column operation. The exchange capacities for lithium and sodium were 2.8 and 0.1 meq/g dry gel, respectively, at pH 12.3 in batch method, and 1.0 and 0.1 meq/g dry gel, respectively, at pH 11.7 in column method.

Enrichment of lithium from sea water was investigated using 8× $\phi$ 3 mm column containing 0.05 g exchanger. After passing 1.52 l of sea water (pH 8.08) at a flow rate of 0.3 ml/min, adsorbed lithium was eluted with 0.1N nitric acid. The amount of lithium recovered was 2.00 mg/g of dry gel, indicating the enrichment ratio of  $1.3 \times 10^4$ . It was also suggested that the so-called  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> should have the chemical formula of HMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

### 研究目的

合成高分子を母体とするイオン交換体は既に実用性の面では完成の域に達し、イオンの分離を目的として工業的規模で広く用いられている。ただ、その欠点とするところは、イオン相互間の選択性に乏しいことで、これを補う目的で、キレート性官能基を導入したキレート樹脂が開発されて

いるが、アルカリ金属イオン相互間の選択性の点ではまだ不十分である。

他方、合成無機イオン交換体は特異なイオン選択性を持つばかりでなく、耐熱性や耐放射線性が優れているため、その発見(1955)以来各分野で注目をあびている。ただ、その欠点とするところは、微結晶または破砕型であるため、カラム操作

に不便であり、もっぱら実験室での分離分析的な用途に限られている。

我々は既に、この両者の特徴を兼ね備えたイオン選択性の高い新しいイオン交換体を開発している。すなわち、無機イオン交換体の微結晶を分散させた親水性ポリマー球状粒子（以下ハイブリッド型イオン交換体と呼ぶ）を用いることにより、カラム操作によって金属イオンの高選択的分離を工業的規模で行なうことができる。本研究では、海水中のリチウム採取を目的にリチウムイオン選択的ハイブリッド型イオン交換体を開発し、その基礎的性質を調べるとともに、海水について、リチウムイオン交換挙動を明らかにする。

#### 研究経過

研究目的に述べたように、本研究代表者らが開発したハイブリッド型イオン交換体は微粉末ないし、微結晶状の無機イオン交換体を分散させた親水性ポリマーの球状粒子である。そのため無機イオン交換体の優れたイオン選択性と、球状ポリマー粒子による優れたカラム操作性とを兼ねそなえたイオン交換体であるということができる。本研究ではリチウムイオンに選択性の高い無機イオン交換体の微結晶を分散させた親水性ポリマー粒子を合成し、そのイオン交換挙動について研究するとともに、海水中のリチウムイオンの採取を試みた。

リチウムイオンに選択的な無機イオン交換体としては、既に下記のような化合物が発表されている。（例えば加藤俊作ほか、化学と工業、39, 342 (1986)）

含水シリカゲル

アルミナゲル

マンガン酸化物

アンチモン酸すず(IV)

アンチモン酸チタン(IV)

含水酸化ジルコニウム

リン酸およびヒ酸ジルコニウム

リン酸チタン

ヒ酸トリウム

ヒ酸セリウム

上述の各種の無機イオン交換体について予備実

験を行なった結果、その合成の容易さ、結果の再現性、リチウムイオンに対する選択性などから考えて、マンガン酸化物( $\lambda$ - $MnO_2$ )が本研究の目的に最も適していることがわかった。このものは特定の結晶形をもった酸化マンガンの微粉末で、このままカラムに充てんしても粒子が小さすぎ、ほとんど水は流れない。

このものをハイブリッド型イオン交換体に組み込むための親水性高分子としてはポリアクリルアミドゲルおよび、セルロースゲルなどが考えられるが、酸、アルカリに対する抵抗性の大きな点からセルロースゲルを用いることとした。

すなわち、ジクロロメタン-イソオクタンにとかしたアセチルセルロース溶液に、 $\lambda$ - $MnO_2$ 微粉末を分散させたものを、0.1%ポリビニルアルコールを含む温水中にけんだくさせかきまぜをつづけると、溶媒が揮発して、 $\lambda$ - $MnO_2$ を分散担持させたアセチルセルロースの球状粒子が得られる。このものをアルカリで加水分解することにより、 $\lambda$ - $MnO_2$ を分散させた多孔性セルロースゲル粒子が得られる。

