

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

炭素還元を利用した廃リチウムイオン二次電池
からのレアメタルと Li の同時回収に関する研究
(K22018, K2367)

平成24年4月

室蘭工業大学 平井伸治

補助事業名： 環境研究総合推進費補助金研究事業
(平成22年度～平成23年度)

所 管： 環境省

国庫補助金： 17,591,000 円

研究課題名： 炭素還元を利用した廃リチウムイオン二次電池からのレアメタルと Li の同時回収

研究期間： 平成22年4月1日～平成24年3月31日

研究代表者名： 平井伸治 (室蘭工業大学)

研究分担者名： 葛谷俊博 (室蘭工業大学)

一 目 次 一

【1】	報告書概要	1
【2】	英文要旨	7
【3】	～総合研究報告書～	
【3-1】	研究目的	8
【3-2】	研究方法	9
【3-3】	結果と考察	10
【3-4】	まとめ	12
【4】	研究成果発表	16
【5】	付録	17

【1】 報告書概要

・ 研究目的

廃リチウムイオン二次電池のリサイクルは、現状では、解体、破砕、焙焼、選別の後、湿式法が適用されている。一部の小型電池では、電解液を残したまま最初に焙焼が行われる場合もある。これらの焙焼において、その後の湿式工程におけるリサイクルされる材料の純度を向上させるために、破砕した正極活物質に黒鉛を加えた炭素還元により Co、Ni、Mn を予め濃縮させようとする動きもある。本研究では、乾式法の長所を生かしながら、焙焼のみによりレアメタルと酸化リチウムを同時に分離・回収するプロセスを構築することを目的とした。最近では原材料費の大幅な低コスト化を目指した LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 や $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ も正極活物質として用いられ、これらの混合物からそれぞれのレアメタルを回収する必要がある。基礎研究としてそれぞれ試薬の LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 の混合物から構成される模擬正極活物質から黒鉛負極材の粉砕粉を還元剤に用いた炭素還元によりレアメタル回収を試みた。また、一部の小型電池において、電解液を残したまま焙焼が行われる場合がある現状から、最初に焙焼時における電解質の不活化について検討した。

・ 研究方法

実験の流れを図1に示す。なお、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 は本荘ケミカル(株)製試薬、還元剤であるカーボンブラック（平均粒径： $0.022\ \mu\text{m}$ ）は東海カーボン(株)製を用いた他、廃正極材および廃負極材として電解液が注入される前の工場不良品を用いた。

(1) 電解質の不活化

廃リチウムイオン電池から完全に抜き取れずに残存した電解液からジエチルカーボネート（融点：230 K、沸点：399 K）を揮発除去あるいはそのまま残した状態で LiPF_6 を無害化させる。非水系電解液の場合、溶媒の融点以下に冷凍し、凍結した電解液を比重選別や風力選別等により固形分離する方法や LiPF_6 を含んだ電解液と消石灰溶液とを反応させ CaF_2 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3$ として無害化させようとするプロセスが提案されている。本研究では、この提案を検証するため（ア） LiPF_6 が LiF と有毒な PF_5 に分解する 460.7 K の分解温度未満で消石灰スラリーとの反応することを試みた他、（イ） LiPF_6 と生石灰を混合加熱し、 PF_5 ガスを CaO （生石灰）に吸収させ無害化するプロセスについて検討を行った。（ア）については市販の LiPF_6 （キシダ化学製）をジエチルカーボネート中で消石灰と混合することで、（イ）は LiPF_6 と生石灰を混合し TG-DTA 中で加熱することにより行った。

(2) 廃正極材の粉砕と篩分けによるアルミニウム箔の除去

カッターミキサーを用いて粉砕した粉砕粉から篩振とう機を用いた篩分けを行い、篩上に効率的にアルミニウム箔を残すための粉砕条件の最適化を図った。

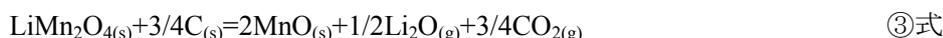
(3) 廃負極材の粉砕と篩分けによる銅箔の除去

カッターミキサーを用いて粉砕した粉砕粉から篩振とう機を用いた篩分けを行い、篩上に効率的に銅箔を残すための粉砕条件の最適化を図った。さらに、廃正極材と廃負極材をカッターミキサーで同時に粉砕し、両者を粉砕した混合粉砕粉の篩分けを行い、篩上に効率的にアルミニウム箔と銅箔を残すための粉砕条件の最適化を図った。

(4) 真空焙焼による Co, Ni, Mo および Li の同時回収

LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 の混合物を模擬正極活物質とした。これらに廃負極材を粉砕、篩分

けした黒鉛負極材を加えた試料を真空焙焼実験に供した。なお、試薬の正極活物質と廃負極材の粉碎粉の混合割合は、この粉碎粉を純粋な黒鉛と見なし、次の①、②、③式から求めた。



次に、それぞれの混合物を入れた黒鉛るつぼ（内径 15 mm、深さ 20 mm）をステンレス鋼製反応管に入れ、15 Pa まで脱気した後、この反応管を予め所定温度まで加熱された電気炉に挿入した。焙焼温度は 1323~1373 K、焙焼時間は 10.8 ks とした。

(5) 水冷トラップによる Li₂O の回収

真空焙焼時に水冷トラップを設け、揮発した Li₂O の回収を試みた。モル比で LiCoO₂ : LiNiO₂ : LiMn₂O₄ = 1 : 1 : 1 の混合物を用いた。図2に水冷トラップの模式図を示す。Li₂O が水に可溶であることを利用し、トラップに付着した Li₂O を水に溶かした後、ICP 分析から Li の溶出量を求めた。また、焙焼灰をエポキシ樹脂に埋め込みその断面を SEM-DDX により分析した。

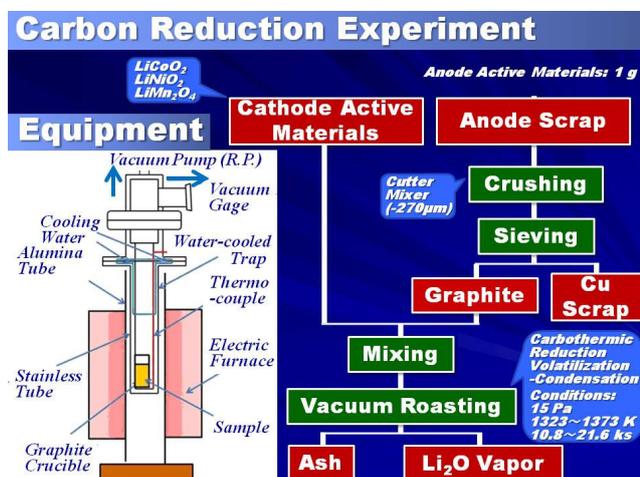


図1 実験の流れおよび装置の模式図

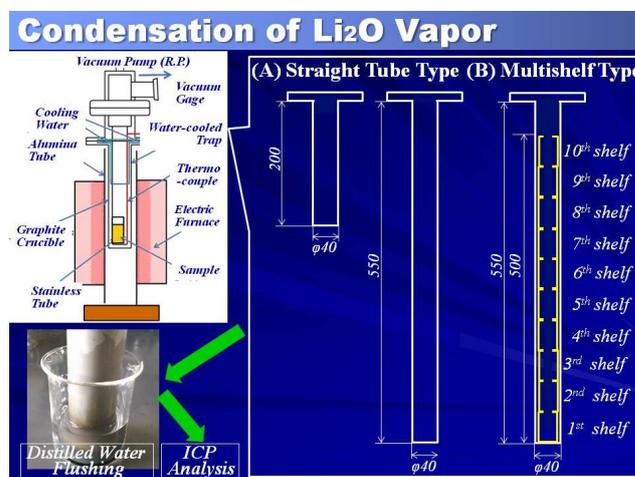


図2 冷却トラップの模式図

・結果と考察（字数制限なし）：

(1) 残存する電解液の無害化

(ア)の方法により LiPF₆ に消石灰スラリーを常温で加えたところ、一晩保持しても CaF₂、Ca₃(PO₄)₃ の反応生成物は確認されなかった。そこで、LiPF₆ と生石灰を混合加熱する (イ) の方法を試すことにした。最初に LiPF₆ の TG-DTA 分析により、④式に従う熱分解温度および LiF の融点を確認した。その結果を図3に示す。



PF₅ そのものが有毒である他、H₂O と反応するとさらに有毒な POF₃ および HF を生成するため生石灰 (CaO) を添加することにより、⑤式の反応により無害化を試みた。



その結果、図5の 500 K における反応生成物の XRD 結果より、Ca₃(PO₄)₃ などのリン酸カルシウムや P₂O₅ の生成は確認されなかったものの CaF₂ の生成を確認することができた。

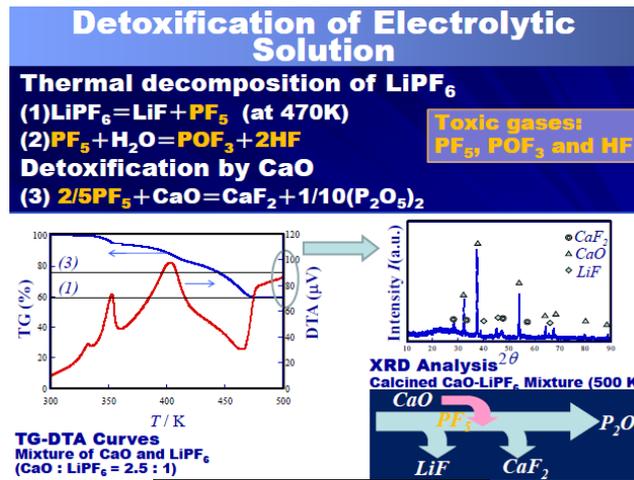


図3 電解質の不活化

(2) 廃正極材の粉碎と篩分けによるアルミニウム箔の除去

LiCoO_2 がアルミニウム箔に塗布された廃正極をカッターミキサーにより粉碎した。さらに、50~270 mesh の篩を用いた篩分けを行った。正極材粉碎粉の篩分けの結果、140 mesh の篩上の粉碎粉からは XRD により LiCoO_2 の他、Al が検出されたのに対し、270 mesh の篩下の粉碎粉からは LiCoO_2 のみが検出された。また、140、200、250、270 mesh のそれぞれの篩上、270 mesh の篩下の粉碎粉の Al 濃度を化学分析したところ、Al は 140 mesh の篩上から最も多く検出された他は、大きく減少し、270 mesh の篩下の粉碎粉中では 0.07 mass%まで減少した。これらの結果を図4にまとめた。また、図5は、篩上のアルミニウム箔表面の SEM 観察結果を

