

廃乾電池からのマンガン回収技術

Development of Manganese Recovery Process from Waste Dry-Cell Batteries

山口東洋司 YAMAGUCHI Toyoshi JFE スチール スチール研究所 サステナブルマテリアル研究部 主任研究員(副部長) 博士(工学)
杉森 博一 SUGIMORI Hiroichi JFE ミネラル クロム&リサイクル事業部 生産技術部長

要旨

高純度の Mn は、高強度鋼の製造には必須の原料であるが、将来、その需要が埋蔵量を上回ることが懸念されている。一方で、産業廃棄物として処分されている乾電池の一部には Mn 含有率が高いものが存在することから、廃乾電池より Mn を高純度に分離するプロセスについて検討した。まず、廃乾電池の金属成分を酸および還元剤により溶解させ、未溶解炭素粒子を濾過により分離した。続く処理では、溶存 Mn をオゾン酸化により MnO_2 として選択的に析出させ、濾過することで他の金属成分から分離した。最後に、得られた MnO_2 を電気炉で還元することで、高純度 Mn の製造に成功した。

Abstract:

High purity manganese is necessary for high strength steel production. Metal manganese is available from limited countries. Therefore, production of an alternative to metal manganese was investigated. Waste dry-cell batteries are considered to be one of the most feasible manganese sources. JFE has developed a high efficiency chemical separation system. This system consists of three-phase chemical treatment. In the first phase, metal components of the waste dry-cell batteries were dissolved by acid and reducing agent. Next, undissolved carbon particles were separated by filtration. In the second phase, dissolved manganese was selectively precipitated as manganese oxide by ozone oxidation. Then, manganese oxides were separated from other metal components by filtration. In the third phase, the manganese oxide was reduced by an electric arc furnace. After these treatments, high purity manganese was produced from waste dry-cell batteries.

1. はじめに

近年、金属資源の枯渇や金属価格の高騰により、低品位鉱石や製鉄所副産物、産業廃棄物からの有価金属の回収が重要な課題となっている。

Mn は高強度鋼生産に不可欠な材料であり¹⁴⁾、自動車の軽量化のため、高強度・高延性鋼の需要は高い⁵⁾。この種の鋼は自動車の安全性と燃費の向上に貢献するものであり、電子顕微鏡分析^{6,8)}による微細組織評価など、高強度鋼の製造に関する多くの調査が行われている。

近年日本では約 80 000 t 程度の金属 Mn が輸入され、そのほとんどが製鉄業で使用されている⁹⁾。金属 Mn は鋼の品質調整のために製鋼作業の最終段階で添加されるため、高品質の Mn が必要である。金属 Mn の工業的な生産は電解法が大部分を占めている。電解法は鉱石を焙焼後、酸溶解し、電気分解することで陰極板に金属 Mn を電析させる方法である⁹⁾。

Mn 資源の確保は鉄鋼業にとって極めて重要である。特に

金属 Mn は輸入可能な国に限られており⁹⁾、資源の安全保障の面でさまざまなリスクがある。

一方、一部の乾電池には Mn が高濃度に含まれている¹⁰⁾。これらの Mn 形態は多くは MnO_2 であり、この MnO_2 は、マンガン乾電池やアルカリマンガン乾電池の正極材料として使用される。近年、アルカリマンガン乾電池が大量に生産、消費されている。マンガン乾電池とアルカリマンガン乾電池の Mn 含有量はそれぞれ約 9-14% と 16-20% である¹⁰⁾。Mn 以外の主成分は Zn, C, Fe であり、日本では、これらの乾電池が多く生産・消費されている¹¹⁾ が、Mn は他の成分との分離が困難であるため、金属資源としてはほとんどリサイクルされず、Zn, C, Fe が少量リサイクルされるのみとなっている。

そこで本研究では、廃乾電池からの金属 Mn 代替品製造プロセスを検討した。破碎した廃乾電池くずから、湿式処理と電気炉を利用して、金属 Mn の製造を試みた。

2023 年 9 月 11 日受付

表 1 廃乾電池粉粒体組成

Table 1 Chemical composition of powder and granular materials of waste dry-cell batteries

(Mass%)						
Mn	Zn	C	Fe	Cr	Cu	Ni
33.1	24.3	7.1	0.34	<0.003	0.003	0.21
Pb	Cd	P	S	K	Cl	
0.02	0.002	0.003	0.3	4.58	2.47	

