

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2021年4月22日(22.04.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/075136 A1

(51) 国際特許分類:

B09B 3/00 (2006.01) C22B 3/06 (2006.01)
B09B 5/00 (2006.01) C22B 3/08 (2006.01)
C22B 7/00 (2006.01) C22B 3/10 (2006.01)
H01M 6/52 (2006.01) C22B 3/44 (2006.01)
C22B 47/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/030638

(22) 国際出願日: 2020年8月11日(11.08.2020)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

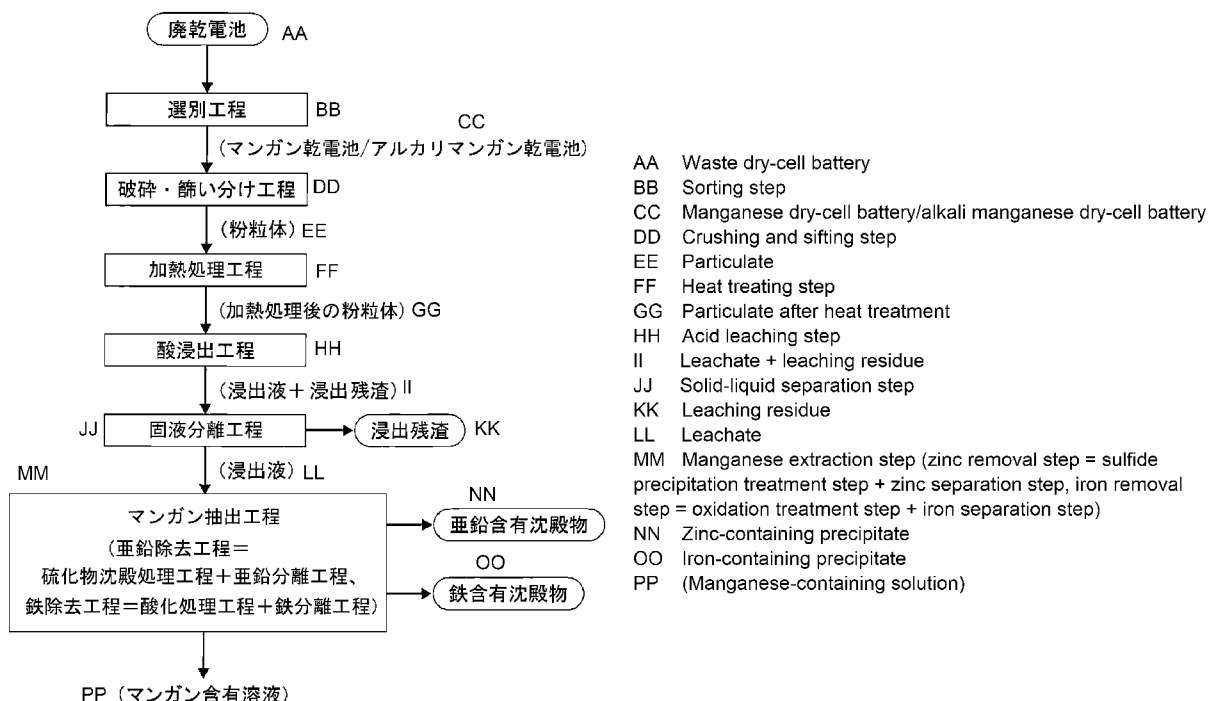
特願 2019-190708 2019年10月18日(18.10.2019) JP
特願 2019-190707 2019年10月18日(18.10.2019) JP

(71) 出願人: J F E スチール株式会社(JFE STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 篠田 万里子 (SHINODA Mariko); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP). 山口 東洋司(YAMAGUCHI Toyoshi); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP). 村井 亮太(MURAI Ryota); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP). 奥山 悟郎(OKUYAMA Goro); 〒1000011

(54) Title: METHOD FOR RECOVERING MANGANESE FROM WASTE DRY-CELL BATTERIES AND RECOVERY EQUIPMENT

(54) 発明の名称: 廃乾電池からのマンガン回収方法および回収設備



(57) Abstract: A method for recovering manganese from waste dry-cell batteries according to the present invention includes the following steps carried out in the following order: a waste dry-cell battery sorting step; a crushing and sifting step for obtaining a particulate from the waste dry-cell battery; a particulate heat treating step; an acid leaching step for obtaining from the heat-treated particulate a leachate containing Mn, Zn, and Fe ions; a solid-liquid separation step for separating the leachate; and a manganese extraction step for obtaining a manganese-ion-containing solution from the

東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E ス
チール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 杉 村 憲 司 (SUGIMURA Kenji);
〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1
号 霞が関コモンゲート西館3 6階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

leachate. The manganese extraction step includes a prescribed zinc removal step and iron removal step, not necessarily in that order.

(57) 要約: 廃乾電池からのマンガン回収方法であり、廃乾電池の選別工程と; 廃乾電池から粉粒体を得る破碎・篩い分け工程と; 粉粒体の加熱処理工程と; 加熱された粉粒体からMn、ZnおよびFeのイオンを含有する浸出液を得る酸浸出工程と; 浸出液を分離する固液分離工程と; 浸出液からマンガンイオン含有溶液を得るマンガン抽出工程と; をこの順に施し、前記マンガン抽出工程が、所定の亜鉛除去工程と鉄除去工程とを順不同に含む。

明 細 書

発明の名称： 廃乾電池からのマンガン回収方法および回収設備 技術分野

[0001] 本発明は、廃乾電池からの有価金属の回収方法および回収設備に関する。
本発明は、とくに有価金属として、廃棄されたマンガン乾電池および／またはアルカリマンガン乾電池の主要有価成分であるマンガンを分離し、各種電池用として使用可能な程度の高純度マンガンとして回収できる、廃乾電池からのマンガン回収方法および回収設備に関する。

背景技術

[0002] 近年、金属資源の枯渇や取引価格の上昇等により、低品位の原鉱や、精鉱、製鉄所副生成物、産業廃棄物等から有価金属を積極的に回収することが必要になってきた。例えば、有価金属の一つであるマンガンは、産業界の多岐に亘る分野で必須の金属とされており、将来、その需要量が埋蔵量を上回ることが懸念されている。とくに、製鉄所では、従来から製鋼原料としてマンガンを大量に消費しており、マンガン源の確保は、製鉄分野において極めて重要な問題である。また近年では、リチウムイオン電池を初めとする二次電池用にマンガンの消費が増大しており、この二次電池分野においても、マンガン源の確保は極めて深刻な問題となっている。

[0003] 一方、日本国内では、莫大な量の乾電池が生産され、消費され、産業廃棄物として処分および破棄されている。産業廃棄物として破棄されている乾電池（廃乾電池）の一部には、マンガン含有率が高いものが存在する。例えば、1次電池として代表的なマンガン乾電池およびアルカリマンガン乾電池は、正極材料として二酸化マンガンを使用し、負極材料として亜鉛を使用している。マンガン乾電池においては、電解液に塩化亜鉛を使用する場合がある。また、これらの乾電池の外筒部には鉄が使用されている。

[0004] したがって、これらの廃乾電池からマンガン成分を回収し、これを製鋼原料として再利用する技術が要望されている。こうした観点から、最近では、

廃乾電池から、亜鉛、鉄、炭素のみならず、マンガンをも回収する技術が種々提案されている。

[0005] 例えば、特許文献1には、廃乾電池からマンガン電池およびアルカリマンガン電池を選別し、破碎、篩い分けして粉粒体を得、得られた粉粒体に希塩酸または希硫酸で溶解処理する酸処理を施し、二酸化マンガンおよび炭素含有混合物を分離回収する、廃乾電池からの冶金原料の回収方法が提案されている。特許文献1に記載された技術により回収された、二酸化マンガンおよび炭素含有混合物は、フェロマンガン製造の出発原料として、あるいはフェロマンガんに代わり精錬炉にて直接使用する材料として利用できるとしている。

[0006] また、特許文献2には、廃乾電池より二酸化マンガンと塩化亜鉛とを分離回収する技術が提案されている。特許文献2に記載された技術は、廃乾電池の中からマンガンを多く含む材料を得、この材料を水洗し、塩酸に溶解し、不溶解物（炭素粉等）を除去して、塩化マンガンと塩化亜鉛との混合水溶液としその溶液を浄液により不純物を除去したのち、加熱濃縮し、その濃縮物に過塩素酸を加えて加熱し、溶液中の塩化マンガンを二酸化マンガんに酸化し、二酸化マンガンと塩化亜鉛との固形混合物を得たのち、得られた固形混合物に水を加えて塩化亜鉛を溶解し、ろ過して、不溶性の二酸化マンガンと水溶性の塩化亜鉛とを分離し回収する技術である。なお、特許文献2に記載された技術では、塩化亜鉛溶液は、有機溶剤に溶解して塩化亜鉛の精製物を得るとしている。特許文献2に記載された技術のポイントは、塩化マンガンを少量の過塩素酸で二酸化マンガんにすることにあり、特許文献2に記載された技術で得られた二酸化マンガンと塩化亜鉛とは、新しいマンガン乾電池の製造に使用することが可能であるとしている。

[0007] また、特許文献3～5には、廃乾電池を粉碎、篩分けしたマンガン含有粉粒体に、酸あるいは酸と還元剤とを作用させ、得られたマンガン溶液にさらに、オゾンを作用させることでマンガンのみを酸化物として沈殿させて、廃乾電池から有価成分であるマンガンを回収する技術が記載されている。

[0008] より具体的には、特許文献3には、廃乾電池からの有価成分の回収方法が提案されている。特許文献3に記載された技術では、廃乾電池からマンガン乾電池および／またはアルカリマンガン乾電池を選別する工程と、選別工程で選別した乾電池を破碎、篩い分けして粉粒体を得る粉碎・篩い分け工程と、粉碎・篩い分け工程で得られた粉粒体と酸溶液と還元剤とを混合して、該粉粒体からマンガンおよび亜鉛を浸出させる酸浸出工程と、酸浸出工程で得られた浸出液と浸出残渣とを固液分離する第1固液分離工程と、第1固液分離工程で分離された浸出液にオゾンを作作用させて、該浸出液中に含まれるマンガンイオンを酸化して沈殿させ、マンガン含有沈殿物と亜鉛イオン含有溶液とを得るオゾン処理工程と、オゾン処理工程で得られたマンガン含有沈殿物と亜鉛イオン含有溶液とを固液分離する第2固液分離工程とを、順次経て、廃乾電池に含まれるマンガン成分をマンガン含有沈殿物として回収している。これにより、特許文献3に記載された技術では、廃乾電池から、亜鉛、炭素などの混入が極めて少ない高純度のマンガンを取り出すことができるとしている。なお、特許文献3では、亜鉛イオン含有溶液にアルカリ剤を添加して、亜鉛イオン含有溶液中の亜鉛イオンを亜鉛含有沈殿物とするアルカリ沈殿処理工程を施して、廃乾電池に含まれる亜鉛成分を回収している。

[0009] また、特許文献4には、廃乾電池からの資源の分離方法が提案されている。特許文献4に記載された技術では、廃乾電池からマンガン乾電池および／またはアルカリマンガン乾電池を選別する工程と、選別工程で選別した乾電池を破碎、篩い分けして粉粒体を得る粉碎・篩い分け工程と、酸溶液を用いて粉粒体に酸浸出処理を施し、マンガンおよび亜鉛を浸出した浸出液とマンガンを含む浸出残渣とを得る酸浸出工程と、酸浸出工程で得られた浸出液と浸出残渣とを固液分離する第1固液分離工程と、第1固液分離工程で分離された浸出液にオゾンを作作用させて、該浸出液中に含まれるマンガンイオンを酸化して沈殿させ、マンガン含有沈殿物と亜鉛イオン含有溶液とを得るオゾン処理工程と、オゾン処理工程で得られたマンガン含有沈殿物と亜鉛イオン含有溶液とを固液分離する第2固液分離工程とを、順次経て、廃乾電池

に含まれるマンガン成分を浸出残渣とマンガン含有沈殿物とし、廃乾電池に含まれる亜鉛成分を亜鉛イオン含有溶液として分離している。

[0010] そして、特許文献5には、高品位金属マンガンの製造方法が記載されている。特許文献5に記載された技術は、アーク溶解炉に、マンガン含有物質と、さらに還元剤およびフラックスとを装入し、通電および/または還元剤の反応熱により、マンガン含有物質を還元し、金属マンガンとする、高品位金属マンガンの製造方法である。特許文献5に記載された技術では、マンガン含有物質として、廃乾電池に含まれるマンガン酸を酸浸出処理し、得られた酸浸出液にオゾン処理を施し、マンガンのみを酸化物として沈殿させたのち、分離処理を施して得られたマンガン含有物質を用いている。

[0011] また、特許文献6～7には、3価鉄に鉄還元細菌を作用させて得られた2価鉄を利用して、金属酸化物または金属水酸化物からマンガン酸を浸出させて、マンガン酸を回収する技術が記載されている。

[0012] より具体的には、特許文献6には、金属回収方法が提案されている。特許文献6に記載された技術は、金属酸化物および金属水酸化物からなる群に、鉄還元細菌を作用させ、3価鉄を2価鉄に還元し、得られた2価鉄を用いて、金属酸化物および金属水酸化物からなる群に含まれるコバルト、ニッケル、マンガン等の金属を浸出させ、浸出液と残渣を生成し、得られた浸出液と残渣とを分離し、所望の金属を回収する方法である。この技術によれば、金属酸化物および金属水酸化物に含まれる低品位の金属を高速・高効率に回収することができるとしている。

[0013] また、特許文献7には、マンガン回収方法が提案されている。特許文献7に記載された技術は、3価鉄イオンを含む処理液に、マンガン含有する被処理物および鉄還元細菌を混合し、3価鉄イオンを2価鉄イオンに還元し、該2価鉄イオンを還元剤として前記被処理物からマンガニオンを浸出させる浸出工程と、得られた浸出液を固液分離する固液分離工程と、該固液分離工程後の分離液中に含まれるマンガニオンを酸化して不溶化する不溶化工程と、得られたマンガン成分を沈殿分離して回収する工程とを有する技術で

ある。これにより、マンガン類を比較的緩やかな条件で高い濃縮率で濃縮して回収でき、かつ大量の被処理物から安価かつ簡便にマンガン进行回収できるとしている。

先行技術文献

特許文献

- [0014] 特許文献1：特開2007-012527号公報
特許文献2：特開平11-191439号公報
特許文献3：国際公開第2015/162902号
特許文献4：特開2015-206077号公報
特許文献5：特開2016-156074号公報
特許文献6：特開2007-113116号公報
特許文献7：特開2014-5496号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0015] しかしながら、現状では、廃棄されたマンガン乾電池やアルカリマンガン乾電池等の廃乾電池からの有価金属の回収は、亜鉛精錬メーカーが廃乾電池に含まれる亜鉛の一部を回収しているか、或いは一部電炉メーカーが廃乾電池に含まれる鉄や炭素の一部を回収しているに過ぎない。廃乾電池に含まれる有価金属の多くが回収されることなく、廃材として埋め立て処理等に回されている。これは、廃乾電池に含まれる各種有価金属を分離することが技術的に難しいことや、経済性に不利となる等の問題を残していることなどに起因している。
- [0016] この点、特許文献2には、回収されたマンガンが新しいマンガン乾電池の製造に使用可能である旨の記載がある。しかし、特許文献2に記載された技術には、手順が煩雑であるという問題、また加熱濃縮などエネルギーを多大に消費する工程を含み、製造コストが高騰するという問題がある。

さらに、特許文献2以外の上記した特許文献に記載された技術により廃乾

電池から回収されたマンガンはいずれも、二次電池の電極材用原料としては純度が低いという問題がある。

[0017] 回収したマンガンを、二次電池の電極材用原料として使用する場合には、その純度が高いことが要求される。というのは、二次電池の電極材中に混入した不純物は、放電容量や繰返し特性などの二次電池性能に重大な影響を及ぼし、二次電池の性能を著しく低下させる原因となるからである。さらに近年では、二次電池の電極材中に混入した不純物の存在が、短絡による電池の発火等の原因にもなることが分かってきている。したがって、二次電池の電極材用原料として用いるマンガンには、不純物を厳しく低減することが要求されている。

[0018] しかしながら、上記した従来技術では、廃乾電池からマンガン成分を容易かつ低コストで高純度に回収することは極めて困難であった。そのため、従来技術では廃乾電池中のマンガンは有効にリサイクルされてこなかった。

[0019] 本発明は、上記した従来技術の問題に鑑みてなされたものであり、廃乾電池中に含まれるマンガン、亜鉛、鉄、炭素などの不純物の混入が極めて少ない高純度のマンガン含有溶液として回収できる、廃乾電池からのマンガン回収方法および回収設備を提供することを目的とする。

