

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 16 日現在

機関番号：54601

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560996

研究課題名(和文) ベルト式連続吸着分離・回収装置による廃棄二次電池からのコバルト回収・再資源化

研究課題名(英文) Separation and Recycling of Cobalt in Waste Secondary Battery using Belt-type Continuous Adsorption Separation and Recovery Process

研究代表者

中村 秀美 (NAKAMURA, HIDEMI)

奈良工業高等専門学校・物質化学工学科・教授

研究者番号：70198232

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：キトサン繊維やイオン交換繊維を用いて廃棄二次電池の正極部分に含まれるニッケル、コバルト、マンガンからコバルトをpH操作のみで完全に吸着分離・回収・資源化することを目的として、繊維の吸着平衡特性や分離特性を検討した。さらに、全く新しい発想に基づく布状イオン交換繊維を用いたベルト型連続式分離・回収装置を開発し、廃棄二次電池からのコバルト回収・再資源化の実験を行った結果、コバルトを効率よく回収・資源化できることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：In the cathode of waste secondary battery, the valuable metals such as Co, Ni and Mn ions were included. The development of selective recovery and separation processes for the each metal from waste battery solution including several valuable metals is especially significant from the viewpoint of industrial or environmental problems. In this study, adsorptive equilibrium and separation characteristic of Co, Ni and Mn ions using the chitosan fiber and the ion-exchange fiber were investigated. Furthermore, continuous separation and recovery process using belt-type ion exchange fiber was developed and adsorptive separations of cobalt were investigated. Using the developed separation and recovery process, the perfect separation of cobalt from waste secondary battery were performed.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・リサイクル工学

キーワード：吸着 イオン交換繊維 有価金属 回収 再資源化

1. 研究開始当初の背景

近年、各種ポータブルエレクトロニクス機器の急速な普及に伴い、ニッケル-水素電池やリチウムイオン電池など従来より高容量の二次電池の需要が急増している。また、地球規模の環境破壊とエネルギー資源の多様化の課題を克服するため、環境に優しい電気自動車をとの要請から、ニッケル-水素電池など大型電池の実用化も急ピッチで進められている。このように高性能二次電池の消費量は、増加の一途をたどるものと予想される。現行の二次電池の正極材にはニッケル、コバルトの2元素が含まれているが、原料のコバルトが高いうえ、コバルトを回収し再生するのに高コストがかかる欠点があった。最近ではコバルト以外の安価なマンガンを組み合わせることでコストダウンを図った3元素正極材が製品化されるようになったが、現状では、3元素のままでは再生ができず、スクラップの価値しかない。使用済み電池の処理は、資源回収と環境保全の両面において重要であり、今後、大量の使用済み電池の発生が見込まれるため、そのリサイクル技術の開発は緊急の課題である。

2. 研究の目的

本研究では、吸着法に着目し、キトサン繊維やイオン交換繊維を用い、廃棄二次電池の正極部分に含まれるニッケル、コバルト、マンガンからコバルトを pH 操作のみで完全に吸着分離・回収・資源化することを目的として、次の項目の検討を行う。

(1) 廃棄カニ殻から亜臨界水処理法により生産したキチンを基に作製した架橋キトサン繊維および市販のイオン交換繊維を用いたバッチ法による Ni, Co, Mn イオンの吸着平衡特性(吸着量の pH 依存性、等 pH 吸着等温線)の検討を行う。

(2) 攪拌槽を用いたこれら繊維による Ni, Co, Mn イオンの吸着・脱着速度の測定とカラム法を用いた分離特性(破過曲線、溶離曲線)の測定による分離能の検討を行う。

(3) 使用済み二次電池から有価金属を分離・回収するために、全く新しい発想に基づく布状キトサン繊維やイオン交換繊維を用いたベルト式連続分離・回収装置を開発し、この装置によるコバルト回収・再資源化の実証実験を行う。

3. 研究の方法

(1) 架橋キトサン繊維およびイオン交換繊維を用いたバッチ法による Ni, Co, Mn イオンの吸着平衡特性の検討

廃棄二次電池の正極部分に含まれる Ni, Co, Mn を中心に金属イオンの吸着平衡実験を単成分から多成分系まで行う。吸着量の pH 依存性、等 pH 吸着等温線の結果から、pH 操作のみによる吸着分離・回収の可能性について

