

耐熱陶器（土鍋等）廃棄物からのリチウム資源回収技術に関する研究

—リチウム抽出条件の検討—

林 茂雄*, 西山 亨*, 橋本典嗣*, 新島聖治*

Development of Lithium Resource Recovery Technology from Heat Resistant Ceramic Tableware
- Investigation of Lithium Extraction Conditions -

Shigeo HAYASHI, Toru NISHIYAMA, Noritsugu HASHIMOTO and Seiji NIJIMA

The purpose of this study is to develop a basic technology for recovering lithium from heat resistant ceramic tableware waste. We investigated the heating temperature and heating time to extract lithium from heat resistant ceramic tableware waste using concentrated sulfuric acid or concentrated hydrochloric acid. In the case that one gram of heat resistant ceramic tableware waste was added to 3 mL of concentrated sulfuric acid and heated at 250 °C for 3 hours, the recovery rate of lithium was 100 %. On the other hand, extraction using concentrated hydrochloric acid resulted in inefficient recovery rate of lithium less than 10 %.

Keywords: Lithium, Resource Recovery Technology, Heat Resistant Ceramics, β -Spodumene Solid Solution, Petalite

1. はじめに

三重県は耐熱陶器（土鍋等）生産量が日本一であり、全国シェアの約 80 %を占めている（図 1）¹⁾。昭和 34 年に四日市萬古焼産地にて、リチウム含有鉱石であるペタライトを使用した低熱膨張性素地（ペタライト質陶土）を開発して、急加熱・急冷却しても割れない土鍋が製造され²⁾、今日まで市場でのイニシアティブを取っている。しかしながら、四日市萬古焼土鍋の生産において不良品が 5 %程度発生しており³⁾、土鍋製造における最大の廃棄物である。

三重県工業研究所ではこれまでに、耐熱陶器（土鍋等）の不良品をペタライト質陶土の原料に再利用する技術開発に取り組み、不良品の添加量は 3 %以下が適切であることを見出した⁴⁾⁶⁾。四日市萬古焼土鍋の原料（耐熱陶土）に 40~50 %使用し

ているペタライト鉱石は、4 %程度の酸化リチウムを含有している。

ところで、世界的なカーボンニュートラルの社会を実現しようとする取組を通して、電気自動車が普及し、それに伴って、リチウムイオン電池の需要が急激に拡大している。その結果、リチウムの主要な原料である炭酸リチウムの価格は 2021 年 4 月から約 1 年間で 5 倍超に高騰した。リチウム資源は、国内では産出せず、豪州等からのスポジューメン鉱石あるいは南米等の塩湖から得ている。炭酸リチウムへの濃縮・精製は、それら産出国に加え、中国での生産が 50 %を占める⁶⁾。

このようにリチウム資源は貴重であり、これを耐熱陶器（土鍋等）の廃棄物から回収する技術を開発することを目的に、スポジューメン鉱石からリチウムを濃硫酸にて抽出する生産技術⁶⁾について検討した。なお、産業技術以外では、リチウム含有鉱石（スポジューメンなど）、リチウム化合物

