

令和6年度現場ニーズ等に対する技術支援事業
「有価金属含有物質とカーボンの物理選別」

報告書
(公開版)

令和7年3月7日

独立行政法人エネルギー・金属鉱物資源機構
大平洋金属株式会社
株式会社エマルションフローテクノロジーズ

はしがき

近年、世界的な鉱物資源の需要拡大による原料確保のための権益獲得競争の動きが一層活発化する中で、環境保全対策や循環型社会の構築に向けた積極的な対応が求められるなど、我が国の金属産業・製鉄業が置かれている状況は大きく変化している。特に循環型社会の構築に向けて、リサイクル原料より効率的に資源を回収する選鉱・製錬の生産技術が求められている。

このような背景のもとに、独立行政法人エネルギー・金属鉱物資源機構（JOGMEC）では、我が国の金属資源産業が抱える技術課題等を把握し、我が国企業が関与する操業現場や鉱山開発等の案件を対象とし、生産技術や鉱山開発・FS 評価に対する技術支援を行うために、平成 17 年度から現場ニーズ等に対する技術支援事業を開始した。

本報告書は、JOGMEC と大太平洋金属株式会社及び株式会社エマルションフローテクノロジーズが共同にて実施した令和 6 年度現場ニーズ等に対する技術支援事業「有価金属含有物質とカーボンの物理選別」の研究結果をまとめたものである。本報告書が、関係各位の参考になれば幸甚である。

令和 7 年 3 月

独立行政法人エネルギー・金属鉱物資源機構
大太平洋金属株式会社
株式会社エマルションフローテクノロジーズ

目次

1	共同スタディ概要	1
1-1	背景および目的	1
1-2	共同スタディ内容	2
	共同スタディ実施期間	2
2	試料のキャラクタリゼーション	3
2-1	試料概要	3
2-2	縮分	3
2-3	元素分析	4
2-3-1.	分析目的	4
2-3-2.	ICP-OES 分析方法	4
2-3-3.	C 分析方法	4
2-3-4.	分析結果	4
2-4	比重測定	5
2-4-1.	目的	5
2-4-2.	比重測定方法	5
2-4-3.	比重測定結果	5
2-5	粒度分布測定	6
2-5-1.	目的	6
2-5-2.	ふるい分け試験方法	6
2-5-3.	レーザー式粒度分布測定装置による粒度分布測定結果	6
2-5-4.	ふるい分け試験結果	7
2-6	XRD 分析	10
2-6-1.	目的	10
2-6-2.	同定結果	10
2-7	MLA 分析	12
2-7-1.	目的	12
2-7-2.	MLA 分析の留意点	12
2-7-3.	MLA のミネラルリスト	12
2-7-4.	化合物重量割合	15
2-7-5.	元素の化合物への分布状況	15
2-7-6.	結晶相グレインサイズ分布	17
2-8	簡易 Li 溶出試験	18
2-8-1.	目的	18
2-8-2.	試験方法	18
2-8-3.	簡易 Li 溶出試験結果	18
3	ブラックマス A からのカーボンの分離浮選試験	20
3-1	粗選試験手順	20
3-2	Blank 試験	21
3-2-1.	目的	21

3-2-2.	結果	21
3-3	捕収剤	23
3-3-1.	目的	23
3-3-2.	結果	23
3-4	パルプ濃度	26
3-4-1.	目的	26
3-4-2.	結果	26
3-5	浮選セルスケール	28
3-5-1.	目的	28
3-5-2.	結果	28
3-6	送気量	30
3-6-1	目的	30
3-6-2	結果	30
3-7	浮選時間	32
3-7-1	目的	32
3-7-2	結果	32
3-8	超音波使用	34
3-8-1	目的	34
3-8-2	結果	34
3-9	焙焼サンプルの浮選	36
3-9-1	目的	36
3-9-2	結果	36
3-10	再磨鉱サンプルの浮選	38
3-10-1	目的	38
3-10-2	結果	38
3-11	再磨鉱サンプルの浮選時間の影響	40
3-11-1	目的	40
3-11-2	結果	40
3-12	再磨鉱サンプル+抑制剤添加	42
3-12-1	目的	42
3-12-2	結果	42
3-13	精選・清掃選試験	44
3-13-1	目的	44
3-13-2	粗選+精選	44
3-13-3	粗選+精選+清掃選	47
3-13-4	粗選+第 1 精選+第 2 精選+第 3 精選	50
3-13-5	粗選+第 1 精選+第 2 精選+第 3 精選+第 4 精選	53
4	ブラックマス B からのカーボンの分離浮選試験	55
4-1	粗選試験手順	55
4-2	捕収剤	55
4-2-1	目的	55

4-2-2	結果	55
4-3	送気量	57
4-3-1	目的	57
4-3-2	結果	57
4-4	超音波使用	59
4-4-1	目的	59
4-4-2	結果	59
4-5	焙焼サンプルの浮選	61
4-5-1	目的	61
4-5-2	結果	61
4-6	再磨鉱サンプルの浮選	63
4-6-1	目的	63
4-6-2	結果	63
4-7	再磨鉱サンプルの浮選時間の影響	65
4-7-1	目的	65
4-7-2	結果	65
4-8	再磨鉱サンプル+抑制剤添加	67
4-8-1	目的	67
4-8-2	結果	67
5	ブラックマスの焙焼試験について	69
5-1	概要	69
5-2	実験条件	69
5-3	結果	69
5-3-1	焙焼試験による質量変化	69
5-3-2	XRD 分析結果	70
5-3-3	TG-DTA 分析結果	71
6	まとめ	73
	参考文献	74

図目次

図 1 スタディで使用了ブラックマス (BMA, BMB) 外觀.....	3
図 2 ふるい分け試験フロー.....	6
図 3 ブラックマスの粒度分布曲線 (網下積算分布)	7
図 4 各元素の網下積算分布.....	8
図 5 粒径範囲ごとの各元素の分布率	9
図 6 ブラックマスの X 線回折パターン	11
図 7 ブラックマス中の化合物重量割合	15
図 8 ブラックマス中の金属元素の化合物への分布率.....	16
図 9 結晶相グレインサイズ.....	17
図 10 Li 溶出試験フロー	18
図 11 ブラックマス Li 溶出試験結果.....	19
図 12 浮選試験フロー.....	20
図 13 BMA の浮選 pH による金属元素とカーボン回収率の関係	22
図 14 BMA の自然 pH における捕収剤 Kerosene 添加量による金属元素とカーボン回収率の 関係.....	24
図 15 BMA の pH5 における捕収剤 Kerosene 添加量による金属元素とカーボン回収率の関係	25
図 16 BMA のパルプ濃度による金属元素とカーボン回収率の関係	27
図 17 BMA の浮選セルスケールによる金属元素とカーボン回収率の関係	29
図 18 BMA の 1L 浮選セルにおける吸気量による金属元素とカーボン回収率の関係	31
図 19 浮選時間の影響.....	33
図 20 浮選前における超音波分散の有無による金属元素とカーボン回収率の関係.....	35
図 21 浮選前における再焙焼の有無による金属元素とカーボン回収率の関係.....	37
図 22 浮選前における再磨鉱の有無による金属元素とカーボン回収率の関係.....	39
図 23 浮選前における再磨鉱および浮選時間による金属元素とカーボン回収率の関係	41
図 24 浮選前における再磨鉱および抑制剤添加による金属元素とカーボン回収率の関係	43
図 25 精選フロー【粗選 2 min : Kerosene 500 g/t (自然 pH) /精選 2 min : 捕収剤なし (自然 pH)】	45
図 26 精選・清掃選フロー【粗選 : Kerosene 500 g/t (自然 pH) /精選 (精選給鉱 : 粗選精鉱 2 回 分) : 捕収剤なし (自然 pH) /清掃選 (清掃選給鉱 : 粗選尾鉱 2 回分) : 捕収剤なし (自然 pH)】	48
図 27 三段精選試験フロー【粗選 2 min : Kerosene 500 g/t (自然 pH) /第 1 精選 2 min : 捕収剤な し (自然 pH) /第 2 精選 2 min : 捕収剤なし (自然 pH) /第 3 精選 2 min : 捕収剤なし (自然 pH)】	51
図 28 4 段精選試験フロー【粗選 2 min : Kerosene 500 g/t (自然 pH) /第 1 精選 2 min : 捕収剤な し (自然 pH) /第 2 精選 2 min : 捕収剤なし (自然 pH) /第 3 精選 2 min : 捕収剤なし (自然 pH)】	53
図 29 BMB の自然 pH における捕収剤 Kerosene 添加量による金属元素とカーボン回収率の関 係.....	56
図 30 BMB の 1L 浮選セルにおける吸気量による金属元素とカーボン回収率の関係	58

図 31	浮選前における超音波分散の有無による金属元素とカーボン回収率の関係.....	60
図 32	浮選前における再焙焼の有無による金属元素とカーボン回収率の関係.....	62
図 33	浮選前における再磨鉱の有無による金属元素とカーボン回収率の関係.....	64
図 34	浮選前における再磨鉱および浮選時間による金属元素とカーボン回収率の関係	66
図 35	浮選前における再磨鉱および抑制剤添加による金属元素とカーボン回収率の関係	68
図 36	XRD 分析結果 (BMA)	71
図 37	XRD 分析結果 (BMB)	71
図 38	TG-DTA 分析結果 (BMA)	72
図 39	TG-DTA 分析結果 (BMB)	72

表目次

表 1 ブラックマスの品位分析値 [unit: wt%].....	4
表 2 ブラックマスの比重.....	5
表 3 ブラックマスの代表径.....	7
表 4 MLA のミネラルリスト.....	13
表 5 簡易 Li 溶出試験条件.....	18
表 6 精選結果【粗選 2 min : Kerosen 500 g/t (自然 pH) /精選 2 min : 捕収剤なし (自然 pH)】	46
表 7 精選・清掃選試験結果【粗選 : Kerosen 500 g/t (自然 pH) /精選 (精選給鉱 : 粗選精鉱 2 回 分) : 捕収剤なし (自然 pH) /清掃選 (清掃選給鉱 : 粗選尾鉱 2 回分) : 捕収剤なし (自然 pH)】	49
表 8 三段精選試験結果【粗選 2 min : Kerosen 500 g/t (自然 pH) /第 1 精選 2 min : 捕収剤なし (自 然 pH) /第 2 精選 2 min : 捕収剤なし (自然 pH) /第 3 精選 2 min : 捕収剤なし (自然 pH)】	52

1 共同スタディ概要

1-1 背景および目的

廃リチウムイオン電池からニッケル、コバルト、リチウム等の有価金属を回収する際、廃リチウムイオン電池を加熱処理、粉碎、分級する等して得られたブラックマスから有価金属を湿式プロセスにて分離精製することが検討されている。具体的には、ブラックマスを酸浸出して浸出スラリーを作製し、さらに水酸化物沈殿法・溶媒抽出法を利用して浸出スラリーから不純物元素を分離するなどして、有価金属を回収する。上記プロセス中のブラックマスの酸浸出において、ブラックマス中のカーボンに由来する発泡により浸出槽から浸出スラリーが溢れる可能性による安全上の懸念がある。加えて、酸浸出前にカーボンを回収できれば、カーボンをそのまま電池原料としてリサイクルする事ができる可能性がある。これらのことから、酸浸出前に物理選別工程によってカーボンを事前分離することで、これらの課題の解決が見込まれる。そこで本共同スタディにおいては、有価金属のロス率が1%未満でブラックマスからカーボンを分離することを目標に物理選別の適用可能性を調査した。

1-2 共同スタディ内容

本スタディでは2種のブラックマスを対象に有価金属のロス率1%未満でカーボンの分離を目指すため、下記の検討を実施した。

① ブラックマスのキャラクタリゼーション

今回のスタディで使用する2種のブラックマスの特徴を把握するため、下記のキャラクタリゼーションを実施した。

①-1.品位分析

ブラックマス中の有価金属元素および炭素量について各種定量分析装置を用いて調査した。

①-2.物性調査

ブラックマスの物性（比重、粒度分布等）を調査した。

①-3.有価金属元素の存在形態調査

有価金属元素がどのような形態でブラックマス中に存在しているかについて、XRDやSEM-EDSなどの手法を活用して調査した。

①-4.溶出試験

有価金属元素の一部は、湿式の物理選別を行った際に水中に溶出する恐れがあることから、pHや溶出時間などに応じてどの程度有価金属元素が溶出するか調査した。

② ブラックマスからのカーボンの分離浮選試験

ブラックマスから有価金属のロス率1%未満でカーボンの分離を目指すため、浮選による分離を検討した。

②-1.粗選試験

pHや試薬添加量等を変化させて、効率よくブラックマス中のカーボンと有価金属元素を含有する化合物を分離する浮選条件を検討した。

②-2.精選・清掃選試験

②-1粗選試験に加え、さらなる有価金属元素のロス低減のため、精選や清掃選を組み合わせた浮選試験を実施した。

③ ブラックマスを再焙焼試験

ブラックマスを前段で焙焼することで、後段の浮選プロセスの結果が向上するか試みた

④ プロセスの評価

①～③の検討事項によって得られたブラックマスからのカーボン分離プロセスに対する評価を実施した。

⑤ 最終報告書の作成

①～④までの事項について取りまとめた最終報告書を作成し、本スタディで得られた知見をまとめた。

共同スタディ実施期間

令和6年9月25日～令和7年3月7日

2 試料のキャラクタリゼーション

ブラックマスの性状把握のため、品位分析と物性調査、XRD や鉱物単体分離分析装置（MLA）を用いた有価金属元素の存在形態調査、可溶性 Li を確認するための溶出試験を実施した。

2-1 試料概要

本スタディでは、株式会社エマルションフローテクノロジーズ（EFT）が入手した 2 種のブラックマス A（BMA）、ブラックマス B（BMB）を試験対象とした。

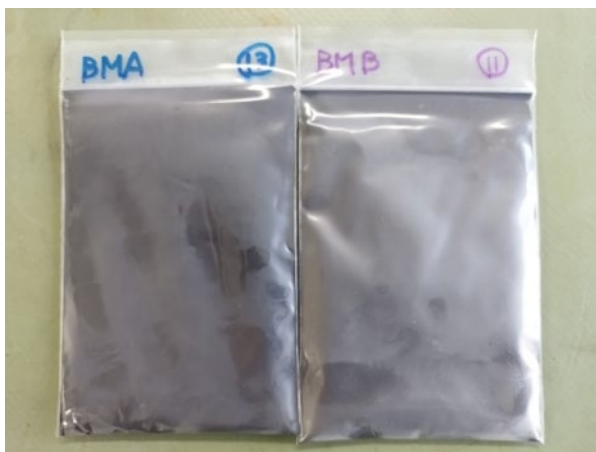


図 1 スタディで使用了ブラックマス（BMA, BMB）外觀

2-2 縮分

大型縮分器（Retsch 製）と小型縮分器（Fritch 製 LABORETTE 27），二分割器（筒井理化学製 JIS10 号）を組み合わせ各ブラックマスをそれぞれ 31.25 g ずつに縮分した。

2-3 元素分析

2-3-1. 分析目的

ブラックマスの元素品位を把握するため、機器分析による定量分析を実施した。

2-3-2. ICP-OES 分析方法

JOGMEC 金属資源技術研究所所有の ICP 発光分光分析装置（アジレント・テクノロジー株式会社／Agilent 5110 ICP-OES、以下「ICP」という。）により元素（Ni, Co, Li, Mn, Cu, Al, Fe）分析を行った。分析試料は、振動ミル微粉碎産物を用いた。

ICP 分析の前処理として、以下の手順で試料を酸溶解した。

- a. 微粉碎試料から 0.20 g を秤量した。
- b. 試料 0.20 g と 35.0-37.0 w%塩酸及び 60-61 w%硝酸（富士フイルム和光純薬株式会社）各 4 mL をテフロン製耐圧容器に投入した。
- c. b.の容器をマイクロウェーブ試料分解装置（マイルストーンゼネラル株式会社／ETHOS UP）に入れて、20 分間で 220°Cまで上昇させ、20 分間保持し、高温高压下で試料を溶解した。
- d. c.の溶液を 100 mL のメスフラスコに移し、容器を超純水で洗い流したのもを加える。その後標線まで超純水でメスアップした。
- e. d.のうち約 12 mL をシリンジに入れ、目開 0.2 µm のシリンジフィルタに通し、濾液を ICP 分析に供した。

2-3-3. C 分析方法

大平洋金属株式会社所有の C 分析装置により C 分析を行った。

2-3-4. 分析結果

ブラックマスの品位分析値を表 1 に示す。両ブラックマスともに主要成分は C, Ni, Mn, Co, Li であった。BMB は BMA と比較して Co, Al に富んでいた。

表 1 ブラックマスの品位分析値 [unit: wt%]

	Ni	Co	Li	Mn	Cu	Al	Fe	C
BMA	15.41	6.67	2.86	8.42	0.34	1.98	0.03	34.84
BMB	17.60	8.74	4.14	8.87	0.66	3.48	0.03	35.37

2-4 比重測定

2-4-1. 目的

ブラックマスの比重を把握するため、比重測定を実施した。

2-4-2. 比重測定方法

比重瓶を用いて、下記の手順で比重測定を実施した。

- a. 空の比重瓶にエタノールを加え、重量を測定した。(m₁)
- b. 試料を 5 g 分取し、重量を測定した。(m₂)
- c. b.で秤量した試料を空の比重瓶に加えた後、エタノールで満たし、重量を測定した。(m₃)

$$\rho = \frac{m_2}{m_3 - m_1} \times \rho_{EtOH}$$

ρ : 試料の比重 [g/cm³]

ρ_{EtOH} : エタノールの比重 [g/cm³]

2-4-3. 比重測定結果

ブラックマスの比重測定結果を表 2 に示す。表 2 より、BMB の比重は BMA より軽いことが確認された。これは、BMB が低比重である C や Al 化合物を多く含んでいることに由来していると考えられる。

表 2 ブラックマスの比重

	Density [g/cm ³]
BMA	3.07
BMB	2.96

2-5 粒度分布測定

2-5-1. 目的

ブラックマスの粒径及び元素の粒度依存性を調査するため、レーザー式粒度分布測定装置（マイクロトラック・ベル製 MT3000II）による粒度分布測定及びふるい分けによる粒度分布測定を実施した。いずれも湿式方法で実施した。

2-5-2. ふるい分け試験方法

下記の手順および図 2 で示すフローでふるい分け試験を実施した。

- (a) 試料 31.25 g を 50%エタノールに分散させたスラリーを作成した。
- (b) スラリーを目開き 38, 20, 10 μm のふるいを用いて湿式ふるい分けを行った。
- (c) 得られた各粒径範囲（+38, -38+20, -20+10, -10 μm ）のスラリーは、ろ過後乾燥し、重量を測定した。
- (d) 得られた乾燥産物は、2-3-2 の手順で元素分析を実施し、元素の各粒径範囲への分布率を調査した。

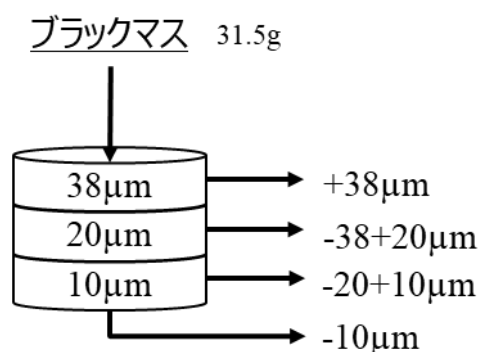


図 2 ふるい分け試験フロー

2-5-3. レーザー式粒度分布測定装置による粒度分布測定結果

図 3 にブラックマスの粒度分布曲線、表 3 にブラックマスの代表径を示す。図 3 から、BMA の細粒の分布率は、BMB と比較して高いことが確認された。表 3 より BMA の代表径 D50, D80 はともに BMB と比較して小さいことが確認された。これらのことは、BMA が BMB より細かい粉末であることを示している。

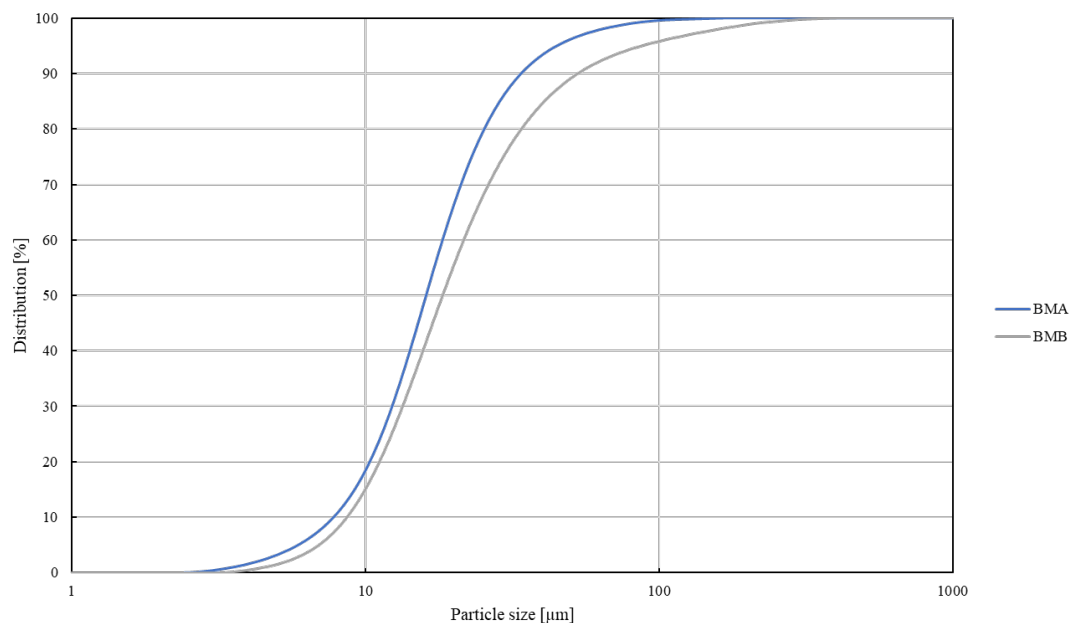


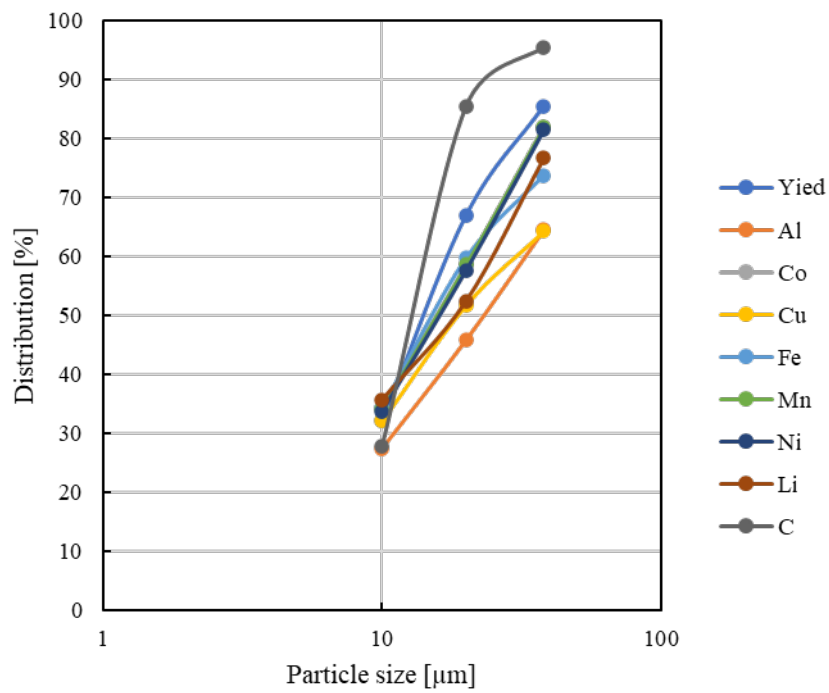
図 3 ブラックマスの粒度分布曲線（網下積算分布）

表 3 ブラックマスの代表径

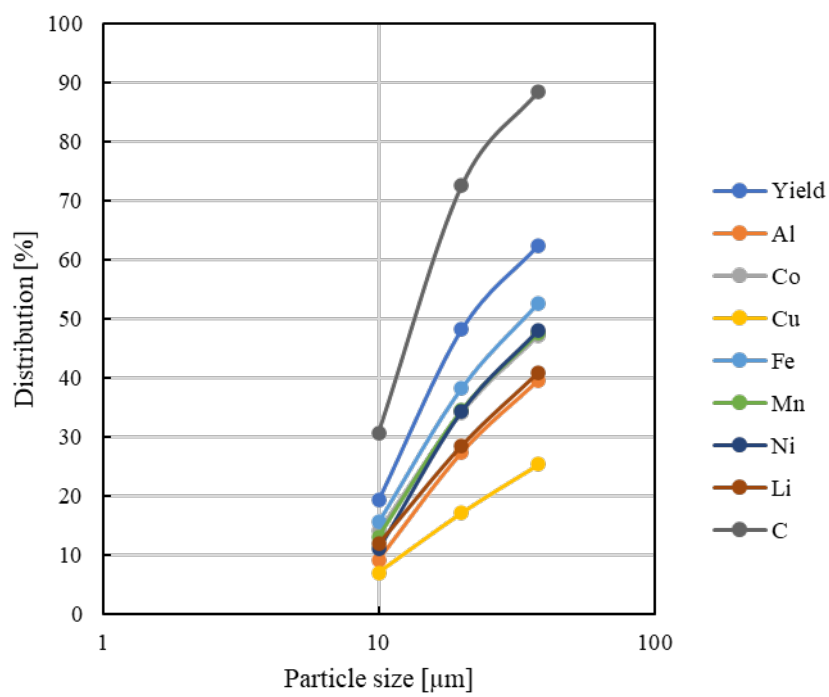
	D50 [μm]	D80 [μm]
BMA	16.08	25.38
BMB	18.31	33.93