なお、ここでいう「高純度のマンガン含有溶液」とは、溶液中に、不純物として、亜鉛 (Zn)、鉄 (Fe)、炭素 (C) 等が常用のJIS規格に規定される分析法を用いた分析でいずれも分析限界未満、例えば0.1mg/L未満であるマンガン含有溶液をいうものとする。

課題を解決するための手段

[0020] 廃乾電池から、マンガン乾電池および／またはアルカリマンガン乾電池を選別し、これらを破碎して篩い分けすると、乾電池を構成する材料が篩上の固形物と篩下の粉粒体とに分離される。乾電池を構成する材料のうち、主に鉄皮状包装材、亜鉛缶、真鍮棒、紙材、プラスチック等は、破碎後に箔状や片状の固形物となり、篩上に分離される。一方、二酸化マンガン、炭素、塩化亜鉛、塩化アンモン、苛性カリ、或いは更に放電により生成した $MnO(OH)$ や

$\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 、 ZnO 等は、粉粒体となり、篩下に分離される。なお、通常、この粉粒体には、微量の鉄が不可避免的に混入する。

[0021] 本発明者らは、上記した目的を達成するために、廃乾電池に含まれるマンガン、不純物が少ない高純度のマンガン含有溶液として回収するために有効な、不純物の分離手段について、鋭意検討した。とくに、本発明者らは、廃乾電池から、マンガン乾電池およびアルカリマンガン乾電池の一方または両方を選別し、更に破碎、篩い分けすることにより得られた粉粒体から如何にして目的外成分（不純物）を除去するかについて鋭意検討した。

その結果、本発明者らは、上記のとおり得られた粉粒体に、まず所定の加熱処理を施すことに思い至った。本発明者らは、上記粉粒体に、不活性ガス雰囲気または還元性雰囲気中（つまり、非酸化性雰囲気中）で加熱処理を施すと、粉粒体に含まれる亜鉛を高効率で、高純度亜鉛として、容易に除去することができることを知見した。

そして、さらに、本発明者らは、加熱処理済みの粉粒体に酸と還元剤とを作用させて、マンガン、鉄、さらに残存する亜鉛を浸出させた浸出液を得たのち、この浸出液から、所定の手順に従って、残存する亜鉛成分と、鉄成分とを選択的に沈殿・分離させれば、その沈殿・分離工程の順序にかかわらず、高純度のマンガン溶液を簡便かつ安価に得ることができることを知見した。

[0022] より具体的な一態様として、本発明者らは、該浸出液に、水硫化ナトリウム NaHS 等の硫化物を作用させることにより、まず浸出液中に残存する亜鉛イオンを硫化物（亜鉛含有硫化物）として選択的に沈殿させる硫化物沈殿処理工程と、得られた亜鉛含有沈殿物を分離する亜鉛分離工程とを施すことにより、浸出液から亜鉛成分を更に除去できることを知見した（手順Aにおける亜鉛除去工程）。そして、本発明者らは、上記亜鉛除去工程後に残された溶液（第1溶液）中の亜鉛イオン濃度を分析限界である 0.1mg/L 未満に容易に低減できることを見いだした。加えて、本発明者らは、作用させる硫化物の量、硫化物イオンの濃度、浸出液の pH を調整することにより、浸出液から残存

する亜鉛成分をより良好に分離できることも見いだした。

そして、亜鉛を分析限界未満となるまでに分離した第1溶液に、さらに酸化処理工程を施し、鉄イオンを鉄含有沈殿物として更に分離（鉄分離工程）すれば、鉄成分の分離後に残された溶液（第2溶液）として、高純度のマンガン溶液を簡便かつ安価に得ることができることを知見した（手順Aにおける鉄除去工程）。

[0023] また、具体的な他の態様として、本発明者らは、残存する亜鉛成分に先立って鉄成分を除去させる場合には、得られた浸出液を酸化して鉄含有沈殿物を生成させる酸化処理工程と、得られた鉄含有沈殿物を分離する鉄分離工程とを行うことに思い至った（手順B）。本発明者らは、浸出液を、例えば空気で酸化させることにより、浸出液中に含まれる鉄イオンを、例えば水酸化物として選択的に沈殿させて、浸出液から鉄成分のみを優先的に分離しつつ、鉄成分の分離後に残された溶液（第1溶液）中の鉄イオン濃度を大幅に低減できることを知見した。加えて、本発明者らは、浸出液のpHを調整することにより、浸出液から鉄成分のみをより良好に分離できることも見いだした。

そして、鉄成分を分離した後の第1溶液に、続いて水硫化ナトリウムNaHS等の硫化物を作用させる硫化物沈殿処理を施して、残存する亜鉛イオンを亜鉛含有沈殿物として更に分離すれば、分離後に残された溶液（第2溶液）として、高純度のマンガン溶液を簡便かつ安価に得ることができることを知見した。

[0024] まず、本発明者らが上記手順（A）および（B）のそれぞれに沿って行った実験（A）および（B）の結果について、説明する。

[0025] 実験（A）

廃乾電池から、マンガン乾電池およびアルカリマンガン乾電池を選別し（選別工程）、更に破碎・篩い分け工程を施して粉粒体を得た。

得られた粉粒体に、さらに還元剤として黒鉛を、黒鉛配合比率（：黒鉛／粉粒体）として、質量比で0～1の範囲となるように配合した。ついで、各種

比率で黒鉛を配合した粉粒体に、非酸化性雰囲気である窒素ガス雰囲気の加熱炉で、加熱温度：1000℃、加熱時間：30分の加熱処理工程を施した。加熱処理前後の粉粒体について、重量および亜鉛含有量を測定し、加熱処理前と加熱処理後との粉粒体に含まれる亜鉛含有量の差から、次式に従って加熱処理による亜鉛除去率を算出した。

$$\text{亜鉛除去率} [\%] = (\text{加熱処理前の粉粒体中のZn含有量} [\text{k g}] - \text{加熱処理後の粉粒体中のZn含有量} [\text{k g}]) \times 100 / \text{加熱処理前の粉粒体中のZn含有量} [\text{k g}]$$

得られた結果を、加熱処理工程における還元剤（黒鉛）の配合比率と亜鉛除去率との関係を示すグラフとして図4に示す。

[0026] 図4から、黒鉛配合比率：0の場合（つまり、加熱処理工程において還元剤としての黒鉛を配合しない場合）でも、亜鉛除去率：84%となっていることがわかる。これは、以下のメカニズムによるものと推察される。すなわち、粉粒体中に乾電池由来で含まれていた黒鉛とZnOとの反応で、まず、ZnOがZn（亜鉛）に還元される。亜鉛の沸点は900℃前後であるため、加熱温度が1000℃である場合には、生成した亜鉛は亜鉛蒸気として、粉粒体から揮発除去される。

さらに図4からは、黒鉛の配合比率を高めるにつれて亜鉛除去率は上昇し、最大で96%の亜鉛除去率が得られることもわかる。しかし、図4から判断して、黒鉛配合比率が0.5を超えて高まっても、亜鉛除去率の著しい向上は望めないこともわかる。

[0027] なお、粉粒体の加熱処理は、不活性雰囲気または還元性雰囲気の非酸化性雰囲気中で行う。大気雰囲気等の酸化性雰囲気では、粉粒体中に含まれる、または、粉粒体に添加された黒鉛の一部が、ZnOではなく空気中の酸素と反応し燃焼する。そのため、ZnOから亜鉛への還元が阻害される。また、加熱処理により、粉粒体に含まれていた亜鉛の大部分は揮発除去されるが、図4からもわかるとおり、通常、加熱処理済みの粉粒体中には多少の亜鉛成分が残存する。

[0028] つぎに、加熱処理を施された粉粒体に酸溶液と還元剤とを作用させて、粉粒体に含まれるマンガン成分、鉄成分、さらには残存する亜鉛成分を浸出液中に浸出させる酸浸出処理を施した（酸浸出工程）。また、この酸浸出工程における、マンガン成分の浸出率に与える還元剤の添加量の影響について調査した。

廃乾電池から、マンガン乾電池やアルカリマンガン乾電池を選別し、更に破碎・篩い分け工程を施して得られた粉粒体に、黒鉛等の還元剤を添加することなく窒素雰囲気（不活性雰囲気）中で加熱温度：1000℃で30分間加熱処理を施した。得られた加熱処理済みの粉粒体に、酸溶液と還元剤とを混合する酸浸出工程を実施した。酸浸出処理条件はつぎのとおりとした。この酸浸出工程によって、少なくともマンガンイオンと、残存する亜鉛イオンと、鉄イオンとを含有する浸出液と、それ以外の浸出残渣との混合物が得られた。

酸溶液：硫酸50mL

硫酸濃度：1.5mol/L（質量％濃度約13.2％）

還元剤：35％過酸化水素水 H_2O_2

還元剤添加量：0g（0g/L）、0.56g（11g/L）、1.1g（22g/L）、1.7g（33g/L）、2.2g（45g/L）

酸浸出処理時間：1時間（攪拌処理）

粉粒体と酸溶液との固液比：100g/L

[0029] 酸浸出処理後、得られた混合物を、孔径1 μm のろ紙でろ過し、浸出液と浸出残渣とを固液分離した（固液分離工程）。分離された浸出液中のマンガン濃度を、ICP発光分析法により定量した。次いで、得られた測定値をもとに、浸出液中のマンガン質量を求め、加熱処理後の粉粒体中に含有されるマンガン質量に対する浸出液中のマンガン質量の割合（マンガン元素換算）を算出し、マンガン浸出率とした。得られた結果を図5に示す。

[0030] 図5から、還元剤（過酸化水素水）の添加量によらず、マンガン浸出率は概ね100％であり、酸浸出工程によって、加熱処理後の粉粒体に含まれていたマンガン成分が浸出液に全量浸出されていることがわかる。加熱処理工程後

の粉粒体に含まれるマンガンの形態は、図6から明らかなように、主にMnOである。MnOは、酸のみで溶解する。したがって、本発明者らは、粉粒体に加熱処理工程を施せば、酸浸出工程において還元剤を添加しなくても、粉粒体に含まれるマンガンを概ね全量浸出できることを知見した。

なお、加熱処理前の粉粒体に含まれる／添加される黒鉛量や、加熱温度、加熱時間といった加熱条件によっては、加熱処理後であってもMnO₂、Mn₂O₃、Mn₃O₄といったMn形態が残り、酸のみでマンガンを全量浸出しない場合もある。そのような場合は、還元剤（過酸化水素水）を添加すれば、MnO₂、Mn₂O₃、Mn₃O₄として存在するマンガンをMn²⁺として浸出させることが可能である。

[0031] 加熱処理により、粉粒体に含まれていた亜鉛の大部分は揮発除去されるが、上述のとおり、加熱処理済みの粉粒体中には多少の亜鉛が残存する。そこで、加熱処理後の粉粒体に、酸、および必要に応じてさらに還元剤を作用させる酸浸出処理を施して残存する亜鉛成分を浸出させたうえで、得られた浸出液にさらに、硫化物沈殿処理を施せば、後に詳述するように残存する亜鉛成分を選択的かつ十分に沈殿させることができる。その結果、亜鉛成分の除去を確実に、容易に、しかも安価に行うことができることに想到した。

[0032] 黒鉛配合なしで加熱処理工程を行った加熱処理済みの粉粒体に、酸溶液のみを作用させる酸浸出処理を施した（酸浸出工程）のち、浸出液と沈殿物とを孔径1μmのろ紙でろ過する固液分離工程を施して、浸出液を得た。なお、酸溶液の酸濃度は、硫酸濃度：1.5mol/L（質量%濃度約13.2%）とし、酸浸出処理時間は1時間として攪拌処理を行った。この酸浸出工程および固液分離工程によって、少なくともマンガニオン、亜鉛イオンおよび鉄イオンを含有する浸出液が得られた。

得られた浸出液中のマンガンの濃度、亜鉛濃度、鉄濃度を、ICP発光分析法で定量分析したところ、マンガンの濃度は66198mg/L、亜鉛濃度は5031mg/L、鉄濃度は1131mg/Lであった。

[0033] ついで、得られた浸出液に、硫化物として水酸化ナトリウムNaHSを、種々の条件で添加する硫化物沈殿処理工程を施した。なお、水酸化ナトリウム（N

aHS) は、蒸留水に溶解させ、溶液の状態で添加した。

硫化物沈殿処理の条件はつぎのとおりとした。

浸出液：100mL

硫化物の種類：水硫化ナトリウム (NaHS)

硫化物の添加量：溶解亜鉛に対して硫黄として 1 ～ 3 当量

反応中の浸出液のpH：0.5～5

pH調整剤：3M硫酸または100g/L水酸化ナトリウム

処理時間：水硫化ナトリウム添加後0.5時間（攪拌処理）

そして、硫化物沈殿処理後、孔径1 μ mのろ紙で吸引ろ過して固液分離を行い（亜鉛分離工程）、分離された第1溶液の成分（亜鉛、鉄、マンガン）をICP発光分析法で定量分析した。なお、得られた分析値は、水硫化ナトリウム溶液とpH調整剤の添加で希釈された影響を補正した。得られた結果を図7に示す。図7にはマンガンの分析結果は図示していない。

[0034] 図7（a）から、硫化物の添加量が1当量の場合（NaHS：1当量）、亜鉛の沈殿除去は行われているものの、分析限界（0.1mg/L）を上回り不完全であり、しかも、pHを高めた際の最終的な除去率は安定していないことがわかる。

一方、図7（b）に示すように、硫化物の添加量が2当量（NaHS：2当量）となると、亜鉛の沈殿除去が顕著になっている。とくに、浸出液のpHが3以上である条件では、亜鉛除去工程（硫化物沈殿処理工程および亜鉛分離工程）後の第1溶液中の亜鉛濃度が分析限界（0.1mg/L）未満となるまで除去されていることがわかる。また、図7（c）に示す硫化物の添加量が3当量（NaHS：3当量）の場合でも、2当量の場合と同様の傾向を示し、とくに、pHが3以上であるときの亜鉛濃度が分析限界（0.1mg/L）を下回り、亜鉛の沈殿除去が顕著となっている。

[0035] なお、図7からは、亜鉛除去工程により、鉄の沈殿除去も行われることがわかる。図7（b）に示すように、硫化物の添加量が2当量（NaHS：2当量）の場合には、pHが3以上となる条件で鉄が沈殿除去され、pHが5程度の場合

はFe濃度が1～10mg/L程度まで低減することがわかる。図7（b）に示すこの条件下では、図示していないものの、マンガン濃度も55000mg/L程度まで低下し始めた。つまり、硫化物の添加量が2当量かつpHが3以上である条件では、亜鉛、鉄と同時に、マンガンも一部沈殿除去されることがわかる。

[0036] また、図7（c）に示す硫化物の添加量が3当量（NaHS：3当量）の場合でも、2当量の場合と同様の傾向をもって、鉄が沈殿除去されることがわかる。図7（c）に示すように、pHが5の場合にとくに鉄の沈殿除去が著しくなり、1mg/L程度となるまで除去されていることがわかる。なお、図示していないが、図4（c）においてpHが5である場合には、マンガン濃度の低下が著しく、30%以上のマンガンが沈殿除去された。つまり、硫化物の添加量が3当量かつpHが3を超える条件では、亜鉛の除去に加え、鉄及びマンガンも、硫化物の添加量が2当量である場合よりも多量に沈殿されることがわかる。

[0037] 実験（A）について上記したように、マンガンイオン、亜鉛イオンおよび鉄イオンを含有する浸出液を用いた亜鉛除去工程によれば、亜鉛成分を分析限界未満にまで沈殿・分離除去できる。また、亜鉛（Zn）とともに、鉄（Fe）も一部沈殿する場合がある。鉄（Fe）濃度がある程度まで沈殿除去されている場合には、この段階で処理を終えることも考えられる。しかし、本発明者らは、鉄を更に高度に除去するため、亜鉛除去工程後に分離された第1溶液中に含まれる鉄イオンを水酸化物等の鉄含有沈澱物として沈澱させる鉄除去工程（酸化処理工程および鉄分離工程）をさらに施す必要があることに想到した。

[0038] 実験（B）

実験（A）と同様の手法に従い、固液分離工程によって分離された浸出液中のマンガン濃度、亜鉛濃度、鉄濃度をICP発光分析法により測定したところ、マンガン濃度は66198mg/L、亜鉛濃度は5031mg/L、鉄濃度は1131mg/Lであった。

[0039] ついで、得られた浸出液に、酸化処理として空気曝気を施した（酸化処理工程）。空気曝気の内容は次のとおりとした。

吹込み量：（浸出液量と同体積）/分

曝気時間：30分

反応中の浸出液のpH：4～6

pH調整剤：3M硫酸または100g/L水酸化ナトリウム

ここで、吹込み量および曝気時間は、通常の実用的な条件（吹込み量：溶液量に対して0.1～1倍量/分、曝気時間：15～60分）の範囲内である。

そして、空気曝気後の浸出液全量を孔径：1 μ mのろ紙で吸引ろ過して固液分離し（鉄分離工程）、分離された第1溶液の成分濃度（亜鉛、鉄、マンガン）をICP発光分析法で測定した。なお、得られた測定値については、pH調整剤による希釈の影響を補正した。得られた結果を図8に示す。酸化処理工程によるマンガンおよび亜鉛の沈殿はほとんど確認されなかったため、図8には、鉄除去工程（酸化処理工程および鉄分離工程）後の第1溶液中の鉄濃度のみを示す。