2. 実験方法

マンガン乾電池およびアルカリマンガン乾電池の廃乾電池を破碎し、目開き 2.8 mm の篩で篩分けした粉粒体を試験に用いた。この粉粒体の成分を表 1 に示す。Mn, Zn, C, Fe 等が分離対象となる成分と考えられた。

2.1 硫酸によるマンガン浸出と還元剤の選択

当初、粉粒体の酸浸出試験は硫酸のみを用いて行った。固液比は 1:10 で、 H_2SO_4 の濃度を変化させた。処理時間は 1 時間であった。これらの試験後に固液分離を行った。Mn 浸出率は固相と液相の Mn 濃度で評価した。

次に Mn 浸出に対する還元剤の効果を評価した。還元剤として H_2O_2 , Na_2S , $NaHSO_3$, $Na_2S_2O_3$, $FeSO_4$ を硫酸溶液に添加した。

2.2 オゾン酸化によるマンガン回収

浸出処理後、孔径 1 μm のろ紙でろ過して作成した浸出液に、オゾン作用させることで、Mn を MnO_2 として沈殿・回収した¹²⁾。図 1 に、実験装置を示す。気泡塔型反応器に浸出液を投入し、オゾンガスを散気して作用させた。定期的に検知管による出口ガスのオゾン濃度を測定した。上部に抜けた未反応オゾンは 5 g/L KI 溶液で捕集し、0.1 N $Na_2S_2O_3$ で滴定することで未反応オゾン量を算出した。作用オゾン量と未反応オゾン量よりオゾンの反応率を求めた。

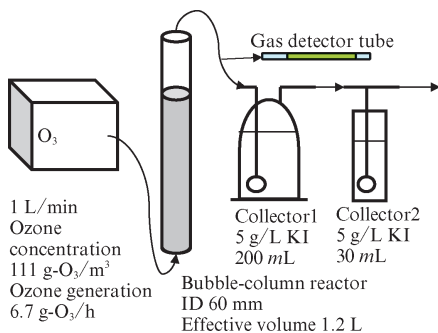


図 1 オゾン酸化実験装置

Fig. 1 Experimental apparatus for ozone oxidation

2.3 電気炉によるマンガンの還元

回収した MnO_2 を、電炉と Al によるテルミット反応の併用（通電アルミノテルミット法）により還元し金属 Mn を製造した。本方法は、フェオアロイ（合金鉄）製造における知見に基づき選択した。50 kg の回収 MnO_2 を、還元剤としての Al, フラックス（融剤）としての生石灰とともに 500 kVA の実験用電炉に投入し、熔融、還元することで Mn を還元した。

電気炉の詳細な運転方法を図 2 に示す。反応開始時は原料の一部を投入し、電極を降ろしたのち、通電、溶解した。テルミット反応が発生した場合、過熱を避けるために通電を停止した。テルミット反応後、熱の供給のため通電を再開した。原料は初期に全量を投入せず、3 度に分けて追装することにより、過度の発熱のない安定した反応を実現した。また、電極を金属湯面に浸漬しない操業によりカーボン電極からの C 汚染を低減した。このようにして、原料中 Mn の主成分である MnO_2 は MnO へと還元され、 MnO は最終的に仕上げ還元によって金属 Mn に還元された。

3. 結果と考察

3.1 硫酸によるマンガン浸出と還元剤の選択

図 3 に硫酸のみを用いた粉末と粒状材料の酸浸出試験の結果を示す。Mn の浸出率は 30% 以下であった。硫酸濃度を高めても Mn 浸出速度への影響は小さかった。一方、亜鉛の大部分は浸出した。粉粒体中の Mn の化学形態と浸出

