

平成23年度
環境研究総合推進費補助金 研究事業
総合研究報告書

有価廃棄物からのレアメタルの
統合的抽出分離回収システムの開発
(K 2 1 2 7 ・ K 2 2 0 9 1 ・ K 2 3 4 0)

平成24年4月

(代表研究者) 北九州市立大学 吉塚和治
西浜章平

補助事業名	環境研究総合推進費補助金研究事業 (平成 21 年度～平成 23 年度)
所管	環境省
国庫補助金	54,855,000 円
研究課題名	有価廃棄物からのレアメタルの統合的抽出分離回収システムの開発
研究期間	平成 21 年 4 月 1 日～平成 24 年 3 月 31 日
代表研究者名	吉 塚 和 治 (北九州市立大学)
共同研究者名	西 浜 章 平 (北九州市立大学)

目次

1. 緒言	1 -
1.1 研究の背景	- 1 -
1.2 本研究の目的	- 4 -
2. リチウムイオン電池の正極材粉末からのレアメタルの分離回収	7 -
2.1 実験方法	- 11 -
2.1.1 リチウムイオン電池の正極材からのレアメタルの分離回収	- 11 -
2.1.1.1 リチウムイオン電池からのレアメタルの抽出	- 11 -
2.1.1.2 抽出液からのコバルトの沈殿分離	- 12 -
2.1.1.3 リチウムの分離回収	- 12 -
2.1.2 リチウムイオン電池の両極材からのレアメタルの分離回収	- 14 -
2.1.2.1 リチウムイオン電池からのレアメタルの抽出	- 14 -
2.1.2.2 抽出液からのコバルトの沈殿分離	- 15 -
2.1.2.3 沈殿物からのコバルトの分離回収	- 15 -
2.1.2.4 ろ過液からのリチウムの分離回収	- 16 -
2.2 結果と考察	- 16 -
2.2.1 リチウムイオン電池の正極材からのレアメタルの分離回収	- 16 -
2.2.1.1 リチウムイオン電池からのレアメタルの抽出	- 16 -
2.2.1.2 抽出液からのコバルトの沈殿分離	- 18 -
2.2.1.3 リチウムの分離回収	- 20 -
2.2.2 リチウムイオン電池の両極材からのレアメタルの分離回収	- 24 -
2.2.2.1 リチウムイオン電池からのレアメタルの抽出	- 24 -
2.2.2.2 抽出液からのコバルトの沈殿分離	- 25 -
2.2.2.3 リチウムの分離回収	- 29 -
2.2.2.4 リチウムイオン電池からのレアメタルの分離回収プロセス	- 30 -
3. 自動車触媒からの白金族金属の分離回収	32 -
3.1 実験方法	- 34 -
3.1.1 自動車触媒からの白金族金属の抽出	- 34 -
3.1.2 白金族金属のバッチ吸着分離	- 34 -
3.1.3 白金族金属のカラム吸着分離	- 35 -
3.1.4 ロジウムのバッチ吸着	- 36 -

3.1.5	パラジウム・白金のメタル化	- 36 -
3.2	結果と考察	- 36 -
3.2.1	自動車触媒からの白金族金属の抽出	- 36 -
3.2.2	白金族金属のバッチ吸着分離	- 37 -
3.2.2.1	WA-21 によるバッチ吸着実験	- 37 -
3.2.2.2	DHS 含浸樹脂によるバッチ吸着実験	- 39 -
3.2.3	白金族金属のカラム吸着	- 40 -
3.2.4	ロジウムのバッチ吸着	- 42 -
3.2.5	パラジウム・白金のメタル化	- 43 -
3.2.6	自動車触媒からの白金族金属の分離回収プロセス	- 46 -
4.	統合的分離回収システムの開発	- 48 -
4.1	レアメタル分離回収装置の開発	- 48 -
4.2	レアメタル抽出装置の開発	- 53 -
5.	まとめ	- 56 -
6.	参考文献	- 58 -
7.	研究発表	- 59 -
7.1	論文発表	- 59 -
7.2	学会発表	- 59 -
7.3	知的所有権の取得状況	- 61 -

1. 緒言

1.1 研究の背景

今日の我が国における電子産業、自動車産業等の発展は日進月歩であり、世界での先進産業国としての地位は揺るぎないものとなっている。それを支えるレアメタルは、コンデンサ、小型モーター、液晶ディスプレイ、自動車排ガス触媒などのキーマテリアルである。レアメタルの需用はますます増加しており、レアメタルの安定供給が我が国の先進ものづくりを支えるために必要不可欠である。我が国においては、(独)石油天然ガス・金属鉱物資源機構(JOGMEC)が、31 鉱種、47 種類(17 種類は希土類金属)の金属をレアメタルと称し、国家備蓄や鉱山開発、リサイクルの促進等安定確保に関する取り組みを推進している[1]。

我が国は、レアメタル資源をほとんど有していないにもかかわらず、世界最大のレアメタル消費国である。従って、ハイテク産業を基盤としている我が国にとって資源の供給不足は死活問題である。そのためにもレアメタル資源の確保は重要課題とされているが、レアメタルは次の 4 つの理由により“希少(レア)”であると言われ、資源確保は容易なことではない[2]。

① 地理的偏在

表 1 に示すようにレアメタルの供給源は偏在している。ニオブはブラジルに約 98 %、タンタルはオーストラリアに約 93 %、白金族金属(PGM)は南アフリカに約 89 %、リチウムはチリに約 73 %、希土類金属においては中国とロシアが世界の埋蔵量のおよそ半数を占有している[3]。一方で、レアメタルの国別生産量に着目してみると、中国が希土類金属で世界の約 93 %、タングステンで約 90 %、アンチモンで約 86 %、インジウムで約 55 %を生産し、中国は世界でも随一のレアメタル保有国であることがわかる。その他の国では、南アフリカが白金で約 78 %、バナジウムで約 42 %、マンガンで約 22 %、ブラジルはニオブで約 88 %、オーストラリアはタンタルで約 66 %、ロシアはニッケルで約 22 %、パラジウムで約 44 %、アメリカはモリブデンを約 34 %生産している。上述したように、希土類金属やタングステンの供給のほとんどは中国からの輸入であり、現状では我が国の産業は中国なしでは発展できないと言っても過言ではない。

表 1 レアメタルを含む非鉄金属の偏在性

鉱種	単位	世界の埋蔵量	第1位埋蔵国			第2位埋蔵国		
			国名	量	占有率 (%)	国名	量	占有率 (%)
銅†	千万トン	480,000	チリ	150,000	31	アメリカ	35,000	7
亜鉛†	千万トン	220,000	中国	33,000	15	オーストラリア	33,000	15
ニッケル†	千万トン	62,000	オーストラリア	22,000	36	ロシア	6,600	11
マンガン	百万トン	430	ウクライナ	140	33	インド	93	22
コバルト	千万トン	7,000	コンゴ	3,400	49	オーストラリア	1,300	19
タングステン	千万トン	2,900	中国	1,800	62	カナダ	260	9
モリブデン	千万トン	8,600	中国	3,300	38	アメリカ	2,700	31
バナジウム	千万トン	13,000	ロシア	5,000	39	中国	5,000	39
ニオブ	千万トン	4,400	ブラジル	4,300	98	カナダ	110	3
タンタル	万トン	43,000	オーストラリア	40,000	93	カナダ	3,000	7
アンチモン	千万トン	1,800	中国	790	44	ロシア	350	19
白金族	万トン	71,000	南アフリカ	63,000	89	ロシア	6,200	9
リチウム	千万トン	4,100	チリ	3,000	73	中国	540	13
ホウ素	千万トン	170,000	トルコ	60,000	35	アメリカ	40,000	24
希土類酸化物	千万トン	88,000	中国	27,000	31	ロシア	19,000	22

†ベースメタル

② 需要と市場性

レアメタルの中でも、市場性のある金属とない金属に分けられ、需給バランスで希少性が決定される。例えば、我が国のように機能性材料に使われるレアメタルは重宝され、希少性が高い。つまり、需要が高く供給量が限られている金属ほど希少性が高いレアメタルとなる。例えば、インジウムはこれまで亜鉛を精錬する際の夾雑物として捨てられていた金属であるが、液晶テレビやプラズマテレビの透明電極への需要を発端に、市場性が増し希少性が高くなってきている。

表 2 レアメタル保有国における鉱業関連法の強化

国	鉱業関連法強化内容
ロシア	新地下資源法の制定により戦略的鉱床(石油、天然ガス、銅、金など)への外資出資規制強化、鉱業企業の国営化など国家管理強化の方向
中国	資源の加工度向上政策、内需優先(輸出許可量削減、輸出関税などの導入)、鉱山開発に対する外資規制
カザフスタン	2005年地下資源法改正(権益引き継ぎ時に国が優先的に権益取得などの国の関与が強化される)
インドネシア	鉱業法改正により、ニッケルや銅について国内における精錬実施の義務付けを検討。現行の事業契約方式の見直し
南アフリカ	2004年新鉱業法およびロイヤルティ法を施行し、課税強化と黒人企業への権益の譲渡(10年後26%)、黒人の管理部門への登用などの推進
チリ	鉱業ロイヤルティに代わる鉱業特別税の実施
ペルー	所得税およびロイヤルティに加え、2006年12月より新たに自発的拠出金制度が開始、企業の資金支出の拡大
ボリビア	鉱業法改正につき、ロイヤルティ強化(対象鉱種追加、法人税との相殺不可)および金属価格に伴う追加税徴収の検討

③ 精錬技術による希少性

レアメタルの多くはベースメタルの副産物として生産されており、インジウムやガリウムは亜鉛の副産物、コバルトは銅の副産物、ニッケルとモリブデンは銅の副産物、ガリウムはアルミナ精錬時の副産物、そしてバナジウムと希土類は鉄鉱石の副産物として生産される。鉱石の中からごく僅かのレアメタルのみを抽出するのは容易ではなく、溶媒抽出法やイオン交換法などを駆使した高度な精錬技術が必要となってくる。一方で、チタンの存在量は上記のレアメタルに比べると埋蔵量は多い。しかしながら、イルメナイトやルチルなどの鉱石中にチタンは酸化チタンの形で存在しており、酸素を分離するのが難しく、チタンのみを単離抽出するために高度な技術が必要とされている。

④ 資源ナショナリズム

レアメタル保有国の貿易政策や国内産業の需要のために、人為的に希少性が高まる場

合もある。中国では、レアメタルに対しての政策転換を図っており、レアメタルの価格は高騰化しているとともに輸出規制を実施している。表 2 に示すように、中国だけではなく各国の国家情勢により鉱石の輸出が規制されることにより、レアメタルの希少性は急激に変動し、国内のすべての産業が連鎖的な打撃を受けることになる。このように、レアメタルの供給は必ずしも安定とは言えず、日本独自のレアメタル供給源を開発する必要がある[3]。

近年、レアメタルのリサイクル資源を「都市鉱山」と称するようになった。これらレアメタルのリサイクル資源の代表的なものとして携帯電話、パソコンなどが挙げられる。(独)物質・材料研究機構は、我が国の都市鉱山は世界有数の資源国に匹敵すると報告しており、レアメタルにおいては、アンチモンが 34 万トン(世界の埋蔵量の 19 %)、インジウムが 1,700トン(同 61 %)、貴金属においては、金が 6,800トン(同 16 %)、銀が 60,000トン(同 22 %)含まれていると試算している[4]。また、以前から東北大学の中村らは「人工鉱床構想」を提案しており、レアメタルを含んだ廃棄物からの金属リサイクルの重要性を述べている[5,6]。また彼らは、経済的問題、使用済み製品の回収システムの問題等、レアメタルのリサイクルに対する課題が数多く残されていることも指摘している。ベースメタル鉱山の開発も有力な手段のひとつであるとされ、ベースメタルの安定供給がレアメタルの安定供給につながることも考えられている[7]。また長期的には、海水や温泉水その他我が国の周りにある未利用資源、希薄資源からのレアメタルを回収する技術を開発することも重要課題とされている。

1.2 本研究の目的

このような背景の中で、我々の研究グループでは、「有価廃棄物からのレアメタルの統合的抽出分離システムの開発」を目的として、本研究事業に参画している。具体的には、廃小型家電や廃自動車触媒などの有価廃棄物からのレアメタルの効率的な抽出(浸出)プロセス、抽出(浸出)溶液中からの個々のレアメタルの選択的分離回収プロセス、ならびにこれらのプロセスを統合したシステムの開発が目的である。対象とする廃棄物や回収するレアメタルは以下の通りである。

- ① リチウムイオン電池の正極材粉末からのコバルト、ニッケル、マンガンとリチウム
- ② 自動車触媒を粉砕した粉末からの白金族金属(パラジウム、プラチナとロジウム)および希土類金属(ランタンとセリウム)

リチウムイオン電池の正極活物質としては、コバルト酸リチウムが多く用いられており、将来的にはニッケル酸リチウムやマンガン酸リチウムが使われることとなり、コバルト、ニッケル、マンガンおよびリチウムのリサイクルが重要な課題である。現在のリチウムイオン電池のリサイクル率は 35 %に留まっており、更なるリサイクル率の向上が必須である。既往の分離回収

プロセスは、電池を放電 → 分離選別 → 粉砕 → 塩酸浸出 → ろ過 → アルカリ沈殿によるコバルトの分離回収 → 膜分離によるリチウムの濃縮回収の順で行われている。しかしながら、このプロセスでのコバルトやリチウムの回収率は 60 %程度に留まっており、また、今後廃棄物量が増えてくると予想されるニッケル系およびマンガン系リチウムイオン電池廃棄物からのニッケルやマンガンの分離回収、ならびに多種類のリチウムイオン電池が混在した場合のレアメタルの相互分離についての研究は行われていない。

一方、自動車排ガス触媒は、コーディライト担体にパラジウム、プラチナとロジウムを担持した三元触媒が用いられているが、これらに加えて、ランタンやセリウムが助触媒として使われている。現在の自動車触媒のリサイクルプロセスは金属銅を用いた乾式精錬法あり、白金族金属以外の希土類金属(ランタンやセリウム)を含む残りの金属成分は全量、溶融スラグへ移行し埋め立て処分されている。加えて乾式法は、高エネルギー消費プロセスであるため、環境負荷が大きい。

本研究事業では、湿式冶金法を基礎として、上記の廃リチウムイオン電池と廃自動車触媒から種々のレアメタルを効率良く抽出するプロセスとともに、抽出溶液から個々のレアメタルを選択的に分離回収するプロセスを開発する。本研究事業の概略を図 1 に示す。また、具体的な開発目標値を以下のように設定した。

- ① 塩酸や硝酸などの酸類の抽出液を用いて上記のレアメタルを 90 %以上の効率で抽出するプロセスの開発
- ② 抽出された溶液中から個々のレアメタルを 99 %以上の純度を保証する選択的分離回収するプロセスの開発
- ③ 上記の効率的抽出プロセスと選択的分離回収プロセスを連携させた統合的抽出分離回収システムの開発

本開発システムは、一貫して湿式冶金法を用いており、省エネルギー型で、かつ、環境負荷が小さく、既往の回収プロセスでリサイクルされていないレアメタルも回収できる特長を有する。加えて本システムは、種々のレアメタルが混在した廃棄物中からも吸着分離法による選択的分離を行い、「レアメタルの山元還元」を達成するものである。

以下では、平成 21 年度～平成 23 年度において行った研究の成果とともに、今後の展望を述べる。

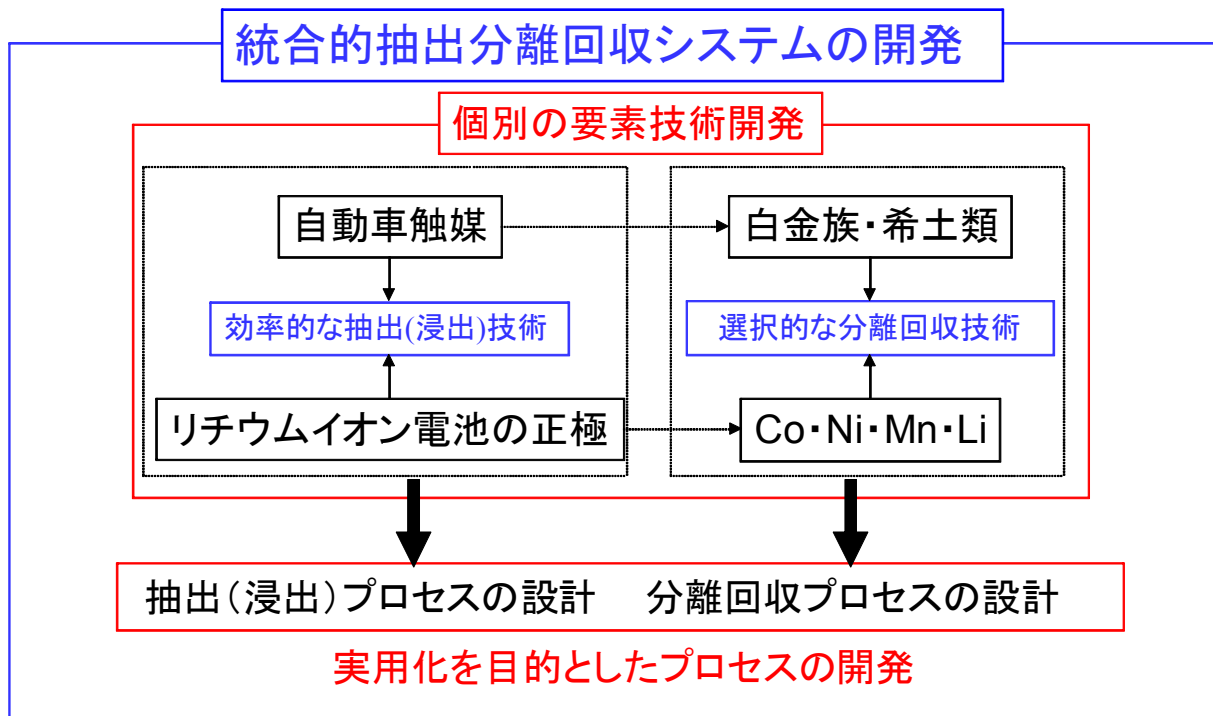


図1 本研究事業の研究内容の概要

2. リチウムイオン電池の正極材粉末からのレアメタルの分離回収

近年、携帯電話やノート型パソコンなどに代表される情報通信機器・小型携帯機器の生産量が増大している。これらの携帯機器を作動させるための電源電池としては、リチウムイオン電池が主流となってきている。一例として車載用の大容量リチウムイオン電池の構造を図2に示す。リチウムイオン電池の特徴は、従来のニカド電池などに比べ、高い操作電圧が得られること、小型・軽量化が可能となることなどである。また優れた充放電サイクルを持っているのも特徴である。このような特徴を反映してリチウムイオン電池は各種携帯機器などで、幅広く使用され、その生産量は増加傾向にある。

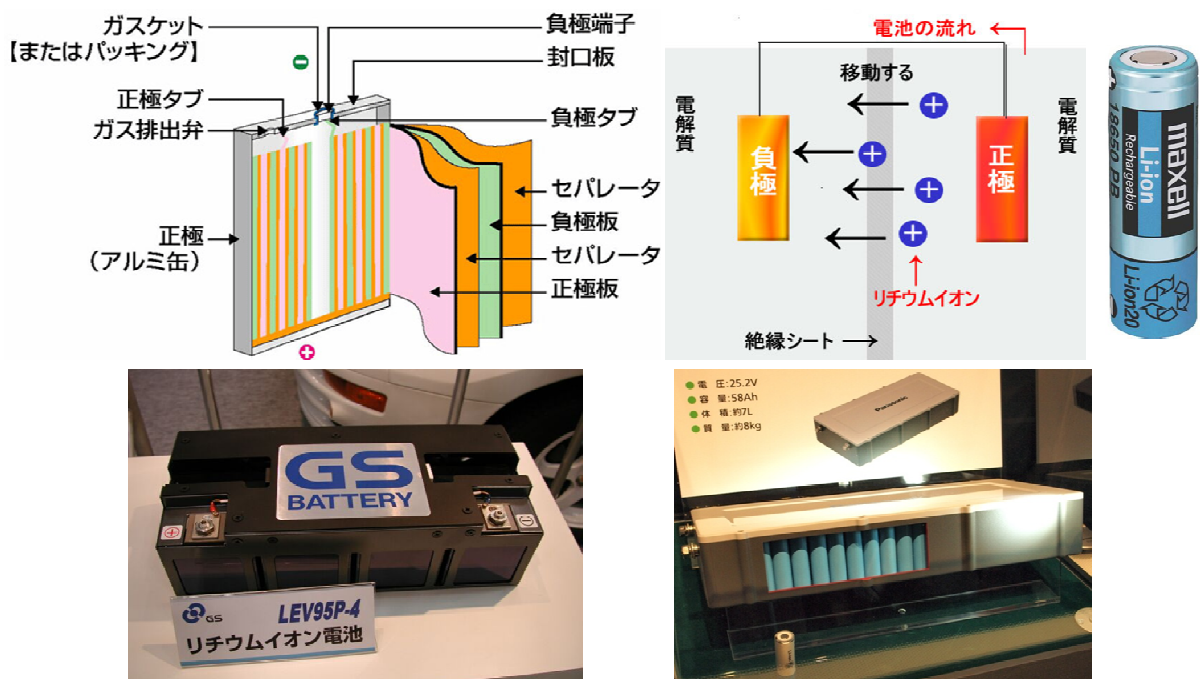


図2 車載用のリチウムイオン電池の構造

リチウムイオン電池は、近年、電気自動車(EV)やプラグインハイブリッド車(PHV)に搭載されはじめ(表3)、2020年のEVやPHV、HVの次世代自動車用の炭酸リチウムの需要量は2~6.5万トン(SQM社およびChemetall社の試算)と予測されており、2017年頃にはリチウム資源が不足することが懸念されている(図3)。

表3 リチウムイオン電池搭載車の投入計画

メーカー	モデル	タイプ	発売年
三菱自動車	iMiEV	EV	2009年
富士重工	プラグインステラ	EV	2009年
トヨタ	プリウス	PHV	2011年
GM	シボレーボルト	PHV	2011年
日産	リーフ	EV	2011年
ホンダ	シビックハイブリッド	PHV	2012年
VW	ゴルフ TwinDrive	PHV	2013年

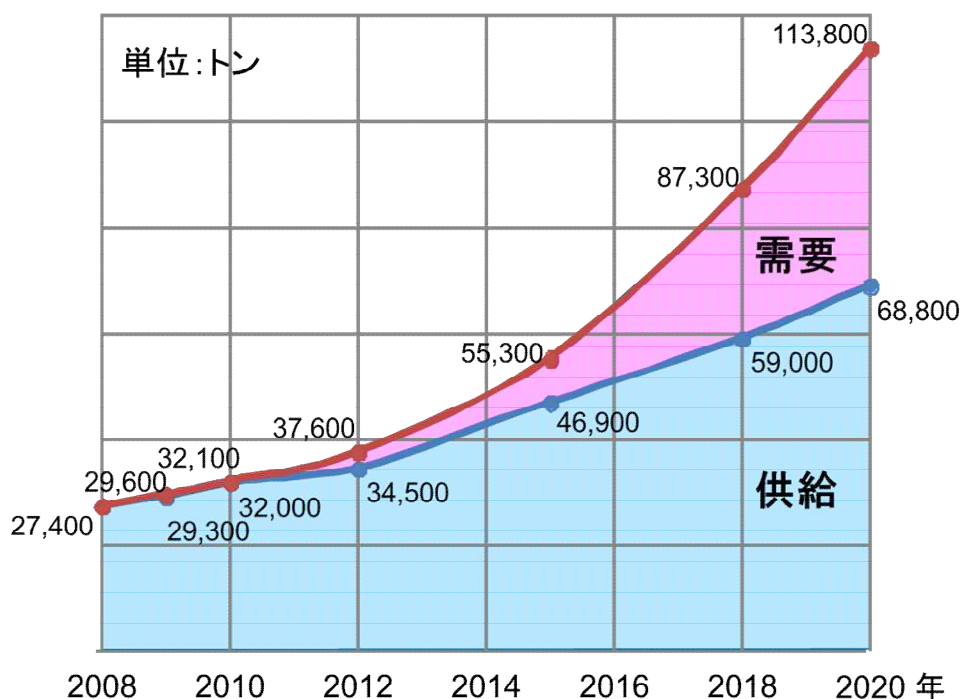


図3 世界のリチウム需給バランスの見通し(韓国資源研究院試算)