* 窯業研究室

(NCA 活物質)，あるいはリチウムイオン電池から水酸化ナトリウムを用いてリチウムを回収する方法は提案されている⁷⁾が，土鍋の廃棄物からリチ

ウムを回収する報告はない．また，環境負荷の小さい濃硫酸を用いた抽出方法についても検討し，一定の成果が得られたので報告する．

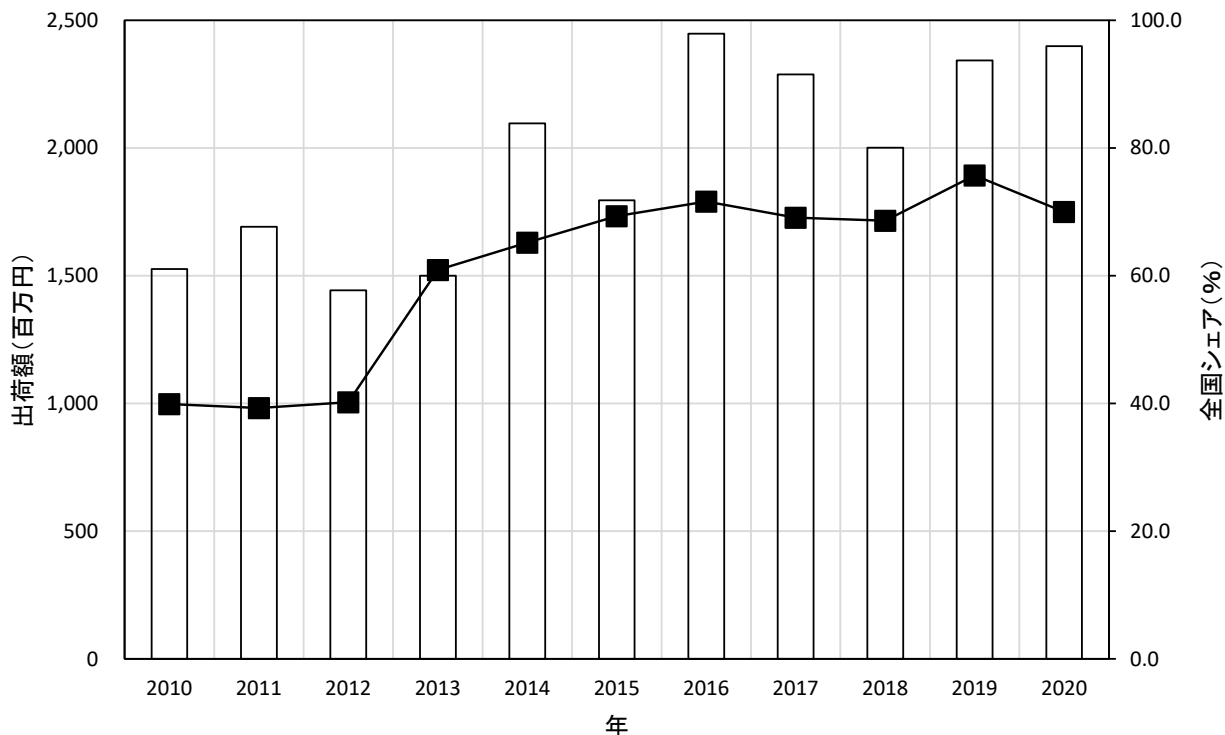
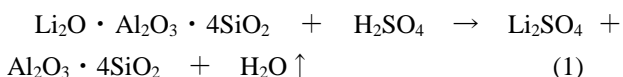


図1 三重県の陶磁器製台所・調理用品出荷額と全国シェア（経済センサス・工業統計より作成）

2. 実験方法

2.1 濃硫酸を用いたリチウム抽出

スポジュメン鉱石からリチウムを抽出する生産技術では，まず，硫酸への溶解度を向上させるために，スポジュメン鉱石（ α 型）を1050～1150℃で焙焼して， β スポジュメンに変化させる．次に， β スポジュメンの微粉に硫酸を理論値（式(1)の化学反応式に示されるモル比）より若干過剰に混合し，硫酸焙焼炉で約250℃に加熱すると，次式(1)にて β スポジュメン（ $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ ）中の Li_2O だけが硫酸リチウム（ Li_2SO_4 ）に変化する⁸⁾．この硫酸リチウムは水に容易に溶解することを利用してリチウムを抽出することができる．



リチウムを抽出するのに用いた耐熱陶器の廃棄物は，市販の耐熱陶土（細目土）を用いて約1200℃で焼成された茶色釉薬の土鍋である．その土鍋廃棄物は Li_2O が2.21%のものであり，これをポットミルに