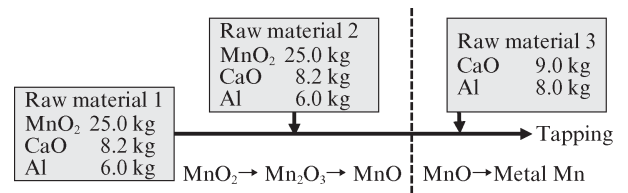


図 2 電気炉運転方法

Fig. 2 Operating method of the electric arc furnace

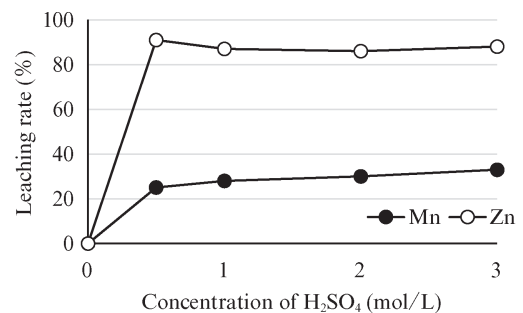


図 3 硫酸による浸出結果

Fig. 3 Leaching results by only sulfuric acid

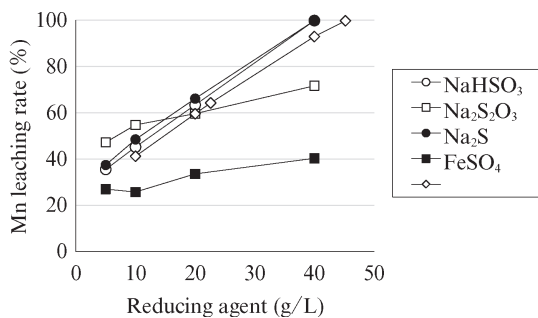
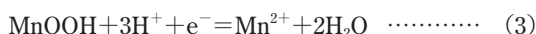
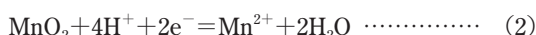
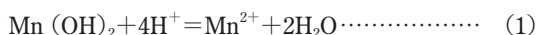


図4 マンガン浸出率に対する還元剤の影響

Fig. 4 Effect of reducing agents on the Mn leaching rate (H₂SO₄: 1 mol/L)

反応は次の式で表されると考えられる。



式 (2) と式 (3) に示されるように、MnO₂ (4 価) と MnOOH (3 価) の浸出には還元剤からの電子が必要である。廃乾電池の Mn の大部分は MnO₂ と MnOOH である。これらの Mn を 2 価イオンとして浸出するためには還元剤が必要であった。

図 4 に Mn 浸出率に対する還元剤の影響を示す。還元剤として H₂O₂, Na₂S, NaHSO₃ を用いた場合に、粉粒体中の Mn が全量浸出した。またこの時 Zn は、これら 3 種の還元剤使用時に、ほぼ 100% 浸出した。Mn 浸出率およびハンドリング、価格などから、以後還元剤として H₂O₂ を用いることとした。

3.2 オゾン酸化によるマンガン回収

Mn, Zn, Fe の電位-pH 図を図 5 に示す¹³⁾。これらの図は平衡計算ソフト、PHREEQC^{14,15)} と PhreePlot¹⁶⁾ によって計算した。平衡温度は 25°C とし、各元素の濃度は 0.5 mol/L とした。Mn を MnO₂ として分離する機構をこれらの図を用いて説明できる。通常、金属は酸性条件下で浸出されるが、Mn だけは強酸性・高酸化状態で MnO₂ として沈殿する。このような高い酸化条件を達成するためにオゾン酸化を採用した。

前述の浸出液を 1 μm のろ紙でろ過しオゾン処理を行った。オゾン処理を開始すると同時に、溶液が黒く濁り、固形物の生成が確認できた。反応終了後、反応液を 1 μm のろ紙でろ過し、乾燥して分析した。結果を表 2 に示す。Mn は 55.5% となり、これは MnO₂ として 88% 相当になった。

回収 Mn が MnO₂ であることは XRD 解析で確認しており、水分を除くとほぼ MnO₂ として Mn を高純度に回収できることが分かった。Zn と Mn の分離は良好であった。Fe

