

メカノケミカル効果を利用した硫酸法による 耐熱陶器廃棄物からのリチウム回収

橋本典嗣*, 西山 亨**

Lithium Extraction from Heat-resistant Ware Waste by a Sulfuric Acid Process with an aid of Mechanochemical Effect

Noritsugu HASHIMOTO and Toru NISHIYAMA

Heat-resistant wares, such as earthen pots, which are the main products of Yokkaichi Banko ware, contain about 2% lithium in terms of lithium oxide, because petalite is used as a raw material to improve thermal shock resistance. In this study, we worked on the recovery of lithium resources from heat-resistant ware waste using a sulfuric acid process with an aid of mechanochemical effect. After placing the heat-resistant ware waste and diluted sulfuric acid into a planetary ball mill and reacting while milling, lithium was leached into water as lithium sulfate. By measuring the lithium concentration in this leachate, the lithium extracted rate was calculated. As a result, when the reaction was carried out without balls in the milling, almost no lithium leaching was observed. However, when planetary ball-milling was performed during the reaction, it was confirmed that the mechanochemical effect significantly enhanced the Lithium extracted rate.

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

1. はじめに

火にかけても割れることのない土鍋等の耐熱陶器は、ペタライト（理論組成： $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ ）を原料の1つとして使用することで耐熱衝撃性を向上させている^{1,2)}。ペタライトは1100℃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³⁾。通常、耐熱陶器には40%程度のペタライトが使用されている⁴⁾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%程度である。現状、焼成時に不良となるなどした耐熱陶器廃棄物のリサイクルは進んでいない。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ため、耐熱陶器廃棄物からLiを回収できればその意義は大きいと考えられる。さらにペタライトの入手が不安定な状況下、耐熱陶器からLiを回収し、それを用いて耐熱陶器を製造する技術の開発が望まれている。我々はこれまでに、硫酸法による耐熱陶器廃棄物からのLi回収に取り組み、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、Liを炭酸リチウム（ Li_2CO_3 ）として回収できることを確認した^{4,5)}。

硫酸法では固体粒子である耐熱陶器廃棄物と硫酸（ H_2SO_4 ）を反応させ、硫酸リチウムとして水（ H_2O ）に浸出させる。この固体粒子の反応を活性化させる方法の一つに、メカノケミカル（MC）法がある。この方法では、遊星型ボールミルなどを

* 窯業研究室伊賀分室

** 窯業研究室

用い、固体粒子に加えられた機械的エネルギーによって固体粒子表面の化学的な活性を増大させ、周囲の物質との反応を進行させる。そこで本研究では、硫酸法による耐熱陶器廃棄物からの Li 浸出において、MC 効果を利用することで反応性が向上するか、その適用の可能性について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 硫酸法による Li 浸出における MC 効果の適用

Li 回収には、既報⁴⁾と同様に焼成時に不良となった耐熱陶器廃棄物を用いた。その定量分析値および粒度分布から得られたメジアン径 (D_{50}) を Table 1 に示す。まず、硫酸法による Li 浸出における MC 効果の適用について検討を行った。250 mL サイズのジルコニア (ZrO_2) ポットに、粉碎した耐熱陶器廃棄物 10 g と H_2SO_4 1 mL、 H_2O 7 mL、 ZrO_2 ボール ($\phi 20$ mm 2 個、 $\phi 10$ mm 34 個) を入れ、遊星型ボールミルを用いて 300 rpm の回転速度でミリングを行うことで耐熱陶器廃棄物と H_2SO_4 の反応を進行させた。なお、実験に用いた H_2SO_4 は全て濃硫酸である。反応後、さらに H_2O を加え、100 rpm の回転速度で 30 min ミリングし Li の浸出を行った。得られた Li 浸出液をろ過して不溶性物質を除去し、原子吸光分光光度計 (AA) による Li 濃度の分析を行うことで、耐熱陶器廃棄物中の