このようにして得られたハイブリッド型イオン交換体を用い、まず、バッチ法でアルカリ金属イオン（リチウム、ナトリウム）に対するイオン交換挙動をしらべ、期待通りリチウムに対し、選択性の高いイオン交換体が得られたことを確認した。

次に、カラム法に応用し、ナトリウム、リチウムイオンに対するイオン交換特性ならびに溶離特性を明らかにした。またナトリウム、リチウム混合物をカラムに流した場合、高収率で、リチウムが濃縮回収されることを見いだした。

最後に海水を用いたカラム実験を行ない  $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  イオンなどの共存下でも  $Li^+$  が非常に選択的に吸着され、海水から23%の収率で  $Li^+$  が回収されることを明らかにした。

#### 研究成果

##### 1. 実験法

##### 1.1 ハイブリッド型イオン交換体の調製

##### 1.1.1 $\lambda$ - $MnO_2$ の合成

$\lambda$ - $MnO_2$  の微結晶は Hunter の方法 (J. C.

Hunter: *J. Solid State Chem.*, **39**, 142 (1981)) によって調製した。すなわち、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  と  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  の混合物 (モル比 2:1) を磁製するつばに入れ  $850^\circ\text{C}$  で 1 夜加熱する。冷後、生成物 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) を  $0.5\text{ M HNO}_3$  中に投じ、かきませ、静置、上澄液を傾斜分離し、再び  $0.5\text{ M HNO}_3$  とかきませる。この操作を 3~4 回繰り返した後、水洗を繰り返す。洗液について Li の炎色反応が認められなくなるまで、水洗を繰り返した後、 $80^\circ\text{C}$  で乾燥する。生成物の粉末 X 線回折パターンが文献値に一致することを確認した。

### 1.1.2 ハイブリッド型イオン交換体の調製

トリアセチルセルロース (チツソ (株)) 所定量をジクロロメタン-イソオクタン (95:5 v/v) 混合溶媒に溶かし、透明溶液をつくる。このものに  $\lambda\text{-MnO}_2$  の微粉末所定量を加え、超音波照射下に均一に分散させる (20~30 分)。この分散液を 0.1% ポリビニルアルコール水溶液に、激しくかきませながら滴下し、その後、室温で一夜、 $30^\circ\text{C}$  で 9 時間、さらに  $45^\circ\text{C}$  で 1 時間加熱し、ジクロロメタンを揮散させる。得られた球状粒子は吸引濾過、水洗する。このものを  $0.1\text{ M NaOH}$  メタノール溶液中に投じ、30 分間かきませる。静置後、上澄液を傾斜分離した後、さらに  $0.1\text{ M NaOH}$  メタノール溶液を加える。50 時間室温に放置した後、ゲル粒子を吸引濾過し、洗液に  $\text{Na}^+$  の炎色反応が認められなくなるまで、水洗を繰り返す。

## 1.2 イオン交換特性の測定

### 1.2.1 バッチ法

#### a) 交換容量の測定

ハイブリッド型イオン交換体 (以下交換体と略する)  $0.3\text{ g}$  (風乾) を  $0.1\text{ M Li}^+$  ( $\text{LiCl} + \text{LiOH}$ ) 溶液  $10\text{ ml}$  または  $0.1\text{ M Na}^+$  ( $\text{NaCl} + \text{NaOH}$ ) 溶液  $10\text{ ml}$  と共栓つき遠沈管に入れ  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  の定温水槽中にて 3 日間振りませる。静置後、上澄液についてその pH および  $\text{Li}^+$  または  $\text{Na}^+$  濃度を測定し、原液および平衡達成後の上澄液中のイオン濃度差から交換体に吸着されたイオン量を求めた。また  $\lambda\text{-MnO}_2$  微粉末についても同様な実験を行った。この場合は  $\lambda\text{-MnO}_2$   $0.1\text{ g}$  について、上記

の操作を行なった。イオンの分析はすべて原子吸光法によった。

#### b) 分配係数 $K_d$ の測定

交換体  $0.65\text{ g}$  について  $0.1\text{ M Li}^+$  (または  $\text{Na}^+$ ) 溶液  $25\text{ ml}$  とともに a) の操作を行ない、次式によって  $K_d$  を求めた。

$$K_d = \frac{\text{交換体に吸着された Li}^+ \text{ (または Na}^+) \text{ (mmol/g 乾燥交換体)}}{\text{上澄液中の Li}^+ \text{ (または Na}^+) \text{ 濃度 (mmol/ml)}}$$

