

湿式処理法を用いた希少金属リサイクルのための新プロセスに関する研究

高野, 雅俊

<https://hdl.handle.net/2324/4784561>

出版情報 : Kyushu University, 2021, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

氏 名 : 高野 雅俊

論 文 名 : 湿式処理法を用いた希少金属リサイクルのための新プロセスに関する研究

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

産業社会を支えるレアメタルは様々な工業製品に用いられており、我々の生活を支えている。最近では地球温暖化抑制のために二酸化炭素排出量削減の動きが加速しており、車載用二次電池や太陽光発電の需要はさらに増加すると予測され、都市鉱山の重要性がますます高まると考えられる。本研究ではリチウムイオン電池、Ni-MH 電池および CIGS 太陽電池に使用されるニッケル、コバルト、希土類金属およびガリウムを、使用済み製品または工程中間品から回収する新規リサイクルプロセスを検討した。

第1章では、希少金属の概要、本研究で用いられる湿式製錬技術および金属リサイクルシステムの課題について述べた。

第2章では、高濃度にマンガンが存在する系から、コバルトを回収するためにLIX63とカルボン酸系抽出剤またはアミン系抽出剤の混合抽出剤を用いた混合抽出系を検討し、抽出特性の変化から抽出に影響を与える要因を明らかにした。オキシム系抽出剤であるLIX63にカルボン酸系抽出剤またはアミン系抽出剤を添加することで、抽出曲線がシフトすることを確認した。添加する抽出剤のpKaが小さいほど、より低pH側へシフトし、pKaが大きいほど、より高pH側へシフトすることがわかった。スロー解析法から、コバルトを抽出しているのはLIX63であることがわかった。また、カルボン酸系抽出剤は電子吸引性によりプロトン交換反応を促進し、アミン系抽出剤は電子供与性により、プロトン交換反応を阻害することが示唆された。抽出曲線のシフトはコバルトとマンガンの同様に起こるため、多くの混合抽出系で選択性が向上しなかった。一方で、コバルトの場合は1級アミンであるn-オクチルアミンとの混合抽出系だけが特異な挙動を示し、抽出特性がほとんど変化しないことが確認できた。その結果、コバルトとマンガンの分離性が向上した。コバルトの分離性が改善したのは、各アミンとの分子間相互作用等がマンガンの場合とコバルトの場合とで異なることによると推察された。添加剤による特定金属の分離性向上や抽出機構の解明は、工業的な利用価値が高く、本研究により、コバルトを効率的に回収する新プロセスのための有用な知見を得ることができた。

第3章では、使用済み Ni-MH 電池の正極・負極混合粉末からニッケル、コバルトおよび希土類金属を回収するプロセスを検討した。環境保全に配慮した沈殿法と溶媒抽出法を組み合わせた回収プロセスを構築し、既存のニッケル製錬所で使用可能なニッケル・コバルト混合硫化物と、希土類金属製品の製造工程で使用可能な希土類金属の硫酸複塩を回収した。ラボ実験で最適な浸出条件を選定し、パイロット試験ではニッケル 89%、コバルト 94%、イットリウム 95%、ランタン 99%、

セリウム 99%と高い浸出率が得られた、硫酸複沈殿ではラボ実験で最適な沈殿条件を見出し、パイロット試験ではランタンとセリウムを 99%以上の高い沈殿率で回収した。一方で、イットリウムはラボ実験で 99%の沈殿率であったが、パイロット試験ではスケールアップの影響で沈殿率は 41~72%にとどまった。しかしながら、D2EHPA を用いた溶媒抽出工程を付加することで 98%まで回収率が向上する可能性を明らかにした。ラボ実験ではイットリウム以外の重希土類金属であるエルビウム、ホルミウム及びツリウムも硫酸複塩沈殿による共沈回収が可能であることを確認した。硫化物沈殿では他の工程と同様にラボ実験で最適条件を選定し、パイロット試験では 96~98%の沈殿率でニッケル・コバルト混合硫化物を回収した。希土類金属の硫酸複塩に含まれるニッケルとコバルトの含有量はそれぞれ 0.04%、0.005%、ニッケル・コバルト混合硫化物中のイットリウム、ランタン、セリウムの含有量はそれぞれ 0.049%、0.007%、0.003%と低い値となり、既存のニッケル製錬所や希土類金属製品の製造工程で使用可能な中間原料を回収することができた。本研究により、使用済み Ni-MH 電池から重希土類金属であるイットリウムを軽希土類金属とともに共沈回収するための新しい知見を得ることができた。また、構築した新プロセスは使用済み Ni-MH 電池のリサイクルに十分有効であることが実証できた。

第 4 章では、使用済みの銅-ガリウムターゲットからガリウムを回収するために、電解法と沈殿法を組み合わせた乾式処理を必要としない湿式精製プロセスを検討した。回収したガリウムは、純度が 4N グレードであり、銅-ガリウムターゲットの原料としてリサイクルできる可能性を確認できた。実機操業では、実収率向上のために液や残渣の繰り返しを行う可能性があり、不純物が濃縮する懸念がある。また、電解溶解や電解採取での電流効率向上のために、電解液の液性、極間距離などの最適化を行う必要があることが明らかとなった。

第 5 章では各章において得られた知見を纏め、さらに今後の課題と展望を述べて総括した。