Li 量との比較から Li 浸出率を算出した。またこの際、 ZrO_2 ボールを入れずに耐熱陶器廃棄物と H_2SO_4 、 H_2O のみを入れてミリングを行った Li 浸出液も準備し、 ZrO_2 ボール有無での Li 浸出率の比較を行った。

次に MC 効果に最適な H_2O 添加量について検討を行うために、 H_2SO_4 1 mL に対し添加する H_2O 量を 4~9 mL に変化させてミリングを行い、Li 浸出率について評価を行った。この際、遊星型ボールミルの回転速度は 300 rpm、ミリング時間は 180 min とした。反応後、 H_2O を加え 100 rpm の回転速度で 30 min ミリングした浸出液をろ過し不溶性物質を取り除いた後、AA によって Li 濃度を測定しその浸出率を算出した。また、取り除いた不溶性物質について粒子径分布測定装置 (PSA) によって粒子径分布を測定し D_{50} を決定した。

さらに、MC 効果の最適なミリング時間について検討するために、耐熱陶器廃棄物 10 g に、 H_2SO_4 1 mL、 H_2O 7 mL を加え 60~420 min ミリングを行い、同様の方法で Li を浸出させ、その浸出率を求めた。また、比較のために H_2SO_4 を入れずに H_2O 8 mL のみを入れ、同様の方法で 60~420 min ミリングして Li を浸出させ、Li 浸出率を求めた。

2.2 MC 効果を利用した硫酸法による Li 回収プロセス

MC 効果を利用した硫酸法による Li 回収プロセスを Fig. 1 に示す。まず粉碎した耐熱陶器廃棄物

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

Chemical composition / %												Median diameter, D_{50} / μm
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	
68.82	25.48	0.84	0.34	0.04	0.25	0.60	0.37	1.02	0.05	2.21	0.25	8.98

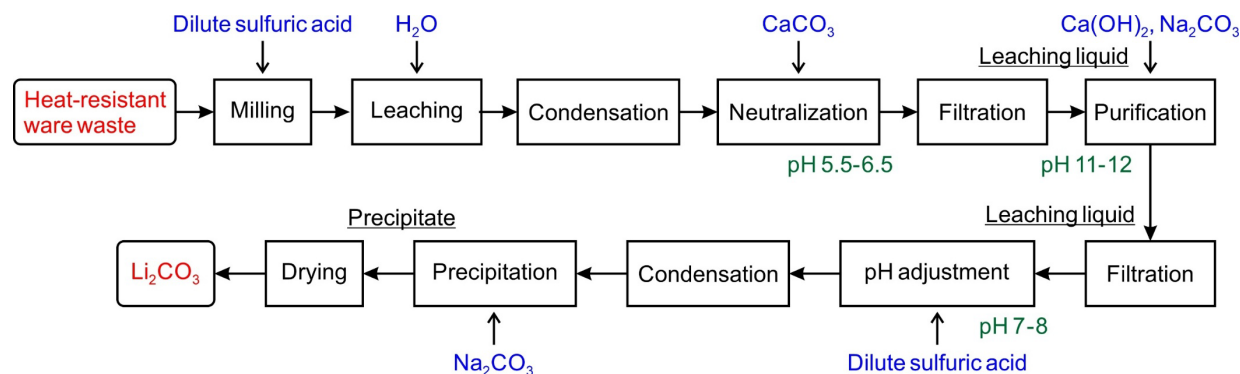


Fig. 1 Flowchart for Li recovery by the sulfuric acid process with an aid of mechanochemical effect.