### 1.2.2 カラム法

内径  $3\text{ mm}$  のガラス管に交換体を充てんし、マイクロチューブポンプを用いて一定流速で試料溶液を流す。流出液はフラクションコレクターで分画したのち、pH およびイオン濃度を測定する。イオン濃度 ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  および海水においては  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) の分析は原子吸光法によった。

## 2. 結果と考察

### 2.1 $\lambda\text{-MnO}_2$ について

$\lambda\text{-MnO}_2$  は先に述べたように Hunter の方法に従って  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を経由する方法に従って合成した。中間体として得られた  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  および目的物である  $\lambda\text{-MnO}_2$  は粉末 X 線回折パターンを文献値と比較することにより確認した (Table 1)。

本研究ではハイブリッド型交換体のマトリックスとして、セルロースを利用することを計画したが、セルロースの球状粒子を調製するためには、後述するように、アセチルセルロースの球状粒子を経由することが必要である。中間体として得られたアセチルセルロース粒子を  $\text{NaOH}$  メタノール溶液中にけんできさせ加水分解してセルロースゲル粒子を得る。したがって、粒子中に分散担持させている  $\lambda\text{-MnO}_2$  も  $\text{NaOH}$  メタノールで処理されることになるため、 $\lambda\text{-MnO}_2$  の耐アルカリ性について検討した。

すなわち、以下の処理をした後それらの X 線回折パターンを比較し、変化の様子を調べた。

A.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を  $2\text{ M NaOH}$  メタノール溶液に 50 時間浸漬する。

B.  $\lambda\text{-MnO}_2$  を  $0.1\text{ M LiCl} + \text{LiOH}$  (pH 7.2-8.0)

Table 1.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  および  $\lambda\text{-MnO}_2$  の X 線回折分析.

ASTM値	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$				文献値 (Hunter)	$\lambda\text{-MnO}_2$			
	未処理	実測値				未処理	実測値		
		処理後	A	B			C	処理後	D
4.72	4.77	4.78	4.72	4.79	4.64	4.65	4.62	4.65	7.14
2.47	2.49	2.49	2.46	2.49	2.42	2.42	2.42	2.43	4.76
2.39	2.39	2.39	2.36	2.38	2.31	2.32	2.32	2.32	3.58
2.05	2.07	2.07	2.04	2.07	2.01	2.01	2.01	2.01	2.67
1.88	1.89	1.89	1.87	1.90	1.84	1.85	1.84	1.84	2.44
1.58	1.59	1.59	1.57	1.59	1.55	1.55	1.55	1.55	
1.45	1.46	1.46	1.44	1.46	1.42	1.42	1.42	1.42	
1.39	1.39	1.39	1.38	1.39	1.35	1.36	1.36	1.36	

水溶液中で 25°C にて 3 日間振りまぜる。

C.  $\lambda\text{-MnO}_2$  を 0.1M LiCl+LiOH (pH 11.2-12.5) 水溶液中で 25°C にて 3 日間振りまぜる。

D.  $\lambda\text{-MnO}_2$  を 0.1M NaOH 水溶液 (pH 12.3) 中で 25°C にて 3 日間振りまぜる。

E.  $\lambda\text{-MnO}_2$  をメタノール中に 50 時間浸漬する。

F.  $\lambda\text{-MnO}_2$  を 2M NaOH メタノール溶液中に 50 時間浸漬する。

これらの処理を行なったあとの試料の X 線回折分析の結果も Table 1 に併せて示した。この結果から  $\lambda\text{-MnO}_2$  の耐アルカリ性について下記の知見が得られた。

(1)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の結晶構造は 2M NaOH メタノール溶液中で変化しないが、 $\lambda\text{-MnO}_2$  を同様な処理をすると結晶構造に顕著な変化が起こる。

(2)  $\lambda\text{-MnO}_2$  が LiCl-LiOH 水溶液に接触すると  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  に変化するが、0.1M NaOH 水溶液と接触してもその結晶構造は変化しない。

(3)  $\lambda\text{-MnO}_2$  の結晶構造はメタノール中では変化しない。

なお、本報告では Hunter にならってこのイオン交換体を  $\lambda\text{-MnO}_2$  として述べてきたが

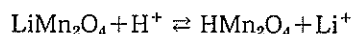
1)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  が  $\text{HNO}_3$  で  $\lambda\text{-MnO}_2$  に変化し、逆に  $\lambda\text{-MnO}_2$  が LiOH で  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  に可逆的に変

