

# 海洋深層水からのリチウム回収を目的としたパラオ およびフィジー海域における海洋調査とその評価

Oceanic research and possible evaluation of lithium recovery from  
deep ocean waters near Palau and Fiji islands

和嶋 隆昌<sup>1</sup>・吉塚 和治<sup>2</sup>・志水 優恵<sup>1</sup>・浦田 和也<sup>1</sup>・中岡 勉<sup>3</sup>・  
一瀬 純弥<sup>3</sup>・田淵 清春<sup>3</sup>・鎌野 忠<sup>3</sup>・池上 康之<sup>1</sup>

Takaaki WAJIMA, Kazuharu YOSHIZUKA, Tomoe SHIMIZU, Kazuya URATA,  
Tsutomu NAKAOKA, Junya ICHINOSE, Kiyoharu TABUCHI,  
Tadashi KAMANO, Yasuyuki IKEGAMI

## Abstract

We investigated ion components ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ), and their vertical distributions through seawater close to Palau and Fiji islands, for the possible evaluation of recovery of valuable ion components, especially lithium ion. At all sites of both seas,  $\text{Li}^+$  concentrations were 0.15–0.16 mg/L, and kept constant through out the vertical depth, and main ion components in both seawaters also agreed with each other. The ion compositions of seawaters adjacent to Palau and Fiji were almost the same as those in Imari Bay in Japan.  $\lambda$ - $\text{MnO}_2$  adsorbent, which has been used for our benchmark plant experiment for  $\text{Li}^+$  recovery from seawater, could effectively adsorb  $\text{Li}^+$  from deep seawater with low temperature compared with surface seawater with high temperature. These results demonstrate that  $\text{Li}^+$  can be effectively recovered from the deep ocean water near Palau and Fiji islands using the adsorption technique with  $\lambda$ - $\text{MnO}_2$  adsorbent.

**Key Words:** lithium recovery, Palau, Fiji, deep ocean water

## 要 旨

海洋深層水からのリチウム回収を目的としてパラオおよびフィジー海域における海水中の  $\text{Li}^+$  分布の調査および  $\text{Li}^+$  回収において妨害となる海水中の主要イオン分布の調査を行った。両海域の各地点において  $\text{Li}^+$  濃度は約 0.15–0.16 mg/L の一定濃度で鉛直方向に分布していた。海水中の主要共存イオンである  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  についても同様に鉛直方向に一定であった。これらの海域の海水は実証試験に用いた伊万里湾表層水の化学組成とはほぼ等しかった。実証試験に用いた  $\lambda$ - $\text{MnO}_2$  吸着剤は、低温である海洋深層水から表層海水よりも効率的な  $\text{Li}^+$  吸着を示した。これらのことより、パラオおよびフィジー海域中には、 $\text{Li}^+$  及び共存主要イオンはほぼ一様の分布をしており、低温のパラオおよびフィジーの海洋深層水から、 $\lambda$ - $\text{MnO}_2$  吸着剤を用いて効率的なリチウム回収が期待できる。

