秋田県地熱水からの有効成分の採取

—リチウム吸着剤と地熱水への適用—

古屋仲 秀 樹*・沼 田 芳 明**
古屋仲 芳 男*・若 松 貴 英***Collection of rare elements from geothermal water in Akita prefecture
—Lithium adsorbent and it's application for Li collection from geothermal water—Hideki KOYANAKA, Yoshiaki NUMATA,
Yoshio KOYANAKA and Takahide WAKAMATSU

Rare elements are present in geothermal water in Japan, and the existence of Lithium, Cesium and Boron has been confirmed by many reports. The authors have been studying adsorbents of high selectivity for these elements. As a result of this study, an oxygen-manganese-type-Li adsorbent has been developed, and we have estimated it's chemical characteristics. The adsorbent was prepared by heating a mixture of MnCO_3 and $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ at 390°C for 4.5 hours. This adsorbent adsorbs only Li ions through an ion exchange reaction, and a suitable solution pH for Li adsorption occurs over pH7. Moreover, the performance of the adsorbent is influenced by the drying method used for the activation of the adsorbent.

We attempted to collect Li from the geothermal water of Ounuma geothermal power plant in Akita prefecture. In the experiment, the adsorption-plate-method was utilized as the contact process between the adsorbent and the geothermal water. The results showed that the maximum efficiency of the Li adsorption reached $122.2 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{hour})$, and the adsorbent was heat resistant, with effective Li adsorption in spite of the high temperature (97°C).

1. は じ め に

秋田県は金、銀、銅をはじめ亜鉛、鉄、マンガンなどの鉱物や石油、天然ガスなど種々のエネルギー資源を産出する地域である。また同時に、火山帯上に位置するため多数の地熱資源を有する地域でもある。同県では地熱資源の有効利用の柱として地熱発電の開発が推進され、昭和49年の鹿角市八幡平大沼地熱発電所をはじめとして平成6年度には湯沢市の上の岱発電所が、また平成7年には鹿角市の澄川発電所が運転を開始するに至っている。これらの地熱発電所においては、発電施設に供せられる蒸気とともに高温の地熱水が噴出しており、大沼発

電所においては地熱水の熱エネルギーは熱交換器を通して有効利用されている。しかしながら、それらの地熱水に溶存する有効成分の採取が試みられた報告例は少ないようである。国内に広く存在する地熱水に、ICP 発光分析、原子吸光分析などの一般的な分析手法によって計測可能な濃度で溶存する有効成分としては、リチウムやセシウム、ホウ素などが挙げられる。表1に文献^{1)~4)}を参考にして日本のいくつかの地熱地域における地熱水中のそれらの元素の溶存濃度についてまとめた。表1の数値を見ると、秋田県における地熱水には平均的に 1 mg/l 程度の濃度でリチウムが溶存していることがわかる。

近年、水系に希薄濃度で溶存する有効成分を採取する手法として、特定元素だけを選択的に吸着する物質の開発が進んでおり、リチウムに関しては酸化マンガン系のリチウム吸着剤がそのポテンシャルの高さから各方面よ

* 日本文理大学工学部土木工学科

** 秋田大学鉱山学部資源素材工学科

*** 名城大学都市情報学部
平成8年6月17日受理

表 1 各地における地熱水中の有効成分濃度
(b.p.: 沸点温度)

地熱地区	温度 (℃)	pH	Li (mg/l)	Cs (mg/l)	B (mg/l)
秋田県大沼地熱発電所	96.2 ～96.8	7.68 ～7.93	0.71 ～0.83	0.09 ～0.1	92.14 ～185.6
上の岱地熱発電所	-	8.8 ～10.0	0.2 ～1.5	-	4.46 ～128.2
澄川地熱発電所	-	5.9 ～8.0	0.86 ～1.31	-	165 ～3260
泥湯地熱調査井	97.6 ～b.p.	8.7 ～8.9	0.93 ～1.13	0.08 ～0.04	-
小安地熱調査井	98	9.3	0.97	0.07	-
打当温泉	52.6	7.16	1.41	0.09	-
湯の岱温泉	66.6 ～82.0	8.3 ～8.76	1.4 ～2.4	0.18 ～0.34	-
岩手県葛根田地熱発電所	99.8 ～100.2	8.32 ～8.52	1.11 ～1.34	0.11 ～0.14	-
七時温泉	16.1 ～17.4	5.39 ～6.47	2.41 ～15.25	0.25 ～1.45	-
宮城県鬼首地熱発電所	86.3 ～b.p.	2.9 ～8.75	0.01 ～2.84	0.01 ～0.31	-
北海道森地熱発電所	b.p.	8.21 ～8.53	10.25 ～14.38	1.0 ～1.94	-
兵庫県有馬温泉	-	4.12	37.5	7.5	-
大分県八丁原地熱発電所	b.p.	4.95 ～7.4	5.8 ～19.0	1.44 ～2.25	23.7 ～39.2
海老毛温泉	46.6	6.72	38.75	0.09	-

