

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-167304
(P2012-167304A)

(43) 公開日 平成24年9月6日(2012.9.6)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)
C25C	1/10	(2006.01)	C25C	1/10	B	4D038
C25C	7/04	(2006.01)	C25C	7/04	301	4K001
C25C	7/06	(2006.01)	C25C	7/06	301A	4K058
H01M	10/54	(2006.01)	H01M	10/54		5H031
CO2F	1/62	(2006.01)	CO2F	1/62	Z	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-27559 (P2011-27559)
(22) 出願日 平成23年2月10日 (2011.2.10)

(71) 出願人 502362758
J X 日鉱日石金属株式会社
東京都千代田区大手町二丁目6番3号
(74) 代理人 110000523
アクシス国際特許業務法人
(72) 発明者 山岡 利至
福井県敦賀市若泉町1番地 J X 日鉱日石金属株式会社敦賀工場内
(72) 発明者 古賀 敬太郎
福井県敦賀市若泉町1番地 J X 日鉱日石金属株式会社敦賀工場内
(72) 発明者 岡本 秀則
茨城県日立市白銀町1-1-2 J X 日鉱日石金属株式会社技術開発センター内

最終頁に続く

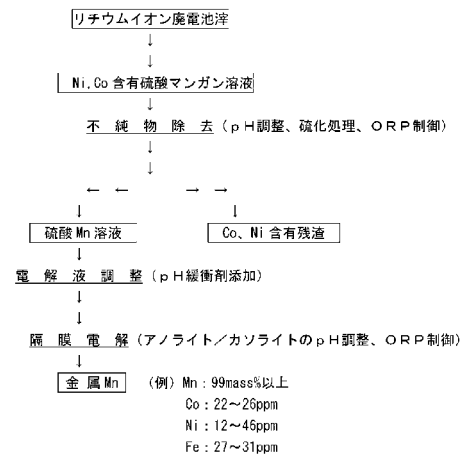
(54) 【発明の名称】 金属マンガンの電解採取方法

(57) 【要約】

【課題】 金属マンガンの電解採取を効率良く商業的且つ安定的に実施可能な金属マンガンの電解採取方法を提供する。

【解決手段】 ニッケル、コバルトを含む硫酸マンガン溶液を pH 4 ~ 7 に調整後、硫化処理にてニッケル、コバルトを 1 m a s s p p m 以下に除去する不純物除去工程と、ニッケル、コバルトを除去した硫酸マンガン溶液に、pH 緩衝剤としての硫酸アンモニウム、還元剤としての亜硫酸ナトリウム又は亜硫酸ガス又は亜セレン酸を添加し、硫酸および炭酸マンガンをアノライトおよびカソライトの pH 調整をする電解液調整工程と、アノードおよびアノライトを隔膜で分離し、アノライトとカソライトを別々に供給し電解を行う電解工程とを含む金属マンガンの電解採取方法である。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ニッケル、コバルトを含む硫酸マンガン溶液を pH 4 ~ 7 に調整後、硫化処理にてニッケル、コバルトを 1 m a s s p p m 以下に除去する不純物除去工程と、

ニッケル、コバルトを除去した硫酸マンガン溶液に、pH 緩衝剤としての硫酸アンモニウム、還元剤としての亜硫酸ナトリウム又は亜硫酸ガス又は亜セレン酸を添加し、硫酸および炭酸マンガンをアノライトおよびカソライトの pH 調整をする電解液調整工程と、

アノードおよびアノライトを隔膜で分離し、アノライトとカソライトを別々に供給し電解を行う電解工程と

を含むことを特徴とする金属マンガンの電解採取方法。

10

【請求項 2】

前記不純物除去工程において、硫化反応終了時の酸化還元電位が - 2 0 0 m V (A g / A g C l 電極基準) 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の金属マンガンの電解採取方法。

【請求項 3】

前記電解液調整工程において、硫酸アンモニウム濃度が 1 2 0 ~ 1 4 0 g / L であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の金属マンガンの電解採取方法。

【請求項 4】

前記電解液調整工程において、カソライトの酸化還元電位を - 2 0 0 m V (A g / A g C l 電極基準) 以下に管理することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の金属マンガンの電解採取方法。

