

硫酸法による耐熱陶器廃棄物からのリチウム資源の回収

橋本典嗣*, 西山 亨**, 新島聖治**, 林 茂雄**, 松浦真也**, 増山和晃**

Lithium Extraction from Heat-resistant Ware Waste by Sulfuric Acid Process

Noritsugu HASHIMOTO, Toru NISHIYAMA, Seiji NIJIMA, Shigeo HAYASHI,
Shinya MATSUURA and Kazuaki MASUYAMA

The heat-resistant wares, which are the main products of Yokkaichi-Banko ware, contain about 2 % lithium in terms of lithium oxide equivalent, because petalite is used as a raw material to improve thermal shock resistance. In this study, the recovery of lithium resources from heat-resistant ware waste using the sulfuric acid process was investigated. The heat-resistant ware waste was reacted with sulfuric acid, and lithium sulfate was extracted into water. After neutralization and filtration to remove impurities, sodium carbonate was added to precipitate lithium carbonate. Analysis of this precipitate using powder X-ray diffraction confirmed that it was a single phase of lithium carbonate. This indicates that lithium resources can be recovered even from the heat-resistant ware waste with low lithium content and impurities.

Keywords: Lithium Extraction, Heat-resistant Ware Waste, Sulfuric Acid Process, Petalite

1. はじめに

四日市萬古焼の主力製品である土鍋等の耐熱陶器は、耐熱衝撃性を向上させるために原料としてペタライト（理論組成： $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot8\text{SiO}_2$ ）を使用している^{1,2)}。ペタライトは1100 °C以上で焼成することによって β -スポジュメン固溶体に転移し、低熱膨張化することが知られている³⁾。通常、耐熱陶器には40 wt.%程度のペタライトが使用されている¹⁾ことから、耐熱陶器中のリチウム(Li)含有量は酸化リチウム(Li_2O)換算で2 wt.%程度である。現状、焼成時に不良となつた耐熱陶器のリサイクルは進んでおらず、一部、シャモットとして原料に添加するなどの再利用が行われているだけである。一方、リチウムイオン二次電池に使用されるなど、Liの需要は伸びていることから、耐熱陶器廃棄物からLiだけでも回収できればその

意義は大きいと考えられる。

現在、主にLi生産の原料として用いられるものとしてかん水、スポジュメンなどの鉱石がある。これらを出発原料として多くは炭酸リチウム(Li_2CO_3)に精製され、その後、各種化合物に加工される⁴⁾。スポジュメンを出発原料とした場合、仮焼して β -スポジュメンとしたものを用い、硫酸焙焼、水浸出したものを浄液後、 Li_2CO_3 として回収する方法（硫酸法）が一般的である。また、スポジュメンに比べLi含有量の少ない鉱物であるペタライトからのLi浸出もなされている^{5,6)}。

そこで本研究では、焼成時に不良となるなどした耐熱陶器廃棄物を対象とし、Li資源の回収に取り組んだ。鉱石からのLi生産では硫酸法が一般的であるため、本研究においても硫酸法を用い、Li含有量が少なく、不純物を多く含む耐熱陶器廃棄物からでもLi資源を回収することが可能であるか検討を行った。なお、スポジュメンではあらかじめ試料を仮焼してから処理する必要があるが、

* 窯業研究室伊賀分室

** 窯業研究室

Table 1 Chemical composition of heat-resistant ware waste used in this study.

Specimen	Chemical composition / wt.%											
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Li ₂ O	Loss on ignition
Sample A	68.82	25.48	0.84	0.34	0.04	0.25	0.60	0.37	1.02	0.05	2.21	0.25
Sample B	67.20	23.30	3.33	0.25	0.02	0.79	0.31	0.58	0.94	0.02	2.28	1.16

Table 2 Median diameter of heat-resistant ware waste after milling.

Specimen	Median diameter, D_{50} / μm
Sample A	8.98
Sample B	7.72

耐熱陶器廃棄物の場合、すでに焼成してあるためその必要がないことも利点の1つである。

2. 実験方法

2.1 Li 資源回収に用いた耐熱陶器廃棄物

耐熱陶器廃棄物として鉄分が少ないもの (Sample A) と多いもの (Sample B) の2種類を準備した。それぞれの耐熱陶器廃棄物を2 mm以下に粗粉碎後、ポットミルを用いて細磨し、Li 資源回収用の試料として供した。これらの試料について、ガラスピード法による蛍光X線分析装置 (XRF、リガク製 ZSX Primus III+) を用いた定量分析を行った。また、原子吸光分光光度計 (AA、島津製作所製 AA-7800F) を用いて Li 含有量を分析した。さらに粉碎した試料の粒度分布をレーザー式粒度分析装置 (堀場製作所製 LA-920) によって測定した。それぞれの試料の定量分析値を Table 1 に、粒度分布から得られたメジアン径 (D_{50}) を Table 2 に示す。

