使用済みニッケル／水素二次電池からの 金属有価物の回収プロセス*

西機忠昭・久常雅世・川端麻衣子・中村秀美**

Recovery of Metal Values from Spent Nickel-Metal Hydride Secondary Batteries

Tadaaki NISHIKI, Masayo HISATSUNE
 Maiko KAWABATA, Hidemi NAKAMURA

This paper describes the separation and recovery of metal values such as nickel, cobalt and rare earths from spent nickel-metal hydride (Ni-MH) secondary batteries. The containing metals (Ni, Co, rare earths, Mn, Zn, Fe) in the batteries were efficiently leached by sulfuric acid solutions. By adjusting a pH of this leach liquor at around 3, rare earths were recovered as a white precipitate. Solvent extraction and supported liquid membranes using PC-88A in kerosene were applied for separation and recovery of Ni and Co from the filtrate. We propose a composite process using the both techniques for the separation and recovery of metal values from spent Ni-MH secondary batteries.

1. はじめに

ニッケル／水素二次電池はクリーンエネルギーとして各方面で用いられている。最近では、小型蓄電池としてだけでなく、ハイブリッドカーの電源など大型電池としても用いられており、今後需要が増すものと考えられる。このニッケル／水素二次電池には、コバルト、ニッケル、希土類など多くの有価金属が含有されている。しかしながら、本電池のリサイクル技術は確立されておらず、電池を大量に使い捨てることになれば、含有される有価金属の消費量も増し、資源の枯渇が懸念される。そこで、使用済みのニッケル／水素二次電池から有価金属を分離回収するためのシステムの構築が緊急な課題となっている。

溶媒抽出法は、連続的かつ大量に処理することができ、工業的に非常に有効な分離法である。また、抽出法の一つである支持液膜操作は、抽出試薬の使用量が極めて少なくすみ、正抽出と逆抽出を同時に行うことのできる省エネルギー的な高度分離技術として注目されている。

このような観点から、我々の研究室では、使用済みニッケル／水素二次電池から含有有価金属を分離回収することを目的として、電極からの硫酸による金属の浸出、溶媒抽出および支持液膜操作による浸出液からの有価金属の分離回収について検討を行い、金属有価物回収プロセスの構築を試みている。ここでは、その研究内容について簡単に紹介する。

2. 電極からの金属の浸出

ニッケル／水素二次電池は、水酸化ニッケルを主成分とする正極、水素吸蔵合金を主成分とする負極、および水酸化カリウムを主成分とする電解液で構成されている。各電極に含まれる金属を浸出するため、電池を解体して得られた正極を約 5mm 角にしたサンプル、あるいは負極を約 3mm 角にしたサンプル 2g と所定量の硫酸水溶液を三角フラスコに入れ、恒温槽 (60, 95℃) 中でマグネチックスターラーにより一定時間 (15, 30, 60, 90, 120, 180, 240min) 攪拌接触させた。水溶液中の金属濃度を測定し、浸出量を求めた。

負極からの浸出結果の一例を図 1 に示す。電極量 S [g] と硫酸液量 L [ml] の比が 2g : 40ml、温度 60℃、浸出時間 180min の結果である。浸出前の電極量 2g に対する浸出した金属量 [g] の割合は、硫酸濃度が高くなるにつれて増大し、2 kmol/m³ 辺りで一定になった。また、液量、温度などの影響を調べた結果、負極、正極いずれの場合も、浸出に適した条件として次の結果が得られた。

S [g] : L [ml] = 2 : 40 ; 硫酸濃度 2 kmol/m³ ;
 温度 60℃ ; 時間 60 min

その条件下で得られた浸出液中の平均的な金属含有濃度を表 1 にまとめた。

表に示した浸出液は、硫酸濃度が高いため、そのまま溶媒抽出により金属を抽出することは困難である。そこで、浸出液に 4 kmol/m³ NaOH 溶液を加えて、pH 4 程度まで pH 調整を行った。その結果、負極浸出液の場合、pH=0.3 辺りから白色沈殿が発生した。また、調整後の

*平成 13 年 6 月 14 日 本会第 106 回例会において発表

**大阪府立大学大学院工学研究科物質系専攻

平成 13 年 4 月 10 日受理

溶液には La、Nd は含まれておらず、他の金属の含有量は調整前と変化なかった。このように、La、Nd などの希土類は沈殿物として回収可能である。一方、正極浸出液では、pH 調整前後で金属含有量の変化は見られなかった。

3. 溶媒抽出による金属回収

浸出液中の金属を回収するために溶媒抽出の適用を検討した。有機相には、抽出試薬として酸性リン化合物である 2-ethylhexyl 2-ethylhexylphosphonic acid (PC 88A) を含むケロシン溶液を、水相には、先述したように浸出液の pH を 4 に調整した溶液に等量の $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ 緩衝液を加えた水溶液を用いた。したがって、水相金属濃度は浸出液のほぼ 1/4 になっている。等量の水相と有機相を攪拌接触させ、抽出分配平

図1 負極浸出における硫酸濃度の影響

衡を測定した。なお、PC 88A (HR) と 2 価の金属イオン (M^{2+}) は、油水界面で一般的に次のような反応をする。

負極の浸出液に対する抽出平衡の結果を図2に示す。

図2 負極浸出液に対する抽出平衡

表1 浸出液中の金属含有濃度 [kmol/m³]