2-5-4. ふるい分け試験結果

図 4 に各元素の網下積算分布, 図 5 に粒径範囲ごとの各元素の分布率を示す。図 4 (a), (b) から炭素は金属元素と比較して粗粒の割合が少ないことが分かる。さらに図 5 (a), (b) より炭素は -20+10 μm の粒子径範囲に多く分布していることが確認された。対して金属元素は, 粗粒の割合が高く, 特に Al および Cu は他の金属元素と比較しても粗粒に分布し易い傾向を確認した。このことから Al および Cu は細かいふるいの網目を取り抜けにくい形状（正極板や負極板などの箔）として存在することが予想される。

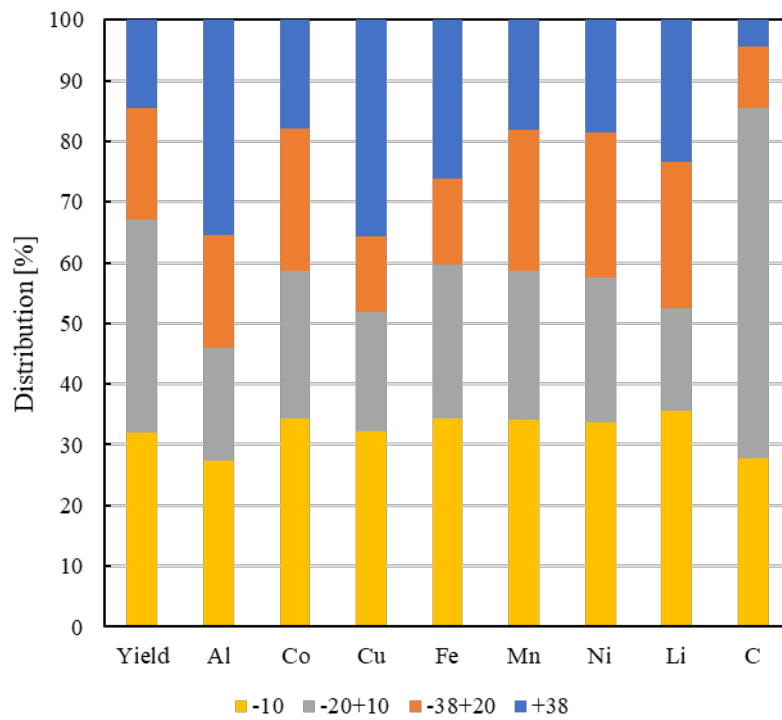


(a) BMA

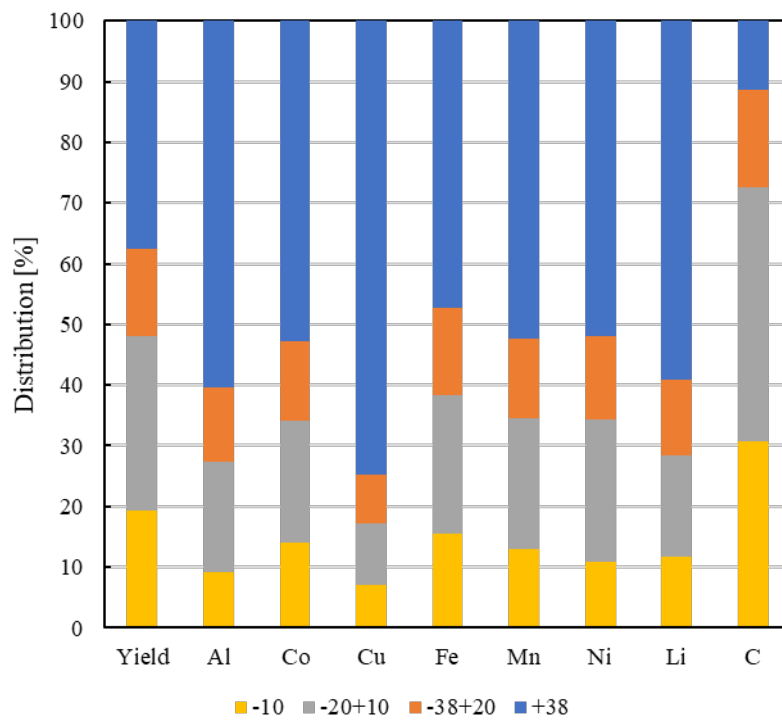


(b) BMB

図 4 各元素の網下積算分布



(a) BMA



(b) BMB

図 5 粒径範囲ごとの各元素の分布率

2-6 XRD 分析

2-6-1. 目的

ブラックマス中の結晶構造を調査するため、X 線回折装置 (XRD, Rigaku 製 Smart labII) による X 線回折パターンの取得と結晶相同定を実施した。

2-6-2. 同定結果

図 6 にブラックマスの X 線回折パターンを示す。BMA, BMB 両ブラックマスともにグラファイトが最も強いピーク強度であることが確認された。

BMA では MnNi 合金, Co 酸化物, アルミン酸 Li, ピロリン酸 CuFe, Cu 酸化物, Ni 炭化物, Mn 水酸化物が確認された。

BMB では $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Al}_z)\text{O}_2$, Li 硫化物, CoNi 合金, Al 合金 ($\text{Mn}_x\text{Al}_{4-x}$, AlLiCu) が確認された。

BMA と BMB は、どちらもピーク強度が低い化合物は分析装置上のミネラルリストから推定されたものであり、確実にそれらの鉱物が含まれているとは断言できないものの、正極材由来の Co, Ni, Mn 等の酸化物が確認された。正極板由来と思われる Al については、 LiAlO_2 の形態で存在することが示唆され、負極板由来と思われる Cu については、 Cu_2O の形態で存在することが示唆された。いずれもこれらは焙焼に伴って生成したと考えられる。

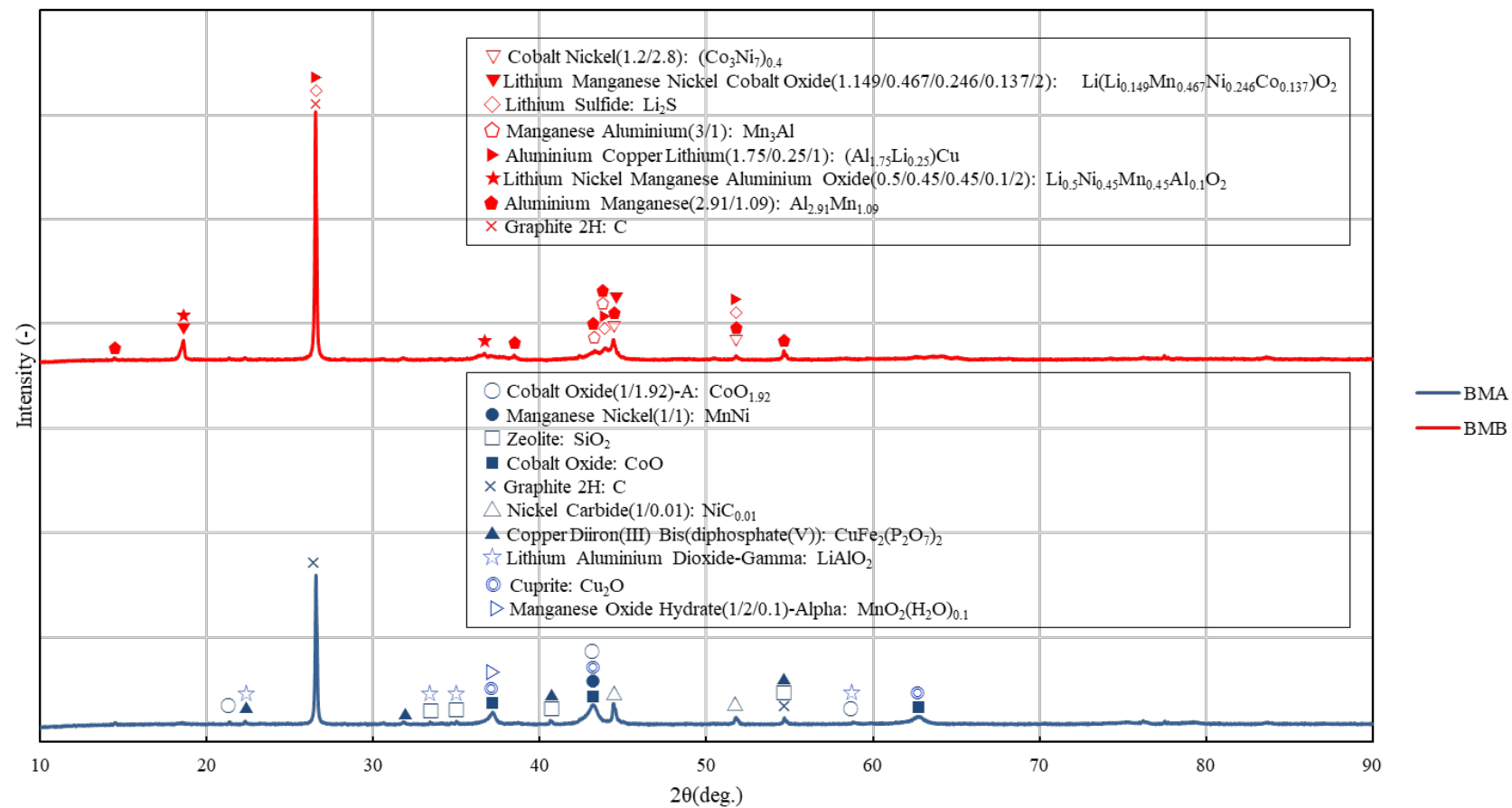


図 6 ブラックマスの X 線回折パターン

2-7 MLA 分析

2-7-1. 目的

ブラックマス中の各元素の存在形態や化合物の重量割合、結晶相のグレインサイズを調査するため、鉱物単体分離度測定装置（MLA, FEI 製 Quanta 650）による分析を実施した。

2-7-2. MLA 分析の留意点

EDS 検出器において Li 元素の検出が出来ないことや炭素は輝度が小さく、反射電子像が得られないことから、MLA 分析で得られた計算値では Li およびカーボンは考慮されていない。

2-7-3. MLA のミネラルリスト

表 4 に MLA で同定された化合物のリスト（ミネラルリスト）を示す。Ni 化合物は MnNiCo oxide や NiCo oxide、Co 化合物は Co oxide や MnNiCo oxide, NiCo oxide、Mn 化合物は Mn oxide や MnNiCo oxide が確認された。

表 4 MLA のミネラルリスト

Mineral	Density	Formula	Al (%)	Ba (%)	C (%)	Ca (%)	Ce (%)	Cl (%)	Co (%)	Cr (%)	Cu (%)	F (%)	Fe (%)	H (%)	K (%)	La (%)	Mg (%)	Mn (%)	N (%)	Na (%)	Nd (%)	Ni (%)	O (%)	P (%)	Pb (%)	Pt (%)	S (%)	Sb (%)	Si (%)	Sn (%)	Ti (%)	Zn (%)	
Mn-oxide	6.01		0.90	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	77.09	0.00	0.00	0.00	0.00	22.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Mn4_ Ni2_ Co_ O3	7.08		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	11.22	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	50.20	0.00	0.00	0.00	24.59	13.99	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Ni2_ Mn1.5_ Co1.5_ O5	6.69	Ni0.4, Mn0.3, Co0.3, O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	19.56	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	21.50	0.00	0.00	0.00	34.53	23.64	0.77	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Ni6_ Co_ O3	7.95		0.56	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	10.60	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.86	0.00	0.00	0.00	75.05	8.45	0.30	0.00	0.00	0.33	0.00	2.66	0.00	0.19	0.00	
Ni4_ Co_ O3 with REE	7.36		0.36	0.00	0.00	0.00	19.11	0.00	11.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	9.11	0.00	6.69	0.00	0.00	0.00	43.95	9.77	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
(Mn_ Co_ Ni)3(PO4)2	5.33		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	12.43	0.00	2.61	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	11.77	0.00	0.00	0.00	27.81	27.45	17.93	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Al	2.71	Al	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Ni-oxide with Nd	7.37		1.58	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.46	0.00	0.00	0.00	38.82	50.54	7.60	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Ca(CO3)	2.71	Ca(CO3)	0.00	0.00	12.00	40.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	47.95	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Ca5(PO4)(F_ Cl_ OH) more P	1.52		2.18	0.00	0.00	21.67	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.74	45.81	29.60	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
SiO2	2.63	SiO2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	53.26	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	46.74	0.00	0.00	0.00	
Metal-phosphate	1.59	M (PO4)	2.03	0.00	0.00	4.14	0.00	0.00	0.54	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.51	0.00	0.00	0.66	0.00	1.36	0.00	1.41	51.76	33.59	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Co-oxide	7.75		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	79.72	0.00	2.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.37	0.00	0.00	0.00	0.00	13.80	0.00	0.00	0.00	0.00	1.96	0.00	0.00	0.00	0.00	
AlPO4 more P	1.82		16.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.61	0.00	0.00	0.00	0.96	36.18	45.75	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Al2O3+AlPO4	1.81		37.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	49.38	13.22	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
AlPO4	1.79		25.41	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.71	0.00	0.00	0.00	0.77	51.26	21.85	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Ba(SO4)	4.48	Ba(SO4)	0.00	58.85	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	27.42	0.00	0.00	0.00	13.73	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Ca2_ Al2_ PO4_ F3	3.19		16.91	0.00	0.00	27.74	0.00	1.23	0.00	0.00	0.00	18.27	0.00	0.00	0.00	0.00	1.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	23.75	10.60	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
CaF	3.13	CaF2	0.00	0.00	0.00	51.34	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	48.66	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Al Cu Alloy (Al4_ Cu)	5.77		55.99	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.73	0.00	37.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.67	0.00	0.00	0.00	1.31	0.97	0.00	0.00	3.29	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Al Cu Alloy (Al2_ Cu)	5.99		47.22	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.86	0.00	51.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.86	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Cu Ni Alloy	8.90		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	5.11	0.00	38.53	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.13	0.00	0.00	0.00	55.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Cu Sn Alloy	8.07		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	32.21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	14.56	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	53.23	0.00	0.00
Al Fe Alloy	6.23		37.29	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.03	0.00	16.09	0.00	34.33	0.00	0.00	0.00	0.00	0.79	0.00	0.00	0.00	9.47	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Fe2+Al2O4	3.95	Fe2+Al2O4	34.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.21	0.00	0.00	21.19	0.00	0.00	0.00	9.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	35.36	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Ca5(PO4)(F_ Cl_ OH) with Si_ Al_ Cu_ Ni_ Co_ Mn_ Fe_ Mg	1.97		2.57	0.00	0.00	48.25	0.00	0.00	0.46	0.00	3.71	10.61	0.12	0.00	0.00	0.00	0.11	0.27	0.00	0.00	0.00	1.12	20.25	9.56	0.00	0.00	0.00	0.00	2.97	0.00	0.00	0.00	
Cu with Al_ Ni	8.94	Cu	13.19	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.97	0.00	76.29	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.25	0.00	0.00	0.00	6.63	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.67	0.00	0.00	
Al-oxide	1.83		42.78	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.48	0.00	0.61	0.00	0.00	56.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Ca2Al3Si3O12(OH)	3.30	Ca2Al3Si3O12(OH)	17.81	0.00	0.00	17.64	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.22	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	45.78	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	18.54	0.00	0.00	0.00	
Fe-oxide	5.30	Fe3+2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	59.64	0.00	0.00	0.00	0.00	0.70	0.00	0.00	0.00	0.00	35.34	0.00	4.32	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Fe	6.90	Fe	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	96.98	0.00	0.00	0.00	0.00	1.80	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.22	0.00	0.00	0.00	
Mg-oxide	2.00	MgO	0.00	0.00	0.00	1.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	59.29	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	39.51	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	

Fe3_O3_Zn_Na2	6.08		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.71	0.00	45.27	0.00	0.00	0.00	0.00	1.06	0.00	11.15	0.00	10.18	14.34	0.00	0.00	0.00	1.65	0.00	0.00	0.00	12.64	
Ca_Mg_F3	1.72		0.00	0.00	0.00	35.27	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	44.53	0.00	0.00	0.00	0.00	19.18	0.00	0.00	0.00	0.00	1.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
Cu	8.94	Cu	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
Ni3_Al2_P_O2_N2	5.57		16.24	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	7.16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.53	7.41	0.00	0.00	44.53	9.20	12.71	0.00	0.00	1.22	0.00	0.00	0.00	0.00	
Na3PO4+ Zn3(PO4)2	3.48		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.66	0.00	21.48	0.00	1.59	23.33	18.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	34.88	
Al3_F4_O2_P	2.35		36.65	0.00	0.00	0.00	0.00	0.71	0.93	0.00	1.01	30.97	0.90	0.00	0.00	0.00	0.00	0.89	0.00	0.00	0.00	1.62	15.89	10.43	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Fe with Cr_Ni_Cu	6.42		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	14.85	3.54	0.00	51.62	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	8.18	21.81	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Al2_Co_Ni_Si3_O3	4.78		16.99	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	12.91	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	11.91	0.00	1.50	0.00	17.99	12.57	1.91	0.00	0.00	0.00	0.00	24.22	0.00	0.00	0.00

2-7-4. 化合物重量割合

図 7 にブラックマス中の各化合物の重量割合を示す。図 7 より明らかなように BMA, BMB とともに MnNiCo-oxide が MLA で同定できる化合物のうち 9 割近くを占めていることが分かる。このことより選鉱試験では、グラファイトと有価金属含有化合物として MnNiCo-oxide の 2 成分の分離に焦点を当てると良いことが推察された。

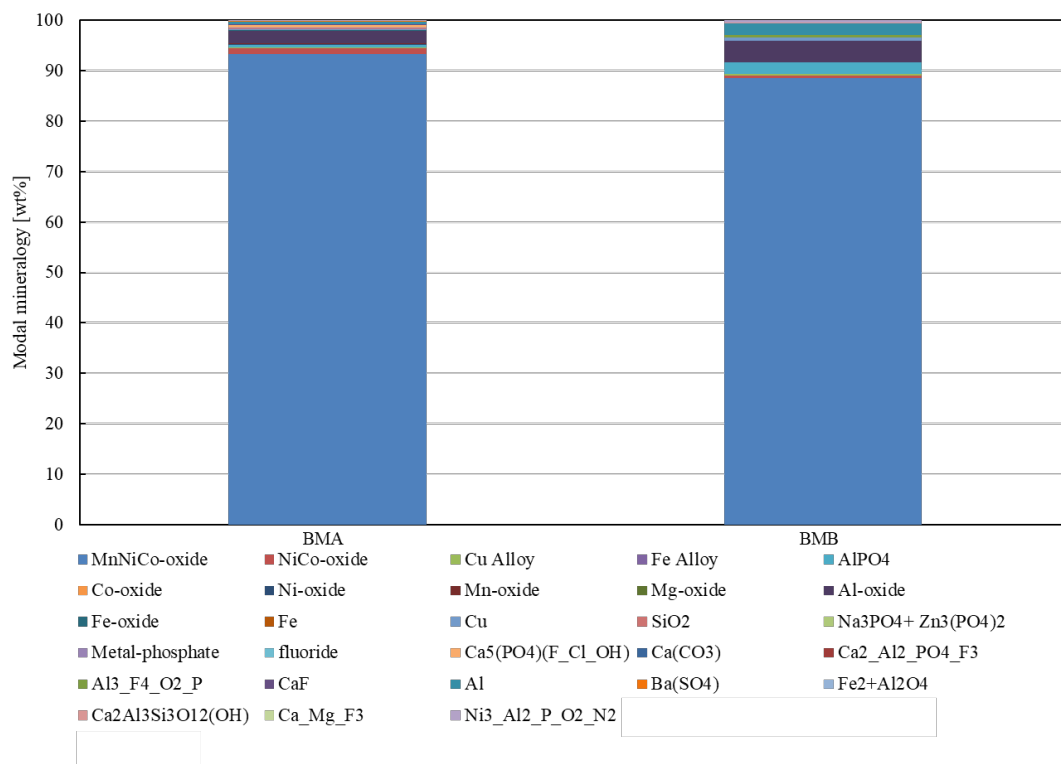
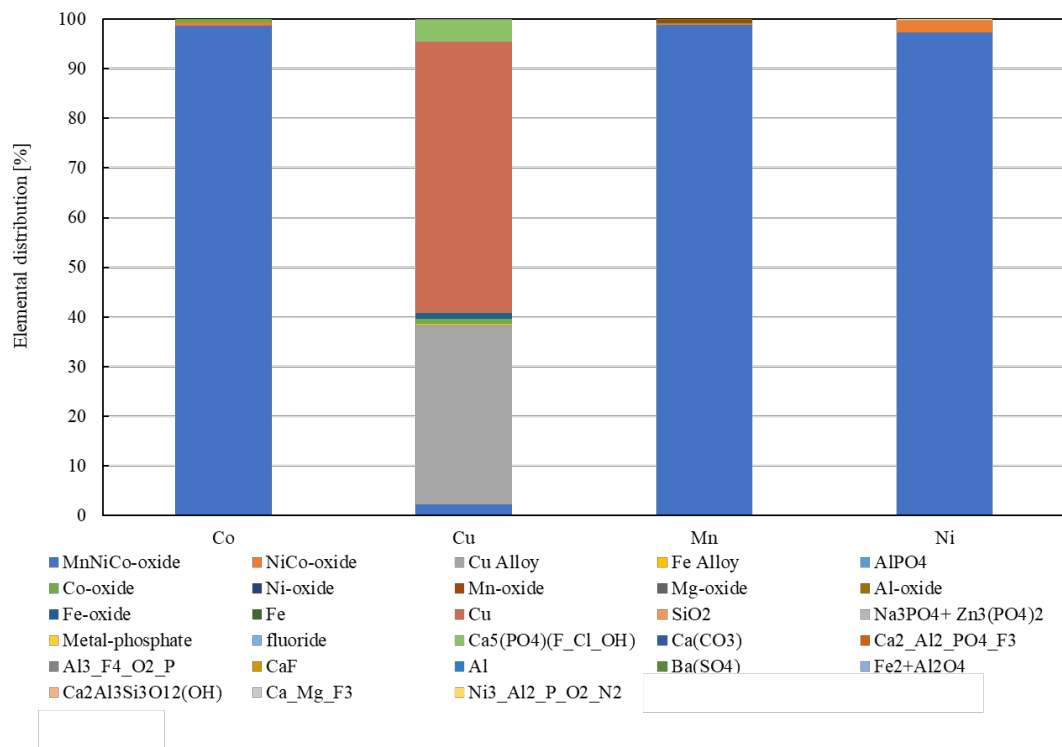