て24時間粉碎してメディアン径7.5 μm に調整したものを試料とした．なお，耐熱陶器は，1160～1200℃程度で焼成して製造しているので，この加熱にてペタライトは β スポジュメン固溶体に結晶構造が変化する．よって，スポジュメン鉱石からリチウムを製造する場合のような焙焼は不要であり，省エネルギーの観点でも利点がある．

試料1gを100mLビーカーに入れ，濃硫酸(>96%) 2～3mLを添加して，ホットプレートにて250℃で，1～3時間加熱することで，リチウムの抽出を行った．また，濃硫酸溶液量の影響を確認するために，試料1gを100mLビーカーに入れ，濃硫酸1～5mLを添加して，ホットプレートにて250℃で3時間加熱することで，リチウムの抽出を行った．抽出液は，ろ紙5Bにてろ過して，残渣は蒸留水で洗浄してろ紙に回収した．ろ液は，メスフラスコで250mLに定容した．

なお，式(1)に基づけば， β スポジュメン1g (2.68 $\times 10^{-3}$ mol) に対して濃硫酸は0.26g (0.15 mL) が必

要であるが、試料粉末 1 g に濃硫酸がすべて接触するには 1 mL は必要でもあることから、濃硫酸の添加量は 1 mL 以上にした。

2.2 濃塩酸を用いたリチウム抽出

濃硫酸よりも環境負荷が小さいことが期待できる濃塩酸を用いてリチウムの抽出を行った。2.1 と同じ試料 1 g を 100 mL ビーカーに入れ、濃塩酸 (35%) 1~30 mL を添加して、ホットプレートにて 100 °C で 1~24 時間加熱することで、リチウムの抽出を行った。抽出液は、ろ紙 5B にてろ過して、残渣は蒸留水で洗浄してろ紙に回収した。ろ液は、メスフラスコで 200 mL に定容した。

2.3 抽出したリチウムの定量分析

濃硫酸を用いた抽出液は、20 倍に希釈して、フレーム式原子吸光分光光度計を用いて検量線法にてリチウムの定量分析を行った。なお、検量線用の標準溶液は、リチウム 1~7 ppm に調製した硫酸マトリックス溶液を用いた。次に、濃塩酸を用いた抽出液は、希釈せずにフレーム式原子吸光分光光度計を用いて検量線法にてリチウムの定量分析を行った。なお、検量線用の標準溶液は、リチウム 1~5 ppm に調製した塩酸マトリックス溶液を用いた。

2.4 試料と抽出残渣の定性分析

試料である土鍋廃棄物と試料を濃硫酸や濃塩酸で抽出した残渣は、粉末 X 線回折装置を用いて、化合物の定性分析を行った。

3. 結果と考察

3.1 濃硫酸を用いたリチウム抽出

濃硫酸抽出におけるリチウム抽出濃度と回収率を表 1 に示す。濃硫酸を 2~3 mL 用いた抽出では、250 °C での加熱時間が 2 時間以上であるとリチウム回収率が高くなる傾向であった。ただし、抽出液を 20 倍に希釈してリチウムの定量分析を行ったので、希釈誤差により、回収率の正確さはやや劣る。次に、250 °C で 3 時間加熱した場合の濃硫酸添加量 (1~5 mL) によるリチウム回収率は、土鍋廃棄物 1g に対して濃硫酸の添加量が 1~3 mL にて、リチウム回収率は 95% 以上であり、3 mL の場合は 100% の回収率であった。ただし、炭酸リチウムを生成するための後工程である中和工程などにおいては過剰な硫酸が悪影響を及ぼすので、濃硫酸はできる限り少量が望ましい。

表 1 濃硫酸抽出におけるリチウム回収率

濃硫酸	加熱時間	1 時間	2 時間	3 時間
1mL	Li ₂ O(%)	—	—	2.17
	回収率(%)	—	—	98.2
2mL	Li ₂ O(%)	2.03	2.11	2.10
	回収率(%)	91.9	95.5	95.0
3mL	Li ₂ O(%)	1.95	2.06	2.21
	回収率(%)	88.2	93.2	100.0
4mL	Li ₂ O(%)	—	—	2.05
	回収率(%)	—	—	92.8
5mL	Li ₂ O(%)	—	—	2.12
	回収率(%)	—	—	95.9