[0040] 図8から、浸出液がpH：4～6で、Fe（鉄）が選択的に沈殿除去されることがわかる。なお、図示していないが、このpH範囲ではマンガン、亜鉛はほとんど沈殿せず、pH：6において、亜鉛がわずかに沈殿除去されていたものの、その量は100～200mg/L程度と少なかった。pH：5または6の場合には、鉄の沈殿除去が顕著に進行し、鉄濃度が0.5mg/Lを下回るまでに低減している。このように、浸出液に安価な酸化処理である空気曝気を施すだけで、鉄濃度を大幅に低減できることを知見した。

[0041] つぎに、pH：5に調整した浸出液に空気曝気（酸化処理）を施し、鉄濃度を0.5mg/L未満に低減したのち、固液分離による鉄分離工程を施して得られた第1溶液に、さらに種々の条件で硫化物沈殿処理工程を施した。

硫化物沈殿処理の条件は次のとおりとした。

第1溶液：100mL

硫化物の種類：水硫化ナトリウム（NaHS）

硫化物の添加量：溶解亜鉛に対して硫黄として、1～3当量

反応中の第1溶液のpH：0.5～5

pH調整剤：3M硫酸または100g/L水酸化ナトリウム

処理時間：水硫化ナトリウム添加後0.5時間（攪拌処理）

上記した硫化物沈殿処理工程後、孔径1 μ mのろ紙で吸引ろ過して固液分離を行い（亜鉛分離工程）、分離された第2溶液について、その成分をICP発光分析法で分析した。

[0042] その結果、硫化物の添加量が1当量の場合（NaHS：1当量）、亜鉛の沈殿除去は行われているものの、分析限界（0.1mg/L）を上回り不完全であり、しかも、pHを高めた際の最終的な除去率は安定していないことを知見した。

一方、硫化物の添加量が2当量（NaHS：2当量）となると、亜鉛の沈殿除去が顕著になり、とくに、第1溶液のpHが3以上である条件では、亜鉛除去工程後の第2溶液中の亜鉛濃度は分析限界（0.1mg/L）未満となるまでに、沈殿・除去されることを見出した。

また、硫化物の添加量が3当量（NaHS：3当量）の場合でも、2当量の場合と同様の傾向を示し、亜鉛の沈殿除去が顕著となることを知見した。なお、硫化物の添加量が3当量の場合（NaHS：3当量）には、pHが5程度になると、マンガンの沈殿除去も大きくなる傾向を示した。

[0043] 実験（B）について上記したように、廃乾電池の粉粒体に加熱処理を施した後、該加熱処理済みの粉粒体に酸溶液、あるいはさらに還元剤を混合して得られた、マンガン、亜鉛、鉄が浸出した浸出液に、まず酸化処理を施せば、空気曝気という簡便な酸化処理を施すことだけで、鉄成分の大部分を沈殿・分離除去した溶液とすることができる（鉄除去工程）。そして、その後の第1溶液に、硫化物を作用させる硫化物沈殿処理工程を施せば、亜鉛成分を分析限界未満までに沈殿・除去できる（亜鉛除去工程）。

[0044] このように、実験（A）および（B）によれば、加熱処理工程に加えて、亜鉛除去工程および鉄除去工程を経ることにより、亜鉛除去工程および鉄除去工程の工程順序に関わらず、鉄および亜鉛をともに確実に沈殿・分離除去した高純度のマンガン含有溶液を、簡便な工程を施すだけで容易に製造できることを知見した。

[0045] 本発明は、かかる知見に基づきさらに検討を加えて完成されたものである。すなわち、本発明の要旨はつぎのとおりである。

(1) 廃乾電池からマンガン乾電池および／またはアルカリマンガン乾電池を選別する選別工程と、

前記選別工程で選別された前記マンガン乾電池および／または前記アルカリマンガン乾電池を破碎、篩い分けして粉粒体を得る破碎・篩い分け工程と、

前記破碎・篩い分け工程で得られた前記粉粒体に、非酸化性雰囲気中で加熱処理を施す加熱処理工程と、

前記加熱処理工程を施された粉粒体に、酸溶液、あるいはさらに還元剤を混合して、該粉粒体が含有するマンガン、亜鉛および鉄を該粉粒体から浸出させて、マンガンイオン、亜鉛イオンおよび鉄イオンを含有する浸出液を得る酸浸出工程と、

前記酸浸出工程で得られた前記浸出液とそれ以外の浸出残渣とを分離する固液分離工程と、

前記固液分離工程で分離された前記浸出液から、前記亜鉛イオンおよび鉄イオンを除去して、前記マンガンイオンを含有する溶液を得るマンガン抽出工程と、

をこの順に施す、廃乾電池からのマンガン回収方法であって、

前記マンガン抽出工程が、

前記亜鉛イオンに硫化物を作用させて該亜鉛イオンを沈殿させる硫化物沈殿処理工程と、さらに、得られた亜鉛含有沈殿物を分離する亜鉛分離工程と、を含む亜鉛除去工程と；

前記鉄イオンを酸化させて該鉄イオンを沈殿させる酸化処理工程と、さらに、得られた鉄含有沈殿物を分離する鉄分離工程と、を含む鉄除去工程と；

を順不同に含むことにより、高純度のマンガン含有溶液を得ることを特徴とする廃乾電池からのマンガン回収方法。

[0046] (2) (1) において、前記マンガンを抽出工程が、前記亜鉛除去工程、続いて前記鉄除去工程の順に行われ、

前記亜鉛除去工程では、前記浸出液に硫化物を作用させて該浸出液中の亜鉛イオンを沈殿させる硫化物沈殿処理工程を施した後に、該硫化物沈殿処理工程で得られた亜鉛含有沈殿物とマンガニオンおよび鉄イオンを含有する第1溶液とを固液分離し、

前記鉄除去工程では、前記亜鉛除去工程で得られた前記第1溶液を酸化させて該第1溶液中の鉄イオンを沈殿させる酸化処理工程を施した後に、該酸化処理工程で得られた鉄含有沈殿物とマンガニオンを含有する第2溶液とを固液分離することを特徴とする、廃乾電池からのマンガンの回収方法。

[0047] (3) (2) において、前記硫化物沈殿処理工程において、前記浸出液をpH：2以上6以下に調整することを特徴とする、廃乾電池からのマンガンの回収方法。

[0048] (4) (2) または (3) において、前記酸化処理工程において、前記マンガニオンおよび鉄イオンを含有する第1溶液に対して空気曝気を行う、またはさらに該第1溶液に対して酸化剤を添加し、かつ該第1溶液をpH：3以上7以下に調整することを特徴とする、廃乾電池からのマンガンの回収方法。

[0049] (5) (1) において、前記マンガンを抽出工程が、前記鉄除去工程、続いて前記亜鉛除去工程の順に行われ、

前記鉄除去工程では、前記浸出液を酸化させて該浸出液中の鉄イオンを沈殿させる酸化処理工程を施した後に、該酸化処理工程で得られた鉄含有沈殿物とマンガニオンおよび亜鉛イオンを含有する第1溶液とを固液分離し、

前記亜鉛除去工程では、前記鉄除去工程で得られた前記第1溶液に硫化物を作用させて該第1溶液中の亜鉛イオンを沈殿させる硫化物沈殿処理工程を施した後に、該硫化物沈殿処理工程で得られた亜鉛含有沈殿物とマンガニオンを含有する第2溶液とを固液分離することを特徴とする、廃乾電池からのマンガンの回収方法。

- [0050] (6) (5) において、前記硫化物沈殿処理工程において、前記マンガンイオンおよび亜鉛イオンを含有する第1溶液をpH：2以上6以下に調整することを特徴とする、廃乾電池からのマンガン回収方法。
- [0051] (7) (5) または (6) において、前記酸化処理工程において、前記浸出液に対して空気曝気を行い、かつ該浸出液をpH：3以上7以下に調整することを特徴とする、廃乾電池からのマンガン回収方法。
- [0052] (8) (1) ～ (7) のいずれかにおいて、前記加熱処理工程における前記加熱処理が、800℃以上1200℃以下の範囲の温度に加熱する処理であることを特徴する、廃乾電池からのマンガン回収方法。
- [0053] (9) (1) ～ (8) のいずれかにおいて、前記加熱処理工程において、前記粉粒体に、さらに炭素材料を前記粉粒体全量に対する質量比で、0.5以下の範囲で配合することを特徴とする、廃乾電池からのマンガン回収方法。
- [0054] (10) (1) ～ (9) のいずれかにおいて、前記酸浸出工程における前記酸溶液が、質量％濃度1.4%以上45%以下の希硫酸または質量％濃度1%以上14%以下の希塩酸であることを特徴とする、廃乾電池からのマンガン回収方法。
- [0055] (11) (1) ～ (10) のいずれかにおいて、前記酸浸出工程における前記粉粒体と前記酸溶液との固液比が50g/L以上であることを特徴とする、廃乾電池からのマンガン回収方法。
- [0056] (12) (1) ～ (11) のいずれかにおいて、前記酸浸出工程における前記還元剤が、過酸化水素、硫化ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、および硫酸鉄のいずれかであることを特徴とする、廃乾電池からのマンガン回収方法。
- [0057] (13) (1) ～ (12) のいずれかにおいて、前記硫化物沈殿処理工程において使用する硫化物が、水硫化ナトリウム、硫化ナトリウム、硫化水素のうちのいずれかであることを特徴とする、廃乾電池からのマンガン回収方法。
- [0058] (14) 廃乾電池からマンガン乾電池および／またはアルカリマンガン乾電

池を選別する選別装置と、

前記選別装置で選別された前記マンガン乾電池および／またはアルカリマンガン乾電池を装入して破碎処理を施し、破碎処理物を得る破碎装置と、

前記破碎装置で得られた前記破碎処理物に篩い分け処理を施して粉粒体を得る篩い分け装置と、

前記篩い分け装置で得られた前記粉粒体に、非酸化性雰囲気中で加熱処理を施す加熱装置と、

前記加熱装置で加熱処理された前記粉粒体に、酸溶液、あるいはさらに還元剤を混合して、該粉粒体が含有するマンガン、亜鉛および鉄を該粉粒体から浸出させて、マンガンイオン、亜鉛イオンおよび鉄イオンを含有する浸出液を得る酸浸出槽と、

前記酸浸出槽で得られた前記浸出液と浸出残渣とを分離する固液分離装置と、

前記固液分離装置で分離された前記浸出液から、前記亜鉛イオンおよび鉄イオンを除去して、前記マンガンイオンを含有する溶液を得るマンガン抽出装置群と、

をこの順で備える、廃乾電池からのマンガン回収設備であって、

前記マンガン抽出装置群が、

前記亜鉛イオンに硫化物を作用させて該亜鉛イオンを沈殿させる硫化物沈殿処理槽と、さらに、得られた亜鉛含有沈殿物を固液分離する亜鉛分離装置と、を含む亜鉛除去装置群と、

前記鉄イオンを酸化させて該鉄イオンを沈殿させる酸化処理槽と、さらに、得られた鉄含有沈殿物を固液分離する鉄分離装置と、を含む鉄除去装置群と；

を順不同に含むことにより、廃乾電池から有価成分を回収することを特徴とする、廃乾電池からのマンガン回収設備。

発明の効果

[0059] 本発明によれば、廃乾電池に含まれるマンガン成分を、炭素成分、亜鉛成

分、鉄成分からほぼ完全に分離し、二次電池電極材用の原料として利用できる程度の高純度で、かつ歩留り高く、安価に回収でき、産業上格段の効果を奏する。

図面の簡単な説明

[0060] [図1]本発明のマンガン回収方法の工程を説明するフローである。

[図2]本発明のマンガン回収方法の一実施形態（手順A）を説明するフローである。

[図3]本発明のマンガン回収方法の他の実施形態（手順B）を説明するフローである。

[図4]加熱処理工程における、粉粒体からの亜鉛除去率に及ぼす、還元剤としての黒鉛配合比率の影響を示すグラフである。

[図5]酸浸出工程における、加熱処理を施した粉粒体から浸出液へのマンガン浸出率に及ぼす、還元剤としての H_2O_2 添加量の影響を示すグラフである。

[図6]加熱処理工程後の粉粒体のX線回折パターンである。

[図7]図2のフローに従った硫化物沈殿処理工程における、亜鉛および鉄の沈殿除去に及ぼす硫化物添加量（（a）NaHS：1当量、（b）NaHS：2当量、（c）NaHS：3当量）およびpH条件の影響を示すグラフである。

[図8]図3のフローに従った酸化処理工程における、鉄沈殿除去に及ぼすpHの影響を示すグラフである。

[図9]本発明のマンガン回収設備の一実施形態（構成A）を説明する模式図である。

[図10]本発明のマンガン回収設備の他の実施形態（構成B）を説明する模式図である。

発明を実施するための形態

[0061] 本発明は、廃乾電池を対象とし、廃乾電池に含まれるマンガン成分を、該廃乾電池に共に含まれる炭素成分、亜鉛成分および鉄成分と分離し、高純度のマンガン含有溶液として回収する廃乾電池からのマンガンの回収方法および回収設備に関する発明である。

以下、本発明の実施形態について、図を参照して具体的に説明する。以下の実施形態は、本発明の好適な一例を示すものであり、これらの例によって本発明が何ら限定されるものではない。

[0062] (マンガン回収方法)

本発明のマンガンの回収方法は、図1に示すように、選別工程、破碎・篩い分け工程、加熱処理工程、酸浸出工程、固液分離工程、およびマンガン抽出工程を順に有する。また、マンガン抽出工程は、所定の亜鉛除去工程および鉄除去工程を順不同で含む。

本発明のマンガン回収方法が上記所定の工程に従うことにより、廃乾電池に含まれるマンガン以外の成分を、順に、確実に除去することができる。その結果、本発明のマンガン回収方法に従えば、廃乾電池を利用して、マンガン成分を、二次電池電極材用の原料として利用できる程度の高純度で、容易に回収可能である。

[0063] 選別工程

廃乾電池は、様々な種類のものが混在した形で回収されるのが一般的である。このため、本発明では、回収された廃乾電池の中から、マンガン乾電池および／またはアルカリマンガン乾電池を選別する。後の工程でマンガン成分を効率的に抽出するために、マンガン乾電池のみを選別してもよく、アルカリマンガン乾電池のみを選別してもよく、マンガン乾電池およびアルカリマンガン乾電池の両方を選別してもよい。選別方法としては、手選別、機器を利用する機械選別など、いずれの方法を用いてもよい。

[0064] 破碎・篩い分け工程

次に、選別工程で選別したマンガン乾電池および／またはアルカリマンガン乾電池を破碎する。破碎の目的は、選別工程で選別したマンガン乾電池および／またはアルカリマンガン乾電池の構成材料から、マンガン、亜鉛、炭素以外の成分を含む材料を可能な限り排除することにある。

これらの廃乾電池を破碎すると、包装材（鉄、プラスチックおよび紙等）や、マンガン乾電池の負極材料である亜鉛缶、アルカリマンガン乾電池の集

電体である真鍮棒は、箔状または片状の固形物となる。一方、正極材料である二酸化マンガン、マンガン乾電池の集電体である炭素棒、アルカリマンガン乾電池の負極材料である亜鉛粉、放電により生成した $\text{MnO}(\text{OH})$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 、 ZnO などの化合物、および各種電解液は、箔状・片状の固形物よりも更に細かい粉粒体となる。

[0065] 廃乾電池の破碎には通常、破碎機を使用する。破碎機の型式については特に限定されず、例えば、破碎後に、乾電池を構成している包装材等の固形物と粉粒体がよく分離される型式のものが好ましい。このような破碎機としては、例えば、2軸回転式の破碎機が挙げられる。

上記した破碎物の篩い分け（箔状または片状の固形物と、粉粒体との篩い分け）に使用する篩の目開きは、おおよそ、1mm以上が好ましく、20mm以下が好ましく、10mm以下がより好ましく、3mm以下が更に好ましい。篩の目開きは、1～20mm程度が好ましく、1～10mm程度がより好ましく、1～3mm程度が更に好ましい。篩の目開きが上記下限以上であれば、マンガン成分を含む粉粒体をより多く確保できる。また、篩の目開きが上記上限以下であれば、マンガン以外の目的外成分を含む固形物をより排除でき、後の工程をより効率的に行える。

[0066] したがって、廃乾電池を破碎したのち、上述した目開きの篩を用いて篩い分けすれば、廃乾電池から包装材等の大きな固形物が除去され、主にマンガン・亜鉛成分とともに炭素を含有する粉粒体を効率的に得ることができる。