を 10 g 入れた 250 mL サイズの ZrO_2 ポットに H_2SO_4 1 mL と H_2O 7 mL 加え、300 rpm の回転速度で 180 min ミリングした。その後、試料に H_2O を加え、100 rpm の回転速度で 30 min ミリングすることで Li を浸出させた。 ZrO_2 ポット 4 本分の浸出液をビーカーに移し、95～100 °C で加熱することで濃縮した後、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 60 min 攪拌を行うことで中和した。続いて中和した溶液をろ過することで不溶性物質を取り除いた。次に精製するために水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 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、ろ過することで不溶性物質を取り除いた。この溶液に H_2SO_4 を加え、pH を 7～8 程度に調整したものを 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。得られた沈殿物をろ過・回収し、温水で洗浄後に乾燥させた。回収した沈殿物について、粉末 X 線回折装置 (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。さらにこの沈殿物について、XRF による定性分析を行うことで不純物の確認を行った。

2.3 耐熱陶器廃棄物への MC 前処理の効果

前節までの H_2SO_4 との反応における MC 法の適用ではなく、あらかじめ耐熱陶器廃棄物を MC 処理し、その後、酸焙焼することで Li 浸出率の向上を試みた。まず耐熱陶器廃棄物を遊星型ボールミルによって MC 処理し、耐熱陶器廃棄物粒子表面の活性化を行った。この際、MC 処理は 250 mL サイズのジルコニア (ZrO_2) ポットに、粉碎した耐熱陶器廃棄物 10 g と ZrO_2 ボール ($\phi 20$ mm 2 個、 $\phi 10$ mm 34 個) を入れ、遊星型ボールミルを用いて 300 rpm の回転速度で行った。次に MC 処理した耐熱陶器廃棄物 1 g に対し、 H_2SO_4 0.08 mL、 H_2O 0.72 mL をビーカーに入れ、ホットプレート上で 150～250 °C で酸焙焼を行った。酸焙焼後、 H_2O を加えて攪拌することで Li を浸出させ、不溶性物質をろ過によって除去した。定容した Li 浸出液の Li 濃度を AA によって測定し、Li 浸出率を求めた。

3. 結果と考察

3.1 MC 効果による Li 浸出率の向上とプロ

セスの最適化

硫酸法における MC 効果を確認するために、 ZrO_2 ボールを入れてミリングしたもの、入れずにミリングしたものについての Li 浸出率を、既報⁴⁾の酸焙焼 (250 °C) によるものと併せて Fig. 2 に示す。この図から、ボールを入れることによって浸出率が 3.3 % から 31.6 % に大きく向上していることが分かる。この向上は MC 効果によるものであると考えられ、反応性の向上に大きく寄与することが確認できた。しかしながら常温でのミリングだけでは、Li の浸出は見られるものの、その浸出率は 250 °C での酸焙焼に比べて低い結果となった。

次に Li 浸出率と反応に用いた H_2SO_4 1 mL に添加した H_2O 量の間係を、Li 浸出液をろ過して得られた不溶性物質の D_{50} と併せて Fig. 3 に示す。こ

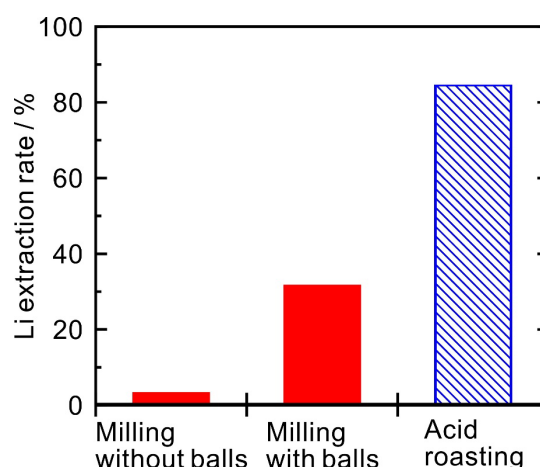


Fig. 2 Difference in the Li extraction rate with and without balls.

