

加圧酸分解法を用いた耐熱陶器廃棄物からのリチウム資源回収

増山和晃*, 西山 亨*, 橋本典嗣**, 林 茂雄*, 松浦真也*

Recovery of Lithium Resource from Heat Resistant Ceramic Waste Using Pressurized Acid Decomposition Method

Kazuaki MASUYAMA, Tohru NISHIYAMA, Noritsugu HASHIMOTO, Shigeo HAYASHI
and Shinya MATSUURA

The heat-resistant ceramics, such as earthenware pots, which are the main products of Yokkaichi Banko ware, use petalite (theoretical composition: $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$) as a raw material to improve thermal shock resistance. In this study, we investigated Li recovery from heat-resistant ceramic waste using pressurized acid decomposition method. In practice, when varying the concentrations of sulfuric acid, nitric acid, and hydrochloric acid under reaction conditions of 150 °C and 3 hours, the leaching rate reached approximately 60 % for all acids at concentrations of 1N or higher. Furthermore, by extending the reaction time to 12 hours or more, the dissolution rate of these acids increased to approximately 90% at a concentration of 1N. An investigation into purification using lithium-ion adsorbents revealed that the lithium-to-chloride ion concentration ratio was higher in the elution fraction than in the adsorption fraction, confirming that lithium can be selectively recovered using a lithium adsorbent.

Keywords: Heat-Resistant Ceramics, Petalite, Pressurized Acid Decomposition Method, Lithium Resource Recovery, Purification

1. はじめに

三重県では、昭和 34 年に四日市萬古焼産地において、リチウム含有鉱石であるペタライトを用いた低熱膨張性素地（ペタライト質耐熱陶土）が開発された。この低熱膨張性素地を用いた急加熱・急冷却しても割れない土鍋が製造され、現在耐熱陶器（土鍋等）生産量が全国シェアの約 80 % を占めている。

ペタライト鉱石は 4 % 程度の酸化リチウムを含有しており、四日市萬古焼土鍋の原料（ペタライト質耐熱陶土）に 40～50 % 使用している。一方、リチウム資源は国内では産出せず、ジンバブエからのペタライト鉱石¹⁾、豪州等からのスポジუმ

ン鉱石あるいは南米等の塩湖から得ている²⁾。また、日本がリチウム資源の製錬工程を依存している中国においては近年、様々な輸出管理を実施しており、日本への輸入について供給源の多角化を含めた安定供給確保に向けた取り組みが重要となっている³⁾。このような状況に鑑み、他国の状況に影響を受けない都市鉱山リサイクルとして、生産時に発生する不良品からリチウム資源が回収できればその意義は大きいと考えられる。

三重県工業研究所では四日市萬古焼土鍋の生産時に 5 % 程度発生する⁴⁾耐熱陶器（土鍋等）の不良品をペタライト質耐熱陶土の原料に再利用する技術開発に取り組んでおり、再利用時における不良品の添加量は 3 % 以下が適切であることを見出している⁴⁻⁶⁾。

また、鉱石からのリチウム生産に一般的に用い

* 窯業研究室

** 窯業研究室伊賀分室

られる硫酸法を耐熱陶器（土鍋等）の不良品に対し適用し、常圧にて硫酸と反応させ硫酸リチウムとして溶出したのち、炭酸ナトリウムと反応させることで得られた沈殿物を分析した結果、炭酸リチウムが単離されていることを確認している。一方、濃塩酸を用いた常圧酸分解による溶出率は、いずれの溶出条件であっても、回収率が 10 %未満であったことが報告されている⁷⁻⁸⁾。

そこで本研究では、塩酸による回収率が低い理由について常圧酸分解では溶出反応時に塩酸が揮散し、酸との反応が充分に進まないことが原因と考え、主に常圧での酸分解が難しい場合に用いられる加圧酸分解容器を用い、リチウム溶出の検討を行った。また、溶出したリチウム溶液に対し市販のリチウム吸着材を用いたリチウムの選択的回収について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 リチウム資源回収に用いた耐熱陶器廃棄物

リチウム資源回収に用いた耐熱陶器の廃棄物は、既報⁷⁻⁸⁾の研究にて使用した耐熱陶器廃棄物（ Li_2O を 2.21 %含有）を使用した。元素組成を Table 1 に示す。