化すること。

2)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  と  $\lambda\text{-MnO}_2$  の X 線回折パターンが比較的似ていること。

3) 後述するように  $\text{Li}^+$  の吸着にともない pH が低下すること、また吸着した  $\text{Li}^+$  が酸性で溶離すること。

などの現象を考慮すると、得られた交換体は Hunter の述べているような  $\text{MnO}_2$  ではなく、



のイオン交換反応によって生じた  $\text{HMn}_2\text{O}_4$  であろうと考えられる。Hunter の得た  $\lambda\text{-MnO}_2$  についての分析値 (Mn 62.1%) も  $\text{MnO}$  (Mn 63.2%) より  $\text{HMn}_2\text{O}_4$  (Mn 62.8%) に近い。また  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  がスピネル型の構造を保持したまま、結晶中の  $\text{Li}^+$  が  $\text{H}^+$  を交換したと考えるほうが、X 線回折パターンの類似性も説明しやすい。

2.2 ハイブリッド型交換体の調製について  
種々の条件で、先に述べた実験操作に従ってハイブリッド型交換体を調製した。その代表例を下に示す。

トリアセチルセルロース	4 g
$\lambda\text{-MnO}_2$	6 g
ジクロロメタン-イソオクタン混合溶媒	200 ml

0.1%ポリビニルアルコール水溶液	1400 ml
かきまぜ回転速度	900 rpm

この条件で得られたアセチルセルロース粒子の粒径は 0.01~0.03 mm で、収量 16 g (風乾) で

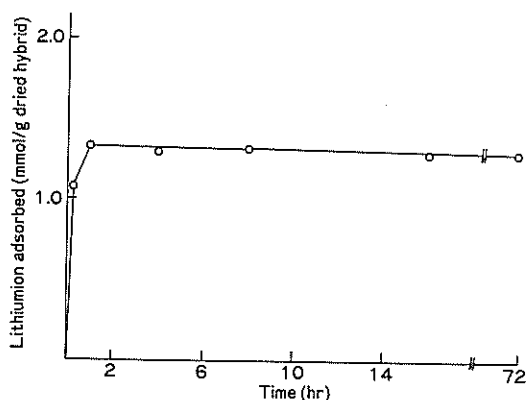


Fig. 1.  $\lambda$ - $\text{MnO}_2$  ハイブリッド型イオン交換体へのリチウムの吸着速度.

あった。

次に、アセチルセルロース粒子を加水分解してセルロースゲル粒子を得る。当初、 $2M$   $\text{NaOH}$  メタノール溶液で処理したところ、 $\lambda$ - $\text{MnO}_2$  の結晶構造の変化が起こるとともに、予期したものよりかなり低いイオン交換容量の交換体が得られたので、 $0.1M$   $\text{NaOH}$  メタノール溶液で処理した。加水分解の進行状況は赤外吸収スペクトルのアセチル基の吸収帯に着目し、 $\nu_{\text{C=O}}$  の吸収帯の消失を以て、加水分解反応の終点とした。

加水分解後のセルロースゲルは親水性で、 $\lambda$ - $\text{MnO}_2$  を含むため黒色を呈する。風乾試料を  $40^\circ\text{C}$  で恒量になるまで減圧乾燥し、含水量を求めたところ、 $54.7\%$  であった。また、試料を  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}_2$  (1:1) で加熱分解したのち、キレート滴定法で  $\text{Mn}$  を定量した結果、交換体中のマンガン含有量は  $0.32 \text{ g MnO/g}$  風乾交換体、または  $0.71 \text{ g MnO/g}$  乾燥交換体であった。

### 2.3 交換体のイオン交換挙動

#### 2.3.1 $\text{Li}^+$ のイオン交換速度

$0.1M$   $\text{LiCl-LiOH}$  溶液 ( $\text{pH}11.9$ )  $10 \text{ ml}$  と交換体  $0.3 \text{ g}$  (乾燥交換体  $0.14 \text{ g}$ ) を  $0.5, 1, \dots, 72$  時間にわたって振り混ぜた後、交換吸着量を求めた結果を Fig. 1 に示す。この結果から、イオン交換平衡は 1 時間以内に達成されていることがわかる。