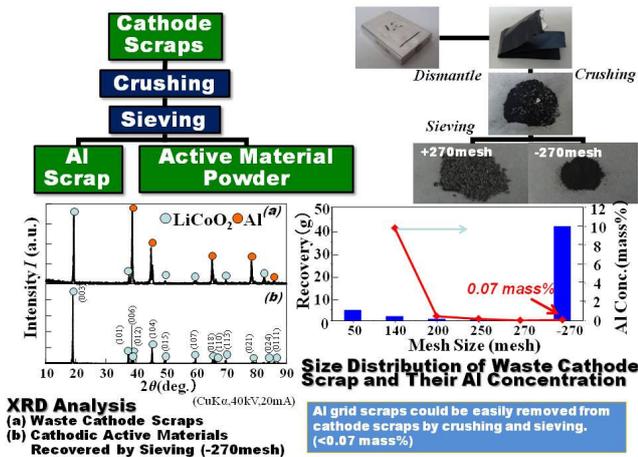


図4 廃正極の粉碎と篩分け

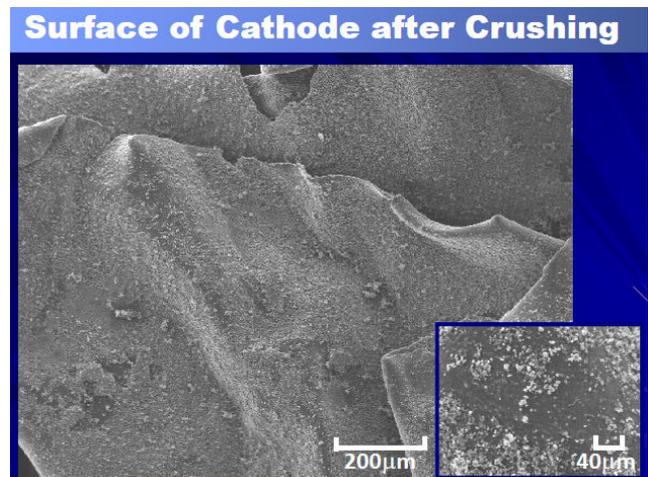


図5 粉碎後の廃正極アルミニウム箔表面の SEM 観察結果

に残留しているもののアルミニウム箔/ LiCoO_2 の正極活物質の界面において剥離が生じていることが確認された。

(3) 廃負極材の粉碎と篩分けによる銅箔の除去

銅箔の間に黒鉛シートが挟み込まれた廃負極をカッターミキサーにより粉砕した。さらに、140 mesh と 240 mesh の篩を用いた篩分けを行った。篩分け前の粉砕粉からは XRD により C (Graphite) の他、Cu が検出されたのに対し、200 mesh の篩下の粉砕粉からは C (Graphite) のみが検出された。また、化学分析の結果から、140 mesh の篩上には 0.06 mass% の Cu の残存が確認されたものの、200 mesh の篩上および篩下ではいずれも 0.01 mass% 以下まで減少した。これらの結果を図6にまとめた。図7は、篩上の銅箔表面の SEM 観察結果を示す。銅箔上に黒鉛粒子の付着は殆ど観察されず、銅箔/ LiCoO₂ の正極活物質の界面において剥離が生じていることが確認された。

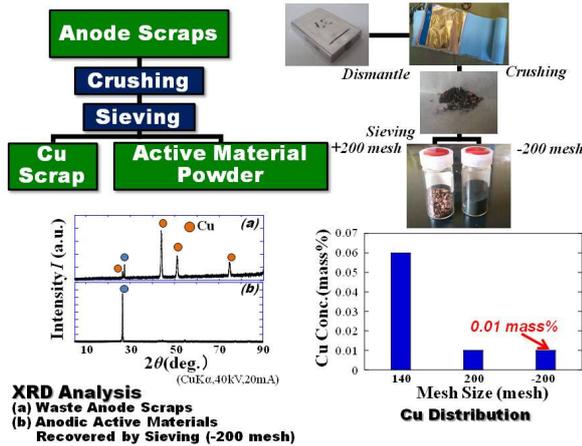


図6 廃負極の粉砕と篩分け

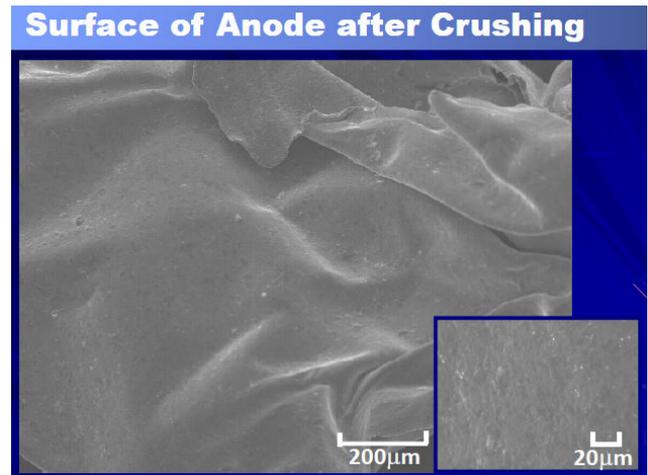


図7 粉砕後の廃負極銅箔表面のSEM観察結果

(4) 試薬の LiCoO₂ にカーボンブラックを添加した混合物の真空焙焼実験

(2) において廃正極を粉砕、篩分けした篩下の粉末 (粒度: -300 μm) についてカーボンブラックを還元剤に用いた真空焙焼実験を行った。焙焼雰囲気は 250Pa 程度の真空とした。焙焼灰の XRD から、1323 K では Co と Li₂O のピークが検出されたが、1373 K では Li₂O のピークが消滅し、Co のみとなった。同じ 1373 K における Ar 雰囲気中の焙焼では焙焼灰中に Li₂O が残存した。また、焙焼灰の化学分析の結果、焙焼前の粉砕粉の 7.18 mass% の Li 濃度に対し、焙焼時間が 3.6, 7.2, 9 ks の順に増加すると、Li 濃度は 6.41, 2.38, 0.26 mass% の順に減少した。

また、LiNiO₂: LiMn₂O₄: LiCoO₂ をモル比で 1:1:0.5 の割合で混合した模擬正極活物質に廃負極材粉砕粉を添加した試料について、1373 K で 10.8 ks の焙焼実験を行った。焙焼雰囲気は 15 Pa 程度の真空とした。焙焼灰の焙焼温度依存性を図8に示す。焙焼灰の XRD から、これまで LiCoO₂ を 1373 K で 250Pa の真空度においてカーボンブラックを用いて還元焙焼した場合、Co のみの生成が報告されてきた。これに対して、Mn が固溶した Ni-Co 固溶体の他、MnO、Li₆CoO₄ の生成が確認された。Li₆CoO₄ は Li₂O と CoO が高温で反応したものと推定され、焙焼温度を 1323 K まで下げると、Li₆CoO₄ の生成は見られなくなった。この場合、Li₂O の揮発速度が高温かつ酸素分圧が小さいほど増加することから、真空下の焙焼により Li₂O が揮発したものと考えられる。

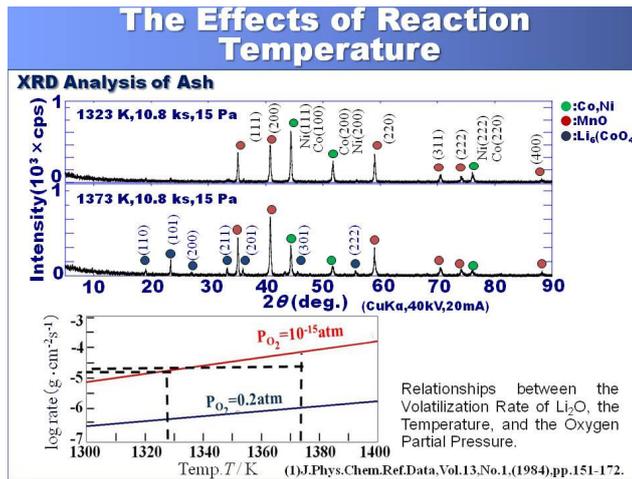


図8 腐負極材の粉碎粉を加えた $\text{LiCoO}_2, \text{LiNiO}_2, \text{LiMnO}_2$ 混合物の焙焼実験

次に、焙焼灰をエポキシ樹脂に埋め込みその断面を SEM-DDX により分析した結果を図9に示す。模擬正極活物質には $\text{LiNiO}_2 : \text{LiMn}_2\text{O}_4 : \text{LiCoO}_2$ がモル比で 1 : 1 : 1 の混合物を用いた。 Ni-Co 合金相に O と Mn が固溶することが確認された。合金中の O 濃度は 0.7~1.6 mass%, Mn 濃度は 1.9~5.2 mass%であった。また、トラップによる Li の回収を試みた。焙焼温度は 1323 K、焙焼時間は 21.6 ks とした。(A) 直管型と (B) 多段型の二種類のトラップを用いた。用いたトラップの洗浄水がアルカリ性を示すことから Li_2O がトラップ上に析出していることが確認された。図10にそれぞれのトラップを用いた場合の Li の回収率を示す。焙焼実験後は、 Li の回収率はトラップの長さや形状に依存し、(A) の直管型のトラップの場合、トラップ長 200 mm、焙焼温度 1323 K の条件下では、約 0.9 mass% の Li しか回収できなかった。トラップ長を 550 mm にすると Li の回収率が 61 mass% に上昇した。また、(B) の多段型のトラップでは、1303 K で 66 mass% の Li を回収することが出来た。とくに、523~1023 K の温度域に Li が濃縮していることがわかった。

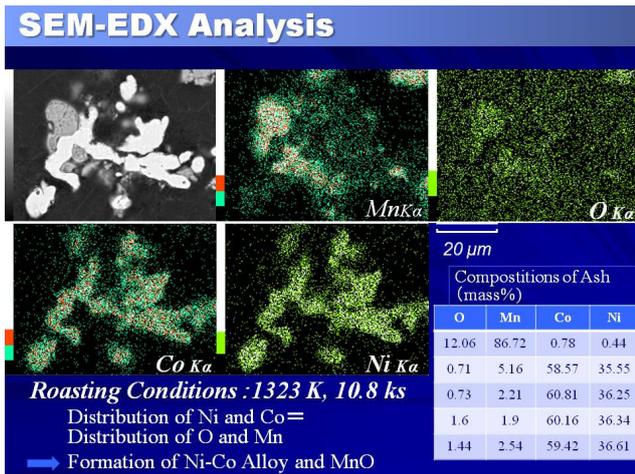


図9 焙焼灰の SEM-EDX 分析結果

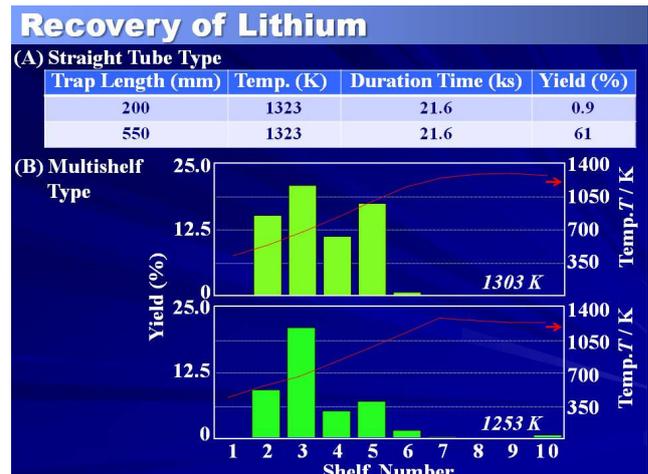


図10 リチウムの回収率

・結論

試薬の $\text{LiCoO}_2, \text{LiNiO}_2, \text{LiMn}_2\text{O}_4$ の混合物から黒鉛負極の粉碎粉を還元剤に用いた炭素還元によりレアメタル回収を試みた。最初に LiPF_6 への生石灰添加による不活化について検討し