3.2 濃塩酸を用いたリチウム抽出

濃塩酸抽出における抽出時間の違いによるリチウム回収率を図 2 に示す。抽出時間が 1~12 時間と増加するとともに、リチウムの回収率は、3.6~7.7% まで増加したが、24 時間まで加熱してもリチウムの回収率は 12 時間と同じ 7.7% であった。このことから 100 °C の濃塩酸を用いたリチウム抽出は、12 時間以上加熱してもリチウム回収率の増加は期待できない可能性がある。

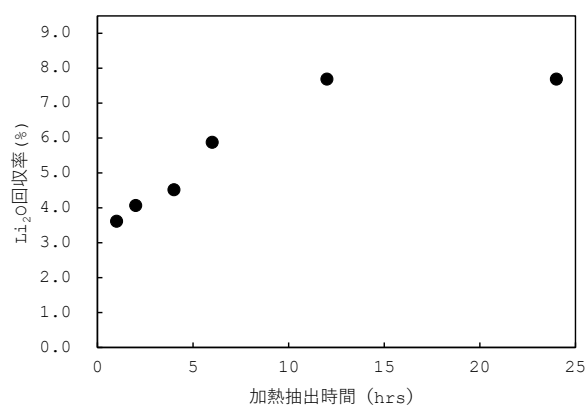


図 2 加熱時間によるリチウム回収率(濃塩酸 10mL)

次に、濃塩酸添加量の違いによるリチウム回収率を図 3 に示す。濃塩酸を用いた抽出にて、6 時間加熱の場合、土鍋廃棄物 1g に対して濃塩酸量 5 mL 程度がリチウム回収率は高かった。濃塩酸量を 10 mL 以上に増量しても逆にリチウム回収率は減少することがわかった。濃塩酸を用いた抽出では、いずれの抽出条件であっても濃硫酸を用いた場合と比べて、

回収率は10%未満であり、効率の悪い結果となった。

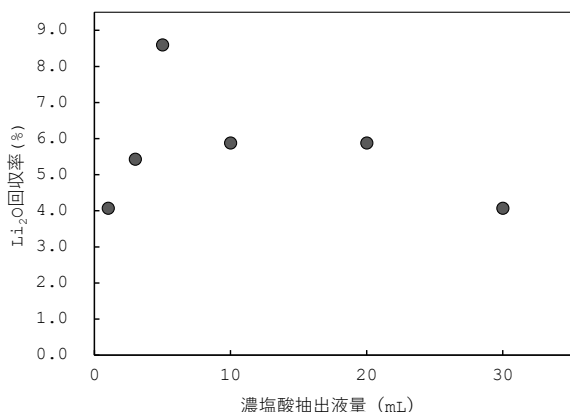


図3 濃塩酸添加量によるリチウム回収率(6時間加熱)