**キーワード：**リチウム回収, パラオ, フィジー, 海洋深層水

<sup>1</sup>佐賀大学海洋エネルギー研究センター（〒849-4256 佐賀県伊万里市山代町久原字平尾 1-48）

<sup>2</sup>北九州市立大学国際環境工学部（〒808-0135 北九州市若松区ひびきの 1-1）

<sup>3</sup>独立行政法人水産大学校（〒759-6595 山口県下関市永田本町 2-7-1）

## 1. 緒 言

21世紀において、「資源の枯渇」という問題が存在し、海洋資源の有効利用技術の開発は今世紀の重要な課題である。その解決策の一つとして、海洋温度差発電(OTEC)によるエネルギー創出と共に、汲み上げた大量の海水を海水淡化・資源回収などに利用する複合的利用が期待されている。このような状況の中、海水中からのリチウムの回収が注目されている。リチウムは携帯電話やパソコンなどのリチウムイオン電池等に用いられており、今後の需要増加とともに枯渇が懸念されている。海水中には、総量約2300億トンのリチウムイオンが溶存していると推測されており(西山, 1989), その回収技術の開発が期待されている。喜多條ら(2005)は、海水中からのLi<sup>+</sup>回収において阻害となる他の共存イオン(Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>)に対して高いLi<sup>+</sup>選択性を持つλ-MnO<sub>2</sub>吸着剤を用いて伊万里湾の表層海水からのLi<sup>+</sup>回収実証試験を試み、海水中からLiClを回収できることを実証した。これらの技術はOTECや海水淡化技術との複合利用が可能であり、海洋エネルギー利用と海洋資源回収を行える複合システムとしての利用が期待されている。さらに、清浄性に富み低温である海洋深層水からLi<sup>+</sup>回収を行うことで、その回収効率の向上が期待できる。しかしながら、海域海水中のLi<sup>+</sup>資源の分布およびLi<sup>+</sup>回収において妨害となる共存イオンの分布について研究された例はほとんどみあたらない。海洋深層水からのLi<sup>+</sup>回収を考える上でも、海域の状況を調査し把握することは重要である。一方で、海水温度によるλ-MnO<sub>2</sub>吸着剤のLi<sup>+</sup>回収特性は未知であり、低温の海洋深層水からのLi<sup>+</sup>回収を検討する上で、その特性を知る必要がある。

本報では、OTECの建設が期待されている(池上ら, 2002; 中岡ら, 2003; Ikegami *et al.*, 2005)パラオおよびフィジー海域における海水中のLi<sup>+</sup>濃度分布と妨害が考えられる共存する海中の主要イオン(Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)の濃度分布を調査するとともに、λ-MnO<sub>2</sub>吸着剤へのLi<sup>+</sup>吸着に対する温度の影響を調べること

で、両海域における海洋深層水からのLi<sup>+</sup>回収について検討した結果を報告する。

## 2. 調査と実験方法

### サンプル採取および分析方法

サンプル採取は、2001年12月13-14日に、海洋研究開発機構(JAMSTEC)の海洋地球研究船「みらい」にてパラオ海域の海水を採取し、2003年12月12-16日に、下関水産大学校の練習船「耕洋丸」にてフィジー海域の海水を採取した。採取地点は、図1に示すOTECシステムの設置候補地として考えられる地点(パラオ海域:2地点、フィジー海域:7地点)であり、表層から底層までのサンプルをロゼット採水器により採取した。採取後のサンプル中のLi<sup>+</sup>濃度は、原子吸光法(Shimadzu, AA-6800)により、Na<sup>+</sup>濃度はICP発光分光法(Shimadzu, ICPS-7500)により、K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度はイオンクロマトグラフ(DIONEX, DX-120)により測定した。

### リチウムイオン吸着への温度の影響

海洋深層水からのLi<sup>+</sup>回収を検討するため、喜多條ら(2005)が実証試験で用いたものと同様のλ-MnO<sub>2</sub>吸着剤を用いて、表層海水および海洋深層水の温度を模擬した25℃および8℃の海水中からのLi<sup>+</sup>吸着特性を調べた。実験海水には、Li<sup>+</sup>の分析精度を勘案し、伊万里湾表層海水にLiCl(Wako)を添加し、5mg/LのLi<sup>+</sup>濃度に調整したものを用いた。実験海水1Lを25℃および8℃に設定した恒温槽中のビーカーに注ぎ、攪拌することで実験海水の温度を設定温度に調整、保持した。設定温度に調整後、λ-MnO<sub>2</sub>吸着剤0.2gを添加し、24時間攪拌した。攪拌中に所定時間経過後、攪拌溶液から一部(2mL)を採取し、0.2μmメンブランフィルタで濾過することで、濾液を得た。濾液中のLi<sup>+</sup>濃度をICP発光分光法により測定した。得られた濾液中のLi<sup>+</sup>濃度から、次式によりLi<sup>+</sup>吸着量、q<sub>Li</sub>(mmol/g)を計算した。

