

アタカマ塩湖におけるリチウムの採取と利用

金井 豊¹⁾

1. はじめに

リチウムは各種工業製品への利用拡大, 特にリチウムイオン電池 (LIB) として携帯電話やハイブリッド自動車 (HEV), 電気自動車 (EV) などへの急速な需要の増加に伴い, 近年関心が高まってきている。一方, リチウム資源は2007年の資料で世界の約3/4がチリに埋蔵しており, 生産量もチリは38%を占めるという偏在・寡占状態である。我が国ではほとんどを輸入に依存しており, 炭酸リチウムとしての輸入量の79%がチリとなっている (石油天然ガス・金属鉱物資源機構, 2008)。

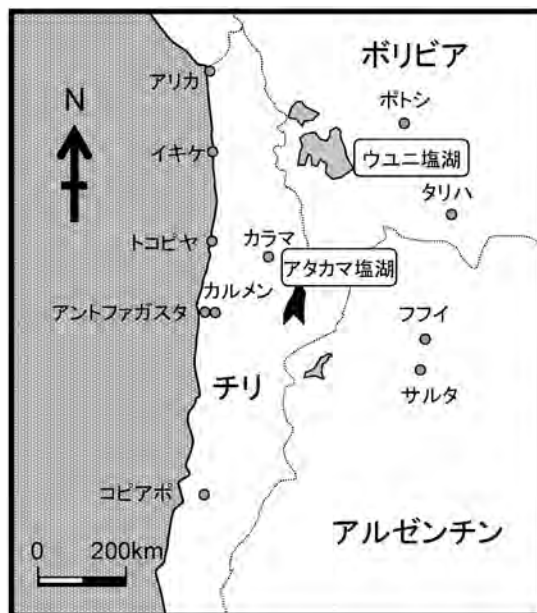
チリでは, チリ内資企業SQM社 (Sociedad Química y Minera de Chile) とドイツのChemetall社のチリ現地法人SCL社 (Sociedad Chilena de Litio) の2社がアタカマ塩湖からリチウムの生産を行っている。SQM社は1997年に, SCL社は1984年からリチウム生産の操業を開始しており, この2社が世界のリチウム生産をリードしている。本論文ではその状況とリチウム製品の利用について簡単に紹介する。

2. アタカマ塩湖におけるリチウムの採取

アタカマ塩湖 (Salar de Atakama) は, チリの東部, 首都サンティアゴの北方約1,500kmの所に位置した塩湖である (第1図)。湖水における平均のリチウム濃度は2,200ppm以上あるという。リチウム採取のために操業している湖水は, 更に2,700ppm以上という。このようなリチウム塩湖の地質や起源については既に小島 (2010) や村上ほか (2010) が述べているが, 過去の急激な造山運動で標高3,000m以上のアンデス山脈が形成されたときにできた山上の湖に, 周りの山々から溶解したリチウムが河川水と共に流れ込み,

長い年月をかけて濃縮したものとされている。アタカマ塩湖の水質は, 場所によって大きく異なり, 北東部の火山帯から供給される硫酸塩を高濃度に含む硫酸塩かん水, 南部の石灰岩鉱床からのカルシウム濃度の高いカルシウムかん水, そして中央部の塩化物かん水の3種類に大別される。硫酸塩かん水は硫酸塩がリチウムの濃縮を妨害するため, SQM社は肥料生産の副産物としてリチウムを回収しているのみであるが, 塩化物かん水からは両社ともリチウム採取のプラントを操業している (阿部・大野, 2009)。もともと, SQM社は肥料メーカーとして1968年に設立された企業で, チリ硝石からのヨウ素・硝酸ナトリウム・硝酸カリウムなども生産している。