2.2 常圧酸分解法によるリチウム溶出

耐熱陶器廃棄物 1 g と硫酸または塩酸 5 mL を 100 mL のビーカーに入れ、ホットスターラーで加熱した。酸の濃度については、濃硫酸、濃塩酸、4N、1N のいずれかとし、反応温度は 150 °C または 250 °C、加熱時間は 3 h とした。加熱後、放冷し常温としたのち、ビーカー内の反応物を 5 C のろ紙でろ過をし、ろ液中のリチウムイオン濃度を原子吸光光度法により定量した。

2.3 加圧酸分解法によるリチウム溶出

加圧酸分解容器は、PTFE（テトラフルオロエチレン）の反応容器とこの PTFE 容器を入れるステンレス製耐圧容器により構成されている。加圧酸分解容器の外観を Fig. 1 に示す。耐熱陶器廃棄物 1 g と硫酸、塩酸、硝酸のいずれか 5 mL を 25 mL の加圧酸分解容器に入れ、150 °C に予め設定した乾燥器内にて静置し、溶出反応を行った。濃度は 0N~4N の範囲、反応時間は最大 24 h とし、リチウムの溶出を行った。加圧酸分解容器内の上澄み溶液中のリチウムイオン濃度を 2.2 と同様、原子



Fig. 1 Appearance of the pressurized acid decomposition vessel

吸光光度法により定量した。

2.4 原子吸光光度法によるリチウム溶出液中のリチウムイオン濃度分析

溶出液は適宜希釈したのち、フレイム式原子吸光分光光度計（島津製作所社製 AA7800F 型）を用いて検量線法にてリチウムイオンの定量分析を行った。なお、検量線用の標準溶液は、リチウムイオン濃度 1~7 mg/L に調製した硫酸マトリックス溶液またはリチウム 1~5 mg/L に調製した塩酸マトリックス溶液を用いた。

2.5 塩酸によるリチウム溶出液乾固物の元素分析

リチウム溶出液中のリチウムイオン濃度を測定することを目的として、加圧酸分解容器を用い耐熱陶器廃棄物を塩酸で溶出した液を蒸発乾固し、固形物を得た。この固形物について、蛍光 X 線分析装置（リガク社製 ZSX Primus III+型）を用いた FP（ファンダメンタルパラメータ）法による半定量分析と原子吸光分析装置によるリチウムイオン濃度の分析を行い、その結果から元素組成を計算した。

2.6 リチウム溶出液からのリチウムの回収

耐熱陶器廃棄物に対し、塩酸による加圧酸分解により得たリチウム溶出液からリチウムを選択的に回収することを目的として、室町ケミカル株式会社製のリチウム吸着材（Muromac LH-2409）の使用を検討した。リチウム溶出液に対し水酸化ナトリウムを用い、吸着材の使用至適 pH となるよう前処理として中和処理を行い、リチウムイオン濃度 1570 mg/L、ナトリウムイオン濃度 7740 mg/L の溶液 45 mL を得た。リチウム吸着材を詰めたカラムにこの溶液を通液した。カラム（室町

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

Specimen	Chemical composition / wt. %											Loss on ignition
	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	
Sample	68.82	25.48	0.84	0.34	0.04	0.25	0.60	0.37	1.02	0.05	2.21	0.25

ケミカル社製 ムロマックミニカラム L [内径 10～11 mm, 長さ 118 mm, 容量 10 mL, 液溜槽容量 5 mL] に上述のリチウム吸着材 4 g (4.92 mL) を詰め, この中和処理後のリチウム溶出液をカラムに通液した. 通液後, 蒸留水をリチウム吸着材に通液し, 吸着したリチウムを溶出させた. リチウム溶出液のリチウム吸着材への吸着時は SV5 (0.4 mL/min.) で通液し, カラムから出てくる溶液を 5 mL ずつ分画した. また, リチウム吸着材からのリチウム溶出時には, 蒸留水 1200 mL を SV40 (3.3 mL/min.) で通液し, 100 mL ずつ分画した. リチウム吸着時および蒸留水によるリチウム吸着材からのリチウム回収時の各分画のリチウムイオン濃度, ナトリウムイオン濃度, 塩化物イオン濃度を測定し, 濃度比の変化を測定することでリチウム吸着材によるリチウムイオンの吸着選択によるリチウム回収を行った. なお, ナトリウムイオン濃度の測定は, リチウムイオンと同じくフレーム式原子吸光分光光度計により行った. また, 塩化物イオンは真空紫外 ICP 発光分光分析装置 (日立ハイテクサイエンス製 PS3520UVDD II 型) を用い測定を行った.