一方で、急激な使用量の増加に伴い、廃棄物として発生する廃電池も増加していることが問題となっている。リチウムイオン電池にはアルミ箔や銅箔などの金属類の他、正極板部分はレアメタルであるリチウムとコバルトからなる複合金属酸化物(コバルト酸リチウム)が多量に含まれており、資源的な価値が大きい[8]。リチウムイオン電池に含まれる主な金属の重量比を表4に示す[9]。

表 4 リチウムイオン電池に含まれる主な金属成分の重量比

元 素	Li	Co	Al	Ni	Fe	Cu
重量比 (wt%)	2.4 – 2.8	16.8	4.3 – 4.6	1.0 – 1.1	13.0 – 20.5	7.8 – 9.6

現在のリチウム供給源は、リシア輝鉱 ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) を主体とする鉱石や、高濃度のミネラル塩を含んでいるかん水等である。その資源量は 3400 万トンと推定され、比較的潤沢であるが、今後の需要の増加を考えると必ずしも十分とは言えない[10]。リチウム供給源のなかでも特に代表的なリシア輝鉱は、ペグマタイト鉱床中に存在するのが通常である。この鉱物の偏在性は強く、チリをはじめ、中国やブラジル等、上位 5 カ国で世界の埋蔵量のほぼ 100 % を占めている。

コバルトは銀白色の磁性の強い金属で、化合物としてガラス等にきれいな青色を出す性質を持っている。この性質から 20 世紀までは陶磁器の着色顔料等で用いられていたが、20 世紀に入ると携帯電話、磁性材、触媒等などに用いられ、世界中の工場で生産されるようになった。そのため、現在その需要は増加している[11]。現在のコバルトの供給源は鉱山である。しかし、単体で産出するものはほとんどない。そのため、ニッケル・銅・銀などの鉱石の随伴物として硫化鉱、酸化鉱あるいは砒化鉱の形で産出されており、鉱石中に極少量のコバルトしか含んでいないことから、他の金属を生産する際の副産物として回収されている。資源量は約 700 万トンと推定されており、日本ではコバルト原料の全てを海外に依存している。また、使用量は日本が世界で最も多く、世界の約 1/3 のコバルトを使用しているため、原料確保の観点からもリサイクルは重要な課題となっている。

小型家電に含まれるリチウムイオン電池には、コバルトとリチウム、将来的にはニッケルやマンガンといったレアメタルが含まれているが、現在のリサイクル率は 35 %、回収率は 60 % に留まっている。また現在の回収プロセスではコバルトのみの回収を行っており、リチウムは回収されていない。図 4 に UMICORE (株) の 2011 年より稼働中のリチウムイオン電池のリサイクルプロセスを示す。このリサイクルプロセスは、湿式冶金法である溶媒抽出法を基本プロセスとして、年間 7000 トンのリチウムイオン電池のリサイクルが可能である。しかしながら、回収されるのはコバルトとニッケルのみであり、レアメタルであるリチウムは回収されていない。また、図 5 に (株) JX 日鉱日石金属の 2010 年より試験運転中のリチウムイオン電池のリサイクルプロセスを示す。このリサイクルプロセスも溶媒抽出法を基本プロセスとして、年間 600 トンの正極材をリサイクルしており、特に、リチウムやマンガンも回収金属としている特徴を有している。以上のように、リチウムイオン電池からのレアメタルのリサイクルは車載用の大容量リチウムイオン電池の大量消費を目前にして、新たなるリサイクルプロセスの開発が焦眉の急となっている。

本研究事業では、まず、リチウムイオン電池の正極材粉末から、特にコバルトとリチウムの抽出および分離回収について研究を進めた。また、使用後の負極材中にもリチウムが含有されていることから、リチウムイオン電池の正極材および負極材からのレアメタルの分離回収についても研究を進めた。

廃リチウムイオン電池

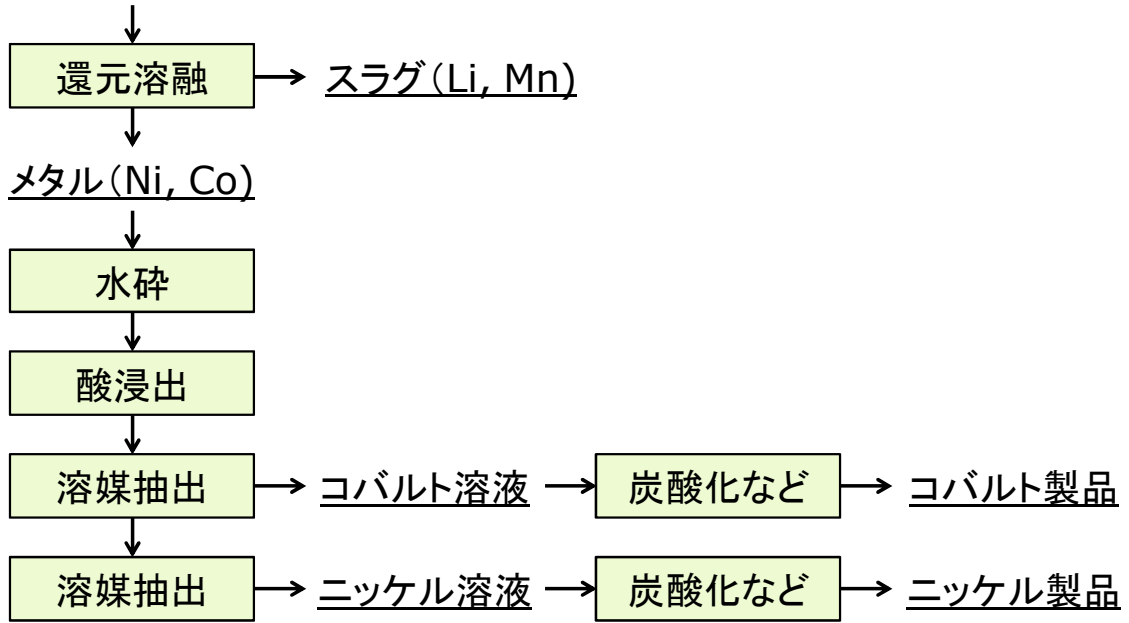


図4 廃リチウムイオン電池のリサイクルプロセス(UMICORE(株))

廃リチウムイオン電池

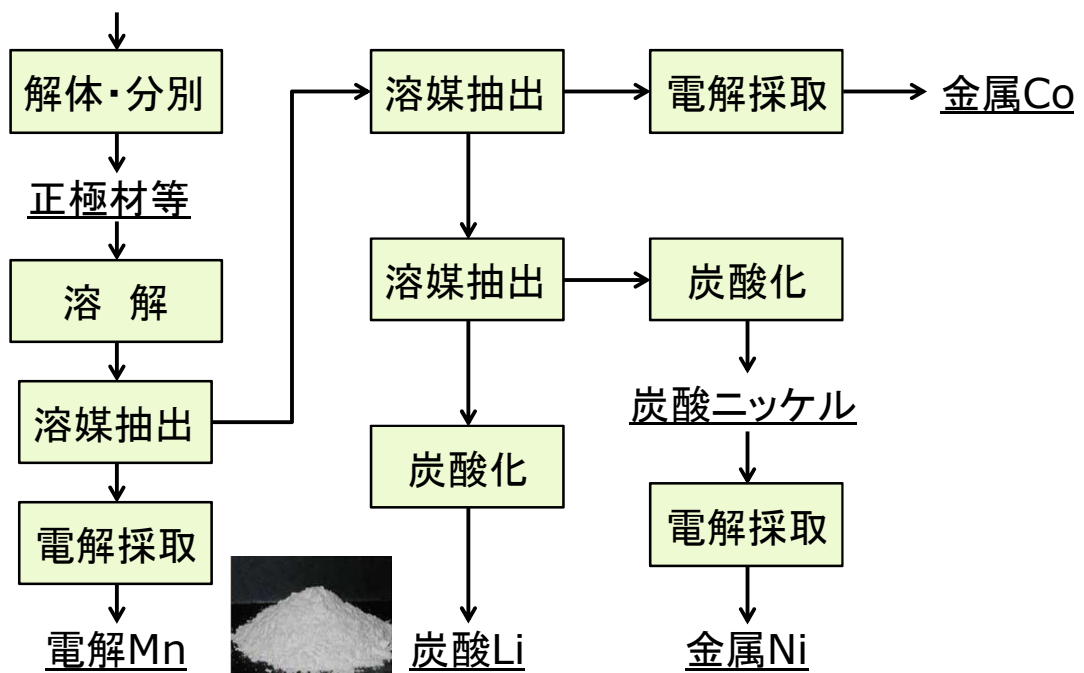


図5 廃リチウムイオン電池のリサイクルプロセス((株)JX 日鉱日石金属)

2.1 実験方法

2.1.1 リチウムイオン電池の正極材からのレアメタルの分離回収

2.1.1.1 リチウムイオン電池からのレアメタルの抽出

F社製およびT社製の携帯電話(3.7 V、650 mAh:以後#1、3.7 V、930 mAh:以後#2)とP社製のノートパソコン(7.4 V、7.8 Ah)のリチウムイオン電池を解体し、リチウムとコバルトの分離選別を行った(図 6)。まず、放電を行い、プラスチックの容器および金属で覆われた容器を解体した。容器中にスパイラル状に存在している正極板、負極板、セパレータに分離選別した。セパレータを取り除き、各極板から粉末を削り取り重さを測定した。

各リチウムイオン電池の極板から削り取った粉末の質量を表 5 に示す。携帯電話の電池についてはコバルト酸リチウムが含まれている正極材粉末量についてはほぼ同僚であったが、ノートパソコンには多量の正極が含まれていることが分かった。携帯電話とノートパソコンの正極板から得た粉末を、0.5 g 秤量し、0.5 ~ 12 mol/L の塩酸溶液 20 mL を加え、各温度(常温、50 °C、70 °C)で所定時間混合し、レアメタルを抽出させた。抽出後、不純物を除去するためにろ過を行った。また 12 mol/L の塩酸で 70 °C、48 時間の条件で抽出させ、これを全抽出量とした。抽出液中の金属イオン濃度は、原子吸光分光光度計(Shimadzu、AA-6800)で測定した。

表 5 各極板から削り取った粉末の質量

	正極板 (g)	負極板 (g)
携帯電話#1 (F 社)	5.026	1.856
携帯電話#2 (T 社)	5.668	3.319
ノートパソコン(P 社)	72.445	27.003

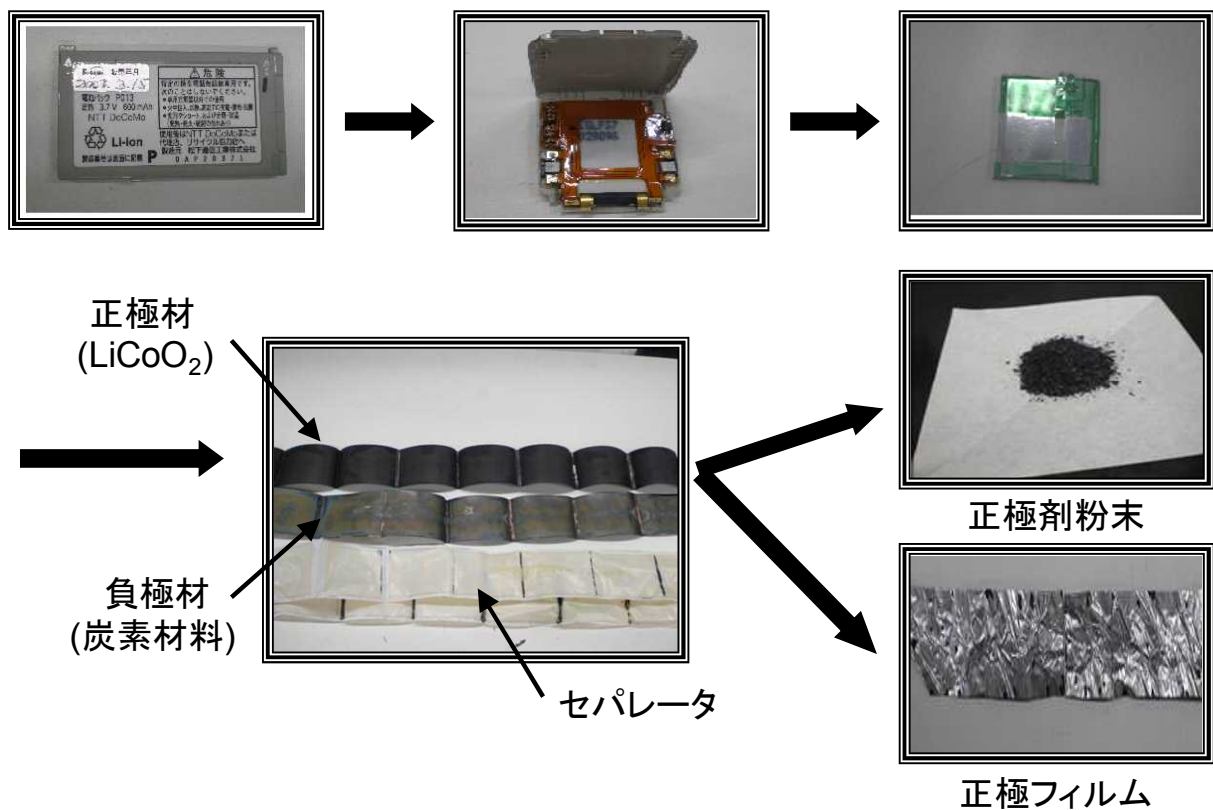


図 6 携帯電話のリチウムイオン電池の分解選別

2.1.1.2 抽出液からのコバルトの沈殿分離

抽出液を 10 mL に、1 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を加えて溶液の pH を 7.08、8.06、9.03、9.93、11.02、12.04、13.02 に調整した。水酸化ナトリウムの添加後、ホットスターラーを使用して攪拌した。攪拌後、ろ過を行い、得られたろ液中の金属イオン濃度を原子吸光分光光度計で、沈殿物を XRD (Rigaku、RINT-2000) と XRF (Rigaku、ZSX101e) で測定した。

2.1.1.3 リチウムの分離回収

本研究事業においては、すでに高いリチウム選択性を有することが確認されている図 7 に示す 1-フェニル-1,3-テトラデカンジオン (C11ph β DK) と中性有機リン抽出剤であるトリ-*n*-オクチルホスフィンオキシド (TOPO) の協同抽出系を、アクリレート系樹脂であるダイアイオン HP2MG (三菱化学) に含浸させた吸着剤を用いた[12]。

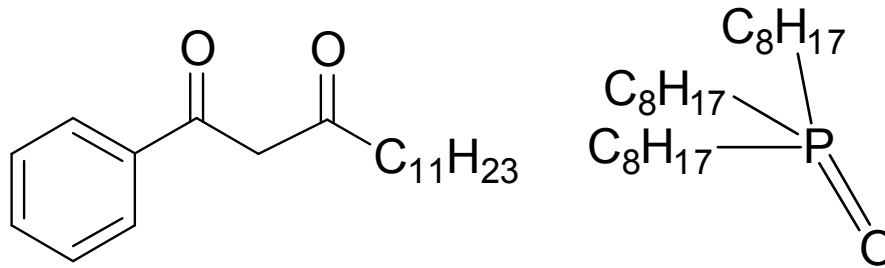


図 7 C11phβDK と TOPO の構造式

含浸樹脂吸着剤は、以下のように調製した。10 g の HP2MG をナスフラスコに入れ、250 mL のメタノールで一晩洗浄した。洗浄後、樹脂を吸引ろ過し、80 °C のオイルバスにて一晩減圧乾燥を行い、メタノールを完全に除去した。次に、洗浄した HP2MG 4.0 g に、0.1 mol/L の C11phβDK および TOPO を含んだトルエン溶液 50 mL を加えて、一晩静置した。その後、エバポレータを用いて溶媒を減圧留去した。減圧留去後、C11phβDK および TOPO の残存が見られなかったために含浸は完全に成されたと判断した。含浸させた樹脂は 80 °C のオイルバスにて一晩減圧乾燥させた。収量は 7.4395 g であった。調製した含浸樹脂には、C11phβDK と TOPO が含浸樹脂 1 g あたりにそれぞれ 0.66 mmol 含まれていることになる。

まず、調製した C11phβDK/TOPO 含浸樹脂を用いて、リチウムの吸着特性の評価をバッチ吸着実験により行った。水相は、所定の濃度になるように、金属の塩化物塩を数種類の濃度の塩酸水溶液または水酸化ナトリウム水溶液に溶解させて調製した。含浸樹脂 20 mg に金属水溶液 10 mL を加え、298 K で 12 時間以上振とうした。振とう後、含浸樹脂をろ過して取り除き、ろ液中の pH を pH メーター (HORIBA、pH/ION METER F-23) により測定した。平衡前後の金属濃度は AAS を用いて測定し、吸着量 q_M を次式により算出した。

$$q_M = \frac{([M]_{\text{feed}} - [M]) \cdot L}{w}$$

ここで、 $[M]_{\text{feed}}$ と $[M]$ はそれぞれ、水相中の初期金属イオン濃度と平衡後の金属イオンの濃度であり、 L は水溶液の体積、 w は含浸樹脂の重量である。

次に、本吸着剤を用いて、カラム吸着実験を行った。使用した装置の略図を図 8 に示す。まず調製した C11phβDK/TOPO 含浸樹脂を、0.1 wt% のドデシル硫酸ナトリウム溶液を用いて親水性処理を行った。その後ガラスウールで挟むように C11phβDK/TOPO 含浸樹脂をカラム内に充填した。イオン交換水を通液してカラム内を洗浄した後、0.1 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を通液してカラム内の pH を 13 にした。その後、コバルトを回収させた後の溶液の濃度と pH に調整した模擬溶液 ($[Li^+] = 550 \text{ mg/L}$ 、 $[Na^+] = 10500 \text{ mg/L}$ 、 $\text{pH} = 13$) を通液し、リチウムを吸着させた。吸着が破過に達した後、再びイオン交換水でカラム内を洗浄し、

1.0 mol/L の塩酸を通液しリチウムを溶離した。溶出液はフラクションコレクターを用いて採取し、Li⁺、Na⁺の濃度を原子吸光光度計で測定した。また供給液ならびに溶離液の流速は、0.4 mL/min に設定して行った。また、Bed Volume として、

$$\text{Bed Volume} = \frac{v \cdot t}{V}$$

と定義した。ここで、 v は供給溶液の流速 (mL/min)、 t は通液時間 (min)、 V はカラムに充填した含浸樹脂の湿潤体積 (mL) である。

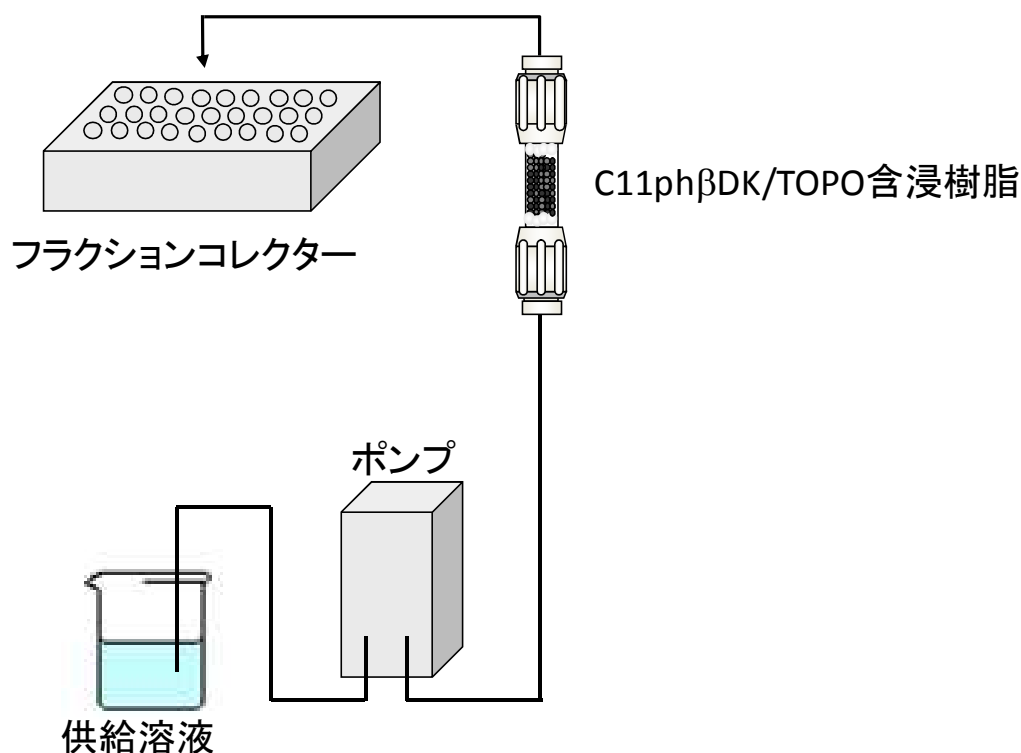


図 8 カラム法による吸着実験装置図

2.1.2 リチウムイオン電池の両極材からのレアメタルの分離回収

2.1.2.1 リチウムイオン電池からのレアメタルの抽出

S 社製の携帯電話 (3.7V、830 mAh: 以後携帯電話) と P 社製のノートパソコン (7.4 V、1.5 Ah: 以後ノート PC) のリチウムイオン電池を放電した後、分解して得られた正極板、負極板、セパレーター (図 9) を、そのまま 2 mol/L の塩酸水溶液 300 mL に浸漬し、70 °C・5 時間でレアメタルの抽出を行った。また、12 mol/L の塩酸で 70 °C、48 時間の条件で抽出させ、これを全抽出量とした。抽出液中の金属イオン濃度は、原子吸光分光光度計、あるいは誘導

プラズマ発光分光分析装置を用いて定量した。



図 9 抽出実験に使用した電池の正極板、負極板およびセパレータ

2.1.2.2 抽出液からのコバルトの沈殿分離

H社製の携帯電話のリチウムイオン電池(3.6V、550 mAh)を抽出した抽出液 10 mL に、1 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を加えて溶液の pH を 2.03 から 13.01 に調整した。水酸化ナトリウムの添加後、ろ過を行い、ろ液は 50 mL にメスアップした。ろ過後に得られた沈殿物は 1 mol/L の塩酸水溶液 50 mL により溶解した。得られたろ液、および沈殿物の溶解液中の金属イオン濃度を原子吸光分光光度計あるいは誘導プラズマ発光分光分析装置で測定した。

2.1.2.3 沈殿物からのコバルトの分離回収

pH = 10.05 にて沈殿させた沈殿物(10.95g)を 1 mol/L の塩酸 200mL を用いて再溶解させた。再溶解させた溶液中から鉄、アルミニウム、銅を除去するため、再度 1 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液により沈殿操作を行った。沈殿後の残留溶液中には、コバルトに加えて若干量のアルミニウムと銅が含有されていることから、溶媒抽出法を用いたアルミニウムと銅の分離を行った。抽出剤には 2-ヒドロキシ-5-ノニルアセトフェノンオキシム(図 10、LIX84-I)を、希釈剤にはエクソール D130 を使用した。