り注目されている³⁾。実際の地熱水から酸化マンガン系の吸着剤を用いてリチウム採取が試みられた前例としては文献⁶⁾がある。その報告では北海道の森地熱発電所における地熱水から吸着剤 1 g 当たりのリチウム吸着量 20 mg/g を達成している。

現在資源としてのリチウムは主に鉱石から生産されており、採鉱、選鉱、熱処理、化学処理を経て炭酸リチウムの形で商品化されている⁷⁾。リチウム鉱石として広く使用されているスポジューメンの場合、選鉱後の精鉱中のリチウム含有量は品位の高いもので 33 mg/g 程度である。このため吸着剤を用いたリチウム採取法では、吸着剤のリチウム吸着量が鉱石中のリチウム含有品位と同レベルとなる 33 mg/g 程度に達するか否かが、経済性を論じる際に一つの目安となる。これまでに著者らの研究室では、炭酸マンガンを水酸化リチウムとの混合粉体を 390℃ と比較的低温度で焼成して得られるリチウム吸着剤を開発している。そしてその基本的性質を調べるとともに、実際の地熱水に適用する実験を試みてきた^{8,9)}。開発した吸着剤はマンガン酸化物の粉体である。このため実際の地熱水と吸着剤とを接触させる際には、セラミックプレート上に吸着剤粉体を接着してリチウム吸着プレートを製作し、地熱水の流水路に設置する手法を採用

している。また、接着剤としては耐熱、耐薬品性に優れたシリコン系の接着剤を用いている。

本論文は、リチウム吸着剤の諸特性及び、平成 6 年度より著者らの研究室間における共同研究テーマとして継続研究中である秋田県大沼地熱発電所における地熱水を対象とした溶存リチウム採取実験の結果について報告するものである。

2. リチウム吸着剤

2.1 吸着剤の製造方法

試薬特級炭酸マンガンを (MnCO_3) と試薬特級水酸化リチウム一水和物 ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) とを重量比 2:1 で混合してセラミック製のつばに充填後、電気炉中で 390℃ まで 1 時間かけて昇温し、4.5 時間この温度を保持した。その後電気炉の電源を切り、その状態で翌日まで自然冷却した。更に、焼成後得られた粉体を純水中に懸濁させて超音波を 10 分間照射した。この操作によって、凝集した粉体が効率よく分散される。超音波照射を停止して静置すると吸着剤は沈降する。水流ポンプなどを用いて懸濁している余分な物質を取り除いた後、吸着剤を濾紙上に濾取し、自然乾燥する。このようにして得られた吸着剤は直径 1～10 μm のマンガン酸化物の粉体である。吸

図1 リチウム吸着剤の電子顕微鏡写真

着剤の電子顕微鏡写真を図1に載せた。

以上の吸着剤製造方法は、日本文理大学工学部衛生工学研究室が科学技術庁新技術開発事業団より実験調査依頼を受け、平成2年度3月に提出した実験調査報告書「アルカリ金属の吸着剤」に基づくものである。

2.2 吸着プレートの製作

面積 10 cm×10 cm、厚さ 2 mm のセラミックプレート (95% Al_2O_3) の片面 10 cm×9 cm にシリコン系の接着剤 (セメダイン社製バスコーク) を均一に塗布し、その上に吸着剤粉末を均一に接着した。接着後、一昼夜置いて接着剤が硬化した後、純水で濯ぐことで未接着の吸着剤粉体を取り除いた。製作した吸着プレートの写真を図2に載せた。