このように、破碎・篩い分け工程を経て得られた粉粒体は、マンガン乾電池および／またはアルカリマンガン乾電池の主要構成材料である、二酸化マンガン、炭素、塩化亜鉛または塩化アンモン、苛性カリ、更には、放電によって生成した $\text{MnO}(\text{OH})$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 、 ZnO などが混合した粉粒体である。なお、通常、この粉粒体には、鉄成分が不可避免的に混入する。

[0067] 加熱処理工程

破碎・篩い分け工程を経て得られた粉粒体に、加熱処理工程として、不活性雰囲気中または還元性雰囲気中などの非酸化性雰囲気中で加熱処理を施す

。粉粒体中の亜鉛（Zn）は主としてZn0として存在しており、加熱処理を施すことにより、粉粒体中の黒鉛とZn0とが反応し、Zn0から亜鉛（Zn）へと還元される。加熱処理を酸化性雰囲気中で行うと、粉粒体中の黒鉛、あるいは還元剤として混合した黒鉛の一部が、Zn0ではなく、雰囲気中の酸素と反応して燃焼するため、Zn0から亜鉛への還元反応が阻害され、粉粒体からの亜鉛の除去率が低下する。このため、加熱処理は非酸化性雰囲気中で行うこととし、不活性雰囲気中に行ってもよく、還元性雰囲気中に行ってもよい。

[0068] 加熱処理は、粉粒体を800℃以上に加熱することが好ましく、850℃以上に加熱することがより好ましく、900℃以上に加熱することが更に好ましく、1200℃以下に加熱することが好ましく、800℃以上1200℃以下の範囲の温度に加熱することが好ましい。加熱処理の温度が800℃以上であれば、実質的に亜鉛の揮発が始まり亜鉛蒸気となって粉粒体から除去される。一方、加熱処理の温度が1200℃を超えると、使用できる加熱炉が限定される。このような観点から、加熱処理は上記好適範囲の温度に加熱する処理とすることが好ましい。

[0069] また、加熱処理においては、粉粒体中の黒鉛のみでZn0から亜鉛への還元反応を生じさせることができる。しかし、亜鉛の還元反応の効率を高めるためには、粉粒体に、還元剤として非金属系の、黒鉛等の炭素材料を配合することが好ましい。炭素材料を配合する場合には、炭素材料を粉粒体全量に対する質量比（炭素材料配合比率＝炭素材料／粉粒体）で、0.5以下、より好ましくは0.01～0.5の範囲で調整して配合することが好ましく、0.1程度で配合することが更に好ましい。炭素材料のかさ密度が粉粒体に比して小さいため、炭素材料配合比率で0.5を超える多量の炭素材料を配合すると、大型の加熱設備を必要とするため、経済的に不利となるからである。

なお、金属系の還元剤を使用すると、未反応の還元剤が後続の工程で使用する酸で溶解し、マンガン含有溶液の品位を低下させる恐れがあるため、使用する還元剤は非金属系の炭素材料とすることが好ましい。

[0070] 酸浸出工程

酸浸出工程では、加熱処理工程を経て得られた加熱処理済み粉粒体に、酸溶液とあるいはさらに還元剤とを混合して、粉粒体に酸浸出処理を施す。この酸浸出処理により、粉粒体から、主にマンガン成分、鉄成分、さらに残存する亜鉛成分が酸溶液に浸出された浸出液が得られる。なお、炭素成分は固体状態の浸出残渣として残存する。

る。

[0071] 酸溶液に使用する酸は、一般的な酸でよく、硫酸、硝酸、塩酸またはその他の酸を用いることができる。価格や目的に応じて適宜選択できるが、コストおよび調達の容易さ等を考慮すると、酸溶液として硫酸または塩酸を用いるのが好ましい。

硫酸を用いる場合には、硫酸濃度が質量％濃度で1.4％以上45％以下の希硫酸を用いることが好ましい。より具体的には、硫酸濃度は、1.4％以上が好ましく、2％以上がより好ましく、5％以上が更に好ましく、45％以下が好ましく、30％以下がより好ましく、25％以下が更に好ましい。硫酸は、濃度が2％以上30％以下の希硫酸であることがより好ましく、さらに好ましくは、濃度が5％以上25％以下の希硫酸である。

塩酸を用いる場合には、塩酸濃度が質量％濃度で1％以上14％以下の希塩酸を用いることが好ましい。より具体的には、塩酸濃度は、1％以上が好ましく、2％以上がより好ましく、14％以下が好ましく、8％以下がより好ましい。塩酸は、濃度が2％以上8％以下の希塩酸であることがより好ましい。

使用する硫酸または塩酸は、市販されているものであればいずれも使用できるが、工業用或いは有害金属成分の少ない廃酸を希釈して使用すれば、酸のコストを低減することができる。また、ここでの「質量％濃度」は、酸溶液中の酸の質量を溶液全体の質量で除したものに100を乗じた値である。

[0072] なお、いずれの酸を用いる場合でも、マンガン成分、鉄成分および残存する亜鉛成分の浸出に必要な酸濃度は、粉粒体と酸溶液との固液比、粉粒体の量、粉粒体中のマンガン、亜鉛および鉄の含有量、粉粒体中のマンガンおよび亜鉛の形態等によって変動する。そのため、予め実機を想定した予備実験

を行うことで、最適な酸濃度を決定することが好ましい。

[0073] 本発明の酸浸出工程においては、加熱処理工程を経た粉粒体に、酸溶液、あるいはさらに還元剤を混合する。酸のみで十分に浸出しない場合には、必要に応じて還元剤を更に添加し、粉粒体に含まれるマンガン成分をほぼ完全に浸出させる。加熱処理を経た粉粒体に含まれるマンガンの形態としては、大半がMn0であるが、少量のMnO₂、Mn₂O₃、Mn₃O₄などが含まれることもある。このうち、酸のみで溶解するのはMn0とMn₃O₄の一部のみである。マンガンが酸に溶解するのは、2価の価数をとる場合で、3価、4価などの価数をとるマンガンは酸で溶解するためには、2価の価数をとるように、還元する必要がある。したがって、還元のための電子を供給する物質として還元剤が必要となる。なお、還元剤の添加量ははとくに限定しないが、粉粒体に含まれるマンガンの形態に依存するため、酸溶液に対して1～500g/L程度あれば十分である。

[0074] 還元剤としては、常用の種々の還元剤がいずれも適用できる。還元剤としては、過酸化水素H₂O₂、硫化ナトリウムNa₂S・9H₂O、亜硫酸水素ナトリウムNaHSO₃、チオ硫酸ナトリウムNa₂S₂O₃、硫酸鉄FeSO₄・7H₂Oが例示できる。なお、硫黄系の還元剤は、亜硫酸ガス、硫化水素ガス等の腐食性ガスを発生する場合があり、安全性等の観点から注意を要する。このような観点から、還元剤は過酸化水素H₂O₂とすることが好ましい。

なお、粉粒体に含まれる亜鉛成分については、還元剤の有無に拘わらず酸の濃度を上昇していけば、ほぼ全量が溶解（浸出）する。

[0075] また、酸浸出処理の効率化を図る観点からは、酸浸出工程における粉粒体と酸溶液との固液比（粉粒体(g)/酸溶液(L)）を50g/L以上とすることが好ましい。一方、固液比が800g/Lを超えると、粘度が上昇してハンドリング上の問題が生じたり、固液分離工程時の歩留まりが悪化したりする可能性がある。このため、固液比は800g/L以下とすることが好ましい。また、酸浸出処理の処理温度（雰囲気温度や酸溶液の温度）は、室温（15～25℃前後）でも十分な効果が得られるが、加温を行ってもよい。加温を行えば、処理溶液が沸

騰しない範囲で温度を高めるほど反応効率の向上が期待できる。酸浸出処理の処理時間は、5分以上が好ましく、6時間以下が好ましい。

[0076] 固液分離工程

固液分離工程では、酸浸出工程で得られた浸出液と浸出残渣とを固液分離する。分離された浸出液は、マンガンイオン、鉄イオン、および残存する亜鉛イオンを含有する。一方、分離された固体の浸出残渣は、主として炭素が残留した結果である。これにより、粉粒体に含まれていたマンガン成分、亜鉛成分および鉄成分と、炭素とを分離することができる。

固液分離手段は特に限定されない。固液分離工程には、常用の手段である、例えば重力沈降分離、ろ過、遠心分離、フィルタプレス、膜分離などから選ばれる手段を用いることが好ましい。

[0077] マンガン抽出工程

本発明では、固液分離工程で分離された浸出液から、亜鉛イオンおよび鉄イオンを除去して、マンガンイオンを高純度で含有する溶液（マンガン含有溶液）を得る、所定のマンガン抽出工程を行う必要がある。具体的には、マンガン抽出工程は、所定の亜鉛除去工程および鉄除去工程を順不同で含む。より具体的には、マンガン抽出工程が含む亜鉛除去工程は、亜鉛イオンに硫化物を作用させて亜鉛イオンを沈殿させる硫化物沈殿処理工程と、得られた亜鉛含有沈殿物を分離する亜鉛分離工程とを含む。また、マンガン抽出工程が含む鉄除去工程は、鉄イオンを酸化させて鉄イオンを沈殿させる酸化処理工程と、得られた鉄含有沈殿物を分離する鉄分離工程とを含む。

このように、マンガン抽出工程において、亜鉛イオンおよび鉄イオンをそれぞれ選択的に沈殿させて、浸出液から亜鉛イオンおよび鉄イオンを確実に取り除くことにより、最終的に、目的成分であるマンガン成分を高純度で得ることができる。

[0078] マンガン抽出工程では、亜鉛イオンを優先的に沈殿させる硫化物沈殿処理工程と亜鉛分離工程とを含む亜鉛除去工程を先に行ってもよいし（手順A）、鉄イオンを優先的に沈殿させる酸化処理工程と鉄分離工程とを含む鉄除去

工程を先に行ってもよい（手順B）。工程をより簡素化し易い観点からは、鉄除去工程を先に行うこと（手順B）が好ましい。手順Aでは、浸出液から、亜鉛含有沈殿物と、マンガンイオンおよび鉄イオンを含有する第1溶液と、の混合物を得た後に、これらを分離する。また、手順Bでは、浸出液から、鉄含有沈殿物と、マンガンイオンおよび亜鉛イオンを含有する第1溶液と、の混合物を得た後に、これらを分離する。

[0079] 亜鉛除去工程（手順A）

手順（A）における亜鉛除去工程では、固液分離された浸出液に、まず硫化物沈殿処理工程を施す。この硫化物沈殿処理工程では、浸出液に硫化物を作用させ、浸出液中に含まれるイオンのうち主として残存する亜鉛イオンを亜鉛硫化物として沈殿させ、浸出液から除去可能にする。この処理により、浸出液から、マンガンイオンおよび鉄イオンを含有する第1溶液と亜鉛含有沈殿物との混合物が得られる。

[0080] 固液分離工程で分離された浸出液には、マンガンイオン、鉄イオン、さらに残存する亜鉛イオンが含まれており、浸出液に硫化物を作用すると、含まれる2価の金属イオンは、硫化物イオン S^{2-} と反応して、硫化物を生成し沈殿する。この硫化物の沈殿のしやすさは、溶解度積 K_{sp} に依存する。マンガン、亜鉛、鉄の硫化物の溶解度積を、下記に示す。

$$MnS : K_{sp} = 2.5 \times 10^{-10}$$

$$ZnS : K_{sp} = 1.6 \times 10^{-24}$$

$$FeS : K_{sp} = 6.3 \times 10^{-18}$$

（Lange, N.A. : Lange's Handbook of Chemistry, Thirteenth edition 1985）

溶解度積 K_{sp} の値が小さいほど、硫化物を形成しやすいことから、マンガン、亜鉛、鉄のうちでは、亜鉛（Zn）が最も硫化物を形成しやすいことになる。したがって、マンガン、亜鉛、鉄のイオンを含む浸出液に硫化物を作用させた場合には、亜鉛（Zn）を選択的に硫化物として沈殿させることができる。そして、硫化物イオンの濃度、浸出液のpHを調整することにより、浸出液

中の亜鉛イオン濃度を分析限界（0.1mg/L）未満に容易に低減することができる。

[0081] 作用させる硫化物としては、水硫化ナトリウムNaHS、硫化ナトリウムNaS、硫化水素H₂S等が例示できる。なお、硫化水素はガスなので、曝気する必要がある。

[0082] 作用させる硫化物量は、溶解亜鉛に対する硫黄Sとして1.1当量以上5当量以下とすることが好ましい。硫化物量は、溶解亜鉛に対する硫黄Sとして1.1当量以上が好ましく、2当量以上がより好ましく、5当量以下が好ましく、3当量以下がより好ましく、3当量未満が更に好ましい。硫化物量が上記下限以上であれば、亜鉛イオンを確実に沈殿させることができる。また、硫化物量が上記下限以下であれば、意図しないマンガンイオンの沈殿を抑制できるとともに、作用させる硫化物量が過剰となって経済的に不利となることを防止できる。

[0083] また、硫化物を作用させる際の浸出液のpHは、2未満と低すぎると亜鉛の沈殿が不十分になり、一方、5を超えて高くなるとマンガンの沈殿量が高まり、回収できるマンガン量の低減が著しく、マンガンロスが進行し、マンガン歩留りが低下する。このような観点から、硫化物沈殿処理工程における浸出液のpHは、2以上が好ましく、3以上がより好ましく、6以下が好ましく、5以下がより好ましく、5未満が更に好ましい。浸出液のpHは、好ましくはpH2以上5以下、さらに好ましくはpH3以上5以下、一層好ましくはpH3以上5未満である。

[0084] 続いて、手順（A）における亜鉛除去工程では、上述した硫化物沈殿処理工程で得られた混合物を第1溶液と亜鉛含有沈殿物とに分離して（亜鉛分離工程）、亜鉛成分を除去する。

より具体的には、硫化物沈殿処理工程で得られた、マンガンイオンおよび鉄イオンを含有する第1溶液と、主として残存する亜鉛の硫化物が沈殿した亜鉛含有沈殿物とを分離する。これにより、硫化物沈殿処理工程後の混合物から亜鉛成分を容易に分離でき、マンガンイオンおよび鉄イオンを含む第1

溶液とすることができる。分離手段は特に限定されることなく、上述した固液分離工程に従えばよい。

なお、上記した硫化物沈殿処理では、溶液中から鉄 (Fe) 分の一部が沈殿除去される場合がある。この場合、予め設定した鉄分濃度未満に鉄分が除去されていれば、この段階で処理を終えることも考えられる。しかし、手順 (A) では、鉄分をさらに分離除去して高純度のマンガン成分を得るべく、後述する鉄除去工程を更に行う。

[0085] 鉄除去工程 (手順 A)

手順 (A) では、上述した亜鉛除去工程に続き、鉄除去工程を施す。手順 (A) における鉄除去工程では、まず、先の亜鉛除去工程で得られたマンガンイオンおよび鉄イオンを含有する第 1 溶液に酸化処理工程を施し、第 1 溶液中の鉄イオンを鉄含有沈殿物として、鉄成分も分離除去可能にする。この処理により、第 1 溶液からは、マンガンイオンを高純度に含有する第 2 溶液 (マンガン含有溶液) と鉄含有沈殿物との混合物が得られる。

[0086] 酸化処理方法としては、第 1 溶液の好適な pH を含め、後述する手順 (B) での酸化処理方法に従えばよい。ここで、硫化物沈殿処理工程を経て得られた第 1 溶液に、実用的な条件で空気曝気を施すと、第 1 溶液中の鉄成分が完全に分離除去しきれない場合がある。というのは、硫化物沈殿処理工程で添加した硫化物が、この工程では還元剤として作用する。この還元剤によって、空気曝気で供給された酸素が消費され、空気曝気量によっては酸素量が不足し、処理後の溶液中に分離除去できない鉄分が残存するからであると考えられる。なお、空気曝気を続ければ、硫化物は硫酸イオンとなり、最終的には溶液が酸化的になって、鉄成分も沈殿する。しかし、曝気時間が長くなり、実用的ではない。

[0087] そこで、手順 (A) での酸化処理工程では、空気曝気を施したのち、仕上げ酸化処理として、さらに酸化剤を添加することが好ましい。酸化剤の添加量は、酸化還元電位 (vs. SHE) を測定し、酸化還元電位が 550mV 以上となるように調整することが好ましい。酸化剤としては、過酸化水素、過マンガン酸

カリウム等が例示できる。

[0088] なお、亜鉛除去工程を施したのち、適正期間放置したうえで酸化処理工程を施せば、仕上酸化処理を施すことなく、空気曝気のための処理で十分に鉄成分を沈殿させることができる。これは、前段の硫化物沈殿処理工程で生じた第1溶液中の、還元性物質である硫化水素が空気中に放散され、第1溶液が酸化されやすくなる、すなわち、酸化還元電位が上がりやすくなることに起因すると考えられる。ここでいう適正期間は、密閉系であるか開放系であるか等の保存状態によって異なるため一概には言えないが、数日から1週間程度と推察される。