3.3 試料と抽出残渣の定性分析

試料である土鍋廃棄物の粉末X線回折分析の結果を図4に示す。

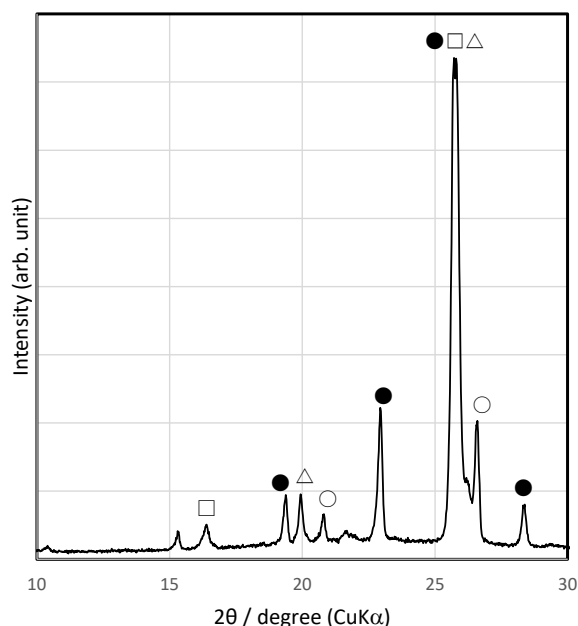


図4 土鍋廃棄物の粉末X線回折測定結果 (●βスポジューメン固溶体, △β石英固溶体, □ムライト, ○α石英)

原料のペタライトは焼成により、βスポジューメン固溶体とβ石英固溶体が、粘土(カオリナイト)は焼成によりムライトが生成されていることが確認できた。また、粘土に含まれているα石英は、焼成後も残って

いることがわかる。

次に、試料を濃硫酸で抽出した残渣の粉末X線回折分析の結果を図5に示す。βスポジューメン固溶体とβ石英固溶体は確認できなかった。浸出されたスポジューメン(Leached spodumene)が、βスポジューメン固溶体の回折角(2θ位置)とよく似たところにX線回折ピークが確認できたことから、βスポジューメン固溶体からリチウムだけ抽出されて、βスポジューメン固溶体結晶の keatite 構造⁹⁾は維持されていると考えられる。また、ゼオライト(SiO₂)と思われる結晶が生成されたことも確認できた。試料に存在しているムライトとα石英は、濃硫酸と反応せず、そのまま存在していることが確認できた。

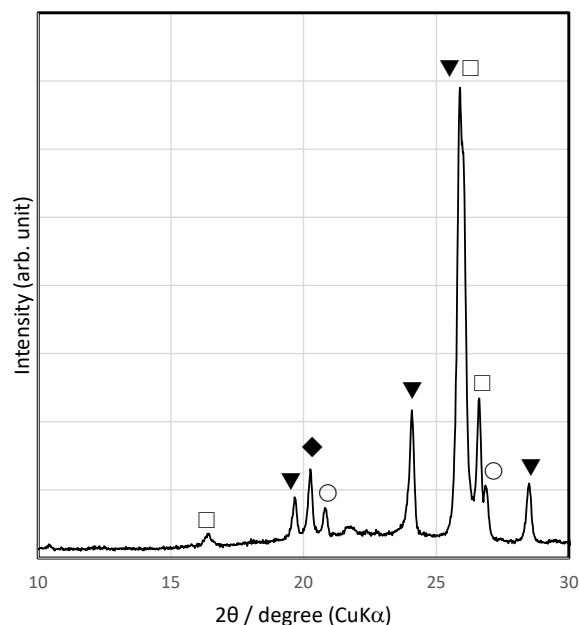


図5 濃硫酸抽出残渣の粉末X線回折測定結果 (▼浸出されたスポジューメン, □ムライト, ○α石英, ◆ゼオライト。ただし、ゼオライトについては、明確なピークが1本しかないことから、確定できない。)

その次に、試料を濃塩酸で抽出した残渣の粉末X線回折分析の結果を図6に示す。試料と同じ組成であるβスポジューメン固溶体、β石英固溶体、ムライトとα石英が確認できた。濃硫酸での抽出残渣と異なり、βスポジューメン固溶体とβ石英固溶体がほぼ残っており、リチウムの抽出率が10%未満であったことと一致する。