3. 結果と考察

3.1 常圧酸分解法によるリチウム溶出

常圧酸分解法における加熱温度および酸濃度の違いによるリチウム溶出率の結果を Fig. 2 に示す. 濃硫酸を用いた溶出においては 250 °C で 3 h の反応により, 耐熱陶器廃棄物中の全てのリチウムが溶出された. また, 硫酸と塩酸のいずれも酸の濃度および加熱温度が高いほど溶出率が高い結果となり, 加熱温度の方が溶出率 (溶出量) への影響が大きいことが判明した. 一方, 塩酸については濃塩酸を用い, 加熱温度を 250 °C としても 18 % の低い溶出率であった. これは, 塩酸を用いた常圧酸分解において加熱時に塩酸が揮散したことによると示唆された.

3.2 加圧酸分解法によるリチウム溶出

加圧酸分解容器を用い, 加熱温度 150 °C, 反応時間 3 h とした酸濃度の違いによるリチウム溶出率変化を Fig. 3 に示す. 硫酸, 硝酸, 塩酸のいずれの酸においても酸濃度が 1 N 以上であればリチウム

溶出率が 60 % 程度となった. Fig. 2 の常圧酸分解の 150 °C の結果では, 1 N 硫酸で 10.86 %, 1 N 塩酸で 1.68 %, 4 N 硫酸で 11.57 %, 4 N 塩酸で 2.49 % であったが, 加圧酸分解容器を用いた同一条件では, それぞれいずれも 60 % 程度となり溶出率の大幅な改善が見られた. 加圧酸分解容器は主として常圧による酸分解が難しい場合に用いられるが, 150 °C の処理であっても酸の揮散が抑制されるので, リチウムの溶出を向上させる効果があることが示唆された.

加熱時間の違いによる溶出率の変化について, 酸の濃度を 1 N, 反応温度を 150 °C として比較検討を行った. 結果を Fig. 4 に示す. 硫酸, 硝酸, 塩酸のいずれも 12 h 以上の反応で 90 % 程度の溶出率となった.

3.3 リチウム溶出液乾固物の元素分析

蛍光 X 線分析装置による乾固物の元素分析結果を Table 2 に示す. 主な元素含有率は, 塩素 56.1 %, アルミニウム 28.3 %, 鉄 3.5 %, カリウム 3.5 % であり, 原子吸光分析装置により測定したリチウム元素含有率は 3.0 % であった. 純度の高い塩化リチウム (リチウム含有率 16.5 %) を得るためには塩素やアルミニウム等の他元素を分離するリチウム回収工程がさらに必要であることが示唆された.

3.4 リチウム溶出液からのリチウム回収

リチウムイオンのリチウム吸着材への吸着時および蒸留水によるリチウム回収時の各分画におけるリチウムイオンの濃度変化を Fig. 5 に, ナトリウムイオンの濃度変化を Fig. 6 に示す. Fig. 5 のリチウムイオン濃度については 10～15 mL の分画以降濃度が上昇し始め, 40～45 mL の分画では約 130 mg/L の濃度となった. リチウム溶出液の吸着