[0089] そして、手順（A）における鉄除去工程では、上述した酸化処理工程で得られた混合物を第2溶液と鉄含有沈殿物とに分離して（鉄分離工程）、鉄成分を除去する。このようにして、高純度のマンガン含有溶液を回収することができる。

分離手段は特に限定されることなく、上述した固液分離工程に従えばよい。

[0090] 鉄除去工程（手順B）

手順（B）における鉄除去工程では、固液分離工程で得られた浸出液に、まず酸化処理を施す。この酸化処理では、浸出液を酸化させて浸出液中に含まれるイオンのうち鉄イオンを鉄含有沈殿物として沈殿させ、まず鉄成分を浸出液から除去可能にする。この処理により、浸出液から、マンガンイオンおよび亜鉛イオンを含有する第1溶液と鉄含有沈殿物との混合物が得られる。

[0091] 酸化処理方法としては、常用の酸化処理方法がいずれも適用できるが、本実施形態の酸化処理工程では、安価な酸化処理方法である、空気曝気のみで十分である。空気曝気の条件としては、通常の実用的な条件（吹込み量：（浸出液量に対して0.1倍量～1倍量）/分、曝気時間：15～60分）とすることが、経済的な観点から好ましい。なお、仕上げ酸化として、酸化剤を添加する処理を付加してもよい。

[0092] なお、酸化処理は、pH調整剤を用いて、浸出液のpHを調整して行うことが好ましい。浸出液のpHが3未満と低すぎると鉄成分が沈殿しない。一方、浸出液のpHが7を超えて高すぎるとマンガン成分も同時に沈殿する。このため、浸出液は、pH3～7の範囲に調整することが好ましい。浸出液は、より好ましくはpH5以上であり、より好ましくはpH6以下であり、更に好ましくはpH5～pH6近傍である。これにより、浸出液から鉄成分を沈殿・分離除去可能な状態にでき、ひいては、不純分の少ない高純度マンガン含有溶液を得ることができる。

[0093] 続いて、手順（B）における鉄除去工程では、上述した酸化処理工程で得られた混合物を、マンガンイオンおよび亜鉛イオンを含有する第1溶液と、主として水酸化鉄を含み得る鉄含有沈殿物とに分離する（鉄分離工程）。これにより、酸化処理工程後の混合物から鉄成分を容易に分離除去し、マンガン成分および亜鉛成分を含む第1溶液を得ることができる。

分離手段は特に限定されることなく、上述した固液分離工程に従えばよい。

[0094] 亜鉛除去工程（手順B）

手順（B）では、上述した鉄除去工程に続き、亜鉛除去工程を施す。手順（B）における亜鉛除去工程では、先の鉄除去工程で得られた第1溶液に硫化物を作用させ、第1溶液中のイオンのうち主として亜鉛イオンを亜鉛硫化物として沈殿させ、残存する亜鉛成分も第1溶液から除去可能にする。この処理により、第1溶液からは、マンガンイオンを高純度に含有する第2溶液（マンガン含有溶液）と亜鉛含有沈殿物との混合物が得られる。

[0095] 先の鉄除去工程で分離された第1溶液には、マンガンイオンおよび亜鉛イオンが含まれており、第1溶液に硫化物を作用すると、上述した手順（A）での硫化物沈殿処理工程と同様のメカニズムに従って、亜鉛成分が選択的に硫化物として沈殿する。そして、添加する硫化物の量、硫化物イオンの濃度、第1溶液のpHを調整することにより、第1溶液中の亜鉛イオン濃度を分析限界（0.1mg/L）未満に容易に低減することができる。

硫化物の種類および第1溶液の好適なpHは、上述した手順（A）での硫化物沈殿処理方法に従えばよい。第1溶液のpHは、特にpH：4が好ましい。

また、作用させる硫化物量は、溶解亜鉛に対する硫黄Sとして1.1当量以上が好ましく、2当量以上がより好ましく、5当量以下とすることが好ましい。作用させる硫化物量が1.1当量未満では、亜鉛の沈殿除去は進行しているものの不完全であり、しかも最終的な除去率も安定しない。作用させる硫化物量が2当量以上であれば、亜鉛の沈殿除去も顕著となる。また、作用させる硫化物量が5当量を超えると、作用させる硫化物量が過剰となり、マンガンも沈殿除去される場合がある。

[0096] そして、手順（B）における亜鉛除去工程では、上述した硫化物沈殿処理工程で得られた混合物を、第2溶液と、主として亜鉛硫化物が沈殿した亜鉛含有沈殿物とに分離して（亜鉛分離工程）、亜鉛成分を除去する。このようにして、残存する亜鉛成分をも除去して、マンガン成分のみを含む高純度な溶液として回収することができる。

分離手段は特に限定されることなく、上述した固液分離工程に従えばよい。

[0097] 上記した各工程を順次経ることにより、廃乾電池に含まれる、マンガン成分以外の炭素成分、亜鉛成分、鉄成分をほぼ完全に分離除去でき、廃乾電池に含まれるマンガンを、亜鉛成分、鉄成分を分析限界未満まで低減した、高純度のマンガン含有溶液として高い歩留まりで回収することができる。

なお、得られたマンガン含有溶液は、例えば、アルカリ沈殿させて高純度のマンガン水酸化物として各種用途に用いてもよい。また、得られたマンガン含有溶液は、Ni等の他の金属を混合したのち、アルカリ沈殿処理等を施し、二次電池電極材用の材料として利用してもよい。

[0098] （マンガン回収設備）

つぎに、本発明の回収設備について説明する。本発明の回収設備は、選別装置、破碎装置、篩い分け装置、加熱装置、酸浸出槽、固液分離装置、およびマンガン抽出装置群を順に備え、本発明のマンガン回収方法と同様の特徴

及び効果を有する。また、マンガン抽出装置群は、所定の亜鉛除去装置群および鉄除去装置群を順不同で含む。

そして、本発明のマンガン回収設備は、例えば、本発明のマンガン回収方法を実施する際に好適に利用することができる。

[0099] 構成 A

本発明の回収設備の一態様として、上述の手順（A）を好適に実施可能な構成（A）について図9に示す。図9に模式的に示すように、回収設備は、選別装置10と、破碎装置20aと、篩い分け装置20bと、加熱装置110と、酸浸出槽30と、固液分離装置40と、硫化物沈殿処理槽52と、亜鉛分離装置62と、酸化処理槽82と、鉄分離装置92と、マンガン含有溶液回収槽100とを、この順で備えることができる。ここで、硫化物沈殿処理槽52および亜鉛分離装置62は亜鉛除去装置群を構成し、酸化処理槽82および鉄分離装置92は鉄除去装置群を構成する。また、亜鉛除去装置群および鉄除去装置群はマンガン抽出装置群を構成する。

[0100] 選別装置10では、廃乾電池からマンガン乾電池および／またはアルカリマンガン乾電池を選別する。選別装置の種類はとくに限定せず、形状や放射線等を利用して分別する装置等が例示できる。なお、廃乾電池の選別は手選別としてもよい。

破碎装置20aは、通常の破碎機がいずれも適用できるが、2軸回転式の破碎機とすることが好ましい。

篩い分け装置20bは、目開き1mm以上20mm以下の篩を備えたものとするのが好ましい。篩い分け装置20bの目開きは、マンガン回収方法について上述した理由と同様に、おおよそ、1mm以上が好ましく、20mm以下が好ましく、10mm以下がより好ましく、3mm以下が更に好ましい。

[0101] 加熱装置110は、破碎装置20aおよび篩い分け装置20bを経て得られた粉粒体に、不活性雰囲気または還元性雰囲気の非酸化性雰囲気中で、設定した温度に加熱する加熱処理を施せる装置であればよく、とくにその構造は限定されない。なお、加熱装置がバッチ式であれば、通常の雰囲気調整が

可能な加熱炉が好適である。また、加熱装置が連続式であれば、設定した温度に加熱でき雰囲気調整が可能なロータリーキルン等が好適である。なお、ここでいう雰囲気調整には、亜鉛蒸気を含む排気ガスの捕集手段を備えることも含む。

[0102] 酸浸出槽 30 は、粉粒体に酸溶液とあるいはさらに還元剤とを混合して、浸出反応を進行させるため、タンクに攪拌機を備えた一般的な攪拌槽とすることが好ましい。また、硫化物沈殿処理槽 52 は、浸出液に硫化物を作用させる硫化物処理を施すため、タンクに攪拌機を備えた一般的な攪拌槽とすることが好ましい。また、酸化処理槽 82 は、第 1 溶液に酸化処理を施すため、タンクに攪拌機を備えた一般的な攪拌槽とすることが好ましい。

[0103] 固液分離装置 40、亜鉛分離装置 62、鉄分離装置 92 はいずれも、例えば、重力沈降分離装置、ろ過装置、遠心分離装置、フィルタプレス装置、膜分離装置などから選ばれる装置を用いることができる。なお、各分離装置には、固液分離された沈殿物等を回収できる回収槽 70a、72b、72c を備えることが好ましい。

マンガン含有溶液回収槽 100 は、鉄分離装置 92 で固液分離されたマンガン含有溶液（第 2 溶液）を回収して、貯液でき、払い出し自在に構成されたタンクとすることが好ましい。

[0104] 構成 B

また、本発明の回収設備の他の態様として、上述の手順（B）を好適に実施可能な構成（B）について図 10 に示す。図 10 に模式的に示すように、回収設備は、選別装置 10 と、破碎装置 20a と、篩い分け装置 20b と、加熱装置 110 と、酸浸出槽 30 と、固液分離装置 40 と、酸化処理槽 53 と、鉄分離装置 63 と、硫化物沈殿処理槽 83 と、亜鉛分離装置 93 と、マンガン含有溶液回収槽 100 とを、この順で備えることができる。ここで、酸化処理槽 53 および鉄分離装置 63 は鉄除去装置群を構成し、硫化物沈殿処理槽 83 および亜鉛分離装置 93 は亜鉛除去装置群を構成する。また、鉄除去装置群および亜鉛除去装置群はマンガン抽出装置群を構成する。

[0105] ここで、選別装置 10、破碎装置 20a、篩い分け装置 20b、加熱装置 110、酸浸出槽 30、固液分離装置 40、鉄分離装置 63、亜鉛分離装置 93、回収槽 70a、73b、73c、マンガン含有溶液回収槽 100は、いずれも構成Aについて上述したとおりである。

酸化処理槽 53は、浸出液に酸化処理を施すため、タンクに攪拌機を備えた一般的な攪拌槽とすることが好ましい。硫化物沈殿処理槽 83は、第1溶液に硫化物を作用させる硫化物沈殿処理を施すため、タンクに攪拌機を備えた一般的な攪拌槽とすることが好ましい。

なお、本発明では、回収設備を構成する各種装置、反応槽、回収槽は、上記したそれぞれの機能を有する限り、その構造等は問わない。

実施例

[0106] 以下、実施例に基づき、さらに本発明について説明する。なお、以下の実施例は、本発明の好適な一例を示すものであり、本発明を何ら限定するものではない。また、以下の実施例は、本発明の趣旨に適合し得る範囲で変更を加えて実施することも可能であり、そのような態様も本発明の技術的範囲に含まれる。

[0107] (実施例1)

粉粒体の作製

廃乾電池からマンガン乾電池およびアルカリマンガン乾電池を選別する工程と、選別した廃乾電池を破碎し、目開き2.8mmの篩で篩い分けし、廃乾電池の粉粒体を得る粉碎・篩い分け工程と、を施し、廃乾電池の粉粒体を得た。得られた粉粒体の組成を表1に示す。なお、得られた粉粒体は、表1に示す元素の他に、酸化物または水酸化物に由来する酸素、若干の水素および水分を含む。

[0108]

[表1]

表1	実施例1～3 に共通	化学成分(質量%)															
		Mn	Zn	C	Fe	Cr	Cu	Ni	Pd	Cd	Sn	Nb	P	S	K	Cl	水分
	粉粒体	34.8	16.8	6.1	0.22	<0.01	<0.01	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.02	<0.01	0.21	5.85	0.44	7.8

[0109] 浸出液の作製

得られた粉粒体に、黒鉛を配合することなく、加熱装置 110 に装入して加熱処理を施す加熱処理工程を行った。加熱処理は、不活性雰囲気である N_2 雰囲気中で加熱温度：1000℃、加熱時間：1時間とする処理とした。

加熱処理工程を経て得られた粉粒体を、酸浸出槽 30 に投入し、酸浸出工程を施した。酸浸出工程では、粉粒体10gに、酸溶液100mLを混合し、粉粒体からマンガン、亜鉛および鉄を浸出させる酸浸出処理を施した。酸溶液の酸濃度は、硫酸濃度：3N（質量％濃度約13.2％）とした。なお、酸浸出処理時間は1時間とし、酸浸出処理は攪拌処理とした。この場合、粉粒体と酸溶液との比である固液比は100g/Lであり、酸溶液に対する還元剤の添加量は100g/Lとなる。

[0110] 酸浸出処理後、得られた浸出液と浸出残渣とを、固液分離装置 40 に装入し、孔径1 μ mのろ紙でろ過して固液分離する固液分離工程を施した。得られた浸出液中のマンガン濃度、亜鉛濃度、鉄濃度を、ICP発光分析法により定量した。固液分離工程後の浸出液中のマンガン、亜鉛、鉄の各成分の濃度（mg/L）を表2に示す。

なお、得られた浸出液のマンガン濃度をもとに、浸出液中のマンガン質量を算出し、別途測定しておいた加熱処理後の粉粒体中のマンガン質量に対する浸出液中のマンガン質量の割合（マンガン元素換算）を算出し、マンガン浸出率とした。マンガン浸出率は100%であった。

[0111] 第1溶液の作製（亜鉛除去工程）

つぎに、固液分離工程により得られた浸出液を、硫化物沈殿処理槽 52 に装入し、硫化物を作用させる硫化物沈殿処理工程を行った。硫化物沈殿処理工程では、浸出液に、硫化物として水酸化ナトリウムNaHSを、溶解亜鉛に対し硫黄Sとして2当量となるように添加した。なお、水酸化ナトリウムは、蒸留水に溶解させた溶液の状態で添加した。また、硫化物沈殿処理中の浸出液のpHが4となるようにpH調整液（3M硫酸または100g/L水酸化ナトリウム）で調整した。また、硫化物沈殿処理の処理時間は30分とし、攪拌処理とした。

[0112] 上記した硫化物沈殿処理工程後の混合物を亜鉛分離装置 6 2 に装入し、孔径 $1\mu\text{m}$ のろ紙で吸引ろ過して固液分離する亜鉛分離工程を施し、第 1 溶液と亜鉛含有沈殿物とに分離した。そして、得られた第 1 溶液の成分を ICP 発光分析法により定量分析した。なお、水酸化ナトリウム溶液および pH 調整剤の添加量を記録し、これら溶液で希釈された影響を分析値から補正した。得られた結果を「亜鉛除去工程後の第 1 溶液」として表 2 に併記した。

[0113] 第 2 溶液の作製（鉄除去工程）

ついで、亜鉛除去工程を経て得られた第 1 溶液を、酸化処理槽 8 2 に装入し、酸化反応を行う酸化処理工程を行った。酸化処理工程では、酸化処理として、まず、得られた第 1 溶液に空気曝気を施した。空気曝気の内容は、吹込み量：（第 1 溶液量と同体積）／分、曝気時間：30分とした。空気曝気を施した後、孔径 $1\mu\text{m}$ のろ紙で吸引ろ過した第 1 溶液について、含まれる成分を上記手法で定量分析した。得られた結果を「酸化処理後の中間溶液」として表 2 に併記した。

[0114] ついで、更なる酸化処理として、上記空気曝気後直ちに、第 1 溶液に酸化剤を添加した。第 1 溶液の pH が 5 となるように、pH 調整液（3M 硫酸または 100g/L 水酸化ナトリウム）を添加して調整したのち、酸化剤として過酸化水素水を、酸化還元電位が 550mV 以上となるように、約 8～16mL 添加した。このようにして、第 1 溶液中の鉄成分を水酸化鉄として沈殿し、除去可能な状態とした。なお、酸化剤による処理時間は 30 分とした。

[0115] 空気曝気および酸化剤添加による酸化処理工程後の混合物を鉄分離装置 9 2 に装入し、孔径 $1\mu\text{m}$ のろ紙で吸引ろ過し、第 2 溶液と鉄含有沈殿物とに固液分離する鉄分離工程を施した。

得られた第 2 溶液について、含まれる成分を上記手法で定量分析した。なお、過酸化水素水と pH 調整剤の添加量を記録し、これら溶液で希釈された影響を分析値から補正した。得られた結果を「鉄除去工程後の第 2 溶液」として表 2 に併記した。

[0116]

[表2]