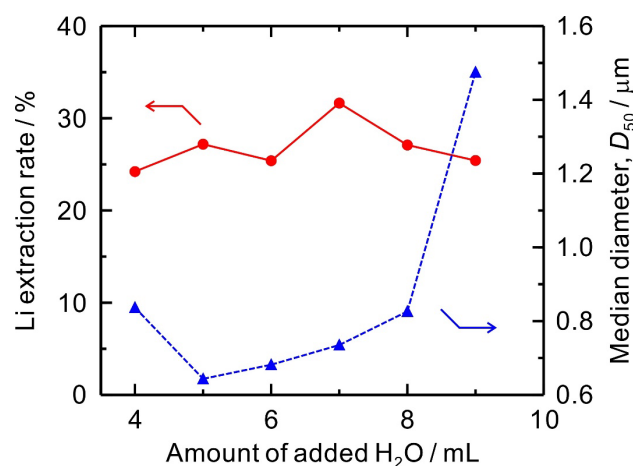


Fig. 3 Effect of the amount of H_2O addition on the Li extraction rate and D_{50} .

の図から H_2SO_4 1 mL に加える H_2O 量が 7 mL のとき、Li 浸出率は最大となることが分かる。一方、 D_{50} は H_2O 量が 5 mL のときに最小となり、その後、 H_2O 添加量の増加に伴い大きくなった。このことから、 ZrO_2 ボールによる機械的エネルギーは、 H_2O 添加量が 5 mL のときに最も大きくなると考えられる。一方、Li 浸出率は H_2O 添加量が 7 mL のときに最大となることから、耐熱陶器廃棄物と H_2SO_4 を接触させて反応させるためには、ある程度の液量が必要であり、 H_2SO_4 1 mL に対して H_2O 7 mL のとき、ボールによる機械的エネルギーと耐熱陶器廃棄物と H_2SO_4 の接触に必要な液量とのバランスが良好であったと考えられる。

Fig. 4 に H_2SO_4 1 mL と H_2O 7 mL を入れたとき、および同量 (8 mL) の H_2O のみを入れてミリングしたときのミリング時間と Li 浸出率の関係を示す。Li 浸出率はミリング時間の増加に伴い大きくなったが、 H_2SO_4 の場合、180 min 以降でその増加の割合は小さくなった。 ZrO_2 ボールや ZrO_2 ポットからの不純物の混入やミリングの効率を考慮すると、180 min のミリングが最適であると思われる。一方、 H_2O のみの場合でも Li が浸出することを確認でき、その浸出率は時間とともに増加した。これは MC 効果によるものと考えられ、 H_2SO_4 を使わなくても Li を浸出できる可能性が示唆された。

3.2 MC 効果を利用した硫酸法によって得られた Li_2CO_3 の分析

耐熱陶器廃棄物から得られた沈殿物の XRD パターンを、比較のため市販の Li_2CO_3 とともに Fig. 5 に示す。この図から市販の Li_2CO_3 と、Li 浸出液

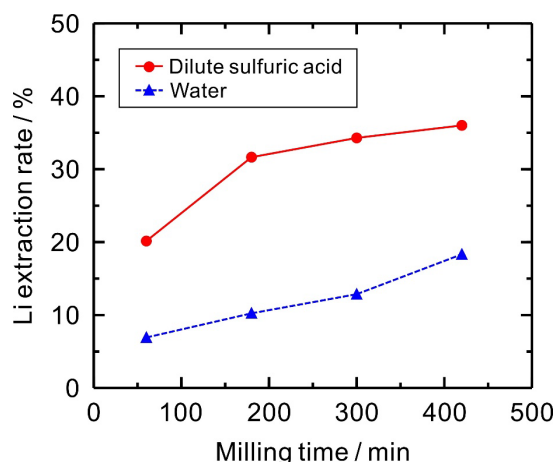


Fig. 4 Relationship between milling time and the Li extraction rate.

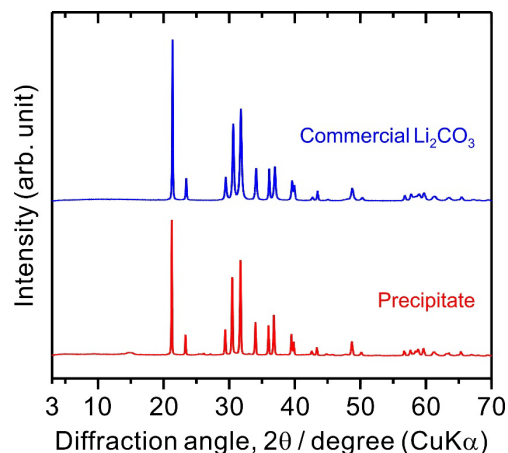


Fig. 5 XRD patterns of commercial Li_2CO_3 and the obtained precipitate.