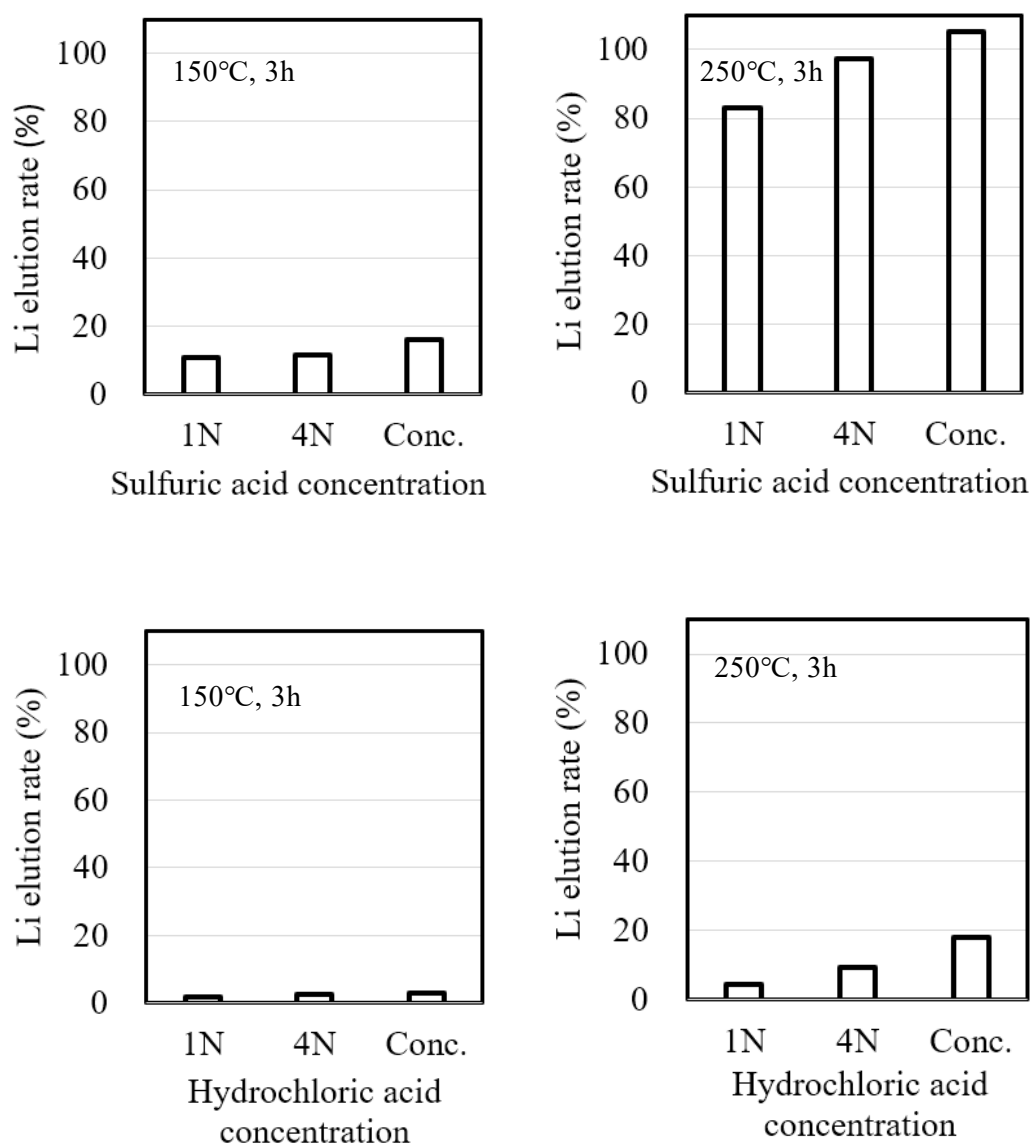


Fig. 2 Results of lithium leaching via atmospheric pressure acid digestion

時にリチウム吸着材に吸着されたリチウムの積算重量を、吸着時に得られた分画中のリチウムイオン濃度から算出したところ 67.1 mg であり、通液したリチウム溶出液中のリチウム絶対量 70.7 mg の約 95 % がカラム中のリチウム吸着材に吸着されていた。溶出については、0～100 mL の分画の Li 濃度は 142 mg/L であり、以降の分画では濃度が徐々に下がっていき 1100～1200 mL の分画では 6.3 mg/L であった。0～1200 mL までの積算溶出重量は 29.8 mg で吸着したリチウム絶対量 67.1 mg の約 44 % であり、残りのリチウムはリチウム吸着材に保持されたままであると示唆された。

Fig. 6 のナトリウムイオン濃度についてもリチウムイオンと同様に 10～15 mL の分画以降濃度が大きく上昇し、20～25 mL 以降の分画ではいずれも 700 mg/L 以上の濃度となった。一方、蒸留水による吸着材からのリチウム回収時については、0～100 mL の分画のナトリウムイオン濃度は 437 mg/L であり、同分画のリチウムイオン濃度 142 mg/L よりも高い濃度であったが、以降の分画では濃度が急激に下がり、100 mL 以降の分画ではいずれも 2 mg/L 未満となり、これらの分画ではナトリウムイオンはほとんど溶出されなかった。このことから、ナトリウムイオンは、リチウム吸着材に