不純物除去を行ったコバルト水溶液を 10 mL ずつ取り、1 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を適量添加し、コバルトの沈殿回収を行った。得られた沈殿物は乾燥させた後に、XRD 測定した。また沈殿物を 1mol/L の塩酸を用いて溶解させ溶液中の金属濃度を ICP-AES または原子吸光光度計を用いて測定し、沈殿物の純度測定を行った。

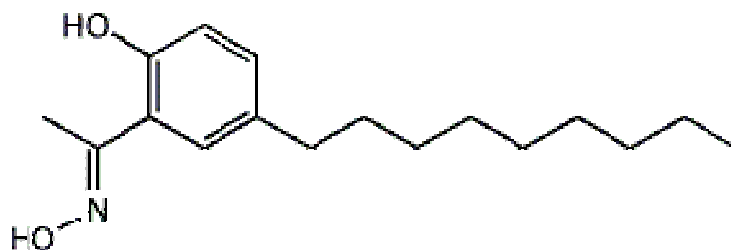


図 10 LIX84-I の構造式

2.1.2.4 ろ過液からのリチウムの分離回収

抽出液からコバルト等を沈殿除去した後の上澄み液からのリチウムの分離回収には、C11ph β DK と TOPO の協同抽出系を、アクリレート系樹脂であるダイアイオン HP2MG (三菱化学) に含浸させた吸着剤を用いた。まず調製した C11ph β DK/TOPO 含浸樹脂を、0.1 wt% のドデシル硫酸ナトリウム溶液を用いて親水性処理を行った。その後ガラスウールで挟むように C11ph β DK/TOPO 含浸樹脂をカラム内に充填した。イオン交換水を通液してカラム内を洗浄した後、0.1 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を通液してカラム内の pH を 12 にした。その後、コバルトを回収させた後の溶液の濃度と pH に調整した模擬溶液 ($[Li^+] = 440 \text{ mg/L}$ 、 $[Na^+] = 161550 \text{ mg/L}$ 、pH = 12) を通液し、リチウムを吸着させた。

吸着が破過に達した後、再びイオン交換水でカラム内を洗浄し、1.0 mol/L の塩酸を通液しリチウムを溶離した。溶出液はフラクションコレクターを用いて採取し、 Li^+ 、 Na^+ の濃度を原子吸光光度計で測定した。また供給液ならびに溶離液の流速は、0.4 mL/min に設定して行った。また、Bed Volume として、

$$\text{Bed Volume} = \frac{v \cdot t}{V}$$

と定義した。ここで、 v は供給溶液の流速 (mL/min)、 t は通液時間 (min)、 V はカラムに充填した含浸樹脂の湿潤体積 (mL) である。

2.2 結果と考察

2.2.1 リチウムイオン電池の正極材からのレアメタルの分離回収

2.2.1.1 リチウムイオン電池からのレアメタルの抽出

図 11 に常温・3 時間の条件において、抽出した際のリチウムおよびコバルトの抽出量に対

する塩酸濃度の影響を示す。すべてのリチウムイオン電池において、抽出挙動や抽出量は同様であることが明らかとなった。よって、以降の抽出実験ではノートパソコンの電池を使用することとした。また、リチウムは高濃度の塩酸であれば常温でも十分浸出させることができたが低濃度の塩酸ではあまり浸出させることができなかった。コバルトでは、常温では高濃度の塩酸を用いても十分な浸出量を得ることができなかった。次に70℃において同様の抽出を行った際の、リチウムとコバルトの抽出量の経時変化を図12に示す。70℃の条件下においては、低濃度の塩酸でも効率的にレアメタル類の抽出が可能であることが示された。2 mol/Lの塩酸を用い、70℃で5時間攪拌した場合、抽出効率はリチウムが90%、コバルトが95%となり、当初目標の90%以上の効率を達成した。

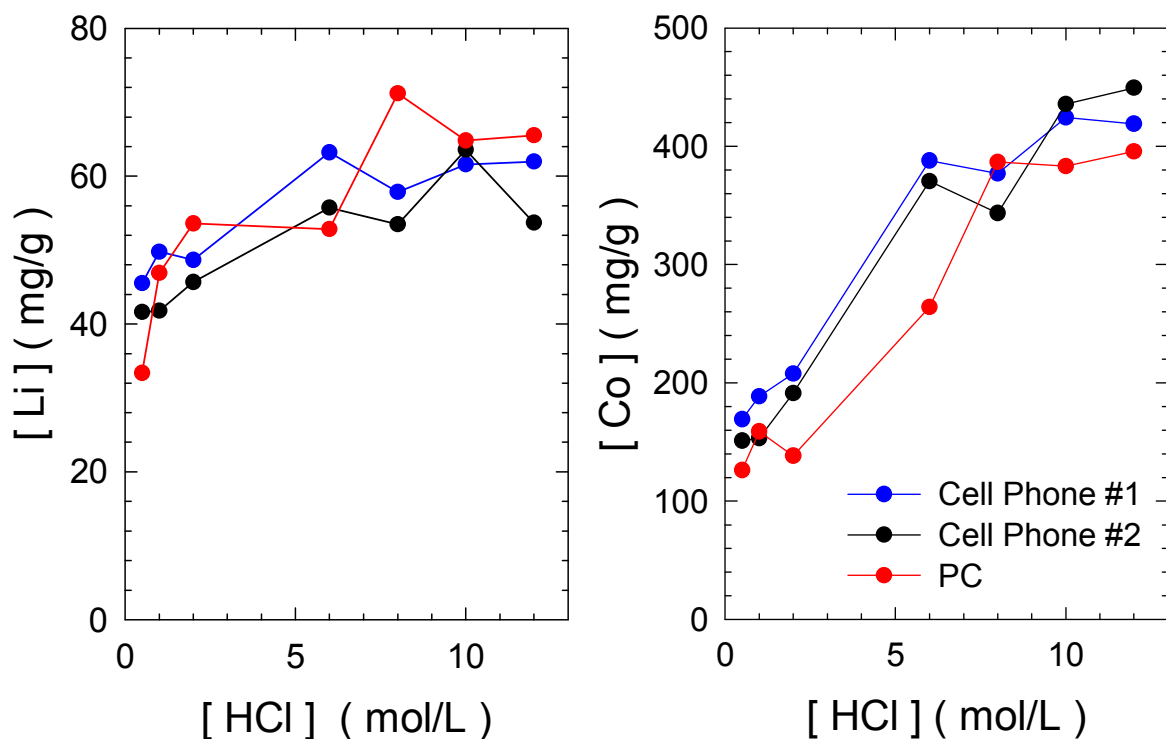


図11 携帯電話およびノートPCのバッテリーの正極材からの常温でのリチウムとコバルトの抽出挙動

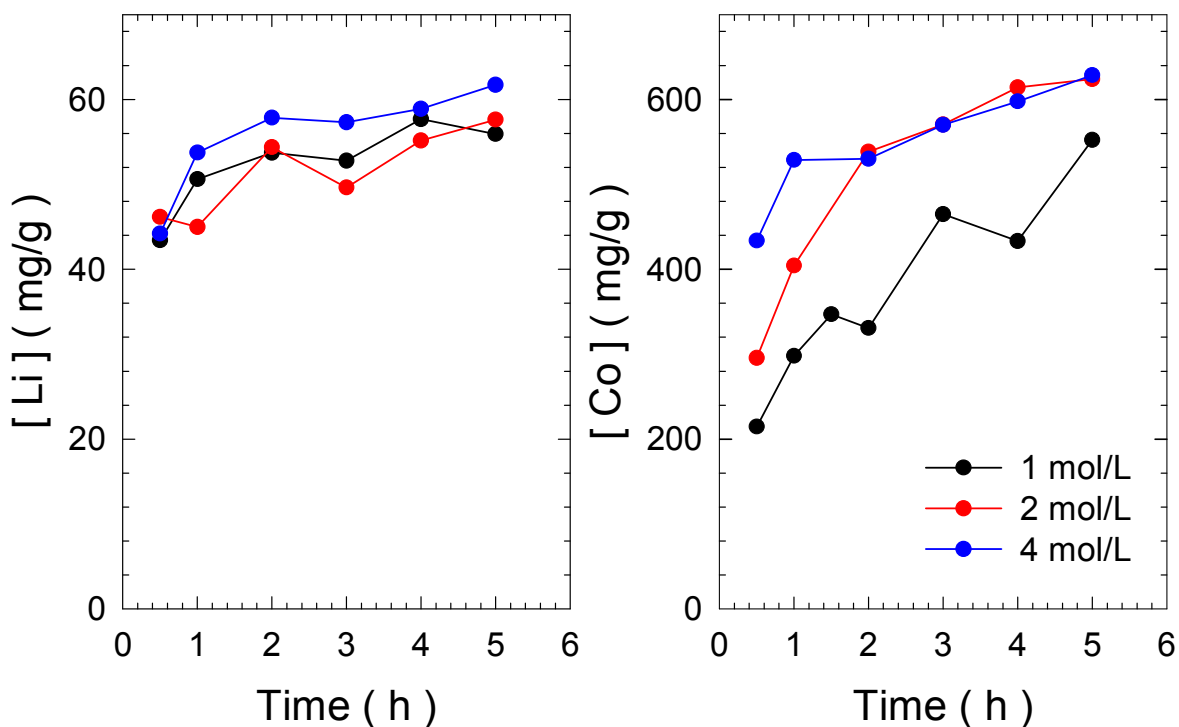


図 12 ノート PC のバッテリーの正極材からの 70 °C でのリチウムとコバルトの抽出の経時変化

2.2.1.2 抽出液からのコバルトの沈殿分離

リチウムイオン電池の正極材の抽出液からのコバルトの沈殿回収について検討を行った。ここでは、ノート PC からの抽出液へ 1 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を添加した。溶液の pH と溶液中のリチウムとコバルトの残存率を図 13 に示す。コバルトは pH が 8 程度から沈殿をはじめ、pH が 12 以上で全量が沈殿した。一方で、リチウムは、水酸化ナトリウムの添加ではほとんど沈殿せず、ほとんどが水溶液中に残留したが、水溶液中には多量のナトリウムが混在したため、ナトリウムとリチウムの相互分離が必要となった。

沈殿物を XRD で測定した結果を図 14 に示す。これより沈殿物は Co(OH)_2 のピークと一致していることから、 Co(OH)_2 であることが明らかになった。表 6 に XRF より得られた沈殿物中に含まれる成分の純度を示す。これより沈殿物中のコバルトの純度は 99.3 % であり、当初目標の 99 % 以上の純度を達成した。また、沈殿処理時のコバルトの回収率はほぼ 100 % であった。

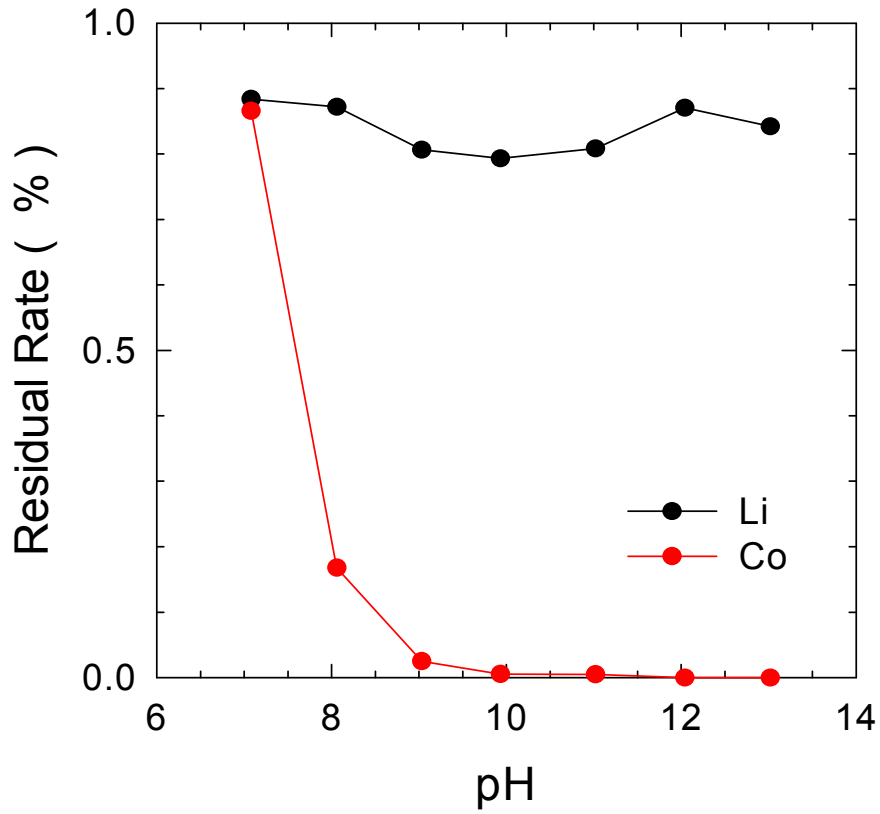


図 13 ノート PC バッテリーの抽出液からへ水酸化ナトリウム水溶液を添加した際の溶液中の各金属の残留率と pH の関係

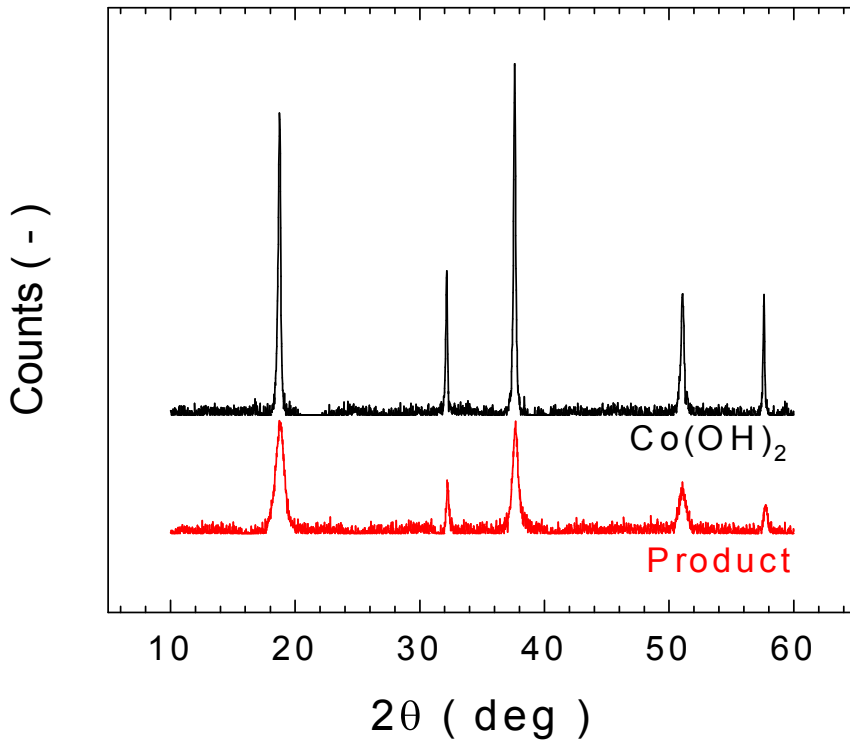


図 14 沈殿物および Co(OH)_2 の XRD パターン

表 6 沈殿物中の含有成分と純度

含有成分	純度 (wt %)
Al	0.144
Si	0.153
S	0.116
Cl	0.170
Ca	0.099
Co	99.3

2.2.1.3 リチウムの分離回収

コバルトの沈殿回収後の溶液中には、前述の通り、アルカリ沈殿のために添加した水酸化ナトリウム由来のナトリウムが多量に含まれており(約 10000 mg/L)、リチウムイオン(約 550 mg/L)の分離回収が必要である。そこで、C11ph β DK/TOPO 含浸樹脂を用い、リチウムとナトリウムの分離を行った。まず、調製した C11ph β DK/TOPO 含浸樹脂によるリチウムの吸着特性の評価をバッチ吸着実験により行った。

図 15 に C11ph β DK/TOPO 含浸樹脂によるリチウムの吸着に対する pH の影響を示す。pH の増加に伴い、吸着量が増大し、特に pH が 11 以上のアルカリ領域においては、高い吸着性能を有していることが確認された。また、TOPO を含浸させず、C11ph β DK のみを含浸した樹脂を用いた場合では、吸着はほとんど進行しないことから、本吸着系はカチオン交換能を有した C11ph β DK と、溶媒和が可能な TOPO による協同効果によることが示された。

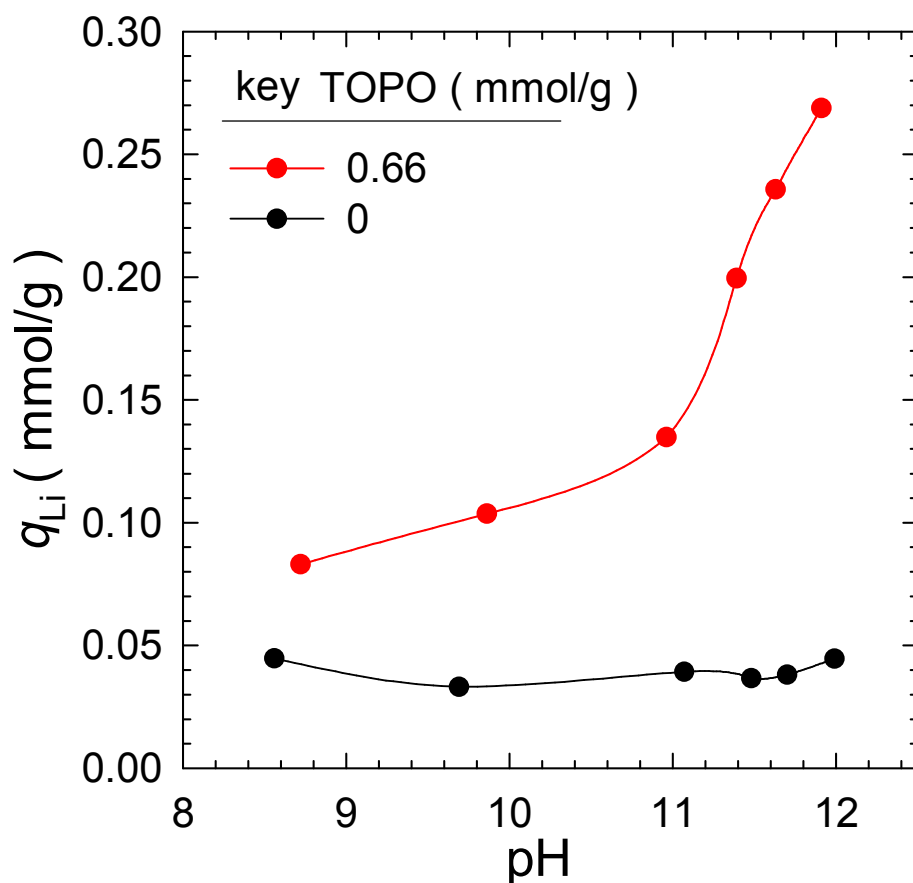


図 15 C11ph β DK/TOPO 含浸樹脂によるリチウムの吸着量に及ぼす pH の影響
 ($[Li^+]=1.0$ mmol/L)

図 16 に pH が 12 における吸着等温線を示す。これより、最大吸着量は 0.60 mmol/g であることが明らかとなり、高いリチウム吸着性能を有していることが明らかとなった。

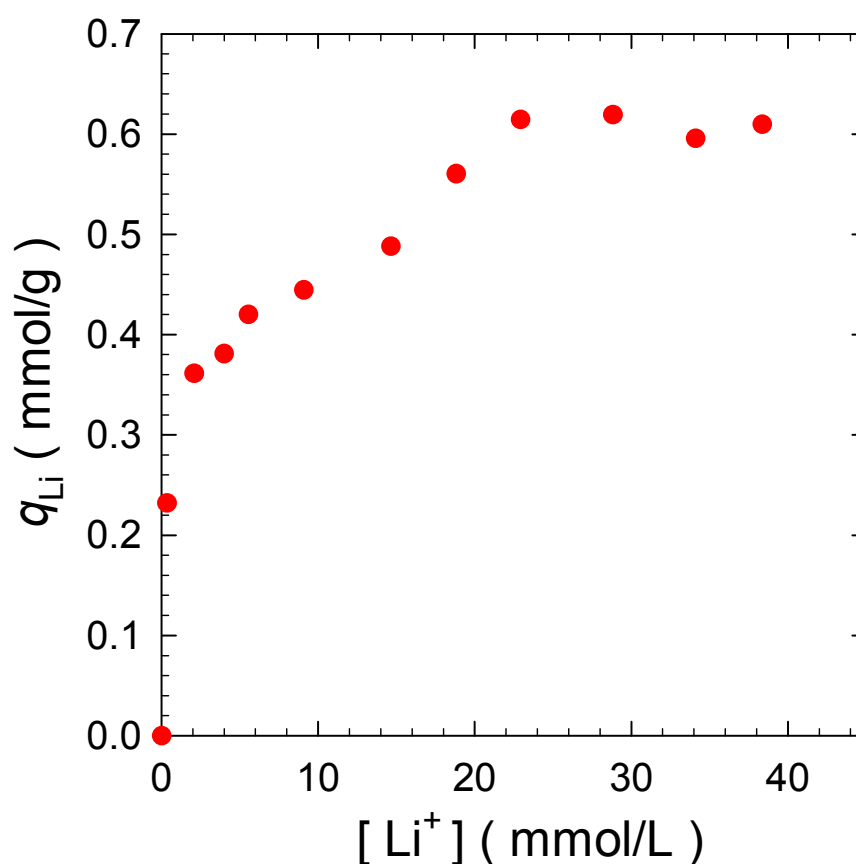


図 16 C11phβDK/TOPO 含浸樹脂による pH = 12 でのリチウムの吸着等温線

図 17 に、リチウムとアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の 2 金属混合系において、リチウム吸着の選択性を示す。この場合、リチウム濃度は一定とし、混合させた金属の濃度のみを変化させた。アルカリ土類金属との混合系においては、リチウムの吸着は極めて減少し、ほぼ 0 となった。これは、リチウムよりもアルカリ土類金属の吸着が優先的に進行するためと考えられる。一方で、ナトリウムやカリウムのようなアルカリ金属との混合系においては、リチウムの吸着阻害は進行せず、高いリチウム吸着性能を維持していた。

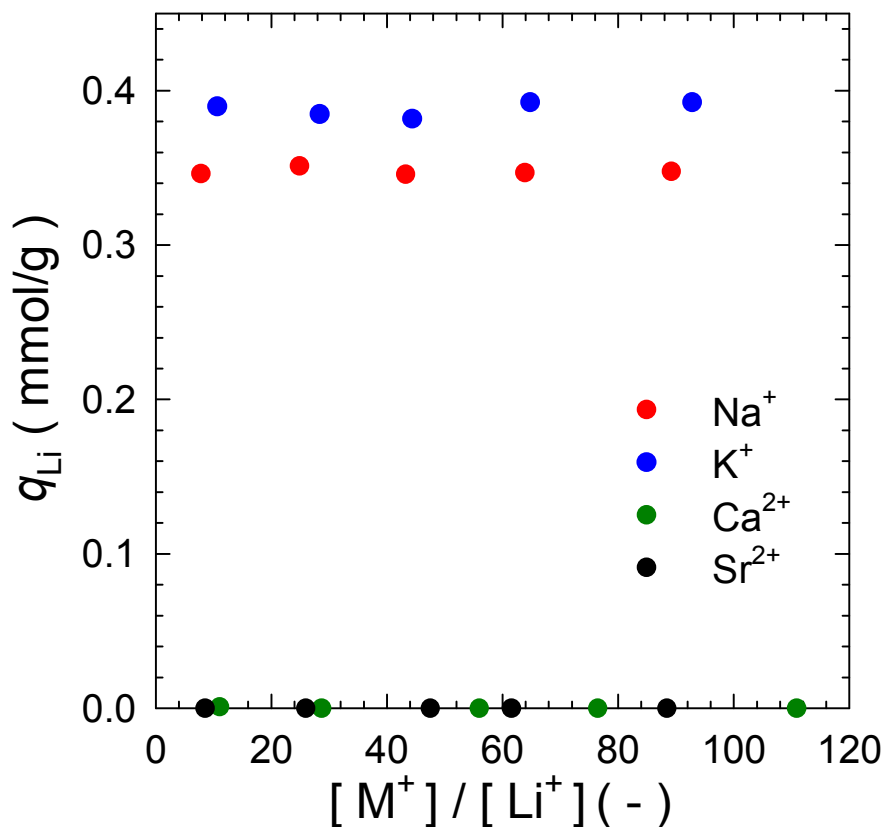


図 17 Li⁺吸着に及ぼす共存イオンの影響 ([Li⁺] = 1.0 mmol/L、pH = 12.0)