#### 2.3.2 バッチ法による交換容量の測定について

実験操作に述べた方法により、 $\text{LiCl-LiOH}$  溶

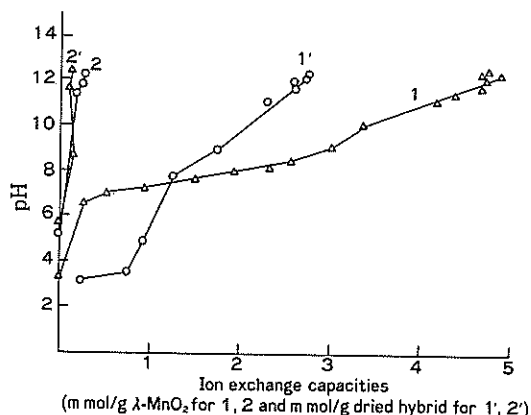


Fig. 2.  $\lambda$ - $\text{MnO}_2$  およびハイブリッド型イオン交換体へのリチウムおよびナトリウムの吸着容量。  
 $\lambda$ - $\text{MnO}_2$  へのリチウム (1), およびナトリウム (2) の吸着。  
 ハイブリッド型イオン交換体へのリチウム (1') およびナトリウム (2') の吸着。

液 (または  $\text{NaCl-NaOH}$  溶液) の混合比を変え、 $\text{Li}^+$  (または  $\text{Na}^+$ ) の濃度は  $0.1M$  に保ち、 $\text{H}^+$  濃度の異なる溶液について交換容量を求めた。また比較のため  $\lambda$ - $\text{MnO}_2$  の微結晶についても交換容量を求めた。その結果を Fig. 2 に示す。 $\lambda$ - $\text{MnO}_2$  についての交換吸着曲線は大井らの報告 (*Solv. Extr. Ion Exch.*, 5, 561 (1987)) とやや異なった傾向を示したが、高  $\text{pH}$  領域ではその交換容量は  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の組成から予想される交換容量にほぼ近い値 ( $5 \text{ m mol/g}$ ) に達した。

高  $\text{pH}$  領域におけるハイブリッド型交換体の交換容量を交換体に含まれる  $\lambda$ - $\text{MnO}_2$  基準に換算すると、対応する  $\text{pH}$  における微結晶型  $\lambda$ - $\text{MnO}_2$  の交換容量よりやや低い値を示した。これはセルロースゲル中に分散している  $\lambda$ - $\text{MnO}_2$  に外部液が接触する際に、ゲル中での拡散過程が含まれるためであると考えられる。

またバッチ法によって求められたハイブリッド型交換体の分配係数 ( $K_d$ ) は、

$$K_d^{\text{Li}} = 21.9 \text{ ml/g 乾燥交換体 (pH 8.2)}$$

$$K_d^{\text{Na}} = 1.1 \text{ ml/g 乾燥交換体 (pH 8.6)}$$

となり、この交換体の  $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$  に対する分離係数は

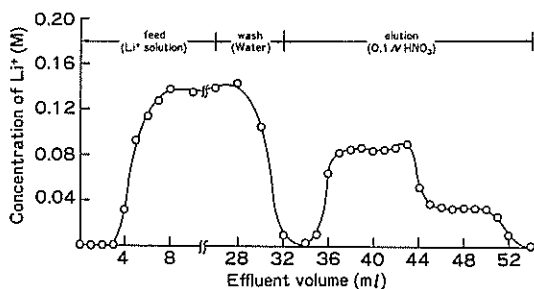


Fig. 3. ハイブリッド型イオン交換体カラムのリチウムに対する漏出および溶出曲線。

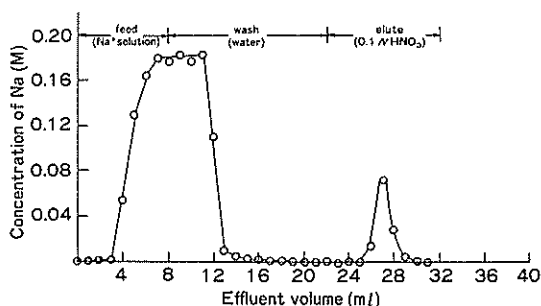


Fig. 4. ハイブリッド型イオン交換体カラムのナトリウムに対する漏出および溶出曲線。

$$\alpha = K_d^{Li} / K_d^{Na} = 19.9$$

となる。

### 2.3.3 カラム法における交換挙動

#### a) Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup> の吸脱着

ハイブリッド交換体 2.00 g (風乾) を充てんしたカラム (内径 6 mm × 90 mm) に 0.18M LiCl-LiOH 溶液 (pH 11.8), または 0.18M NaCl-NaOH 溶液 (pH 11.6) を流速 0.2 ml/min で流す。流出液は 1 ml ごとに分画し、pH およびイオン濃度を測定し漏出曲線を作る。飽和吸着に至った後、カラムを水洗し、つづいて 0.1M HNO<sub>3</sub> で溶出し、溶出曲線を作る。