検討する。

(2) 新規吸着平衡理論の構築

多成分系の吸着平衡関係の実験結果から得られたデータを用いて、水素イオンの影響、官能基と金属イオンの錯形成の影響、競争吸着の影響など様々な因子を考慮に入れて、ラングミュア吸着等温式を拡張した新しい吸着平衡理論の構築を目指す。

(3) 攪拌槽を用いた吸着・脱着速度の測定による分離能の検討

架橋キトサン繊維およびイオン交換繊維を設置した攪拌槽にて、Ni, Co, Mn イオンの吸着・脱着速度の測定を単成分で行い、各金属イオンの分離能の検討を行う。

(4) カラム法を用いた分離特性(破過曲線、溶離曲線)の測定による分離能の検討

カラム法を用いて金属イオンの破過曲線、溶離曲線を測定し、分離特性の検討を行う。すなわち、吸着および溶離条件(流速、pH、温度、金属イオン濃度、塩の濃度など)を変化させることにより、プロセス構築に最適な条件を探索し、金属イオンの分離・濃縮回収を目指す。

(5) 使用済み二次電池からコバルトを分離回収する吸着分離プロセスの構築

検討した架橋キトサン繊維およびイオン交換繊維による金属イオンの吸着平衡特性や分離特性の結果から得られた最適条件をもとに、使用済み二次電池からコバルトを分離回収する吸着分離プロセスを構築する。

(6) 布状繊維を用いたベルト式連続吸着分離・回収装置によるコバルト分離・回収基礎実験

キトサン繊維やイオン交換繊維を布状に加工し、全く新しい発想に基づき開発した布状繊維を用いたベルト式連続吸着分離・回収装置を製作する。廃棄二次電池の正極部分に含まれる3元素(Ni, Co, Mn)を溶解したモデル溶液を用いて、溶液濃度やベルトの移動速度などを変化させて、多成分系金属イオン溶液からのコバルトの分離回収を試みる。

(7) 廃棄二次電池からの有価金属分離・回収・資源化の実証実験

廃棄二次電池の正極部分を実際に硫酸で溶解させた実溶液を用いて、開発した連続式吸着分離・回収装置を使用して金属イオンの分離能の検討を行う。すなわち、吸着および脱離条件(流速、pH、温度、金属イオン濃度、塩の濃度など)を変化させることにより、金属イオンの分離・濃縮回収を行う。

4. 研究成果

(1) 平衡特性の検討

弱アニオン性キトサン繊維やイオン交換

繊維を用いた場合、単成分系においては吸着量の pH 依存性は各金属で異なった挙動を示すことから、pH を変化させた場合の吸着量の違いを利用して、各金属の分離が可能であることを見出した。さらに、単成分系の吸着平衡関係はよく知られたラングミュア吸着等温式によってよく相関できることがわかったが、二成分系、三成分系での吸着平衡関係はお互いの金属が影響しあい、より吸着材の分離性能が高くなった。このように多成分系の吸着平衡関係は特異な挙動を示し、単にラングミュア吸着等温式を多成分系に拡張した式では相関できないため、新たな理論の構築が必要であることが明らかとなった。

弱アニオン性イオン交換繊維 (WA) による Ni、Co、Mn の金属イオン吸着量の pH 依存性は、Ni、Co は pH の増加とともに吸着量が増加し、中性付近では Co と Ni の吸着量にあまり差が見られなかった。pH=2 では Ni は吸着されないが、Co は吸着されることがわかった。また、Mn はどの pH であってもほとんど吸着されないことから、Mn、Ni と Co の分離は容易に行うことができ、酸性条件下では Co のみを溶液中から分離できる可能性が示唆された。

キレート繊維 (AC) においては図 1 に示すように 3 成分系における各金属の吸着量に大きな差が見られ、pH=1 では Ni のみが吸着されること、Mn、Co は吸着されないことから、Ni と Co、Mn を効率よく分離できることが示唆された。また、図 2 に示すように Co、Mn の二成分系では Mn は吸着されず、pH=2 以上で Co がキレート繊維に吸着されることから、二成分を完全に分離できることが分かった。

