9 海水中リチウム採取システムの開発(その1)

海洋開発研究領域 海洋資源利用研究グループ * 湯川 和浩 環境・エネルギー研究領域 海洋汚染防止研究グループ 星野 邦弘 海洋科学技術センター 深海地球ドリリング計画推進室 齊藤 昌勝

1. まえがき

リチウムは電池やセラミックス、医薬品など様々な 分野で用いられている物質である。近年はノート型パ ソコンや携帯電話、PDA などの携帯型情報電子機器分 野で、充電することにより繰り返し使用できる軽量・超 薄型二次電池の需要が増えており、特にリチウムイオ ン二次電池はエネルギー密度と出力電圧が高いことか ら、今後も需要は伸びるであろう。また、大型電池の分 野でもリチウムイオン電池の優れた特性を生かし、電 力貯蔵用電源や電気自動車用電源として研究開発が進 められており、既にリチウムイオン電池を搭載した試 作車が発表されている。

ところが、我国には採掘可能な陸上のリチウム資源 が存在せず、全量をアメリカやチリを中心とした輸入 に頼っているのが現状であり、資源の安定確保が重要 な課題となっている。世界的に見ても、約1400万 ton ある経済的採取が可能な陸上のリチウム資源も年間消 費量が今後大幅に伸びることを想定すれば、やがて枯 渇に近づくと考えられる[1]。こうした状況の中で、海 水中に含まれるリチウムイオンが資源として注目を集 めている。現在海水中に含まれるリチウムイオンは約 2000億 ton であると推定されており、資源として採取 可能な量が仮に1%としても20億 ton になる。この海 水中に溶存するリチウムイオンを採取する方法の一つ に吸着剤を用いる方法がある。独立行政法人 産業技術 総合研究所 四国センターでは平成 10 年度より高性能 吸着剤の開発を進めており、現状で 1g あたり約 40mg のリチウムイオンを吸着できる粉末状吸着剤および粒 状に成形した吸着剤が開発されている。粒状吸着剤の 場合、粉末状吸着剤に比べ若干性能は落ちるが、それ でも 1g あたり約 32mg のリチウムを吸着できる。

吸着剤で海水中のリチウムイオンを採取するには、そ の吸着性能を最大限に発揮する環境を維持するための システムが必要となる。吸着剤にとって理想的な状態 は、高濃度のリチウム含有海水と個々の吸着剤が常に 均等に混合している状態 (流動床状態) である。以前、 広島大学では船舶を利用した吸着船が検討された [2]。 その吸着船は、船側に設置した 48 台のポンプで船体内 部に取り入れた海水をタンク底面のスリットから噴出 させ、流動床を形成して吸着剤にリチウムを吸着させ る方式である。ポンプを使用するため、安定した流動 床を形成できるというメリットがある反面、48 台のポ ンプを駆動させるために大量の化石燃料を消費するこ とやポンプの信頼性、吸着剤の流出を防止するための 複雑な機構の信頼性、さらには荒天時において稼動で きないなどの問題点がある。

そこで本研究では、前述した粒状吸着剤に加えて、波 浪や海流などの自然エネルギーを積極的に利用した全 天候型の浮体式リチウム採取システムを提案し、その システムの実用化に向けた技術開発、試設計およびリ チウム採取コスト算出による経済性評価を実施する。本 研究の実施期間は平成 12 年度から 14 年度までの 3 年 間であり、12 年度および 13 年度は要素技術の開発、そ



図-1 リチウム採取システムの概念図

表-1 浮体システムの諸元

フロート平面形	20 m × 20 m
コラム直径	2 m
コラム高さ	40 m
排水量	400 ton
吸着剤積層量	300 ton
リチウム年間採取目標	60 ton

して最終年度は各研究成果の統合、システムの試設計 および経済性評価の期間としている。本論文では12年 度および13年度初めまでの研究成果を報告する。

2. リチウム採取システムの概要

本研究で提案するリチウム採取システムは、流動床 発生装置と係留浮体から構成される。使用する吸着剤 は直径 1mm 程度の球形であるため、吸着剤積層部の 壁は新しい海水が流入できるようにメッシュ構造とす るが、細かいメッシュ(吸着剤の流出防止)とするため 所要の透過速度を得ることが難しい。流動床発生装置 は波浪エネルギーを利用して海水を強制的に積層部に 送りこみ、所要の透過速度から吸着効率の高い流動床 状態を作り出すための装置である。また、海流によっ て常に新しい海水が供給される沖合を設置海域とする ため、維持管理や吸着剤の回収等の期間を除いて100% の稼働率を確保し、台風のような厳しい海象条件でも 耐えられるような係留浮体が必要となる。図-1と表-1 にシステムの概念図および諸元を示す。