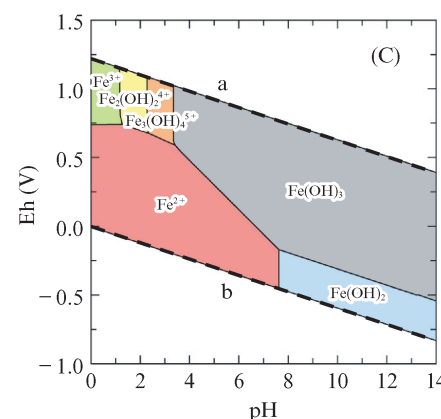
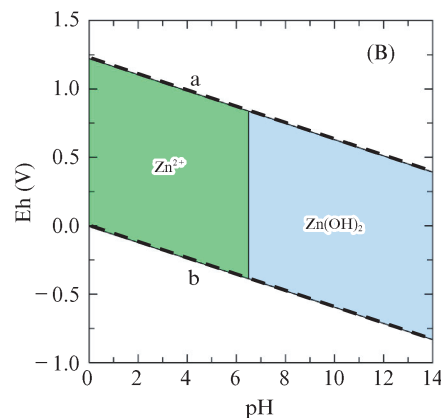
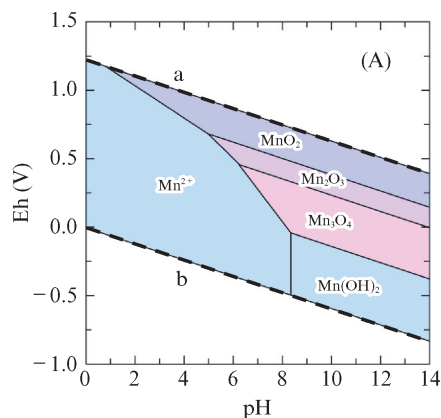


図5 マンガン (A)、亜鉛 (B)、鉄 (C) の電位-pH 図

Fig. 5 Potential-pH diagrams of manganese (A), zinc (B) and iron (C) at 25°C: a, b=lines describing the thermodynamic zone of water stability

は比率としては多少 Mn 中に残留したが、原料中の濃度が低いため、問題とはならなかった。

図 6 に気泡塔上部ガス検知管測定から計算されるオゾン反応率の時間経過を示す。反応率は高い数値を維持し、約 120 分で排ガスオゾン濃度が急上昇し反応終了した。この時母液中の Mn は 99% 以上消失してほぼすべての Mn が MnO₂ となった。既往の研究では、オゾンによる MnO₂ 生成反応は 0 次反応であると報告されている¹²⁾。したがって、反応の後半まで反応速度は大きく低下しなかったものと推定された。また反応終了後 KI 溶液の滴定によって全体のオゾン

表 2 回収 Mn 酸化物の成分

Table 2 Chemical composition and yield of recovered MnO₂

	Mn	Zn	Fe	C	P	S	Moisture
Content (mass%)	55.5	0.69	0.15	0.01	0.004	0.8	10
Yield (%)	99.9	0.1	32.2	-	-	-	-

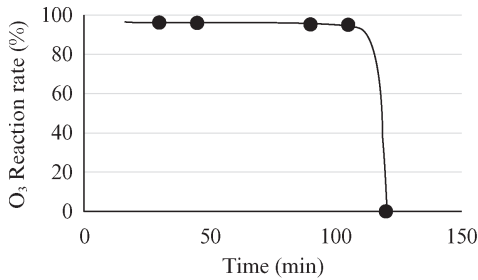


図 6 オゾン反応率の経時変化

Fig. 6 Time course of the ozone reaction rate

反応率を算出した結果、約 96% が反応に利用されており、高いオゾン反応率が裏付けられた。

続いて、MnO₂ の中量製造を試み、500 kg の MnO₂ を製造した。反応効率化のために、固液比を 1 : 10 から 3 : 10 に変更し、H₂SO₄ と H₂O₂ の濃度を 3 倍にした。その結果、500 kg の MnO₂ の製造に成功した。MnO₂ の元素分析結果は実験室規模の実験結果とほぼ同じであった。

3.3 電気炉によるマンガンの還元

まず、図 7 のような還元プロセスを推定し、適用を検討した。3 種類の還元プロセスが候補として選ばれた。

第 1 の方法は、Si による Mn の単純な還元である。しかし、この方法では Si 含有量が減少するため、C 含有量が増加すると予測された。

第 2 の方法は前処理での Si-Mn の製造である。この方法は C 含有量を下げられるが、石灰からの P 含有量の増加が予測された。また、処理費が高額になる傾向があると考えられた。

第 3 の方法は、Al によるテルミット反応と電気炉との組み合わせである。この方法は上記の問題をクリアすると考えられた。これらの考察より、第 3 の方法を適用した。