20

【請求項 5】

前記電解液調整工程において、アノライトを pH 2 以下、カソライトを pH 6 ~ 8 に調整することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の金属マンガンの電解採取方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属マンガンの電解採取方法に関し、特に今後廃棄量が増大すると予測されるリチウムイオン電池から、マンガン、コバルト、ニッケル、リチウムを分離回収し、回収した硫酸マンガン溶液から工業的に硫酸浴中のマンガンを電解採取する方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池は、携帯電話、ノートパソコン、特に自動車用など、近年急速に需要が拡大しており、その生産量に伴い今後その廃棄量も拡大することが予想される。そのリチウムイオン二次電池の正極材には、マンガン、コバルト、ニッケル、リチウムなどの有価金属が含まれている。しかしながら、これらのレアメタルは資源の偏在化や生産国の限定化等があり、供給不足や価格高騰といった問題が生ずる恐れがある。これらの観点からも今後、廃電池からの有価金属回収方法の確立が求められている。

【0003】

40

リチウムイオン二次電池からの有価金属回収方法として、例えば、特開 2 0 0 9 - 1 9 3 7 7 8 (特許文献 1) に記載されるように、正極材から分離した正極活物質を硫酸や過酸化水素で溶解し、有価金属を浸出させる方法がある。リチウムイオン電池正極材を、pH や O R P (酸化還元電位) を制御しながら硫酸および過酸化水素を使用して浸出し、マンガン、コバルト、ニッケル、リチウムなどを含む浸出液を得ることができる。この浸出液から溶媒抽出法によりマンガンを抽出し、希硫酸により逆抽出した硫酸マンガン液を用いて電解を行うことができる。

【0004】

金属マンガンを電解採取する方法は、一般的に硫酸浴や塩酸浴からの電解採取法が知られている。塩酸浴からの電解採取については、特開 2 0 0 7 - 1 1 9 8 5 4 号公報 (特許

50

文献 2) 又は特開 2002 - 285373 号公報 (特許文献 3) 等が開示されている。しかしながら、塩酸を使用する場合には、金属への腐食性の問題や電解時の塩素ガスの発生の対策等、商業的に実施する際には設備コストが大きくなる問題点がある。

【0005】

一方で硫酸浴からの金属マンガン電解採取においては、その条件が書籍や論文などの文献に記載されているが、個別条件の提示に留まり、商業的な実施に対する具体的な検討は十分になされていなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開 2009 - 193778 号公報

【特許文献 2】特開 2007 - 119854 号公報

【特許文献 3】特開 2002 - 285373 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、金属マンガンの電解採取を効率良く商業的且つ安定的に実施可能な金属マンガンの電解採取方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記課題を解決するために、本発明者らが鋭意検討した結果、電解採取前に適正な不純物処理を行ってニッケル、コバルト等の不純物を除去し、不純物処理後の硫酸マンガン溶液を適正な条件に調製して適正な電解採取を行うことにより、高品質の金属マンガンが商業的且つ安定的に得られることを見出した。

【0009】

本発明は、以下の(1)～(5)によって特定することができる。

(1) ニッケル、コバルトを含む硫酸マンガン溶液を pH 4～7 に調整後、硫化処理にてニッケル、コバルトを 1 m a s s p p m 以下に除去する不純物除去工程と、ニッケル、コバルトを除去した硫酸マンガン溶液に、pH 緩衝剤としての硫酸アンモニウム、還元剤としての亜硫酸ナトリウム又は亜硫酸ガス又は亜セレン酸を添加し、硫酸および炭酸マンガンをアノライトおよびカソライトの pH 調整をする電解液調整工程と、アノードおよびアノライトを隔膜で分離し、アノライトとカソライトを別々に供給し電解を行う電解工程を含む金属マンガンの電解採取方法。

(2) 不純物除去工程において、硫化反応終了時の酸化還元電位が - 200 mV (Ag / AgCl 電極基準) 以下である(1)に記載の金属マンガンの電解採取方法。

(3) 電解液調整工程において、硫酸アンモニウム濃度が 120～140 g / L である(1)又は(2)に記載の金属マンガンの電解採取方法。

(4) 電解液調整工程において、カソライトの酸化還元電位を - 200 mV (Ag / AgCl 電極基準) 以下に管理する(1)～(3)のいずれかに記載の金属マンガンの電解採取方法。