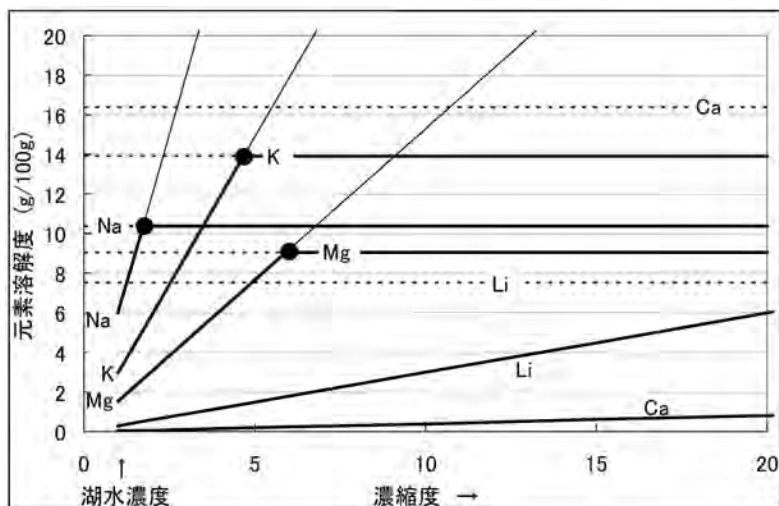
この湖水を総面積10km² (SQM社) ほどの広大な人工池に引き込み, 天日干しで湖水を蒸発させて,



第1図 アタカマ塩湖周辺の位置図。

1) 産総研 地圏資源環境研究部門

キーワード: アタカマ塩湖, チリ, リチウム, 採取, 利用



第2図
アタカマ塩湖成分を濃縮したときの
元素濃度変化 (●で晶出が始まり、
残液中の濃度は太実線の経路をた
どる)。

0.9% (9,000ppm) まで濃縮した後に更にリチウム濃縮池に移し、8-15ヶ月ほどかけて溶存成分を6%まで濃縮する。この地域は西側の海岸山脈と東側のアンデス山脈とに囲まれて、非常に乾いた風しか吹かない。このため、この地域の蒸発量は年3,200mmと大きく(工業レアメタル, 2009a), 非常に乾燥した気候となっており、湖水を濃縮する好立地条件に恵まれているといえる。ボリビアのウユニ塩湖の蒸発量は年1,200mm-2,200mm程度であり、気候の面ではアタカマ湖の方がはるかに濃縮に有利である。このようにして濃縮されたLiCl溶液(Li:6%)はアタカマ塩湖西方約230kmのアントファガスタ近郊のカルメンの工場に運ばれ、様々な品位の炭酸リチウムが製造されている。

阿部・大野(2009)によれば、アタカマ塩湖中央部の塩化物かん水組成は、Na 6.01%, K 2.97%, Li 0.30%, Ca 0.04%, Mg 1.53%と報告されている。これをもとにして湖水を濃縮していったときの残液の濃度変化を第2図に示した。それぞれの塩化物の25℃における溶解度(日本化学会編, 1993)の26.4g, 26.5g, 35.5g, 45.3g, 35.5gを元素濃度に直したのも、図では点線で示している。その濃度で塩化物の結晶化が始まる(図では●で示してある)と仮定すると、2倍に濃縮すると最初にNaClが晶出し、5倍程度に濃縮すると次にKClが、更に濃縮するとMgCl₂が飽和して結晶化していくことが分かる。一方、リチウムは20倍濃縮しても6%程度であり、この段階ではまだ結晶化しないで溶液に残っているので、他の主成分と分

離しながら濃縮作業を進めることができる。この6%というのは、濃縮作業においては重要な閾値となっているのであろう。

単に湖水を濃縮しただけのLiCl溶液は、仮に20倍濃縮されていると仮定すると、第2図からNa約10%、K約14%、Li約6%、Ca約0.8%、Mg約9%程度となる。このような濃縮液には、まだまだマグネシウムやホウ素などの不純物も多い。工場ではこれらを除く・精製するために、イソオクタノール/ケロシンなどを用いた溶媒抽出でホウ素を除去する。溶媒は気圧が低い高所では揮発しやすいため、標高の低いカルメンの工場までわざわざトラックで運んで精製している。更に水酸化カルシウムを添加してマグネシウムを沈殿除去する。水酸化カルシウムの溶解度が0.09gCa/100g溶液に対し、水酸化マグネシウムのそれは 4×10^{-4} gMg/100ml溶液と、おおよそ200倍近く濃度差があり、また、水酸化リチウムの溶解度は3.23gLi/100g溶液と大きい。水酸化カルシウムの添加でリチウムを残液に残しながらマグネシウムのほとんどが除去される。最後に炭酸ナトリウムを加えて炭酸リチウムの沈殿を作り(溶解度は0.24gLi/100g溶液とかなり小さい)、結晶・粉碎・粒度調整などを経て製品としている。濃縮過程は1年以上もかかっているが、精製過程は1日で終わるといふ。SQM社では水酸化リチウムも製造しており、その場合には、更に水酸化カルシウムを加え、塩酸でpHを調整して水酸化リチウムの沈殿を作り、同様に結晶・粉碎・粒度調整などを行って製品としている(第3図参照;阿部・大

野, 2009 ; 大野, 2009).