以上の実験結果を踏まえて、本含浸樹脂をガラスカラムへ充填し、カラム吸着法によるリチウムの分離回収を行った。一連の操作により得られた破過曲線および溶離曲線を図 18 に示す。ナトリウムはほとんど吸着されず、リチウムのみを吸着—溶離できることが明らかとなった。また、溶離においてリチウムは最大 13 倍程度濃縮することが可能となった。しかし、分離回収したリチウムを炭酸塩として沈殿回収するためには、さらに濃縮を行う必要があるため、今後、濃縮プロセスとの複合化を進めていく予定である。

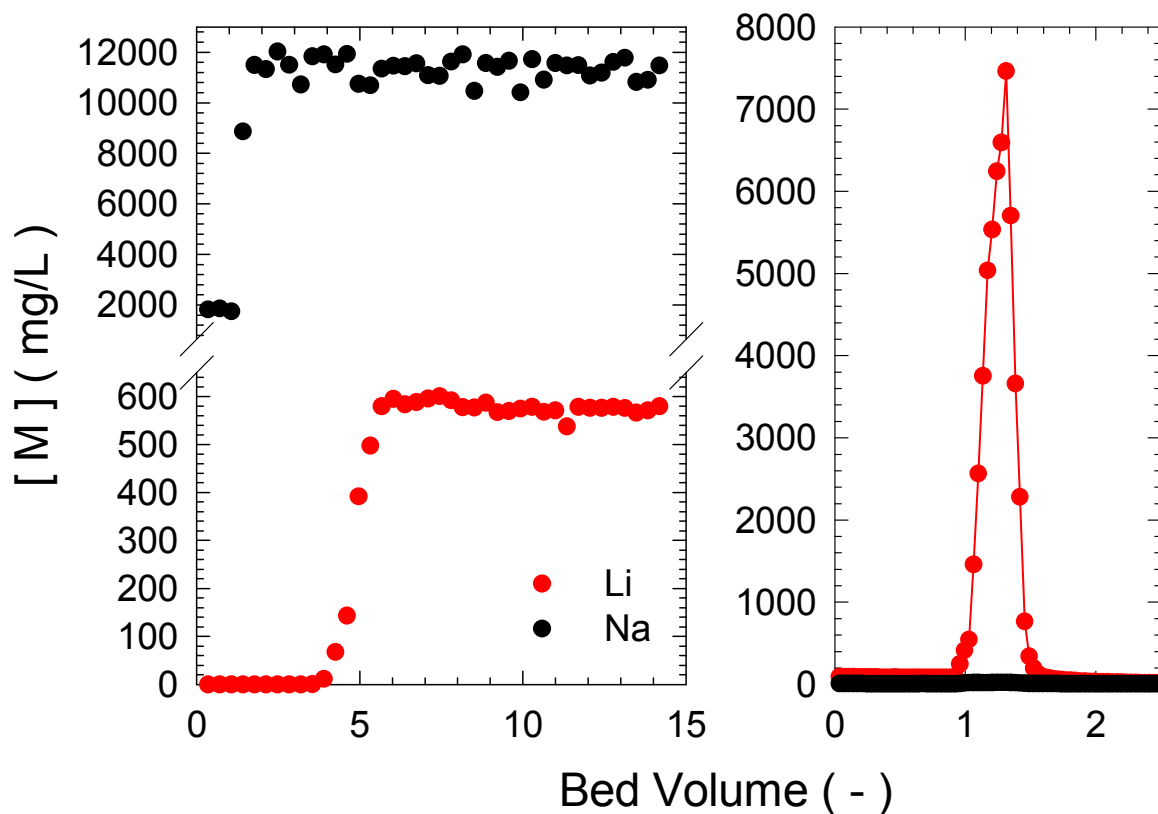


図 18 C11phβDK/TOPO 含浸樹脂を充填した吸着カラムによるリチウムとナトリウムの破過および溶離曲線

2.2.2 リチウムイオン電池の両極材からのレアメタルの分離回収

2.2.2.1 リチウムイオン電池からのレアメタルの抽出

リチウムイオン電池の正極材および負極材からのレアメタルの抽出について検討を行った。表 7 に示す。上記の正極板を用いた実験において、最適値と決定した 2 mol/L 塩酸水溶液による 70 °C・5 時間の抽出操作により、リチウムおよびコバルトを、当初目標の 90 % 以上の効率で抽出可能であることが示された。

表 7 リチウム二次電池からの各金属の抽出

金属	抽出液中の濃度 (mg/L) §			固体中の濃度 (mg/極板-g) †		
	携帯電話	ノート PC	ノート PC (全量抽出)	携帯電話	ノート PC	ノート PC (全量抽出)
Al	1,800	3,980	4,020	45.7	38.4	38.8
Fe	20	57	45	0.51	0.55	0.43
Cu	2,920	10,000	10,355	74.2	96.5	99.9
Li	1,030	2,577	2,460	26.2	24.9	23.7
Co	7,738	19,100	18,845	196.5	184.2	181.8

§ 全極板を 300 mL に溶解させた際の濃度

† 全極板重量・・・携帯電話:11.81 g、ノート PC:31.10 g

2.2.2.2 抽出液からのコバルトの沈殿分離

リチウムイオン電池の抽出液からのコバルトの沈殿回収について、抽出液へ 1 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を添加することで検討した。溶液の pH と溶液中のリチウムとコバルトの残存率を図 19 に示す。コバルトは pH が 8 程度から沈殿をはじめ、pH が 12 以上で全量が沈殿した。一方で、リチウムは、水酸化ナトリウムの添加ではほとんど沈殿せず、ほとんどが水溶液中に残留したが、水溶液中には多量のナトリウムが混在したため、ナトリウムとリチウムの相互分離が必要となった。

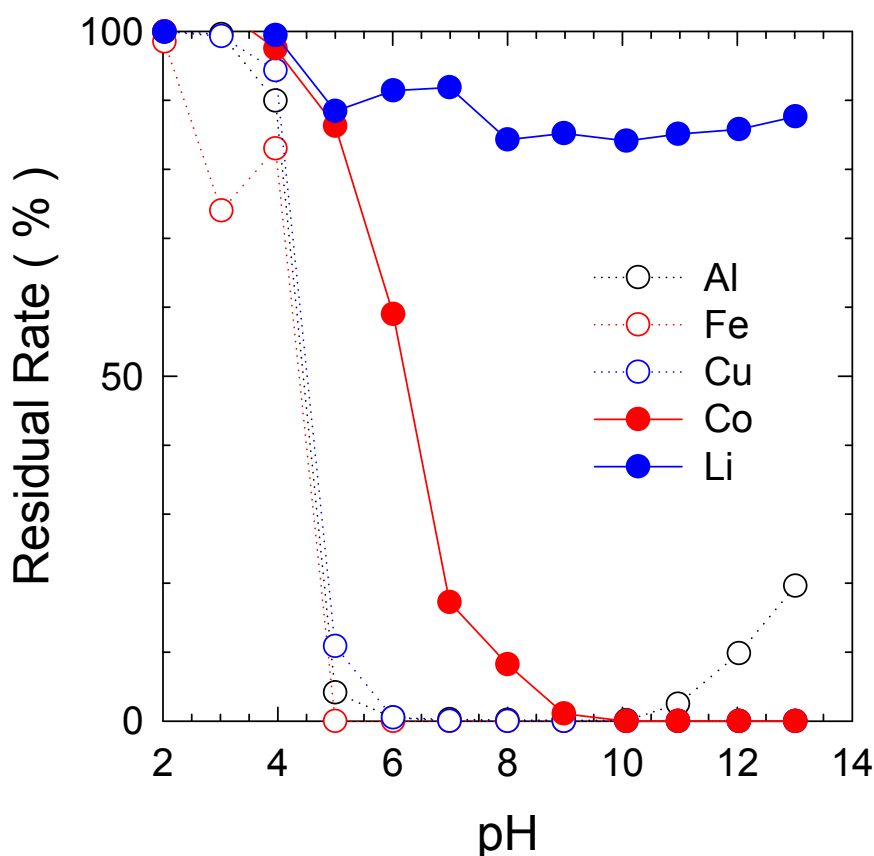


図 19 携帯電話バッテリーの抽出液へ水酸化ナトリウム水溶液を添加した際の溶液中の各金属の残留率と pH の関係

また、沈殿物を塩酸で溶解した際の溶液中の各金属濃度を表 8 に示す。コバルトに加えて鉄やアルミニウム、銅などの共雑物質が混在していることから、コバルトの分離回収が必須であることが示された。再溶解後の溶液中からのコバルトの分離回収には、LIX84-I(2-ヒドロキシ-5-ノニルアセトフェノンオキシム)をエクソール D130 に溶解させた溶液を抽出剤として用いた溶媒抽出法により行った。図 20 に pH = 5 に調整した表 5 の組成の溶液からのコバルトの抽出率に対する LIX84-I 濃度の影響を示す。これより抽出剤の濃度が高くなるにつれて、アルミニウムの抽出率は増加傾向にあったが、1 mol/L 以上では抽出率はほぼ飽和に達し、その際の抽出率は 40 %以下であった。一方、銅については抽出剤濃度が 0.5 mol/L 以上では定量的な抽出が可能であることが示された。また、リチウムとコバルトはいずれの濃度においても抽出されていなかった。以上の結果を踏まえて 1 mol/L の LIX84-I を用いてアルミニウムおよび銅の除去を行った溶液中の金属濃度を測定した結果を表 9 に示した。銅は溶液中から完全に除去されていたが、アルミニウムについてはわずかに残留していた。コバルトの濃度と比較してアルミニウムの濃度は非常に低く、またアルミニウムは両性金属であ

るためにアルカリ域では沈殿物は生じにくいことを勘案して、この溶液中からコバルトの回収を試みた。

表 8 沈殿物を溶解した溶液中の各金属濃度

金属	Al	Fe	Cu	Co	Li
濃度 (mg/L)	2930	12	4900	10800	110

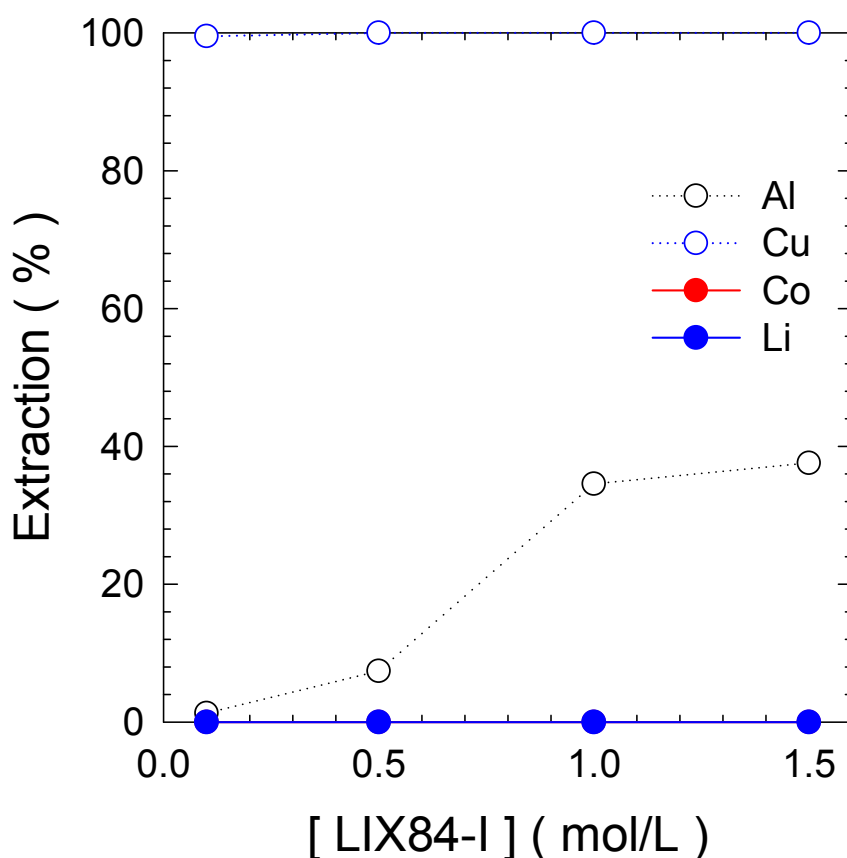


図 20 遷移金属の抽出率に対する LIX84-I 濃度の影響

表 9 LIX84-I を用いた抽出分離後の各金属濃度

金属	Al	Fe	Cu	Co	Li
濃度 (mg/L)	9	0	0	4210	60

LIX84-I を用いて不純物を除去した後の溶液中からコバルトを沈殿回収するため 1 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を添加した際の各金属の水相中への残留率を図 21 に示す。pH = 12 付近でコバルトは全て沈殿することが示された。pH = 12 において得られた沈殿物の

XRD パターンを図 22 に示す。水酸化コバルトのピークのみ検出され、その他不純物のピークは検出されなかった。また、沈殿物を 1 mol/L 塩酸に溶解し、誘導プラズマ原子発光分析装置および原子吸光光度計を用いて純度測定を行ったところ、コバルトの純度は金属ベースで 99.0 %であった。以上の結果より LIX84-I を用いて銅、アルミニウムを除去することで高純度の水酸化コバルトを得ることに成功した。

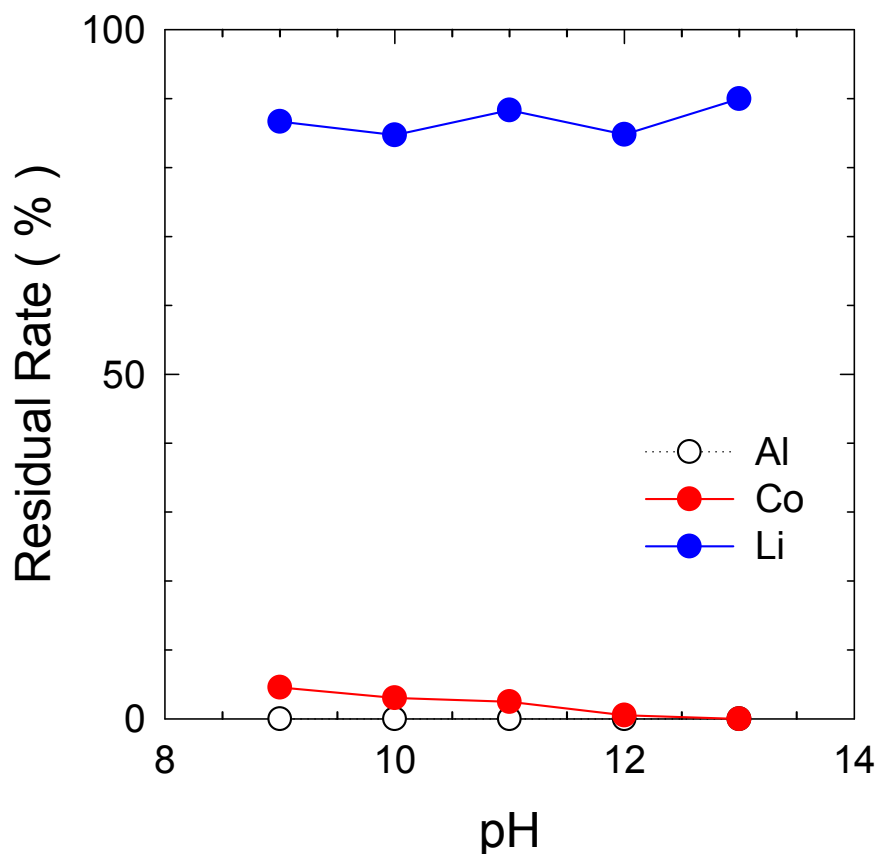


図 21 抽出分離後の溶液からのコバルトの沈殿分離

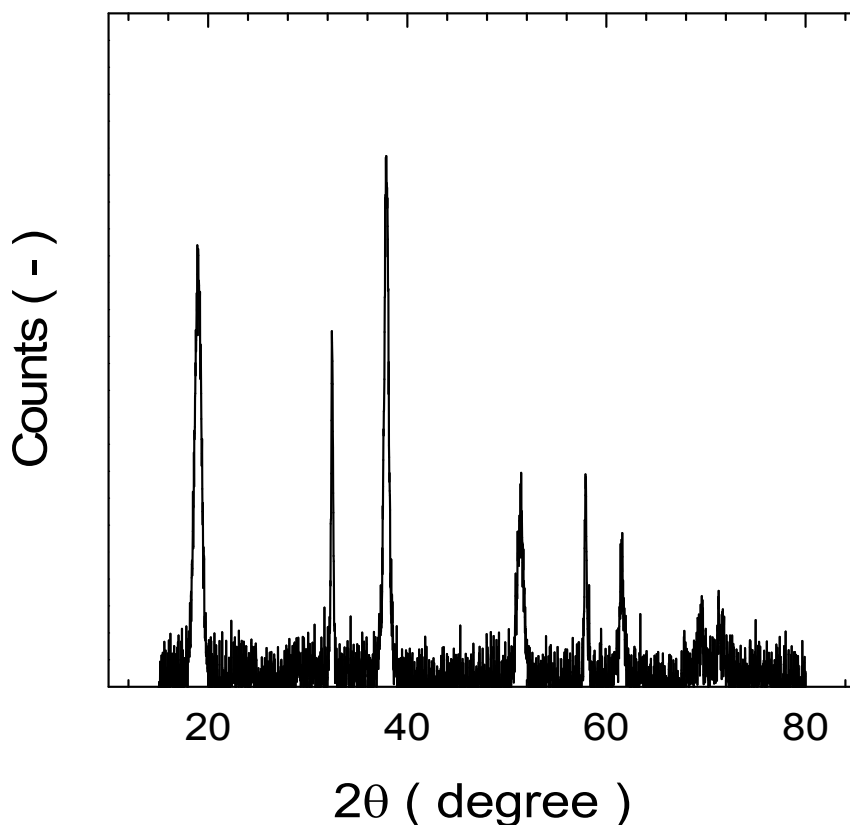


図 22 沈殿物の XRD パターン

2.2.2.3 リチウムの分離回収

沈殿操作のろ過液 ($[\text{Li}^+] = 440 \text{ mg/L}$, $[\text{Na}^+] = 161550 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 12$) からのリチウムの吸着分離について検討した。吸着剤としては、1-フェニル-1,3-テトラデカンジオン (C11ph β DK) と、中性有機リン抽出剤であるトリ-*n*-オクチルホスフィンオキシド (TOPO) の協同抽出系を含浸した抽出剤含浸樹脂を用いた。図 23 に、C11ph β DK/TOPO 含浸樹脂による破過曲線および溶離曲線を示す。含浸樹脂を用いた。破過曲線より多量のナトリウムが共存する溶液中からでもリチウムのみを選択的に吸着することが可能であることが明らかとなった。また溶離曲線よりナトリウムはほぼ溶離されておらず、リチウムのみを分離濃縮することに成功した。またこの時のリチウムの最大濃縮濃度は 5000 mg/L まで達した。したがって、本プロセスにおいて、C11ph β DK/TOPO 含浸樹脂を用いることにより、効果的なリチウムの分離濃縮が可能であるということが示された。

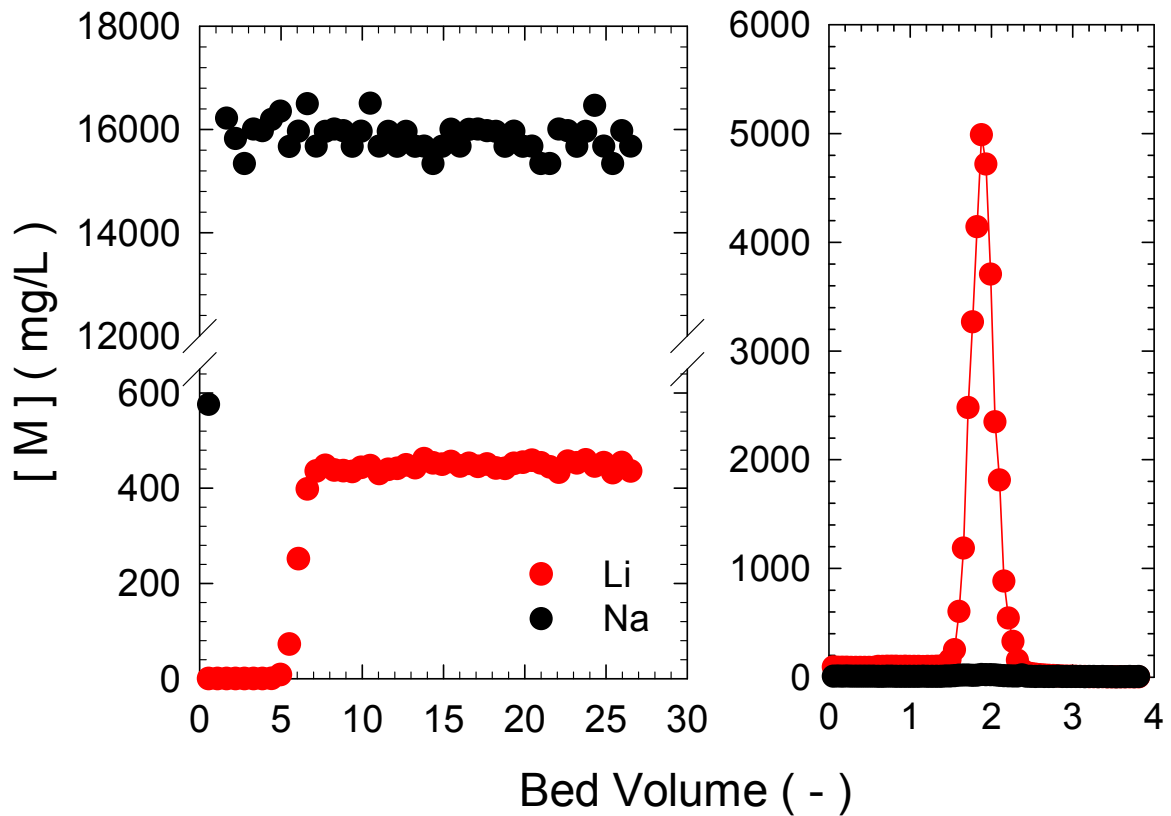


図 23 C11ph β DK/TOPO 含浸樹脂によるリチウムとナトリウムの破過曲線
および溶離曲線

2.2.2.4 リチウムイオン電池からのレアメタルの分離回収プロセス

本研究事業により開発したリチウムイオン電池からのコバルトとリチウムの分離回収プロセスのフローと各箇所での純度および回収率を図 24 に示す。当初計画における目標値であった、90 %以上の効率での抽出(浸出)プロセスの開発、および 99 %以上の純度での選択的分離回収プロセスの開発を達成した。今後、溶離液中のリチウムは、濃縮プロセスを経た後、炭酸リチウムとして沈殿回収する手法を確立して、リチウムイオン電池からの統合的抽出分離回収システムを提案する。