	Ni	Co	Mn	Zn	Fe	La	Nd
負極	0.38	0.08	0.04	0.0005	0.002	0.04	0.02
正極	0.40	0.03	0.0001	0.02	0.0004	—	—

抽出率 Ef は、pH の増大と共に増加し、PC 88A の濃度が高くなると大きくなっている。また、 $\text{Fe, Zn} \gg \text{Mn} > \text{Co} > \text{Ni}$ の順に抽出されやすいことがわかる。

図2の結果より、まず水相から Fe、Zn、Mn を有機相に抽出し、次いで抽残液中の Co と Ni を分離することを試みた。すなわち、 0.5 kmol/m^3 PC 88A/ケロシン溶液を用いて、平衡 pH 3.5 で Fe、Zn、Mn を抽出し、その抽残液から平衡 pH 4.5 で Co を抽出した。その結果、最終の水相には Ni (0.05 kmol/m^3) のみ残留したが、有機相には Co 以外に Mn と Ni の一部が同時に抽出された。このように、溶媒抽出操作のみで Ni、Co、Mn を分離することは困難であると推察された。そこで次に、支持液膜操作の適用を検討した。

4. 支持液膜による金属回収

支持液膜とは、液膜相となる有機相を含浸させた多孔質固体膜を異なる水相間に挟み込んだものである。PC 88A を担体として含むケロシン溶液を液膜相とする金属イオンの透過は、図3に示したように、次の5つの過程を経て原料相から回収相に透過する。①原料相側境膜の金属イオンの拡散、②原料相側膜界面での正抽出反応による金属イオンと担体の錯体形成、③錯体の液膜相内の拡散、④回収相側膜界面での逆抽出反応による金属イオンの放出、⑤回収相側境膜の金属イオンの拡散。また、水素イオンは金属イオンと逆方向に移動し、水素イオンをエネルギー源とする能動輸送により、金属イオンが回収相側に濃縮されることになる。

実験に使用した支持液膜装置の概略を図4に示す。固体支持膜としてテフロン製多孔質平膜（厚さ $125 \mu\text{m}$ 、細孔径 $10 \mu\text{m}$ 、空孔率 68%）を採用し、細孔内に PC 88A

(1.0 kmol/m^3) /ケロシン溶液を液膜相として含浸させた。内径 8cm の二つのガラスセルの間に支持液膜を挟み込み、左右のセルに原料相と回収相 (0.5 kmol/m^3 H_2SO_4) を供給した。セル内の溶液は、直径 4cm の6枚平羽根タービン翼を用いて 90rpm で攪拌された。各セルの体積は 370 cm^3 、膜面積は 33.2 cm^2 である。原料相 (pH 大) の金属イオンが液膜相を通して回収相 (pH 小) に移動する。

溶媒抽出により、浸出液中から Fe、Zn を取り除いた後、Mn、Co、Ni の分離に支持液膜を適用した。負極浸出液から平衡 pH 2.3 で Fe、Zn を有機相に抽出し、Mn、Co、Ni を含む抽残相を pH = 5 に調整した溶液 ($C_{\text{Mn}}^0=0.005$, $C_{\text{Co}}^0=0.01$, $C_{\text{Ni}}^0=0.05 \text{ kmol/m}^3$) を原料相として支持液膜操作を行った。図5は、原料相および回収相における各金属イオンの経時変化である。Ni の初期濃度が高いに関わらず、回収相への移動は見られなかった。したがって、本条件下での支持液膜操作では、Ni は分離できるが、Mn と Co の分離は困難であると推察さ

図4 支持液膜装置

図3 支持液膜を通しての金属透過モデル

図5 溶媒抽出後の負極浸出液に対する支持液膜操作

れる。そこで、溶媒抽出により Fe、Zn と同時に Mn も取り除くことを想定し、Co と Ni が共存する模擬溶液 ($C_{Co}^0=0.01$, $C_{Ni}^0=0.05$ kmol/m³) を原料相として支持液膜操作を行った。その結果を図6に示したが、Mn が共存する図5と比較して Co の透過速度が著しく速くなっている。これは、Co よりも透過しやすい Mn を取り除くことで、Co の透過速度が増したものと思われる。また、Ni については回収相への移動は見られず、Co と Ni の効率的な分離が可能であることを示唆している。

5. 金属回収プロセス

以上の結果を総合すると、電池の負極から有価金属を分離回収するプロセスは図7のようになる。電池を解体して得られる負極から硫酸により金属を浸出し、pH 調整を行うことにより希土類を沈殿物として回収する。次いで、溶媒抽出により Fe、Zn、Mn を有機相に抽出した後、Co と Ni を含む抽残液を支持液膜操作で処理して、Co のみを回収相に移動させることにより Ni と分離する。また、正極は希土類を含んでいないことを除けば負極と大差ないので、負極の場合と同様なプロセスの適用が可能である。

6. おわりに

抽出試薬あるいは担体として PC 88A を用いた溶媒抽出と支持液膜操作を組み合わせたプロセスにより、使用済みニッケル／水素二次電池に含まれる有価金属を分離回収できる可能性について示した。含有有価金属の濃縮回収、使用試薬の低減などを図るために、プロセスの詳細な検討ならびに改善が今後の課題である。

図6 Co, Ni 共存模擬溶液に対する支持液膜操作

図7 負極からの分離回収プロセス