た結果、LiF の他、熱分解生成物である PF_5 と CaO の反応により生成したものと推定される CaF_2 の生成が確認された。次に、粉碎と篩分けにより廃正極からアルミニウム箔、廃負極から銅箔の分離を試みたところ、廃正極の粉碎粉では Al 濃度が 0.07 mass%、廃負極材の粉碎粉では Cu 濃度が 0.01 mass% まで減少することを確認した。焙焼実験では、最初に 250 Pa の真空中において LiCoO_2 のカーボンブラックによる還元を試みたところ、焙焼温度が 1323 K では Co と Li_2O のピークが検出されたが、1373 K では Li_2O のピークが消滅し、Co のみとなった。次に、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 の混合物から黒鉛負極の粉碎粉を還元剤に用いた炭素還元を行ったところ、15 Pa の真空中、焙焼温度が 1373 K において、Ni-Co 合金および MnO の生成を確認した他、 Li_2O の揮発と凝縮を確認した。また、焙焼実験においてトラップ長や形状を工夫することにより、約 70 mass% 程度の Li の回収が可能になった。とくに、1023～523 K の温度域に Li が濃縮していることがわかった。

【2】 英語要旨

・ 研究課題名 :
Simultaneous Recovery of Rare Metals and Lithium from Waste Li-Ion Battery Using a Carbon Reduction Method

・ 研究代表者名及び所属 :
Shinji Hirai (Muroran Institute of Technology)
Toshihiro Kuzuya (Muroran Institute of Technology)

・ 要旨 :

Using a carbon reduction method with the pulverized powder of graphite anode-electrode materials for the reducing agent, we carried out the recovery of rare metals from a reagent mixture of LiCoO_2 , LiNiO_2 , and LiMn_2O_4 . First, we pulverized the waste cathode-electrode and anode-electrode materials and then sieved to separate aluminum from waste cathode-electrode and copper from anode-electrode materials. By the pulverization and sieving, the concentration of aluminum in the pulverized powder of the waste cathode materials was reduced to 0.07 mass% and that of copper was reduced to 0.01 mass%. In the first roasting experiment, we reduced LiCoO_2 using carbon black. The Co and Li_2O peaks were observed at a roasting temperature of 1323 K under a pressure of 250 Pa, while at a roasting temperature of 1373 K, only the Co peak was observed and the Li_2O peak disappeared. In the next roasting experiment, we reduced the mixture of LiCoO_2 , LiNiO_2 , and LiMn_2O_4 using the pulverized powder of graphite anode-electrode materials. We also attempted to recover volatilized Li_2O using a water-cooled trap. At a roasting temperature of 1373 K under a pressure of 15 Pa, we identified the formation of MnO and Ni-Co alloys, and the volatilization and condensation of Li_2O . Further, we investigated the detoxification of LiPF_6 by adding burnt lime and identified the CaF_2 formation, which is presumed to be due to the reaction of pyrolysis products PF_5 with CaO.

・ キーワード : Pulverized powder of electrode materials, Carbon reduction, Roasting experiment, Volatilized Li_2O , Water-cooled trap, Detoxify LiPF_6 , Burnt lime

【3】 総合研究報告書本文

【3-1】 研究目的

廃リチウムイオン電池や製造不良品に含まれる正極活物質から、レアメタルや産地の偏在性と独占的供給による需要ギャップが懸念される Li を回収することは資源の有効利用の点から重要である。リチウムイオン電池は、水の電気分解電圧を超える高い電圧が得られ、エネルギー密度が高いことから、モバイルコンピュータや携帯電話等の電子機器用電池の他、ハイブリット自動車用電池としても使用されている。2011 年度における世界市場規模は 1 兆 1,693 億円であるのに対し、2015 年度には 1 兆 8,834 億円に膨れ上がることが予想されている⁽¹⁾。今後は、再可能エネルギーの導入活性化やバックアップ電源需要の増加による産業用電池への展開も期待されている(図 1)。

リチウムイオン二次電池は、アルミニウム箔の両面に正極活物質が塗布された正極、銅箔に炭素材料が塗布された負極、電力を入出力するためのアルミニウムやニッケルの接続端子、 LiPF_6 のようなリチウム塩とエチレンカーボネートのような溶媒から構成される電解液からなる。とくに、正極活物質は、これまで LiCoO_2 が多く用いられてきたが、リチウムイオン二次電池のコストが正極材料に使われる Co がその 7 割を占めてきた背景から、大幅な低コストを目指すため Co を Ni、Mn、リン酸鉄などで置換したものが使用され始めている。正極は正極活物質とアセチレンブラックやカーボン等の導電剤 (2~10 mass%) およびフッ素樹脂、フッ素ゴム等の結着剤 (2~10 mass%) とを混合し、これを有機溶剤によりスラリー状にした混練物をアルミニウム箔に塗布、乾燥したのから構成される。

廃リチウムイオン二次電池のリサイクルプロセスについては湿式法と乾式法があり、一般的に、乾式法は単純なプロセスで多量の廃棄物を短時間で処理することができ、コスト的にも優れているが、湿式法と比べてリサイクルされた材料の純度に問題があると言われている。

湿式法では、正極活物質が LiCoO_2 の場合において、酸浸出を利用した Co 回収法が最も多く報告されている。代表的なリサイクルプロセスフローを図 2 に示す。廃リチウム二次イオン電池をケースごと焙焼し、さらに粉碎したものを酸浸出し、浸出液の pH を調整することにより Cu、Fe、Al を水酸化物の沈殿物として除去し、残った浸出液から Co(OH)_2 の回収と酸溶解を経て、Co を電析させることにより Co が回収される⁽²⁾。また、最初に廃リチウム二次イオン電池から電解液を抜き取り、エタノールや水で洗浄後、硫酸に浸漬することによりアルミニウム正極基板から正極活物質を剥離し、次に、固定炭素の負極粉を加えて酸浸出を行い、浸出液の pH を調整することにより Cu、Fe、Al、Ni、Co を沈殿物として除去し、さらに残った浸出液から溶媒抽出法により Li を回収しようとする試みもある⁽³⁾。これら以外にも、酸浸出を行い、浸出液の pH を調整することにより Cu、Fe、Al を除去した濾液にジ亜塩素酸ソーダを加えて Mn を Mn 酸化物として濾過回収し、さらに残液を Co 含有精製液として回収する方法も提案されている⁽⁴⁾。

一方、湿式法に対して数は少ないながらも乾式法による回収法も研究されている。 LiCoO_2 を 673 K 以上 H_2 気流中で水素還元焙焼を行うか、あるいは炭素を加えた LiCoO_2 を 1073 K 以上 Ar 雰囲気中で炭素還元焙焼を行うことにより得られた焙焼灰から水を用いた浸出により残渣に分配された Co を回収する方法が提案⁽⁵⁾されている。湿式法における酸浸出の前処理として廃リチウム二次イオン電池をケースごと焙焼する際、873 K の高温で廃リチウム二次イオン電池中の炭素やアルミニウムを一部還元剤として利用した焙焼を行い、さらに破碎したのから金属まで還元された Co を磁気選別により回収しようとする提案もある⁽⁶⁾。

現状では、解体、破砕、焙焼、選別の後、湿式法が適用されている。一部の小型電池では、電解液を残したまま最初に焙焼が行われる場合もある。これらの焙焼において、その後の湿式工程におけるリサイクルされる材料の純度を向上させるために、破砕した正極活物質に黒鉛を加えた炭素還元により Co、Ni、Mn を予め濃縮させようとする動きもある⁽⁴⁾。

しかし、いずれの方法においても Co、Ni、Mn は回収されても、一部の溶媒抽出法を併用した方法⁽⁵⁾を除き、Li は回収されていない。

本研究では、乾式法の長所を生かしながら、廃液処理や酸性排ガス処理に莫大な労力と費用を要する浸出処理を経ることなく、焙焼のみによりレアメタルと酸化リチウムを同時に分離・回収するプロセスを構築することを目的とした。最近では原材料費の大幅な低コスト化を目指した LiNiO₂、LiMn₂O₄ や LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ も正極活物質として用いられ、これらの混合物からそれぞれのレアメタルを回収する必要がある。基礎研究としてそれぞれ試薬の LiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄ の混合物から構成される模擬正極活物質から黒鉛負極材の粉碎粉を還元剤に用いた炭素還元によりレアメタル回収を試みた。また、一部の小型電池において、電解液を残したまま焙焼が行われる場合がある現状から、最初に焙焼時における電解質の不活化について検討した。本研究で提案する Co,Ni,Mo および Li の同時回収プロセスフローを **図3** に示す。

【3-2】 研究方法

実験の流れを **図4** に示す。なお、LiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄ は本荘ケミカル(株)製試薬、還元剤であるカーボンブラック（平均粒径：0.022 μm）は東海カーボン(株)製を用いた他、廃正極材および廃負極材として電解液が注入される前の工場不良品を用いた。

(1) 電解質の不活化

廃リチウムイオン電池から完全に抜き取れずに残存した電解液からジエチルカーボネート（融点：230 K、沸点：399 K）を揮発除去あるいはそのまま残した状態で LiPF₆ を無害化させる。非水系電解液の場合、溶媒の融点以下に冷凍し、凍結した電解液を比重選別や風力選別等により固形分離する方法や LiPF₆ を含んだ電解液と消石灰溶液とを反応させ CaF₂、Ca₃(PO₄)₃ として無害化させようとするプロセスが提案されている⁽⁷⁾。本研究では、この提案を検証するため（ア）LiPF₆ が LiF と有毒な PF₅ に分解する 460.7 K の分解温度未満で消石灰スラリーとの反応することを試みた他、（イ）LiPF₆ と生石灰を混合加熱し、PF₅ ガスを CaO（生石灰）に吸収させ無害化するプロセスについて検討を行った。（ア）については市販の LiPF₆（キシダ化学製）をジエチルカーボネート中で消石灰と混合することで、（イ）は LiPF₆ と生石灰を混合し TG-DTA 中で加熱することにより行った。

(2) 廃正極材の粉碎と篩分けによるアルミニウム箔の除去

カッターミキサーを用いて粉碎した粉碎粉から篩振とう機を用いた篩分けを行い、篩上に効率的にアルミニウムを残すための粉碎条件の最適化を図った。

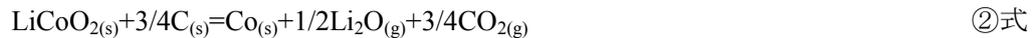
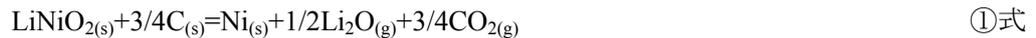
(3) 廃負極材の粉碎と篩分けによる銅箔の除去