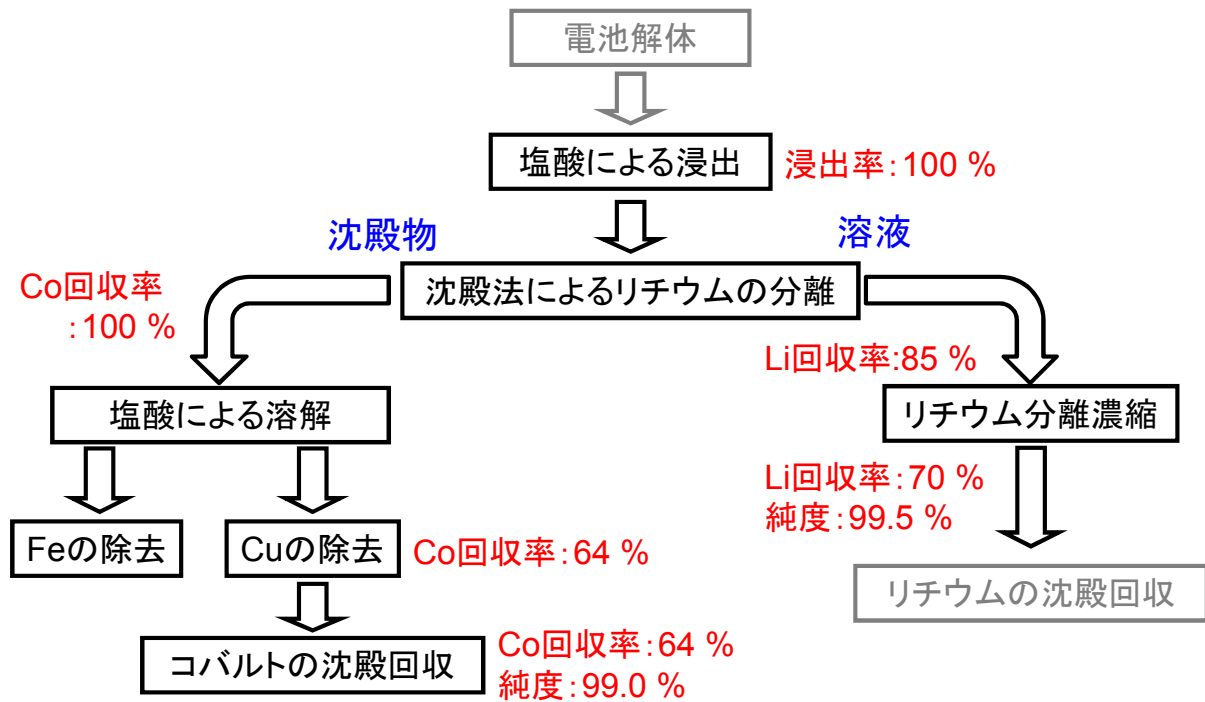


図 24 リチウム二次電池からのコバルトとリチウムの分離回収プロセス

3. 自動車触媒からの白金族金属の分離回収

白金族金属であるパラジウム、白金、ロジウムは、融点が高く、耐熱性、耐蝕性に優れているため特異な触媒特性を有している。そのため、近年、自動車触媒や電子部品、化学工業の触媒などとしての利用が著しく増加している。その中でも、白金族金属の大部分(Pd: 50 %、Pt: 55 %、Rh: 87 %)が自動車触媒に使用されている。また、自動車触媒については、現時点で白金族金属を含むものよりも性能の優れた触媒は開発されていない[13]。現在、排ガス規制の強化や、電気自動車の燃料電池(水素化反応の触媒)への使用の増加などから、白金族金属の需要が増加している。しかし、白金族金属は稀少な元素で生産量に制限があるだけでなく、一次供給源となる鉱山がごく限られた国の特定地域に偏っており、また、現在の供給ルートでは、莫大な採掘コストや環境負荷がかかっている。このような背景から、自動車廃触媒をはじめとする白金族金属を含有している使用済み製品、すなわちイオン資源からのパラジウム、白金、ロジウムの効率的な分離回収プロセスの開発が必要とされている[14,15]。

一般に白金族金属のリサイクルは、評価(回収物に含まれる白金族金属の含有量を決定)、回収(回収物から白金族金属を粗分離)、精製(回収により粗分離した白金族金属から要求される純度まで不純物を除去)の三段階から成っている[16]。回収物から白金族金属を粗分離する段階での分離方法は、乾式法と湿式法に大別される。乾式法としては、白金族金属を含む廃棄物に予備処理を施した後、高温における非鉄金属製錬法を用いて銅などの金属コレクター相中へ白金族金属を抽出して分離・回収する方法がある。湿式法は、王水などの強力な酸化剤を含む酸やシアン化合物などを溶解剤として用い、廃棄物から白金族金属を直接溶解・抽出する方法である。現在では、乾式法を用いるのが主流となっている。ここで、(株)日本ピージーエムでの廃自動車触媒から白金族金属を回収するプロセス(ローズ法)を図 25 に示す。(株)日本ピージーエムでは、廃自動車触媒からの白金族金属の粗分離に、銅・鉛精錬の技術を応用して開発した、乾式回収プロセスが用いられている[16]。しかし、乾式製錬では、プロセスに要するエネルギーが莫大であるためエネルギーの処理コストが高いこと、銅含有の廃棄物が大量に発生すること、大規模な設備を必要とすること、などの問題点が挙げられる。

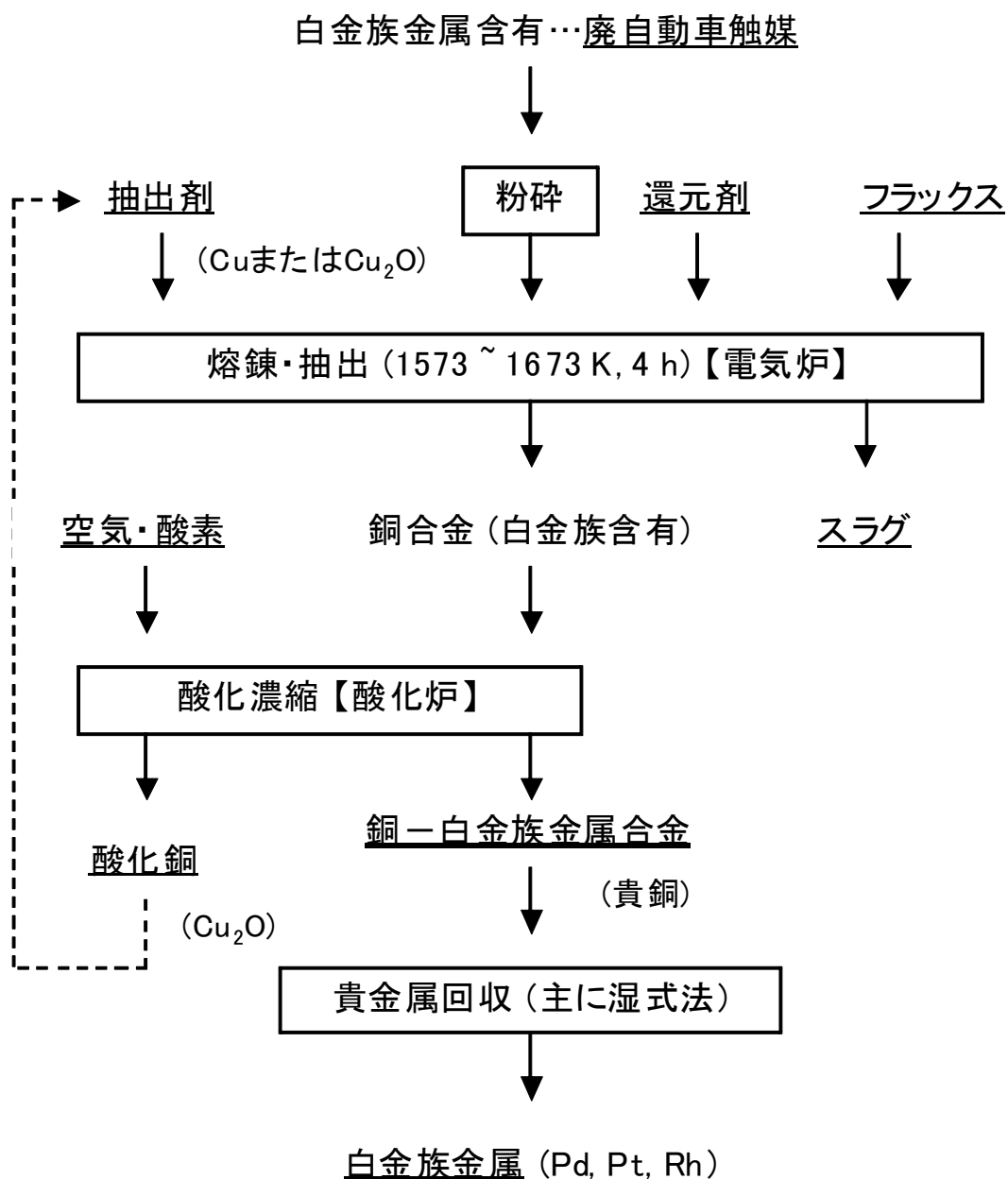


図 25 廃自動車触媒からの白金族回収プロセス(ローズ法)[16]

また、粗分離の後の白金族金属の分離精製には、1970 年代中頃までは沈殿分離法が用いられてきたが、白金族金属は同族金属間の化学的性質が類似しており、沈殿分離法とは、金属を酸またはアルカリ溶液で溶解し、目的の金属を溶解度の低い塩として沈殿させる方法であるので、高純度の金属を得るためには溶解—沈殿晶析を繰り返す必要があり、多大な労力および時間を要するという問題点があった。そのため近年では、溶媒抽出法やイオン交換樹脂法などの湿式分離方法が取り入れられてはいるが、イオン交換樹脂法の例は少な

く、中でも、廃棄物からの白金族の分離精製には、塩素含有塩酸溶液に金属を溶解後、ジヘキシルスルフィド(DHS)やカルボン酸(Versatic Acid 10)、およびトリブチルリン酸(TBP)を用いた溶媒抽出により分離精製する方法が多く用いられている[17]。しかし、溶媒抽出法は、有機相、水相のような互いに混じらない二相間における物質の分配を利用した分離法であり、金属に対する親和性をもつ抽出剤を有機溶剤(希釈剤)にて薄めたものを用いるため、環境負荷が大きい。また、低濃度金属の回収効率が低いという問題点もある。

以上の背景から、本研究事業では、自動車触媒からの白金族金属の分離回収について、湿式精錬法を用いて研究を進めた。具体的には、自動車触媒からの白金族金属(パラジウム、ロジウム、白金)を抽出(浸出)する手法、および抽出液からの白金族金属の分離回収について研究を進めた。

3.1 実験方法

3.1.1 自動車触媒からの白金族金属の抽出

自動車触媒を遊星ボールミル(フリッチュ、P-6)を用いて粉砕し、粒径を75 μm 以下の粉末とした。粉末状触媒2.5 gに5 mol/Lの塩酸を50 mL加え、ホットプレートにて70 $^{\circ}\text{C}$ で抽出(浸出)を行った。また、粉末状の自動車触媒2.5 gを10 mol/Lの塩酸30 mLと次亜塩素酸ナトリウム水溶液20 mLの混合溶液を用い、70 $^{\circ}\text{C}$ 、24時間で抽出(浸出)した場合の抽出(浸出)量を全抽出(浸出)量とした。各金属濃度は誘導プラズマ発光分光分析装置(ICP-AES、Shimadzu ICP-7000)を用いて定量した。

3.1.2 白金族金属のバッチ吸着分離

白金族金属の相互分離は、図26に示すダイアイオンWA-21(三菱化学)およびジヘキシルスルフィド(DHS、大八化学工業製)をHP2MGに含浸させた含浸樹脂を用いて行った。WA-21は使用前に、WA-21(110 g)を1 mol/L塩酸水溶液、イオン交換水、1 mol/L水酸化ナトリウム水溶液、イオン交換水の順で洗浄する操作を、3回繰り返してコンディショニングした。その後、重量が安定するまで室温で減圧乾燥を行った。DHSの含浸は2.1.1.3節と同様に行った。

WA-21を用いた吸着実験は、各塩化物から調製した金属溶液(20 mL)にWA-21(20 mg)を加え、25 $^{\circ}\text{C}$ で24時間以上振とうを行った。塩酸濃度依存性の実験における初期金属濃度は単独金属系、混合金属系ともに50 mg/Lとした(混合金属系は50 mg/Lずつの白金族金属を含む混合溶液)。振とう後、ろ過を行い、ICP-AESを用いて各金属濃度の測定を行った。また、吸着後のWA-21を種々の水溶液と振とうし、溶離実験についても行った。

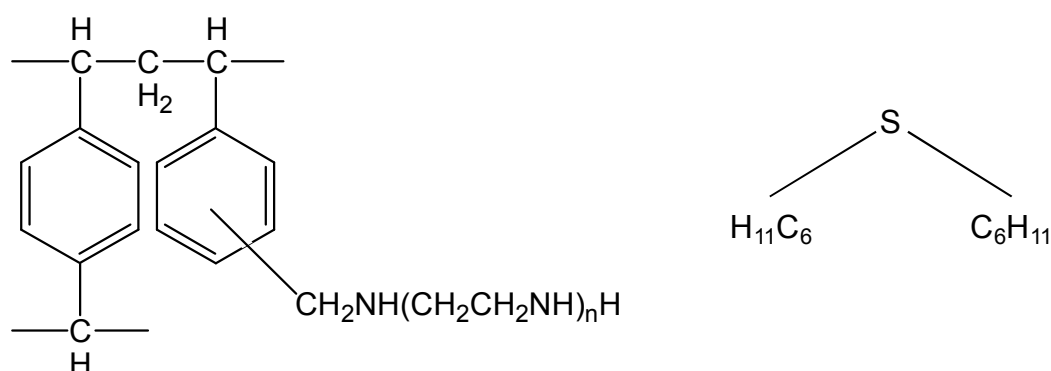


図 26 ダイアイオン WA-21 および DHS の構造

DHS 含浸樹脂を用いたバッチ吸着実験は、廃自動車触媒の実浸出液に含まれる各金属 (Pd、Rh、Pt、Ce、Fe、Al、Mg) をそれぞれ 50 mg/L 含む 1 ~ 9 mol/L の塩酸水溶液 20 mL と、調製した DHS 含浸樹脂 20 mg を、25 °C の振とう機で 24 時間振とうさせた。ろ過後、各金属濃度を ICP-AES で測定した。また、カラム吸着実験は、2 章の場合と異なり、親水性処理を施さずに行った。DHS 含浸樹脂をカラムに充填させ、両端にはガラスウールを詰めた。イオン交換水を用いてカラム内を洗浄した後、供給溶液 ([Rh] = 20 mg/L、[Pd] = 60 mg/L、[Pt] = 80 mg/L、[HCl] = 5 mol/L) を通液した。吸着が飽和に達した後、再びイオン交換水で洗浄した。溶離は 0.1 mol/L チオ尿素 - 1.0 mol/L 塩酸水溶液を用いて行った。

3.1.3 白金族金属のカラム吸着分離

抽出液を DHS 含浸樹脂および WA-21 により連続的にカラム処理を分離操作について実験した。カラム吸着実験を行う前に、コンディショニングした WA-21 を 0.35 mmol/L ドデシル硫酸ナトリウム水溶液で 24 時間振とうした。振とう後、イオン交換水で洗浄し、長さ 100 mm、内径 8 mm のガラスカラムに充填した (湿潤体積: 4.8 mL)。その後、一晚イオン交換水を流してコンディショニングを行った後、カラム実験に供した。DHS 含浸樹脂は、前処理無しで、長さ 100 mm、内径 8 mm のガラスカラムに充填した (湿潤体積: 4.8 mL)。供給溶液には、自動車触媒を 5 mol/L の塩酸水溶液により実際に抽出した溶液を用いた。供給溶液を、まず DHS 含浸樹脂へ 0.5 mL/min にて通液した。DHS 含浸樹脂通過後の溶液は、一旦回収した後 WA-21 カラムへ、0.2 mL/min で通液した。吸着後のカラムは、DHS 含浸樹脂は 1.5 mol/L のアンモニア水溶液で、WA-21 は 0.1 mol/L チオ尿素/1.0 mol/L 塩酸水溶液、および 1.0 mol/L 硫酸で溶離した。溶液はフラクションコレクター (EYELA, DC-1500) で分取し、濃度は誘導プラズマ発光分光分析装置 (ICP-AES、Shimadzu ICP-7000) で測定した。

3.1.4 ロジウムのバッチ吸着

WA-21 (0.25 g) とロジウム水溶液 ($[\text{Rh}] = 30 \text{ mg/L}$, $[\text{HCl}] = 5 \text{ mol/L}$) 150~600 mL を 0.5~108 時間振盪した。振とう後、ろ過を行い、ろ液の金属濃度を測定した。また、吸着が飽和に達した 0.25 g の WA-21 と 10~250 mL の NaClO_3 (1.0 mol/L) - HCl (2.0 mol/L) もしくは NaClO (1.0 mol/L) - HCl (1.0 mol/L) を 48 時間振盪し、ロジウムの溶離を行った。

3.1.5 パラジウム・白金のメタル化

カラム吸着分離で得られた溶離液を用いてメタル化の検討を行った。DHS 含浸樹脂からの溶離液中には、パラジウムが 17000 mg/L 含有されており、他の金属は ICP-AES の検出限界以下であった。WA-21 からのチオ尿素-塩酸による溶離液には白金が 350 mg/L 含有されており、他の金属は ICP-AES の検出限界以下であった。パラジウム含有の溶離液 (pH ≈ 13 , 3 mL) は、1 mol/L の塩酸水溶液を加えることで、白金含有の溶離液 (pH ≈ 1 , 3 mL) は、1 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を加えることでそれぞれの金属を沈殿させた。得られた沈殿は、水で 5 回以上洗浄した後に、110 °C で 12 時間以上真空乾燥させた。

得られた沈殿物からそれぞれをメタル化するために焼成実験を行った。焼成は、空気雰囲気下 (900 °C・2 時間)、窒素雰囲気下 (900 °C・2 時間)、および水素雰囲気下 (100~500 °C・2 時間) で行った。得られた固体は XRD (RIGAKU XRD-DSC-X II) により測定した。

3.2 結果と考察

3.2.1 自動車触媒からの白金族金属の抽出

粉末状にした自動車触媒と 5 mol/L の塩酸水溶液を混合し、70 °C にて白金族金属を抽出した際の、抽出率の経時変化を図 27 に示す。3 金属ともに 12 時間以内でほぼ定量的に抽出できることが示され、当初目標の 90 % 以上の効率を達成した。

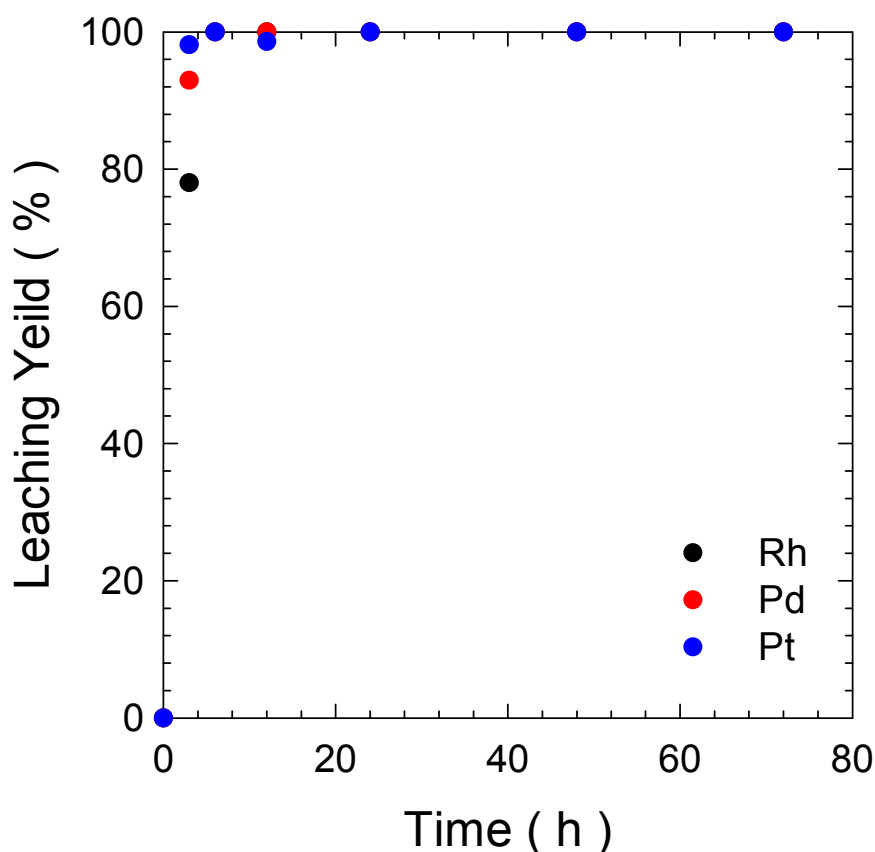


図 27 自動車触媒からの 70 °Cでの白金族金属の抽出の経時変化

3.2.2 白金族金属のバッチ吸着分離

3.2.2.1 WA-21 によるバッチ吸着実験

図 27 に、WA-21 による白金族金属の吸着等温線を示す。本データを解析した結果、すべての吸着がラングミュア型で進行していることが示された。最大吸着量を算出したところ、 $q_{\max, \text{Rh}} = 1.62 \text{ mmol/g}$ 、 $q_{\max, \text{Pd}} = 1.87 \text{ mmol/g}$ 、 $q_{\max, \text{Pt}} = 1.52 \text{ mmol/g}$ となり、 $\text{Pd} > \text{Rh} > \text{Pt}$ の順であった。これより、WA-21 はどの白金族金属に対して高い吸着性能を有していることが示された。

単独系と混合系のロジウム、パラジウム、白金の吸着量と塩酸濃度の関係をそれぞれ図 29 に示す。すべての白金族金属の吸着は、単独系、混合系ともに塩酸濃度の増加に伴い、減少することが示された。WA-21 による白金族金属の吸着は、アニオン交換により進行するため、水溶液中の塩酸濃度が増加した場合、イオン交換が阻害されたために吸着量が減少したと考えられる。

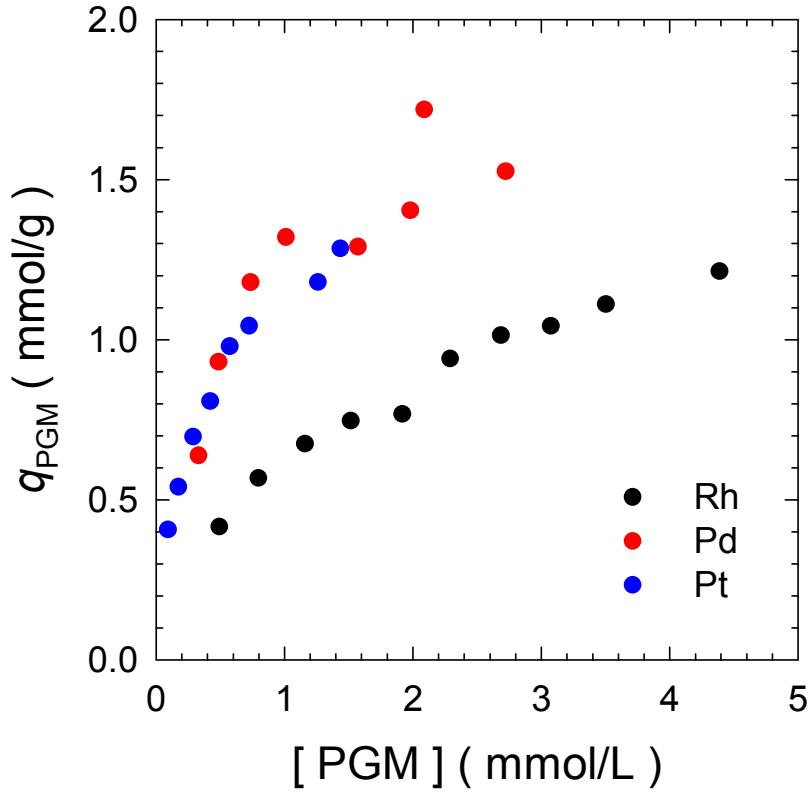


図 28 WA-21 による白金族金属の吸着等温線 ($[\text{HCl}] = 1 \text{ mol/L}$)