Al によるテルミット反応と電気炉を用いて MnO₂ を還元した。

電極からの C の汚染を抑止するために、電極が溶融金属と接触しないように操業した。最初に Mn 酸化物の酸化度を MnO₂ から MnO まで低減させ、次に仕上げ還元で MnO から金属 Mn に還元した。実験の様子を写真 1 に示す。

このようにして還元された Mn の分析値を表 3 に示す。各成分は、市販の金属 Mn の品質等から設定した目標値を

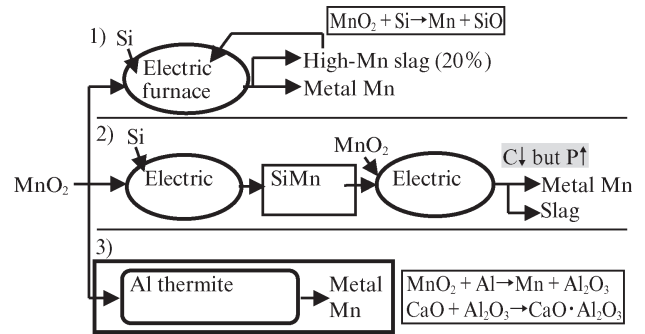


図 7 還元プロセスの推定と選択

Fig. 7 Estimation and selection of the reduction process



写真 1 電気炉による MnO₂ の還元

Photo 1 Reduction of MnO₂ by electric arc furnace

表 3 従来の Mn 製品および本研究で得られた Mn の成分

Table 3 Quality of conventional Mn products and our product

	Mn	C	P	S	Si	Al
Electrolytic metal Mn	99.7 min	0.04 max	0.005 max	0.05 max	-	-
Low C, P Fe-Mn (Alternative to metal Mn)	90 min	0.1-0.2 max	0.05 max	0.02 max	1.2 max	-
Target values in this study	95 min	0.2 max	0.02 max	0.05 max	0.3 max	-
This study	95.9	0.1	0.01	0.03	0.2	2.2

満足した。

本実験では、電炉電極からの C の汚染が認められたが、実験用電炉では、炉と電極の容積比から、電極由来の C 汚染が比較的多いことが分かっており、実炉では、C はさらに低減 (0.07-0.08%) 可能であると考えられた。

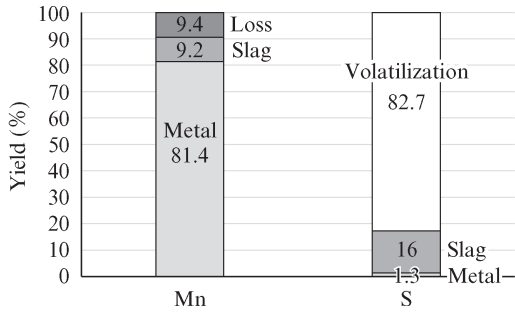


図8 還元時のMnおよびS収率

Fig. 8 Yield of manganese and sulfur in the reduction process

製鋼工程では、鋼の品質調整のために製鋼作業の最終段階で金属Mnを添加する。この段階で、Alが脱酸素剤として同時に添加される。したがって、Al濃度が安定している限り、Mn製品中へのAlの一部混入は許容される。

MnとSの収率を図8に示す。Mnの収率は81%で、他のMnはスラグとロスであった。その他、Sの大部分は揮発し、金属へのSの混入は非常に少なかった(表3)。

図9に原料Al配合量とMnの収率などの関係を示す。Mn収率(a)とスラグ中のMn(b)は還元当量を超えたあたりから大きく変化しなかった。金属中のAlとスラグ中のMnの関係から、Alの添加当量110、その時のメタル中Al濃度2%での製造が、最適と考えられた。

電気炉による還元の材料・熱収支を図10に示す。Alによるテルミット反応と電気炉の組み合わせにより、1トンのMnO₂から470kgの金属Mnと670kgのスラグが発生した。