カッターミキサーを用いて粉碎した粉碎粉から篩振とう機を用いた篩分けを行い、篩上に効率的に銅を残すための粉碎条件の最適化を図った。さらに、廃正極材と廃負極材をカッターミキサ

一で同時に粉砕し、両者を粉砕した混合粉砕粉の篩分けを行い、篩上に効率的にアルミニウム箔と銅箔を残すための粉砕条件の最適化を図った。

(4) 真空焙焼による Co, Ni, Mo および Li の同時回収

(2)において廃正極を粉砕、篩分けした篩下の粉末(粒度:-300 μm)あるいは LiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄ の混合物を模擬正極活物質とした。これらに還元剤として市販のカーボンブラックあるいは(3)で粉砕、篩分けした廃負極材粉砕粉を加えた試料を真空焙焼実験に供した。なお、試薬の正極活物質と廃負極材の粉砕粉の混合割合は、この粉砕粉を純粋な黒鉛と見なし、次の①、②、③式から求めた。



次に、それぞれの混合物を入れた黒鉛るつぼ(内径 15 mm、深さ 20 mm)をステンレス鋼製反応管に入れ、15 Pa または 250 Pa まで脱気した後、この反応管を予め所定温度まで加熱された電気炉に挿入した。実験装置の模式図を図4に示す。焙焼温度は 1323~1373 K、焙焼時間は 10.8~21.6 ks とした。また、水冷トラップにより、揮発した Li₂O の回収を試みた。焙焼灰と凝縮物の XRD、ICP 分析 (Co, Ni, Mn, Li, Al 等) を行い、炭素還元反応、酸化リチウムの揮発過程を調査した。

【3-3】 結果と考察

(1) 電解質の不活化

(ア)の方法により LiPF₆ に消石灰スラリーを常温で加えたところ、一晩保持しても CaF₂、Ca₃(PO₄)₃ の反応生成物は確認されなかった。そこで、LiPF₆ と生石灰を混合加熱する(イ)の方法を試すことにした。最初に LiPF₆ の TG-DTA 分析により、④式に従う熱分解温度および LiF の融点を確認した。その結果を図5に示す。



PF₅ そのものが有毒である他、H₂O と反応するとさらに有毒な POF₃ および HF を生成するため生石灰 (CaO) を添加することにより、⑤式の反応により無害化を試みた。



その結果、図5の 500 K における反応生成物の XRD 結果より、Ca₃(PO₄)₃ などのリン酸カルシウムや P₂O₅ の生成は確認されなかったものの CaF₂ の生成を確認することができた。

(2) 廃正極材の粉砕と篩分けによるアルミニウムの除去

LiCoO₂ がアルミニウム箔に塗布された廃正極をカッターミキサーにより粉砕した。さらに、50~270 mesh の篩を用いた篩分けを行った。正極材粉砕粉の篩分けの結果、140 mesh の篩上の粉砕粉からは XRD により LiCoO₂ の他、Al が検出されたのに対し、270 mesh の篩下の粉砕粉からは LiCoO₂ のみが検出された。また、140、200、250、270 mesh のそれぞれの篩上、270 mesh の篩下の粉砕粉の Al 濃度を化学分析したところ、Al は 140 mesh の篩上から最も多く検出された他は、大きく減少し、270 mesh の篩下の粉砕粉中では 0.07 mass% まで減少した。これらの結果を図6にまとめた。また、図7は、篩上のアルミニウム箔表面の SEM 観察結果を示す。アルミニウム箔上

に LiCoO_2 粒子が僅かに残存しているもののアルミニウム箔/ LiCoO_2 の正極活物質の界面において剥離が生じていることが確認された。

(3) 廃負極材の粉碎と篩分けによる銅の除去

銅箔の間に黒鉛シートが挟み込まれた廃負極をカッターミキサーにより粉碎した。さらに、140 mesh と 240 mesh の篩を用いた篩分けを行った。篩分け前の粉碎粉からは XRD により C (Graphite) の他、Cu が検出されたのに対し、200 mesh の篩下の粉碎粉からは C (Graphite) のみが検出された。また、化学分析の結果から、140 mesh の篩上には 0.06 mass% の Cu の残存が確認されたものの、200 mesh の篩上および篩下ではいずれも 0.01 mass% 以下まで減少した。これらの結果を図 8 にまとめた。図 9 は、篩上の銅箔表面の SEM 観察結果を示す。銅箔上に黒鉛粒子の付着は殆ど観察されず、銅箔/ LiCoO_2 の正極活物質の界面において剥離が生じていることが確認された。

(4) 真空焙焼による Co, Ni, Mo および Li の同時回収

(2) において廃正極を粉碎、篩分けした篩下の粉末 (粒度: $-300 \mu\text{m}$) についてカーボンブラックを還元剤に用いた真空焙焼実験を行った。焙焼雰囲気は 250 Pa 程度の真空とした。焙焼灰の XRD から、1323 K では Co と Li_2O のピークが検出されたが、1373 K では Li_2O のピークが消滅し、Co のみとなった。同じ 1373 K における Ar 雰囲気中の焙焼では焙焼灰中に Li_2O が残存した。また、焙焼灰の化学分析の結果、焙焼前の粉碎粉の 7.18 mass% の Li 濃度に対し、焙焼時間が 3.6, 7.2, 9 ks の順に増加すると、Li 濃度は 6.41, 2.38, 0.26 mass% の順に減少した。

また、 $\text{LiNiO}_2 : \text{LiMn}_2\text{O}_4 : \text{LiCoO}_2$ をモル比で 1 : 1 : 0.5 の割合で混合した模擬正極活物質に廃負極材粉碎粉を添加した試料について、1373 K で 10.8 ks の焙焼実験を行った。焙焼雰囲気は 15 Pa 程度の真空とした。焙焼灰の焙焼温度依存性を図 10 に示す。焙焼灰の XRD から、これまで LiCoO_2 を 1373 K で 250 Pa の真空度においてカーボンブラックを用いて還元焙焼した場合、Co のみの生成が報告されてきた。これに対して、Mn が固溶した Ni-Co 固溶体の他、 MnO 、 Li_6CoO_4 の生成が確認された。 Li_6CoO_4 は Li_2O と Co が高温で反応したものと推定され、焙焼温度を 1323 K まで下げると、 Li_6CoO_4 の生成は見られなくなった。この場合、 Li_2O の揮発速度が高温かつ酸素分圧が小さいほど増加することから⁽⁸⁾、真空下の焙焼により Li_2O となって揮発したものと考えられる。また、 MnO の生成については図 11 に示した Barin らの熱力学データ⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾から作成した標準自由エネルギー変化 (ΔG°) - 温度図から説明される。 MnO の生成は、3 価あるいは 4 価の Mn を含む Mn_2O_3 や Mn_3O_4 が、主に Mn_2O_3 では C、 Mn_3O_4 では CO による炭素還元により 2 価まで還元されたものと考えられる。

次に、焙焼灰をエポキシ樹脂に埋め込みその断面を SEM-DDX により分析した結果を図 12 に示す。模擬正極活物質には $\text{LiNiO}_2 : \text{LiMn}_2\text{O}_4 : \text{LiCoO}_2$ がモル比で 1 : 1 : 1 の混合物を用いた。Ni-Co 合金相に O と Mn が固溶することが確認された。合金中の O 濃度は 0.7~1.6 mass%、Mn 濃度は 1.9~5.2 mass% であった。また、トラップによる Li の回収を試みた。焙焼温度は 1323 K、焙焼時間は 21.6 ks とした。水冷トラップの模式図を図 13 に示す。(A) 直管型と (B) 多段型の二種類のトラップを用いた。用いたトラップの洗浄水がアルカリ性を示すことから Li_2O がトラップ上に析出していることが確認された。図 14 にそれぞれのトラップを用いた場合の Li の回収率を示す。焙焼実験後は、Li の回収率はトラップの長さや形状に依存し、(A) の直管型のトラップの場合、トラップ長 200 mm、焙焼温度 1323 K の条件下では、約 0.9 mass% の Li しか回収できなかった。トラップ長を 550 mm にすると Li の回収率が 61 mass% に上昇した。また、(B) の

多段型のトラップでは、1303 K で 66 mass% の Li を回収することが出来た。Li の回収場所を調べたところ、523~1023 K の間に Li が濃縮していることがわかった。

なお、**図15**に得られた結果をまとめた。

【3-4】 結論

試薬の LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 の混合物から黒鉛負極の粉碎粉を還元剤に用いた炭素還元によりレアメタル回収を試みた。

最初に LiPF_6 への生石灰添加による無害化について検討した結果、 LiF の他、熱分解生成物である PF_5 と CaO の反応により生成したものと推定される CaF_2 を生成が確認された。次に、粉碎と篩分けにより廃正極からアルミニウム、廃負極から銅の分離を試みたところ、廃正極の粉碎粉では Al 濃度が 0.07mass%、廃負極材の粉碎粉では Cu 濃度が 0.01mass%まで減少することを確認した。焙焼実験では、最初に LiCoO_2 のカーボンブラックによる還元を試みたところ、焙焼温度が 1323K では Co と Li_2O のピークが検出されたが、1373K では Li_2O のピークが消滅し、Co のみとなった。次に、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 の混合物から黒鉛負極の粉碎粉を還元剤に用いた炭素還元を行ったところ、焙焼温度が 1373 K において、特殊鋼用副原料として期待される Ni-Co 合金および MnO の生成を確認した他、 Li_2O の揮発と凝縮を確認した。また、焙焼実験においてトラップ長や形状を変化させることで、約 70mass% 程度の Li を回収することがわかった。

参考文献

- (1) 12月14日付け日刊産業新聞(2011)
- (2)特開 2004-214025.
- (3)特開 2007-122885.
- (4)特開 2004-10929.
- (5)特開 2004-11010.
- (6)特開 2004-46266.
- (7)特開平 11-167936
- (8) R.Lamoreaus and D.Hildenbrand: J.Phys.chem.Ref.Date, 13(1984)151.
- (9)I.Barin and O.Knacke:Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Verlag Stahleisen m.b.H., Dusseldorf (1973)
- (10)I.Barin, O.Knacke and O.Kubaschewski: Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Supplement, Verlag Stahleisen m.b.H., Dusseldorf (1973)