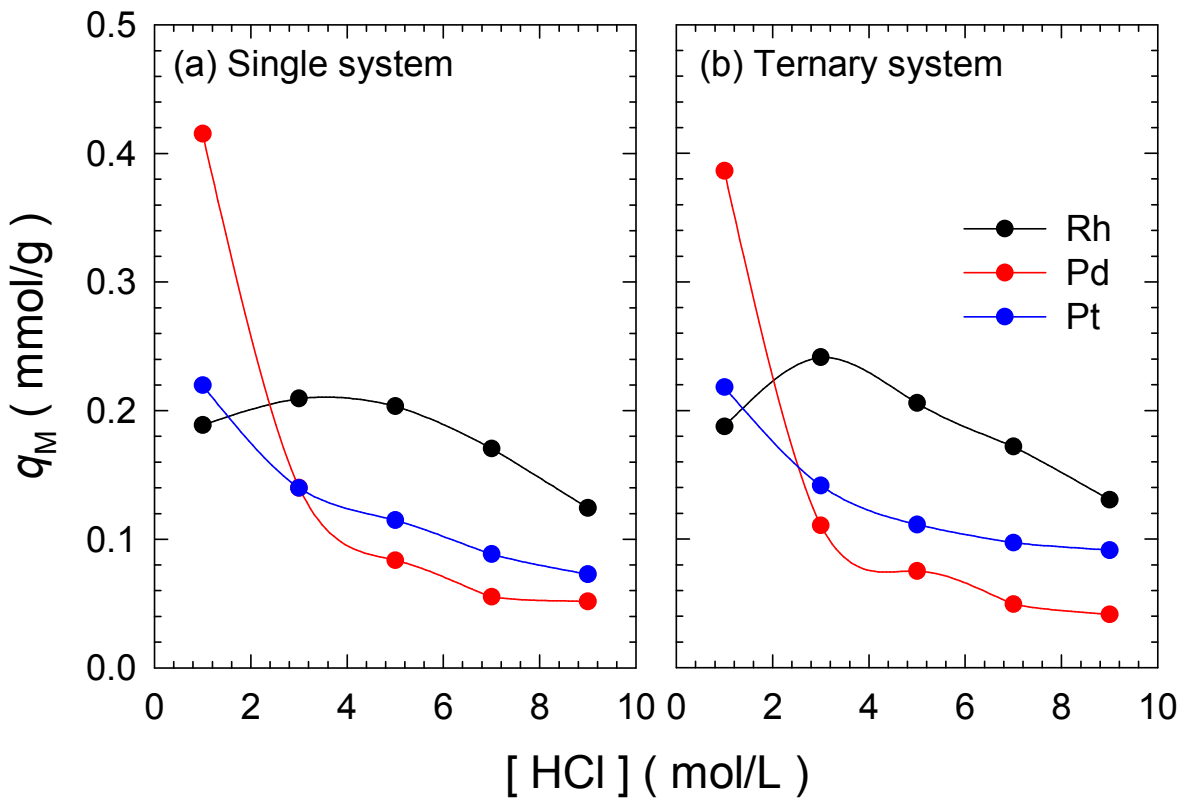


図 29 WA-21 による白金族金属のバッチ吸着挙動: (a) 単独系; (b) 混合系

次に、溶離液についての検討を行った。各溶離液による溶離率を表 10 に示す。塩酸のみを用いた場合、塩酸の濃度が高くなるに従って溶離率が高くなっている。このことから、溶離率は塩化物イオンの濃度に依存していると考えられる。チオ尿素と塩酸の混合溶液の場合、チオ尿素の濃度の違いによる溶離率の変化が見られたが、規則性は認められなかった。また、硫酸を用いた場合は、ロジウムのみを選択的に溶離できる可能性が示された。

表 10 各種の溶離液による白金族金属の溶離率

溶 離 液	溶離率 (%)		
	Pd	Pt	Rh
イオン交換水	0.00	0.441	3.82
3 mol/L 塩酸	55.9	37.0	35.3
7 mol/L 塩酸	61.7	41.7	44.4
9 mol/L 塩酸	60.8	41.7	48.4
10 mol/L 塩酸	68.6	46.5	57.4
10 mol/L 硝酸	39.5	65.0	71.6
1.7 mol/L 硫酸	0.583	39.6	75.2
0.1 mol/L チオ尿素 + 1 mol/L 塩酸	66.6	59.6	27.6
0.1 mol/L チオ尿素 + 3 mol/L 塩酸	70.4	52.7	31.3
0.1 mol/L チオ尿素 + 5 mol/L 塩酸	12.1	54.7	31.3
0.1 mol/L チオ尿素 + 7 mol/L 塩酸	9.00	54.7	37.8
0.1 mol/L チオ尿素 + 9 mol/L 塩酸	64.9	49.5	39.8
1 mol/L 炭酸アンモニウム溶液	12.3	34.3	69.5
1 mol/L 酢酸アンモニウム溶液	0.00	8.00	11.1
1 mol/L 硝酸アンモニウム溶液	0.108	32.9	59.2

3.2.2.2 DHS 含浸樹脂によるバッチ吸着実験

DHS 含浸樹脂による浸出液中の各金属の吸着に対する塩酸濃度の影響を図 30 に示す。DHS 含浸樹脂はすべての塩酸濃度で、パラジウムに対して高い選択性を有していることが示された。また、ロジウム、白金を含む他の金属は、塩酸濃度が 7 mol/L 程度以下の領域ではほとんど吸着されなかった。自動車触媒からの白金族金属の浸出は 5 mol/L 程度の塩酸

が有効であったことから、酸濃度の調整をすることなく DHS 含浸樹脂が適用可能であることが示された。

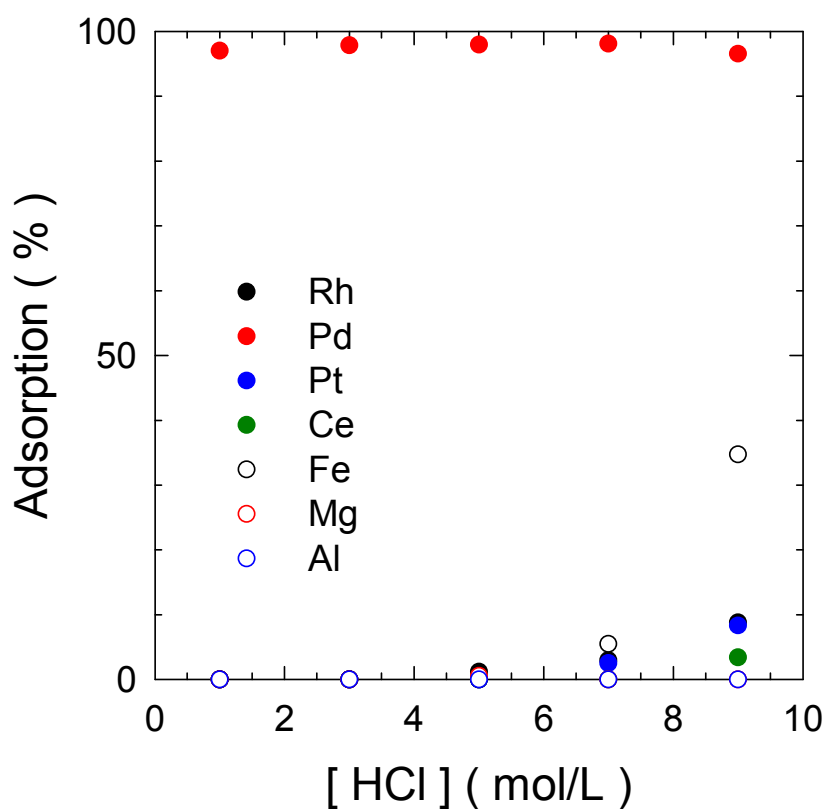


図 30 DHS 含浸樹脂による浸出液中に含まれる各金属の吸着に対する塩酸濃度の影響

3.2.3 白金族金属のカラム吸着

カラム吸着による抽出液からの白金族金属の分離プロセスについて研究した。実験に用いた抽出液の組成を表 11 に示す。

表 11 供給溶液の組成

金属	Pt	Pd	Rh	Al	Mg	Fe	La	Ce	Pr
濃度 (mg/L)	70	56	18	9,205	2,785	566	112	1,603	261

この供給液を DHS 含浸樹脂に通液した際の破過曲線および溶離曲線を図 31 に示す。破過曲線より、DHS 含浸樹脂ではパラジウムのみが選択的に吸着されていることが示された。

また、1.5 mol/L のアンモニア水溶液によりパラジウムを濃縮しながら定量的に分離回収が可能であることが明らかになった。

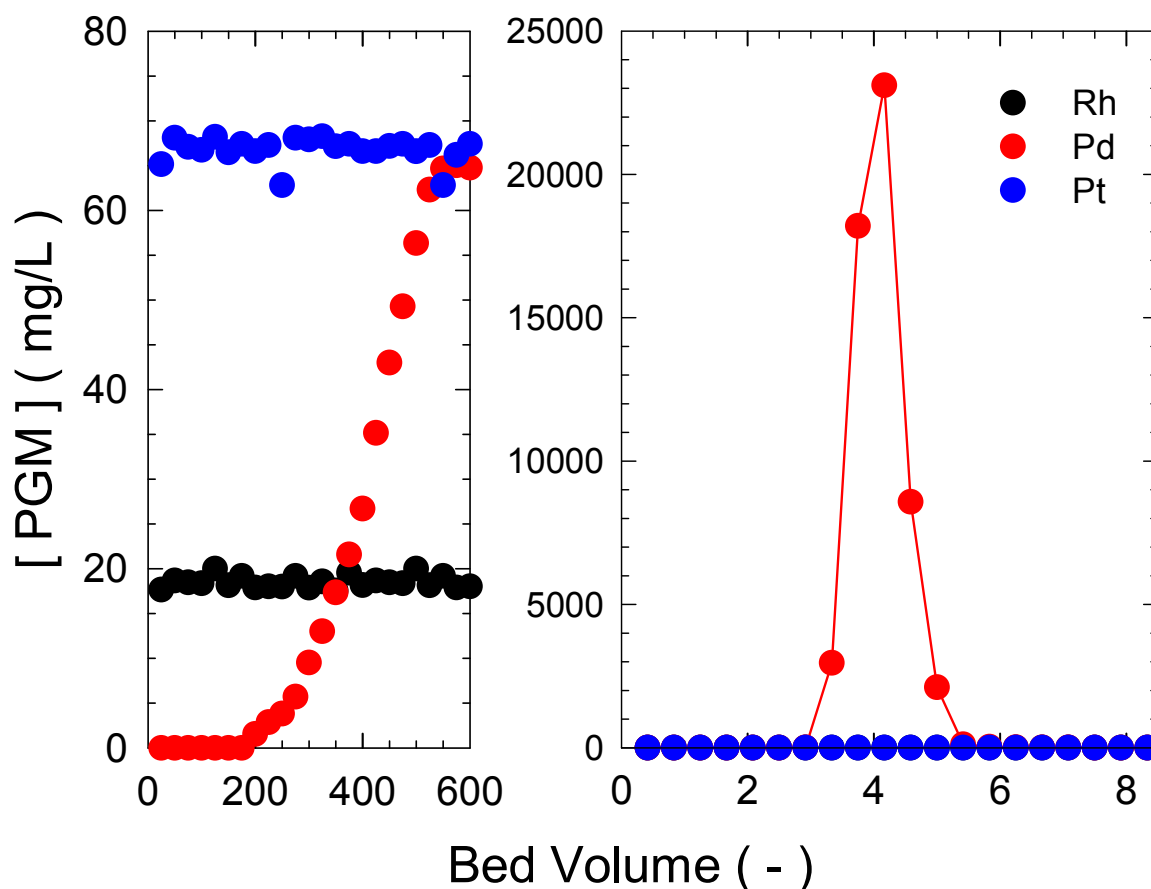


図 31 DHS 含浸樹脂による白金族金属の破過曲線および溶離曲線
(その他の金属を省略して記載)

次に、DHS 含浸樹脂により Bed Volume 100 程度まで処理して Pd を分離除去した溶液を供給溶液として、WA-21 を充填したカラムによる吸着溶離実験を行った。破過曲線および溶離曲線を図 32 に示す。破過曲線よりロジウムは効率的には進んでいないことが示された。一方で、白金は理想的な破過曲線を示し、効率的な吸着が進行することが示された。また、溶離曲線において、チオ尿素 + 塩酸の混合溶液により白金のみが定量的に溶離された。一方で、ロジウムは硫酸により選択的に溶離されたが、溶離率は 79 % に留まった。

これらの一連の操作による金属の回収率は、パラジウムが 100 % (DHS 含浸樹脂による Bed Volume 100 まで)、ロジウムが 20 %、白金が 29 % (WA-21 による Bed Volume 900 まで) であった。白金については、吸着操作を破過前に終了することで、100 % の回収率を得ることが可能であると考えられる。今後はロジウムの吸着溶離の効率向上に向けて改善を行う必要がある。

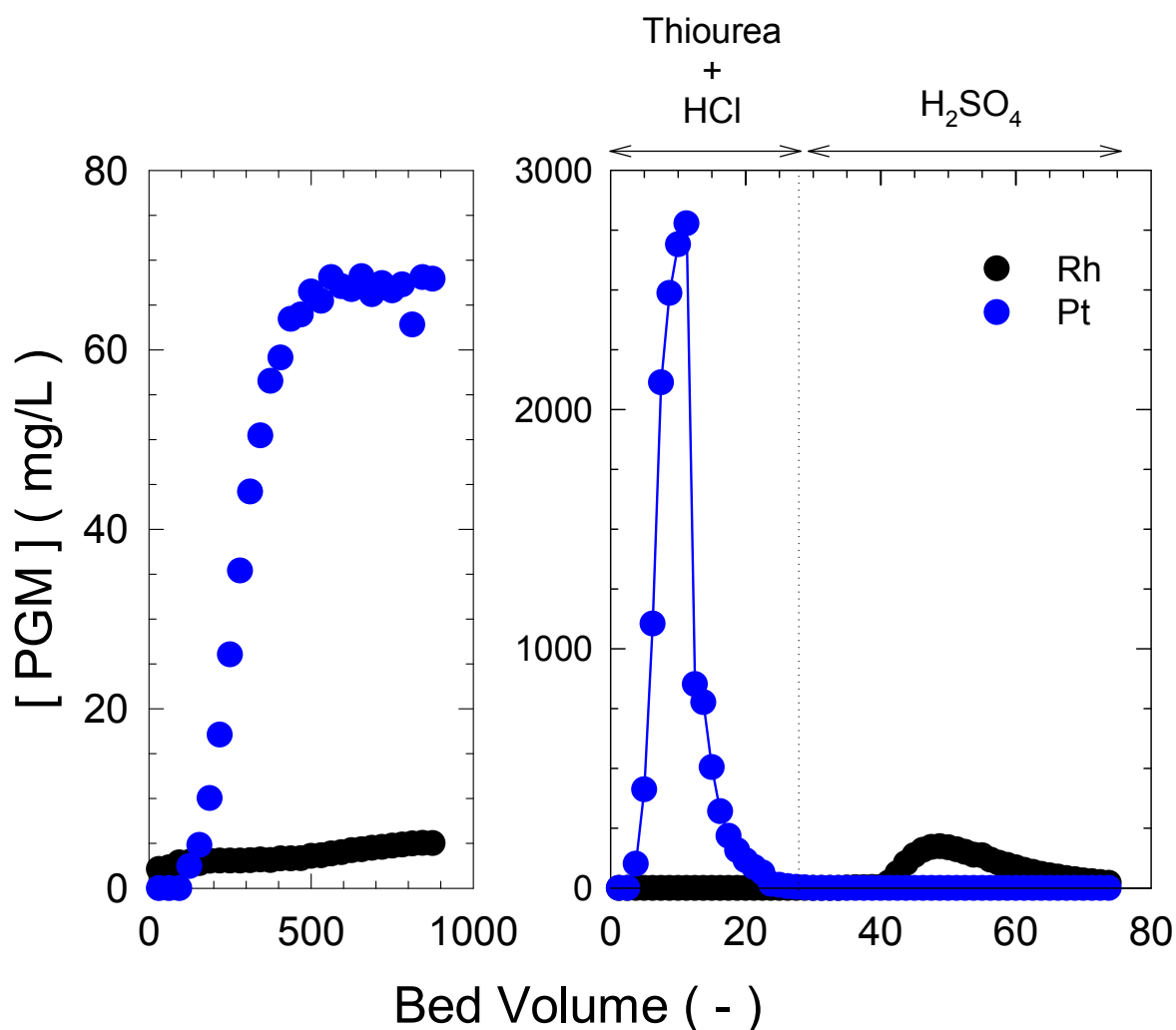


図 32 WA-21 による白金族金属の破過曲線および溶離曲線
(その他の金属を省略して記載)

3.2.4 ロジウムのバッチ吸着

WA-21 によるロジウムの吸着に対する振盪時間の影響を図 33 に示す。ロジウムをバッチ吸着させた場合、吸着が飽和に達するのに 48 時間程度要することが確認された。カラム吸着の場合では、飽和に達するまで 1 月半程度要することから、ロジウムの分離回収にはバッチ吸着が適していることが示唆された。供給液量 150 mL の場合、48 時間振盪した際の吸着率は 90 % まで達した。

吸着後の WA-21 からのロジウムの溶離率を表 12 に示す。いずれの溶離液においても、溶離液量が減少するに従って濃縮濃度は上昇した。1.0 mol/L NaClO-1.0 mol/L HCl を用いた場合、最大濃縮濃度は溶離液量 10 mL のときで 465 mg/L (供給液濃度の約 15 倍) となった。しかし、この場合の溶離率は 53 % に留まった。一方、1.0 mol/L NaClO₃-2.0 mol/L

HClを用いた場合、最大濃縮濃度は溶離液量 10 mL のときで 812 mg/L(供給液濃度の約 27 倍)となり、溶離率は 92 %まで到達した。したがって、溶離液は 1.0 mol/L NaClO₃–2.0 mol/L HCl を用いることが最適であることが示された。

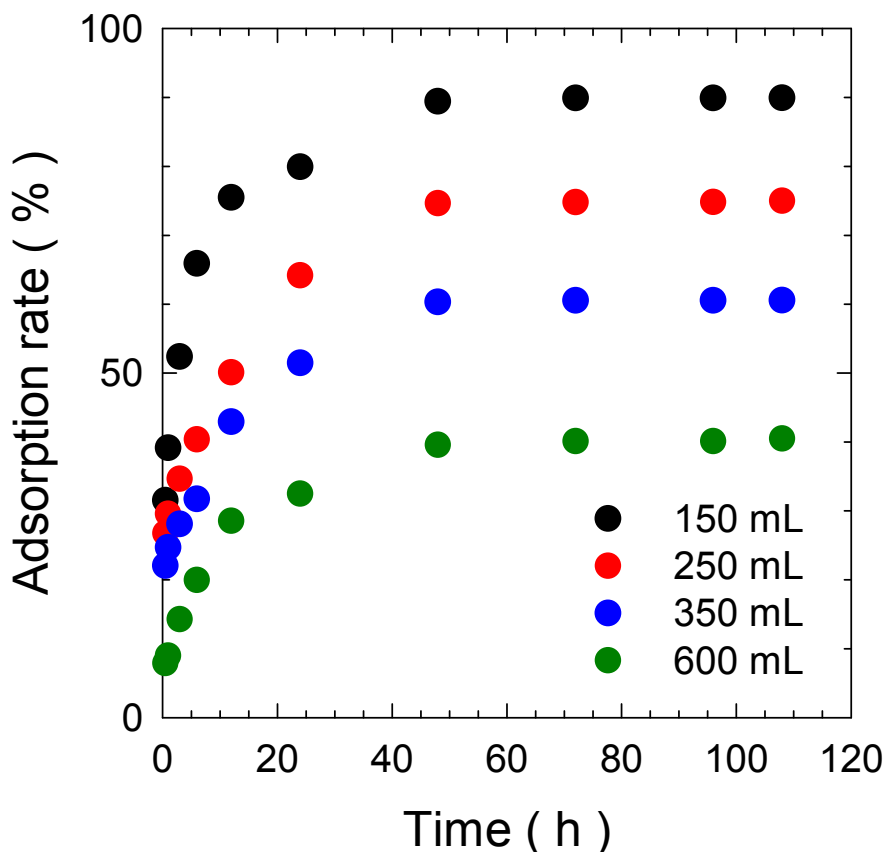


図 33 WA-21 によるロジウムのバッチ吸着の経時変化

表 12 WA-21 からのロジウムの溶離

溶離液	溶離液量 (mL)	250	150	50	2	10
1.0 mol/L NaClO ₃ –2.0 mol/L HCl	溶離率 (%)	99	100	99	96	92
	濃度 (mg/L)	37	63	184	422	812
1.0 mol/L NaClO –1.0 mol/L HCl	溶離率 (%)	55	59	87	61	53
	濃度 (mg/L)	20	36	163	271	465

3.2.5 パラジウム・白金のメタル化

パラジウムの沈殿率に対する pH の影響を図 34 に示す。塩酸水溶液を加えて pH が低下するに伴い、沈殿率が上昇することが示され、pH=1 付近では定量的に沈殿物が得られる

ことが明らかとなった。これは、pH 低下に伴う塩素イオンの増加による反応の促進が影響していると考えられる。パラジウムの沈殿は、以下の反応式に従うものと推測される。

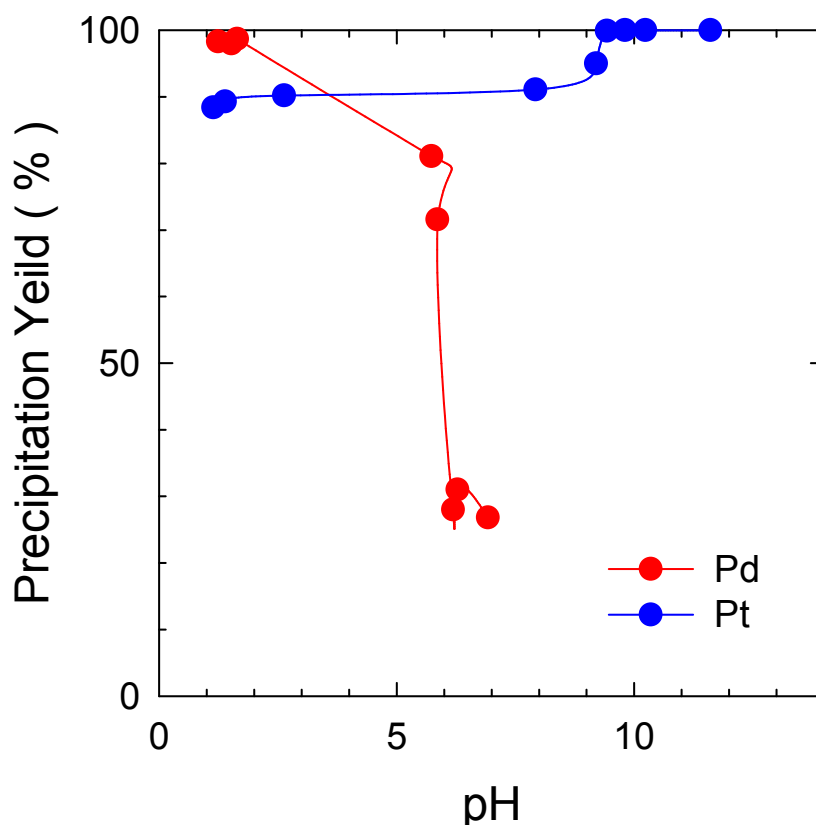
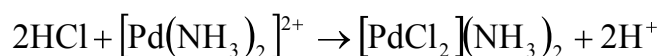
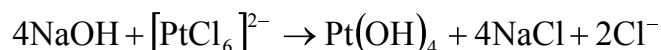