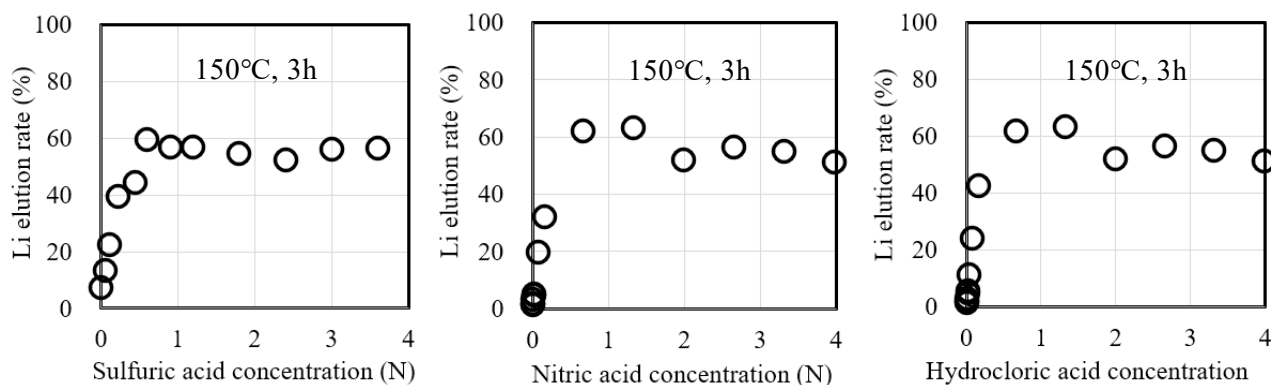


Fig. 3 Changes in elution rate due to differences in acid concentration

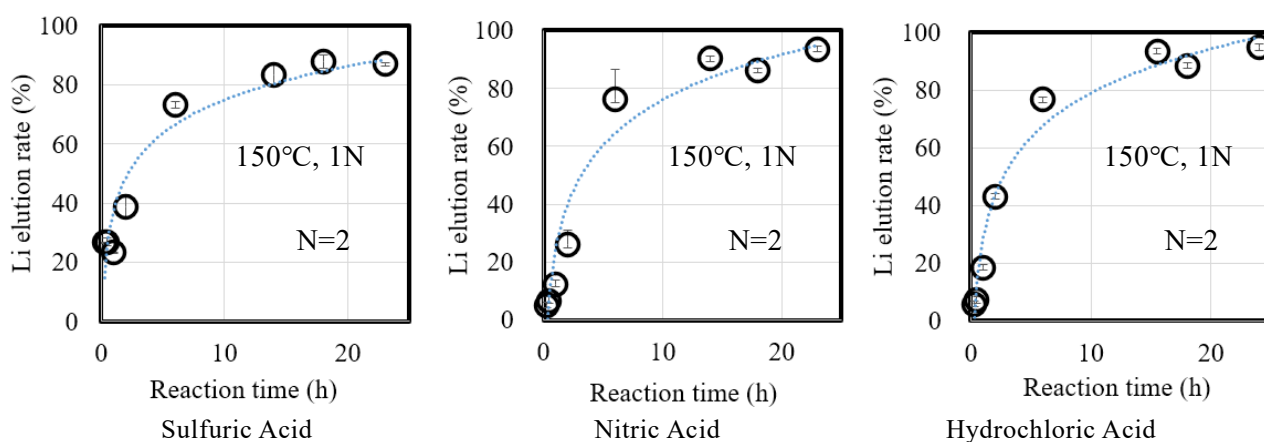


Fig. 4 Changes in elution rate due to differences in reaction time

Table 2 Chemical composition of the dried lithium extract obtained using hydrochloric acid

Specimen	Chemical composition (%)														
	Cl	Al	Fe	K	Li	Zn	Si	Na	Cr	Mg	Ca	Ti	Ba	Mn	Ni
Sample	56.1	28.3	3.5	3.5	3.0	0.9	0.9	0.9	0.8	0.7	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1

