

## B-29 フェロニッケル製造プロセスにおけるニッケルおよび随伴元素 (Co、Cr) の化学状態分析に基づく回収可能性評価

○李 キテイ<sup>1\*</sup>・藤森 崇<sup>1</sup>・高岡 昌輝<sup>1</sup>・大下 和徹<sup>1</sup>・中島 謙一<sup>2</sup>

<sup>1</sup>京都大学大学院 地球環境学堂 (〒615-8540 京都市西京区京都市大桂 C1-3-462)

<sup>2</sup>国立環境研究所 資源循環・廃棄物センター (〒305-8506 茨城県つくば市小野川16-2)

\* E-mail: li.huiting.28v@st.kyoto-u.ac.jp

### 1. 概要

ニッケルは近代の生活と工業生産に欠かせない元素として、経済発展に伴い、1950 年代から需要量が大幅に伸びてきた。ニッケル鉱石は基本的に酸化鉱 (ラテライト鉱石) と硫化鉱の二種類があり、世界での分配は地域によって異なる。よって、ニッケルの鉱石採掘から利用までの各段階は複数の国や地域をまたいで分布している。

ニッケル製錬・生産プロセスに伴う元素はサプライチェーンを通じて国間で移動し、ニッケル製錬プロセスからの元素の散逸および不適切な管理から発生する損失とそれに伴う環境影響が懸念される。したがって、プロセスにおけるニッケルおよび随伴元素の散逸とそれらの化学状態を把握する必要がある。

本研究はフェロニッケル製錬プロセスに関わるニッケルおよび随伴元素 (Co、Cr) について、元素の散逸をマテリアルフロー分析で計算することにより把握し、X線吸収微細構造法 (XAFS)、逐次抽出法、および XRD で鉱石、ダスト、スラグ中元素の化学状態を分析した。これらの結果から、ニッケル、コバルトに対する資源としての回収可能性を検討・評価することを目的とした。

### 2. 実験方法

#### (1) 成分分析及び粉末X線回折分析 (XRD)

フェロニッケル製造工程の試料3種類 (ニッケル鉱石1種類、電炉からの調湿済みダスト1種類、出滓スラグ1種類) に対して、ICP分析法で元素含有量を測定した。試料の前処理はマイクロウェーブ装置 (Milestone general製、ETHOS One) で分解し、ICP発光分析装置 (Thermo ELECTRON製、IRIS Intrepid) で分析を行った。以上の試料について、12時間105℃で乾燥後の粉末を波長分散型 (WD) 蛍光X線回折装置 (リガク製、RINT-UltimaPC)

で分析を行った。

#### (2) 逐次抽出法

逐次抽出はフェロニッケル製造工程の試料 3 種類 (ニッケル鉱石 1 種類、電炉からの調湿済みダスト 1 種類、出滓スラグ 1 種類) を対象として、 $n=3$  で実施した。

逐次抽出法は Tessier et al. (1979) を参考に、試料中に含有される各金属の存在形態を分画した (Table 1)。

Table 1. Conditions required in the sequential extraction of samples.

| Fraction             | Extracting agent                                                                                 | Conditions          |
|----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| F1. Water soluble    | Ion-exchange water                                                                               | 6h, shake           |
| F2. Exchangeable     | 1M CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>                                                            | 6h, shake           |
| F3. Carbonates       | 1M CH <sub>3</sub> COONa under pH5 by CH <sub>3</sub> COOH                                       | 6h, shake           |
| F4. Oxides           | 0.2M HONH <sub>2</sub> ·HCl with 25%(v/v) CH <sub>3</sub> COOH                                   | 6h, 85 °C, shake    |
| F5. Organic/sulfides | 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> under pH2 by 0.02M HNO <sub>3</sub> and 0.02M HNO <sub>3</sub> | 2h, 85 °C, shake    |
|                      | 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> under pH2 by 0.02M HNO <sub>3</sub>                            | 3h, shake           |
|                      | 1.78M CH <sub>3</sub> COONa with 11.1%(v/v) HNO <sub>3</sub>                                     | 30min, shake        |
| F6. Residual         | HF(conc), HCL(conc) and HNO <sub>3</sub> (conc)                                                  | Microwave digestion |

#### (3) XAFSによる結晶形態分析

本研究は 11 種類のニッケル標準試料及びフェロニッケル製造工程からの試料 6 種類に対して Ni K-edge の X線吸収近傍構造 (XANES) の測定を、SPring-8 のビームライン BL01B1 で実施した。