図2 リチウム吸着プレート

2.3 吸着剤の基本的性質

2.3.1 リチウム選択性

図3-1～3-3に Li, Na, K, Ca, Mg, 及び B の各溶液 1 l 中に懸濁した吸着剤に対するアルカリ滴定曲線を載せ

図3-1 Li 水溶液中の吸着剤に対する滴定曲線

図3-2 K, Na 水溶液中の吸着剤に対する滴定曲線

図3-3 Ca, Mg, B 水溶液中の吸着剤に対する滴定曲線

た。これらの図から吸着剤はリチウムだけにイオン交換反応を示すことがわかる。以下に滴定実験条件を記した。

滴定溶液：0.1 N NaOH, 0.1 N KOH

滴定総量：90.0 ml

1 回の滴定量：1.0 ml

滴定時間間隔：900 sec

吸着剤添加量：0.3 g

吸着対象元素濃度：10 mg/l

なお、滴定実験に先立ち吸着剤は 0.5 N の希塩酸 1 l 中に 1 時間攪拌保持され、更に純水にて充分濯がれた。

図 4 は、吸着剤からリチウムを溶離した際の溶離曲線から吸着剤のリチウム選択性を調べた結果である。この実験は以下の手順で実施された。まず、吸着剤 1 g を 0.5 N の希塩酸 1 l 中に 1 時間攪拌保持した後、純水にて充分濯ぐ。次に Li, Na, K, Ca, Mg, 及び B の各元素全てを 1 mmol/l の等濃度を含む混合溶液 20 l 中に吸着剤を懸濁させて 120 分間攪拌した後、吸着剤を濾取した。実験の間、溶液 pH を 0.5 N の水酸化ナトリウム水溶液を適量添加して pH 7 に維持した。混合溶液の水温は 19°C であった。次いで、濾取した吸着剤を純水で充分濯いだ後、0.5 N の希塩酸を 10 ml づつ添加して吸着元素を希塩酸中に溶離し、各元素濃度を ICP 発光分析法にて計測した。図 4 から、リチウムは混合溶液中の初期濃度 1 mmol/l から約 300 倍に濃縮されたことがわかる。一方、リチウム以外の他元素はほとんど濃縮されず、吸着剤が他元素に比べてリチウムを極めて選択的に吸着したことが確認できた。

2.3.2 リチウム吸着速度

図 5 は、吸着剤が示すリチウム吸着速度の溶液温度依存性を表す。本図は 0.5 N 希塩酸中に 3 時間攪拌保持後、純水濯ぎした吸着剤 2 g を添加攪拌した人工地熱水中のリチウム濃度変化である。実験は表 2 に示した成分濃度の人工地熱水 8 l を水温 23, 35, 50, 及び 70°C に昇

図 5 リチウム吸着速度の溶液温度依存性

温して実施した。水温の調節維持には水中ヒーターを用いた。また、0.1 N 水酸化ナトリウム水溶液の添加により人工地熱水の pH は 8.5 を保つように調節した。リチウム濃度計測には ICP 発光分析法を用いた。

図 5 から、水温の上昇とともに吸着速度が増加し、水温 70°C の実験では吸着剤と 0.1 N 水酸化ナトリウム水溶液の添加後 10 分という極めて短い時間で吸着剤のリチウム吸着が飽和に達したことがわかる。その際の吸着剤 1 g 当たりのリチウム吸着量は、人工地熱水中のリチウム初期濃度 10.8 mg/l と 10 分経過時のリチウム濃度 2 mg/l の差に人工地熱水の容量 8 l を乗じ、添加した吸着剤重量 2 g で除算することによって、35.2 mg/g と計算された。この値は前述した選鉱後のリチウム鉱石中のリチウム含有量に匹敵する数値である。また、吸着剤が 70°C と高温の水中においてもリチウム吸着性能を維持することが確認された。

2.3.3 リチウム吸着の溶液 pH 依存性

製作した吸着プレートを用いて、リチウム吸着の溶液 pH 依存性を調べた。得られた結果を図 6 に示した。実

図 4 吸着元素の溶離曲線

表 2 人工地熱水成分濃度 (1)
(八丁原地熱発電所地熱水成分濃度を参考に、
特級試薬及び、イオン交換純水により作成)

Chemical Elements	Concentration (mg/l)
Li	10.8
Na	1790
K	257
Ca	28.0
Mg	0.7
S	48.0
B	39.2

図6 リチウム吸着の溶液 pH 依存性

験の手順は、はじめに吸着プレート4枚を0.5Nの希塩酸中に1時間保持した後、純水濯ぎし、表3に示した成分濃度の人工地熱水20lに浸して攪拌保持した。人工地熱水の水温は19℃であった。次に、人工地熱水のpHを0.5Nの水酸化ナトリウム水溶液を添加して所定のpHに調節維持し、規定の時間が経過した時点で人工地熱水中から1枚ずつ吸着プレートを回収した。回収した吸着プレートを純水にて充分濯いだ後、0.5Nの希塩酸を吸着プレート表面に10ml添加して吸着したリチウムを希塩酸中に溶離、濃縮した。得られた濃縮液中のリチウム濃度をICP発光分析法にて計測した。図6より人工地熱水のpHが7以上で吸着剤のリチウム吸着が活発になることがわかる。