流動床発生装置は波浪エネルギーを吸収するフロートと吸着剤積層部に海水を送り込む逆止弁付ピストンシリンダからなる。係留浮体は4本のコラムからなり、 吸着剤積層部と流動床発生装置を支持する。係留装置 は波浪による浮体の動揺抑制と強流で流されないこと を目的とし、合成繊維ロープ等による係留を採用する。

3. 想定設置海域の海象条件

本システムの想定設置海域に関する海象データを収 集した。海水温度が高い方が吸着効率が良いという吸 着剤の性質や海水交換に必要な流速を考慮し、黒潮の 中に設置することを想定した。具体的には紀伊水道南 方沖約 100km と薩摩半島西方沖約 100km 近傍(半径 200km 程度以内)を想定設置海域とし、既存海象デー タの収集・整理を行った。システムの稼動率推定・強度 設計に必要なデータは以下の3つである。

(1) 年最大風速、100年再現風速

(2) 年最大有義波高、有義波周期および100年再現波高(3) 年平均海流速度

また、リチウム採取量推定に必要なデータは以下の2 つである。

(1) 月ごとの有義波高および有義波周期の結合頻度分布(2) 月ごとの平均水温

海上における風速データは当所の公開成果"Database of Winds and Waves in the North Pacific"に基づき 推算した。想定海域の風向・風速別出現頻度表を基に した年最大風速と100年再現風速の推定には、極値統 計における極値 I 型 (Gumbel 分布) を適用した。ここ で、極値 I 型において、未超過確率 F_j および近似式 U は次式で表すことができる。

$$F_j = \left(1 - \frac{j}{N+1}\right) \tag{1}$$

 $U = U_A + 0.78\sigma \left\{ -\ln(-\ln(F_j)) - 0.5772 \right\}$ (2)

ただし、j はデータの順番目、N はデータ数、U_A は データの平均値、σ はデータの標準偏差であり、推定結 果を表-2 に示す。同様に年最大有義波高、有義波周期 および 100 年再現波高の推定結果を表-3 に示す。年平 均の海流速度は海上保安庁水路部が公開している海流 推測図に基づいて推算した。過去6年間分の海流デー 夕値から推算した結果を表-4 に示す。また、リチウム 採取量推定に必要なデータとして、月ごとの波高・周 期出現頻度分布と平均水温の等高線図から、想定設置 海域付近における月ごとの有義波高、有義波周期およ び平均水温を求めた。その結果を図-2 に示す。

4. 流動床発生装置の開発

4.1 流動床発生装置の概要

本研究で開発する流動床発生装置は吸着剤積層部に 海水の流れを発生させる波浪ポンプの一種であり、以 下の条件を満足させる。

- (1) 装置の出力として流量と流速を同時に確保する
- (2) 吸着剤積層部に均一な流速を与える

(3) メンテナンスが困難なためシンプルな構造とする これらの特徴を踏まえ、流速の発生機構には通常の波 浪ポンプではなく、図-1に示すような大口径シリンダ と逆止弁付平板ピストンを採用した。フロートが波力 を受けて上下運動することで、ピストンは吸着剤積層 部との間で係留浮体に対して相対運動を起こし、吸着 剤積層部に透過流速が発生する。

4.2 流動床状態の計測

流動床状態の定量的な評価は非常に難しいが、以下 の4点に絞って行う。

(1) 流動床に供給される流体の流れとその交換率

- (2) 流動床内部の流体の挙動
- (3) 流動床内部のリチウム吸着剤の挙動

(4) 流動床の流体とリチウム吸着剤の混合比(体積率) 流動床発生装置を設計するには、これらの関係を相互に

表-2 年最大風速および 100 年再現風速の推定結果

	平均值	最大風速	100年再現風速
紀伊水道沖	12.62 kt	55.81 kt	85.47 kt
薩摩半島沖	13.42 kt	55.85 kt	84.98 kt

表-3	牛最大有義波咼、	有義波周期および 100 年再現波晶の推定結果	

	平均值		標準偏差	年最大波高	年最大周期	100年再現波高
紀伊水道沖	1.73 m	7.06 s	0.885	6.39 m	12.5 s	9.57 m
薩摩半島沖	1.78 m	6.91 s	0.925	6.64 m	11.6 s	9.96 m