$$q_{Li} = (C_{Li0} - C_{Li}) \cdot V/w$$

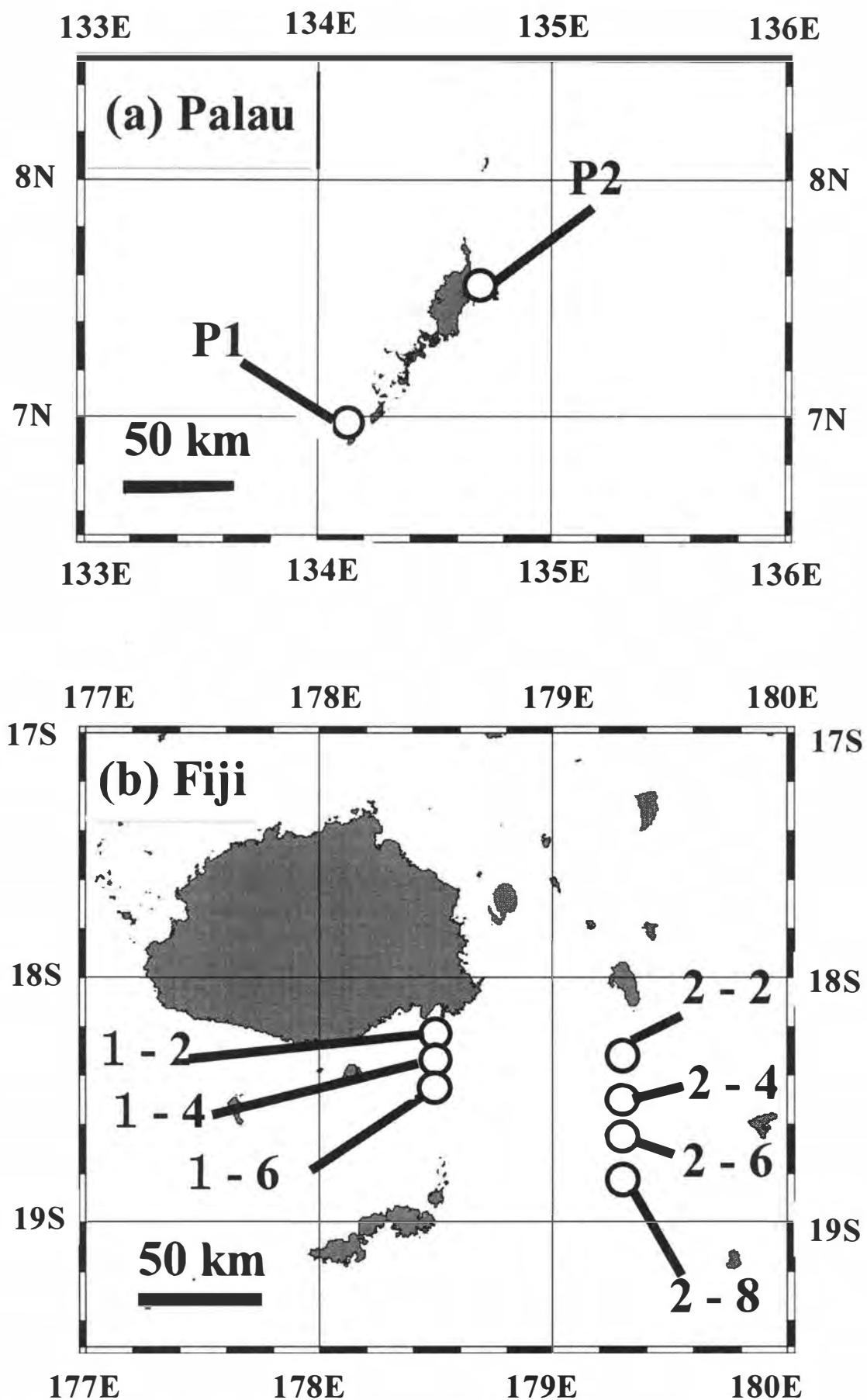


Fig. 1. Sampling sites in the seas around Palau and Fiji.

ここで、 $C_{Li_0}$  は実験海水中の初期  $Li^+$  濃度、 $C_{Li}$  は濾液中の  $Li^+$  濃度 (mmol/L),  $V$  は実験海水の量 (L),  $w$  は用いた吸着剤の重量 (g) である。

これら結果より、表層海水および海洋深層水からの  $\lambda\text{-MnO}_2$  吸着剤による  $Li^+$  回収に対する温度の影響を検討した。