ほとんど吸着されないことが示唆された。

吸着及び溶出の画分について塩化物イオンの濃度測定を行い、リチウム吸着材によるリチウム回収を検討した。各画分中のリチウムイオンと塩化物イオンの濃度比を Fig. 7 に、各画分中のリチウムイオンとナトリウムイオンの濃度比を Fig. 8 に示す。Fig. 7 のリチウムイオンと塩化物イオンの濃度比については吸着の画分よりも溶出の画分の方が高くなっており、リチウム吸着材によりリチウムが選択的に回収できることを確認した。

Fig. 8 のリチウムイオンとナトリウムイオンの濃度比については、吸着ではいずれの画分もリチウ

ムイオンとナトリウムイオンの濃度比が 0.2 未満の結果となり、リチウムイオンがナトリウムイオンに対して優先的に吸着されていることが示唆された。また、溶出の画分においては 100～200 mL の画分でリチウムイオンとナトリウムイオンの濃度比が 35.2、最後の 1100～1200 mL の画分においても濃度比が 5.7 となり、リチウム吸着材が、ナトリウムイオンが高濃度に存在する中でも、リチウムを選択的に吸着することが示唆された。

4. まとめ

耐熱陶器（土鍋）廃棄物からのリチウム溶出に

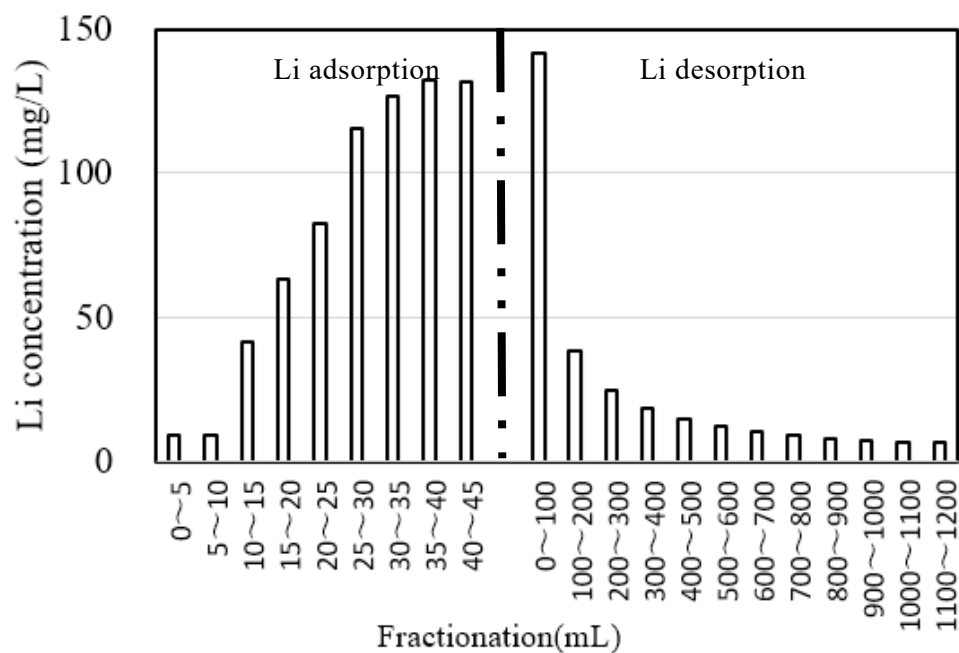


Fig. 5 Adsorption and desorption behavior of lithium solutions in each fraction using lithium-adsorbing resin