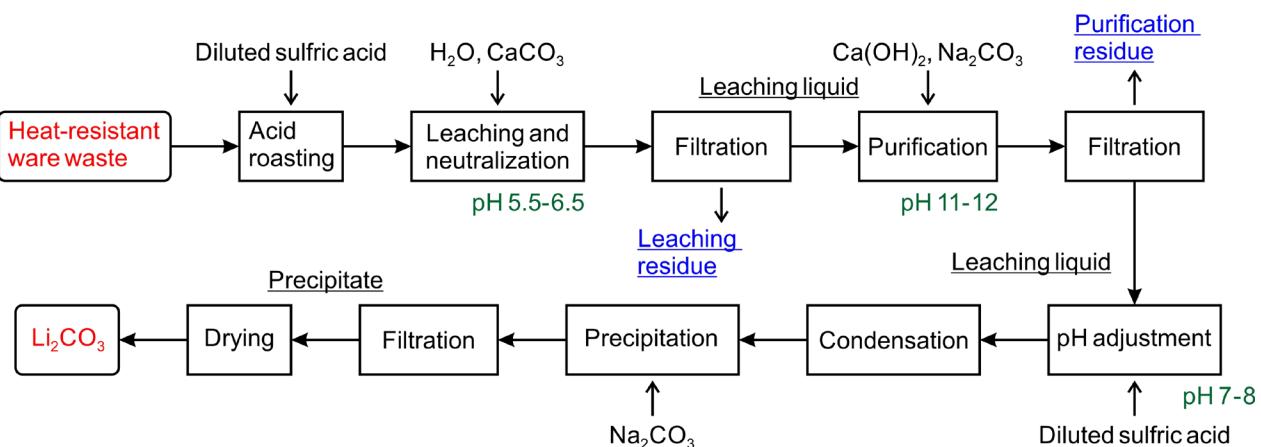
(XRF、リガク製 ZSX Primus III+) を用いた定量分析を行った。また、原子吸光分光光度計 (AA、島津製作所製 AA-7800F) を用いて Li 含有量を分析した。さらに粉碎した試料の粒度分布をレーザー式粒度分析装置 (堀場製作所製 LA-920) によって測定した。それぞれの試料の定量分析値を Table 1 に、粒度分布から得られたメジアン径 (D_{50}) を Table 2 に示す。

2.2 硫酸法における最適な反応温度および H_2SO_4 量の検討

硫酸法における最適な反応温度について検討するため、反応温度を変化させた試料を準備した。まず Sample A を試料とし 5 g 秤量したものを 100 mL ビーカに入れ、10 倍に希釈した硫酸 (H_2SO_4 (1+9)) を 3 mL 加えた。次にホットプレート上で 1 h 乾燥することで水分を蒸発させた後、200~350 °C で 3 h 加熱した。加熱後、蒸留水を加え 50 °C で 1 h 搅拌することで Li の浸出を行った。ろ過した浸出液について AA による Li 濃度の分析を行い、Sample A に含有する Li 量との比較から浸出率を算出した。また反応に最適な H_2SO_4 量について検討を行うために、試料 5 g に対し H_2SO_4 (1+9) の添加量を 3~5 mL に変化させ、250 °C で反応させた試料の調製も行い、同様の方法で浸出率を算出した。

2.3 硫酸法による Li 資源の回収

硫酸法による Li 資源回収のプロセスを Fig. 1 に示す。試料を 25 g 入れた 300 mL ビーカに H_2SO_4 (1+9) を 15 mL 加え、ホットプレート上で 1 h 乾燥することで水分を蒸発させた。その後、250 °C に設定したホットプレート上で 3 h 加熱を行った。加熱後の試料に蒸留水を加え、50 °C で 1 h 搅拌することで Li を浸出した。さらに得られた浸出液に

Fig. 1 Flowchart for the recovery of Li_2CO_3 from heat-resistant ware waste by sulfuric acid process.