表2

実施例1(手順A)	元素イオン含有量(mg/L)		
	Mn	Zn	Fe
固液分離工程後の浸出液	66198	5031	1131
亜鉛除去工程後の第1溶液	63370	<0.1	43
酸化処理(空気曝気)後の中間溶液	63153	<0.1	27
鉄除去工程後の第2溶液 (酸化処理:空気曝気+酸化剤添加)	63153	<0.1	<0.1

※第2溶液における最終的なMn歩留まり:95.4%

[0117] 表2から、本発明のマンガン回収方法のうち手順Aによれば、廃乾電池に含まれるマンガン成分以外の、亜鉛成分および鉄成分を分析限界(0.1mg/L)未満にまで分離除去できることがわかる。最終的なマンガン成分の歩留まりは95.4%と高かった。このように、本発明によれば、廃乾電池に含まれるマンガン成分を、高純度のマンガンイオン含有溶液として、容易に、しかも高い歩留りで回収できることがわかる。

[0118] (実施例2)

実施例1と同様に粉粒体の作製を行い、表1に示す組成の粉粒体を得た。また、実施例1と同様に浸出液の作製を行ったところ、固液分離工程後の浸出液中のマンガン、亜鉛、鉄の各成分の含有量(mg/L)は表3のとおりであった。なお、実施例1と同様に求めたマンガン浸出率は100%であった。

[0119] つぎに、実施例1と同様に第1溶液の作製(亜鉛除去工程)を行ったところ、亜鉛除去工程後の第1溶液中の成分は表3のとおりであった。

[0120] ついで、第2固液分離工程を経て得られた溶液を、室温で1週間放置したのち、酸化処理槽82に装入し、酸化反応を行う酸化処理工程を行った。酸化処理工程では、酸化処理として得られた第1溶液に空気曝気を施した。空気曝気の条件は、吹込み量:(第1溶液量と同体積)/分、曝気時間:30分とした。空気曝気を施した後、孔径1 μ mのろ紙で吸引ろ過した第1溶液について、含まれる成分を上記手法で定量分析した。得られた結果を「鉄除去工程後の第2溶液」として表3に併記した。

[0121] [表3]

表3

実施例2(手順A)	元素イオン含有量(mg/L)		
	Mn	Zn	Fe
固液分離工程後の浸出液	66198	5031	1131
亜鉛除去工程後の第1溶液	63370	<0.1	43
鉄除去工程後の第2溶液 (酸化処理: 空気曝気)	63153	<0.1	<0.1

※第2溶液における最終的なMn歩留まり: 95.4%

[0122] 表3から、本発明のマンガン回収方法のうち手順Aにおいて、硫化物沈殿処理を施して分離された第1溶液を、適正な期間静置したのちに酸化処理工程を施せば、空気曝気のみによる酸化処理でも十分に鉄成分を沈殿物として分離除去できることがわかる。

[0123] (実施例3)

実施例1と同様に粉粒体の作製を行い、表1に示す組成の粉粒体を得た。また、実施例1と同様に浸出液の作製を行ったところ、固液分離工程後の浸出液中のマンガン、亜鉛、鉄の各成分の含有量(mg/L)は表4のとおりであった。なお、実施例1と同様に求めたマンガン浸出率は100%であった。

[0124] 第1溶液の作製(鉄除去工程)

つぎに、固液分離工程で分離された浸出液に酸化処理工程を施した。酸化処理工程では、得られた浸出液に空気曝気を施し、浸出液中に含まれる鉄成分から水酸化鉄を生成し、鉄含有沈殿物として、浸出液から鉄成分を分離除去可能な状態とした。空気曝気の場合は、吹込み量: (浸出液量と同体積 mL) / 分、曝気時間: 30分とした。なお、酸化処理を施すに当たり、浸出液を、pH調整剤(3M硫酸または100g/L水酸化ナトリウム)を用いて、pH: 5に調整した。

[0125] 酸化処理後、第1溶液と鉄含有沈殿物とを孔径1 μm のろ紙で吸引ろ過し、第1溶液と鉄含有沈殿物とに分離した(鉄分離工程)。そして、鉄除去工程で得られた第1溶液について、含まれる成分(Mn、Zn、Fe)をICP発光分析法に

より定量分析した。なお、pH調整剤の添加量を記録し、測定値でのpH調整剤による希釈の影響を補正した。得られた第1溶液中のマンガン、亜鉛、鉄の各成分の濃度 (mg/L) を「鉄除去工程後の第1溶液」として表4に併記した。

[0126] 第2溶液の作製（亜鉛除去工程）

ついで、鉄分離工程で分離された第1溶液に硫化物を作用させ、主として、第1溶液中に含まれる亜鉛イオンを亜鉛硫化物（亜鉛含有沈殿物）として沈殿させ、第1溶液から分離除去可能な状態とする硫化物沈殿処理工程を施した。使用した硫化物は水酸化ナトリウムNaHSであり、溶解亜鉛に対し硫黄Sとして2当量となるように添加した。なお、水酸化ナトリウムは、蒸留水に溶解させた溶液の状態に添加した。また、硫化物沈殿処理中の第1溶液のpHが4となるようにpH調整液（3M硫酸または100g/L水酸化ナトリウム）で調整した。また、硫化物沈殿処理の処理時間は30分とし、攪拌処理とした。

[0127] 硫化物沈殿処理後の混合物を、孔径1 μ mのろ紙で吸引ろ過し、第2溶液と亜鉛含有沈殿物とに分離した（亜鉛分離工程）。そして、分離後に得られた第2溶液の成分をICP発光分析法により定量分析した。なお、水酸化ナトリウム溶液およびpH調整剤の添加量を記録し、これら溶液で希釈された影響を測定値から補正した。得られた結果を「亜鉛除去工程後の第2溶液」として表4に併記した。

[0128] [表4]

表4

実施例3(手順B)	元素イオン含有量 (mg/L)		
	Mn	Zn	Fe
固液分離工程後の浸出液	66198	5031	1131
鉄除去工程後の第1溶液 (酸化処理: 空気曝気)	66647	5022	<0.5
亜鉛除去工程後の第2溶液	63581	<0.1	<0.1

※第2溶液における最終的なMn歩留まり: 96.0%

[0129] 表4から、本発明のマンガン回収方法のうち手順Bによれば、廃乾電池に

含まれるマンガン成分以外の亜鉛成分および鉄成分を分析限界（0.1mg/L）未満にまで分離除去できることがわかる。最終的なマンガン成分の歩留まりは96.0%と高かった。

このように、本発明によれば、廃乾電池に含まれるマンガン成分を、高純度のマンガンイオン含有溶液として、容易に、しかも高い歩留りで回収できることがわかる。

符号の説明

- [0130] 1 0 選別装置
- 2 0 a 破碎装置
- 2 0 b 篩い分け装置
- 3 0 酸浸出槽
- 4 0 固液分離装置
- 5 2 硫化物沈殿処理槽（構成A）
- 5 3 酸化処理槽（構成B）
- 6 2 亜鉛分離装置（構成A）
- 6 3 鉄分離装置（構成B）
- 7 0 a、7 2 b、7 2 c、7 3 b、7 3 c 回収槽
- 8 2 酸化処理槽（構成A）
- 8 3 硫化物沈殿処理槽（構成B）
- 9 2 鉄分離装置（構成A）
- 9 3 亜鉛分離装置（構成B）
- 1 0 0 マンガン含有溶液回収槽
- 1 1 0 加熱装置

請求の範囲

[請求項1]

廃乾電池からマンガン乾電池および／またはアルカリマンガン乾電池を選別する選別工程と、

前記選別工程で選別された前記マンガン乾電池および／または前記アルカリマンガン乾電池を破碎、篩い分けして粉粒体を得る破碎・篩い分け工程と、

前記破碎・篩い分け工程で得られた前記粉粒体に、非酸化性雰囲気中で加熱処理を施す加熱処理工程と、

前記加熱処理工程を施された粉粒体に、酸溶液、あるいはさらに還元剤を混合して、該粉粒体が含有するマンガン、亜鉛および鉄を該粉粒体から浸出させて、マンガンイオン、亜鉛イオンおよび鉄イオンを含有する浸出液を得る酸浸出工程と、

前記酸浸出工程で得られた前記浸出液とそれ以外の浸出残渣とを分離する固液分離工程と、

前記固液分離工程で分離された前記浸出液から、前記亜鉛イオンおよび鉄イオンを除去して、前記マンガンイオンを含有する溶液を得るマンガン抽出工程と、

をこの順に施す、廃乾電池からのマンガン回収方法であって、
前記マンガン抽出工程が、

前記亜鉛イオンに硫化物を作用させて該亜鉛イオンを沈殿させる硫化物沈殿処理工程と、さらに、得られた亜鉛含有沈殿物を分離する亜鉛分離工程と、を含む亜鉛除去工程と；

前記鉄イオンを酸化させて該鉄イオンを沈殿させる酸化処理工程と、さらに、得られた鉄含有沈殿物を分離する鉄分離工程と、を含む鉄除去工程と；

を順不同に含むことにより、高純度のマンガン含有溶液を得ることを特徴とする廃乾電池からのマンガン回収方法。

[請求項2]

前記マンガン抽出工程が、前記亜鉛除去工程、続いて前記鉄除去工

程の順に行われ、

前記亜鉛除去工程では、前記浸出液に硫化物を作用させて該浸出液中の亜鉛イオンを沈殿させる硫化物沈殿処理工程を施した後に、該硫化物沈殿処理工程で得られた亜鉛含有沈殿物とマンガンイオンおよび鉄イオンを含有する第1溶液とを固液分離し、

前記鉄除去工程では、前記亜鉛除去工程で得られた前記第1溶液を酸化させて該第1溶液中の鉄イオンを沈殿させる酸化処理工程を施した後に、該酸化処理工程で得られた鉄含有沈殿物とマンガンイオンを含有する第2溶液とを固液分離することを特徴とする、請求項1に記載の廃乾電池からのマンガン回収方法。

[請求項3] 前記硫化物沈殿処理工程において、前記浸出液をpH：2以上6以下に調整することを特徴とする、請求項2に記載の廃乾電池からのマンガン回収方法。

[請求項4] 前記酸化処理工程において、前記マンガンイオンおよび鉄イオンを含有する第1溶液に対して空気曝気を行う、またはさらに該第1溶液に対して酸化剤を添加し、かつ該第1溶液をpH：3以上7以下に調整することを特徴とする、請求項2または3に記載の廃乾電池からのマンガン回収方法。

[請求項5] 前記マンガン抽出工程が、前記鉄除去工程、続いて前記亜鉛除去工程の順に行われ、

前記鉄除去工程では、前記浸出液を酸化させて該浸出液中の鉄イオンを沈殿させる酸化処理工程を施した後に、該酸化処理工程で得られた鉄含有沈殿物とマンガンイオンおよび亜鉛イオンを含有する第1溶液とを固液分離し、

前記亜鉛除去工程では、前記鉄除去工程で得られた前記第1溶液に硫化物を作用させて該第1溶液中の亜鉛イオンを沈殿させる硫化物沈殿処理工程を施した後に、該硫化物沈殿処理工程で得られた亜鉛含有沈殿物とマンガンイオンを含有する第2溶液とを固液分離すること

を特徴とする、請求項 1 に記載の廃乾電池からのマンガン回収方法。

[請求項6] 前記硫化物沈殿処理工程において、前記マンガンイオンおよび亜鉛イオンを含有する第 1 溶液を pH : 2 以上 6 以下に調整することを特徴とする、請求項 5 に記載の廃乾電池からのマンガン回収方法。

[請求項7] 前記酸化処理工程において、前記浸出液に対して空気曝気を行い、かつ該浸出液を pH : 3 以上 7 以下に調整することを特徴とする、請求項 5 または 6 に記載の廃乾電池からのマンガン回収方法。

[請求項8] 前記加熱処理工程における前記加熱処理が、800℃以上1200℃以下の範囲の温度に加熱する処理であることを特徴する、請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の廃乾電池からのマンガン回収方法。

[請求項9] 前記加熱処理工程において、前記粉粒体に、さらに炭素材料を前記粉粒体全量に対する質量比で、0.5以下の範囲で配合することを特徴とする、請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の廃乾電池からのマンガン回収方法。

[請求項10] 前記酸浸出工程における前記酸溶液が、質量%濃度1.4%以上45%以下の希硫酸または質量%濃度 1 % 以上 14 % 以下の希塩酸であることを特徴とする、請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の廃乾電池からのマンガン回収方法。

[請求項11] 前記酸浸出工程における前記粉粒体と前記酸溶液との固液比が50g/L以上であることを特徴とする、請求項 1 ～ 1 0 のいずれか一項に記載の廃乾電池からのマンガン回収方法。

[請求項12] 前記酸浸出工程における前記還元剤が、過酸化水素、硫化ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、および硫酸鉄のいずれかであることを特徴とする、請求項 1 ～ 1 1 のいずれか一項に記載の廃乾電池からのマンガン回収方法。

[請求項13] 前記硫化物沈殿処理工程において使用する硫化物が、水硫化ナトリウム、硫化ナトリウム、硫化水素のうちのいずれかであることを特徴とする、請求項 1 ～ 1 2 のいずれか一項に記載の廃乾電池からのマン

ガン回収方法。

[請求項14]

廃乾電池からマンガン乾電池および／またはアルカリマンガン乾電池を選別する選別装置と、

前記選別装置で選別された前記マンガン乾電池および／またはアルカリマンガン乾電池を装入して破碎処理を施し、破碎処理物を得る破碎装置と、

前記破碎装置で得られた前記破碎処理物に篩い分け処理を施して粉粒体を得る篩い分け装置と、

前記篩い分け装置で得られた前記粉粒体に、非酸化性雰囲気中で加熱処理を施す加熱装置と、

前記加熱装置で加熱処理された前記粉粒体に、酸溶液、あるいはさらに還元剤を混合して、該粉粒体が含有するマンガン、亜鉛および鉄を該粉粒体から浸出させて、マンガンイオン、亜鉛イオンおよび鉄イオンを含有する浸出液を得る酸浸出槽と、

前記酸浸出槽で得られた前記浸出液と浸出残渣とを分離する固液分離装置と、

前記固液分離装置で分離された前記浸出液から、前記亜鉛イオンおよび鉄イオンを除去して、前記マンガンイオンを含有する溶液を得るマンガン抽出装置群と、

をこの順で備える、廃乾電池からのマンガン回収設備であって、

前記マンガン抽出装置群が、

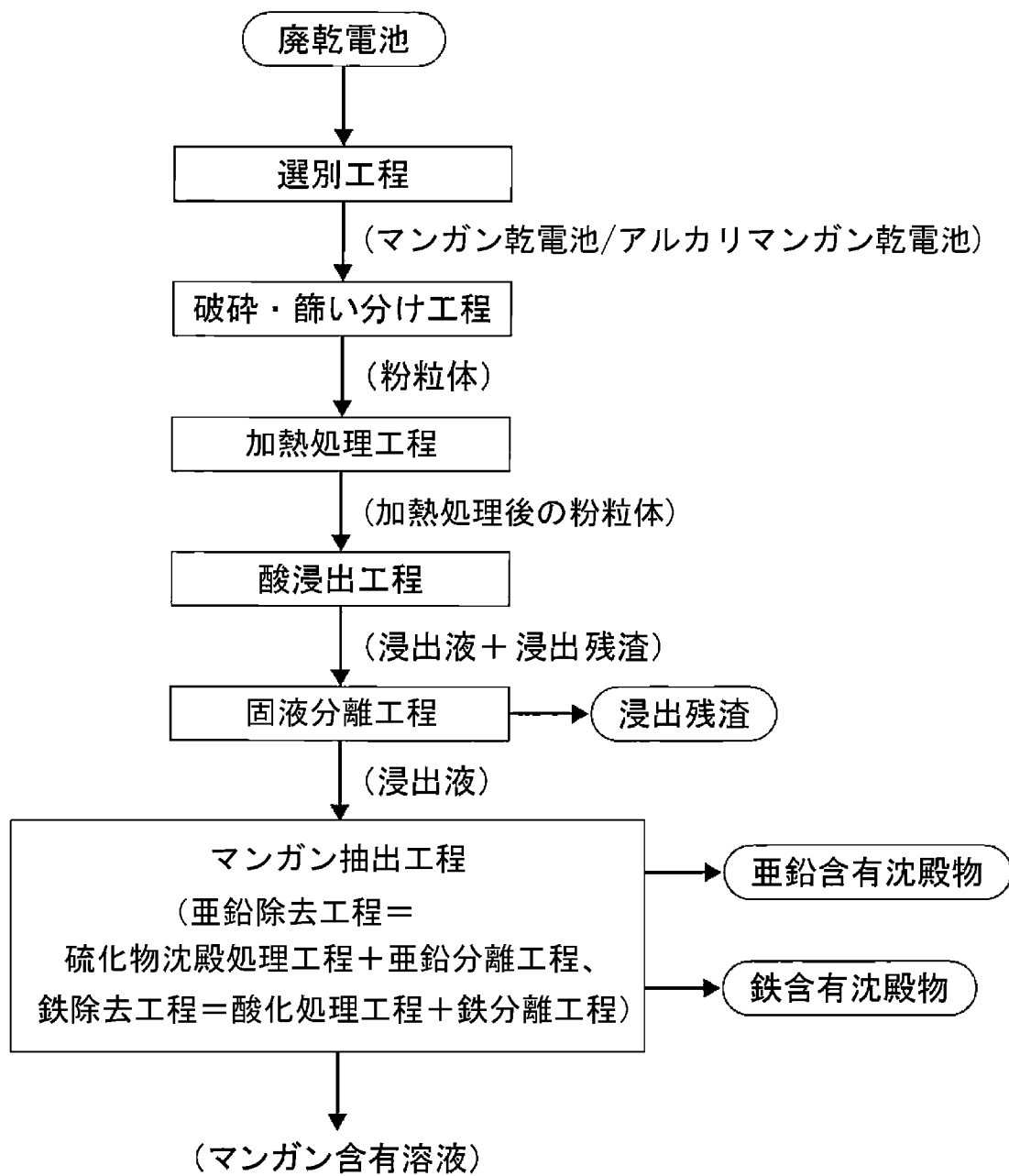
前記亜鉛イオンに硫化物を作用させて該亜鉛イオンを沈殿させる硫化物沈殿処理槽と、さらに、得られた亜鉛含有沈殿物を固液分離する亜鉛分離装置と、を含む亜鉛除去装置群と、