(5) 電解液調整工程において、アノライトを pH 2 以下、カソライトを pH 6～8 に調整する(1)～(4)のいずれかに記載の金属マンガンの電解採取方法。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、金属マンガンの電解採取を効率良く商業的且つ安定的に実施可能な金属マンガンの電解採取方法が提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図 1】本発明の実施の形態に係る金属マンガンの電解採取方法を説明する処理フローシートである。

10

20

30

40

50

【図2】図2(a)は、本発明の実施の形態に係る電解工程に好適な電解槽の上面図、図2(b)は電解槽の断面図、図2(c)はアノード電極板の周囲に配置されるアノードボックスの斜視図、図2(d)はカソライト配管として用いられる給液ノズルの概略図である。

【図3】本発明の実施例に係る電解採取方法を行った場合のカソード電極板の表面状態を示す写真である。

【図4】比較例2のカソード電極板の表面状態を表す写真である。

【図5】比較例3のカソード電極板の表面状態を示す写真である。

【図6】比較例4のカソード電極板の表面状態を表す写真である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明の実施の形態に係る金属マンガンの電解採取方法は、図1に示すように、(1)ニッケル、コバルトを含む硫酸マンガン溶液から硫化処理にてニッケル、コバルトを除去する不純物除去工程と、(2)ニッケル、コバルトを除去した硫酸マンガン溶液にpH緩衝剤としての硫酸アンモニウム、還元剤としての亜硫酸ナトリウム又は亜硫酸ガス又は亜セレン酸を添加し、硫酸および炭酸マンガンをアノライトおよびカソライトのpH調整をする電解液調整工程と、(3)アノードおよびアノライトを隔膜で分離し、アノライトとカソライトを別々に供給し電解を行う電解工程とを含む。

【0013】

出発原料として用いられるニッケル、コバルトを含むマンガン溶液としては、例えばリチウムイオン電池滓、即ちマンガン、コバルト、ニッケル、リチウムを含む電池破碎粉末等を硫酸等により浸出し、溶媒抽出法によりマンガンを分離した後の硫酸マンガン溶液が利用できる。この硫酸マンガン溶液には、30～80g/L程度の硫酸マンガンの他に、10～30mg/L程度のニッケル、10～400mg/L程度のコバルトが不純物として含まれている。出発原料の成分濃度の一例を表1に示す。

【表1】

出発原料成分濃度

元素	Mn	Co	Ni	Li	Cu	Fe	Al
[mg/l]	83000	150	3	29	110	2	52
	Zn	Cr	Ca	Zn	K	Pb	Mg
	<1	<1	260	13	<1	<1	<1

【0014】

硫酸浴中のマンガン電解において、ニッケル、コバルトは非常に有害な不純物であるため、金属マンガンの電解採取を効率良く行うためには、硫酸マンガン溶液中のニッケル、コバルト濃度を1massppm以下にまで除去する必要がある。

【0015】

そのため、不純物除去工程においては、まず、ニッケル、コバルトを含む硫酸マンガン溶液について苛性ソーダ、アンモニア水等のpH調整剤を用いて、硫酸マンガン溶液のpHを4～7、より好ましくはpH5.0～6.5、更に好ましくはpH5.0～5.5に調整する。pHが4よりも小さい場合、その後の硫化処理においてコバルト、ニッケルが十分に低下せず、電解採取を安定的に行うことができない。pHが7よりも大きい場合は、ニッケル、コバルトは1massppm以下にまで除去できる場合もあるが、マンガンも硫化物として沈殿してくるため、マンガンのロス、或いはその後のろ過工程での処理時間の増大が生じる。

【0016】

次に、pH調整後のニッケル、コバルトを含む硫酸マンガン溶液に対して硫化剤を添加して硫化処理を行い、硫酸マンガン溶液と、コバルト、ニッケル含有残渣とに分離する。

10

20

30

40

50

硫化剤としては、水硫化ナトリウム、硫化水素ガス等が用いられる。この際、硫化反応時のORP（酸化還元電位：Ag / AgCl電極基準）が-200mV以下、より好ましくは-250～-350mV程度となるように調整する。反応終了時のORPを-200mV以下とすることにより、硫酸マンガン溶液中の残留コバルト濃度、残留ニッケル濃度が1massppm以下に低減できる。硫化処理においてORPが-200mVよりも大きくなると、残留コバルト、ニッケル濃度が1massppm以上となる場合がある。