pHが5.5～6.5となるよう炭酸カルシウム(CaCO_3)を加え、50 °Cで1 h攪拌を行うことで中和を行い、中和した溶液をろ過することで不溶成分を取り除いた。このとき、ろ紙上に残った残渣を Leaching residue と呼ぶ。次に不純物を取り除くために水酸化カルシウム (Ca(OH)_2) を加え30 min攪拌し、続いて炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) を加え、pHを11～12とした溶液をさらに30 min攪拌した。その後、ろ過を行うことで不溶成分を取り除いた。このとき、ろ紙上に残った残渣を Purification residue と呼ぶ。このろ液に H_2SO_4 (1+9)を加え pHを7～8程度に調整したもので95～100 °Cで加熱・濃縮した後、 Na_2CO_3 飽和溶液を加え沈殿物を生成させた。得られた沈殿物を捕集し、温水で洗浄後、乾燥させることで Li_2CO_3 を得た。

2.4 硫酸法における残渣および得られた沈殿物の分析

ろ過によって不純物を取り除く際に得られた残渣 (Leaching residue および Purification residue)について、粉末X線回折装置 (XRD、リガク製 SmartLab SE)による相組成の分析を行った。さらにXRFを用いたFP法による半定量分析も行った。また、最終的に回収された沈殿物について、XRDによる相組成分析を行い市販の Li_2CO_3 との比較を行った。

さらに得られた沈殿物を再び溶液とし、AA および高周波プラズマ発光分光分析装置 (ICP、島津製作所製 ICPS-8100)による定量分析を行った。

3. 結果と考察

3.1 硫酸法における反応温度および硫酸量の影響

Sample Aについて、硫酸法におけるLi浸出率と反応温度の関係をFig. 2に示す。この図から、反応温度250 °CでLiの浸出率は最も高くなり、さらに温度を上昇させると浸出率が低下することが分かった。この温度上昇に伴うLi浸出率の低下は、 H_2SO_4 の沸点が290 °Cであるため、 H_2SO_4 が揮発したためではないかと考えられる。

次にFig. 3にLi浸出率と反応に用いた H_2SO_4 (1+9)添加量の関係を示す。この図から H_2SO_4 (1+9)の添加量は、試料5 gに対し4 mL以上であれば浸出率が84%程度となり、ほぼ一定となることから、 H_2SO_4 (1+9)の添加量として4 mL以上必要である

ことが分かった。仮に耐熱陶器廃棄物中の Li_2O 含有量が2.2 wt.%とすると、試料5 g中に含まれる Li_2O は0.11 gとなる。このときに Li_2O との反応に必要な H_2SO_4 (1+9)量は1.96 mLと理論上計算できる。しかし実際は H_2SO_4 (1+9)を2倍以上の4 mL添加する必要がある結果となった。この理由として、耐熱陶器廃棄物中のLi含有量が少ないと認め、試料中のLiが H_2SO_4 に十分に浸されなかつたため、Li浸出率が低下したものと考えられる。

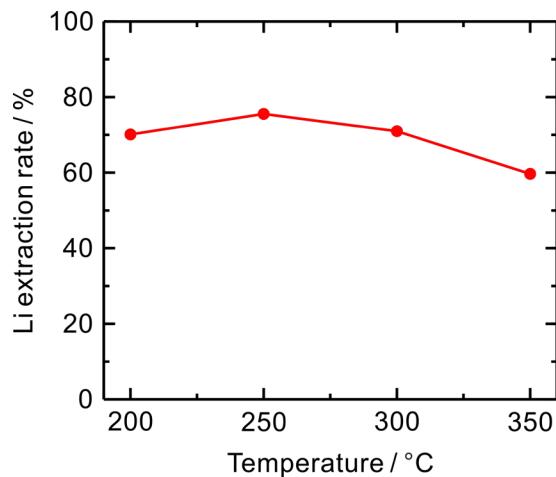


Fig. 2 Effect of reaction temperature on Li extraction rate.

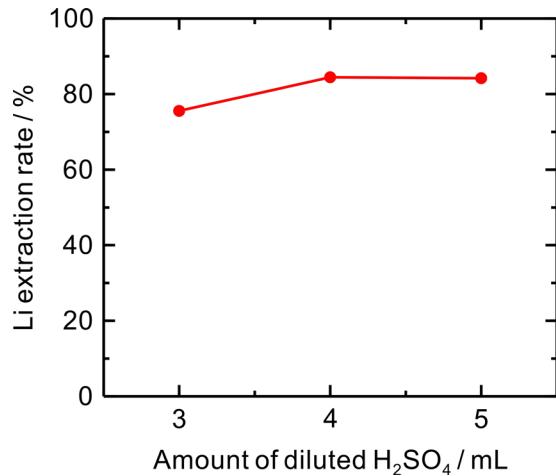


Fig. 3 Effect of amount of diluted H_2SO_4 on Li extraction rate.