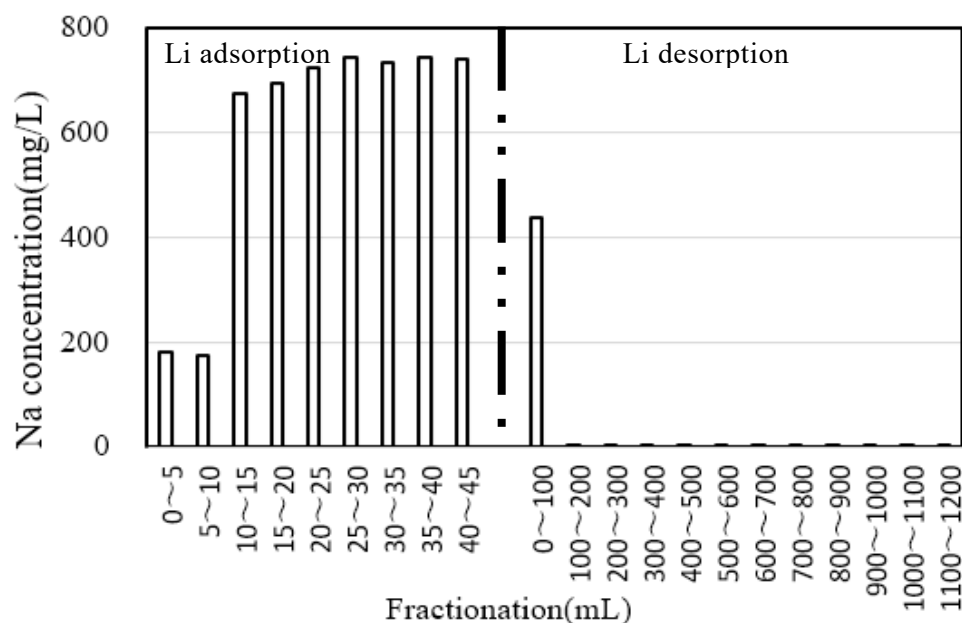


Fig. 6 Adsorption and desorption behavior of sodium solutions in each fraction using lithium-adsorbing resin

において、塩酸によるリチウム回収率が低い理由について常圧酸分解では溶出反応時に塩酸が揮散し、酸との反応が充分に進まないことが原因と考え、主に常圧での酸分解が難しい場合に用いられる加圧酸分解容器を用い、リチウム溶出の検討を

行った。また、溶出したリチウム溶液に対し市販のリチウム吸着材を用いたリチウム回収について検討を行った結果、以下の知見が得られた。

(1) 常温酸分解によるリチウム溶出率は酸濃度、加熱温度を上げ、加熱時間を長くすることでリチ

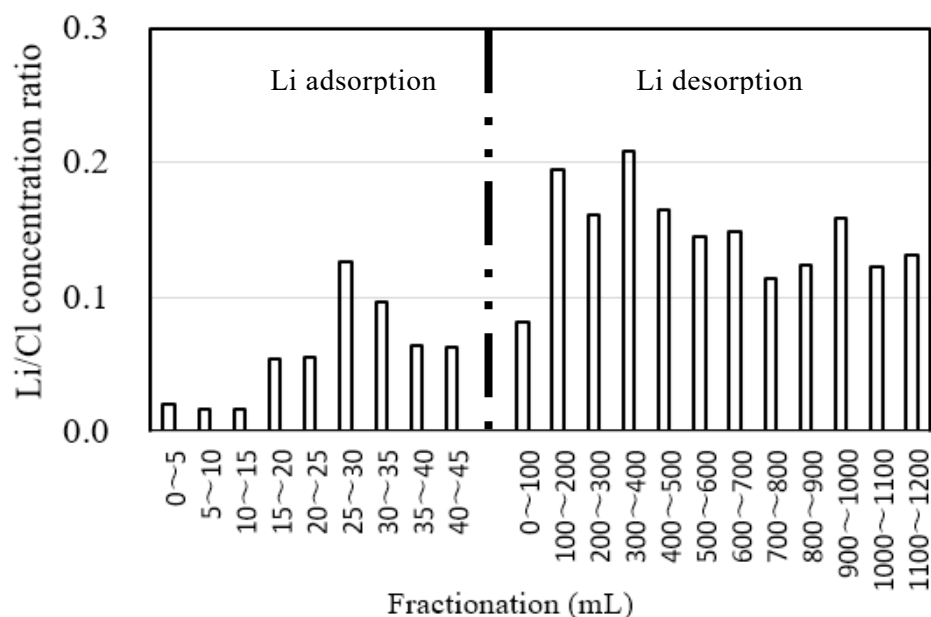


Fig. 7 Changes in the Li/Cl concentration ratio in Li solutions in each fractionation using lithium-adsorbing resin