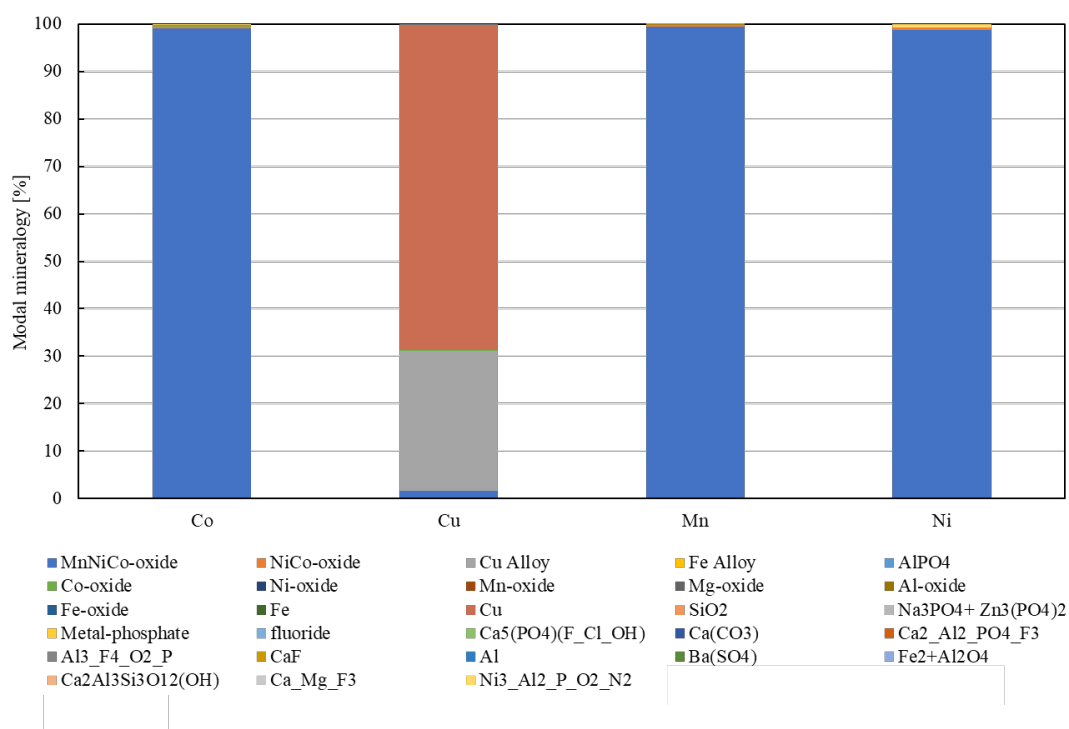
図 7 ブラックマス中の化合物重量割合

2-7-5. 元素の化合物への分布状況

図 8 にブラックマス中の金属元素の化合物への分布率を示す。図 8 より, Co, Ni, Mn はほとんど MnNiCo-oxide の形で存在していることが分かった。Cu については, Cu もしくは Cu alloy として 9 割以上存在していることが確認された。



(a) BMA

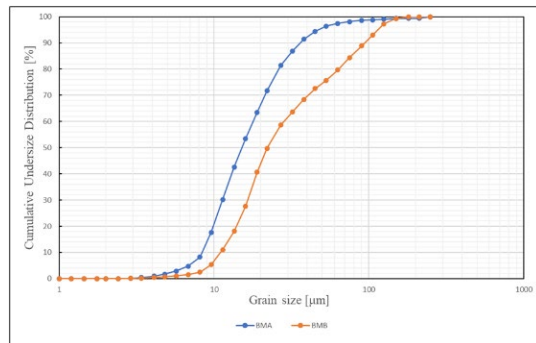


(b) BMB

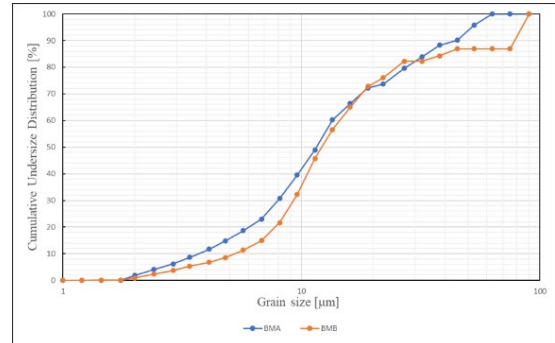
図 8 ブラックマス中の金属元素の化合物への分布率

2-7-6. 結晶相グレインサイズ分布

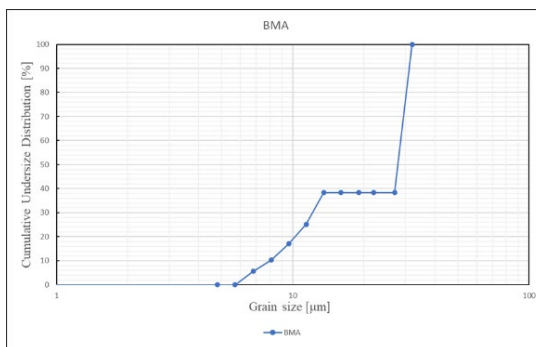
図 9 に代表的な結晶相のグレインサイズ分布を示す。



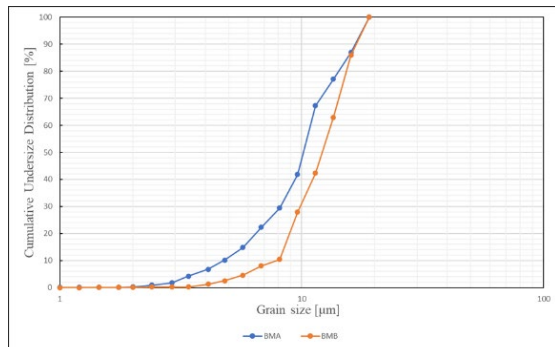
(a) MnNiCo-oxide



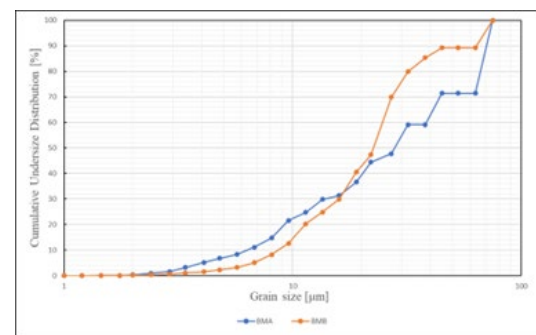
(b) NiCo-oxide



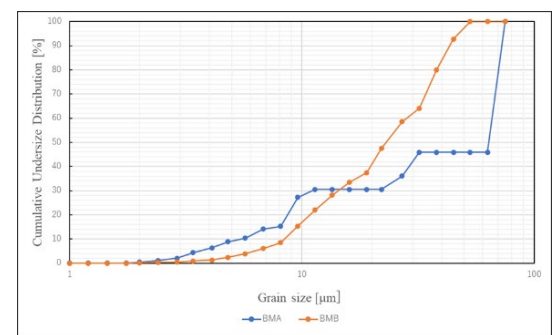
(c) Ni-oxide



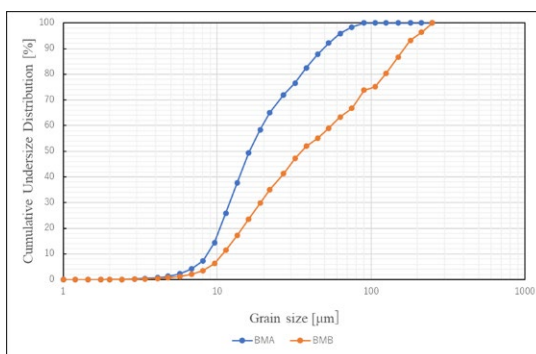
(d) Co-oxide



(e) Cu alloy



(f) Cu



(g) Al-oxide

図 9 結晶相グレインサイズ

2-8 簡易 Li 溶出試験

2-8-1. 目的

ブラックマス中の Li の一部は水に容易に溶解することが報告されていることから [Greil, ほか 2024] [劉 2024]浮選時のパルプでどの程度溶出するかを事前に確かめるため、各 pH による Li 溶出量を調査した。

2-8-2. 試験方法

図 10 に示す簡易 Li 溶出試験フローで試験を実施した。実施した試験条件は表 5 に示す。

表 5 簡易 Li 溶出試験条件

試験条件	設定値
試料	BMA, BMB
pH	3, 5, 8, 9, 10.5, 自然 pH, 12
pH 調整剤	硫酸、塩酸、水酸化ナトリウム
溶出時間	5, 10, 30, 60 min
固液濃度	6.25%, 25%

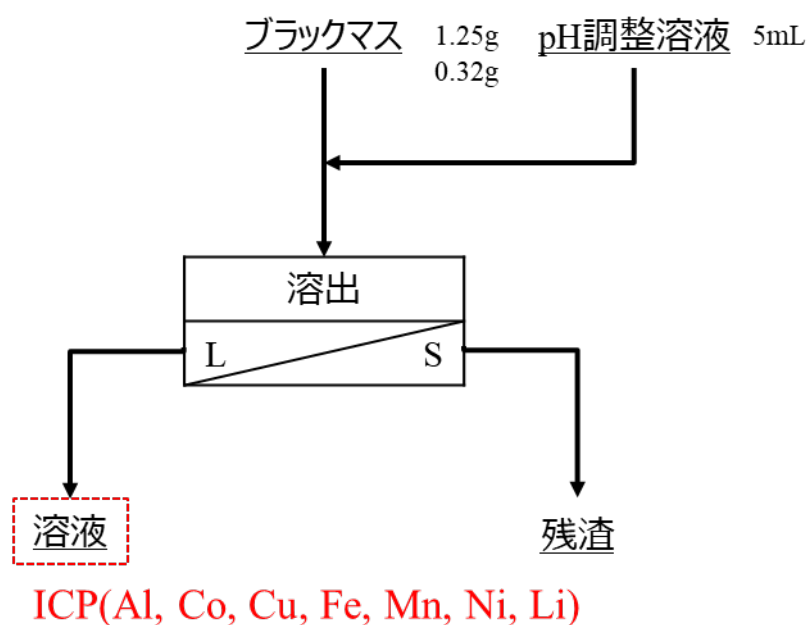
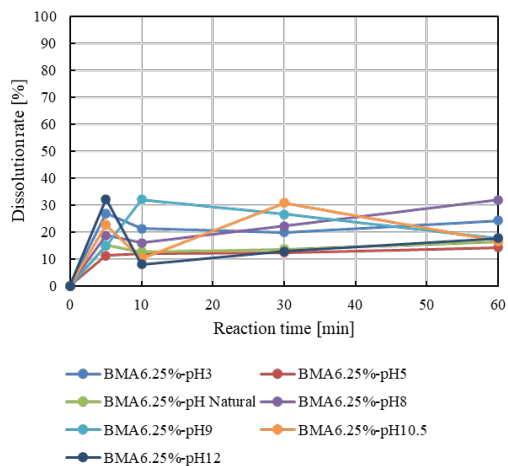


図 10 Li 溶出試験フロー

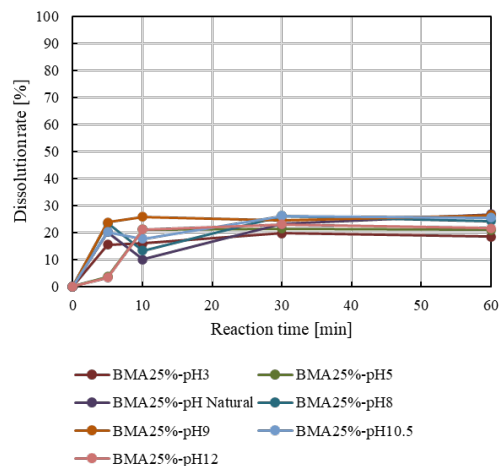
2-8-3. 簡易 Li 溶出試験結果

図 11 に簡易 Li 溶出試験結果を示す。図 11 (a), (b)より BMA においては Li の溶出率はおおむね 20～30%であることが分かった。また傾向として BMA では溶出時間 5 min で一度溶け出したのち 10 min で溶出量が一度低下し、その後緩やかに溶出量が微増する傾向が見られた。図 11 (c), (d)より BMB においては Li の溶出率は 20%前後であることが確認された。特にパルプ濃度 25%においては pH によらずほぼ同

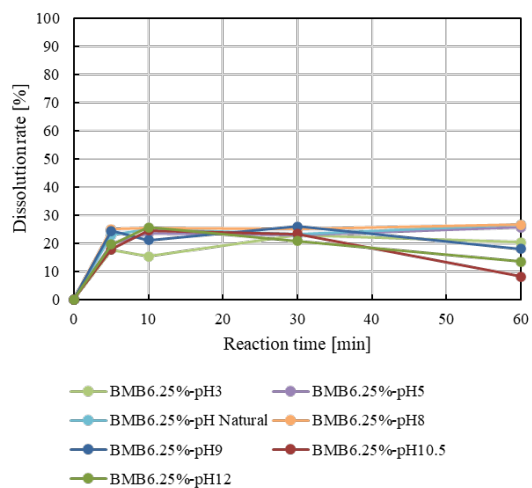
様の溶出率となった。これらの結果より、ブラックマスの浮選においては浮選時にパルプへ Li が 20～30%程度溶出することが予想される。



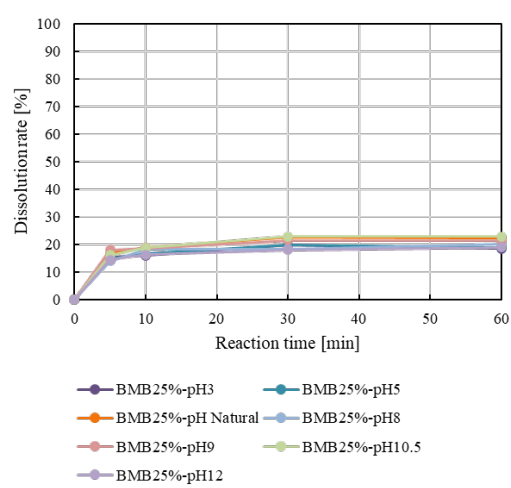
(a) BMA-パルプ濃度 6.25%



(b) BMA-パルプ濃度 25%



(c) BMB-パルプ濃度 6.25%



(d) BMB-パルプ濃度 25%

図 11 ブラックマス Li 溶出試験結果

3 ブラックマス A からのカーボンの分離浮選試験

浮選によるブラックマスからのカーボン分離 [神谷 2016] [Zhang, ほか 2019] [G. D. Zhang 2021] [Vanderbruggen 2022] [Rahbani, Harris, Bryson 2023]を検討するため、ブラックマス A (BMA)を対象に浮選試験を実施した。

3-1 粗選試験手順

次を標準手順として粗選試験を実施した。

- ブラックマス 32 g と RO 水 468 mL をアジテア式 0.5 L 浮選セル（環境管理エンジニアリング製）に入れた。
- ブラックマスと RO 水が混合したスラリーを 1200rpm で攪拌した。
- 0.05M H₂SO₄ や 1M NaOH を用いて所定の pH に調整した。
- 所定量の抑制剤を添加し、2 min 攪拌を続けた。
- 所定量の捕収剤を添加し、1 min 攪拌を続けた。
- 所定量の起泡剤を添加し、0.5 min 攪拌を続けた。
- 空気を 2L/ min 導入し、浮選を開始した。
- 0-2, 2-4, 4-8 min の浮選区間で浮選を行った。一部の試験では浮選区間を変更した。
- 得られた産物はろ過後、105°Cで 24 時間乾燥させた。
- 乾燥後の産物は、2-3-2 の手順で定量分析を行った。

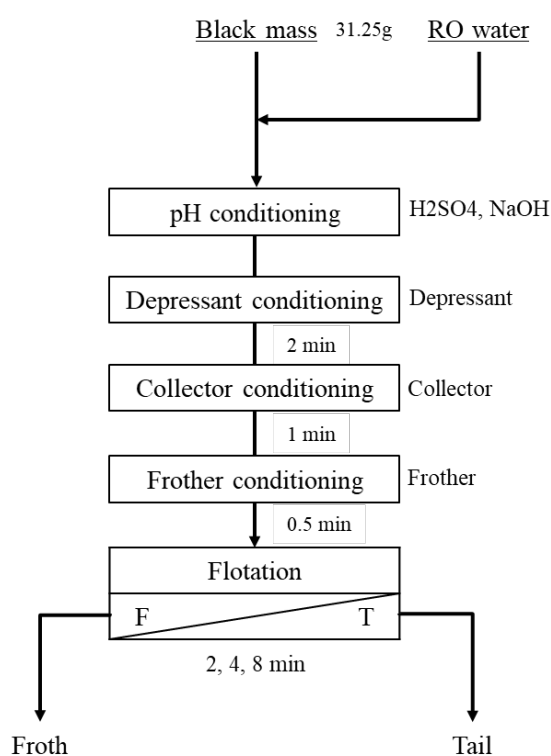


図 12 浮選試験フロー

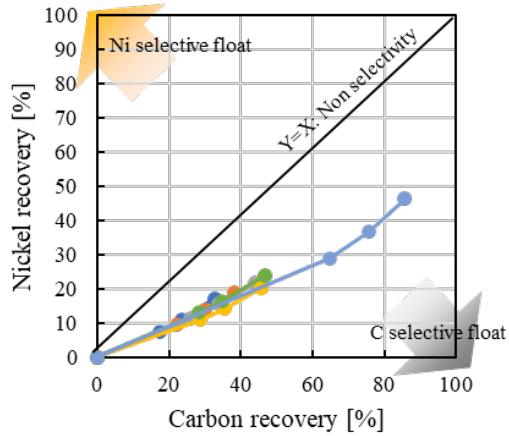
3-2 Blank 試験

3-2-1. 目的

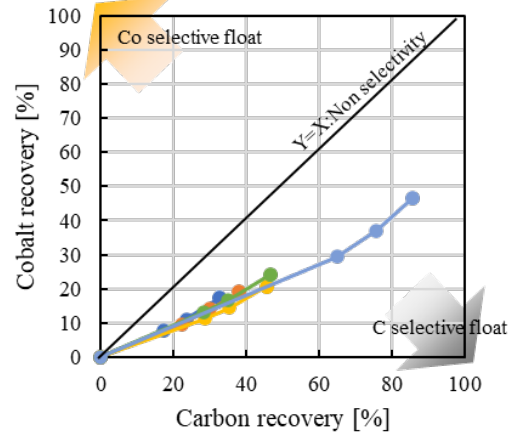
pH によるカーボンおよび有価金属元素の浮選挙動を調査するため、pH を変化させて浮選試験を実施した。

3-2-2. 結果

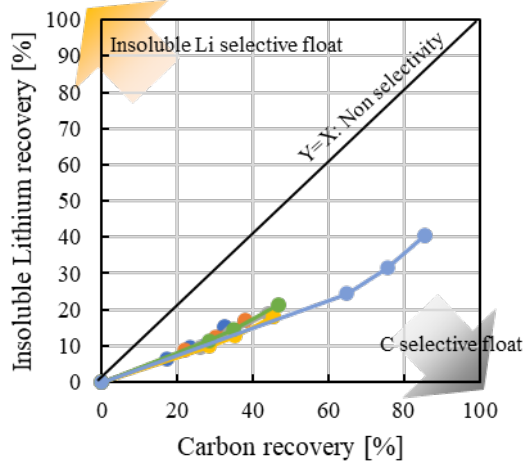
図 13 に浮選試験結果を示す。pH Natural (pH=約 11) ～pH7 の範囲ではカーボンと有価金属元素の浮選挙動は大きく変化しない。一方、pH5 ではカーボンと金属元素の浮遊性が pH7 以上と比較して高まった。さらにわずかではあるもののカーボンの浮遊性が金属元素より高くなった。従って、浮選パルプを酸性側にすることでカーボン、金属元素ともに浮遊性が高まることが確認された。



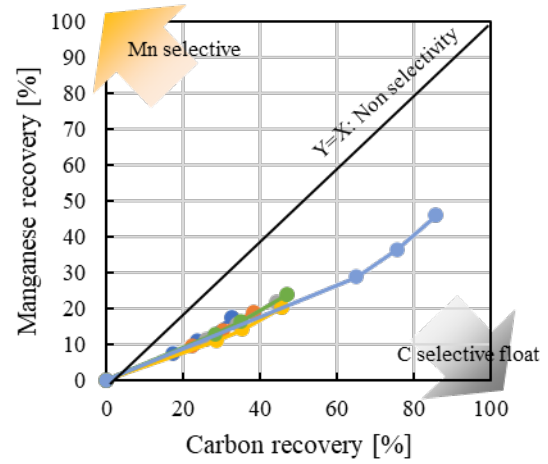
(a) Ni 回収率と炭素回収率の関係



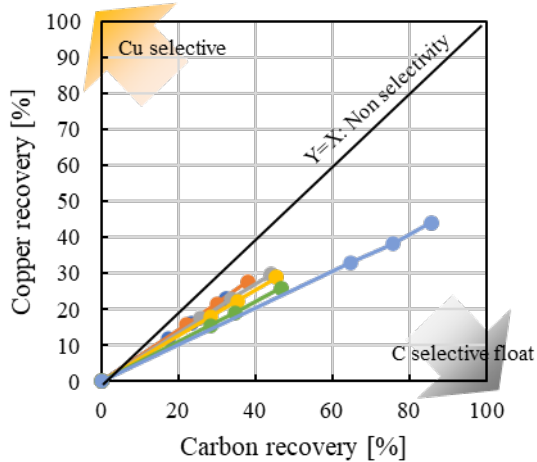
(b) Co 回収率と炭素回収率の関係



(c) 難溶性 Li 回収率と炭素回収率の関係



(d) Mn 回収率と炭素回収率の関係



(e) Cu 回収率と炭素回収率の関係

	Condition
	pH Natural
	pH10.5
	pH9
	pH8
	pH7
	pH5

図 13 BMA の浮選 pH による金属元素とカーボン回収率の関係

3-3 捕収剤

3-3-1. 目的

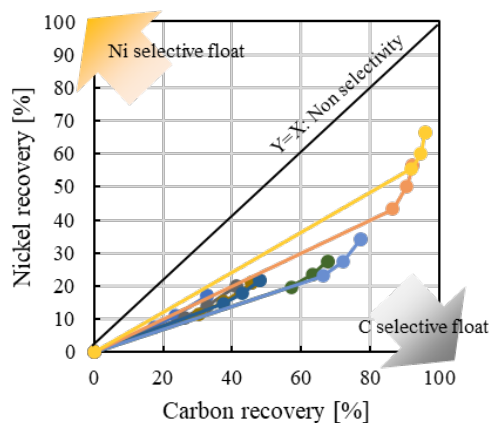
捕収剤には Kerosene を用いた。捕収剤によるカーボンおよび金属元素の浮選挙動を調査するため、添加量を変化させて浮選試験を実施した。

3-3-2. 結果

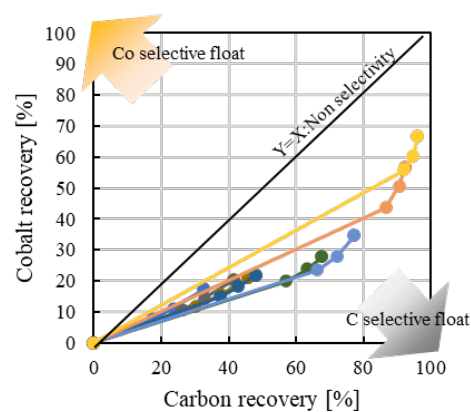
図 14 に自然 pH で捕収剤添加量を変化させた浮選試験結果を示す。自然 pH では Kerosene 添加量を増加させるにつれてカーボンが優先的に浮遊することを確認した。しかしながら 1000 g/t を超えると金属元素の浮遊性も高まるため、カーボンの選択性が低くなることが確認された。

図 15 に pH5 で捕収剤添加量を変化させた浮選試験結果を示す。pH5 では、捕収剤を加えることによって Cu 以外の金属元素とカーボンの分離性が低下することを確認した。

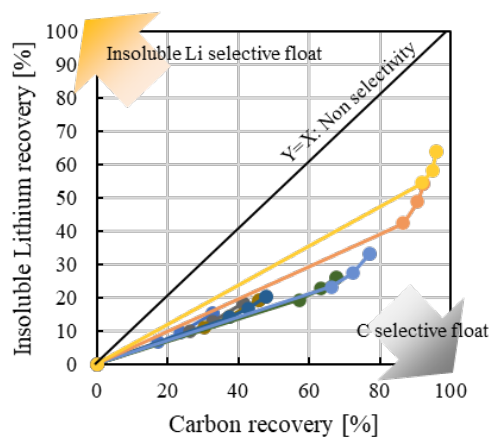
これらのことより、BMA においては、カーボンと金属元素を効果的に分離するには自然 pH で適切な Kerosene 添加量が存在することが分かった。