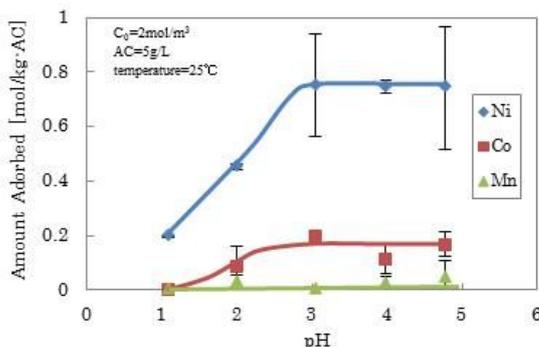


図 1 キレート繊維における 3 成分系の吸着量の pH 依存性

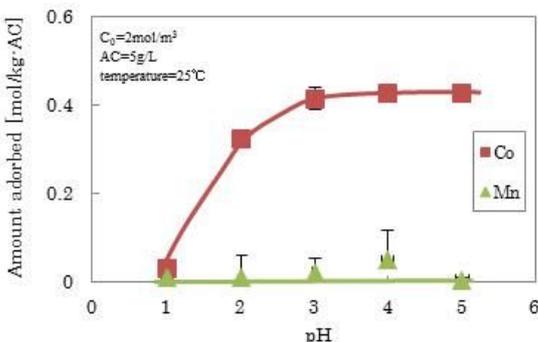


図 2 キレート繊維における 2 成分系の吸着量の pH 依存性

これらの結果から、まず pH=1 で Ni を吸着除去し、次に pH=3 にして Co、Mn を分離すれば 3 成分を pH 操作のみで完全に分離可能であると推察される。

(2) 分離特性の検討

キレート繊維 (AC) によるカラム法での吸着・脱着実験において、3 成分系では Ni の吸脱着が Co、Mn に比べて速く、数分で吸脱着が行われること、Co と Mn の 2 成分系では Co の吸脱着が Mn に比べて速いことから、速度差を利用した Co 分離の可能性が示唆された。

カラム法による三成分系の pH=1 の破過曲線においては Ni の吸着率は悪く、完全な分離が困難であることが分かった。しかし、図 3 に示すように、pH=2 の破過曲線より 6 時間の操作時間でも Ni のみ破過が見られなかったことより 3 成分から Ni のみを完全分離ができることが明らかとなった。また、pH=2 は pH=3 よりも Co²⁺の破過時間が早いいため短時間で分離できることが分かった。

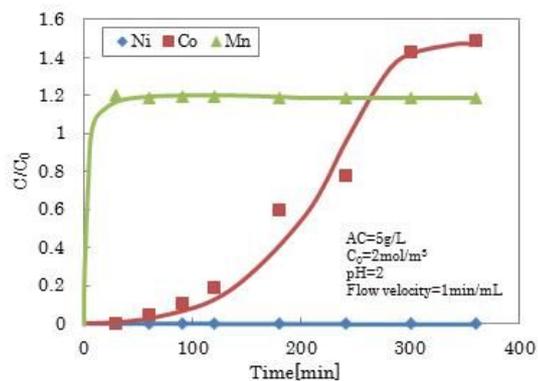


図 3 3 成分系破過曲線

一方、Co、Mn の 2 成分系においては、図 4 に示すように、pH=3 では 4 時間までは Co の破過が見られなかったため 2 成分を分離可能であることがわかった。この分離特性の結果から、キレート繊維を用いて、まず pH=2 の 3 成分系の金属イオン溶液をカラムに通すことにより Ni のみが吸着されるので流出液を pH=3 に調製後、さらにキレート繊維を詰めたカラムに流通させることで、Co のみが繊維に吸着され流出液には Mn のみが存在する