熱量については、Alによるテルミットの反応熱を利用し、残りの熱を電気で補った。

図11に本手法の総合的かつ詳細な物質収支を示す。廃乾電池を破碎し、篩分けした粉粒体1トンより、約300kgの金属Mnが製造できた。酸と還元剤処理による金属浸出後

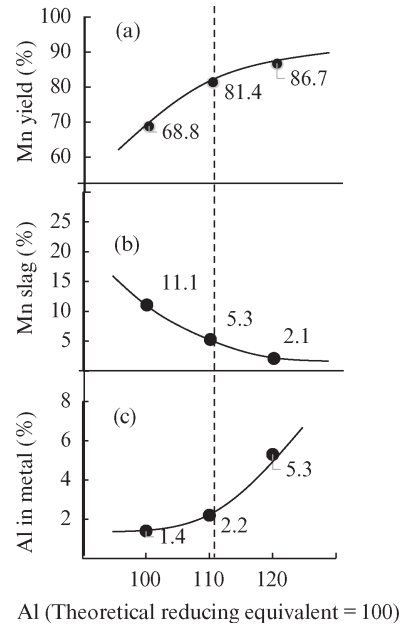


図9 AlとMnの収率の関係

Fig. 9 Relationship between aluminum and manganese yield

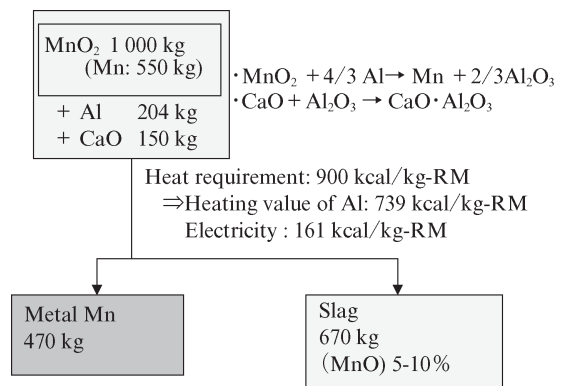


図10 還元時の物質および熱収支

Fig. 10 Material and heat balance of reduction by electric arc furnace

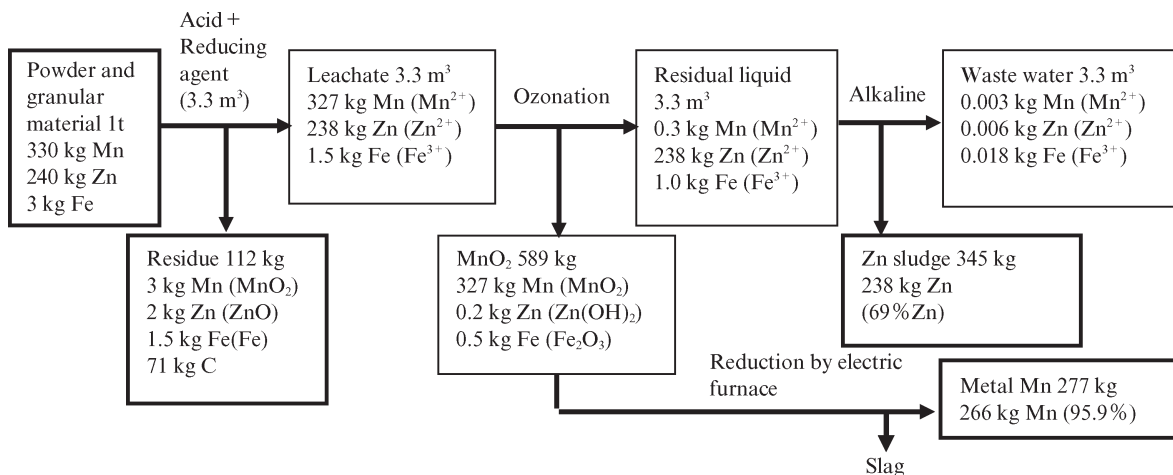


図11 提案プロセスの全体および詳細収支

Fig. 11 Overall and detailed material balance of proposed process

の残渣は多量のCを含んでいた。この残渣の高位発熱量(HHV)は約18.3 MJ/kgであった。この値は木質バイオマスのHHVに相当する¹⁷⁻¹⁹⁾。このことより、酸浸出後の残渣は水洗、乾燥等を行えば燃料として使用できる可能性がある。また、酸浸出-オゾン処理によるMnO₂回収後の残留液をアルカリ沈殿処理すると高純度(69%)のZnスラッジが得られた。本ZnスラッジはZn源としてリサイクルが可能である。