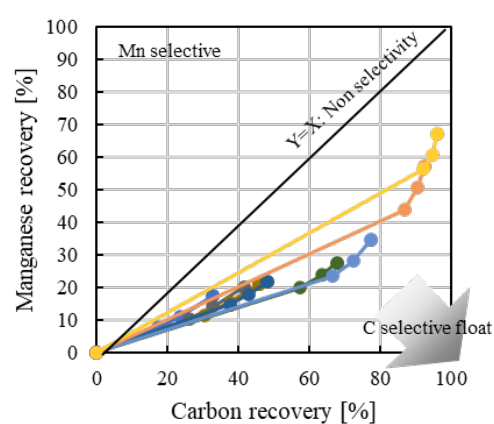
(a) Ni 回収率と炭素回収率の関係



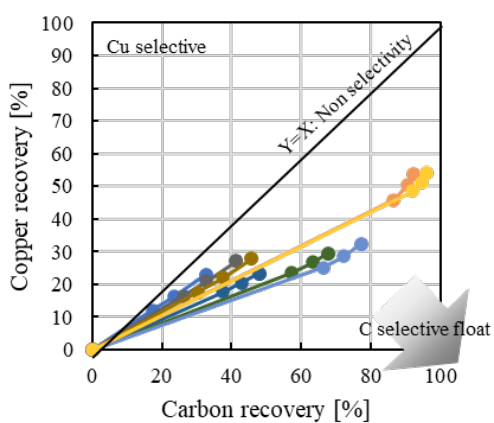
(b) Co 回収率と炭素回収率の関係



(c) 難溶性 Li 回収率と炭素回収率の関係



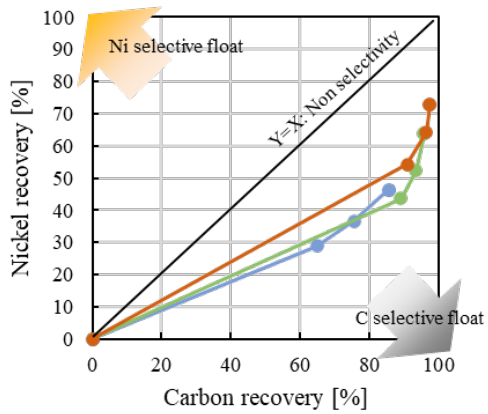
(d) Mn 回収率と炭素回収率の関係



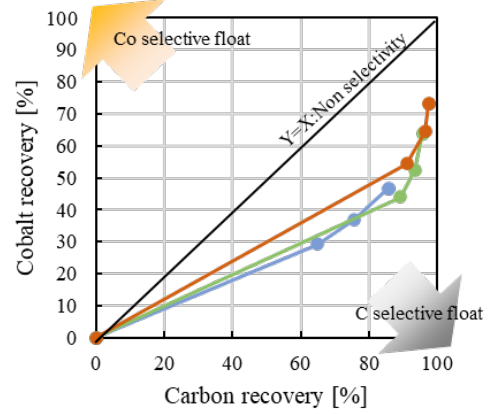
(e) Cu 回収率と炭素回収率の関係

	pH	Kerosene dosage [g/t]
	Natural	-
	Natural	25
	Natural	50
	Natural	100
	Natural	250
	Natural	500
	Natural	1000
	Natural	5000

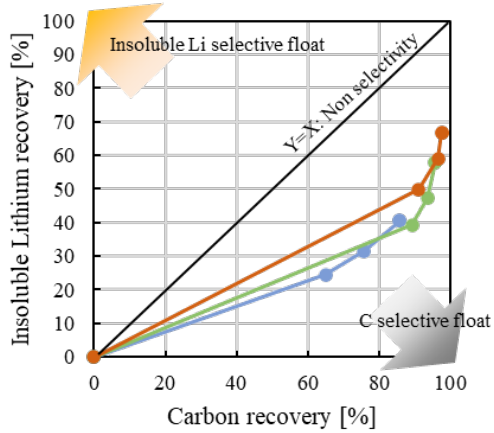
図 14 BMA の自然 pH における捕収剤 Kerosene 添加量による金属元素とカーボン回収率の関係



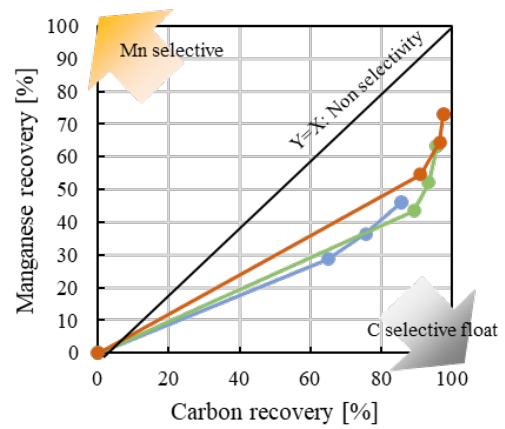
(a) Ni 回収率と炭素回収率の関係



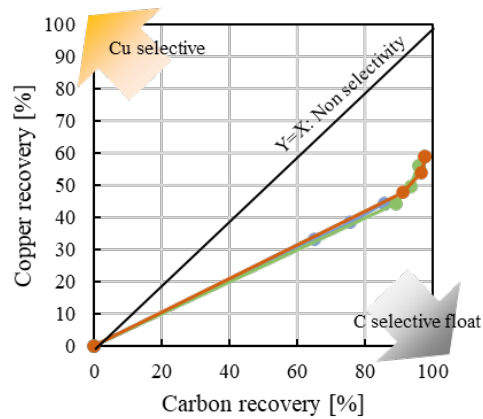
(b) Co 回収率と炭素回収率の関係



(c) 難溶性 Li 回収率と炭素回収率の関係



(d) Mn 回収率と炭素回収率の関係



(e) Cu 回収率と炭素回収率の関係

	pH	Kerosene dosage [g/t]
	5	-
	5	500
	5	1000

図 15 BMA の pH5 における捕収剤 Kerosene 添加量による金属元素とカーボン回収率の関係

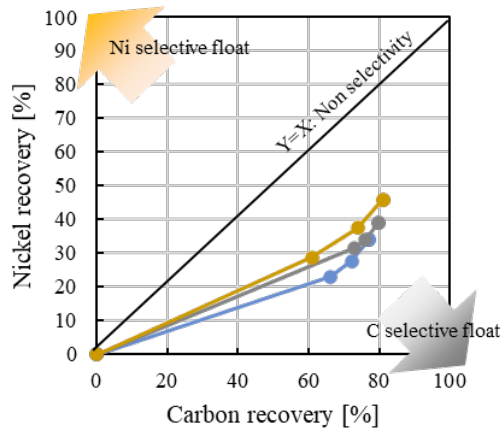
3-4 パルプ濃度

3-4-1. 目的

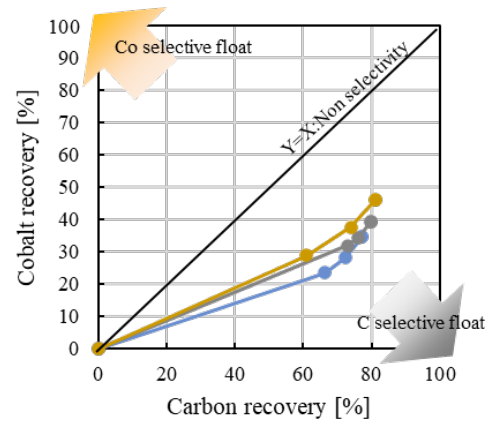
パルプ濃度によるカーボンおよび金属元素の浮選挙動を調査するため、パルプ濃度を変化させて浮選試験を実施した。

3-4-2. 結果

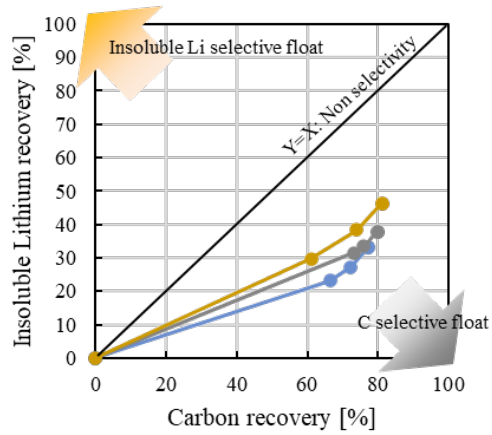
図 16 に浮選試験結果を示す。パルプ濃度は低いほどカーボンと金属元素の選択分離性が高まることが確認された。



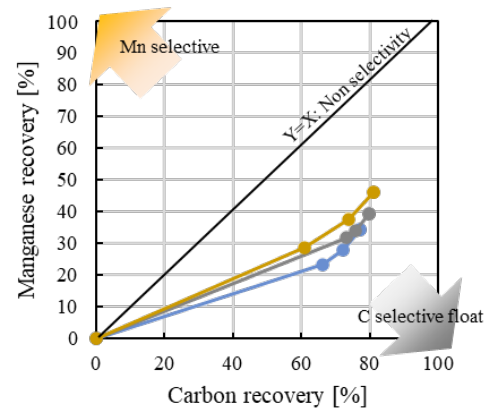
(a) Ni 回収率と炭素回収率の関係



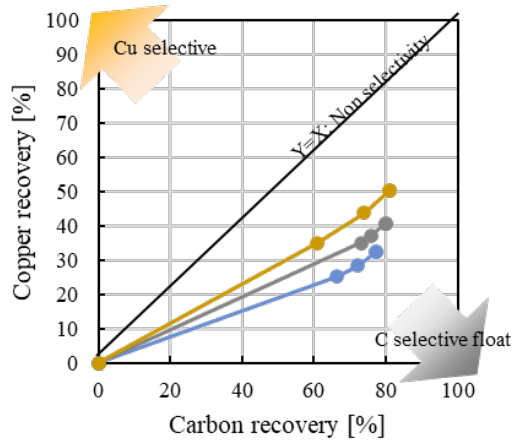
(b) Co 回収率と炭素回収率の関係



(c) 難溶性 Li 回収率と炭素回収率の関係



(d) Mn 回収率と炭素回収率の関係



(e) Cu 回収率と炭素回収率の関係

	Pulp density [%]	pH	Kerosene dosage [g/t]
	6.25	Natural	-
	12.5	Natural	500
	18.75	Natural	1000

図 16 BMA のパルプ濃度による金属元素とカーボン回収率の関係

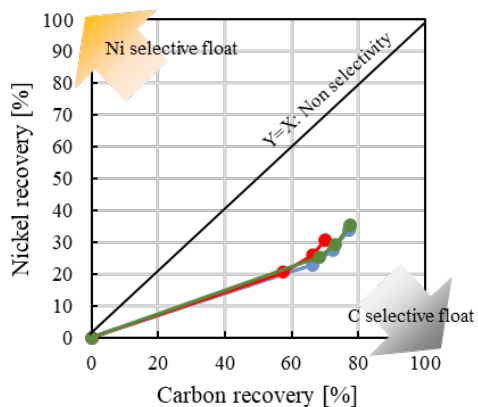
3-5 浮選セルスケール

3-5-1. 目的

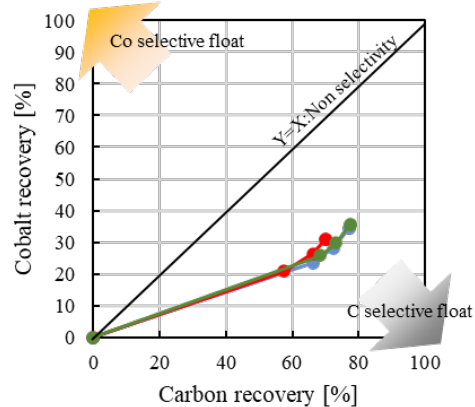
浮選セルスケールによるカーボンおよび金属元素の浮選挙動を調査するため、浮選セルの体積と送気量を変化させて浮選試験を実施した。

3-5-2. 結果

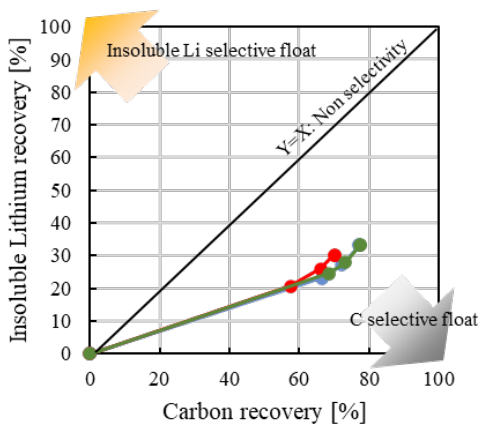
図 17 に浮選試験結果を示す。同じ浮選セルと送気量の比率である 0.5L セルで 2 L/min 送気した条件と 1L セルで 4 L/min 送気した条件で近い浮選挙動を示すことが確認された。



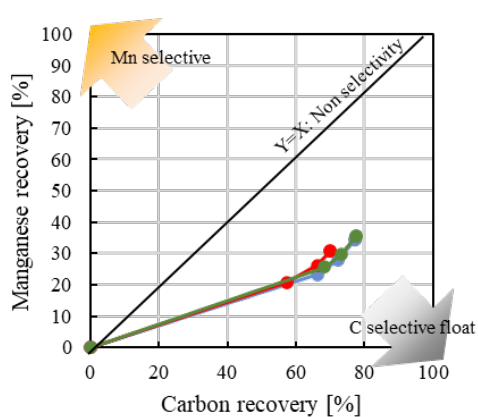
(a) Ni 回収率と炭素回収率の関係



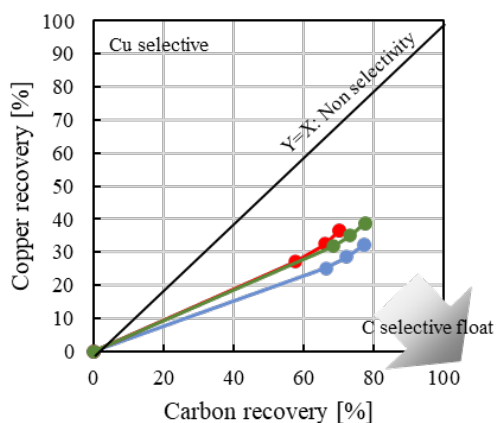
(b) Co 回収率と炭素回収率の関係



(c) 難溶性 Li 回収率と炭素回収率の関係



(d) Mn 回収率と炭素回収率の関係



(e) Cu 回収率と炭素回収率の関係

	Flotation cell [L]	Aeration rate [LPM]	Pulp density [%]	pH	Kerosene dosage [g/t]
	0.5	2	6.25	Natural	500
	1	2	6.25	Natural	500
	1	4	6.25	Natural	500

図 17 BMA の浮選セルスケールによる金属元素とカーボン回収率の関係

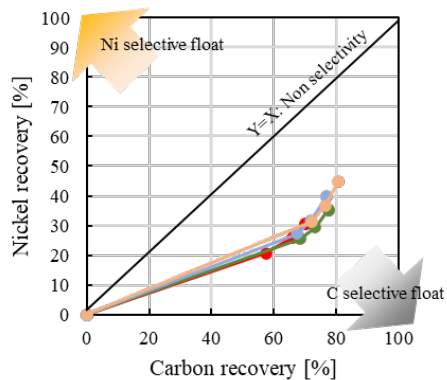
3-6 送気量

3-6-1 目的

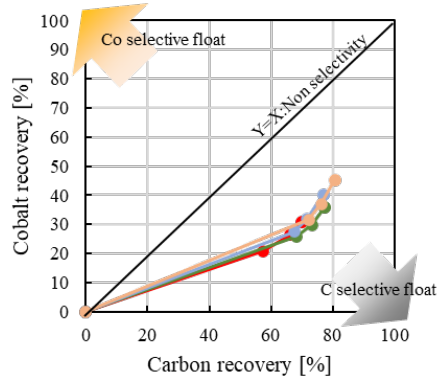
浮選機の空気送気量によるカーボンおよび金属元素の浮選挙動を調査するため、1L の浮選セルにて送気量を変化させて浮選試験を実施した。

3-6-2 結果

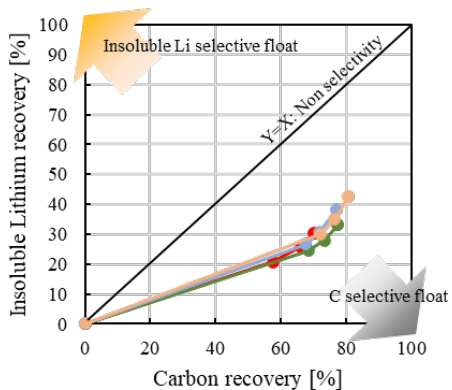
図 18 に浮選試験結果を示す。送気量では浮選挙動が大きく変化しないことを確認した。



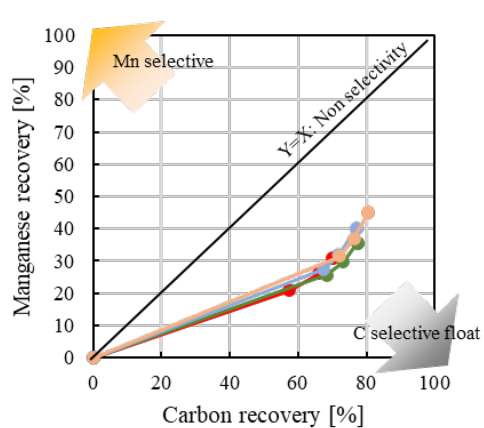
(a) Ni 回収率と炭素回収率の関係



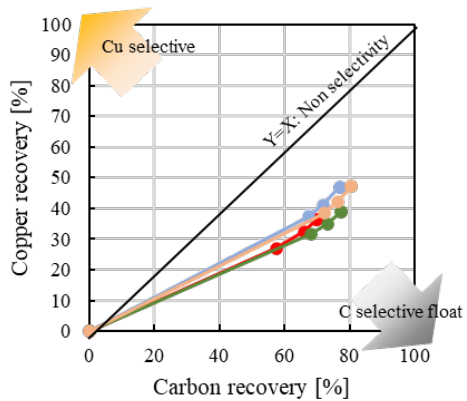
(b) Co 回収率と炭素回収率の関係



(c) 難溶性 Li 回収率と炭素回収率の関係



(d) Mn 回収率と炭素回収率の関係



(e) Cu 回収率と炭素回収率の関係

	Flotation cell [L]	Aeration rate [LPM]	Pulp density [%]	pH	Kerosene dosage [g/t]
	1	2	6.25	Natural	500
	1	4	6.25	Natural	500
	1	6	6.25	Natural	500
	1	8	6.25	Natural	500

図 18 BMA の 1L 浮選セルにおける吸気量による金属元素とカーボン回収率の関係

3-7 浮選時間

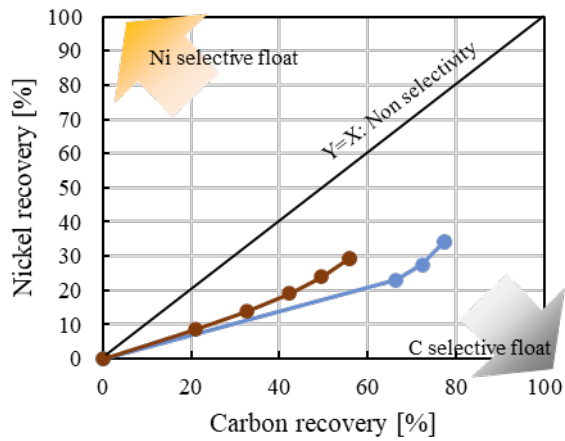
3-7-1 目的

金属元素とカーボンはそれぞれ浮遊性が異なることが予想され、最適な浮選時間を探索するために時間を区切って試験を行った。

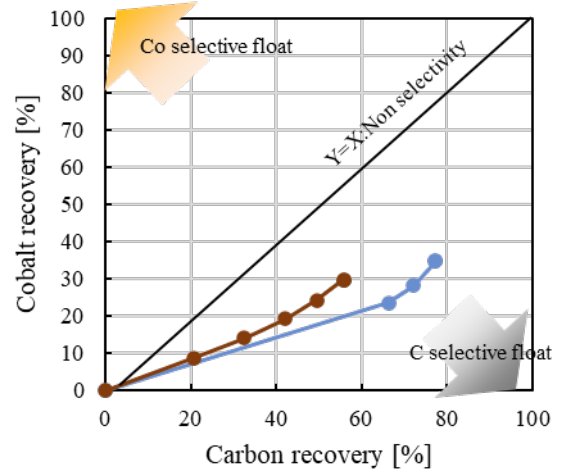
3-7-2 結果

図 19 に試験結果を示す。浮選時間は、0.5 分、1 分、2 分、4 分、8 分の条件で実施したが、浮選時間が短くなるほど、金属とカーボンの分離性が良いことが確認された。

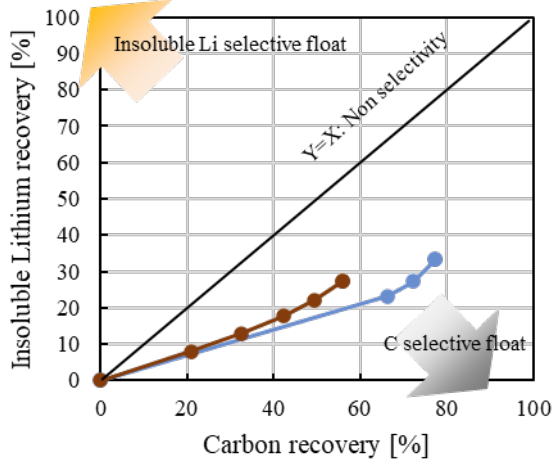
また、実験時は、各浮選時間でサンプルを回収する際、一時的に浮選を停止して、サンプルを回収し、また実験再開するという流れで試験を行ったが、停止している間にも時間経過と共に金属とカーボンの分離性は悪化することが確認された。従って、浮選時間は短くかつインターバル時間はできる限り設けないほど結果が向上することがわかった。



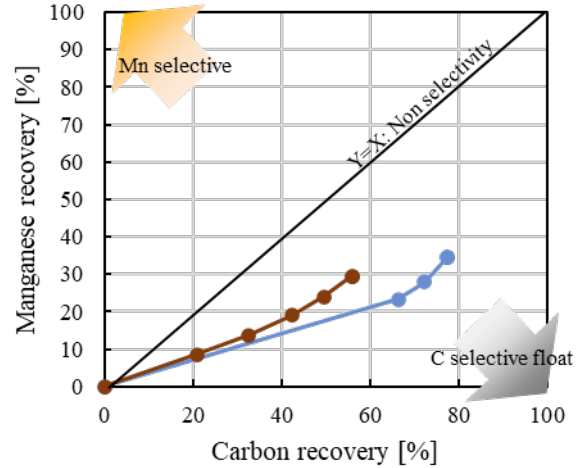
(a) Ni 回収率と炭素回収率の関係



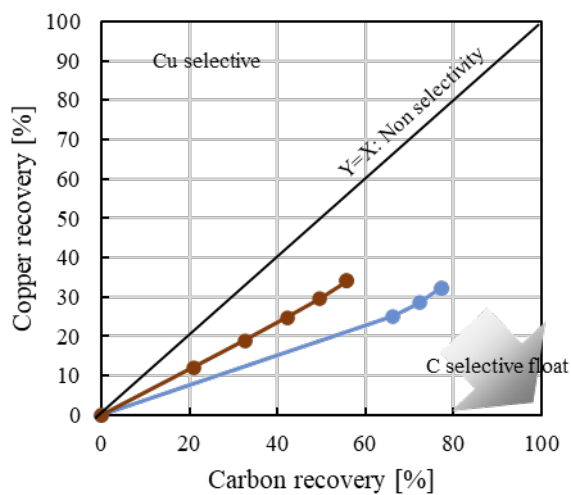
(b) Co 回収率と炭素回収率の関係



(c) 難溶性 Li 回収率と炭素回収率の関係



(d) Mn 回収率と炭素回収率の関係



(e) Cu 回収率と炭素回収率の関係

	pH	Kerosene dosage [g/t]	Flotation time
	Natural	500	2, 4, 8 min
	Natural	500	0.5, 1, 2, 4, 8 min

図 19 浮選時間の影響

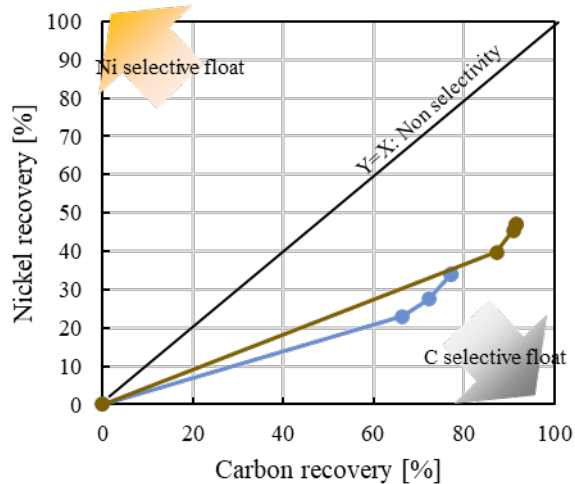
3-8 超音波使用

3-8-1 目的

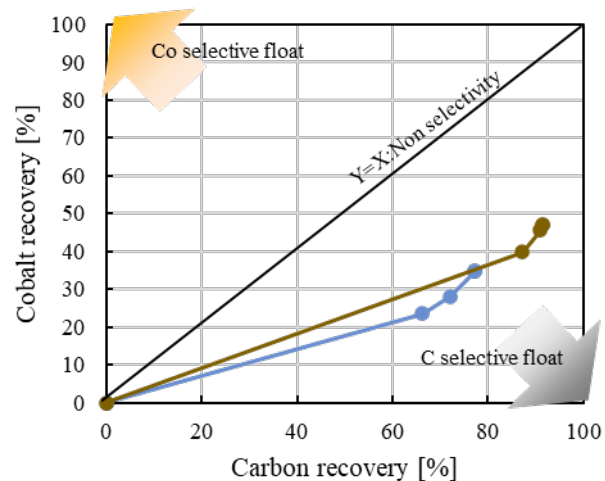
ブラックマスは細粒であり、有属と炭素が凝集等することで分離性が悪化することが懸念された。そのため、浮選前の試料に超音波をかけることで両者が分散することを試みて、試験を行った。