【0017】

電解液調整工程では、不純物除去工程により得られた硫酸マンガン溶液に、pH緩衝剤として硫酸アンモニウムを添加する。硫酸アンモニウムの濃度は、硫酸マンガン溶液1Lに対して、例えば120～145g/Lとなるように添加するのが好ましく、より好ましくは135～145g/Lである。得られた硫酸マンガン溶液を電解液として利用するために、硫酸または炭酸マンガンを用いて、アノライト（アノード液）およびカソライト（カソード液）のpH調整を行う。アノライトのpHは、pH調整剤として硫酸を添加して、pHを2以下、より具体的にはpH1～2、更に好ましくは1～1.5に調整する。pHを2よりも大きくするとアノード側で二酸化マンガンが生成し、電解槽内に落下し堆積する、或いは電極表面に付着し抵抗を増大させる場合がある。アノライトのpHを1よりも小さくした場合、特性には大きな影響はないが、使用硫酸量が増えるためコストが増大する場合がある。カソライトのpHは、pH調整剤として例えば炭酸マンガン、アンモニア水等を添加してpH6～8、より好ましくは7～7.5に調整する。カソライトのpHを6よりも小さくすると、マンガンの電着反応より水素の発生反応が優勢となり電流効率が低下する場合があり、pHを8よりも大きくすると電解液中に水酸化マンガンが発生し、電着物に巻き込む、或いは付着する場合がある。

10

20

【0018】

また電解液調整工程においては、還元剤として亜硫酸ソーダあるいは亜硫酸ガス或いは亜セレン酸を使用してカソライトのORPを-200mV（Ag / AgCl電極基準）以下に保つように管理することが好ましい。これにより、金属マンガンが安定して電着する電位が保たれるという効果がある。カソライトのORPを-200mVよりも大きくすると、継続的なマンガンの電解が進行せず、電着したマンガンが溶解するといった現象が生じることがある。還元剤の添加は、電解工程中に行ってもよい。即ち、本発明において電解液調整工程として説明するこの還元剤の添加によるカソライトのORP制御は、電解工程中进行うことも含む。

30

【0019】

図2(a)～図2(d)は、電解採取工程に用いられる電解槽1とアノライト、カソライトの流れを示す概略図である。図2(a)の平面図に示すように、電解槽1には、アノライトを供給及び排液するためのアノライト配管2と、カソライトを供給するためのカソライト配管3が配置されている。図2(b)に示すように、電解槽1中においてアノード電極板11とカソード電極板12とは、アノード電極板11の周囲に配置された隔膜13により分離されている。隔膜13としては、ポリエステル製のろ布、具体的にはテトロン（登録商標）製のろ布が用いられる。隔膜13は、図2(c)に示すアノードボックス23に取り付けられ、アノードボックス23内部にアノード電極板11が収容される。カソライト配管3は、電解槽1の一端から対向する他端に向けて伸びる主管31と主管31から電解槽1の深さ方向に伸びる分岐管32とで構成されている。

40

【0020】

pH調整後のアノライトは、アノライト給液路21より隔膜13で仕切られたアノード電極板11の周囲に供給され、アノライト排液路22からポンプ等により排液される。カソライトはカソライト配管3の主管31から分岐管32を通してカソード電極板表面付近から電解槽1全体に給液される。電解槽1の全体に給液されたカソライトは図2(b)に示すように電解槽1の上部に設けられたカソライト排液口15から排液させる。本発明の実施の形態に係る金属マンガンの電解採取方法では、アノライトとカソライトを隔膜13を介して電解槽1に別々に供給して電解を行うことにより、カソライトpHの変動を少な

50

く安定させた条件で電解を継続することができる。

【0021】

マンガンの電解工程に用いられるアノード電極板としては、チタン等の金属基体上に白金等の貴金属酸化物、或いは貴金属酸化物と他の金属酸化物との混晶等を被覆した不溶性電極(DSE)が好適である。カソード電極としては、ステンレス鋼(SUS316)が用いられる。電解条件は以下に制限されるものではないが、電解液温度20~30、電流密度400~700で20~50時間程度行うことができる。