前記鉄イオンを酸化させて該鉄イオンを沈殿させる酸化処理槽と、さらに、得られた鉄含有沈殿物を固液分離する鉄分離装置と、を含む鉄除去装置群と；

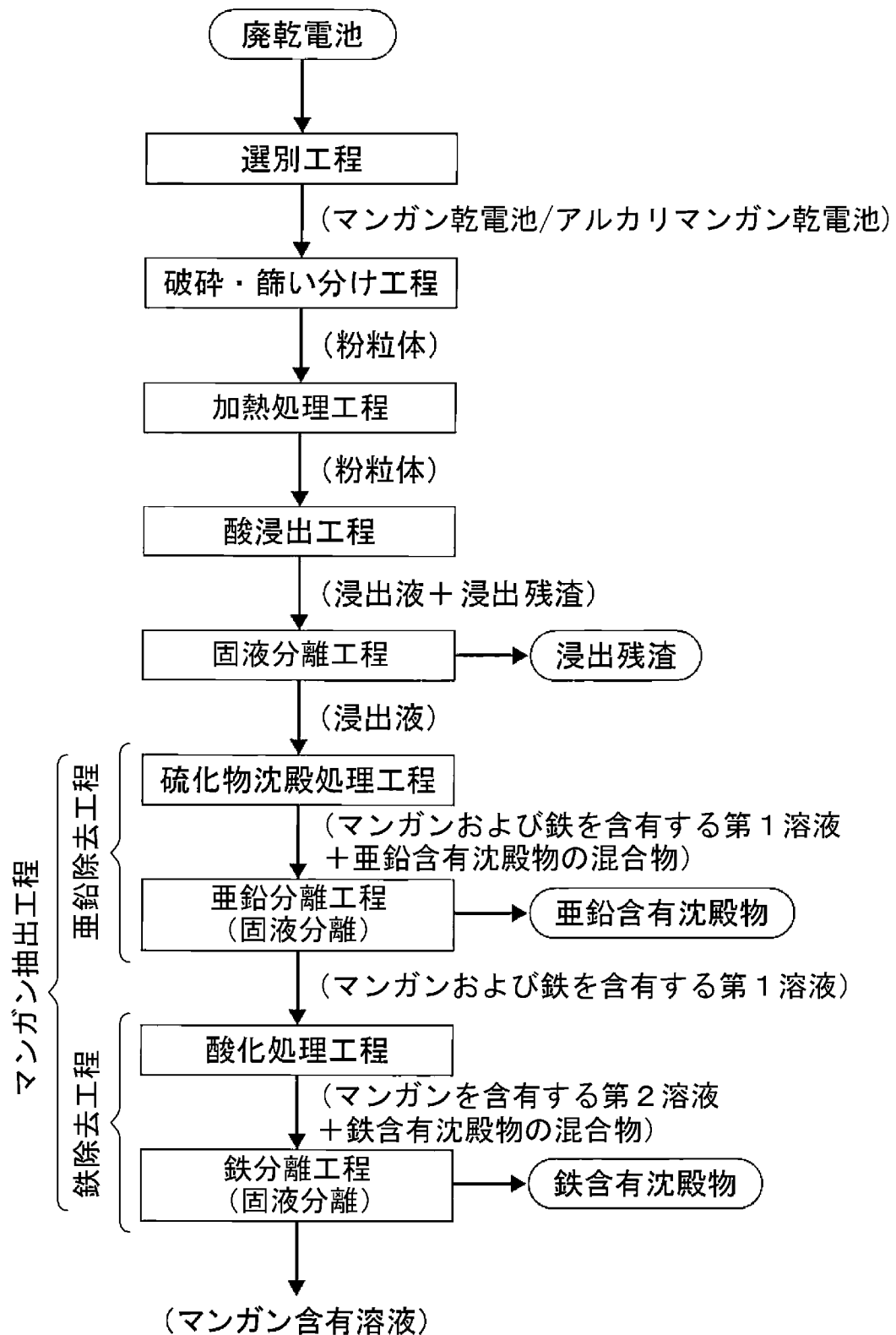
を順不同に含むことにより、廃乾電池から有価成分を回収することを

特徴とする、廃乾電池からのマンガン回収設備。

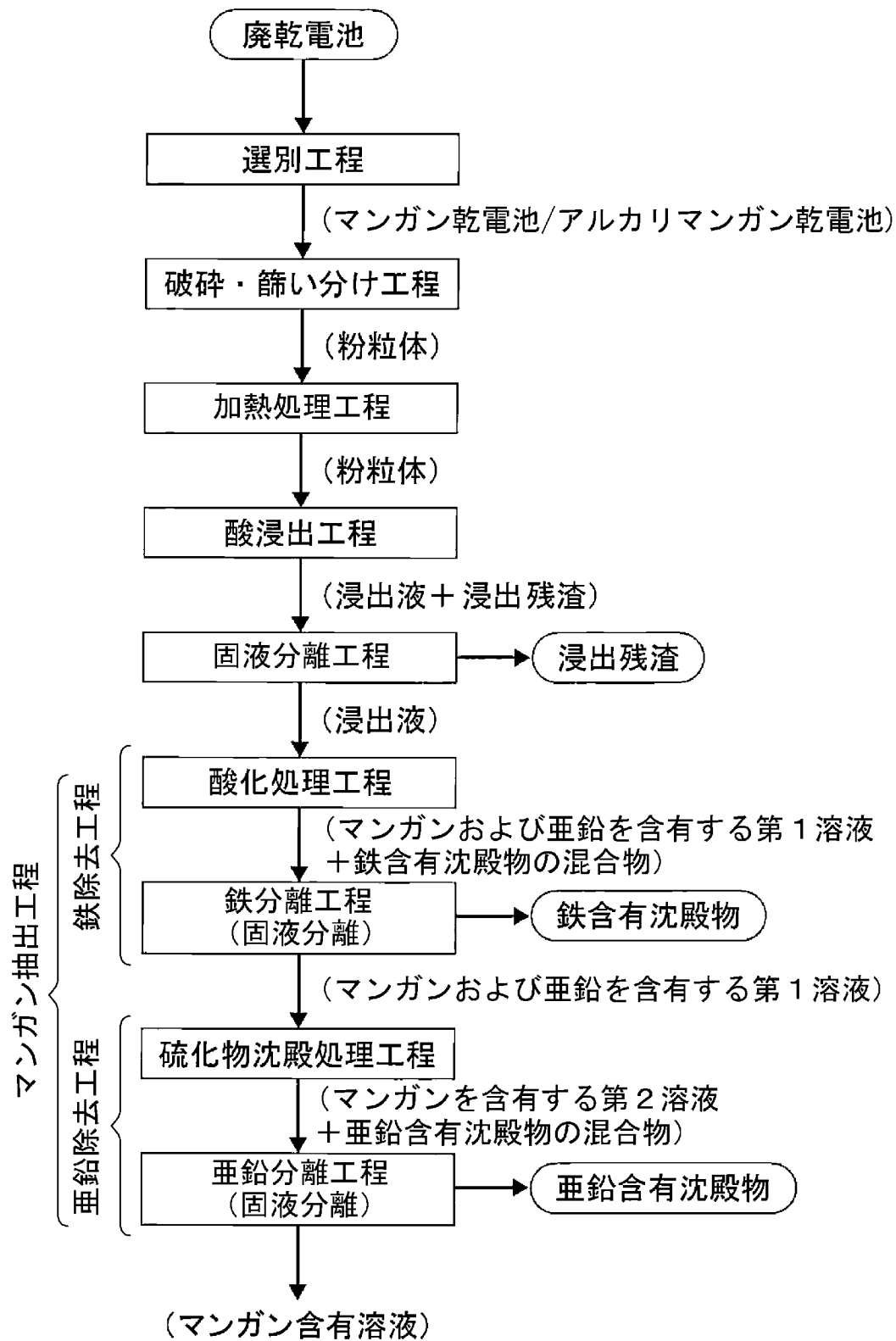
[図1]



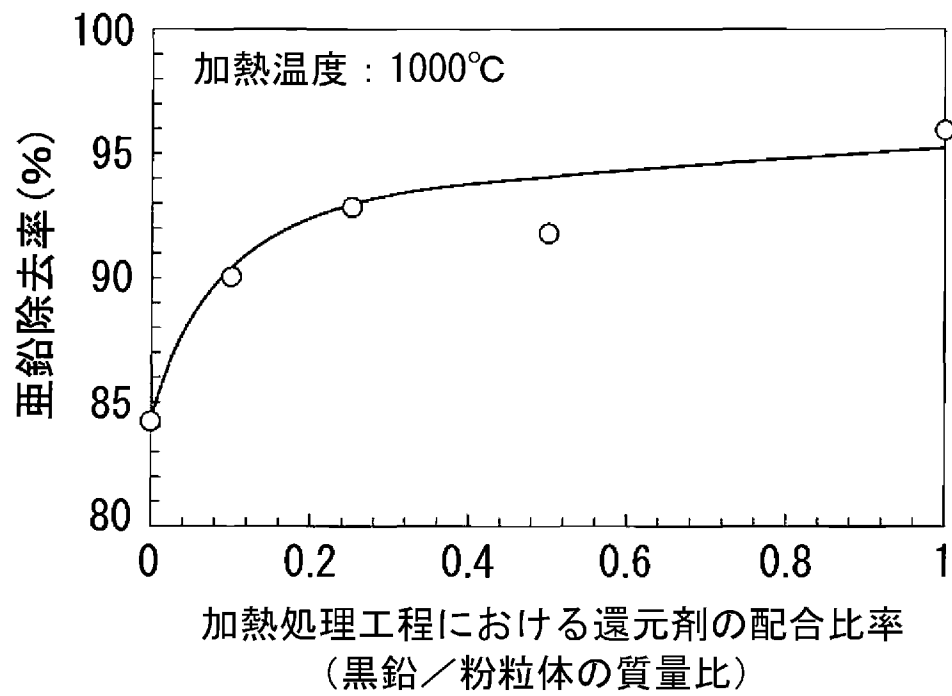
[図2]



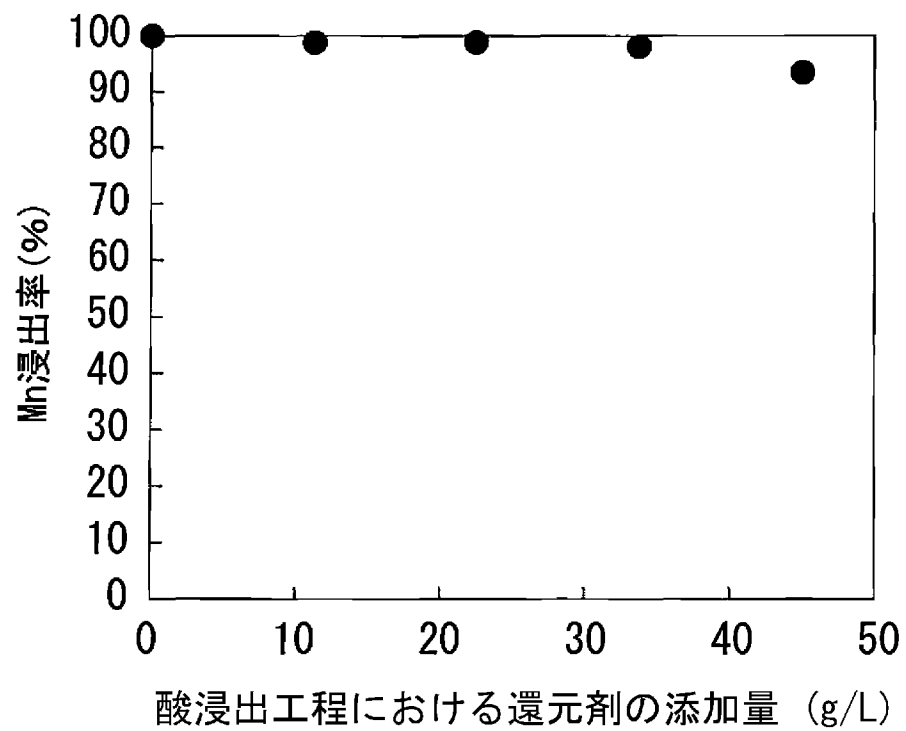
[図3]



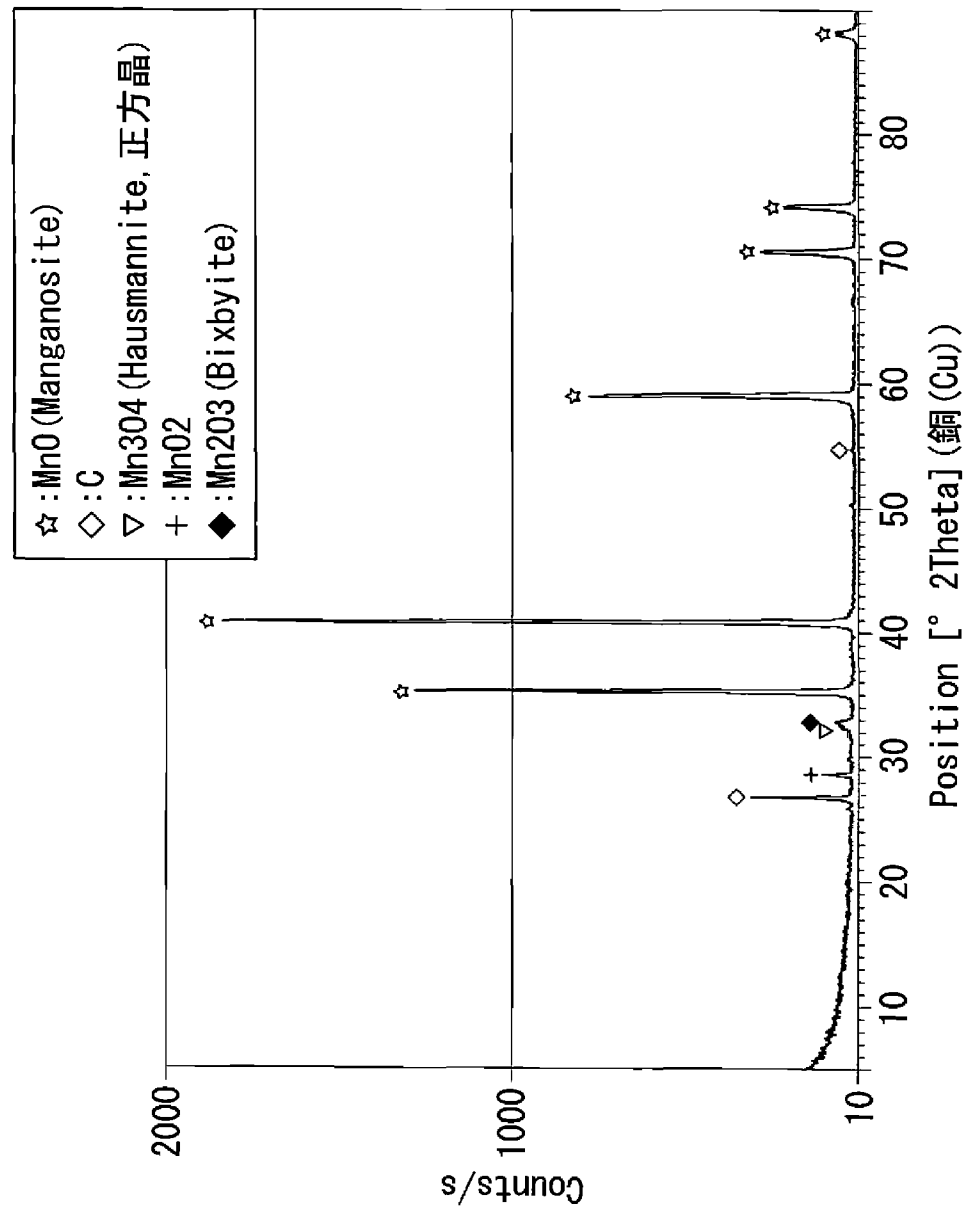
[図4]