表-4 年平均海流速度

	平均值	最大值	最小值
紀伊水道沖	2.99 kt	4.50 kt	1.50 kt
薩摩半島沖	2.21 kt	3.50 kt	1.00 kt



図-2 月ごとの有義波高、有義波周期および平均水温

関連付けて検討する必要がある。そこで、流動床発生 装置の相対運動およびピストンによる誘起流速の周波 数特性、さらに流動床の発生状況や流動床内部に供給 される流体の流れを定性的に把握するために、当所の 二次元水槽(長さ36m、幅1m、深さ2m)において模型 試験を行った。供試模型の諸元を表-5に示す。

計測項目は入射波高、フロート上下変位、吸着剤積 層部の流速分布および流動床状態とした。また、ピス トンによる誘起流速に対する抵抗要素として吸着剤の 量を考慮し、吸着剤積層部の容積に対する割合を0%、 15%、30% および45% と変化させた。また、定性的特 性を把握するためコラムの運動は全て拘束した状態で 計測を行った。入射波は波高6cmの規則波とし、周波 数を0.5Hz~1.2Hz まで変化させた。

写真-1 に流動床の発生状況を撮影した一例を示す。 入射波の周波数は 0.6Hz、吸着剤の積層量は積層部容 積の 40% である。流動床の大きさや発達の様子が良く わかる。図-3 は、吸着剤積層部の無い状態について相 対運動の周波数応答関数を示したものである。0.65Hz にピーク、0.8Hz に谷が見られる。ピークは相対運動が 入射波に同調していることを表しており、この同調周 波数を設置海域の最頻波周波数に合わせて設計する必 要がある。また、図-4 は吸着剤の積層量を変化させた

表-5 供試模型の諸元

フロート平面形	$0.36 \text{ m} \times 0.5 \text{ m}$
フロート型深さ	0.05 m
フロート吃水	0.02 m
模型吃水	0.38 m



写真-1 流動床の発生状況

場合について、相対運動の周波数応答関数を示したも のである。一般に流れに対する抵抗要素が大きくなる と応答関数のピークは低くなだらかになり、付加質量 が大きくなるとピークは低周波側にシフトする。図の 結果では、吸着剤積層部が無い場合に比べてピークが なだらかになり、吸着剤を入れたことでピークが低周 波側に若干シフトしているものと考えられる。ただし、 吸着剤の量による影響はそれ程顕著には現れていない。

4.3 流動床状態の推定

流動床状態をシミュレーション計算で推定する場合、 離散粒子モデルを用いると粒子の並進運動と回転運動 は比較的容易に取り扱うことができる。

並進運動:
$$\vec{r} = \frac{\vec{f}_F}{m} + \vec{g}$$
、 回転運動: $\vec{\omega} = \frac{\vec{T}}{I}$ (3)

ただし、デは位置ベクトル、ごは角速度、mは質量、 f_F は流体力、gは重力加速度、T はトルク、I は慣性モー メントを表す。ここで、流体力とトルクが未知数であ り、それらを求めるには、粒子に働く流体抵抗に加え て粒子同士または粒子と壁との衝突・接触による力や モーメントといった相互作用の力も考える必要がある。

シミュレーション計算でパラメータとなるのは粒子 初期位置、粒子数、粒子半径、粒子密度、反発係数、摩 擦係数および初期透過流速である。計算領域を小さな セル(粒子半径以上)に分割し、着目粒子に働く流体抵 抗と衝突・接触力を粒子数だけ繰り返し計算する。ここ で、簡単のため粒子は流体抵抗を受けるが流体は粒子



図-3 流動床発生装置の応答関数(積層部なし)



図-4 流動床発生装置の応答関数

の運動の影響を受けないという仮定を設けると、個々 の粒子に働く流体抵抗はセル内の透過流速と粒子の速 度から計算できる。ただし、各セル内の透過流速は次 式に示すボイド率(流体の体積率)から求まる。

$$\varepsilon = 1 - \frac{V_P}{V_C} \tag{4}$$

V_P は粒子の体積、*V_C* はセルの体積を表す。また、各 粒子に働く流体抵抗は上式のボイド率を用いたエルガ ンの式から次のように表すことができる。

$$F_D = \frac{\pi}{6} D \frac{\mu \left(1-\varepsilon\right)}{\varepsilon^2} \left\{ 150 \left(1-\varepsilon\right) + 1.75 R_e \right\} \left(\frac{u_0}{\varepsilon} - v\right)$$
(5)