リチウムイオン電池の世界市場規模

2011年12月14日 日刊産業新聞

2011年度 1兆1,693億円
 小型民生用* : 91%、車載用: 8.5%

2015年度 1兆8,834億円
 小型民生用* : 52%、車載用: 33%

* 小型民生用: スマートフォン、タブレット端末

今後は、再生可能エネルギーの導入活性化やバックアップ電源需要の増加による産業用電池への展開が期待

図1 リチウムイオン二次電池の市場規模

Conventional Process for Recycling Spent Li-Ion Batteries Using Hydrometallurgy

Spent Li-Ion Batteries



図2 湿式法による従来のリサイクルプロセス

Proposal Process



図3 提案するプロセスフロー

Carbon Reduction Experiment

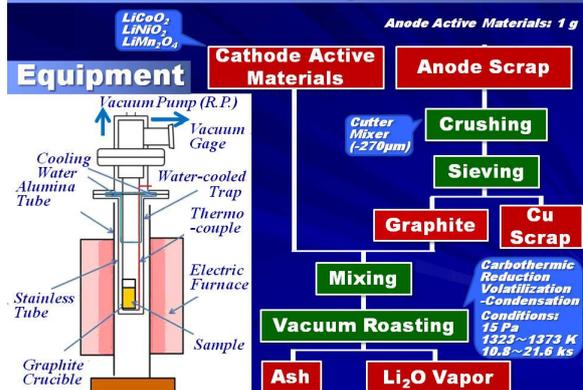


図4 実験の流れおよび装置の模式図

Detoxification of Electrolytic Solution

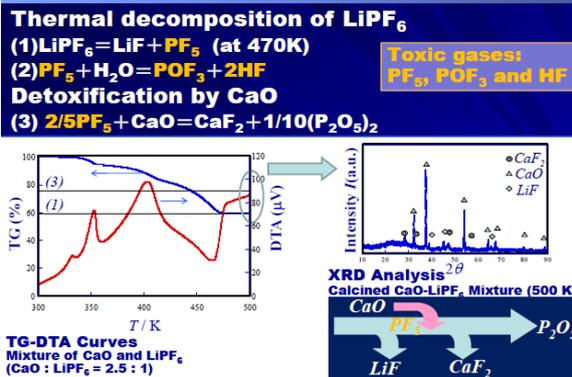


図5 電解質の不活化

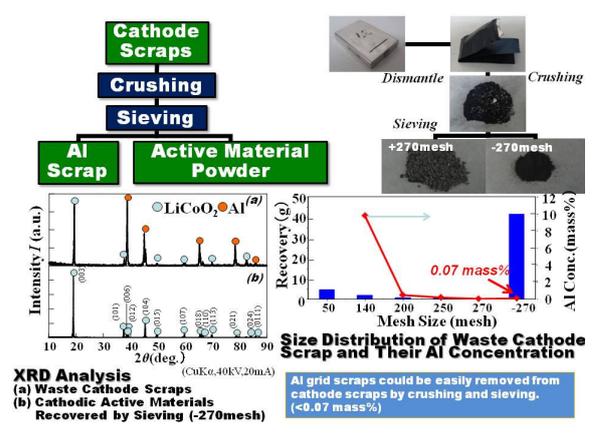


図6 廃正極の粉碎と篩分け

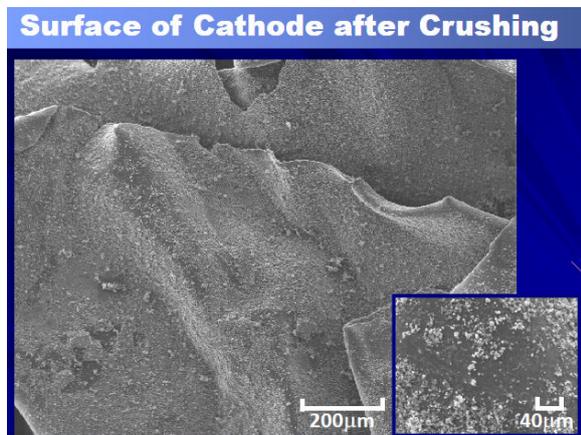


図7 粉碎後の廃正極アルミニウム箔表面の SEM 観察結果

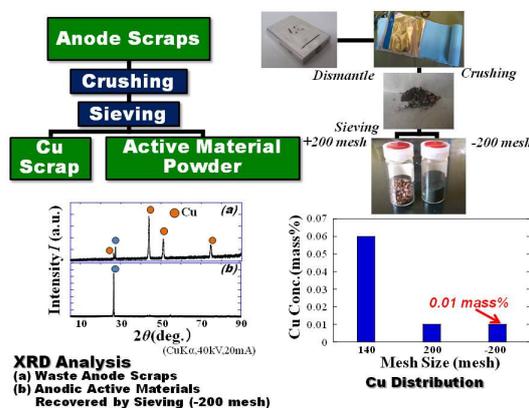


図8 廃負極の粉碎と篩分け

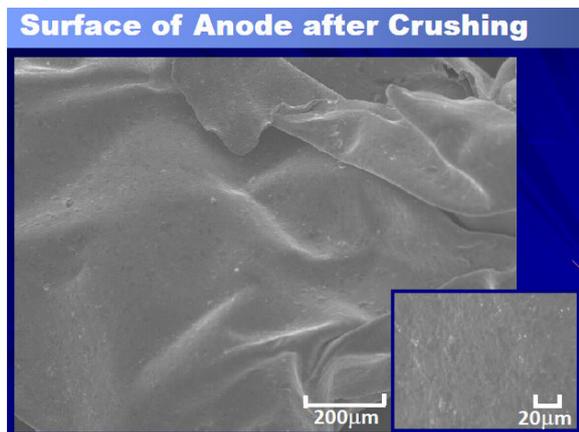


図9 粉碎後の廃負極銅箔表面の SEM 観察結果

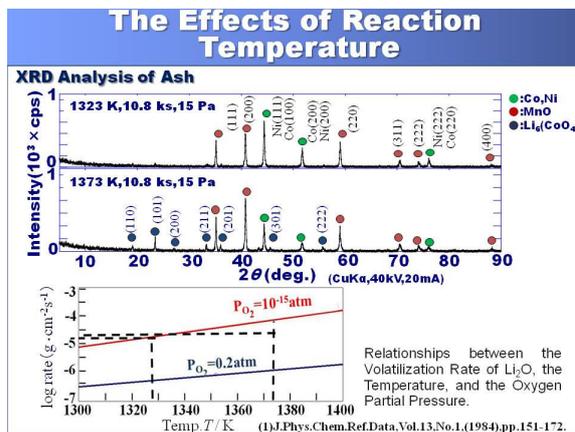


図10 廃負極材の粉碎粉を加えた LiCoO₂, LiNiO₂, LiMnO₂ 混合物の焙焼実験

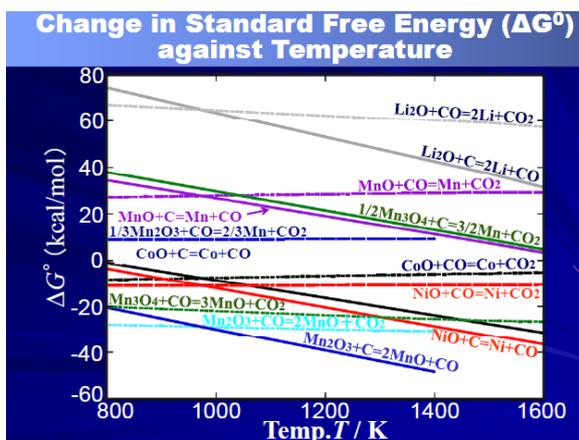


図11 酸化マンガンの炭素還元反応の標準反応自由エネルギー—温度図

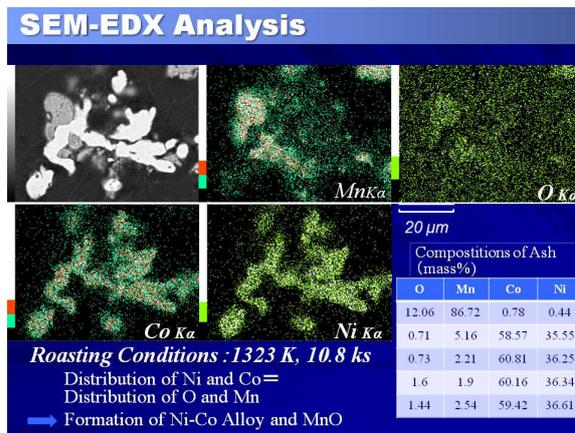


図12 焙焼灰の SEM-EDX 分析結果

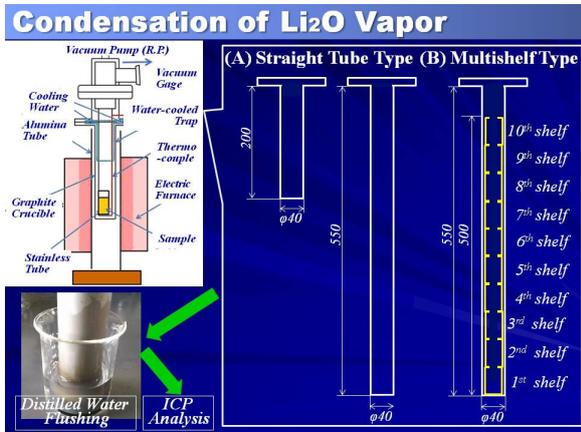


図13 冷却トラップの模式図

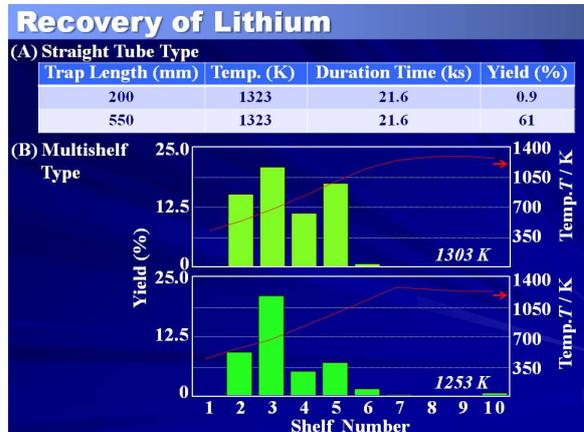


図14 リチウムの回収率

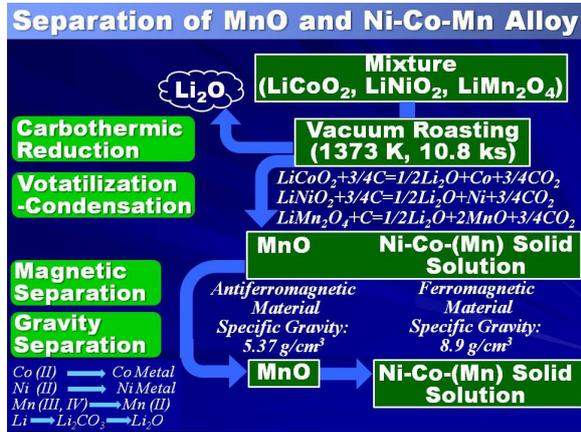


図15 結果のまとめ

【4】研究成果発表

著書

- (1) 平井伸治「レアメタル・希少金属リサイクル技術の最先端」、分担、フロンティア出版、「炭素還元によるレアメタル回収」、9頁、平成23年8月

依頼講演

- (1) 平井伸治：日本化学会北海道支部 2011 年夏季研究発表会「レアアースに関連した材料研究」平成 23 年、平成 23 年 7 月 23 日、室蘭工業大学
- (2) 平井伸治：月島機械㈱開発テーマ関連講演会「乾式法による廃リチウムイオン二次電池、ニッケル水素電池、ニッケルメッキスラッジからのレアメタル回収」平成 23 年 8 月 23 日、月島機械㈱本社
- (3) T.Kuzuya, S.Hirai and Y.Fukunaka: "Recovery of Rare Metals and Lithium from Spent Li-Ion Battery Using a Carbothermic Reduction", The 62nd ISE Annual Meeting, Niigata, Sept.12, (2011)
- (4) 井川 叔、平井伸治、葛谷俊博：日本鉄鋼協会 環境・エネルギー・社会工学部会 資源環境フォーラム 「炭素還元を利用した廃リチウム二次イオン電池からのレアメタルの回収」平成 24 年 1 月 12 日、大阪大学中ノ島センター
- (5) 平井伸治、葛谷俊博：日本粉体工学技術協会 2011 年度第 3 回電池製造技術分科会「乾式法による廃リチウムイオン二次電池からのレアメタルの回収」平成 24 年 2 月 3 日、室蘭工業大学
- (6) 井川 叔、平井伸治、葛谷俊博：日本鉄鋼協会 環境・エネルギー・社会工学部会 資源環境フォーラム 「炭素還元を利用した廃リチウム二次イオン電池からのレアメタルの回収」平成 24 年 3 月 29 日、横浜国立大学