3.2 硫酸法における不純物の除去

硫酸法によるLi資源回収のプロセスにおいて、浸出・中和後に不純物としてろ紙上に残った残渣 (Leaching residue) の半定量分析結果をTable 3に、XRDパターンをFig. 4にそれぞれ示す。Table 3の

Table 3 Semi-quantitative analysis of leaching residues.

Specimen	Chemical composition / wt.%															
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	BaO	TiO ₂	MgO	ZnO	MnO	Rb ₂ O	P ₂ O ₅	NiO	ZrO ₂	Cr ₂ O ₃
Sample A	59.56	25.93	6.31	3.65	1.20	1.17	0.56	0.45	0.38	0.31	0.05	0.04	0.03	0.02	-	-
Sample B	59.15	23.71	5.81	4.60	4.33	1.09	-	0.29	0.21	0.62	0.03	0.03	0.02	-	0.07	0.02

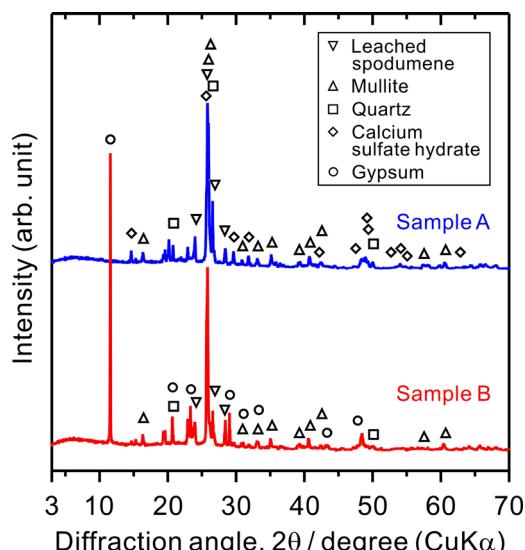


Fig. 4 XRD patterns of leaching residues obtained from Samples A and B.

分析値から、Leaching residue には耐熱陶器廃棄物に含まれる主な成分である SiO₂ や Al₂O₃、酸焙焼や中和工程で添加した S や Ca が含まれていることが分かる。また、Sample A と Sample B を比較すると、Sample B に多く含まれる Fe₂O₃ が残渣にも多く含まれていたため、この工程で除去されていることが分かる。また Fig. 4 の XRD パターンから、主に耐熱陶器の主相であるムライトや Li が抜けたβ-スポジュメン、余剰の H₂SO₄ と CaCO₃ が反応した硫酸カルシウム水和物などが確認できた。このことから、最初の H₂SO₄ との反応において耐熱陶器廃棄物中の多くの成分が取り除かれていることが分かった。

次に Li 資源回収のプロセスにおいて、精製後に不純物としてろ紙上に残った残渣（Purification residue）の半定量分析結果を Table 4 に、XRD パ

ターンを Fig. 5 にそれぞれ示す。Table 4 および Fig. 5 から Purification residue では、直前の工程で添加した Ca がカルサイトとして、さらに Mg や Mn なども精製工程で取り除かれていることが確認できた。

3.3 硫酸法により得られた Li₂CO₃ の分析

Sample A および Sample B から得られた沈殿物の XRD パターンを、比較のため市販 Li₂CO₃ の XRD パターンとともに Fig. 6 に示す。この図から市販の Li₂CO₃ と Sample A および Sample B から得られた沈殿物では大きな違いはなく、Li₂CO₃ 以外の結晶相も確認することができなかった。このことから、Li 含有量が少なく、不純物の多い耐熱陶器廃棄物から Li 資源を回収できることが確認できた。また、Sample A および Sample B で大きな違いがなかったことから、不純物の影響をあまり