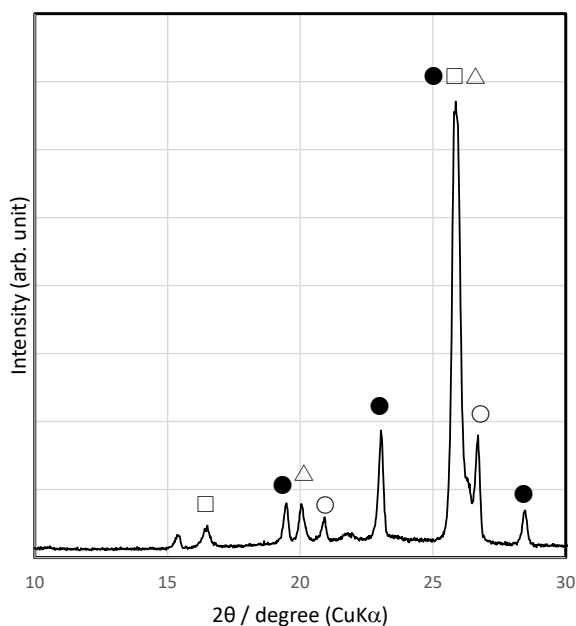


図 6 濃塩酸抽出残渣の粉末 X 線回折測定結果 (● β スポジューメン固溶体, △ β 石英固溶体, □ ムライト, ○ α 石英)

4. 結論

耐熱陶器（土鍋）の廃棄物から酸による抽出によりリチウムを回収することを検討した。その結果、以下の知見が得られた。

- (1) 濃硫酸を用いた抽出では、250℃での加熱時間が2時間以上であるとリチウム回収率が高くなる傾向であった。
- (2) 濃硫酸を用いた抽出において、250℃で3時間加熱した場合、土鍋廃棄物1gに対して濃硫酸の添加量が1～3mLにて、リチウム回収率は高く、3mLの場合の回収率は100%であった。ただし、後の中和工程においては過剰な硫酸が過剰などに悪影響を及ぼすので、濃硫酸は少量が望ましい。
- (3) 濃塩酸を用いた抽出では、土鍋廃棄物1gに対して濃塩酸10mL添加の場合、100℃加熱の時間は12時間程度がよく、それ以上加熱時間を増やしてもリチウム回収率の増加は期待できないことがわかった。
- (4) 濃塩酸を用いた抽出にて、100℃・6時間加熱の場合、土鍋廃棄物1gに対して濃塩酸量は5mL程度がリチウム回収率は高かった。濃塩酸量を10mL以上に増量しても逆にリチウム回収率は減少することがわかった。
- (5) 濃塩酸を用いた抽出では、いずれの抽出条件で

あっても、回収率は10%未満以下であり、濃硫酸を用いた場合と比べて効率の悪い結果となった。

参考文献

- 1) 令和3年経済センサス-活動調査 産業別集計（製造業）。総務省統計局（2023）
- 2) 國枝勝利：“萬古・土鍋の製法”。セラミックス, 29, p571-572 (1994)
- 3) 林 茂雄ほか：“耐熱陶器リサイクル技術の開発”。三重県工業研究所研究報告, 44, p139-147 (2020)
- 4) 岡本康男ほか：“耐熱陶器リサイクル技術の開発—鑄込み成形の検討—”。三重県工業研究所研究報告, 45, p87-91 (2021)
- 5) 林 茂雄ほか：“耐熱陶器リサイクル技術の開発—耐熱陶器の不良品を再利用した耐熱陶器の試作—”。三重県工業研究所研究報告, 45, p93-95 (2021)
- 6) 大久保聡：“リチウム生産技術概略—現状および今後の動向—”。金属資源レポート, 48, p1-20 (2019)
- 7) 住友金属鉱山株式会社：“リチウムの浸出方法及びリチウムの回収方法”。特許 第 7225681 号 (2023)
- 8) 小林正夫：“リチウムの資源、生産、応用”。日本鉱業会誌, 1152, p115-122 (1984)
- 9) 二宮正幸ほか：“結晶化によるガラス物性の革新 (I)「ゼロ膨張結晶化ガラス」”。NEW GLASS, 10, p45-51 (1995)

(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行います。また、公益財団法人 JKA による 2023 年度公設工業試験研究所等における機械設備拡充補助事業で導入された「粉末 X 線回折装置」と「原子吸光分光光度計」を活用し実施しました。)