4. おわりに

以上のとおり、提案したプロセスで高品質の金属Mnを生産できた。このプロセスにより、廃棄された乾電池からMnを分離し、高純度の金属Mnを製造できる。

参考文献

- Zackay, V. F.; Parker, E. R.; Fahr, D.; Busch, R. The enhancement of ductility in high strength steels. *Transactions of American Society for Metals*. 1967, vol. 60, p. 252-259.
- Tsukatani, I.; Hashimoto, S.; Inoue, T. Effects of silicon and manganese addition on mechanical properties of high-strength hot-rolled sheet steel containing retained austenite. *ISIJ Int*. 1991, vol. 31, no. 9, p. 992-1000.
- Grässel, O.; Krüger, L.; Frommeyer, G.; Meyer, L. W. High strength Fe-Mn-(Al, Si) TRIP/TWIP steels development - properties - application. *International Journal of Plasticity*. 2000, vol. 16, p. 1391-1409.
- Hanamura, T.; Torizuka, S.; Sunahara, A.; Imagumbai, M.; Takechi, H. Excellent Total Mechanical-Properties-Balance of 5% Mn, 30000 MPa% Steel. *ISIJ Int*. 2011, vol. 51, no. 4, p. 685-687.
- Sugimoto, K.; Yu, B.; Mukai, Y.; Ikeda, S. Microstructure and formability of aluminum bearing TRIP-aided steels with annealed martensite matrix. *ISIJ Int*. 2005, vol. 45, no. 8, p. 1194-1200.
- Wang, C.; Shi, J.; Wang, C. Y.; Hui, W. J.; Wang, M. Q.; Dong, H.; Cao, W. Q. Development of ultrafine lamellar ferrite and austenite duplex structure in 0.2C5Mn Steel during ART-annealing. *ISIJ Int*. 2011, vol. 51, no. 4, p. 651-656.
- Bayraktar, E.; Khalid, F. B.; Levaillant, C. Deformation and fracture behaviour of high manganese austenitic steel. *Journal of Materials Processing Technology*. 2004, vol. 147, p. 145-154.
- Jiménez, J. A.; Frommeyer, G. Analysis of the microstructure evolution during tensile testing at room temperature of high-manganese austenitic steel. *Materials Characterization*. 2010, vol. 61, p. 221-226.
- JOGMEC. マンガンマテリアルフロー 2021. https://mric.jogmec.go.jp/wp-content/uploads/2022/08/material_flow2021_Mn.pdf. アクセス日: 2023.6.16.
- 吉田和正. 一次電池技術発展の系統化調査. 国立科学博物館技術の系統化調査報告. 2007, vol. 9, p. 169-227.
- 電池工業会. 一次電池販売数量年度別推移. 2023. <https://www.baj.or.jp/statistics/voluntary/12.html>, アクセス日: 2023.3.16.
- 西村忠久, 梅津良昭. オゾンによるMn²⁺の酸化. *資源・素材学会誌*. 1991, vol. 107, no. 8, p. 556-561.
- Pourbaix, M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. National Association of Corrosion Engineers. 1974, 644p.
- Parkhurst, D. L.; Appelo, C. A. J. User's guide to PHREEQC (VERSION2) A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. 1999, 312p. http://wwwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/ アクセス日: 2017.4.14.
- Appelo, C. A. J.; Postma, D. *Geochemistry, Groundwater and Pollution*, 2nd ed., Taylor & Francis. 2005, 683p.
- Kinniburgh, D. G.; Cooper, D. M. PhreePlot Creating graphical output with PHREEQC. 2011. <http://www.phreeplot.org/> アクセス日: 2017.4.14.
- Wang, Y.; Yoshikawa, K.; Namioka, T.; Hashimoto, Y. Performance optimization of two-staged gasification system for woody biomass. *Fuel Process Technology*. 2007, vol. 88, no. 3, p. 243-250.
- Quian, Y.; Zuo, C.; Tan, J.; He, J. Structural analysis of bio-oils from sub- and supercritical water liquefaction of woody biomass. *Energy*. 2007, vol. 32, no. 3, p. 196-202.
- Kumabe, K.; Hanaoka, T.; Fujimoto, S.; Minowa, T.; Sakanishi, K. Co-gasification of woody biomass and coal with air and steam. *Fuel*. 2007, vol. 86, no. 5-6, p. 684-689.