3-8-2 結果

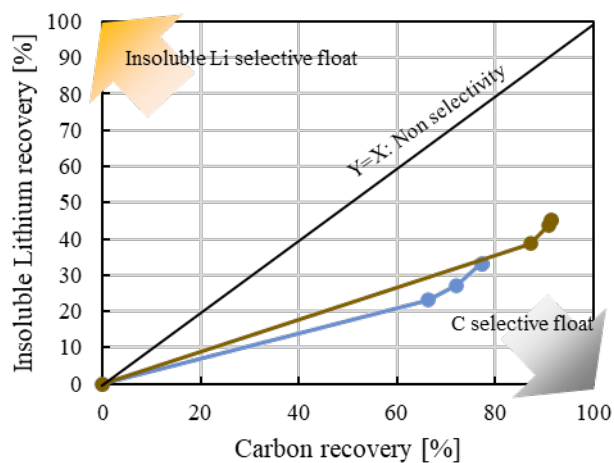
図 20 に結果を示す。浮選前の試料に超音波をかけても、金属とカーボンの分離性は向上しなかった。一方で、超音波をかけた場合には、フロス側の炭素と金属の回収量は増大することが確認された。超音波をかけた場合、サンプルの凝集は低減できる可能性が考えられる。



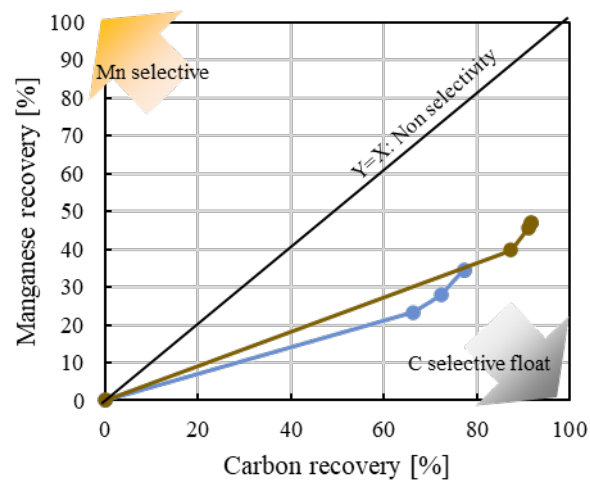
(a) Ni 回収率と炭素回収率の関係



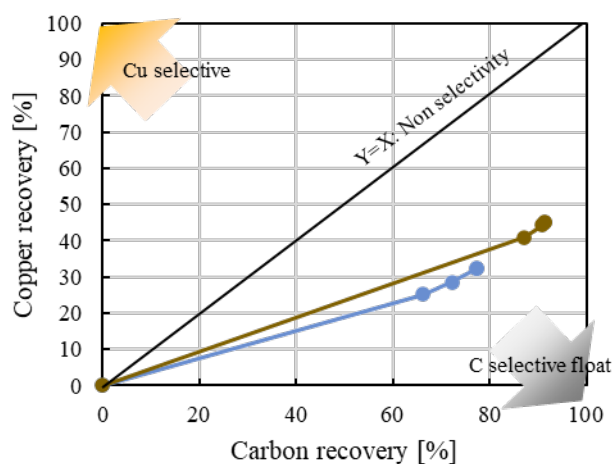
(b) Co 回収率と炭素回収率の関係



(c) 難溶性 Li 回収率と炭素回収率の関係



(d) Mn 回収率と炭素回収率の関係



(e) Cu 回収率と炭素回収率の関係

	pH	Kerosene dosage [g/t]	Ultrasonic conditioning
	Natural	500	No conditioning
	Natural	500	5 min

図 20 浮選前における超音波分散の有無による金属元素とカーボン回収率の関係

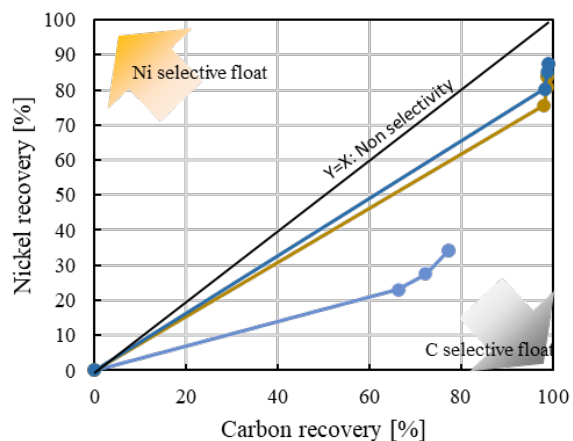
3-9 焙焼サンプルの浮選

3-9-1 目的

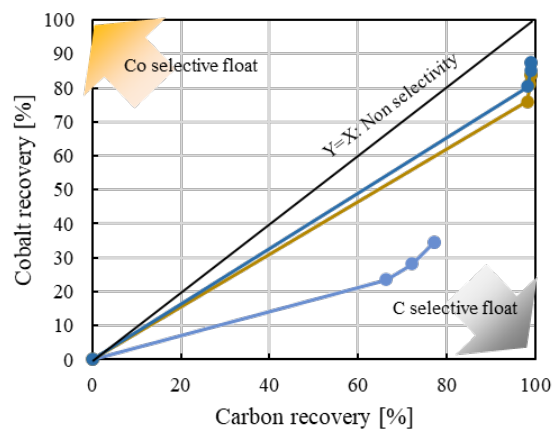
実験で用いるブラックマスの焙焼条件等は不明であるため、選鉱試験の視点では焙焼が十分されていない可能性が考えられる。特に金属とカーボンを接着させているバインダー等が残存している懸念もあり、再焙焼することが選鉱試験にとって有効になる可能性がある。特に焙焼温度が浮選成績を変化させることが報告されている。[神谷 2016] 従って、ブラックマスを焙焼した後に、浮選試験を試みた。詳細な焙焼条件や焙焼手法は、5.ブラックマスの焙焼の項目にて示す。当試験では、焙焼条件は 700℃で 2 時間または 4 時間で実施し、その後は同様な条件で浮選試験を行った。

3-9-2 結果

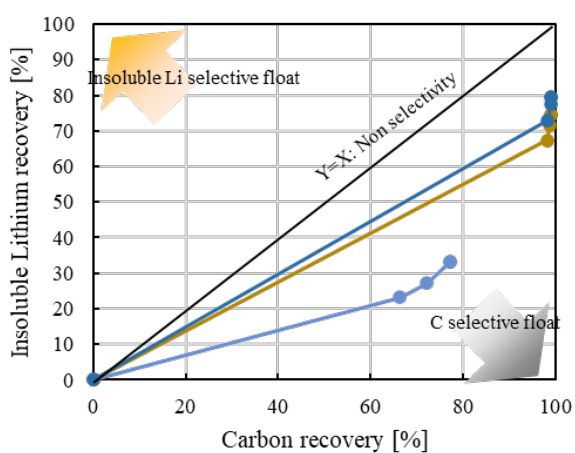
図 21 に結果を示す。再焙焼後の浮選結果は、再焙焼しない試験結果よりも金属とカーボンの分離性が向上しなかった。ただ、フロスの回収率は金属とカーボンどちらも増加し、焙焼後に浮きやすくなることが確認された。



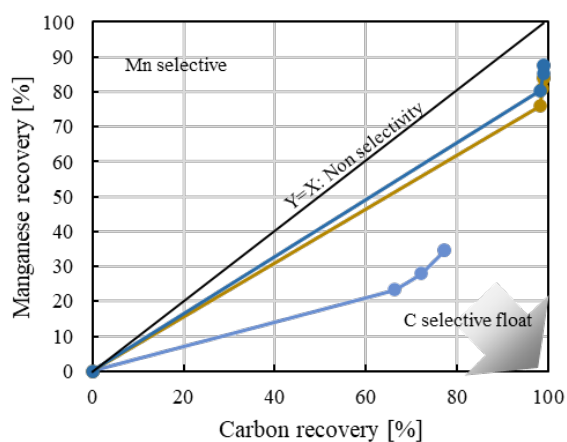
(a) Ni 回収率と炭素回収率の関係



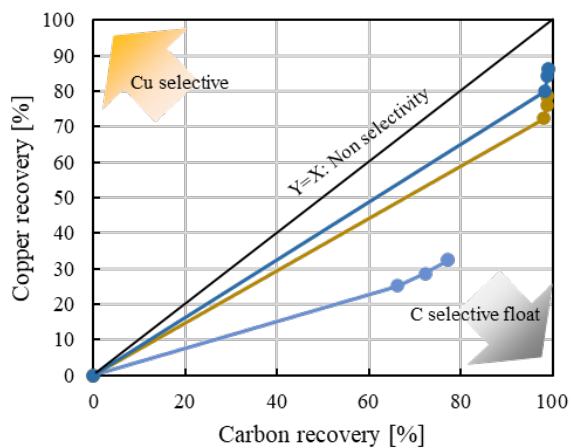
(b) Co 回収率と炭素回収率の関係



(c) 難溶性 Li 回収率と炭素回収率の関係



(d) Mn 回収率と炭素回収率の関係



(e) Cu 回収率と炭素回収率の関係

	pH	Kerosene dosage [g/t]	Roasting at 700°C[hrs]
	Natural	500	No roasting
	Natural	500	2
	Natural	500	4

図 21 浮選前における再焙焼の有無による金属元素とカーボン回収率の関係

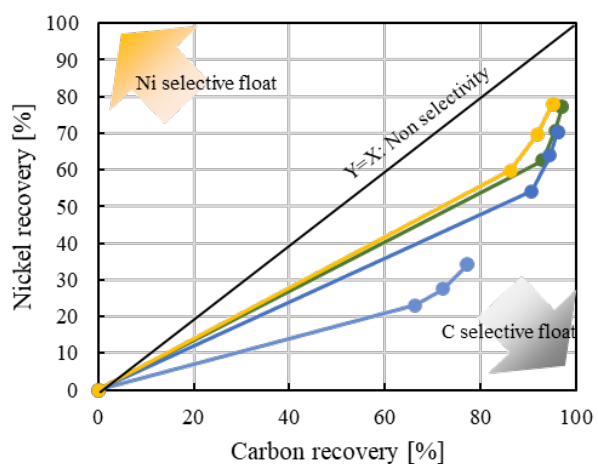
3-10 再磨鉱サンプルの浮選

3-10-1 目的

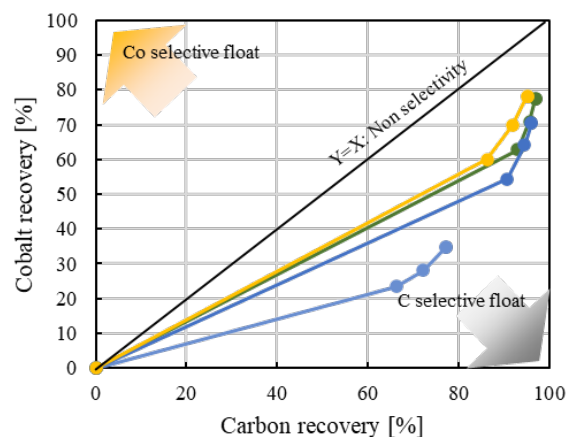
浮選前にサンプルを磨鉱することによって、金属とカーボンの単体分離性が向上する効果や、粒子表面がフレッシュになることで浮きやすさが変化するなど浮選結果が向上する可能性があるため、浮選前にボールミル（伊藤製作所製）で再磨鉱した。1L ボールミルでスチール製のボール（クロム鋼球（割合）：0.25mm (33%)、0.375mm(26%)、0.5mm (3%)、0.625mm(23%)、0.75mm(15%)）を充填率約 36% で、回転速度は 84rpm で、スラリー濃度（分散媒は純水）は約 31.3%の条件で、磨鉱時間は、2.5 分間、5 分間、10 分間にて試験を試みた。

3-10-2 結果

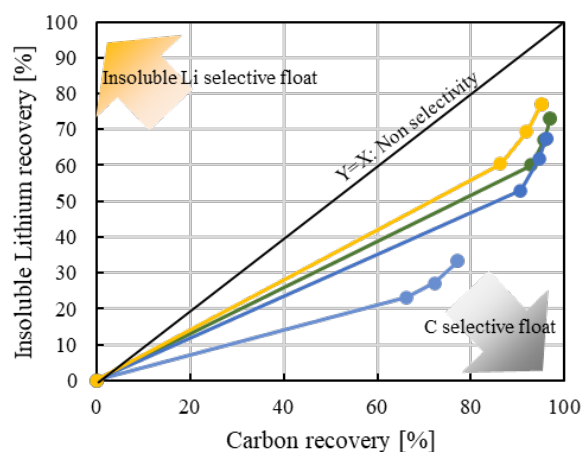
図 22 に結果を示す。再磨鉱した場合は、再磨鉱しなかった場合よりも金属とカーボンの分離性が向上しなかった。ただ、フロスの回収率は金属とカーボンどちらも増加し、再磨鉱後は浮きやすくなることが確認された。



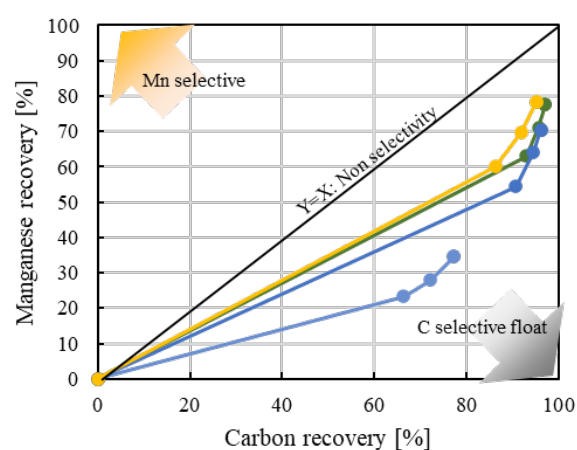
(a) Ni 回収率と炭素回収率の関係



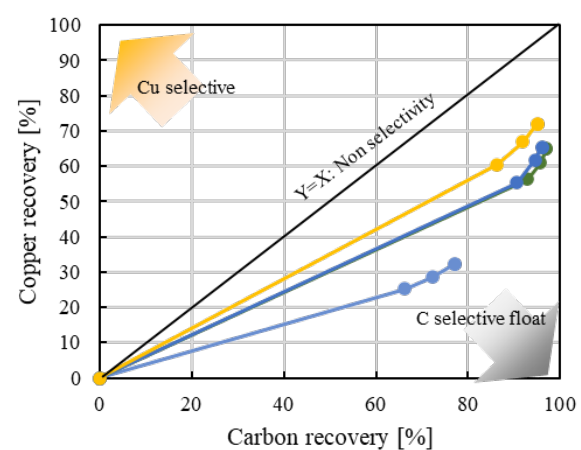
(b) Co 回収率と炭素回収率の関係



(c) 難溶性 Li 回収率と炭素回収率の関係



(d) Mn 回収率と炭素回収率の関係



(e) Cu 回収率と炭素回収率の関係

	pH	Kerosene dosage [g/t]	Grinding[min]
	Natural	500	No Grinding
	Natural	500	2.5 min
	Natural	500	5 min
	Natural	500	10min

図 22 浮選前における再磨鉱の有無による金属元素とカーボン回収率の関係

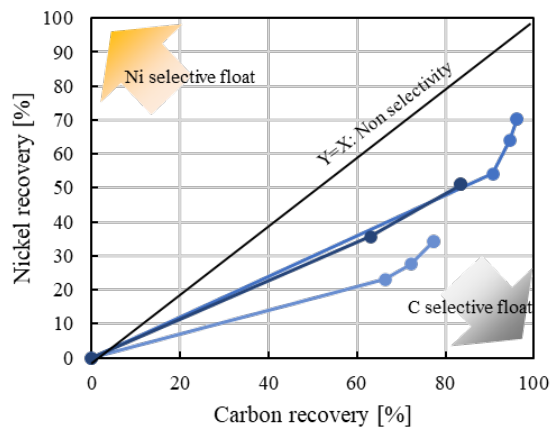
3-11 再磨鉱サンプルの浮選時間の影響

3-11-1 目的

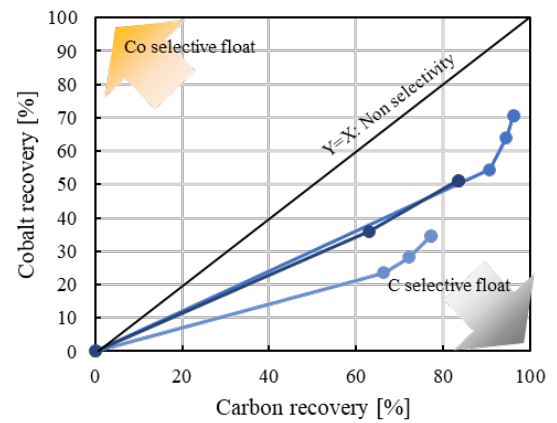
浮選前に再磨鉱したサンプルを用いて試験した場合の浮選時間の影響を把握するため、時間ごとに浮選試験を行った。浮選時間は、1 分間、4 分間、8 分間とした。浮選時間の合計が 1 分間の場合には、30 秒間、1 分間の際にサンプリングを実施した。

3-11-2 結果

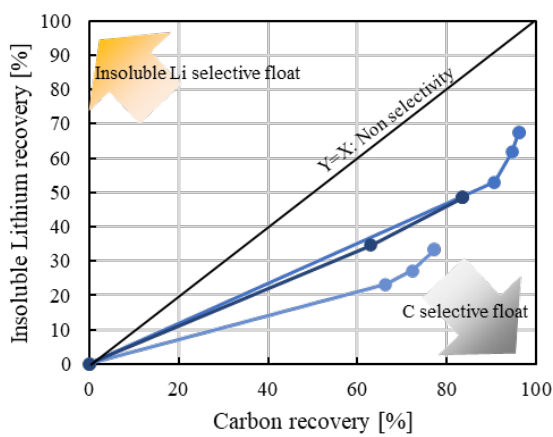
図 23 に結果を示す。再磨鉱して浮選すると金属とカーボンの分離性は向上しなかった。また、浮選時間の違いによる大きな影響はないことが確認された。



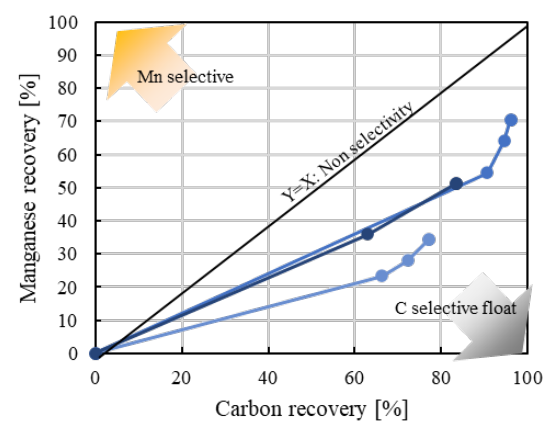
(a) Ni 回収率と炭素回収率の関係



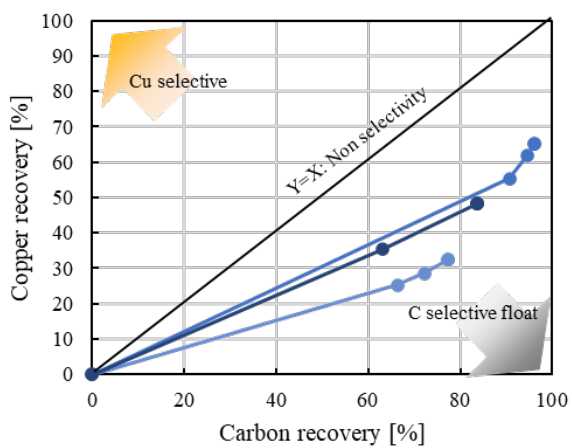
(b) Co 回収率と炭素回収率の関係



(c) 難溶性 Li 回収率と炭素回収率の関係



(d) Mn 回収率と炭素回収率の関係



(e) Cu 回収率と炭素回収率の関係

	pH	Grinding[min]	Time[min]
	Natural	0	4
	Natural	5	1
	Natural	5	8

図 23 浮選前における再磨鉱および浮選時間による金属元素とカーボン回収率の関係

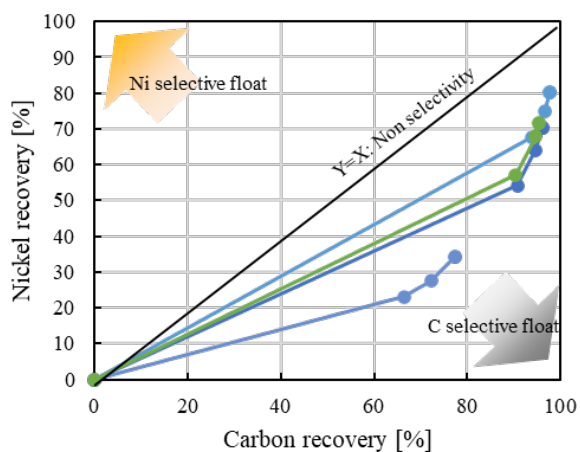
3-12 再磨鉱サンプル+抑制剤添加

3-12-1 目的

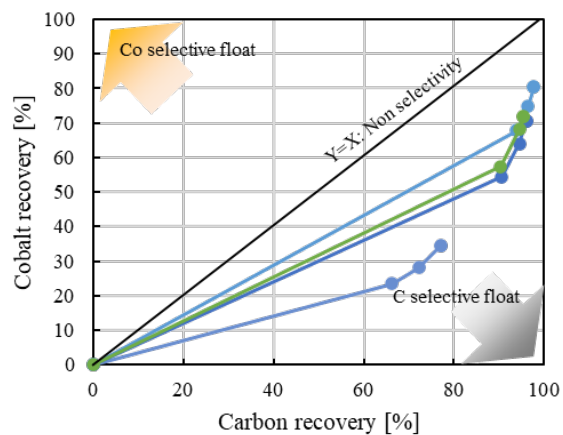
今までの試験結果から、焙焼や再磨鉱しても各金属は浮きやすくなってしまうことが確認されたので、金属を抑制する目的で抑制剤添加を試みた。抑制剤は水ガラス (Na_2SiO_3) を用いて、添加量は 50g/t-sample、100g/t-sample とし、再磨鉱後のサンプルを用いて試験を行った。

3-12-2 結果

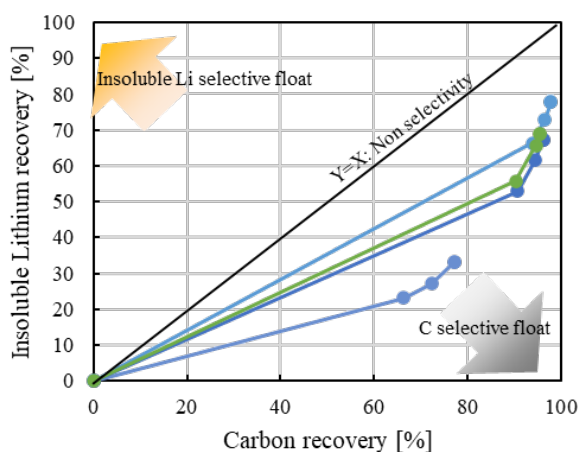
図 24 に結果を示す。抑制剤を添加した場合には、添加しない場合と比較して金属とカーボンの分離性が向上しなかった。さらに、抑制剤を添加した場合の方が金属は浮きやすくなる結果となった。したがって、今回用いた水ガラスは、当試験の抑制剤としては適していないことが確認された。