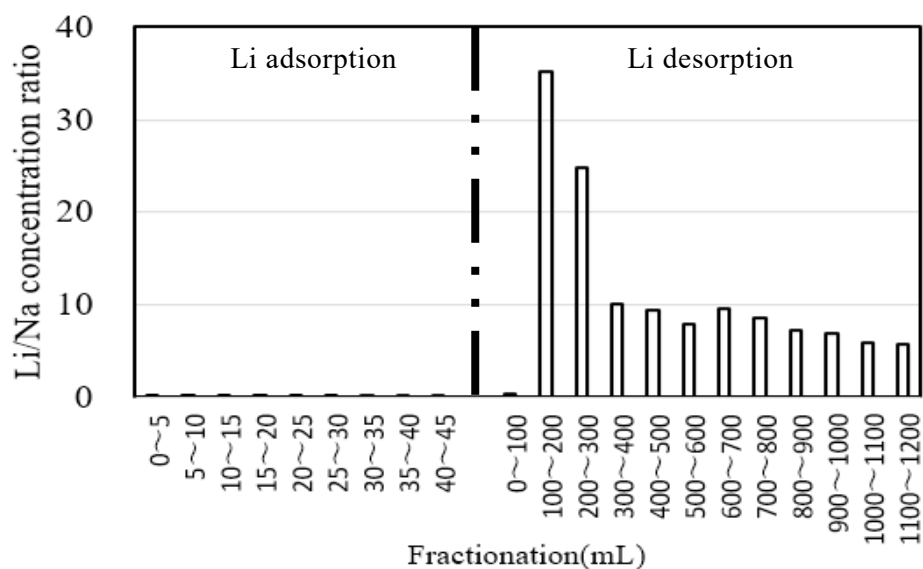


Fig. 8 Changes in the Li/Na concentration ratio in Li solutions in each fractionation using lithium-adsorbing resin

ウム溶出率が上昇するが、塩酸については濃塩酸を用い 250 ℃ の加熱条件としても同温度で全量が溶出された濃硫酸と大きく異なり 18 % の低い溶出率であった。塩酸（塩化水素水）は、硫酸と異なり加熱時に塩酸（塩化水素ガス）の揮散により酸反応率が低くなるため、溶出率が下がること

が示唆された。

(2) 加圧酸分解法による耐熱陶器廃棄物からのリチウム溶出は、常圧酸分解と比較して低酸濃度、低加熱温度で高い溶出率が達成された。特に、反応時間を 12 h 以上とすることでいずれの酸についても溶出率が 90 % 程度まで上昇することが判

明した．特に塩酸を使用した場合には，常圧酸分解と比較して溶出率が大きく改善され硫酸，硝酸と同程度の溶出率となった．

(3) リチウム溶出液の乾固物について元素分析を行った結果，主な元素含有率は，塩素56.1%，アルミニウム 28.3%，鉄 3.5%，カリウム 3.5%，リチウム 3.0%であった．塩化リチウム（リチウム含有率約 16.5%）を得るためにはアルミニウム等の他元素を分離するリチウム回収工程が必要であることが分かった．

(4) リチウムイオン吸着材によるリチウム回収について検討を行ったところ，リチウムイオンと塩化物イオンの濃度比およびリチウムイオンとナトリウムイオンの濃度比について，いずれにも吸着の画分よりも溶出の画分の方が高くなっていることから，リチウム吸着材を使用することにより塩化物イオンおよびナトリウムイオンが存在する状況においても，リチウムが選択的に回収できることを確認した．

参考文献

- 1) 國枝勝利：“萬古・土鍋の製法”．セラミックス，29, p571-572 (1994)
- 2) 小林正夫：“リチウムの資源，生産，応用”．日本鋳業会誌，1152, p115-122 (1984)

- 3) “DX・GX の進展で爆上がりする鋳物需要，求められる供給網の強靱化”．政策特集／重要鋳物を確保せよ！ vol.1, METI Journal ONLINE (2025)
- 4) 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)
- 5) 岡本康男ほか：“耐熱陶器リサイクル技術の開発－鋳込み成形の検討－”．三重県工業研究所研究報告，45, p87-91 (2021)
- 6) 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)
- 7) 林 茂雄ほか：“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－”．三重県工業研究所研究報告，48, p37-31 (2024)
- 8) 橋本典嗣ほか：“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” 三重県工業研究所研究報告，49, p27-31 (2025)

（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．）