2.3.4 リチウム吸着性能に及ぼす乾燥処理の効果

現在までに酸化マンガン系のリチウム吸着剤に関しては、その製造方法、吸着理論、基本的物性、化学的特性、及び実際の自然水への適用例など多種多様の研究報告例が存在する。しかしながら、吸着剤表面からリチウムを解離させた状態で乾燥処理を実施すると、吸着剤のリチウム吸着性能が劣化する現象を調べた報告例は極めて少

表3 人工地熱水成分濃度(2)
(大沼地熱発電所地熱水成分濃度を参考に、
特級試薬及び、イオン交換純水により作成)

Chemical elements	Concentration (mg/l)
Li	0.77
Na	376.3
K	52.8
Ca	11.6
Mg	0.81
B	165.8

図7 リチウム吸着に与える吸着剤乾燥処理の効果

ない。著者は文献⁹⁾でこの現象を指摘し、文献¹⁰⁾に詳細な実験結果を報告している。図7は、吸着剤表面からリチウムを解離した状態で乾燥処理された吸着剤が示すリチウム吸着速度の変化を表す。吸着剤試料の乾燥処理条件を表4に示した。ただし、各吸着剤試料の重量は1.7g、人工地熱水の成分濃度は表2に従い、水温は約23℃、容量は8lである。図7より、強い乾燥負荷をかけた吸着剤を用いた実験ほど人工地熱水中のリチウム濃度変化が少なく、乾燥処理によって吸着剤のリチウム吸着性能が劣化したことが明らかである。また、乾燥温度が室温であっても乾燥時間が14日間と長期間の場合には、100℃下で3時間保持する強い乾燥負荷をかけた場合に匹敵する性能劣化が生じたこともわかる。図7における吸着剤試料 Normal の120分経過時のリチウム吸着量が30.7 mg/gと計算されるのに対して、100℃下で3時間乾燥処理した吸着剤試料では吸着量は15.6 mg/gと計算され、吸着剤試料 Normal に対して約50%の性能劣化が生じる結果となった。しかしながら、このような性能劣化は減圧雰囲気中で乾燥処理を実施した場合には発生しない。また、表面にリチウムを結合させた状態の吸着剤に大気圧下で乾燥負荷をかけた場合にも性能劣化は生じない。これらの事実から、吸着剤表面にリチウムを結合させた状態で吸着剤を保管することが、吸着剤のリチウム吸着性能維持のために大変重要であることがわかる。また、リチウムを解離した状態で吸着剤を保管する際には、減圧容器中や水中などの環境に置く配慮が必要である。

3. 秋田県大沼地熱発電所地熱水への適用

図8に写真を載せた大沼地熱発電所は秋田県鹿角市八幡平熊沢国有林内に位置し、昭和49年6月より出力9500 kWで運転を開始した地熱発電所である。今回報

表 4 吸着剤の乾燥条件

吸着剤試料名	乾燥負荷
Normal	酸処理と純水洗浄後、直ちに使用
50℃/1hour	酸処理と純水洗浄後、常圧下50℃で1時間保持
100℃/1hour	酸処理と純水洗浄後、常圧下100℃で1時間保持
100℃/3hours	酸処理と純水洗浄後、常圧下100℃で3時間保持
Room Temp./14days	酸処理と純水洗浄後、常圧下室温で14日間保持

告するリチウム採取実験は、同発電所 10R 坑井の流水路（図9）にて平成7年4月14日に実施された。この流水路を流れる地熱水のスペックは、水温 97℃、pH 7.8、流量 103 ton/h である。またこの地熱水には溶存成分として前置の表3の成分の他に 222.6 mg/l 程度の Si や若干の As などが含まれる。リチウム濃度は 0.77 mg/l である。この地熱水にラックに組み込んだ吸着プレート7枚（図10）を1時間浸した。実験の様子を図11に載せた。実験に先立ち各吸着プレートをあらかじめ 0.5 N の希塩酸に1時間浸し、ついで純水による濯ぎを行った。この酸処理と純水濯ぎは吸着プレート8枚に対して実施し、その内7枚はラックに組込んで地熱水に浸した。残り1枚は地熱水に浸さず持ち帰り、ブランクプレートとした。地熱水に1時間浸した7枚の吸着プレートを地熱水から回収後、純水にて充分濯いだ。次に回収した各吸着プレートに 0.5 N の希塩酸を 10 ml ずつ添加して吸着元素を希塩酸中に溶離した。地熱水に浸さずに持ち帰ったブランクプレートに対しても同様の溶離操作を実施した。表5に希塩酸中に溶離、濃縮された元素濃度を各吸着プレート毎に示した。表5に示したリチウム濃度の各数値は、ブランクプレートから溶離したリチウム濃度を差し引いた数値である。表5の数値を見ると、吸着プレートによってリチウムの溶離濃度に差がある。この差は主にプレート上に接着されている吸着剤の密度差に起因するものと考えられ、プレート上の吸着剤密度