ただし、 μ は流体粘度、 R_e はレイノルズ数、 u_0 は流体の速度、vは粒子の速度を表す。

粒子と壁との衝突・接触により働く相互作用の力は、 壁面と衝突・接触している粒子の判定を行い、壁面に 対して対象な位置に仮想粒子を置くことで仮想粒子と の衝突・接触問題に置き換えることができる。一方、粒 子同士の衝突による粒子の変形は粒子同士のオーバー ラップ幅に置き換えて考える。また、粒子同士の接触 に関しては、バネ・ダッシュポットに基づく接触力の考 え方を採用する。従って、接触点における相対速度の 法線方向および接線方向成分を計算し、バネ・ダッシュ ポットによる接触力の法線方向および接線方向成分を 求める。また、接触力の接線方向成分が動摩擦係数を 超えたら接触面で滑りが生じたと判定し、滑りによる 接線方向成分を滑りによる摩擦力に置き換え、接線方 向の変位に累積する。

以上のように、接触面における相対速度の接線方向 成分から新しい接線方向変位量を計算し、粒子同士が 滑るか否かの判定を行うことで、着目した粒子に衝突 ・接触する粒子との接線方向変位と接触力(法線方向成 分、接線方向成分)の計算が可能となる。法線方向およ び接線方向の接触力はそれぞれ以下の式で表せる。

法線方向 :
$$f_{Cn} = (-k_n \delta_n - \eta_n v_{rn})$$
 (6)

接線方向 : f_{Ct} = $(-k_t\delta_t - \eta_t v_{rt})$ (滑りなし) (7)

$$f_{Ct} = -\mu_f |f_{Cn}| (滑りあり)$$
(8)

$$\vdash \mathcal{V}\mathcal{D} : M_{Cz} = f_{Ct}R$$

$$(9)$$

ただし、kはバネ定数、 δ はオーバーラップ幅、 η は粘 性減衰係数、 μ_f は動摩擦係数、 v_r は相対速度、Rは粒 子半径であり、添え字のn、tは法線方向と接線方向の 成分を表す。従って、上式から流体抵抗、接触力およ びトルクを計算し、それらの結果を用いて(3)式の運 動方程式を解くことで、個々の粒子の運動が求まる。

図-5 に計算結果の一例を示す。写真-1 と同様に下か らの流れにより吸着剤粒子がまき上がり、流動床状態 となる様子が分かる。今後は粒子の運動と周りの流体 との相互作用を考慮に入れ、透過流速やボイド率など の計測結果と定量的な比較を行うことで推定精度の向 上を目指す必要がある。

5. 浮体システムの開発

5.1 浮体システムの概要

浮体システムは流動床発生装置を海水中で支持し、波 浪中および強流中において流されないように、その位 置を保持する機能を持つものである。ここでは、以下 の3点を満足させる。

(1) 流動床発生装置の動作に伴う反力を支えるため、大きな質量が必要

(2) 流動床発生装置との相対運動を確保するため、浮体の動揺を極力小さくする

(3) 設置海域の最も荒れた海象条件においても係留索が 破断しない

以上の条件を満たすため、4本コラムの浮体を合成繊 維ロープで係留するシステムを採用する。コラム式の 浮体は水線面積が小さいため波浪外力が小さく、かつ 上下変位の復原力が小さい。吃水を大きく設定してバ ラスト水を用いることで流動床発生装置の動作反力を 支えるのに必要な質量が確保できる。さらに、浮体の 上下変位同調周波数よりも低周波側にシフトさせて波 浪中動揺を小さく抑え、横揺れ・縦揺れに対する復原 力を確保することができる。また、係留索の最大張力 を検討するには、索の直径、長さ、アンカー位置およ び索に作用する抗力がパラメータとして考えられる。

5.2 係留索の概要

本システムの係留ラインは、水深が大きくなるため 単位長さ当たりの質量が小さい合成繊維ロープの使用 を考えているが、質量比(m/pd²)が小さいため振動し やすくなる。流れと直角方向の渦励振動以外に流れと 同一方向の振動が発生することも考えられる。係留索 の抗力低減および渦励振の抑制法として、係留索表面 に凹凸を付ける表面祖度による制御法や表面にUまた はV字型の編模様加工(溝)を施して剥離点の位置を制 御する方法、係留索の断面直径を長さ方向に変化させ て渦放出周波数と位相をずらす方法などが報告されて いるが、十分な研究がなされているとは言い難く、さ らに基礎的な研究が必要である。