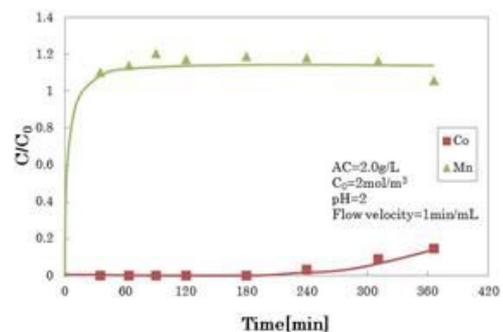


図 4 2 成分系破過曲線

ことになり、3成分の完全分離の可能性が示唆された。図5に示すように、さらに、3成分系で平衡に到達させた繊維にHClを流通させることにより、Niは最大約30倍濃縮された。また、50分後には溶離が完了していることから短時間で高濃度での溶離が可能であることがわかった。また、図6に示すように、CoとMnの2成分系においては、15倍濃縮されたCoを効率よく分離・回収することができた。

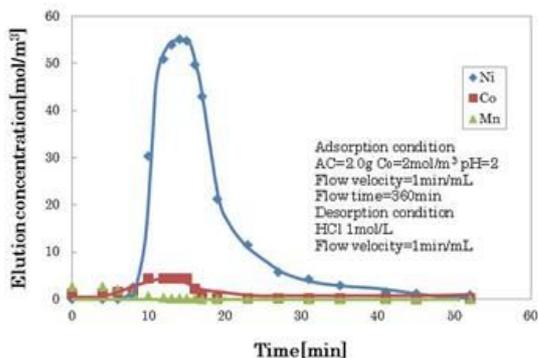


図5 3成分系溶離曲線

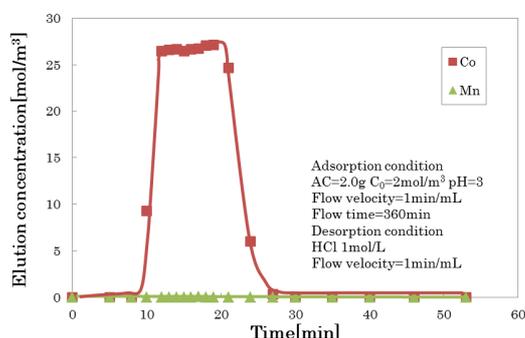


図6 2成分系溶離曲線

(3) ベルト式連続吸着分離・回収装置を利用したコバルトの分離・回収

図7のようなイオン交換繊維を布状に加工し、全く新しい発想に基づく布状繊維を用いたベルト式連続吸着分離・回収装置を製作した。



図7 ベルト式連続吸着分離装置

廃棄二次電池の正極部分に含まれる3元素

(Ni, Co, Mn)を溶解したモデル溶液を用いて、溶液濃度を变化させて、多成分系金属イオン溶液からのCoの分離回収を試みた結果、カラム法で得られた結果と同じくキレート繊維を用いて、まずpH=2の3成分系の金属イオン溶液に接触させることによりNiのみが吸着させ、まずNiをHClで脱着・回収し、次に流出液をpH=3に調製後、さらにキレート繊維に接触させることで、Coのみが繊維に吸着され流出液にはMnのみが存在するので、再びHClで脱着・回収することでCoを効率よく分離・回収することができた。

また、廃棄二次電池の正極部分を実際に硫酸で溶解させた実溶液を用いて行った結果についても、モデル溶液とほぼ同様な結果が得られ、開発した連続式吸着分離・回収装置を使用してCoを効率よく回収・資源化できることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計1件)

岡橋 純希、中村 秀美、岸本 昇、イオン交換繊維を用いた廃棄二次電池からの有機金属の分離・回収、分離技術会年会 2012、2012年6月1日、大阪

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕
出願状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等
奈良工業高等専門学校物質化学工学科ホームページ

<http://chemhp.chem.nara-k.ac.jp/>

中村 秀美、キトサン系吸着剤を用いた廃棄
二次電池からの有価金属回収・資源化プロセ
ス、近畿地区高専 JST 産学マッチングフェア、
2011 年 12 月 5 日、大阪

中村 秀美、高専紀行(第 13 回)奈良工業
高等専門学校、アロマティックス, 65, 24- 29
(2013)

6 . 研究組織

(1)研究代表者

中村 秀美 (NAKAMURA, Hidemi)
奈良工業高等専門学校・物質化学工学科・
教授

研究者番号 : 7 0 1 9 8 2 3 2

(2)研究分担者

岸本 昇 (KISHIMOTO, Noboru)
和歌山工業高等専門学校・物質工学科・教
授

研究者番号 : 5 0 2 8 0 4 3 3