を精製することで得られた沈殿物の XRD パターンに大きな違いはなく、 Li_2CO_3 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、MC 効果を利用した硫酸法によって、耐熱陶器廃棄物から Li を回収できることが確認できた。しかしながら、得られた Li_2CO_3 における Li 回収率は 20 % 程度と低い値であった。これは、Li 浸出率が酸焙焼に比べて低いため、現状では Li 回収率も低い値となったものと考えられる。また、XRF による定性分析の結果、不純物として主に Mg, Ca, S, Na などが検出され、耐熱陶器廃棄物の主成分である Si や Al, ポットやボールから混入した Zr は概ね除去されていることが確認できた。

3.3 耐熱陶器廃棄物への MC 前処理による Li 浸出率の向上

耐熱陶器廃棄物を MC 処理することによって、その後の酸焙焼による Li 浸出量の向上を目指した。150~250 °C で酸焙焼したときの MC 処理の有無による Li 浸出率の違いを Fig. 6 に示す。なお温度条件は同じであるが、酸焙焼の方法が異なるため 250 °C での Li 浸出率は既報⁴⁾よりも低い値となっている。この図から、酸焙焼の最適な温度である 250 °C では、Li 浸出率に大きな違いはないが、 H_2SO_4 との反応温度が低い 150 °C や 200 °C では Li 浸出率に大きな違いが見られ、酸焙焼前に MC 処理を行うことで、耐熱陶器廃棄物と H_2SO_4 との反応性が向上することが確認できた。

4. まとめ

本研究では、MC 効果を利用した硫酸法によっ

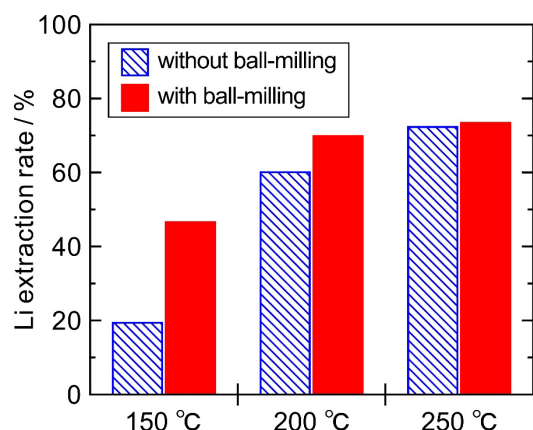


Fig. 6 Difference in the Li extraction rate with and without mechanochemical treatment.

て、焼成時に不良となるなどした耐熱陶器廃棄物からの Li 回収に取り組んだ。その結果、硫酸法に MC 効果を適用することで、Li の浸出率が大きく向上することが確認できた。また、この Li 浸出液から Li_2CO_3 として Li を回収できることも確認でき、MC 効果適用の可能性が示唆された。しかしながら、Li 浸出率は酸焙焼に比べて低く、最終的に回収できる Li_2CO_3 量も多くはなかった。さらに MC 処理した耐熱陶器廃棄物を酸焙焼した場合、Li 浸出率の向上が見られ、特により低温

(150～200 °C) での酸焙焼でその効果が大きく現れた。

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) 伊藤 隆ほか: “耐熱陶器の技術動向”. セラミックス 52, p602-605 (2017)
- 3) F. A. Hummel: “Thermal expansion properties of natural Lithia minerals”. Foote Prints, 20, p3-11 (1948)
- 4) 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, p111-31 (2025)
- 5) 西山 亨ほか: “硫酸法による耐熱陶器廃棄物からのリチウム資源回収時の不純物・微量元素の動態調査”. 資源・素材講演集, 12, 3K0408-16-06 (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。)