【0022】

本発明の実施の形態に係る金属マンガンの電解採取方法によれば、不純物除去工程を行うことにより、マンガンの析出に対して有害なコバルト、ニッケルを効率的に影響のない濃度まで除去できる。また、不純物除去工程においてコバルト、ニッケルを低減した溶液について、電解液調整工程、隔膜やDSEを使用した電解工程を行うことにより、金属マンガンの電解採取を商業的に安定継続することができる。

【実施例】

【0023】

以下に本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

(実施例1)

リチウムイオン廃電池滓から分離したニッケル、コバルトを含む硫酸マンガン溶液(表1参照)を、苛性ソーダを用いて、pH4~7に調整した後、水硫化ソーダをORPが-200mV(Ag/AgCl電極基準)になるまで添加し硫化処理を実施した。このときの硫化処理前と硫化処理後のマンガン、コバルト、ニッケル濃度を表2に示す。硫化後の硫酸マンガン溶液中のニッケル、コバルト濃度は1massppm以下まで低減できていた。

【表2】

硫化処理前後の硫酸マンガン中マンガン、コバルト、ニッケル濃度

	pH	Mn [g/L]	Co [mg/L]	Ni [mg/L]
硫化前	5.47	38.2	147	11
硫化後	6.06	34.9	<1	<1

【0024】

上記のニッケル、コバルトを除去した硫酸マンガン溶液に、pH緩衝剤として硫酸アンモニウムを添加し140g/Lの濃度に調整した。また、アノライトには硫酸を添加してpH1に調整し、カソライトには炭酸マンガンを添加してpH7に調整した。アノライトは、図2(a)~(d)に示すアノライト配管2のアノライト給液路21から電解槽1中の隔膜13内へ給液し、アノライト排液路22から吸引により排液した。カソライトは、カソライト配管3の主管31及び分岐管32を介して電解槽1全体に給液し、電解槽1上部のカソライトは排液口15から排液し、電解液温度30、電流密度700A/m²でマンガンの電解採取を開始した。

【0025】

電解工程中には還元剤として亜硫酸ソーダを電解槽1中に連続的に添加し、カソライトのORPを-200mV(Ag/AgCl電極基準)以下に保つように管理することで、安定した条件で電解を40時間程度継続することができ、図3のような電着状態で表3のような高品質の金属マンガンが回収できた。

【表 3】

電解採取によって得られた金属マンガンの分析結果

	Mn (%)	Co (ppm)	Ni (ppm)	Li (ppm)	Na (ppm)	Cu (ppm)	Fe (ppm)	Al (ppm)	Cr (ppm)
Sample 1	>99%	22	12	<10	19	<10	27	<10	<10
Sample 2	>99%	25	44	<10	33	<10	28	<10	<10
Sample 3	>99%	26	46	<10	24	<10	31	<10	<10

Ca (ppm)	Zn (ppm)	Mg (ppm)	K (ppm)	Pb (ppm)	Si (ppm)	S (ppm)	C (ppm)	P (ppm)	N (%)
<10	<10	<10	<10	<5	290	1000	39	<10	0.030
<10	<10	<10	<10	<5	260	1400	120	<10	-
<10	<10	<10	<10	<5	220	1100	<10	<10	-

10

【0026】

(比較例1)(硫化処理前のpH調整をpH3とした場合)

不純物除去工程における硫化処理前のpH調整をpH3としそれ以外の条件を同一にして硫化処理、電解液調整、電解を行ったところ、硫化後のコバルト、ニッケルが十分に低下せず、電解を行っても金属マンガンの析出は起こらなかった。表4に、硫化処理前後の硫酸マンガン溶液中のマンガン、コバルト、ニッケル濃度を示す。

20

【表 4】

pH3で硫化処理を行った際の硫化前後での硫酸マンガン溶液中マンガン、コバルト、ニッケル濃度

	pH	Mn [g/L]	Co [mg/L]	Ni [mg/L]
硫化前	3.06	54	298	300
硫化後	4.02	54	112	167

30

【0027】

(比較例2)(コバルト、ニッケルを1massppm以上含んだ電解液の場合)