### 3. 結果と考察

#### パラオおよびフィジー海域の $Li^+$ 及び共存主要イオンの濃度分布

図2に、パラオおよびフィジー海域における  $Li^+$  及び共存主要イオン濃度の鉛直分布を示す。 $Li^+$  回収実証試験が行われた伊万里湾表層海水中の  $Li^+$  及び共存主要イオン濃度も図中に示す。両海域の各採取地点において約 0.15–0.16 mg/L の一定濃度で鉛直に分布しており、両海域の海水中に  $Li^+$  は一様に分布していると考えられる。また、伊万里湾表層海水の  $Li^+$  濃度とほぼ同様であることもわかる。共存主要イオン濃度の鉛直分布も同様に一定濃度で分布しており、伊万里湾表層海水とほぼ同濃度のイオンを含んでいる。共存イオンの中で最も濃度の高い陽イオンと陰イオンである  $Na^+$  および  $Cl^-$  は、各地点において、 $Na^+$ ：約 10000 mg/L,  $Cl^-$ ：約 20000 mg/L の一定濃度で鉛直に分布している。他のイオンについても、 $K^+$ ：約 400 mg/L,  $Mg^{2+}$ ：約 1200 mg/L,  $Ca^{2+}$ ：約 400 mg/L,  $Br^-$ ：約 80 mg/L,  $SO_4^{2-}$ ：約 2700 mg/L の範囲でほぼ一定である。Nozaki (2001) は、北太平洋における海水中の  $Li^+$  および主要イオンは、鉛直に一定濃度で分布していると報告している。また、中島 (2002) は、一般的な海水中の  $Li^+$  および海水中の主要イオンは、海洋中の栄養塩分布とは異なり、保存性が高くその濃度は鉛直的・水平的にはほぼ均一に分布し、組成比率は変わらないと報告している。これらのことより、 $Li^+$  および海水中の主要イオン濃度は、海域によらず一般的な海水の組成を持ち、鉛直的・水平的にはほぼ一様であると考えられる。

これらの調査により、パラオおよびフィジー海域における海水中の  $Li^+$  および主要イオン濃度は、鉛

直的・水平的に一様に分布しており、海洋深層水と表層海水において同様であることがわかった。

#### 海洋深層水からの $Li^+$ 回収の評価

Fig. 3 に  $\lambda\text{-MnO}_2$  吸着剤を用いた海水からの  $Li^+$  吸着回収に対する温度の影響を示す。実験は、表層海水の温度として 25 °C に、海洋深層水の温度として 8 °C に設定した実験海水を用いて行った。喜多條 (2006) は、 $\lambda\text{-MnO}_2$  吸着剤の吸着現象はラングミュア型吸着等温式に従うことを報告している。そこで、次式で示されるラングミュアの吸着速度式を用いて検討を行った。

$$q_{Li} = q_{Lie} \cdot [1 - \exp(-(k_a + k_d)t)]$$

ここで、 $q_{Lie}$  は平衡吸着量 (mmol/g),  $k_a$ ,  $k_d$  は吸着、脱離の速度定数である。平衡吸着量は、25 °C および 8 °C とも約 1.0 mmol/g であり、喜多條 (2006) の報告している 5 mg/L における最大飽和吸着量とほぼ等しい値で平衡に達している。

吸着現象は、表層海水温度では 24 時間で平衡に達するのに対し、海洋深層水温度では 6 時間で平衡に達しており、海洋深層水を用いると表層海水の 4 分の 1 の時間で平衡に達すると考えられる。これは、 $\lambda\text{-MnO}_2$  吸着剤への  $Li^+$  の吸着が発熱過程であるため、低温海水からの  $Li^+$  の吸着が有利であることを示している。Yoshizuka *et al.* (2006) は、伊万里湾における実証プラントを用いた 6 ヶ月間の連続運転で、60 kg の  $\lambda\text{-MnO}_2$  吸着剤が伊万里湾表層海水 (>20 °C) によって、4–5 ヶ月で飽和することを報告している。本実験結果から考察すると、海洋深層水を用いることで 60 kg の  $\lambda\text{-MnO}_2$  吸着剤を 1–2 ヶ月で飽和させることができると推算される。

パラオおよびフィジー海域における深層水温度が 8 °C に達するのは、パラオ：300 m, フィジー：500 m である (池上ら, 2002; 中岡ら, 2003; Ikegami *et al.*, 2005)。海洋温度差発電においては、冷却用に 4–8 °C の海洋深層水を利用するため、これらより深い深度の 800–1000 m から汲み上げる予定である。そのため、汲み上げた海洋深層水を  $Li^+$  回収に用いることで表層海水より効率的な  $Li^+$  回収が期