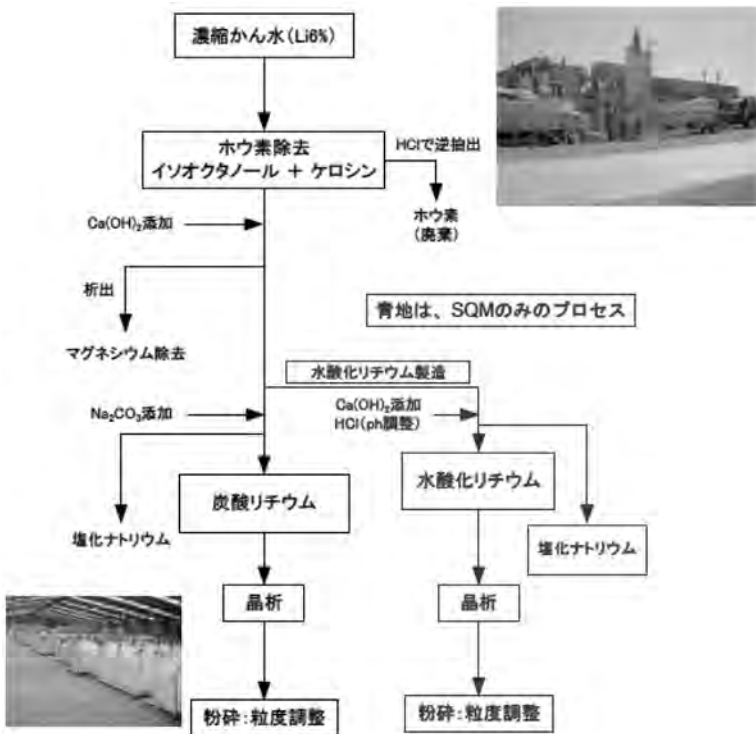
3. リチウム製品

このようにして生産された炭酸リチウムや水酸化リチウムは、様々な分野で利用されている。リチウムイ

オン電池などの電子産業の他に、リチウム化合物は、製薬・農薬・香料などの合成のための有機リチウム化合物(例えば、ブチルリチウム、有機リチウムアミドなど)や水素化アルミニウムリチウムのような還元剤試薬に利用され、写真工業では塩化物・硫酸塩・亜硫酸塩などが現像液に使用される。炭酸リチウム・硫酸リチウム・水酸化リチウムなどは、セメントを速く固める添加材、セメントベースの接着材などの建設産業での利用もある(Chemetall社, 2010)。

我が国に輸入されるリチウム化合物は、主として炭酸リチウムと水酸化リチウムなどである。これらは産業界では、耐熱ガラス・陶磁器釉・TVブラウン管、弾性表面波フィルター、リチウムイオン電池正極材などに使用されている(第4図; 石油天然ガス・金属鉱物資源機構, 2008)。

炭酸リチウムでは、各種リチウム化合物の出発原料になっている。リチウムイオン電池(LIB)の正極材やIHクッキング用の耐熱ガラス添加材の他に、携帯電話などの雑音を除去する弾性表面波フィルター(SAWフィルター)用のLT(LiTaO₃)、LN(LiNbO₃)などに使われている。スラグの特



第3図 リチウム精製のプロセス(阿部・大野, 2009)。右側のフローは水酸化リチウム製造プロセスであり、図中の“青地”に相当する。



第4図 リチウム化合物の様々な用途(石油天然ガス・金属鉱物資源機構(2008))。

性調整材として連続鋳造用フラックスにも使用されている(工業レアメタル, 2009b). 特に高純度のもは、携帯電話、PHS、カーナビ等フィルター及び発信器としての用途がある。

水酸化リチウムは、自動車等のグリース及びリチウム電池(1次, 2次)向けの原料となっている。リチウムイオン電池(LIB)の正極材としては、マンガン系・ニッケル系・三元系(Co, Mn, Ni系)など高価なCoの使用量を減らした正極材には、炭酸リチウムでは高品質を保つことが難しいため、水酸化リチウムが多用される。しかし、炭酸リチウムと比べ割高になる。