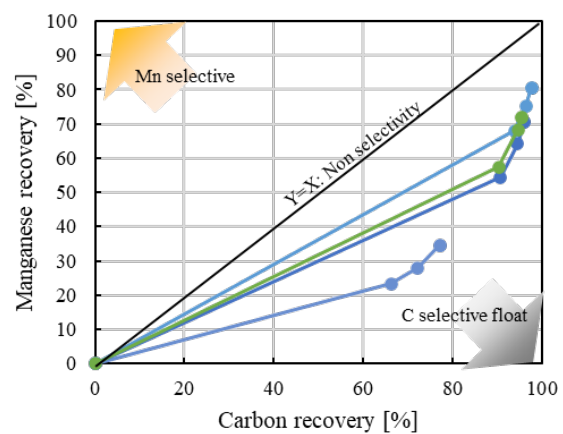
(a) Ni 回収率と炭素回収率の関係



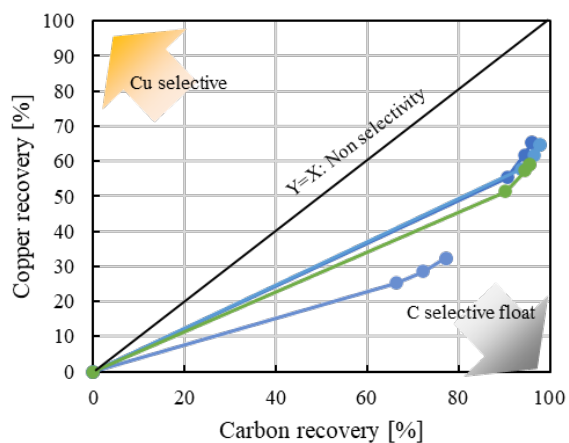
(b) Co 回収率と炭素回収率の関係



(c) 難溶性 Li 回収率と炭素回収率の関係



(d) Mn 回収率と炭素回収率の関係



(e) Cu 回収率と炭素回収率の関係

	pH	Grinding[min]	Na ₂ SiO ₃ [g/t]
	Natural	0	0
	Natural	5	0
	Natural	5	50
	Natural	5	100

図 24 浮選前における再磨鉱および抑制剤添加による金属元素とカーボン回収率の関係

3-13 精選・清掃選試験

3-13-1 目的

金属元素とカーボンのさらなる分離による金属ロスの低減およびカーボン精鉱の高品位化を狙って精選・清掃選試験を実施した。

3-13-2 粗選＋精選

図 25 に試験のフローを示す。Kerosene を 500 g/t 添加し、自然 pH で 2 min 間粗選を行った。粗選精鉱は試薬を加えずに自然 pH で 2 min 間精選を行った。

表 6 に試験の結果を示す。粗選精鉱と精選精鉱の金属元素品位を比較すると、精選精鉱では金属元素品位が低下していることから、精選は精鉱中の金属の混入を抑える効果があることが分かった。

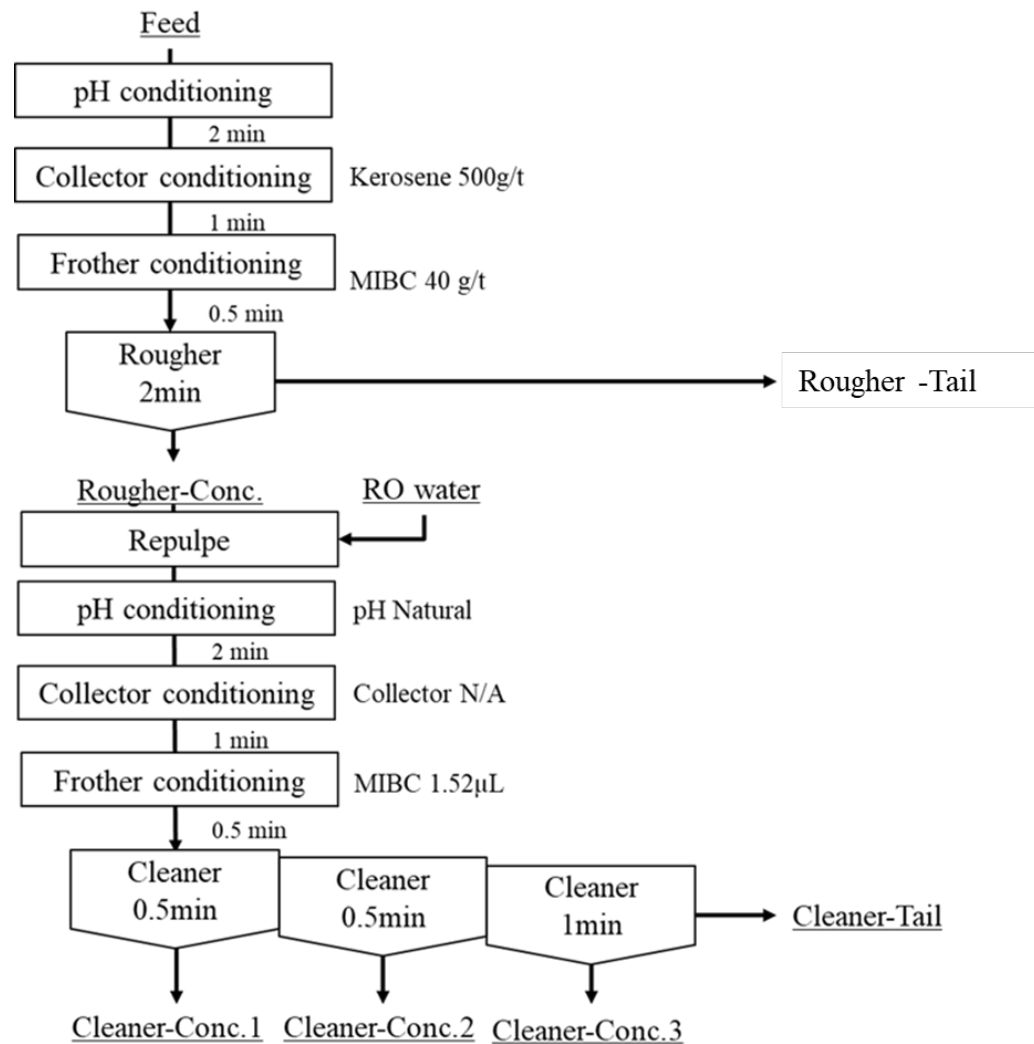


図 25 精選フロー【粗選 2 min : Kerosen 500 g/t （自然 pH）/精選 2 min : 捕収剤なし（自然 pH）】

表 6 精選結果【粗選 2 min : Kerosen 500 g/t (自然 pH) /精選 2 min : 捕収剤なし (自然 pH)】

Concentrate	Recovery [%]							Grade in concentrate [%]						Grade in tailings [%]					
	Froth	Co	Cu	Insoluble Li	Mn	Ni	C	Co	Cu	Insoluble Li	Mn	Ni	C	Co	Cu	Insoluble Li	Mn	Ni	C
Clener-Conc.1	22.3	11.4	17.5	10.2	11.3	11.2	33.1	4.51	0.41	1.22	5.58	9.29	68.02	10.09	0.56	3.07	12.57	21.16	39.52
Cleaner-Conc. 1,2	33.6	17.8	26.2	15.9	17.8	17.6	48.9	4.70	0.41	1.26	5.83	9.69	68.82	10.94	0.58	3.37	13.63	22.97	35.30
Cleaner-Conc. 1,2,3	40.9	23.3	31.9	20.5	23.2	23.0	58.0	5.03	0.41	1.33	6.25	10.39	65.02	11.49	0.61	3.58	14.31	24.12	32.63
Rougher-Conc.	53.9	37.2	42.7	31.9	37.2	36.9	62.8	6.10	0.42	1.58	7.61	12.67	53.55	12.04	0.65	3.92	14.98	25.31	36.95

3-13-3 粗選＋精選＋清掃選

図 26 に試験のフローを示す。Kerosene を 500 g/t 添加し、自然 pH で 2 min 間粗選を 2 回行った。2 回の粗選で得られた粗選精鉱は、試薬を加えずに自然 pH で 4 min 間精選を行った。さらに 2 回の粗選で得られた粗選尾鉱は、試薬を加えずに自然 pH で 8 min 間清掃選を行った。

表 7 に結果を示す。清掃選を行った場合と行わなかった場合の清掃選尾鉱中の金属元素品位を確認すると大きな変化が見られなかった。このことから今回の条件の清掃選では、尾鉱中のカーボンの選択的な回収効果はなかったことが分かる。

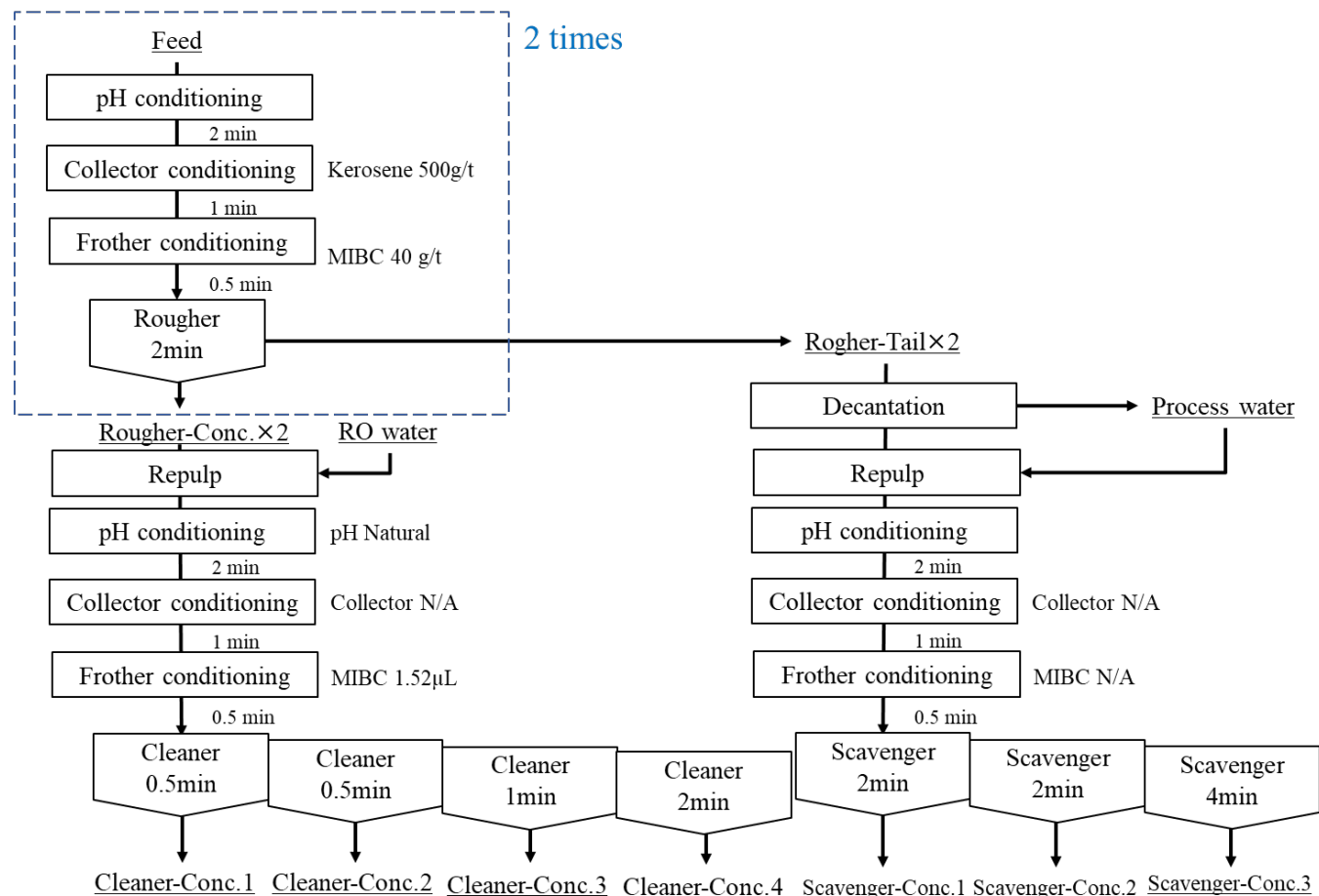


図 26 精選・清掃選フロー【粗選：Kerosene 500 g/t（自然 pH）/精選（精選給鉱：粗選精鉱 2 回分）：捕収剤なし（自然 pH）/清掃選（清掃選給鉱：粗選尾鉱 2 回分）：捕収剤なし（自然 pH）】

表 7 精選・清掃選試験結果【粗選：Kerosene 500 g/t（自然 pH）/精選（精選給鉱：粗選精鉱 2 回分）：捕収剤なし（自然 pH）/清掃選（清掃選給鉱：粗選尾鉱 2 回分）：捕収剤なし（自然 pH）】

Concentrate	Recovery [%]							Grade in concentrate [%]							Grade in tailings [%]						
	Froth	Co	Cu	Insoluble Li	Mn	Ni	C	Co	Cu	Insoluble Li	Mn	Ni	C	Co	Cu	Insoluble Li	Mn	Ni	C		
Cleaner-Conc.1	17.1	9.1	15.3	8.0	9.0	9.0	29.6	4.59	0.43	1.28	5.55	9.55	66.29	9.43	0.49	3.03	11.57	19.99	32.60		
Cleaner-Conc. 1,2	26.9	14.3	23.7	12.5	14.1	14.1	46.7	4.58	0.42	1.27	5.54	9.53	66.77	10.08	0.50	3.26	12.37	21.38	27.97		
Cleaner-Conc. 1,2,3	34.5	18.7	30.1	16.3	18.5	18.4	59.8	4.66	0.42	1.29	5.65	9.70	66.56	10.67	0.51	3.49	13.11	22.67	23.51		
Cleaner-Conc. 1,2,3,4	39.0	21.9	33.9	19.1	21.7	21.6	66.7	4.83	0.41	1.34	5.87	10.07	65.53	11.01	0.52	3.62	13.53	23.40	20.99		
Cleaner-Conc. 1,2,3,4 +Scavenger-Conc. 1	41.7	25.3	36.5	22.2	25.1	25.0	68.4	5.22	0.42	1.45	6.34	10.90	62.92	11.02	0.52	3.64	13.54	23.42	20.81		
Cleaner-Conc. 1,2,3,4 +Scavenger-Conc. 1,2	42.8	26.8	37.5	23.6	26.6	26.4	69.0	5.38	0.42	1.50	6.53	11.24	61.88	11.02	0.52	3.65	13.53	23.41	20.77		
Cleaner-Conc. 1,2,3,4 +Scavenger-Conc. 1,2,3	45.7	30.7	40.0	27.5	30.5	30.4	70.5	5.78	0.42	1.64	7.03	12.10	59.18	10.98	0.53	3.65	13.49	23.33	20.85		
Cleaner-Tail.	15.9	16.3	12.9	14.8	16.5	16.3	16.9							8.81	0.38	2.53	10.92	18.63	40.57		
Scavenger-Tail.	38.3	53.0	47.1	57.7	53.0	53.3	12.6							11.88	0.59	4.11	14.56	25.28	12.65		

3-13-4 粗選＋第 1 精選＋第 2 精選＋第 3 精選

図 27 に本試験のフローを示す。Kerosene を 500 g/t 添加し、自然 pH で 2 min 間粗選を行った。得られた粗選精鉱は試薬を加えずに自然 pH で 2 min 間第 1 精選を行った。得られた第 1 精選精鉱は試薬を加えずに自然 pH で 2 min 間第 2 精選を行った。得られた第 2 精選精鉱は試薬を加えずに自然 pH で 2 min 間第 3 精選を行った。

表 8 に結果を示す。各段階の精選で得られる精選精鉱中の金属元素品位を確認すると精選の回数が増加するにつれて金属元素品位が低下していることが確認された。このことより精選回数を増やすことで精鉱に混入する金属を減らすことができることが分かった。

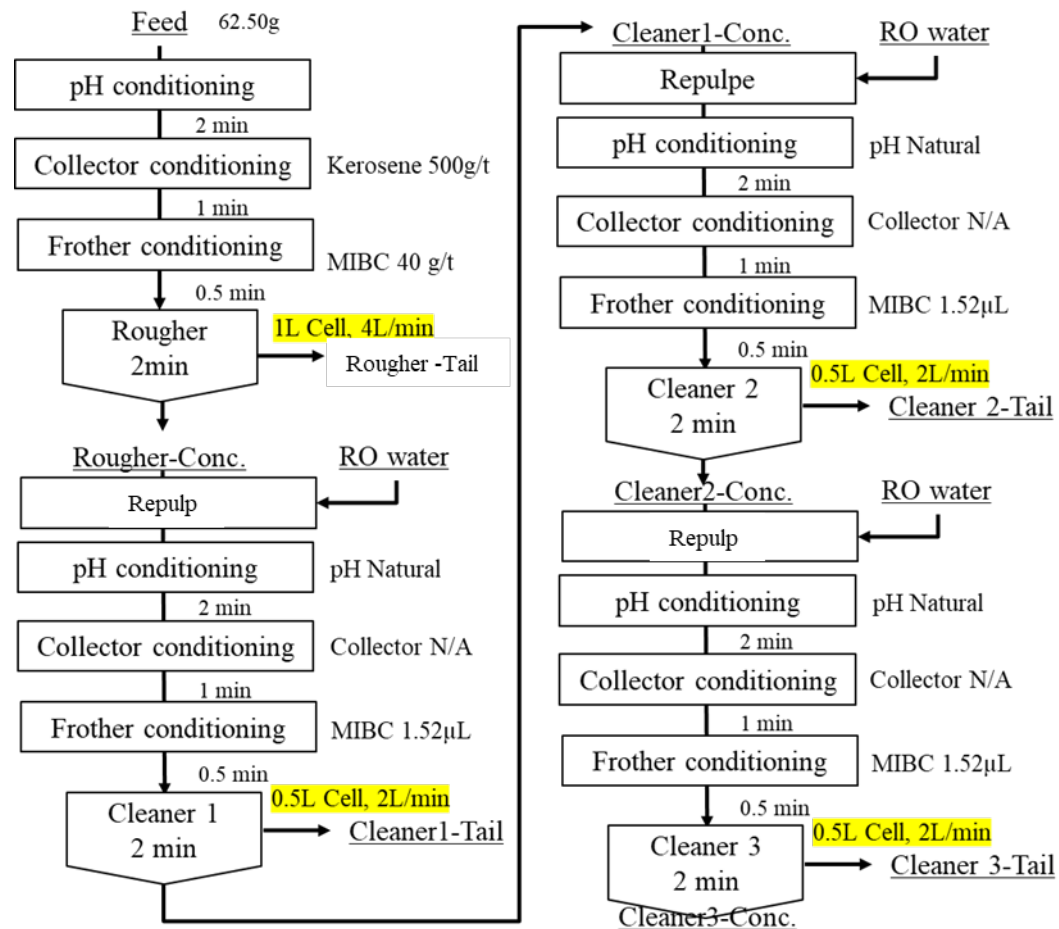


図 27 三段精選試験フロー【粗選 2 min : Kerosene 500 g/t (自然 pH) /第 1 精選 2 min : 捕収剤なし (自然 pH) /第 2 精選 2 min : 捕収剤なし (自然 pH) /第 3 精選 2 min : 捕収剤なし (自然 pH)】

表 8 三段精選試験結果【粗選 2 min : Kerosene 500 g/t (自然 pH) /第 1 精選 2 min : 捕収剤なし (自然 pH) /第 2 精選 2 min : 捕収剤なし (自然 pH) /第 3 精選 2 min : 捕収剤なし (自然 pH)】

Concentrate	Recovery [%]							Grade in concentrate [%]							Grade in tailings [%]						
	Froth	Co	Cu	Insoluble Li	Mn	Ni	C	Co	Cu	Insoluble Li	Mn	Ni	C	Co	Cu	Insoluble Li	Mn	Ni	C		
C3-Conc.	26.0	12.3	19.5	10.8	12.1	12.0	48.4	4.24	0.40	1.05	5.02	8.84	72.80	10.66	0.57	3.04	12.82	22.85	27.27		
C2-Conc.	30.4	15.7	23.2	13.6	15.5	15.4	54.6	4.65	0.40	1.13	5.50	9.74	70.23	10.89	0.58	3.14	13.10	23.35	25.49		
C1-Conc.	35.8	20.0	27.4	17.2	19.8	19.8	61.7	5.04	0.40	1.22	5.98	10.61	67.49	11.19	0.60	3.25	13.47	24.00	23.29		
R-Conc.	42.6	26.9	32.7	23.1	26.7	26.6	68.7	5.67	0.40	1.37	6.76	12.00	63.09	11.45	0.62	3.38	13.78	24.55	21.31		

表 9 四段精選試験結果【粗選 2 min : Kerosene 500 g/t (自然 pH) /第 1 精選 2 min : 捕収剤なし (自然 pH) /第 2 精選 2 min : 捕収剤なし (自然 pH) /第 3 精選 2 min : 捕収剤なし (自然 pH)】/第 4 精選 2 min : 捕収剤なし (自然 pH)】

Conc.	Recovery [%]						
	Froth	Co	Cu	Insoluble Li	Mn	Ni	C
C4-Conc.	23.5	11.2	18.4	10.1	11.0	10.9	43.1
C3-Conc.	25.9	13.1	20.5	11.7	12.9	12.8	46.5
C2-Conc.	30.7	17.0	24.4	15.1	16.8	16.8	53.7
C1-Conc.	38.6	25.0	30.8	22.1	24.8	24.7	64.6
R-Conc.	53.3	40.0	42.9	35.2	39.8	39.8	80.1
Feed							

Conc.	Conc. products	Grade in concentrate [%]						Tailings products	Grade in tailings [%]					
		Co	Cu	Insoluble Li	Mn	Ni	C		Co	Cu	Insoluble Li	Mn	Ni	C
C4-Conc.	FC	4.24	0.40	1.05	5.02	8.84	68.08	RT+1CT+2CT +3CT	10.33	0.54	2.86	12.43	22.14	27.64
C3-Conc.	FC+4CT	4.49	0.40	1.10	5.32	9.40	66.82	RT+1CT+2CT	10.44	0.54	2.90	12.56	22.37	26.79
C2-Conc.	FC+4CT+3CT	4.93	0.40	1.20	5.85	10.37	64.94	RT+1CT	10.66	0.55	2.99	12.83	22.85	24.82
C1-Conc.	FC+	5.76	0.40	1.39	6.87	12.19	62.24		10.87	0.57	3.09	13.08	23.30	21.40
R-Conc.	FC+3CT+2CT +1CT	6.67	0.41	1.61	7.98	14.17	55.76	RT	11.45	0.62	3.38	13.78	24.55	15.87
Feed									8.90	0.50	2.44	10.69	19.01	37.15

4 ブラックマス B からのカーボンの分離浮選試験

浮選によるブラックマス B (BMB) からのカーボン分離を検討するため、浮選試験を実施した。

4-1 粗選試験手順

3-1 と同じ手順を標準手順として粗選試験を実施した。

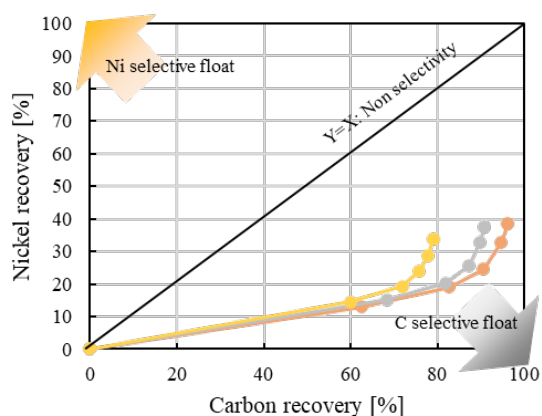
4-2 捕収剤

4-2-1 目的

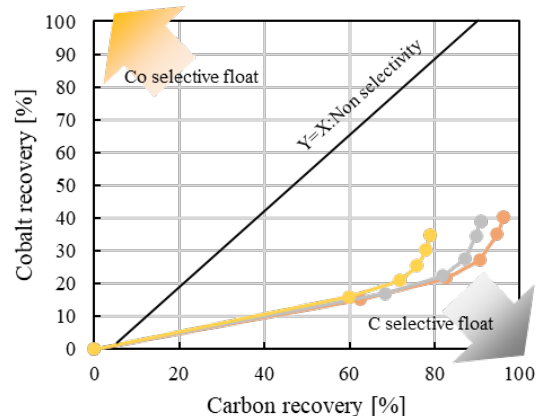
Kerosene を用いた。捕収剤によるカーボンおよび金属元素の浮選挙動を調査するため、添加量を変化させて浮選試験を実施した。