【5】 付録（研究発表の一部を添付する。）

著書

「レアメタル・希少金属リサイクル技術の最先端」、平井伸治分担、フロンティア出版、「炭素還元によるレアメタル回収」、9頁、平成23年8月

第4章 溶融・揮発反応

2 炭素還元によるレアメタル回収

1. 酸化物の炭素還元反応⁽¹⁾

酸化物の還元反応は、金属（M）と酸素との間の親和力が基本になり、その強弱は(1)式のような酸化物生成反応の標準生成自由エネルギー変化－温度図（ $\Delta G^\circ - T$ 図）から知ることができる。Barinらの熱力学データ⁽²⁾⁽³⁾から作成した主なレアメタルの酸化物生成反応の $\Delta G^\circ - T$ 図を図1に示す。酸化物の炭素還元の基本は酸素に対する親和力の差を利用することであり、(2)式の反応の標準生成自由エネルギー変化（ ΔG° ）の線よりも上に位置する酸化物はCOで還元可能と判断される。一方、固体炭素による還元は、固体－固体、固体－液体の界面で反応が進行することになり、固体内の拡散が問題となるので反応速度の面で気体－固体反応または気体－液体反応であるCO還元に比べて不利なことも多いが、高温では(2)式の標準生成自由エネルギーの線よりも(3)式の反応が下に位置するためさらに強力な還元剤となり、難還元性の酸化物も容易に還元できる。



金属製錬では、(4)式あるいは(5)式の反応のように金属Mを得る方法は酸化鉱またはこれに準ずる原料に利用され、Fe、Zn、Sn、Pb、BiやFe-Mo、Fe-Mn、Fe-Niなどの製錬はこの例である。

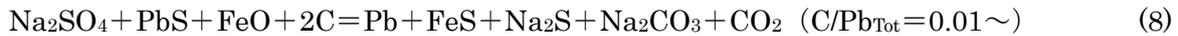


本項では、Pb自身はレアメタルには含まれないが廃棄物から炭素還元を利用したPbの回収時にレアメタルも同時に回収されるPbの回収から概説し、続いて、Ni、Cr、Mnの回収、最後に筆者らが取り組んでいる廃リチウム二次イオン電池からのレアメタルの回収について述べる。

2. Pbの回収

鉛蓄電池は、陽極板に二酸化鉛、負極板には海綿状の鉛、電解液として希硫酸を用いた二次電池である。たとえば、自動車用鉛蓄電池は、総重量比で37 wt%が正極・負極活物質、17%が陽極・負極格子、6 wt%がその他の鉛部品であり、総重量の60%が鉛製品で占められている⁽⁴⁾。廃鉛蓄電池のリサイクルプロセス⁽⁵⁾は、最初に粉砕機でケースごと粉砕し、比重選別により鉛の電極部とケースのプラスチックおよび電解液に分離される。プラスチックはさらに15 mm程のチップ状に粉砕され、ペレット化して再生プラスチック原料となる他、電解液は中和工程で中和され石膏の形で無害化される。鉛製品の部分は、鉄、珪石、石灰石などのスラグ成分およびコークスとともに熔鉱炉に投入され、還元溶融を経てPb品位が95 wt%の粗鉛に再生されている。Pbは共存する貴金属をよく溶解吸収⁽¹⁾するので、熔鉱炉には、携帯電話やICボード等の貴金属原料も投入され、金、銀、白金、パラジウムを粗鉛中に回収している。

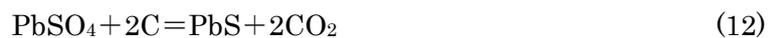
この熔鋳炉から発生するダスト、さらには鉛の電解精製時に発生するドロスにも Pb が含まれるため、これらを廃鉛蓄電池の二酸化鉛、鉛の電極部品、さらにソーダ灰 (Na₂CO₃)、鉄片、コークスとともに回転炉に投入し、ソーダ灰を添加した 900~1000 °C の炭素還元により Pb を回収することができる⁽⁶⁾。この時、鉛は Pb、PbS、PbO₂、PbSO₄ として存在し、回転炉中の反応 ((6)~(8)式) は全鉛量に対する炭素量の比 (C/Pb_{Tot}) に依存する。



これより先に PbSO₄ の残渣については、30 wt% に相当するソーダ灰を加えてペレット化した後、3 wt% の木炭を加え 950 °C で炭素還元を行うと (9) 式の反応により Pb が回収されることが明らかにされている⁽⁷⁾。

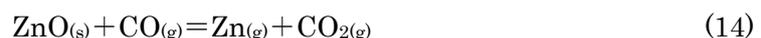


また、銅製錬の自溶炉ダストおよび湿式亜鉛製錬における浸出残渣 (鉛銀残渣) から鉛が回収されている⁽⁸⁾。自溶炉ダストから濃硫酸を用いた高温高酸浸出により Cu、Zn、Cd、As を浸出液中に溶かし、一方、Au、Ag、Pb、Sb を固体側に残存させることにより固液分離を図り、この硫酸鉛を主成分とする残渣に鉛銀残渣を加えたものの炭素還元が行われている。これらの残渣とともにコークス、鉄が黒鉛電極を使用するエルー炉に投入され、炭素還元が行われている。この時の主反応は次のように考えられている。



反応後、融体は鍍 (スラグ)、鍍 (マット)、砒鍍 (スパイス)、粗鉛の 4 相に分離され、それぞれの抽出口から抜き出される。

さらに、Pb と Zn が同時に製錬でき、さらに不純物適応力が高い ISP (Imperial Smelting Process) により、不純物品位の高い鋳石とともにリサイクル原料の処理がなされている^(9,10)。リサイクル原料には、廃鉛蓄電池、鉛ガラス屑、小型シール型蓄電池の一般ごみへの混入が原因で Pb を含む焼却灰の他、亜鉛メッキ工場からのドロス、再生亜鉛・鉛工場で発生する集塵ダスト、製鋼ダストを処理した粗酸化亜鉛が含まれる。このリサイクル原料の比率は 40% にまで達している。このプロセスでは、亜鉛精鋳、鉛精鋳、バルク鋳の他、リサイクル原料から脱硫焼結した焼結塊、さらには粗酸化亜鉛、亜鉛鋳滓等のリサイクル原料を熔鋳炉ドロスと混合して加熱成形した団鋳が用いられる。熔鋳工程では、これらを 750 °C に予熱したコークスとともに熔鋳炉に層状に装入し、羽口から 920~980 °C⁽⁹⁾あるいは 1000 °C⁽¹⁰⁾まで加熱した熱風を吹き込むことにより (14) 式で表わされる炭素還元が行われる。この時、還元消費される CO は (15) 式で示すブードワール (Boudouard) 反応のカーボンソーレション反応によって補われる。



Zn は炉内で還元揮発し、CO や CO₂ ガスとともにコンデンサーに入り、溶融鉛のスプラッシュにより急冷凝固し Pb 中に溶解する。Zn を溶解した Pb をポンプでクーリングロンドーに送り、約 430 °C まで冷却し、温度降下による溶解度差により Zn と Pb が分離される。

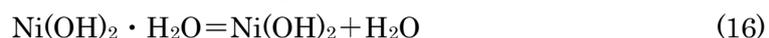
ところで、電気炉メーカーがスクラップを溶解する際に発生する製鋼ダストから Zn とともに Pb を回収しようとする動きは古くからある⁽¹¹⁾。この製鋼ダストには 20~26 wt% の Zn、16~25 wt% の Fe、2~6 wt% の Pb、0.03~0.10 wt% の Cd の他に 6~11 wt% の塩素が含まれる。ロータリーキルンを用い、一方から製鋼ダスト、還元剤としてコークスを投入し、他方から燃料油、微

炭そークスを吹き込みながら加熱する。また、堅型溶解炉を用いて、製鋼ダスト、ークス、石灰石を投入し、空気を吹き込みながら還元雰囲気として還元する方法もある。いずれも、出口で酸化され Fe、Pb、Cd などを含む粗酸化亜鉛として回収される。真鍮溶製時のダストにも 60 wt% に近い Zn、10 wt% に近い Cu の他、1~2 wt% の Pb が含まれ、Zn の回収が目的ではあるが炭素還元により Pb を回収することができる⁽¹²⁾。

また、ゴミ焼却灰から Fe、Zn とともに Pb、Cr などを回収するために炭素還元の利用が提案されている。サブマージドアーク炉を用いたゴミ焼却灰の熔融処理は、炉の中に挿入したカーボン電極を介して処理物自体に通電し、電気アークとジュール熱で加熱する炉であり、熔融を酸素の少ない強還元雰囲気で行うことができる。このため、ゴミ焼却灰中の Fe、Pb、Cr、Cd、Zn、Cu、Au、Ag などの金属成分が金属単体まで還元され、低沸点成分である Zn、Pb、Cd などが熔融飛灰として電気集塵機やバグフィルターで回収され、高沸点成分である Fe、Au、Ag、Cu などは熔融スラグの下に集まり、有価物として回収することができる⁽¹³⁾。還元雰囲気です融融可能な炉であればサブマージドアーク炉である必要もなく、ークスあるいは可燃ゴミから得られたゴミ炭化物粉を焼却灰とともに炉に投入するか、あるいはゴミ炭化物粉とゴミ焼却灰とを混合したペレットの投入も提案されている⁽¹⁴⁾。