図 34 パラジウムおよび白金の沈殿率と pH の関係

また、白金の沈殿率に対する pH の影響を図 34 に併せて示す。水酸化ナトリウム水溶液を加えて pH が上昇するに従い、沈殿率は上昇し、pH > 10 で定量的に沈殿物が得られることが示された。これは、pH 低下に伴う水酸化物イオンの増加による反応の促進が影響していると考えられる。白金の沈殿は以下の反応式に従うものと推測される。



次に、得られた沈殿物をメタル化するため、空気雰囲気下・窒素雰囲気下・水素雰囲気下にて焼成を行った。パラジウムにおいては、空気雰囲気下および窒素雰囲気下において焼成した場合、金属パラジウムに加えて、酸化パラジウムが生じていることが示された。水素

雰囲気での焼成で得られたパラジウムの焼成物の XRD パターンを図 35 に示す。これより、水素雰囲気において 300 °C 以上で焼成することで、酸化物の生成が抑制され、金属パラジウムのみが得られることが示された。同様に、白金の沈殿物を水素雰囲気下で焼成した際の XRD パターンを図 36 に示す。白金においては 500 °C 以上で焼成することで、金属白金が得られることが示された。以上で得られた金属パラジウムおよび金属白金を溶解し、純度を測定したところ、共に 100 % であることが示された。

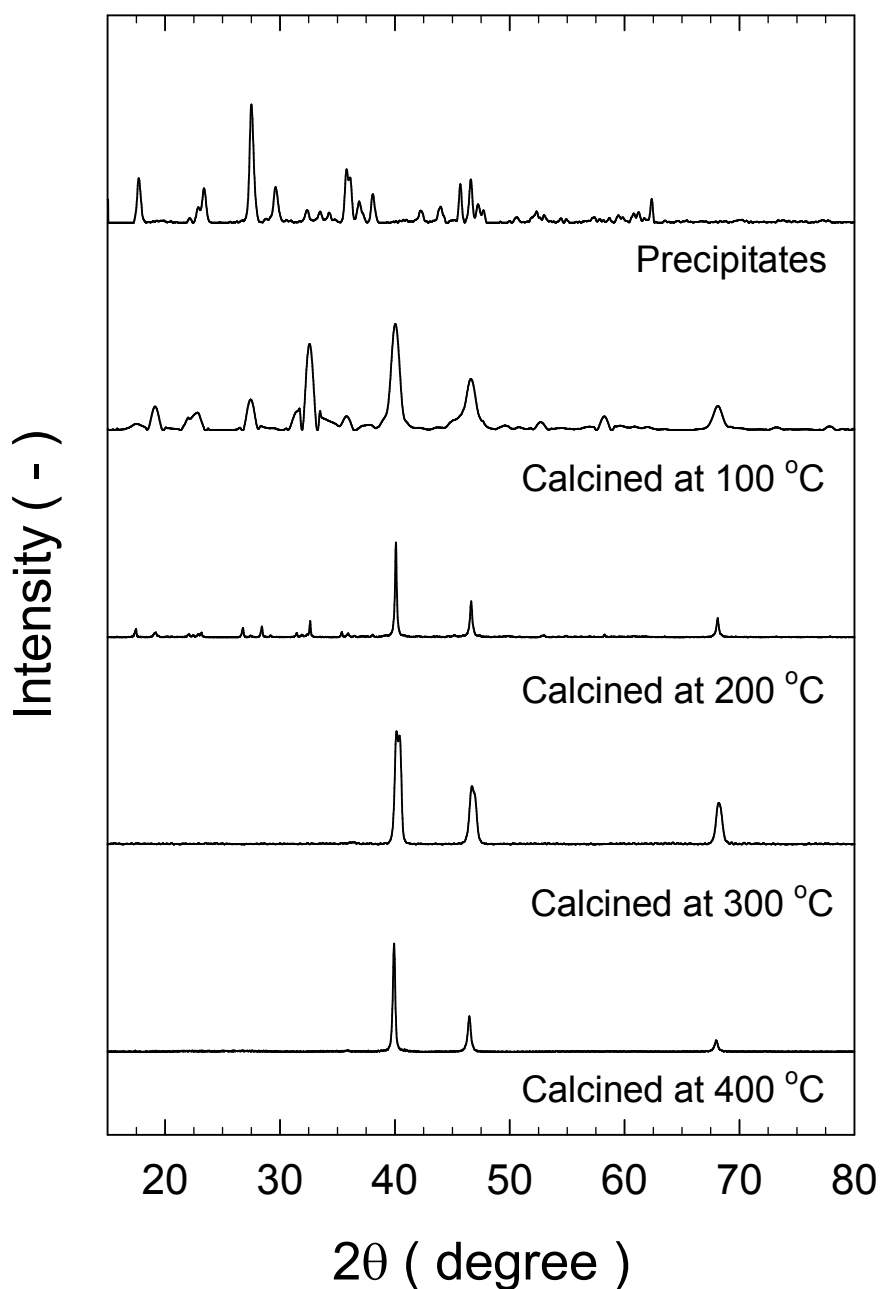


図 35 水素雰囲気下で焼成したパラジウム沈殿物の XRD パターン

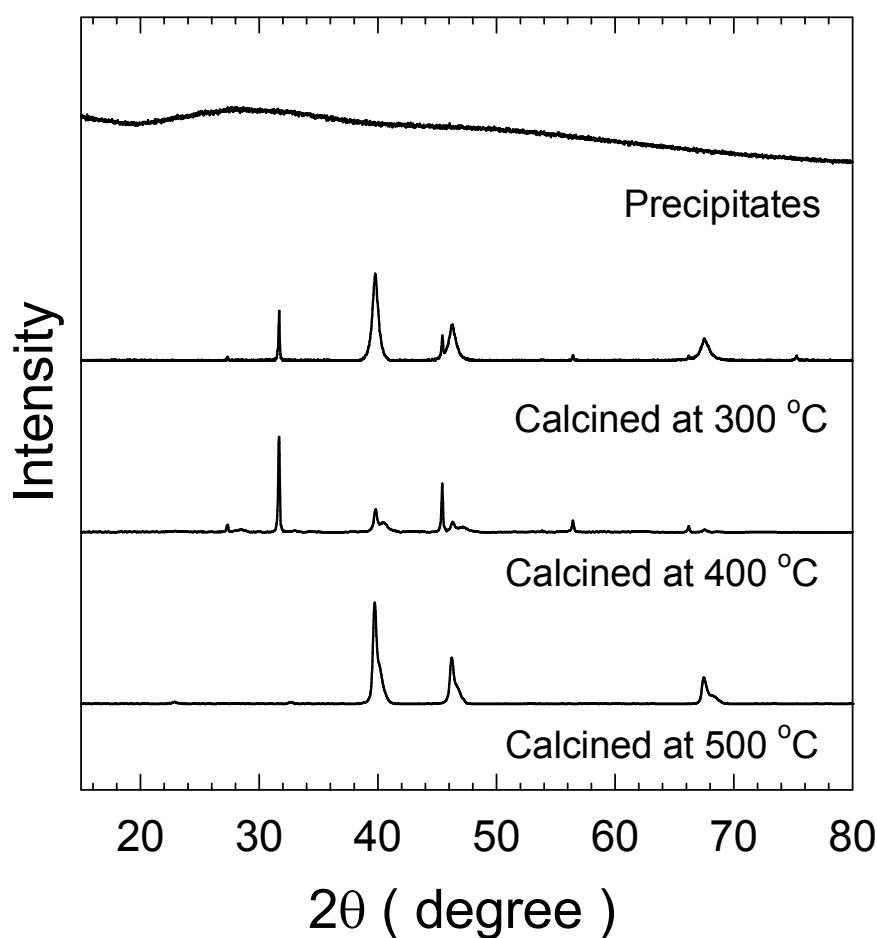


図 36 水素雰囲気下で焼成した白金沈殿物の XRD パターン

3.2.6 自動車触媒からの白金族金属の分離回収プロセス

本研究事業により開発した自動車触媒からの白金族金属の分離回収プロセスのフローと各箇所での純度および回収率を図 37 に示す。当初計画における目標値であった、90 %以上の効率での抽出(浸出)プロセスの開発、および 99 %以上の純度での選択的分離回収プロセスの開発を達成した。今後、ロジウムの沈殿およびメタル化に関する研究を進め、自動車触媒からの白金族金属の統合的抽出分離回収システムを提案する。

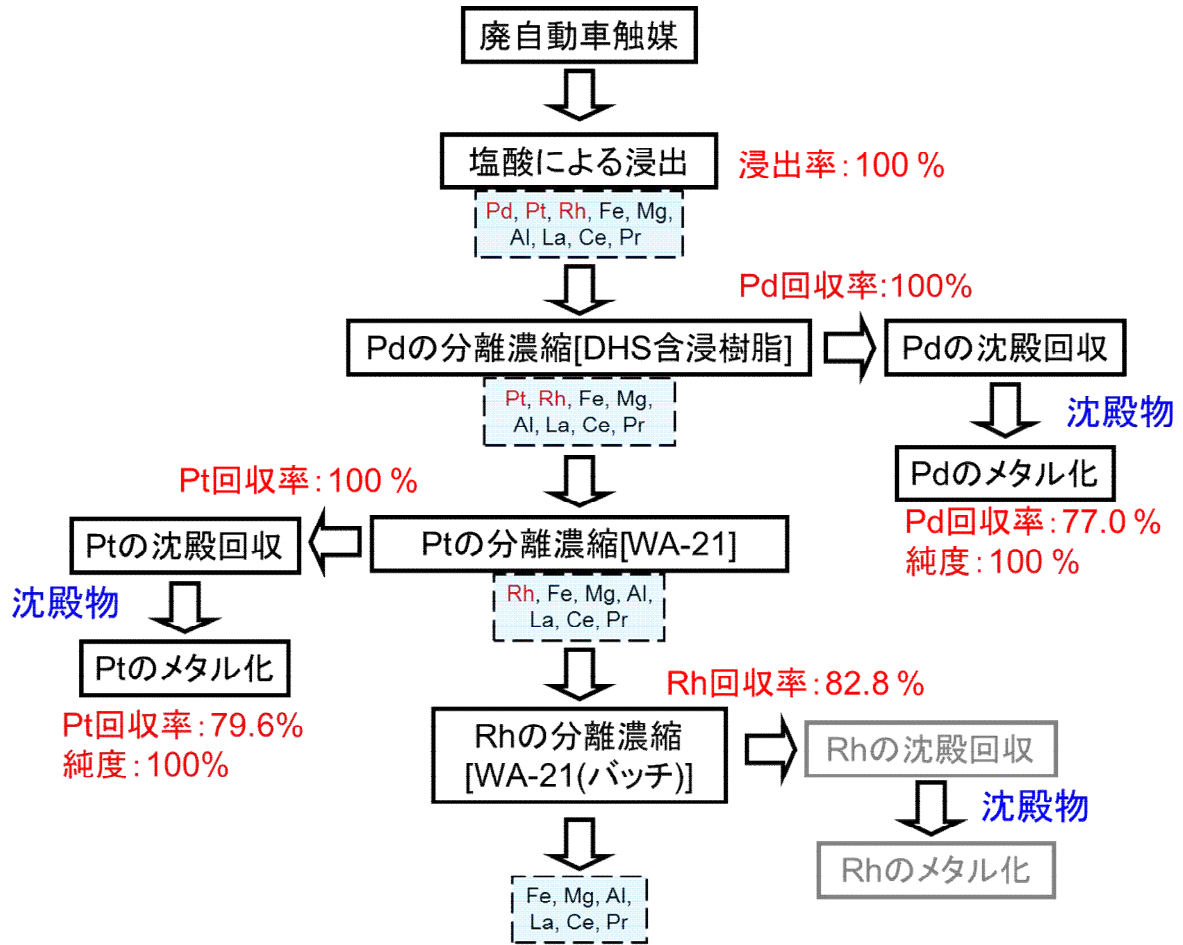


図 37 自動車触媒からの白金族金属の分離回収プロセス

4. 統合的分離回収システムの開発

以上のように、本研究事業では、リチウムイオン電池の正極材や自動車触媒からのレアメタルの効率的な抽出技術および、それらの溶液からの個々のレアメタルの選択的分離回収技術についての要素技術の開発を進めてきた。これらの要素技術を実用化するためには、プロセス開発および装置開発も必要である。本研究事業においては、環境負荷の少ない固体吸着剤を分離剤とした吸着分離法を多用するため、自動化したレアメタル分離回収装置の開発とともに操作条件の最適化を行った。加えて、レアメタルの抽出プロセスでは、レアメタルを含有する微粉末と抽出(浸出)液を効率的に接触できる装置が必要である。本研究事業においては、攪拌型のレアメタル抽出(浸出)装置の開発とともに操作条件の最適化を行った。最終的に、以上の2つのプロセスを連結させた統合的分離回収システムの提案を行った。

4.1 レアメタル分離回収装置の開発

吸着カラムについては、図 38 に示すようなレアメタル分離回収装置を設計・開発し、操作条件の最適化を進めた。分離回収装置を中心に、レアメタル抽出液タンク、カラム洗浄用精製水タンク、溶離液タンクおよびサンプリング用フラクションコレクターを連結し配置している。吸着カラムは2本を同時にセットすることが可能であり、2種類のレアメタルの直列操作および並列操作により選択的分離が可能である。また、プラント制御用 PC により自動制御することが可能である。図 39 に、プラント制御画面を示す。レアメタル吸着分離工程、カラム洗浄工程、溶離工程#1 および溶離工程#2 はそれぞれ設定した時間により自動的に制御することが可能である。

次に、本分離回収装置を用いて、白金族金属の吸着分離を行い、分離回収装置の性能を検討した。実験は、自動車触媒からのレアメタルの抽出液を模した模擬溶液を用い、3.1 と同様に行った。ただし、模擬溶液組成は、WA-21 による白金とロジウムの吸着分離性能の向上を試みるために、実浸出液組成とは若干異なっている。加えて、WA-21 によるロジウムの吸着速度を改善するために、WA-21 による吸着は通液速度を変化させて行った。具体的には以下の通りである。

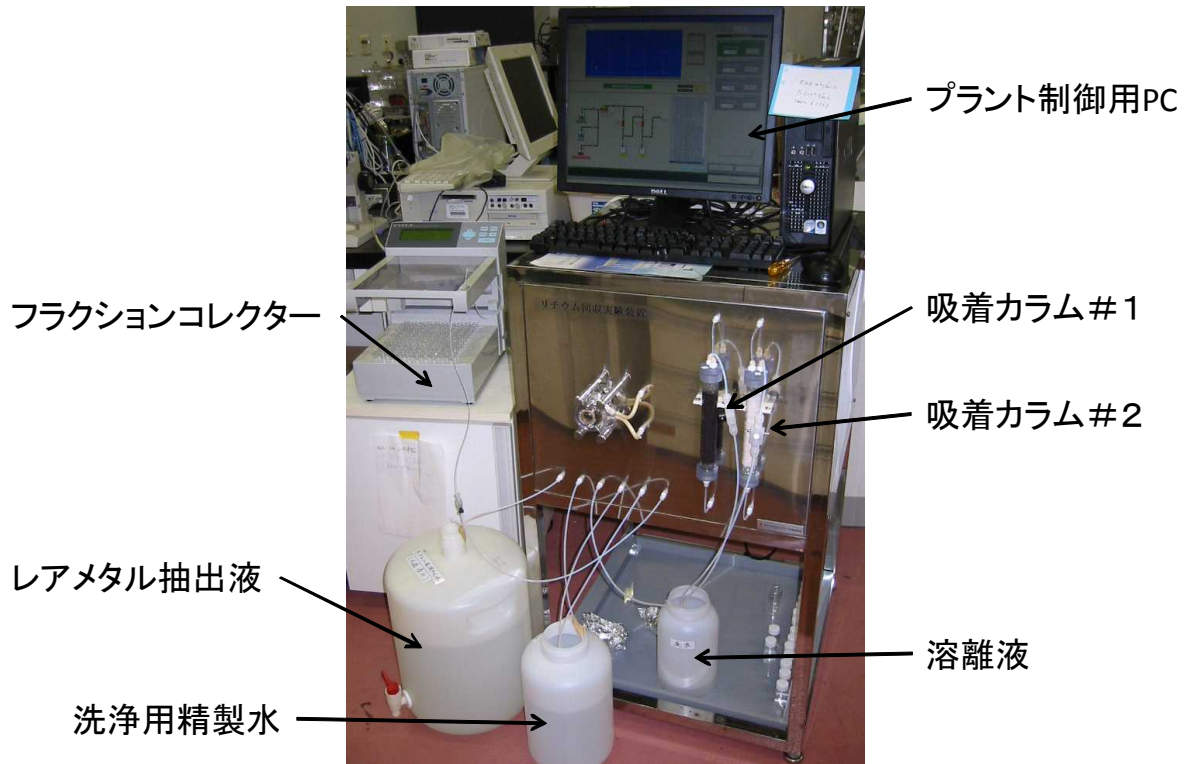


図 38 開発したレアメタル分離回収装置

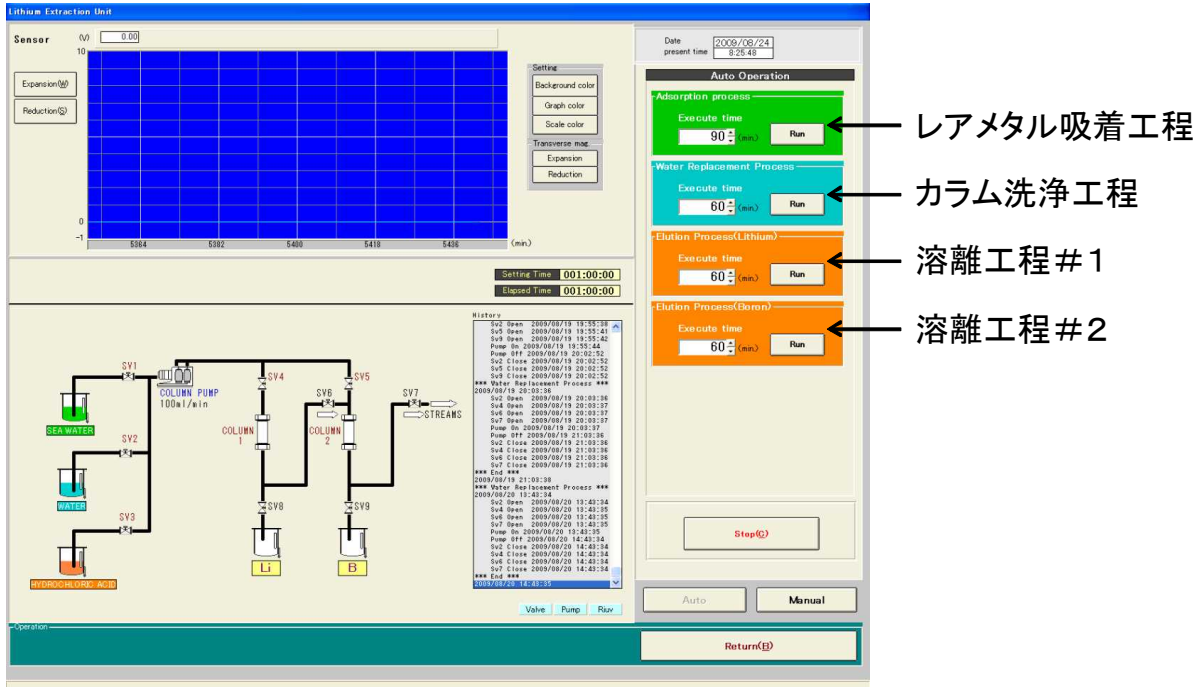


図 39 分離回収装置の制御画面

① DHS 含浸樹脂は、前処理せずに、内径 20 mm、長さ 180 mm のプラスチック製カラムに

充填した(湿潤体積:50.63 mL)。WA-21 の場合は、0.1 wt%のドデシル硫酸ナトリウムで 24 h 振とう処理を施した後に、白金の吸着の際は、内径 20 mm、長さ 180 mm のプラスチック製カラムに(湿潤体積:56.25 mL)、ロジウムの吸着の際は内径 15 mm、長さ 200 mm のガラス製カラムに(湿潤体積:35.16 mL) 充填した。

- ② DHS 含浸樹脂を用いてパラジウムの吸着分離を行った。DHS 含浸樹脂を充填したカラムに、模擬抽出溶液($[\text{Pd}^{2+}] = 150 \text{ mg/L}$ 、 $[\text{Pt}^{4+}] = 270 \text{ mg/L}$ 、 $[\text{Rh}^{3+}] = 20 \text{ mg/L}$ 、 $[\text{HCl}] = 5 \text{ mol/L}$)を流速 5.25 mL/min ($\text{S.V.} = 6.2 \text{ h}^{-1}$)で通液した。パラジウムの破過後、イオン交換水でカラムを洗浄した後に、 1.5 mol/L のアンモニア水を通液し、溶離を行った。
- ③ WA-21 を用いて白金の吸着分離を行った。WA-21 を充填したカラムに、模擬溶液($[\text{Pt}^{2+}] = 270 \text{ mg/L}$ 、 $[\text{Rh}^{3+}] = 20 \text{ mg/L}$ 、 $[\text{HCl}] = 5 \text{ mol/L}$)を流速 4.7 mL/min ($\text{S.V.} = 5.0 \text{ h}^{-1}$)で通液した。白金の破過後、イオン交換水でカラムを洗浄した後に、 0.1 mol/L チオ尿素/ 1.0 mol/L 塩酸水溶液を通液し、溶離を行った。
- ④ WA-21 を用いてロジウムの吸着分離を行った。WA-21 を充填したカラムに、模擬溶液($[\text{Rh}^{3+}] = 200 \text{ mg/L}$ 、 $[\text{HCl}] = 5 \text{ mol/L}$)を流速 0.7 mL/min ($\text{S.V.} = 1.2 \text{ h}^{-1}$)で通液した。破過後、イオン交換水でカラムを洗浄した後に、 5 mol/L の硝酸を通液した。3 章では硫酸を用いて溶離をしていたが、ここでは、溶離曲線をシャープに出来るかを確認するため、硝酸を用いた。

図 40 に DHS 含浸樹脂による白金族金属の破過曲線および溶離曲線を示す。開発した分離回収装置を用いた場合においては、パラジウムの初期濃度を高くしたため、図 31 よりも破過に達する Bed Volume が低くなっているものの、同等の吸着分離性能が得られ、パラジウムの選択的な吸着—溶離が可能であった。

図 41 に、WA-21 による白金とロジウムの破過曲線および溶離曲線を示す。WA-21 の場合においても、3 章と同等の吸着—溶離性能が得られ、ロジウムと白金から白金のみを選択的に分離回収できることが示された。

図 42 に、WA-21 によるロジウムの破過曲線および溶離曲線を示す。ロジウムの吸着速度を改善するために、供給液中のロジウム濃度を高くしたり、流速(S.V.)を小さくしたが、吸着速度の改善は見られなかった。また、溶離溶液を硫酸から硝酸へと変更したが、溶離曲線への影響は認められなかった。しかし、開発した分離回収装置においても、これまでと同等の性能が得られることが示された。