Li<sup>+</sup> および Na<sup>+</sup> について得られた結果をそれぞれ Fig. 3, Fig. 4 に示す。

Li<sup>+</sup> の場合、26 ml (130 分間) 流した後も、依然飽和吸着に至らなかったが、ここで吸着過程を打ち切り溶出過程に移った。吸着速度が遅いのはゲル中の拡散が律速であるためであろう。

Na<sup>+</sup> の場合は 10 ml 前後でほぼ飽和に達した

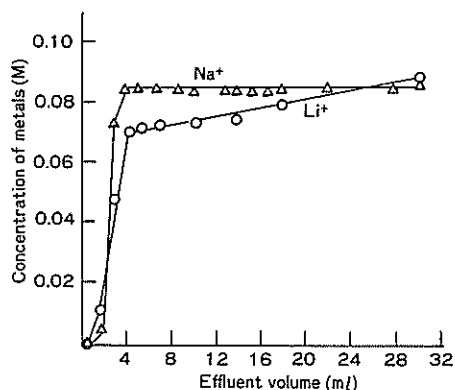


Fig. 5. ハイブリッド型イオン交換体カラムのリチウム-ナトリウム混合溶液に対する漏出曲線。

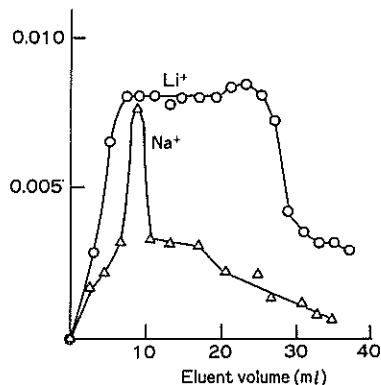


Fig. 6. ハイブリッド型イオン交換体カラムのリチウム-ナトリウム混合溶液に対する溶出曲線。

ので溶出過程に移った。

溶出曲線から求めた交換容量は

Li<sup>+</sup> 1.0 m mol/g 乾燥交換体

Na<sup>+</sup> 0.13 m mol/g 乾燥交換体

であった。

#### b) Li, Na 混合液の吸着

交換体 0.5 g を充てんしたカラム (内径 3 mm, 長さ 70 mm) に Li<sup>+</sup> (0.088M), Na<sup>+</sup> (0.085M) の混合液 (pH 11.9) を 0.2 ml/min の流速で流し、飽和吸着に達したあと水洗し、0.01M HNO<sub>3</sub> で溶出する。漏出曲線、および溶出曲線をそれぞれ Fig. 5, Fig. 6 に示す。溶出曲線から求めた交換容量は

Li<sup>+</sup> 0.9 m mol/g 乾燥交換体

Na<sup>+</sup> 0.3 m mol/g 乾燥交換体

であった。

また、この吸着、溶出過程を4回繰り返したが交換容量の低下は認められなかった。

c) 海水からLi<sup>+</sup>の採取

有明海、三角町(熊本県)海岸から採取した海水を0.45 μmのメンブランフィルターで濾過して試料とした。交換体0.05g(風乾)を充てんしたカラム(内径3mm,長さ8mm)に流速0.3 ml/minで海水1.52 l(pH 8.08)を流す。そのあと、純水30 mlで洗浄し、0.1M HNO<sub>3</sub>で溶出する。

海水中のNa<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>は原子吸光分析により直接定量, Li<sup>+</sup>は標準添加法により定量した。Li<sup>+</sup>について得られた漏出曲線および5種のイオンについて得られた溶出曲線をそれぞれFig. 7, Fig. 8に示す。またそれぞれのイオンにつ