2. Ni の回収

フィルタープレスなどの機械的圧搾処理を行いある程度の水分を除去したニッケルメッキスラッジからの Ni の回収に炭素還元が利用される場合⁽¹⁵⁾。このニッケルメッキスラッジには、50~85 wt% の大量の水分が含まれる他、0.9~8.4 wt% の Ni、0.6~11 wt% の CaO、4 wt% 以下の P、16 wt% 以下の Fe が含まれる。そこで、最初にニッケルメッキスラッジを 200 °C で乾燥することにより水分を除きスラッジの容積を半減させた後 ((16)式)、500 °C 近傍の高温で加熱することによりスラッジ中に含まれる水酸化物、硫化物を NiO とし ((17)式)、さらに木炭、黒鉛、ークスなどの炭素源を加えて非酸化性雰囲気中 800 °C 近傍で加熱する予備還元 ((18)式)、続いて非酸化性雰囲気中炭素源とともに 1500~1850 °C に加熱する融融還元 ((19)式) を経てステンレス鋼など合金鋼用の母合金として回収することができる。融融還元時には、貝殻粉を投入し、分解生成した CaO を利用した脱リン、脱硫も検討されている。



また、ステンレス鋼の酸洗スラッジから Ni 回収を目的とした、マイクロ波を利用した NiO の炭素還元に関する基礎研究もなされている⁽¹⁶⁾。炭素がマイクロ波を吸収しやすいことに加え、重金属酸化物はマイクロ波を吸収しやすいものが比較的多いため、加熱の効率化および迅速化が期待され、さらにマイクロ波照射による反応促進効果も期待される。NiO 粉末 (粒径 7 μm と 200 μm) と還元剤として黒鉛粉末 (粒径 5 μm と 20 μm) の混合粉末を透明石英製ホルダーに充填し、マイクロ波加熱 (2.45 GHz, 200 W) を行った。その結果、600 °C 以上で還元が進行し、700 °C では 5 分間のマイクロ波加熱で還元率が 93%、10 分間では 100% に達し、また電気炉による加熱よりも十分低い温度で還元が進行することを確認されている。また、NiO 粉末と黒鉛粉末の粒径の影響について検討がなされ、とくに黒鉛粉末が細かい場合、還元率が顕著に増加したことから、下記の反応 ((20)、(21)式) によって還元が進行するものと推定されている。



ハンダ含有ニッケル合金からの Pb、Sn とともに Ni を回収しようとする提案もなされている⁽¹⁷⁾。

バレルメッキでは、樽（バレル）の中に製品とメッキ液を入れ、バレルを回転しながら均一な膜厚でメッキを行うことができる。とくに、セラミックスあるいはプラスチックからなる電子部品の表面に導電性のメッキを行う場合には、メッキ初期には電気を通さないので、製品とともにφ 0.1~1 mm の鉄製ボール（ダミーボール）がバレルに投入され、メッキ毎にボール表面に Ni と Sn あるいは Pb が積層して次第に大きくなる現象が見られる。このようにハンダ含有ニッケル合金が積層したダミーボールから剥離したハンダ含有ニッケル合金からも炭素還元により Ni を回収する試みがなされている。ハンダ含有ニッケル合金にスラグ成分として Al₂O₃、CaO、Si 源として SiO₂、還元剤としてコークスを添加し、強還元雰囲気下で、1400~1600 °C で加熱することにより、Ni と Si の親和力が大きいことから Ni は Ni-Si 合金とし、また Si と Sn の溶解度が殆どないことから金属 Sn 単体、さらに揮発した Pb をそれぞれ回収することができる。

水酸化ニッケルの正極、水酸化カドミウムの負極と水酸化カリウム水溶液の電解液から構成される廃ニッケル・ニッカド電池から Cd とともに Ni を回収する場合も炭素還元が利用される⁽¹⁸⁾。KOH の電解液を除いた後、手選別により Ni(OH)₂ の正極板、Cd(OH)₂ の負極板および負極板を支えるニッケルメッキが施された鉄のグリッド板を取り出し、乾燥の後、これらをハンマーミルにより 1/2 インチ程度まで砕いたものに対して 2.5 wt% のコークスを添加し、900 °C で 2 時間の還元が行われる。その間、還元生成した Cd 蒸気を凝縮させることにより純度 99.8wt% の Cd の他、さらに、0.02 wt% の Cd を含む Ni-Fe 合金を回収することができる。

同じく炭素還元により、重油飛灰から V とともに Ni を回収しようとする報告もある⁽¹⁹⁾。重油飛灰を 1100 °C に加熱することにより脱硫、脱炭を行い V₂O₃ と NiO を濃化させた後、フェロシリコンとともに黒鉛をつぼを用いた誘導加熱炉に投入し、熔融させることにより 15 wt% の V と 6 wt% の Ni を含むフェロバナジウムを作製することができる。

3. Cr の回収

ステンレス鋼の製鋼工場やフェロクロムの製錬工場から発生するダストやステンレス鋼の酸洗浄設備から出るスラッジを圧搾したフィルタープレスケーキは、6 価クロムを含む⁽²⁰⁾。これらに、鉄とともに木炭、コークス、廃炭素製品などの還元剤を加えアーク炉、電気炉、太陽光やマイクロ波を利用した加熱炉により Cr を含むフェロアロイとして回収する多くの試みがなされている。また、転炉を用いた製鋼工程において、溶鋼中の溶存炭素を用いた炭素還元も提案されている⁽²¹⁾。ステンレス鋼、耐熱鋼など特殊鋼製造過程において発生するスラグ、耐火物、ダスト、スクラップなどのクロム含有廃棄物から、転炉を利用することにより、6 価クロムの溶出の恐れがあるクロム酸化物を含まないスラグを作製し、さらに Cr を有価元素としてフェロクロムの代替に利用することができる。最初の吹錬で脱 Si または脱 P 精錬を行った後にスラグを排出し、続いて吹錬を行いこの脱 C 精錬時にクロム含有廃棄物を投入し、溶鋼中の炭素による炭素還元により溶鋼中に移行する Cr を有価元素として利用しようとするものである。

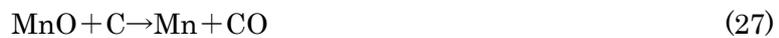
ステンレス精錬スラグから Cr を回収するためにマイクロ波を用いた炭素還元の研究も行われている⁽²²⁾。12.7 wt% の Fe₂O₃、27 wt% の Cr₂O₃、2.9 wt% の Al₂O₃ を含み、CaO/SiO₂ が 1.51 のスラグ約 10 g に 2 g の黒鉛を添加し、マイクロ波（2.45 GHz、1600 W）を照射したところ、71 秒で 1000 °C、約 4 分で 1900 °C に達し、フェロクロムとして Cr の回収を可能にしている。

4. Mn の回収

正極かつ減極剤として二酸化マンガンを、負極に亜鉛、電解液に塩化亜鉛が用いられるマンガン電池からサブマージドアーク炉を用いた炭素還元により Mn をフェロマンガンとして回収することができる⁽²³⁾。マンガン電池は、5.4~17.5 wt% の Zn、0.6 wt% 以下の ZnO、最大 0.04 wt% の Hg、17~38 wt% の MnO₂、15~26 wt% の Fe、1~3 wt% の Cu の他、3~5 wt% の有機物と 5~

16 wt%の電解液から構成される。マンガン電池を解体・粉砕後、磁力選別を行い非磁性のものから作製したペレットの他、マンガン電池から Hg、電解液、有機物を除くために 300～700 °Cのシャフト炉に投入したもの、さらには還元剤として黒鉛、良好なスラグを作製するために CaO、SiO₂、Al₂O₃、MgO それぞれを同時にサブマージドアーク炉に投入し、約 1500 °Cで炭素還元がなされた。この炭素還元により、ZnO ダストの他、Mn は Fe-Mn と MnO を含むスラグとして回収することができる。

この時の炭素還元反応は次のように考えられている。MnO₂は(21)式または(22)式の反応により MnO まで還元され、同時に起るそれぞれの温度範囲の(23)～(24)式の熱分解反応によっても MnO が生成するものと考えられている。そして、MoO は(25)式または(26)式により炭素と反応し、Mn まで還元されるか、または炭化物を形成する。



5. 廃リチウムイオン電池から Li、Co、Ni、Mn の回収

ここでは、筆者らが携わってきた廃リチウムイオン電池から炭素還元を利用した Li、Co、Ni、Mn の回収について述べる。リチウムイオン電池は、水の電気分解電圧を超える高い電圧が得られ、エネルギー密度が高いことから、モバイルコンピュータや携帯電話等の電子機器用電池の他、ハイブリット自動車用電池としても使用されている。従来から、正極活物質の焙焼と酸浸出を組み合わせたプロセスにより Co、Ni、Mn は回収されてきたが、Li は回収されていない。乾式法によるレアメタルの回収が可能になると、酸浸出処理で用いた大量の廃液処理や発生した酸性排ガス処理の問題が解決され、有利になると考えた。

リチウムイオン二次電池は、アルミニウム箔の両面に正極活物質が塗布された正極、銅箔に炭素材料が塗布された負極、電力を入出力するためのアルミニウムやニッケルの接続端子、LiPF₆ のようなリチウム塩とエチレンカーボネートのような溶媒から構成される電解液からなる。とくに、正極活物質は、これまで LiCoO₂ が多く用いられてきたが、リチウムイオン二次電池のコストが正極材料に使われる Co がその 7 割を占めてきた背景から、大幅な低コストを目指すため Co を Ni、Mn、リン酸鉄などで置換したものが使用され始めている。正極は正極活物質とアセチレンブラックやカーボン等の導電剤 (2～10 wt%) およびフッ素樹脂、フッ素ゴム等の結着剤 (2～10wt%) とを混合し、これを有機溶剤によりスラリー状にした混練物をアルミニウム箔に塗布、乾燥したものから構成される。

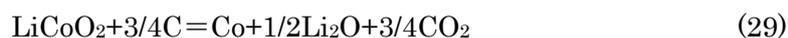
廃リチウムイオン二次電池からレアメタルを回収するプロセスは、湿式法を利用し、正極活物質が LiCoO₂ の場合において、酸浸出を利用した Co を回収法が最も多く報告されている。廃リチウム二次イオン電池をケースごと焙焼し、さらに粉砕したものから酸浸出を行い、浸出液の pH を調整することにより Cu、Fe、Al を水酸化物の沈殿物として除去し、残った浸出液から Co(OH)₂ の析出と酸溶解を経て、Co を電析させることにより Co が回収される⁽²⁴⁾。また、最初に廃リチウム二次イオン電池から電解液を抜き取り、エタノールや水で洗浄後、硫酸に浸漬することによりアルミニウム正極基板から正極活物質を剥離させ、次に、固定炭素の負極粉を加えて酸浸出を行い、浸出液の pH を調整することにより Cu、Fe、Al、Ni、Co を沈殿物として除去し、さらに残った残液から溶媒抽出法による Li を回収することができる⁽²⁵⁾。また、酸浸出を行い、浸出液の

pH を調整することにより Cu、Fe、Al を除去した濾液にジ亜塩素酸ソーダを加えて Mn を Mn 酸化物として濾過回収し、さらに残液を Co 含有精製液として回収する方法もある⁽²⁶⁾。