4-2-2 結果

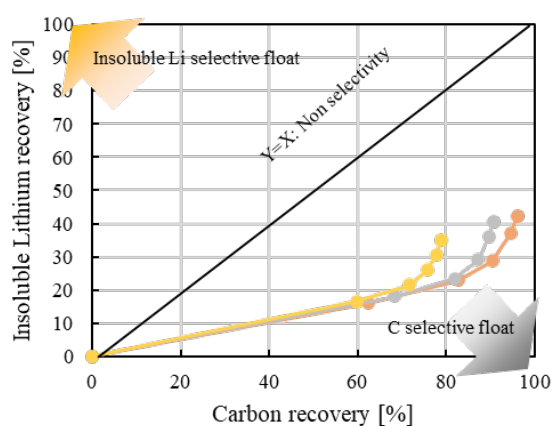
図 29 に自然 pH (pH 約 11) で捕収剤添加量を変化させた浮選試験結果を示す。捕収剤は添加しない方が、各金属とカーボンの分離性が高いことが確認された。



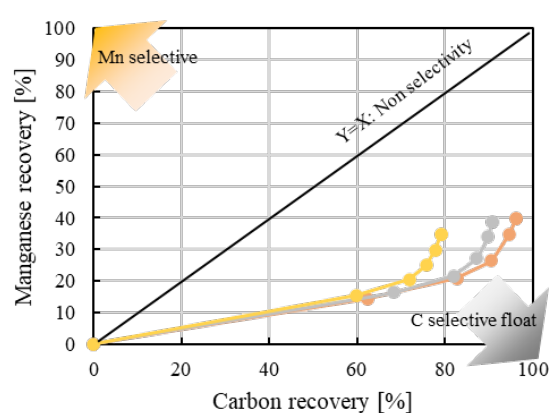
(a) Ni 回収率と炭素回収率の関係



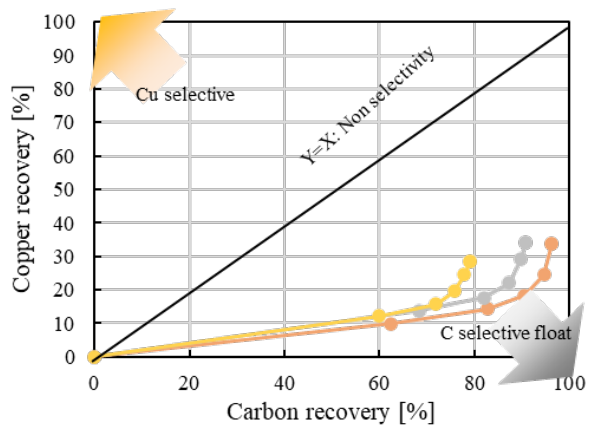
(b) Co 回収率と炭素回収率の関係



(c) 難溶性 Li 回収率と炭素回収率の関係



(d) Mn 回収率と炭素回収率の関係



(e) Cu 回収率と炭素回収率の関係

	pH	Kerosene dosage [g/t]
	Natural	0
	Natural	10
	Natural	50

図 29 BMB の自然 pH における捕収剤 Kerosene 添加量による金属元素とカーボン回収率の関係

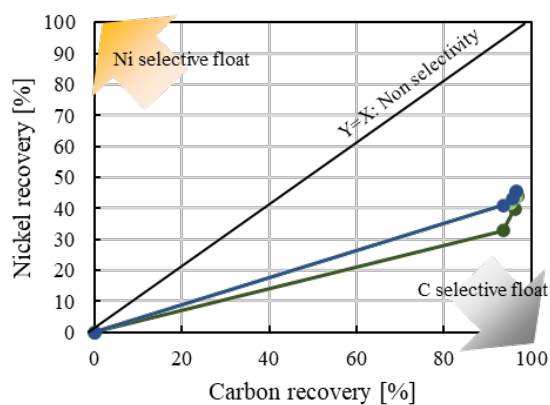
4-3 送気量

4-3-1 目的

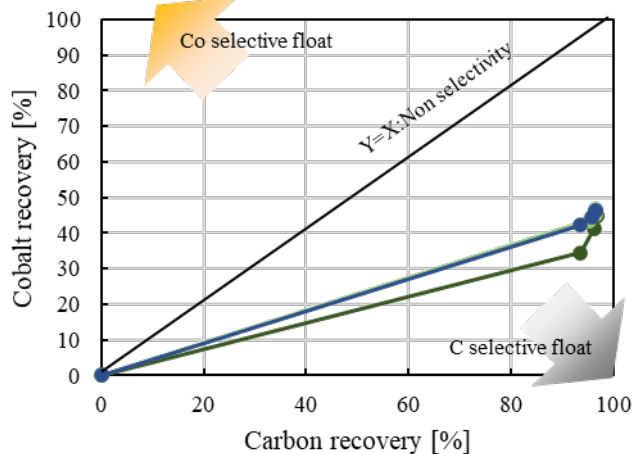
浮選機の空気送気量によるカーボンおよび金属元素の浮選挙動を調査するため、1L の浮選セルにて送気量を変化させて浮選試験を実施した。

4-3-2 結果

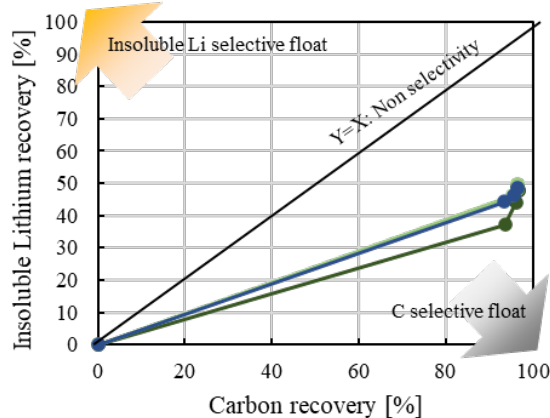
図 30 に浮選試験結果を示す。送気量は少ない方が金属とカーボンの分離性が高いことが確認された。



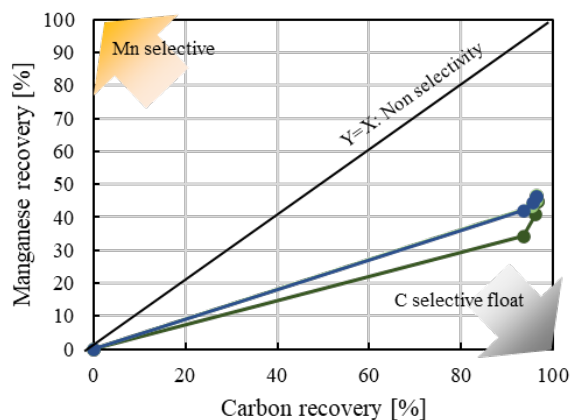
(a) Ni 回収率と炭素回収率の関係



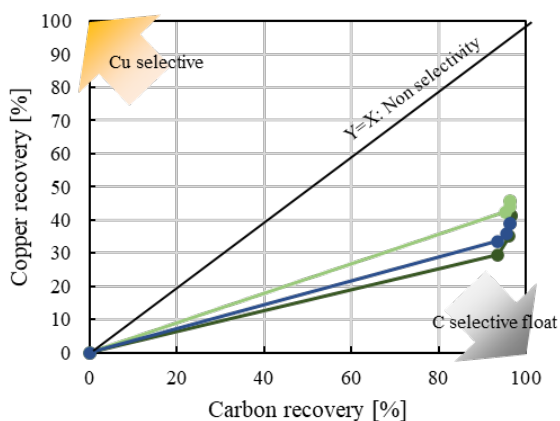
(b) Co 回収率と炭素回収率の関係



(c) 難溶性 Li 回収率と炭素回収率の関係



(d) Mn 回収率と炭素回収率の関係



(e) Cu 回収率と炭素回収率の関係

	pH	Aeration [L/min]
	Natural	2
	Natural	4
	Natural	8

図 30 BMB の 1L 浮選セルにおける吸気量による金属元素とカーボン回収率の関係

4-4 超音波使用

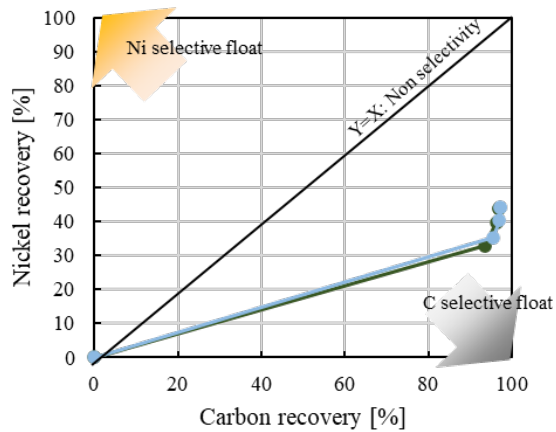
4-4-1 目的

ブラックマスは細粒であり、有価金属と炭素が凝集等することで分離性が悪化することが懸念された。そのため、浮選前の試料に超音波をかけることで両者が分散することを試みて、試験を行った。

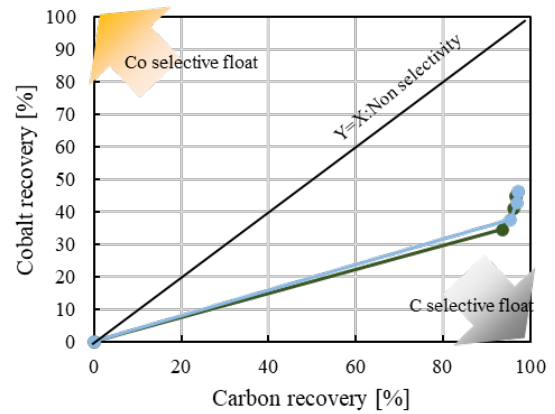
試料約 30g を 100mL の純水を入れたビーカーにて、常温で超音波は 5 分間かけた。

4-4-2 結果

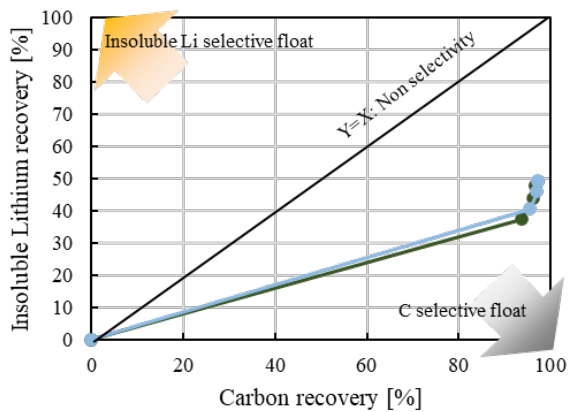
図 31 に結果を示す。浮選前の試料に超音波をかけても、金属とカーボンの分離性は向上せず、超音波有り無しで殆ど結果は変わらなかった。



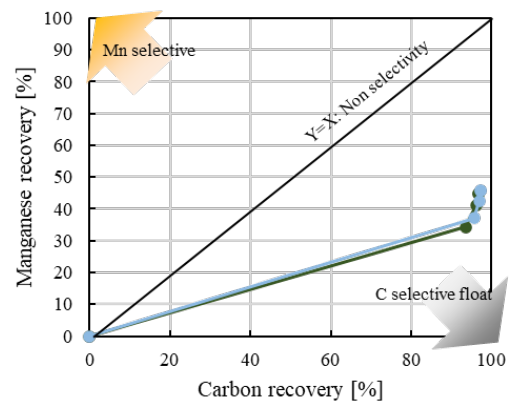
(a) Ni 回収率と炭素回収率の関係



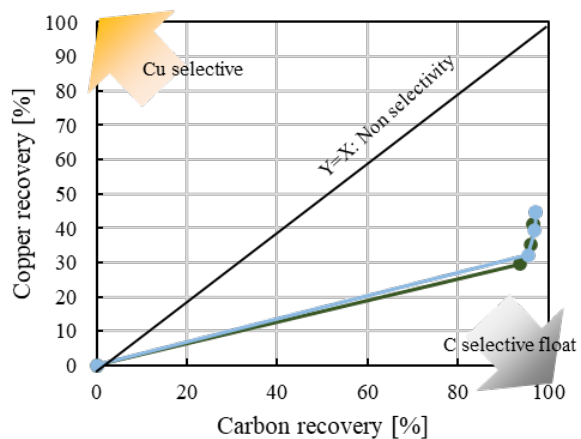
(b) Co 回収率と炭素回収率の関係



(c) 難溶性 Li 回収率と炭素回収率の関係



(d) Mn 回収率と炭素回収率の関係



(e) Cu 回収率と炭素回収率の関係

	pH	Ultrasonic conditioning time [min]
	Natural	0
	Natural	5

図 31 浮選前における超音波分散の有無による金属元素とカーボン回収率の関係

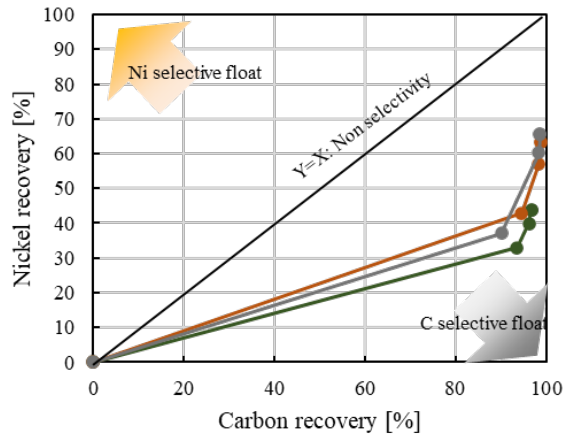
4-5 焙焼サンプルの浮選

4-5-1 目的

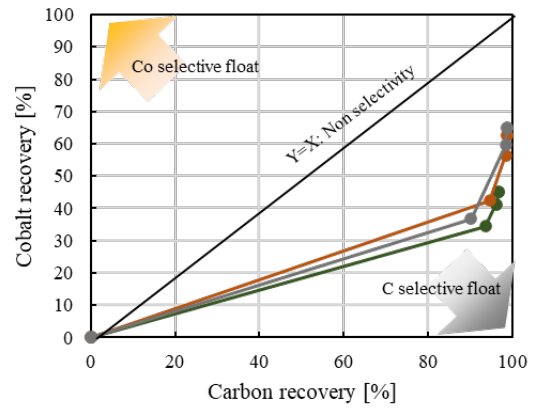
実験で用いるブラックマスの焙焼条件等は不明であるため、選鉱試験の視点では焙焼が十分されていない可能性が考えられる。特に金属とカーボンを接着させているバインダー等が残存している懸念もあり、再焙焼することが選鉱試験にとって有効になる可能性がある。従って、ブラックマスを焙焼した後に、浮選試験を試みた。詳細な焙焼条件や焙焼手法は、5.ブラックマスの焙焼試験の項目に示す。当試験では、焙焼条件は 700℃で 2 時間または 4 時間で実施し、その後は同様な条件で浮選試験を行った。

4-5-2 結果

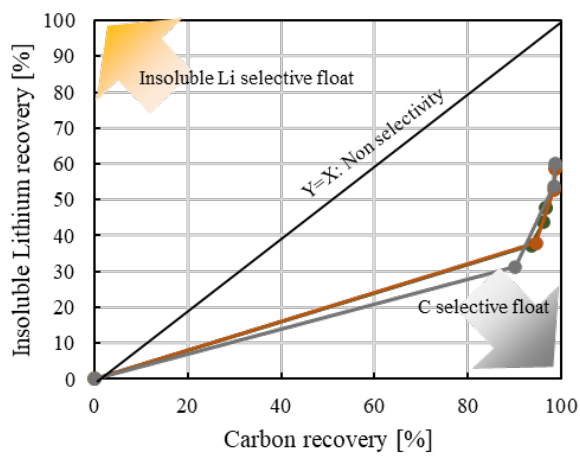
図 32 に結果を示す。再焙焼後の浮選結果は、再焙焼しない浮選よりも金属とカーボンの分離性は向上しなかった。



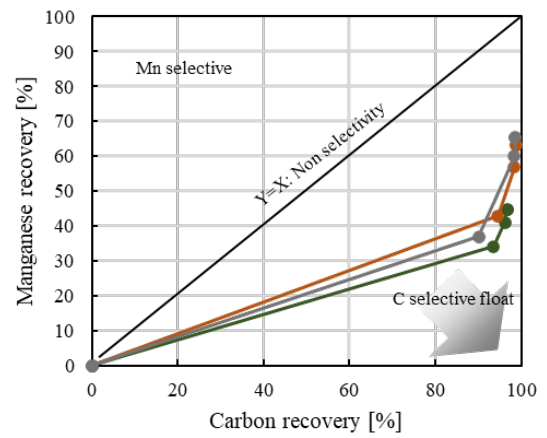
(a) Ni 回収率と炭素回収率の関係



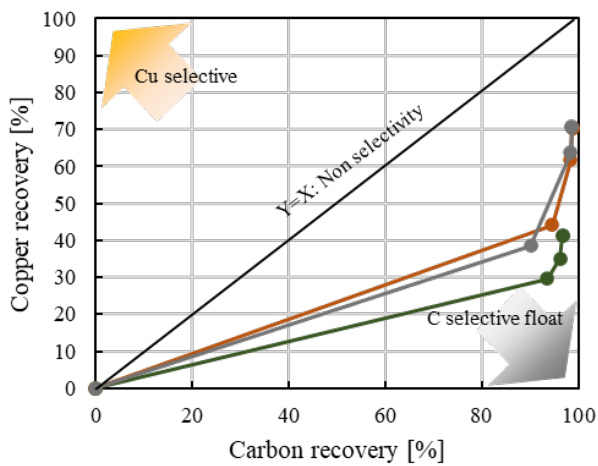
(b) Co 回収率と炭素回収率の関係



(c) 難溶性 Li 回収率と炭素回収率の関係



(d) Mn 回収率と炭素回収率の関係



(e) Cu 回収率と炭素回収率の関係

	pH	Kerosene dosage [g/t]	Roasting at 700°C[hours]
	Natural	500	No roasting
	Natural	500	2
	Natural	500	4

図 32 浮選前における再焙焼の有無による金属元素とカーボン回収率の関係

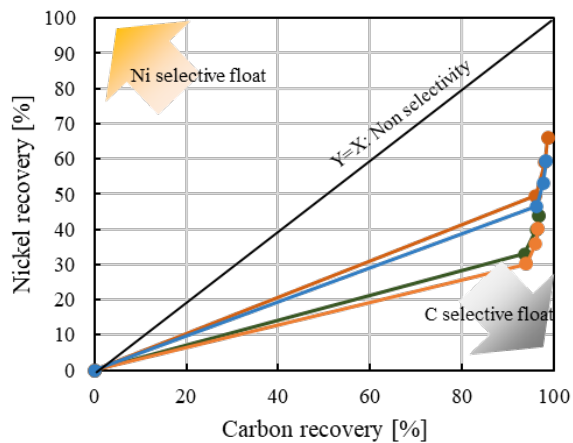
4-6 再磨鉱サンプルの浮選

4-6-1 目的

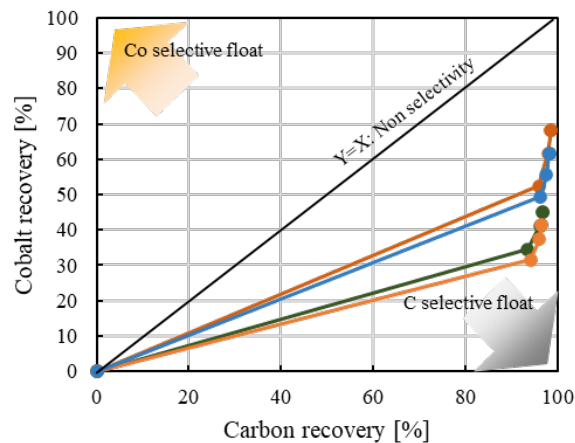
浮選前にサンプルを磨鉱することによって、金属とカーボンの単体分離性が向上する効果や、粒子表面がフレッシュになることで浮きやすさが変化するなど浮選結果が向上する可能性があるため、浮選前に再磨鉱した。磨鉱時間は、2.5 分間、5 分間、10 分間にて試験を試みた。

4-6-2 結果

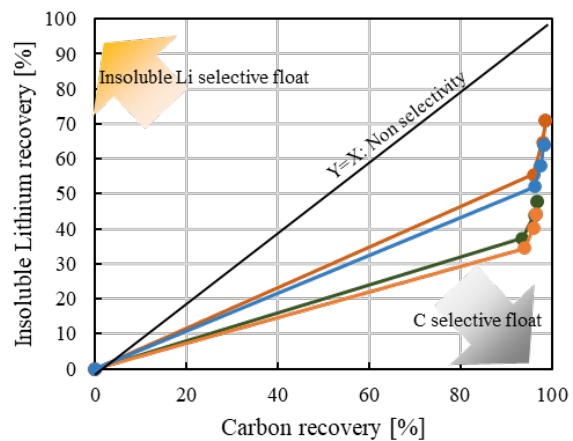
図 33 に結果を示す。再磨鉱した場合は、再磨鉱しなかった場合よりも金属とカーボンの分離性が向上しなかった。また、再磨鉱時間は短いほど分離性が高まることが確認された。



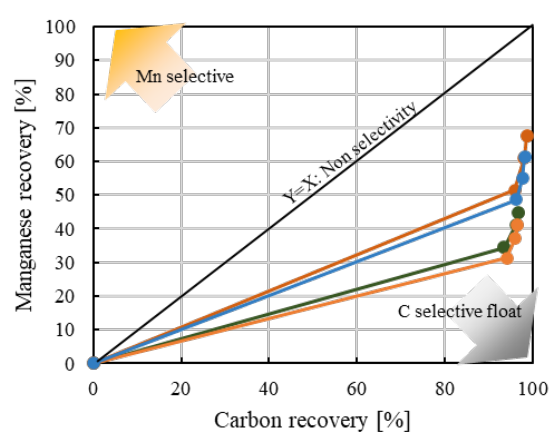
(a) Ni 回収率と炭素回収率の関係



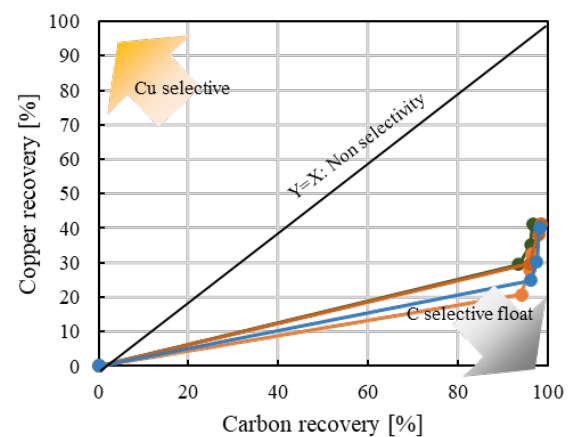
(b) Co 回収率と炭素回収率の関係



(c) 難溶性 Li 回収率と炭素回収率の関係



(d) Mn 回収率と炭素回収率の関係



(e) Cu 回収率と炭素回収率の関係

	pH	Kerosene dosage [g/t]	Grinding[min]
	Natural	500	No Grinding
	Natural	500	2.5 min
	Natural	500	5 min
	Natural	500	10min

図 33 浮選前における再磨鉱の有無による金属元素とカーボン回収率の関係

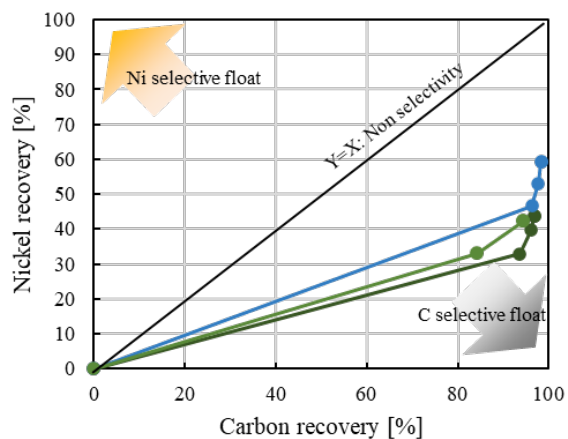
4-7 再磨鉱サンプルの浮選時間の影響

4-7-1 目的

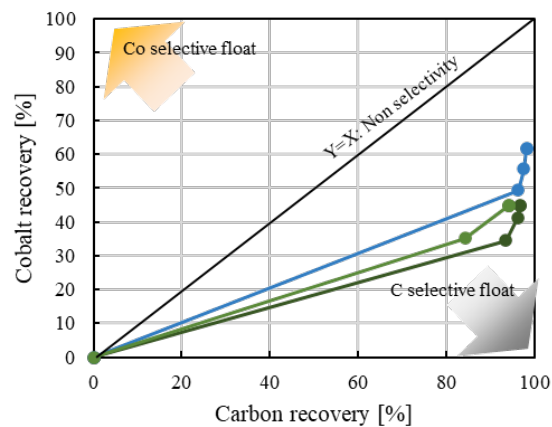
浮選前に再磨鉱したサンプルを用いて試験した場合の浮選時間の影響を把握するため、各時間ごとに浮選試験を行った。浮選時間は、1 分間、4 分間、8 分間とした。