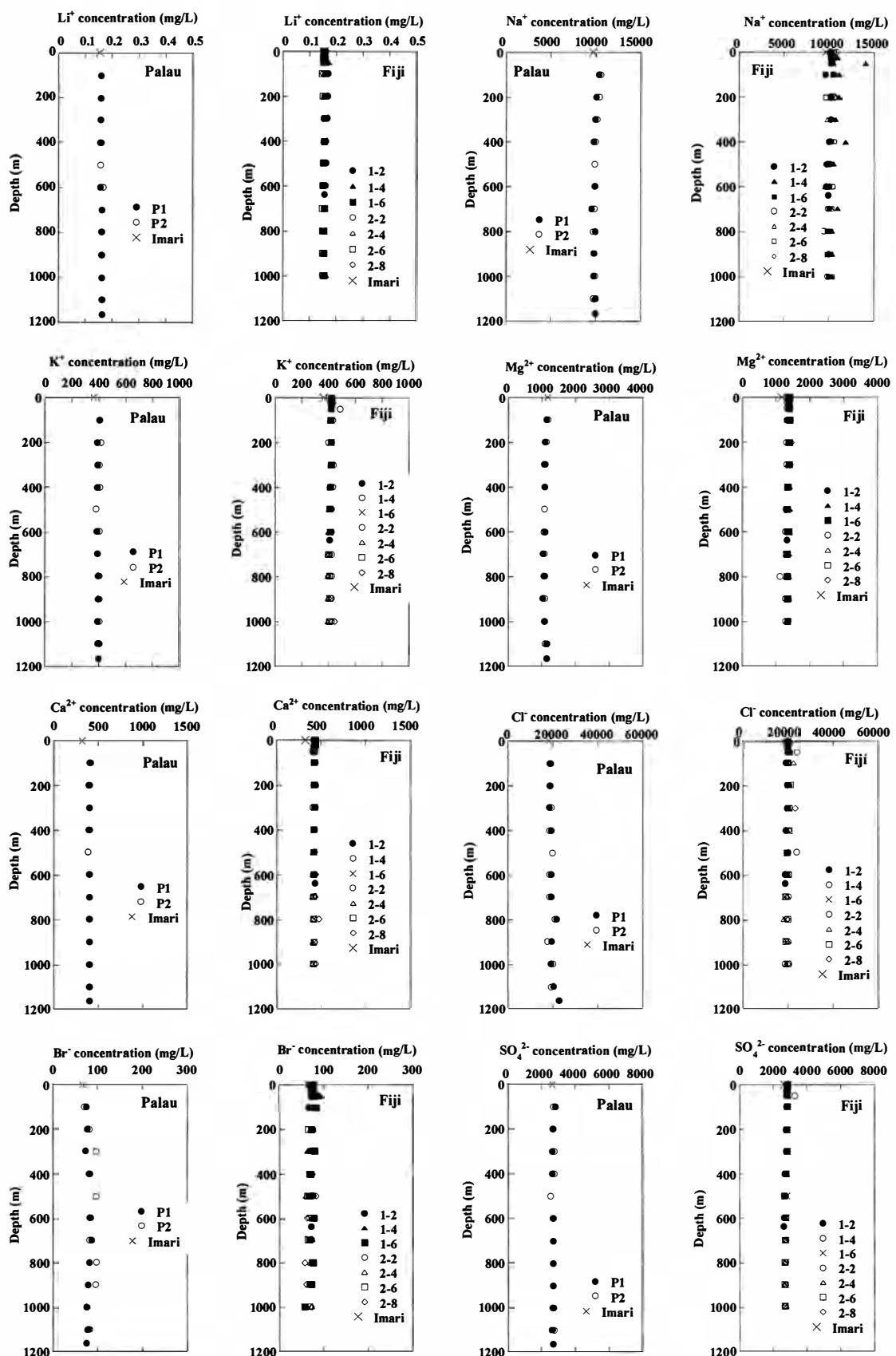


Fig. 2. Vertical distribution of Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in the seas around Palau and Fiji.