金属リチウムは、リチウム1次電池の負極材としての箔、及び合成ゴム製造触媒用のブチルリチウム向けの原料である。

臭化リチウムは、ビルや工場などの大型空調用吸収式冷凍機の冷媒吸収材として使用されている。塩化リチウムは、臭化リチウムに混ぜて除湿材向けに使用されている。重合開始材のブチルリチウムを製造する際に副産されるという。また、溶接棒フラックスには塩化リチウム、フッ化リチウムなどが利用される。

2008年の報告(工業レアメタル, 2008)では、これらの化合物の需要者渡しでの価格は、1kgあたりで炭酸リチウムが1,100-1,300円、臭化リチウム(LiBr 54%)が800-900円、塩化リチウムが1,650-1,750円、水酸化リチウムが1,700-1,800円、金属リチウムが29,000円となっている。モバイル機器やハイブリッド車(HEV)・電気自動車(EV)の動向、リチウム系グリースにとって替わるウレア系グリースの拡大、火災報知器・タイヤ空気圧センサーなどの需要の高まりなど、社会状況の変化によって価格が上下するようだ。

4. 終わりに

チリのアタカマ塩湖からリチウムを採取する工程の紹介と、おおまかなりチウム化合物の利用とを、浅学を顧みず紹介した。詳細部分で不十分なところがあるかもしれないが、その概要を理解していただけたら幸いに思う。

アタカマ塩湖からリチウムを採取することは、まさに自然の恵みであり、またその工程は製塩産業を類推させる。外国では内陸の岩塩や塩湖などの利用、高

温乾燥地域での天日製塩が行われているが、日本では雨の多い気象条件が天日製塩に適さないため、海水から濃い塩水(かん水)を得る「採かん(採鹹)工程」と、そのかん水を煮つめて塩の結晶を得る「せんごう(煎熬)工程」という二つの工程を持つ製塩法によって、塩づくりが昔から行われた。現在の製塩法は、イオン交換膜法と真空式蒸発缶を組み合わせる経済的かつ効率よく優れた品質の塩を生産・供給できるよう工夫されているという(タバコと塩の博物館, 2010)。製塩の場合には海水の主成分であるが、アタカマ塩湖のリチウム生産法もいずれ改良されるかもしれないが、その地にあった製法によっているのであろう。特に、時間はかかるものの自然エネルギーである天日干しを用いる省エネ産業は、多湿の日本にとってはうらやましいものである。

謝辞: 本論文の記述を助けてくださった石原舜三産総研特別顧問はじめ関係者一同に厚く感謝申し上げます。また、図の使用をご快諾いただいた石油天然ガス・金属鉱物資源機構殿に感謝申し上げます。

文 献

- 阿部幸紀・大野克久(2009): Lithium Supply & Market 2009 報告(その2). 金属技術トピックス, 09-03号, 1-5.
- Chemetall社(2010): Chemetall社ホームページ;
<http://www.chemetalllithium.com/> (2010年5月時点)
- 工業レアメタル(2008): リチウム Lithium. 工業レアメタル, No.124, 45-48.
- 工業レアメタル(2009a): リチウム資源開発. 工業レアメタル, No.125, 4-5.
- 工業レアメタル(2009b): リチウム Lithium. 工業レアメタル, No.125, 42-45.
- 村上浩康・辻本崇史・神門正雄(2010): リチウム資源探査の最前線:ウユニ塩湖. 地質ニュース, 670, 53-59.
- 日本化学会編(1993): 改訂4版 科学便覧 基礎編I, II, 丸善.
- 小島品二(2010): アタカマ塩湖: リチウムの世界最大の宝庫. 地質ニュース, 670, 46-48.
- 大野克久(2009): リチウムの資源と受給-Lithium Supply & Markets Conference 2009 (LSM'09) 参加報告-. トピックス, 石油天然ガス・金属鉱物資源機構, 09-21号, 1-7.
- 石油天然ガス・金属鉱物資源機構(2008): 非鉄金属のしおり = 40 鉱種の紹介 =. 80p.
- タバコと塩の博物館(2010): タバコと塩の博物館ホームページ;
<http://www.jti.co.jp/Culture/museum/sio/index.html> (2010年5月時点)

KANAI Yutaka (2010): Production of lithium from Salar de Atakama, Chile, and use of lithium compounds.

<受付: 2010年4月2日>