4-7-2 結果

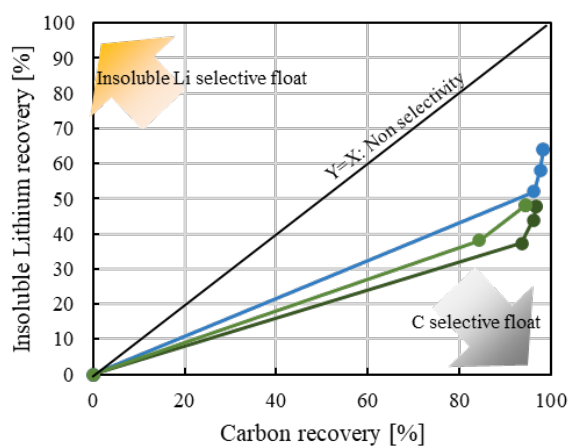
図 34 に結果を示す。BMA サンプルと同様に、再磨鉱して浮選すると金属とカーボンの分離性は向上しなかった。また、浮選時間は短いほど分離性が高まることが確認された。



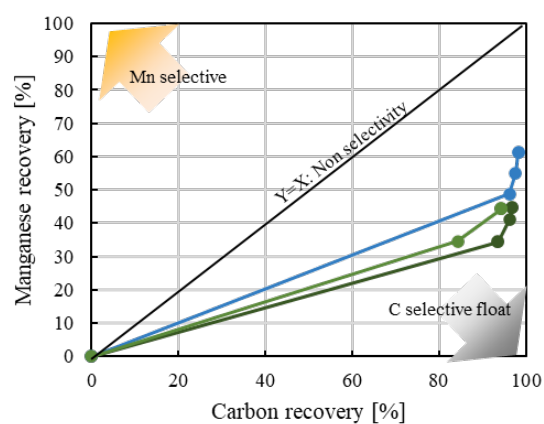
(a) Ni 回収率と炭素回収率の関係



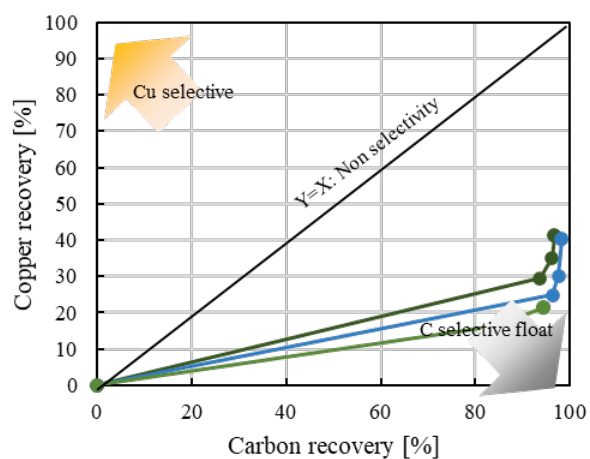
(b) Co 回収率と炭素回収率の関係



(c) 難溶性 Li 回収率と炭素回収率の関係



(d) Mn 回収率と炭素回収率の関係



(e) Cu 回収率と炭素回収率の関係

	pH	Grinding[min]	Time[min]
	Natural	0	8
	Natural	5	1
	Natural	5	8

図 34 浮選前における再磨鉱および浮選時間による金属元素とカーボン回収率の関係

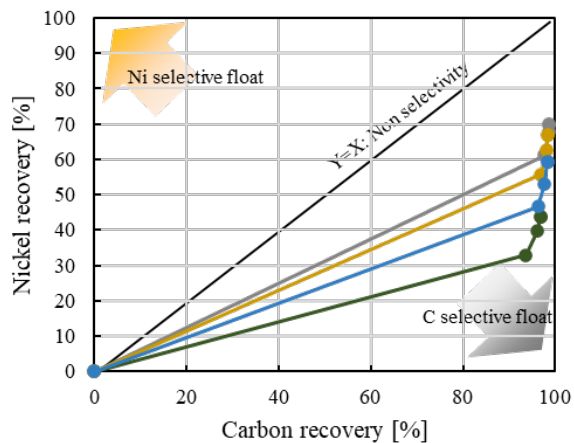
4-8 再磨鉱サンプル+抑制剤添加

4-8-1 目的

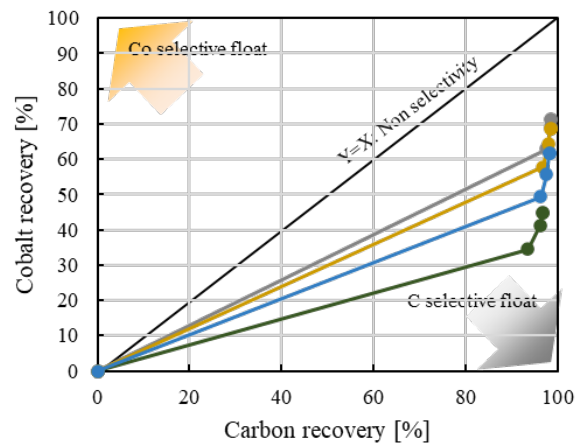
今までの試験結果から、焙焼や再磨鉱しても各金属は浮きやすくなってしまうことが確認されたので、金属を抑制する目的で抑制剤の添加を試みた。抑制剤は水ガラス (Na_2SiO_3) を用いて、添加量は 50g/t-sample、100g/t-sample とし、再磨鉱後のサンプルを用いて試験を行った。

4-8-2 結果

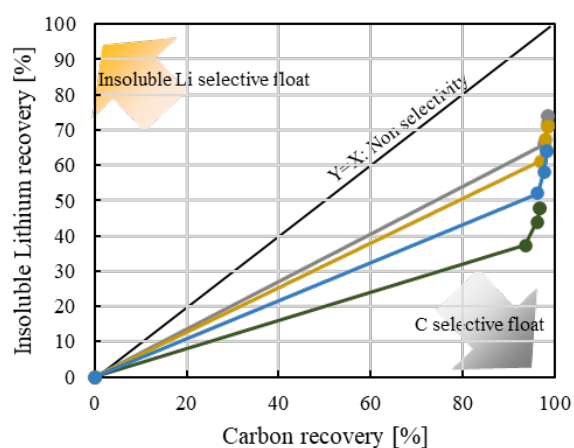
図 35 に結果を示す。抑制剤を添加した場合には、添加しない場合と比較して金属とカーボンの分離性が向上しなかった。さらに、抑制剤を添加した場合の方が金属は浮きやすくなる結果となった。したがって、今回用いた水ガラスは当試験では適していない抑制剤であることが確認された。



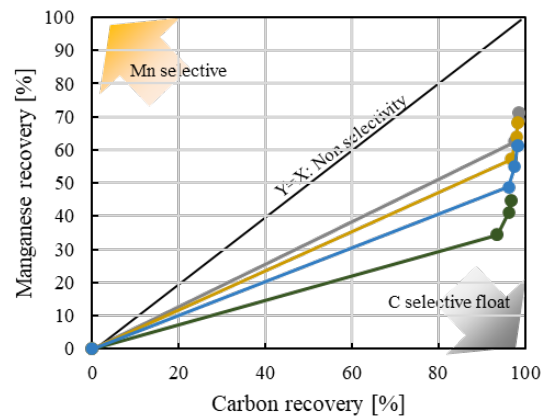
(a) Ni 回収率と炭素回収率の関係



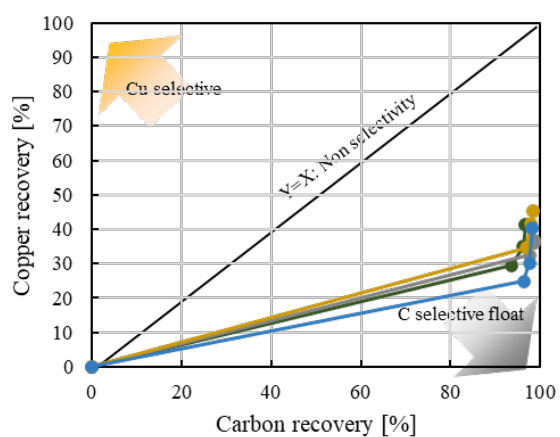
(b) Co 回収率と炭素回収率の関係



(c) 難溶性 Li 回収率と炭素回収率の関係



(d) Mn 回収率と炭素回収率の関係



(e) Cu 回収率と炭素回収率の関係

	pH	Grinding[min]	Na ₂ SiO ₃ [g/t]
	Natural	0	0
	Natural	5	0
	Natural	5	50
	Natural	5	100

図 35 浮選前における再磨鉱および抑制剤添加による金属元素とカーボン回収率の関係

5 ブラックマスの焙焼試験について

5-1 概要

実験で用いるブラックマスの焙焼条件等は不明であるため、選鉱試験の視点では焙焼が十分されていない可能性が考えられる。特に金属とカーボンを接着させているバインダー等が残存している懸念もあり、再焙焼することが選鉱試験にとって有効になる可能性がある。従って、BMA、BMB サンプルの再焙焼試験を実施し、XRD 分析を行った。なお、再焙焼サンプルの浮選試験結果は 3-9、4-5 にそれぞれ示したとおり。また、焙焼試験とは異なるが、関連性が高いため BMA、BMB の TG-DTA 分析結果も本項に示す。

5-2 実験条件

BMA、BMB を磁性るつぼに秤量し、マッフル炉（デンケン KDFS80）を用いて、大気雰囲気下でるつぼに蓋をして焙焼試験を実施した。実験条件は焙焼温度と保持時間を変え、BMA、BMB について各 6 サンプルを焙焼した。昇温は、昇温速度を 10℃/分とし、120℃で 1 時間保持後に目標焙焼温度まで昇温した。詳細な実験条件を表 10 に示す。

表 10 実験条件（焙焼試験）

試料質量 (g)	65、 70
るつぼ	磁性るつぼ（蓋付き）
焙焼温度 (℃)	450、 600、 700
昇温速度 (℃/分)	10
保持時間 (hr)	2、 4
雰囲気	Air

5-3 結果

5-3-1 焙焼試験による質量変化

焙焼実験前後のサンプルの質量変化を表 11 に示す。BMA、BMB 共に焙焼温度の上昇に伴い、サンプル質量の減少割合が大きくなったことがわかる。BMA、BMB 共に焙焼温度 700℃で 4 時間保持したサンプルにおいて、約 7%の質量が減少した。これらの質量減少の理由は、水分、カーボン、残存バインダーの揮発等が考えられる。

表 11 焙焼前後のサンプル質量

No.	サンプル	焙焼温度(℃)	保持時間(hr)	実験前 質量(g)	焙焼後 質量(g)	質量較差(g)	割合(%)
1	BMA	450	2	70.00	69.51	-0.49	-0.70
2	BMA	450	4	70.00	69.33	-0.67	-0.96
3	BMA	600	2	65.00	63.32	-1.68	-2.58
4	BMA	600	4	65.00	62.75	-2.25	-3.46
5	BMA	700	2	65.00	60.84	-4.16	-6.40
6	BMA	700	4	70.00	65.05	-4.95	-7.07
7	BMB	450	2	70.00	68.82	-1.18	-1.69
8	BMB	450	4	70.00	68.85	-1.15	-1.64
9	BMB	600	2	65.00	63.75	-1.25	-1.92
10	BMB	600	4	65.00	63.66	-1.34	-2.06
11	BMB	700	2	65.00	60.76	-4.24	-6.52
12	BMB	700	4	70.00	64.79	-5.21	-7.44

5-3-2 XRD 分析結果

焙焼試験後の BMA、BMB サンプルについて、XRD 分析結果を行った。BMA の分析結果を図 36、BMB の分析結果を図 37 に示す。BMA と BMB の XRD 分析結果を比較すると、各ピーク強度は異なるが、焙焼温度の増加に伴うピーク変化は同様な傾向を示した。元試料と比較して、焙焼温度 450℃におけるサンプルではピークに大きな変化は見られなかった。一方で、焙焼温度 600、750℃におけるサンプルでは各ピークに変化が見られた。具体的なピークの変化としては、焙焼温度の上昇に伴い、①C のピーク強度の減少、②CoNi 及び NiC のピーク強度の増加、③CoO、 $\text{Li}_{1.185}\text{Co}_{0.815}\text{O}$ のピークの消失、MnO のピークを新たに確認した。これらのピーク変化より、焙焼温度が高くなるほど C、Mn が Co、Ni、Li 酸化物の還元に寄与すると考えられる。

また、元試料の焙焼温度についての情報はないものの、元試料と焙焼温度 450℃ではピークに変化が見られず、600、700℃ではピークに変化が見られたことから、元試料は 450℃前後で焙焼したと推察される。

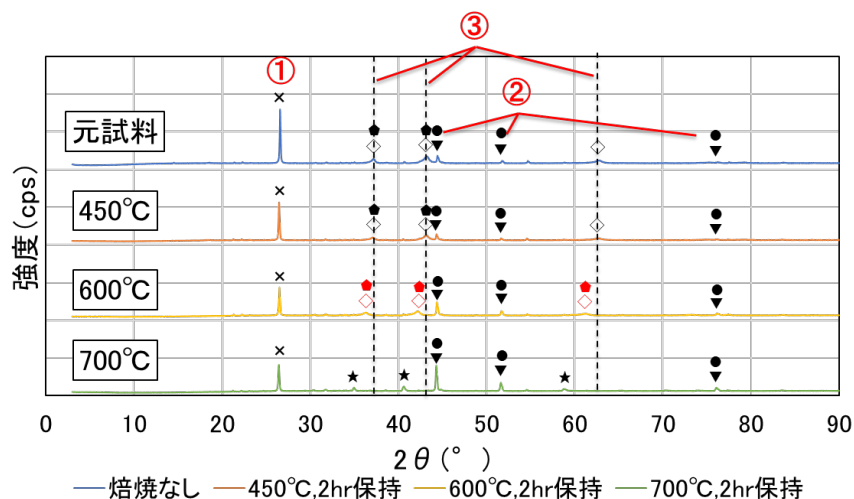


図 36 XRD 分析結果 (BMA)

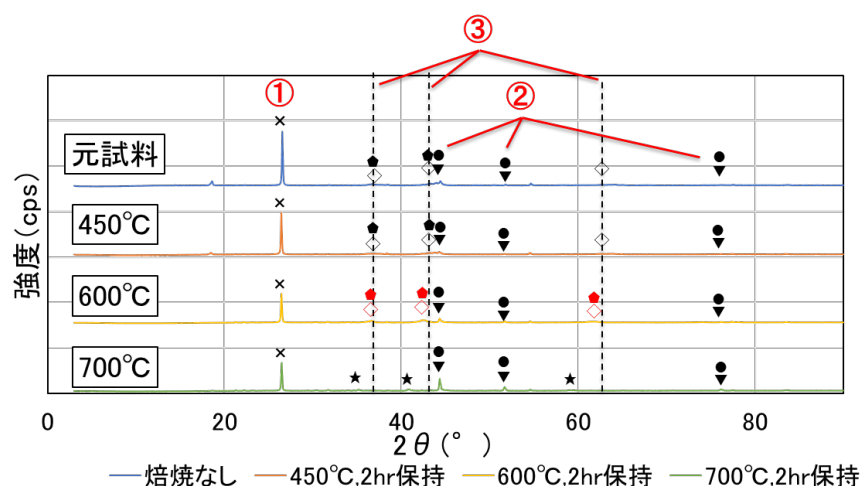


図 37 XRD 分析結果 (BMB)

5-3-3 TG-DTA 分析結果

示差熱天秤・質量分析同時測定装置 TG/DTA (リガク・サーモプラス 2 型) を用いて、再焙焼をしていない BMA、BMB について TG-DTA 分析を実施した。TG-DTA 分析は焙焼試験と関連性が高いため、本項に結果を示す。

実験は BMA、BMB の 2 サンプルについて、大気雰囲気下、昇温速度 15°C/分で 900°C まで分析を行った。なお、基準物質は Al_2O_3 である。

BMA の分析結果を図 38、BMB の分析結果を図 39 にそれぞれ示す。BMA と BMB の TG-DTA 曲線は同様の傾向を示した。TG 曲線より、温度上昇に伴い、420°C 付近からサンプル質量の減少が見られ、650°C 付近から減少量が大きくなることが確認された。この結果は、前節 5-3-1 の結果と概ね一致する。また、DTA 曲線より、BMA、BMB 共に 450、700°C 付近で何らかの化学反応が見られた。上に凸の曲線のため

燃焼反応だと考えられる。本分析は傾向を掴むために速い昇温速度(15℃/分)で分析を行ったが、今後、詳細な化学反応を調査する場合には、遅い昇温速度 (1℃/分) で分析を行う必要がある。

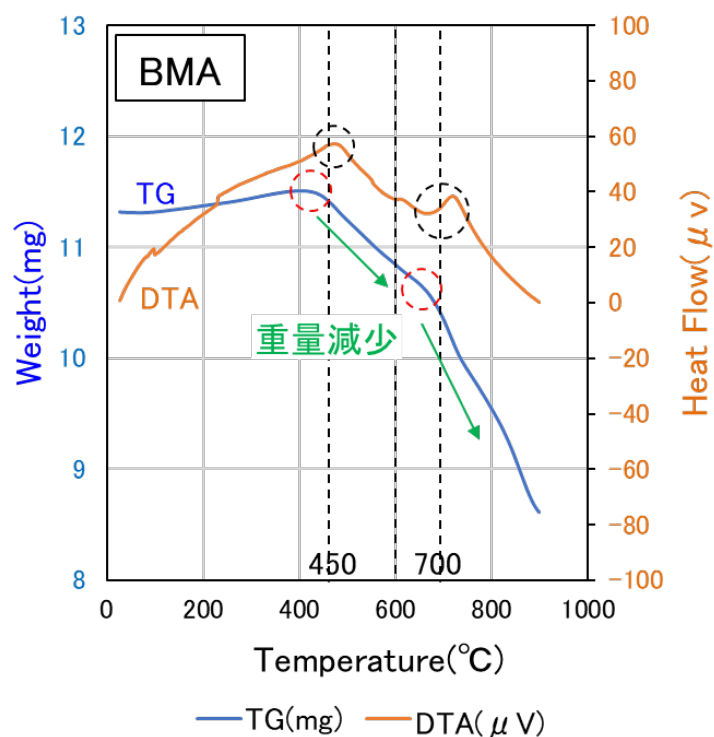


図 38 TG-DTA 分析結果 (BMA)

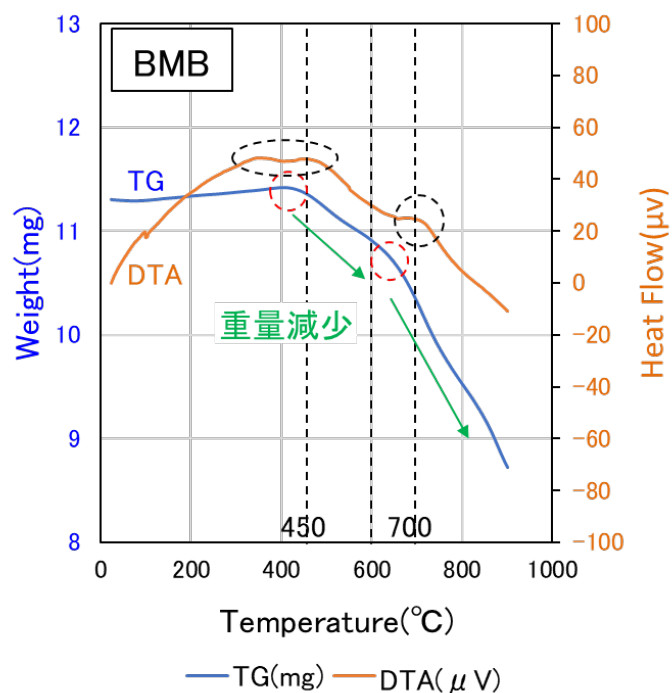


図 39 TG-DTA 分析結果 (BMB)

6 まとめ

物理選別によってブラックマスからカーボンと有価金属を分離することを試みた。

ブラックマスは2種類（BMA、BMB）の試料を使用した。キャラクターゼーションしたところ、Cが主成分でNi, Mn, Co, Cu, Li等の有価金属を含有し、平均粒径(D50)は20 μ m以下の細粒であることが確認された。

浮選試験の条件は、最適pHの検討、パルプ濃度、捕収剤添加、抑制剤添加、浮選セルの大きさ、空気送気量、浮選時間、サンプル前処理（超音波、再焙焼、再磨鉱）、精選、清掃選、など複数試験を実施した。

カーボンと各金属の選択分離性が向上した浮選条件としては、捕収剤や抑制剤は微量または添加しない方が分離性は高く、パルプ濃度は低いほど向上、空気送気量は少ない方が向上、浮選時間は短いほど向上、再焙焼や再磨鉱の前処理はしない方が向上することが確認された。また、浮選前に超音波をかけた場合には、サンプルの分散性が高まったため再現性も取得しやすい試験になったが、カーボンと金属の分離性に大きな影響を及ぼすほどではなかった。清掃選については、実施しても大きな変化はなかった。精選については、最大4回繰り返したところ、精選を繰り返すほどフロス中のカーボン品位は向上した。一方で、精選を繰り返すほどカーボン回収率は低下するため、カーボン品位と回収率のトレードオフの関係であることが確認された。

試験結果が良好だった例として、BMAの4回精選後の濃縮物が挙げられる。粗選後のフロス濃縮物はNi品位：14.2%（Ni混入率：39.8%）、C品位：55.7%（C回収率：80.1%）であったが、4回精選後には、Ni品位：8.8%（Ni混入率：10.9%）、C品位：68.1%（C回収率：43.1%）に向上した。

また、BMBの結果が良好だった例として、粗選後のフロス濃縮物はNi品位：9.7%（Ni混入率：35.0%）、C品位：61.1%（C回収率：93.7%）であった。

これらの結果より、当試料のブラックマスは浮選によってカーボンと各金属をある程度分離できることが確認されたが、有価金属のロス率が1%未満という当初目標には到達しなかった。その要因は、①有価金属分が微粒子だったため浮きやすくフロス側へ濃縮した、②カーボンと金属が凝集や固着して分離性が低かった、などが考えられる。いずれの場合においても、基本的な浮選試験（pH、パルプ濃度、浮選時間、精選、清掃選など）を網羅的に実施したものの、各金属がフロス側へ濃縮してしまっているため、金属を抑制させる方法をさらに組み入れることは必須である。成績改善の可能性としては、別の浮選装置を試す（カラム型など）、別の抑制剤を試す、浮選以外の選鉱プロセス（または浮選と組合せ）を試すことが挙げられる。

参考文献

- GreilRafaela, ChaiJovey, RudelstorferGeorg, MitscheStefan, , LuxSusanne. “Water as a Sustainable Leaching Agent for the Selective Leaching of Lithium from Spent Lithium-Ion Batteries.” ACS Omega [American Chemical Society] 9, 第 7 [February 2024]: 7806-7816.
- RahbaniRakan, HarrisAndrew, , BrysonLeslie. “The introduction of a graphite flotation step in the patented Aurubis Hydrometallurgical flowsheet used for recycling of Li ion battery Black Mass.” Flotation '23. Cape town, 2023.
- VanderbruggenSalces, A., Ferreira, A., Rudolph, M., & Serna-Guerrero, R.A.,. “Improving Separation Efficiency in End-of-Life Lithium-Ion Batteries Flotation Using Attrition Pre-Treatment.” Minerals, 2022: 12(1).
- ZhangDing, L., Yuan, X., He, Y., Wang, H., & He, J.G.,. “Recycling of electrode materials from spent lithium-ion battery by pyrolysis-assisted flotation.” Journal of Environmental Chemical Engineering 9, 第 (6) [2021]: 106777.
- ZhangG., HeY., WangH., FengY., XieW., , ZhuX. “Application of mechanical crushing combined with pyrolysis-enhanced flotation technology to recover graphite and LiCoO₂ from spent lithium-ion batteries.” [J. Clean. Prod.] 231 [2019]: 1418-1427.
- 神谷. “リサイクル優先レアメタル回収技術開発.” 平成 28 年度第 1 回金属資源セミナー. 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構, 2016.
- 劉. “DOWA エコシステムによる廃リチウムイオン電池リサイクル.” 資源・素材 2024 (秋田). 一般社団法人資源・素材学会, 2024. 1606-11-04.