湿式法に対して数は少ないながらも乾式法による回収法も提案されている。コバルト酸リチウムを 400 °C 以上 H₂ 気流中で水素還元焙焼を行うか、あるいは炭素を加えたコバルト酸リチウムを 800 °C 以上 Ar 雰囲気中で炭素還元焙焼を行うことにより得られた焙焼灰から水を用いた浸出により残渣に分配された Co を回収する方法が提案されている⁽²⁷⁾。湿式法における酸浸出の前処理として廃リチウム二次イオン電池をケースごと焙焼する際、600 °C の高温で廃リチウム二次イオン電池中の炭素やアルミニウムを一部還元剤として利用した焙焼を行い、さらに破碎したのから金属まで還元された Co を磁気選別により回収しようとする提案もある⁽²⁸⁾。

筆者らの炭素還元焙焼では、LiCoO₂ がアルミニウム箔に塗布された廃正極材品をカッターミキサーにより粉碎し、篩分けの後、篩下の粉末にカーボンブラックを添加した混合物について焙焼実験を行った。雰囲気は、金属 Co の他に Li を Li₂O として回収するため、Li₂O の揮発速度が高温かつ酸素分圧が小さいほど増加することから⁽²⁹⁾、250 Pa 程度の真空とした。

最初の廃正極材粉碎粉の篩分けでは、アルミニウム箔は粗い篩いほど篩上に多く残り、最も細かい—270 mesh の篩下の粉碎粉中の Al 組成は 0.07 wt% 程度まで減少していることを確認した。ところで、カーボンブラックの添加量は、粉碎粉を純粋な LiCoO₂ と見なし、次の(29)式から求めた。還元材にはカーボンブラックの代わりに、負極材の黒鉛を粉碎したのものも使用できる。



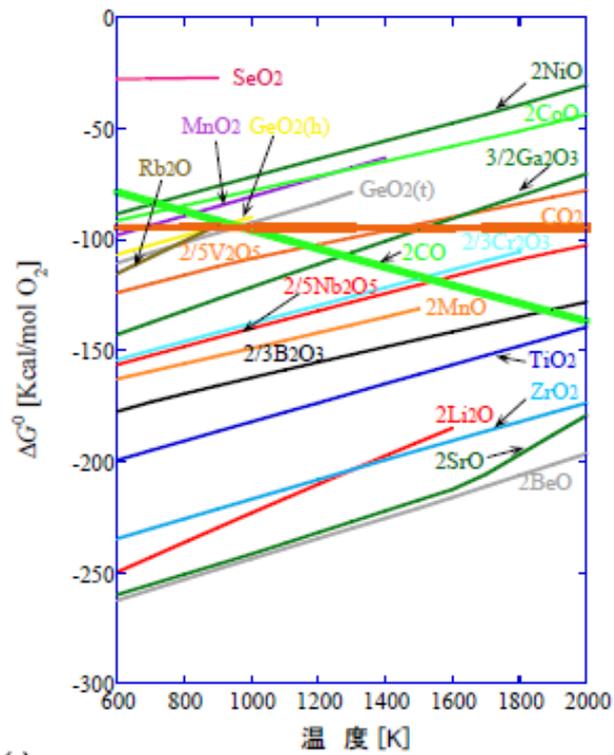
焙焼灰の X 線回折から、焙焼温度が 1050 °C では Co と Li₂O が検出されたが、1100 °C では Li₂O のピークが消滅し、金属 Co のみとなった。また、焙焼灰の化学分析を行うと、焙焼前の粉碎粉の 7.18 wt% の Li 濃度に対し、焙焼時間が 1、2、2.5 時間の順に増加すると、Li 濃度は 6.41、2.38、0.26 wt% の順に減少した。Li は蒸気圧が大きい Li₂O として揮発し、コンデンサーにより回収された。

今後は、正極活物質に LiCoO₂ 以外のリチウム金属酸化物の使用も予想されることから、LiCoO₂、LiNiO₂、LiMnO₂ をモル比で 1 : 1 : 0.5 の割合で混合し、還元材としてカーボンブラックを添加し、真空中 1100 °C で炭素還元焙焼を行った。その結果、揮発した Li₂O の他、原子比で Co : Ni : Mn が 1 : 1 : 0.2 の固溶体および MnO の生成を確認している。

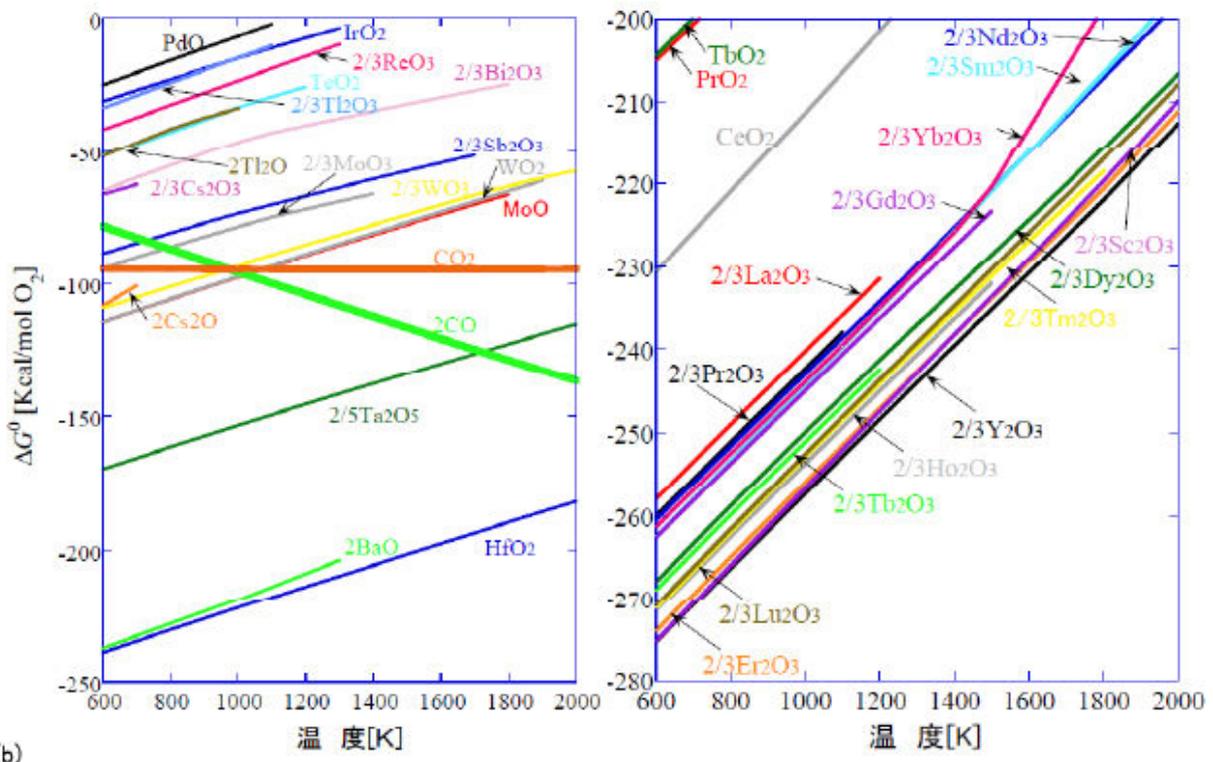
参考文献

- (1)阿座上竹四、栗倉泰弘：金属化学入門シリーズ 3、金属製錬工学、日本金属学会、(2006)1,6,59.
- (2)I.Barin and O.Knacke:Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Verlag Stahleisen m.b.H., Dusseldorf (1973)
- (3)I.Barin, O.Knacke and O.Kubaschewski: Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Supplement, Verlag Stahleisen m.b.H., Dusseldorf (1973)
- (4)南部 彰：自動車用鉛蓄電池のリサイクルの動向、鉛と亜鉛、(2005)23.
- (5)柳澤寛人：神岡鋳業(株)における亜鉛・鉛製錬、J.MMIJ、123(2007) 651.
- (6)A.Guerrero, A.Romero, R.Morales and F.Chavez: Thermodynamic Analysis of The Soda Ash Smelting of Lead Acid Battery Residue in a Rotary Furnace, Canadian Metallurgical Quarterly,36(1997)121.
- (7)C.Picklesa and J.Toguri: The soda ash smelting of lead-acid battery residue, Resources, Conservation and Recycling, Resources, Conservation and Recycling,9(1993)155.
- (8)光根 裕、佐藤重樹：小坂製錬所における鉛製錬、J.MMIJ、123(2007) 630.
- (9)露口誠一：播磨事業所における亜鉛・鉛製錬、J.MMIJ、123(2007) 666.
- (10)吾妻伸一：八戸製錬所における亜鉛・鉛製錬、J.MMIJ、123(2007) 661.

- (11)越村英雄：二、三の非鉄金属スクラップからの有価金属の回収と高純度化、「資源ゴミからのレアメタル・非鉄金属の高度リサイクル技術」、NTS、東京、(1994)27.
- (12)Ö.Kahvecioglu, B.Derin and O.Yücel: Carbothermal Recovery of Zinc from Brass Ash, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*,112(2003)C95.
- (13)特開平 9-196573.
- (14)特開 2009-249711.
- (15)特開 2006-274309
- (16)N.Yoshikawa, E.Ishizuka, K.Mashiko and S.Taniguchi : Carbon Reduction Kinetics of NiO by Microwave Heating of the Seorated Electric and Magnetic Fields, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 38B(2007)863.
- (17)特開平 11-106846
- (18)D.Wilson and H.Makar : A Pyrometallurgical Method for Processing Ni-Cd Scrap Batteries, Report of Investigations,United States Department of Interior, Bureau of Mines, 8574(1981).
- (19)M.Abdel-latif : Recovery of Vanadium and Nickel from Petroleum Flyash, *Minerals Engineering*, 15(2002)953.
- (20)G.Ma and A.Garbers-Craig: A Review on the Characteristics, Formation Mechanism and Treatment Processes of Cr(VI)-Containing Pyrometallurgical Wastes, *The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 106(2006)753.
- (21)特開 2005-60740.
- (22)森田一樹：マイクロ波熱炭素還元による廃棄物・スラグの資源化、*金属*、76 (2006) 882.
- (23)R.Sánchez-Alvarado and B.Friedrich: Optimisation of the FeMn and ZnO Production from Spent Pyrolised Primary Batteries—Feasibility of a DC-Submerged Arc Furnace Process, *World of Metallurgy-ERZMETALL*, 61(2008)220.
- (24)特開 2004-214025.
- (25)特開 2007-122885.
- (26)特開 2004-10929.
- (27)特開 2004-11010.
- (28)特開 2004-46266.
- (29)R.Lamoreaus and D.Hildenbrand: High Temperature Vaporization Behavior of Oxide,I,Alkali Metal Binary Oxides, 13(1984)151.



(a)



(b)

図1 主なレアメタルの酸化物生成反応の $\Delta G^\circ - T$ 図