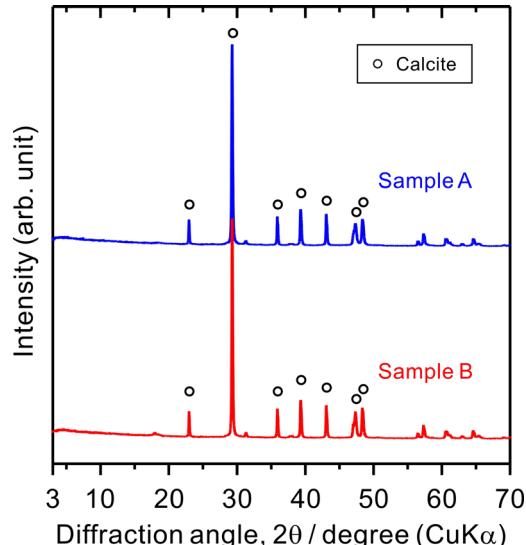


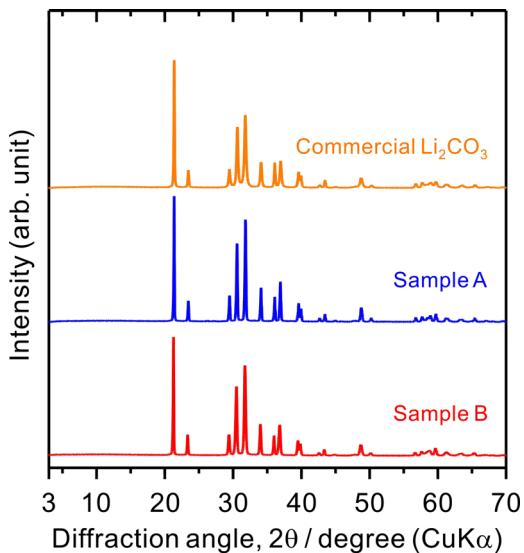
Fig. 5 XRD patterns of purification residues obtained from Samples A and B.

Table 4 Semi-quantitative analysis of purification residues.

Specimen	Chemical composition / wt.%										
	CaO	MgO	SO ₃	ZnO	MnO	NiO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	SrO	P ₂ O ₅
Sample A	59.56	25.93	6.31	3.65	1.20	1.17	0.56	0.45	0.38	0.31	0.05
Sample B	59.15	23.71	5.81	4.60	4.33	1.09	-	0.29	0.21	0.62	0.03

Table 5 Chemical analysis of impurities in precipitate obtained from Sample A.

Specimen	Average content / wt.%							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	
Sample A	0.14	tr.	tr.	0.12	0.22	0.16	tr.	tr.

Fig. 6 XRD patterns of commercial Li₂CO₃ and precipitates obtained from Samples A and B.

受けずに Li を回収できることが明らかとなった。次に溶液化した沈殿物の AA および ICP による定量分析結果（酸化物換算）を Table 5 に示す。なおこれらの値は、それぞれの元素について 2 点もしくは 5 点の試料の分析値を平均したものである。Table 5 から沈殿中には、不純物として主に Mg, Ca, Na, Si を含んでいることが分かる。ここで Si については浸出工程で、Mg および Ca については精製工程で除去されるものである。また Na は沈殿物を洗浄する際に除去されるものであるが、十分に洗浄できておらず除去できていない可能性がある。

4. まとめ

本研究では、焼成時に不良となった耐熱陶器廃棄物からの Li 資源の回収に取り組んだ。耐熱陶器廃棄物はスピジュメンなどのリチア系鉱物と比べ

Li 含有量が少なく、また不純物が多いにも関わらず、従来の硫酸法を用いて Li₂CO₃ として回収できることが確認できた。得られた Li₂CO₃ は XRD 測定から単相であり、市販のものと比較しても大きな違いはなかった。このことから、試料とした耐熱陶器廃棄物中の不純物の影響はあまり受けず、Li 資源を回収できることが明らかとなった。現状、Li の回収率は 45 %程度であることから、今後は Li 回収率の向上に向け、検討を行っていく予定である。

参考文献

- 1) 國枝勝利：“萬古・土鍋の製法”. セラミックス, 9, 571–572 (1994)
- 2) 伊藤 隆ほか：“耐熱陶器の技術動向”. セラミックス, 2, 602–605 (2017)
- 3) F. A. Hummel: “Thermal Expansion Properties of Natural Lithia Minerals”. Foote Prints, 20, p3–11 (1948)
- 4) 大久保聰：“リチウム生産技術概略 一現状および今後の動向—”. 金属資源レポート, 48, (2019)
- 5) T. Gao et al.: “Lithium extraction from hard rock lithium ores (spodumene, lepidolite, zinnwaldite, petalite): Technology, resources, environment and cost”. China Geology, 6, p137–153 (2023)
- 6) O. Sitando et al.: “Processing of a Zimbabwean petalite to obtain lithium carbonate”. Int. J. Miner. Proc., 102–103, p45–50 (2012)

（本研究は、産業廃棄物等活用型共同研究推進事業において実施し、産業廃棄物税を財源としています。）