をより均一にした再実験が望まれる。また、No. 2 の吸着プレートでは、吸着したリチウム重量は約 1.1 mg と計算され、最も高いリチウム吸着が見られた。No. 2 吸着プレートのリチウム採取効率 η は、以下の様に計算される。

$$\eta = 1.1 \text{ mg} / (100 \text{ mm} \times 90 \text{ mm} \times 1 \text{ hour}) \\ = 122.2 \text{ mg} / (\text{m}^2 \cdot \text{hour})$$

また今回の実験で地熱水から計7枚の吸着プレートに採取されたリチウムの総重量は約 5.3 mg であった。

図12は、各吸着プレートから得られた濃縮液中の各元素の平均濃度を、10R の地熱水中に溶存する各元素の濃度で除算した濃縮倍率を示す。リチウムの濃縮倍率は99倍と他元素に比較して非常に高く、吸着剤が 97℃ と高温の地熱水中においても選択的にリチウムを吸着したことが裏付けられた。

4. お わ り に

酸化マンガן吸着剤を利用した吸着プレート法により、秋田県大沼地熱発電所における地熱水からリチウムを選択的に吸着採取した。リチウム採取効率の最高値は

図 8 大沼地熱発電所

図 9 10R 流水路

表5 吸着元素の濃縮結果

element plate	Li	B	Na	Mg	K	Ca
1	62.9	1.6	14.3	13.0	1.7	90.5
2	106.8	0	6.8	11.0	1.7	90.0
3	47.0	0.3	0	6.4	4.6	49.4
4	63.5	2.7	0	10.4	1.1	77.6
5	88.2	2.5	25.6	15.2	1.4	102.8
6	106.2	10.3	0	11.0	2.3	105.0
7	58.8	3.6	0	6.5	0	54.4
mean value	76.2	3.0	6.7	10.5	1.8	81.4

(Unit : mg/l)

図10 ラックに組み込まれた吸着プレート

図11 10R 流水路における吸着実験の様子

122.2 mg/(m²・hour) に達した。

水系に溶存するリチウムと吸着剤を接触させる方法としては、本研究で採用している吸着プレート法の他に、吸着剤を造粒し充填して使用するカラム法も存在する。しかしながら、珪酸塩などの懸濁物を多量に含む地熱水

図12 吸着元素の濃縮倍率

を採取対象とする場合にはカラムづくりの問題が考えられ、また吸着速度の点においても吸着プレート法に劣ると考えられる。よって工業化の面では吸着プレート法がより実用的な方法であるように思われる。しかしながら、吸着プレート法にも吸着剤の接着密度の向上や、吸着剤とプレートとの接着強度の改善などをはじめとして実用化に向けての課題は多い。

謝 辞

大沼地熱発電所現地における実験実施にあたり、八幡平地地熱株式会社常務取締役高鳥薫朗氏、ならびに元常務取締役三津谷桂司氏には快く実験実施をご承諾戴き、この場にて厚くお礼申し上げます。また、同社の高堂一之氏には現地にて大変な御助力を戴き、重ねてお礼申し上げます。末筆ではありますが、研究活動全般にご協力を戴いた秋田県商工労働部資源エネルギー課課長三村隼氏に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 阿部喜久夫, 茂野 博: 地質調査書月報, Vol. 37, No. 12 (1986)

- 2) 与良三男, 脇田健治, 本多朔郎: 地熱, Vol. 10, No. 14 (1973)
- 3) 中 東策, 岡田 博: 資源地質, Vol. 42, No. 4 (1992)
- 4) 坂井定倫, 松永栄勇, 久保田康宏: 資源地質, Vol. 43, No. 6 (1993)
- 5) 西村友伸, 隈元純二, 今西信之, 大井健太: 資源処理技術, Vol. 41, No. 1 (1994-春)
- 6) 小野寺嘉郎: 東北工業技術試験所技術資料, No. 12 (1990)
- 7) 小林正夫: セラミックス, Vol. 23, No. 10 (1988)
- 8) 古屋仲秀樹: 日本文理大学紀要, Vol. 22, No. 2 (1994)
- 9) H. Koyanaka: MMIJ/AusIMM Joint Symposium Ube (1994)
- 10) 古屋仲秀樹: 日本文理大学紀要, Vol. 24, No. 1 (1996)