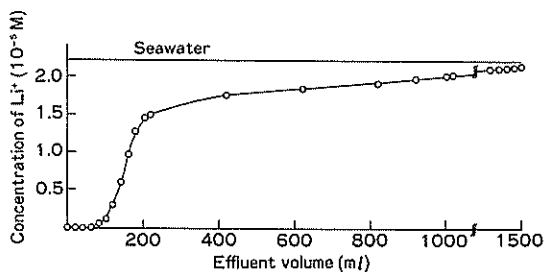


Fig. 7. ハイブリッド型イオン交換体カラムの海水に対するリチウムの漏出曲線。

いての濃縮比および濃縮係数をTable 2に示す。

これらの結果から明らかなようにLi<sup>+</sup>に対する濃縮比は、他のイオンに比べて桁違いに大きく、また、海水からLi<sup>+</sup>の吸着容量は0.29 mmol/g乾燥交換体で、回収率は23%であった。

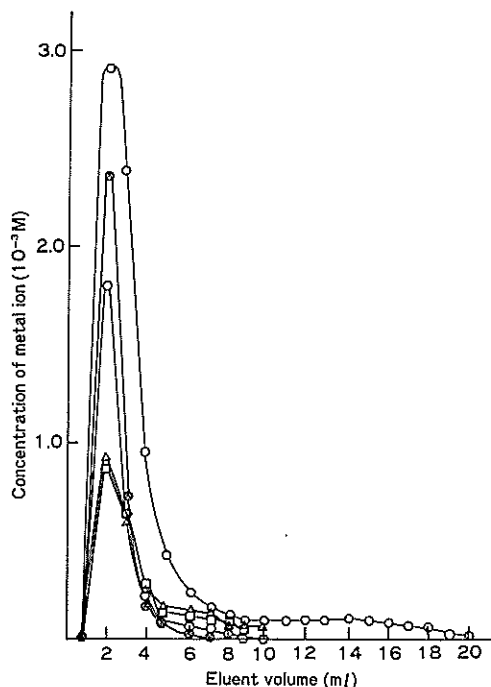


Fig. 8. ハイブリッド型イオン交換体カラムからの海水の主要成分の溶出曲線。  
 —○—: リチウム, —△—: ナトリウム,  
 —□—: カリウム, —⊗—: カルシウム,  
 —○—: マグネシウム。

Table 2. 海水からLiの採取。

イオン	海水中の濃度 (mg/l)	交換体への吸収量 (mg/g 乾燥交換体)	濃縮比 (E. R.)	濃縮係数 (f)
Li	0.16	2.00	$1.3 \times 10^4$	
Na	11730	2.08	0.2	$7.1 \times 10^4$
Ka	420	3.22	7.7	$1.7 \times 10^3$
Ca	390	4.76	12.2	$1.0 \times 10^3$
Mg	1330	2.40	1.8	$6.9 \times 10^3$

濃縮比 (Enrichment ratio)

$$E. R. = \frac{\text{交換体への吸着量 (meq/g乾燥交換体)}}{\text{海水中の濃度 (meq/ml)}}$$

濃縮係数 (Enrichment factor)

$$f = \frac{\text{交換体中のLi}^+/\text{M}^{n+}\text{の比}}{\text{海水中のLi}^+/\text{M}^{n+}\text{の比}}$$

本実験で得られた  $\text{Li}^+$  の吸着量 2.00 mg/g 乾燥交換体 (0.29 meq/g 乾燥交換体) は、阿部らによって報告されたアンチモン酸チタンを用いた実験値 (0.15–0.20 meq/g) (*Hydrometallurgy*, **19**, 117 (1987)) より上回っており、また、 $\lambda\text{-MnO}_2$  をポリアクリルヒドラジドでかためた破碎型の交換体 (大井ほか, *Sep. Sci. Technol.* **21**, 755 (1986)) と同等であるが、カラム操作の容易さからいって、本研究で得られたハイブリッド型交換体は海水から  $\text{Li}$  を採取するのに有望なイオン交換体であることがわかった。

#### 今後の課題

本研究は、研究期間が1年間に限られていたため、海水からのリチウムの採取については予備実

験の段階にとどまらざるを得なかったが、このイオン交換体が海水からリチウムを採取するのに非常に有望なものであることを明らかにすることができた。今後、ハイブリッド型交換体を数百グラムの規模で合成し、スケールアップした形でのカラム実験を行ない、数百 l の海水を処理する際に起こりうる諸問題の解決に挑戦しなければならない。

#### 発表論文

相良文雄, 長友泰秋, 当瀬純一, 梁 志成, 吉田 烈, 上野景平: リン酸塩担持ポリアクリルアミド球状粒子の調製とナトリウム及びリチウムの吸着挙動, *分析化学*, **36**, 577 (1987).