不純物除去工程を行わず、コバルト、ニッケルを1massppm以上含んだ電解液で電解を行った場合、図4のような電着状態になり、マンガンが全く電着しなかった。

【0028】

(比較例3)(pH緩衝剤としての硫酸アンモニウムを入れない場合)

電解液調整工程において、pH緩衝剤としての硫酸アンモニウムを入れない以外の条件は同一として電解を実施した。このとき、カソライトのpHが上昇しpH10となり、金属マンガんに茶色の水酸化マンガン巻き込んで電解を継続させることができなかった。このときのカソード表面状態を図5に示す。

40

【0029】

(比較例4)(還元剤としての亜硫酸ソーダを添加しなかった場合)

電解液調整工程又は電解工程中に、還元剤としての亜硫酸ソーダを添加しなかった以外は同一条件として電解を行った。このとき、カソライトのORPが200mV(Ag/AgCl電極基準)まで上昇し、金属マンガンの電着が部分的にしか起きなかった。このときのカソード表面状態を図6に示す。

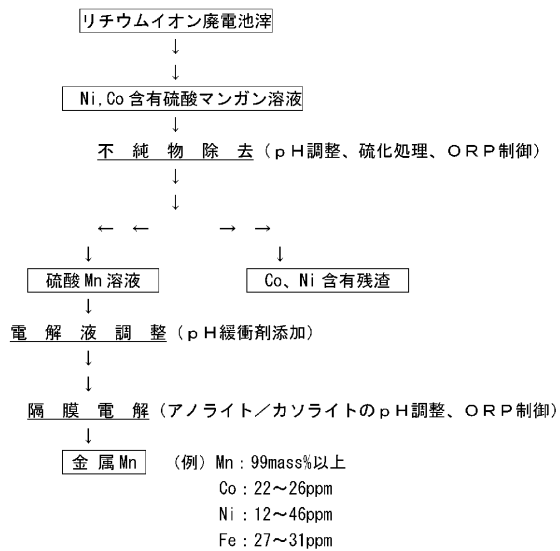
【符号の説明】

【0030】

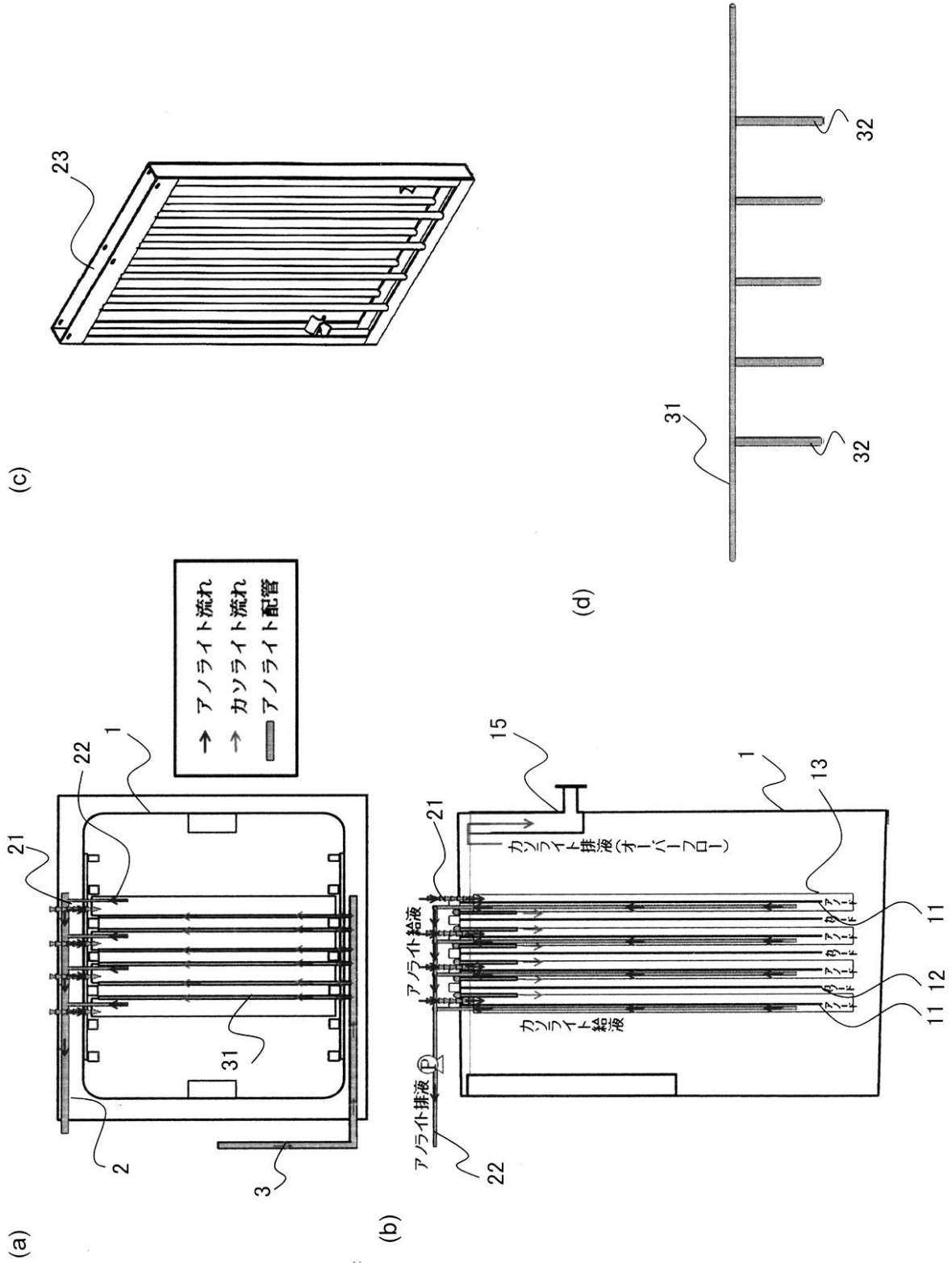
50

- 1 ... 電解槽
- 2 ... アノライト配管
- 3 ... カソライト配管
- 1 1 ... アノード電極板
- 1 2 ... カソード電極板
- 1 3 ... 隔膜
- 1 5 ... カソライト排液口
- 2 1 ... アノライト給液路
- 2 2 ... アノライト排液路