[図5]

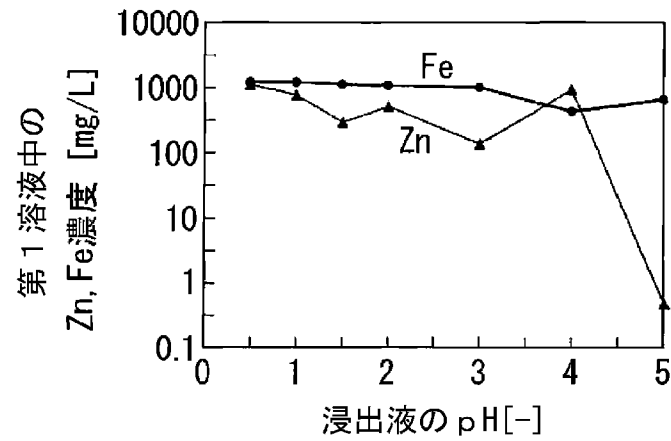


[図6]

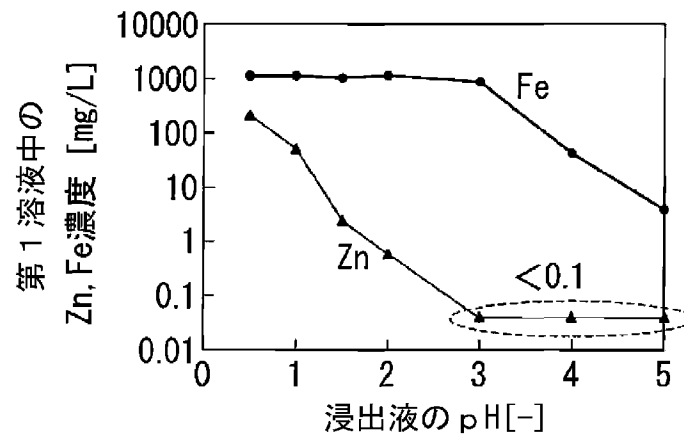


[図7]

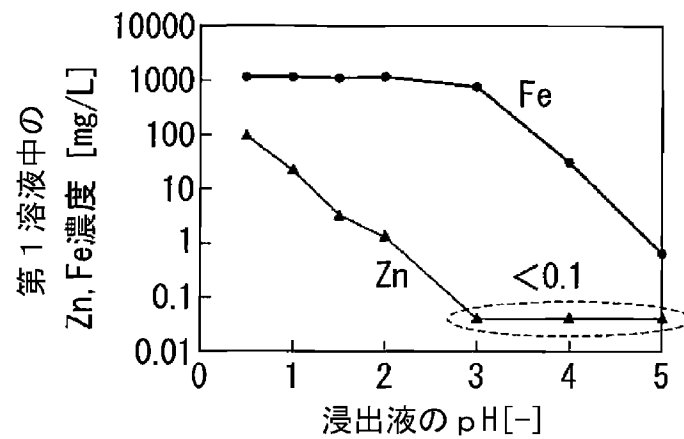
(a) NaHS: 1当量



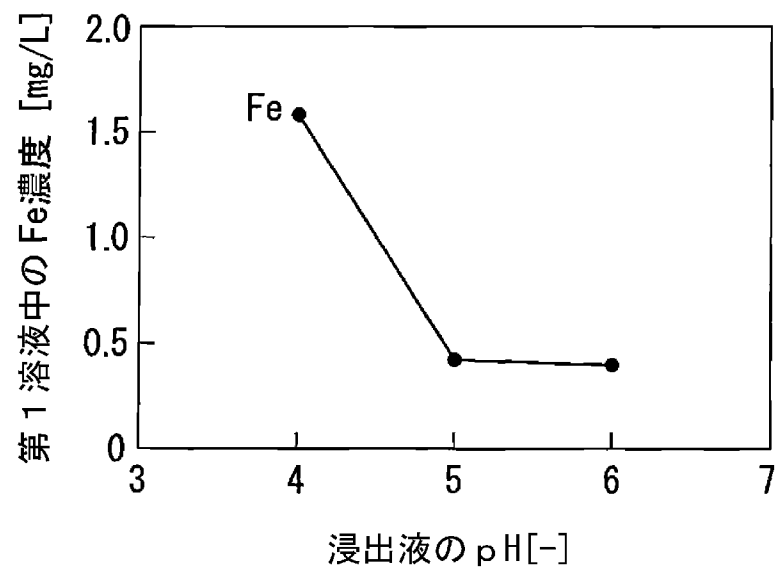
(b) NaHS: 2当量



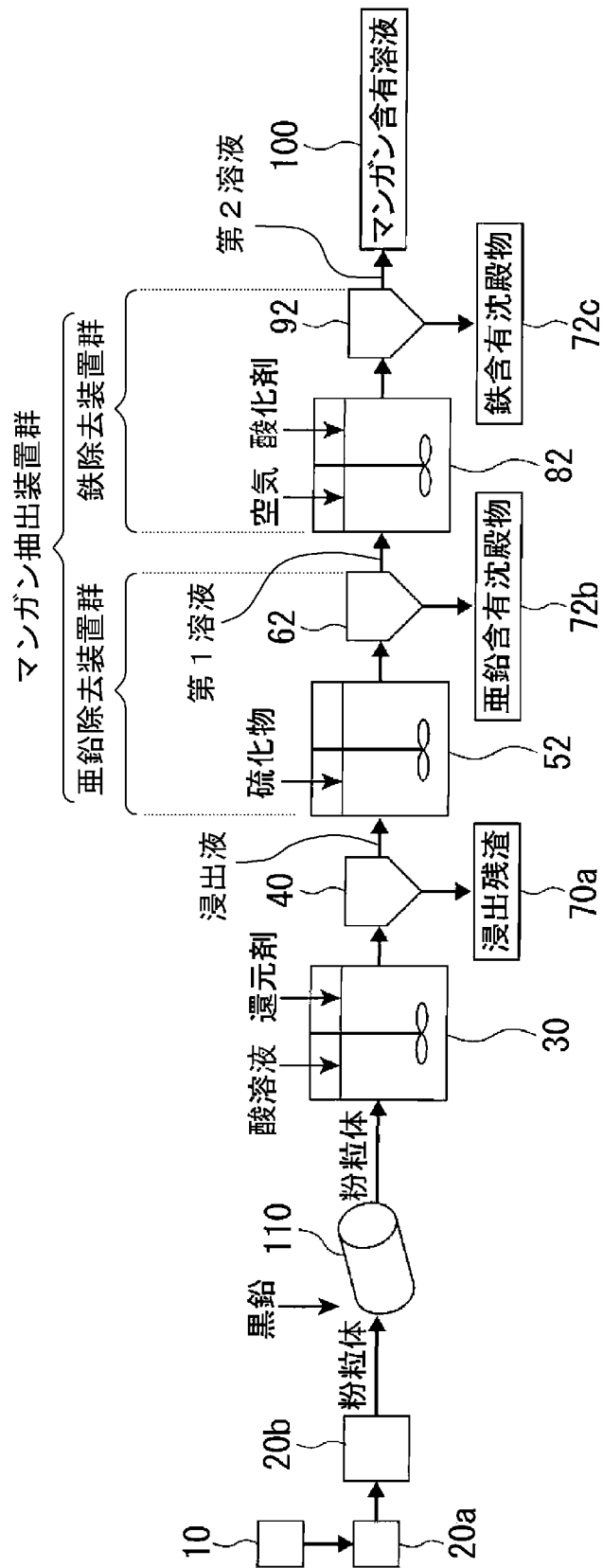
(c) NaHS: 3当量



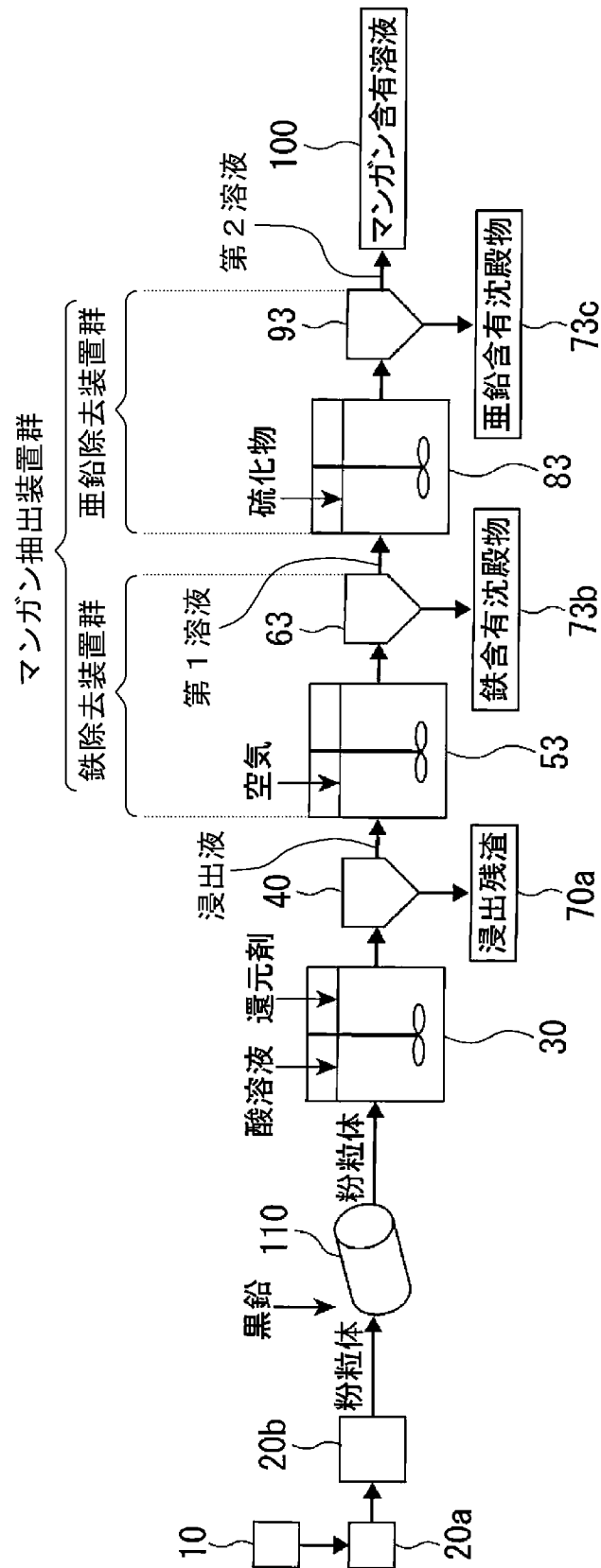
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/030638

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B09B3/00(2006.01)i, B09B5/00(2006.01)i, C22B7/00(2006.01)i, H01M6/52(2006.01)i, C22B47/00(2006.01)i, C22B3/06(2006.01)i, C22B3/08(2006.01)i, C22B3/10(2006.01)i, C22B3/44(2006.01)i
 FI: C22B47/00, C22B7/00C, C22B3/06, C22B3/44101Z, C22B3/44101B, C22B3/08, C22B3/10, C22B3/44101A, B09B5/00A, B09B3/00304Z, B09B3/00303Z, H01M6/52
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. B09B3/00, B09B5/00, H01M6/52, C22B1/00-61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-12527 A (JFE KANKYO CORP.) 18.01.2007 (2007-01-18), claims, paragraph [0001], fig. 1, 2	1-14
Y	WO 2015/162902 A1 (JFE STEEL CORPORATION) 29.10.2015 (2015-10-29), claims, paragraphs [0020], [0022], [0023], [0047]-[0050], fig. 2, 3	1-14
Y	JP 2013-152854 A (JX NIPPON MINING AND METALS CORPORATION) 08.08.2013 (2013-08-08), paragraph [0007]	1-14
Y	JP 4-310280 A (AKITASEIRENKK) 02.11.1992 (1992-11-02), claims, paragraph [0011]	1-14
Y	JP 61-261443 A (NIPPON MINING CO., LTD.) 19.11.1986 (1986-11-19), claims, page 2, upper right column, line 18 to lower right column, line 9	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06.10.2020Date of mailing of the international search report
13.10.2020

Name and mailing address of the ISA/
 Japan Patent Office
 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
 Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/030638

JP 2007-12527 A 18.01.2007 (Family: none)

WO 2015/162902 A1 29.10.2015 (Family: none)

JP 2013-152854 A 08.08.2013 (Family: none)

JP 4-310280 A 02.11.1992 (Family: none)

JP 61-261443 A 19.11.1986 (Family: none)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B09B 3/00(2006.01)i; B09B 5/00(2006.01)i; C22B 7/00(2006.01)i; H01M 6/52(2006.01)i; C22B 47/00(2006.01)i; C22B 3/06(2006.01)i; C22B 3/08(2006.01)i; C22B 3/10(2006.01)i; C22B 3/44(2006.01)i FI: C22B47/00; C22B7/00 C; C22B3/06; C22B3/44 101Z; C22B3/44 101B; C22B3/08; C22B3/10; C22B3/44 101A; B09B5/00 A; B09B3/00 304Z; B09B3/00 303Z; H01M6/52																				
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） B09B3/00; B09B5/00; H01M6/52; C22B1/00-61/00 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table> 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年										
日本国実用新案公報	1922-1996年																			
日本国公開実用新案公報	1971-2020年																			
日本国実用新案登録公報	1996-2020年																			
日本国登録実用新案公報	1994-2020年																			
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2007-12527 A (JFE環境株式会社) 18.01.2007 (2007-01-18) 特許請求の範囲、段落0001、図1、2</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2015/162902 A1 (JFEスチール株式会社) 29.10.2015 (2015-10-29) 請求の範囲、段落0020、0022、0023、0047~0050、図 2、3</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2013-152854 A (JX日鉱日石金属株式会社) 08.08.2013 (2013-08-08) 段落0007</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 4-310280 A (秋田製錬株式会社) 02.11.1992 (1992-11-02) 特許請求の範囲、段落0011</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 61-261443 A (日本鉱業株式会社) 19.11.1986 (1986-11-19) 特許請求の範囲、第2頁右上欄第18行~右下欄第9行</td> <td>1-14</td> </tr> </tbody> </table> ☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。 * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	Y	JP 2007-12527 A (JFE環境株式会社) 18.01.2007 (2007-01-18) 特許請求の範囲、段落0001、図1、2	1-14	Y	WO 2015/162902 A1 (JFEスチール株式会社) 29.10.2015 (2015-10-29) 請求の範囲、段落0020、0022、0023、0047~0050、図 2、3	1-14	Y	JP 2013-152854 A (JX日鉱日石金属株式会社) 08.08.2013 (2013-08-08) 段落0007	1-14	Y	JP 4-310280 A (秋田製錬株式会社) 02.11.1992 (1992-11-02) 特許請求の範囲、段落0011	1-14	Y	JP 61-261443 A (日本鉱業株式会社) 19.11.1986 (1986-11-19) 特許請求の範囲、第2頁右上欄第18行~右下欄第9行	1-14
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																		
Y	JP 2007-12527 A (JFE環境株式会社) 18.01.2007 (2007-01-18) 特許請求の範囲、段落0001、図1、2	1-14																		
Y	WO 2015/162902 A1 (JFEスチール株式会社) 29.10.2015 (2015-10-29) 請求の範囲、段落0020、0022、0023、0047~0050、図 2、3	1-14																		
Y	JP 2013-152854 A (JX日鉱日石金属株式会社) 08.08.2013 (2013-08-08) 段落0007	1-14																		
Y	JP 4-310280 A (秋田製錬株式会社) 02.11.1992 (1992-11-02) 特許請求の範囲、段落0011	1-14																		
Y	JP 61-261443 A (日本鉱業株式会社) 19.11.1986 (1986-11-19) 特許請求の範囲、第2頁右上欄第18行~右下欄第9行	1-14																		
国際調査を完了した日 06.10.2020		国際調査報告の発送日 13.10.2020																		
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 河口 展明 4E 3770 電話番号 03-3581-1101 内線 3425																		

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/030638

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2007-12527	A	18.01.2007	(ファミリーなし)	
WO	2015/162902	A1	29.10.2015	(ファミリーなし)	
JP	2013-152854	A	08.08.2013	(ファミリーなし)	
JP	4-310280	A	02.11.1992	(ファミリーなし)	
JP	61-261443	A	19.11.1986	(ファミリーなし)	