合成繊維を用いた深海係留の場合、合成繊維の伸び が変動力を吸収するため、水深が深くなるにつれて変 動反力よりも定常反力の寄与が相対的に増加すること が知られている。図-6 はランプドマス法によって係留 反力を計算した結果である。水深 990m、索長 1580m、 アンカー点・係留点水平距離 990m の条件で海流表面 流速を変えて、 直径 100mm の合成繊維係留索の係留 反力を計算した。流れはアンカー点から係留点方向に 流れているものとし、深さ方向の流速分布は図-7 に示 すように今脇らによって報告されている四国沖の黒潮



図-5 粒状吸着剤の挙動推定

の速度分布 [3] を簡略化して用いた。

6. 波浪中動揺試験

流動床発生に及ぼす係留浮体の動揺影響を調べるた めに、リチウム採取システムの1/40スケール模型を製 作し、当所の海洋構造物試験水槽で波浪中動揺試験を 行った。供試模型の概観を写真-2に示す。計測項目は 入射波高、フロート上下変位、係留浮体の動揺運動、吸 着剤積層部の透過流速、流動床の発生状況、逆支弁の 挙動および係留反力である。吸着剤積層量は積層部容 積に対する 50% とした。また、供試模型の重心高さに 合わせた係留点から緊張係留を行った。入射波は波高 5cm の規則波とし、周波数を0.4Hz~1.2Hz まで変化さ せた。さらに、吸着剤積層部の底面にスリットを設け た模型も制作し、スリットの有無による特性の違いも 調べた。これは、スリットによって吸着剤積層部への流 れに撹乱を与え、流動床状態を効率良く形成させるこ とを目的としている。図-8に相対運動の周波数応答関 数を示す。スリットなしでは、図-4に示すコラムの運 動を全て拘束した場合と同様な特性があり、係留浮体 の動揺による影響は小さいことがわかった。また、実





写真-2 供試模型の概観

機スケールで比較すると、想定設置海域における最頻 波周波数に比べて低周波側にピークが現れている。先 に述べたように吸着剤の積載量を変化させても周波数 応答関数に顕著な違いは現れなかったため、コラムの 吃水を大きくしたり、ピストンシリンダの容積を小さ くして付加質量を減らすことでピークを高周波側にず らして設計を行う必要がある。図-9は吸着剤積層部の 透過流速を計測した結果である。積層部の下から上へ 透過する流速の最大値を平均したもので、積層部底面 にスリットを設けた方が透過流速が大きいことがわか る。相対運動の周波数応答関数に比べてピークが高周 波側にずれているのは、波周波数によって逆支弁の挙 動 (開度) が異なり、ピストンシリンダ内に取り込まれ る流量に差が生じているからと思われる。透過流速は リチウム吸着量と密接に関わる重要な設計パラメータ であるため、ピストンの挙動、逆支弁の挙動および透 過流速の相互関係を十分に把握する必要がある。その 他の計測項目の解析結果も含めて、今後総合的な検討 を行いたい。

7. まとめ

本論文では波浪や海流などの自然エネルギーを利用 した全天候型の浮体式リチウム採取システムを提案し、 想定設置海域の海象データおよびリチウム採取システ ムを構成する流動床発生装置と係留浮体に関する要素 技術の研究成果を報告した。流動床発生装置について は、模型試験によって流動床が発生する状況を確認し、 シミュレーション計算により定性的にその傾向を捉え ることができた。吸着剤積層部の透過流速からリチウ ム吸着量を推定することが今後の課題である。また、浮 体システムについては、係留反力の計算を行い、さら に波浪中動揺試験によってピストンと係留浮体の相対 運動に関する周波数応答関数を求めた。想定設置海域



の最頻波周波数に比べて、応答関数のピークが低周波 側にあるため、コラムの吃水やピストンシリンダのサ イズに変更を加え、ピークを高周波側にシフトさせる 設計が必要である。今後は各研究成果を統合し、リチ ウム採取システムの試設計および採取コスト算出によ る経済性評価を行う予定である。

最後に、本研究は新エネルギー・産業技術総合開発 機構 (NEDO)の平成12年度産業技術研究助成事業助 成金によって行われたものであり、関係各位に謝意を 表するものである。

参考文献

- [1] 西山孝: 鉱物資源の現状、アルム出版社 (1989).
- [2] 信川 寿、北村 充、周 国強、小田 薫、大井健太:海水中に溶存するリチウム採取システムについて、日本造船学会論文集、第 183 号 (1998)、pp.309-313.
- [3] 今脇資郎、内田裕、市川洋、深澤理郎、馬谷紳一郎、ASUKA グループ:四国沖で得られた黒潮の流量の時系列、海洋気象学会論文集、第74巻第2号(1998)、pp.79-86.