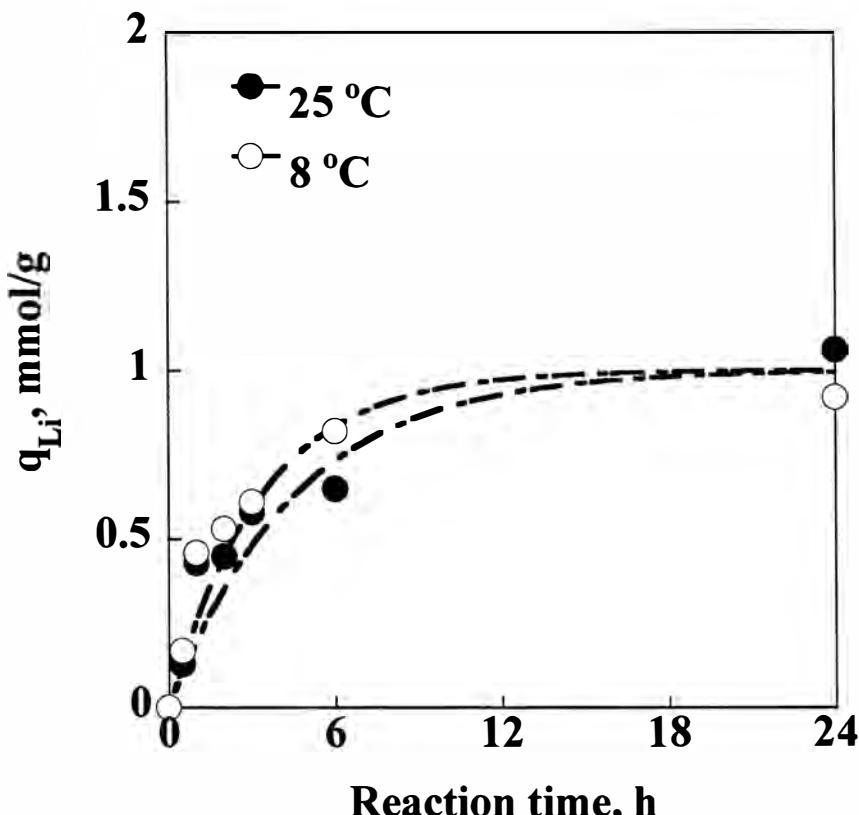


Fig. 3. Temperature effect of  $\text{Li}^+$  recovery using  $\lambda\text{-MnO}_2$  adsorbent from seawater at 25 °C and 8 °C.

待できる。

### 謝 辞

本研究は、21世紀COEプログラムによって支援されており、ここに謝意を表わす。

### 文 献

- 池上康之・浦田和也・福宮健司・野田信雄・Gregorio Decherong (2002) パラオ海域における海洋深層水利用のための海洋調査. 第6回海洋深層水利用研究会全国大会講演要旨集, p. 27.
- Ikegami, Y., K. Urata, A. Bando, T. Wajima, K. Ohto, T. Nakaoka, K. Tabuchi, and T. Kamano (2005) Oceanic observation and investigation for utilization of ocean energy in Fiji. *Proceedings of The 15th International Offshore and Polar Engineering Conference*, pp. 557–562.
- 喜多條鮎子 (2006)  $\lambda\text{-MnO}_2$  吸着剤を用いた海水中からの高選択的リチウム回収に関する研究. 北九州市立大学博士論文.

喜多條鮎子・Marek Holba・鈴木 拓・西浜章平・吉塚和治 (2005)  $\lambda\text{-MnO}_2$  粒状吸着剤を用いた海水からの高選択リチウム回収プロセス. 日本イオン交換学会誌, 16, 49–54.

中岡 勉・西田哲也・一瀬純弥・長友洪太・水谷壮太郎・巽 重夫・松下 稔・Tim Pickering・池上康之・上原春男 (2003) フィジー海域の海洋温度差発電のための海洋調査及び再生エネルギーの推定. 海深研, 4, 57–66.

中島敏光 (2002) 海洋深層水の利用. 緑書房, 東京, pp. 32–35.

西山 孝 (1989) 鉱物資源の現状：21世紀の資源供給を考える. アルム出版社, 東京, p. 86.

Nozaki, Y. (2001) Elemental distribution. In "Encyclopedia of Ocean Sciences, Vol. 2." (ed. by J. H. Steele, K. K. Turekian and S. A. Thorpe), Academic Press, London and San Diego, pp. 840–845.

Yoshizuka, K., A. Kitajou and M. Holba (2006) Selective recovery of lithium from seawater using a novel  $\text{MnO}_2$  type adsorbent III Benchmark evaluation. *Ars Separatoria Acta*, 4, 78–85.

(2006. 3. 22 受付, 2006. 5. 17 受理)