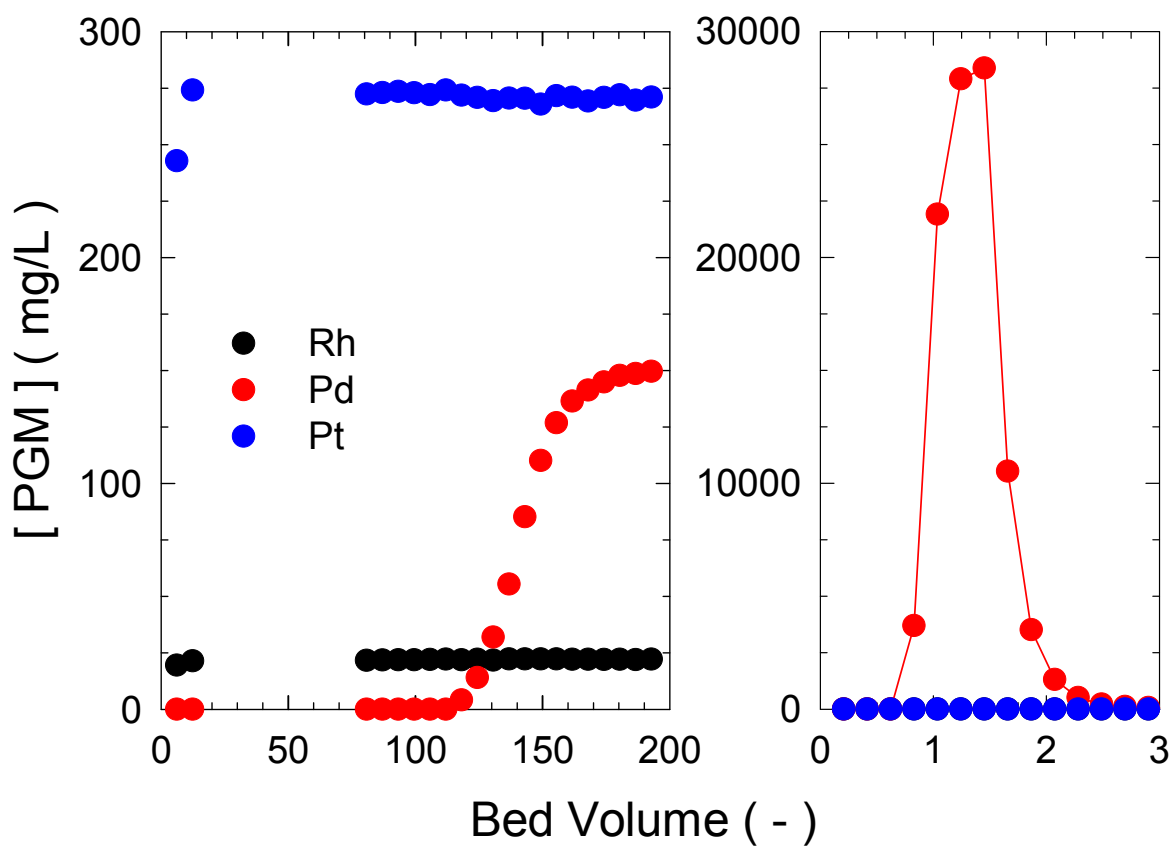


図 40 DHS 含浸樹脂を充填したレアメタル分離回収装置による白金族金属からのパラジウムの分離

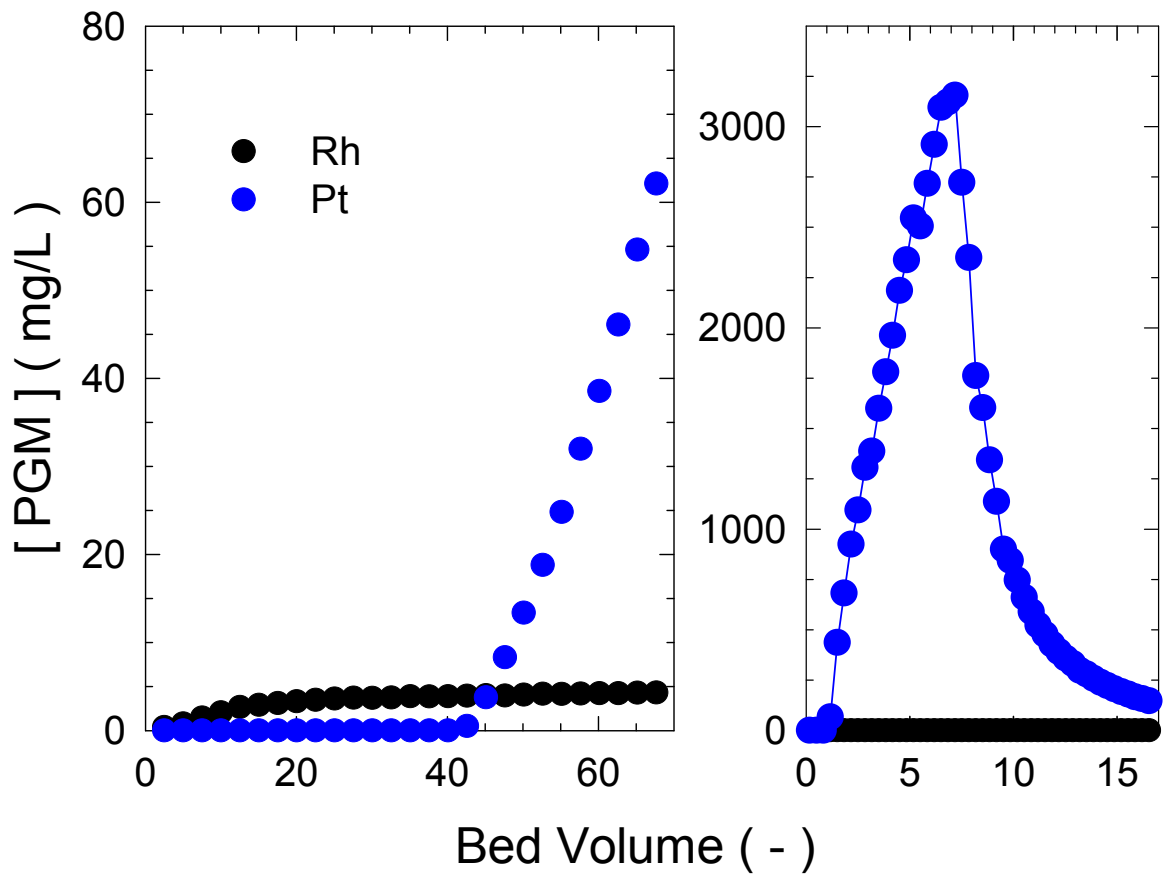


図 41 WA-21 を充填したレアメタル分離回収装置によるロジウム/白金混合溶液からの白金の分離

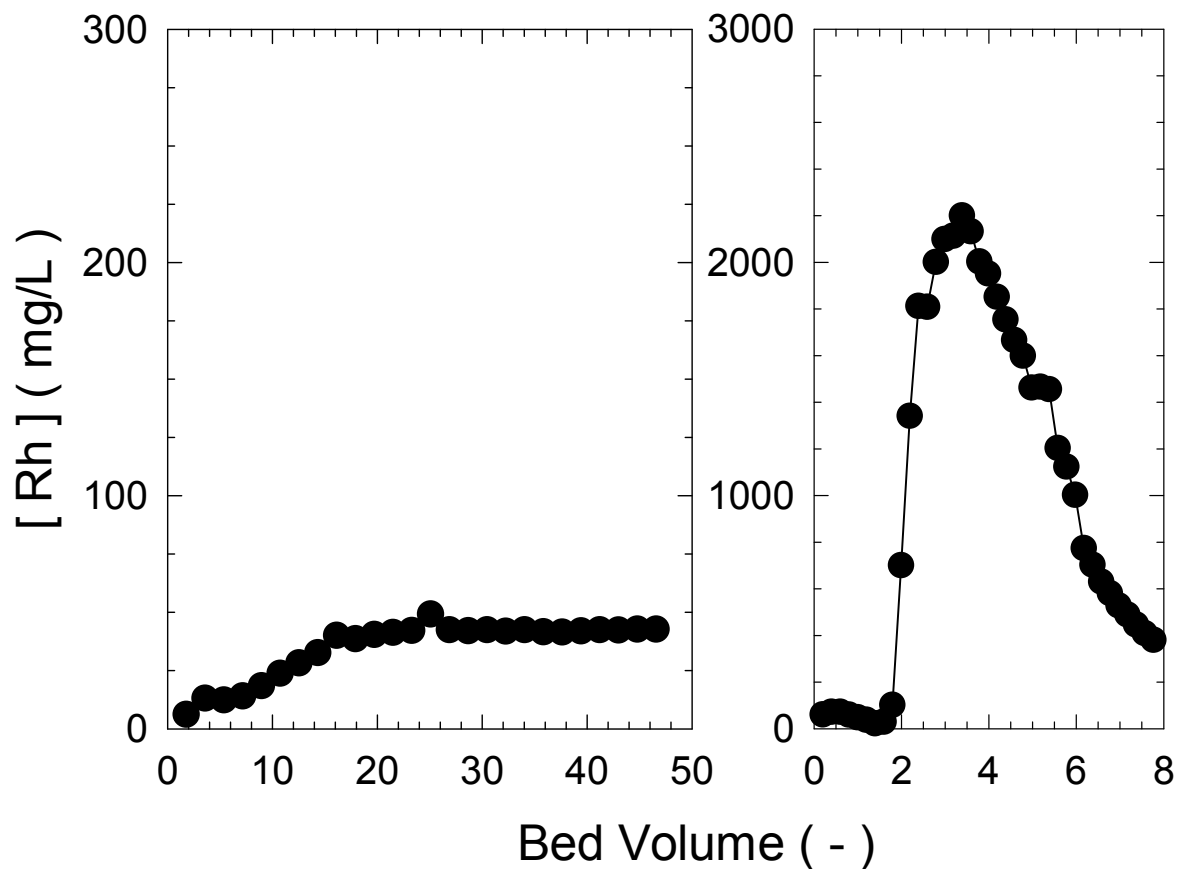


図 42 WA-21 を充填したレアメタル分離回収装置によるロジウムの破過および溶離曲線

4.2 レアメタル抽出装置の開発

レアメタルの抽出装置については、図 43 に示すような、攪拌型のレアメタル抽出装置の開発を行った。これを用いて、自動車触媒からの白金族金属の抽出を行った。ここでは、250 g の粉末状自動車触媒を 5 mol/L の塩酸 5 L にて、50 °C、60 °C、70 °C で処理を行った。結果を図 44 に示す。これより、70 °C では、ラボスケールと同等の結果が得られており、12 時間程度で効率的なレアメタルの抽出(浸出)が達成できることが明らかとなった。



図 43 開発したレアメタル抽出装置

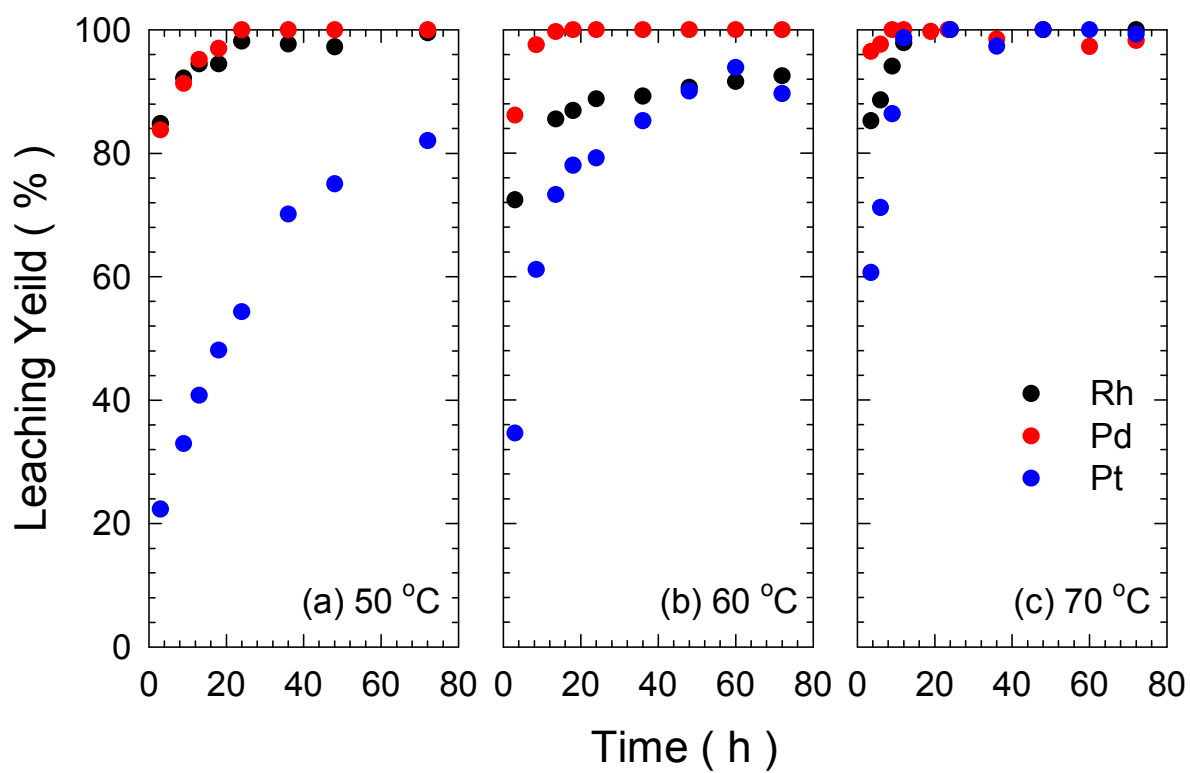


図 44 レアメタル抽出装置による自動車触媒からのレアメタルの抽出挙動

5. まとめ

本研究事業において、「リチウムイオン電池からのレアメタルの分離回収」および「自動車触媒からの白金族金属の分離回収」に関する要素技術開発、および「統合的分離回収システムの開発」へ向けたプロセス開発について、平成 21 年度～平成 23 年度に得られた研究成果が以下のものである。

1. リチウムイオン電池からのレアメタルの分離回収では、提案したプロセスによりコバルトは 100 %の効率で抽出(浸出)し、99.0 %の純度で、リチウムは 100 %の効率で抽出(浸出)し、99.5 %の純度で分離回収することが可能となった。
2. 自動車触媒からの白金族金属の分離回収では、提案したプロセスによりパラジウム・白金・ロジウムともに 100 %の効率で抽出(浸出)し、100 %の純度で分離回収することが可能となった。
3. 以上の要素技術を実用化する統合的分離回収システムの開発のために、自動化したレアメタルの分離回収装置の開発と攪拌型のレアメタルの抽出(浸出)装置の開発と両プロセスの操作条件の最適化を行い、両プロセスを連結させた統合的分離回収システムの提案を行った。

今後、リチウムイオン電池からのレアメタルの分離回収については、得られたリチウムを炭酸リチウムとして沈殿回収する手法の確立、自動車触媒からの白金族金属の分離回収については、ロジウムをメタル化して回収する手法の確立をすることで、これらの元素を山元還元する分離プロセスが確立できる。

また、本研究事業で開発した2項目の「統合的分離回収システムの開発」は、以下のような技術移転を計画している。

1. リチウムイオン電池からのレアメタルの分離回収

平成 23 年 7 月 27 日、北九州市環境局の支援により産学官 19 団体が加盟の車載用リチウムイオン電池のリユース・リサイクル研究会が発足した(図 45 の新聞記事参照)。この研究会では、交換される車載用リチウムイオン電池をスマートグリッド用家庭用リチウムイオン電池として再構成し、再利用するリユース事業とともに家庭用リチウムイオン電池が廃棄されると電池内のリチウムやレアメタルを回収するリサイクル事業を、3 年後を目処に立ち上げ、北九州エコタウンにリユース・リサイクル工場を建設する計画である。このリサイクル事業の中で、本研究事業で開発したプロセスが実用化される予定である。

北九州市など産官学19団体

リチウムイオン電池再活用

研究会発足、事業化を推進

電気自動車（EV）やハイブリッド車に搭載されるリチウムイオン電池の再活用を事業として推進しようと、北九州市の産官学でつくる「リチウムイオン電池リユース・リサイクル研究会」が27日、発足した。同市環境局によると、自動車搭載のリチウムイオン電池の再活用に産官学が連携し、

て取り組むのは全国で初めてという。研究会は今後、リチウムイオン電池搭載車が幅広く普及した場合を想定。廃車や交換によって廃棄される電池を、太陽光発電の充電用電池などへ再利用する仕組みのほか、リチウムイオン電池に使われるコバルトなどのレアメタル（希少金属）を回収、再資源化する手法について研究する。

来年度末をめどに、電池の回収から再活用までのビジネスモデルを提示したいと考えた。研究会には同市のほか北九州市立大▽安川電機▽日産自動車▽九州経済調査協会など19団体が参加。座長には、リチウムイオン電池を研究する同大国際環境工学部の吉塚和治教授が就任した。

この日、同市小倉北区のホテルで開かれた総会で、吉塚座長は「英知を結集して、商業ベースで（リチウムイオン電池の再活用が）成立するように協力をいただきたい」と述べた。

図 45 リチウムイオン電池リユース・リサイクル研究会に関する新聞記事
(西日本新聞 平成 23 年 7 月 28 日)

2. 自動車触媒からの白金族金属の分離回収

名古屋市に本社がある自動車リサイクル事業者による廃触媒からの白金族金属の回収の事業として、平成 24 年度に抽出と分離回収プラント建設に着手した。このリサイクル事業の中で、本研究事業で開発したプロセスが実用化される予定である。

6. 参考文献

- [1] 馬場洋三: 金属資源レポート、**59**、189-197 (2007).
- [2] 中村繁夫: “レアメタル争奪戦ーハイテク日本の生命線を守れ!”、日刊工業新聞社、pp. 75-82 (2007).
- [3] 馬場洋三: “希土類材料技術ハンドブック”、技術情報部会、569-572 (2008).
- [4] 原田幸明: “「循環型社会」領域シンポジウム配布資料”、物質・材料研究機構、1-9 (2008).
- [5] 白鳥寿一、中村崇: 資源と素材、**122**、325-329 (2006).
- [6] 中村崇: “貴金属・レアメタルのリサイクル技術集成”、エヌ・ティー・エス、pp.165-171 (2007).
- [7] 馬場洋三: “希土類材料技術ハンドブック”、技術情報部会、575 (2008).
- [8] 金泳勲、松田光明、松山敦、宮敏夫、藤田豊久: 資源と素材、**118**、687-693 (2002).
- [9] 手塚史展: リチウムイオン電池のリサイクル、工業材料 (2001).
- [10] T. Hano, M. Matsumoto, T. Ohtake, N. Egashira, F. Hori: *Solv. Extr. Ion Exch.*, **10**(2), 195-206 (1992).
- [11] 島田剛志: コバルトの特性と需給、貴金属・レアメタルのリサイクル技術集成 (2007)
- [12] K. Onishi, T. Nakamura, S. Nishihama, K. Yoshizuka: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 6554-6558 (2010).
- [13] 吉田隆: 貴金属・レアメタルのリサイクル技術集成ー材料別技術事例・安定供給に向けた取り組み・代替材料開発ー、エヌ・ティー・エス (2007).
- [14] 西山孝: レアメタル・資源ー38 元素の統計と展望、丸善 (2009).
- [15] 池田収: 化学と工業、**55**、1103-1105 (2002).
- [16] 岡部徹: 白金族金属の製錬法とリサイクル技術、エヌ・ティー・エス (2007).
- [17] 芝田隼次、松本茂野: 白金の特性と需要、エヌ・ティー・エス (2007).

7. 研究発表

7.1 論文発表

- [1] Onishi, K.; Nakamura, T.; Nishihama, S.; Yoshizuka, K. Synergistic Solvent Impregnated Resin for Adsorptive Separation of Lithium Ion. *Ind. Eng. Chem. Res.* **49**, 6554-6558 (2010).
- [2] Nishihama, S.; Onishi, K.; Yoshizuka, K. Selective Recovery Process of Lithium from Seawater Using Integrated Ion Exchange Methods. *Solv. Extr. Ion Exch.*, **2011**, 29, 421-431.
- [3] Guo, F.; Nishihama, S.; Yoshizuka, K. Selective Recovery of Copper, Cobalt and Nickel from Aqueous Chloride Media Using Solvent Impregnated Resins. *Solv. Extr. Ion Exch.* **2012**, 30(3), in press.
- [4] Tanaka, S.; Harada, A.; Nishihama, S.; Yoshizuka, K. Selective Recovery of Platinum Group Metals from Spent Automobile Catalyst by Integrated Ion Exchange Methods. *Sep. Sci. Technol.* **2012**, in press.
- [5] 吉塚和治; 西浜章平. 有価廃棄物からのレアメタルの分離回収プロセス. リサイクル・廃棄物事典(「リサイクル・廃棄物事典」編集委員会編). 産業調査会.518-519 (2012)

7.2 学会発表

- [1] 抽出剤含浸樹脂を用いた廃自動車触媒からの貴金属の分離回収
田中脩平、原田彰徳、西浜章平、吉塚和治
第 47 回化学関連支部合同九州大会
2010 年 7 月 10 日、北九州国際会議場
- [2] 廃リチウムイオン電池からのリチウムとコバルトの分離回収
林田一貴、西浜章平、吉塚和治
第 47 回化学関連支部合同九州大会
2010 年 7 月 10 日、北九州国際会議場
- [3] Separation and Recovery of Lithium and Cobalt from Waste Lithium Ion Battery
林田一貴、西浜章平、吉塚和治
The 5th International Conference on Ion Exchange
2010 年 7 月 19 日、The University of Melbourne、オーストラリア

- [4] イオン交換法を用いた廃自動車触媒からのロジウム/パラジウム/白金の分離回収プロセス
田中脩平、原田彰徳、西浜章平、吉塚和治
第3回化学工学3支部合同徳島大会 2010
2010年10月23日、徳島大学
- [5] Solvent Impregnated Resin - A Bridge Technology between Solvent Extraction and Ion Exchange
吉塚和治
V Coloquio de Macromoléculas CM-5
2010年12月2日、Termas de Catillo、チリ
- [6] Chromatographic Separation of Platinum Group Metals from Waste Automotive Catalyst
田中脩平、原田彰徳、西浜章平、吉塚和治
The 23rd International Symposium on Chemical Engineering
2010年12月4日、九州産業大学
- [7] Separation and Recovery Process of Rare Metals from Waste Lithium Ion Battery
林田一貴、西浜章平、吉塚和治
The 23rd International Symposium on Chemical Engineering
2010年12月4日、九州産業大学
- [8] 廃棄物からのレアメタルリサイクルについて
吉塚和治
北九州環境ビジネス推進会2月例会
2011年2月22日、北九州テクノセンター
- [9] 有価廃棄物からのレアメタルの統合的抽出分離回収システムの開発
吉塚和治、西浜章平
環境省循環型社会形成推進科研費レアメタル特別枠委員会公開シンポジウム
2011年3月14日、東京大学生産技術研究所
- [10] Selective Recovery Process of Platinum Group Metals from Spent Automobile Catalyst.
吉塚和治、田中脩平、原田彰徳、西浜章平
1st International Conference of Methods and Materials for Separation Processes
“Separation Science – Theory and Practice 2011” KUDOWA ZDRÓJ (ポーランド)
2011年6月7日

- [11] イオン交換法を用いた廃自動車触媒からの白金族金属の分離回収プロセス
田中脩平、西浜章平、吉塚和治
第 27 回日本イオン交換研究発表会、シーガイアコンベンションセンター
2011 年 11 月 25 日

7.3 知的所有権の取得状況

- [1] 特願 2009-257552「リチウム吸着剤の製造方法とそのリチウム吸着剤を用いたリチウム濃縮方法及びリチウム濃縮装置」（平成 21 年 11 月 10 出願）