- 2 3 ... アノードボックス
- 3 1 ... 主管
- 3 2 ... 分岐管

【 図 1 】

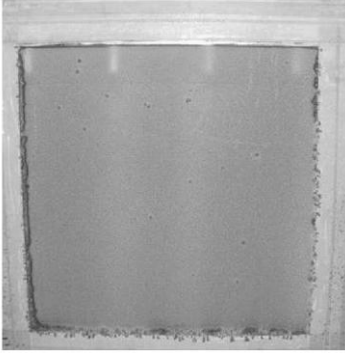


【 図 2 】



【 図 3 】

本発明の処理条件を揃えて電解を行った時のカソード電極板の表面状態



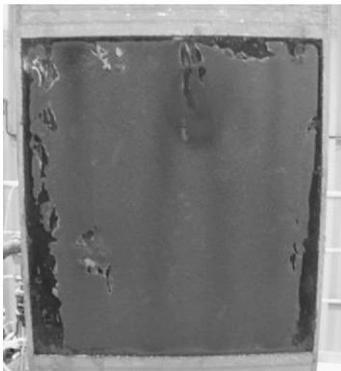
【 図 4 】

コバルト、ニッケルを1massppm以上含んだ電解液で電解を行った時のカソード電極板の表面状態



【 図 5 】

硫酸アンモニウムを添加せずに電解を行った時のカソード電極板の表面状態



【図 6】

亜硫酸ソーダを添加せずに電解を行った時のカソードの表面状態



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード(参考)
C 2 2 B	3/44	(2006.01)	C 2 2 B	3/00		R
C 2 2 B	47/00	(2006.01)	C 2 2 B	47/00		
C 2 2 B	7/00	(2006.01)	C 2 2 B	7/00		C

Fターム(参考) 4D038 AA10 AB67 AB80 BA06 BB10 BB13
4K001 AA16 BA24 CA01 DB03 DB23 DB24 DB26
4K058 AA23 BA16 BB04 CA04 CA08 CA10 CA11 CA12 FC07 FC12
5H031 BB01 BB02 BB09 EE01 HH01 HH06 RR07