標準試料 11 種類は単体 (Ni 粉末)、硫酸塩 (NiSO<sub>4</sub>、無水 NiSO<sub>4</sub>、NiSO<sub>4</sub>・6H<sub>2</sub>O)、硫化物 (NiS)、フェライ

ト ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ )、酸化物 ( $\text{NiO}$ )、水酸化物 ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ )、塩化物 ( $\text{NiCl}_2$ )、その他鉱物 ( $\text{NiAl}$ 、 $\text{NiAl}_2$ )。

フェロニッケル製造工程からの試料 6 種類はニッケル鉱石 4 種類、電炉からの調湿済みダスト 1 種類、出滓スラグ 1 種類であり、その中に鉱石及びダスト試料は透過法で測定し、スラグ試料のみ蛍光法で測定した。

### 3. 結果と考察

#### (1) 成分分析とXRD

Table 2. Chemical component of ore, dust and slag.

| Sample   | Concentration (mass%) |      |      |      |       |       |      |
|----------|-----------------------|------|------|------|-------|-------|------|
|          | Al                    | Ca   | Co   | Cr   | Fe    | Mg    | Ni   |
| Nake ore | 0.65                  | N/D  | 0.07 | 0.70 | 18.06 | 14.50 | 1.97 |
| Dust     | 1.20                  | 0.04 | 0.06 | 0.44 | 18.24 | 8.70  | 1.95 |
| Slag     | 1.07                  | 0.32 | 0.01 | 0.84 | 8.20  | 20.17 | 0.07 |

Table 3. Main chemical component from XRD.

| Sample   | Component                                                                                                             |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Nake ore | $(\text{Mg,Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ |
| Dust     | $(\text{Mg,Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , $\text{SiO}_2$                       |
| Slag     | $\text{Mg}_{1.64}\text{Fe}_{0.39}\text{SiO}_4$ , $\text{MgNiSi}_2\text{O}_6$                                          |

鉱石、ダスト、スラグに対する成分分析 (Table 2) から、鉱石とダストに含まれた Ni 含量は 1.97% と 1.95% であり、ダストは鉱石と同程度の Ni が含まれていた。また、鉱石とダストの Co 含量も近かった。鉱石とダストの主要成分の Fe と Mg について、鉱石の方が Fe の含量は Mg より少し上回ったが、ダスト中に Mg の含量は少なかった。スラグ中の Ni の含量は明らかに少なく、最も多く存在する元素は Mg で、Fe 含量は減少した。スラグはフェロニッケルプロセスの最終産物の副産物として、Ni と Fe はおおむねフェロニッケルに移動したためである。鉱石からの Co はたいていフェロニッケルに移動するため、スラグから検出された Co の量も少なかった。

一般的に、サプロライトとトリモナイト鉱石は 1.3%-2.5% Ni 及び 0.05%-0.15% Co が含まれ (Crundwell et al., 2011) であり、本研究の鉱石は典型的なラテライト鉱石である。XRD の結果 (Table 3) から、鉱石とダストの主要な結晶相は一種のフェロケイ酸塩 (serpentine) であり、スラグは異なった。 $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  はサプロライト鉱石の主要成分のため、本研究に扱うニッケル鉱石成分と一致する。

#### (2) 逐次抽出法結果分析

Ni に対する逐次抽出の回収率は全て 70% 以上になり、試料別の回収率順番はダスト > 鉱石 > スラグだった。Co も同じような結果が得られたが、鉱石に対する Cr の回収率は Ni と Co より下回り、Cr に対する試料別の回収率はダスト > スラグ > 鉱石だった。それは、鉱石中の Cr は安定性高い結晶体として存在するため、抽出しにくいと考えられる (Raous et al., 2013)。

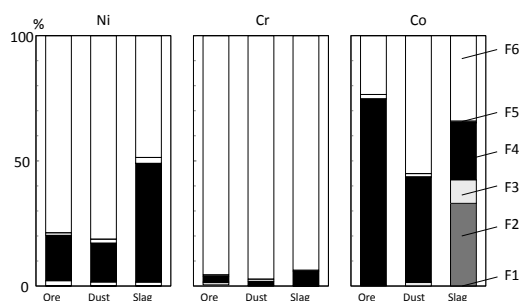


Fig. 1 Rate of fractions of sequential extraction of Ni, Cr and Co within ore, dust and slag.

Fig. 1は試料に対するNi、Cr及びCoの各画分の抽出割合を示したものである。鉱石、ダスト及びスラグについて、Niは主に残留物態 (F6) と酸化物態 (F4) として存在した。鉱石とダストの元素分画は類似の傾向を示した。

また、鉱石、ダスト中に最も多くの状態は残留物態 (F6) だったが、スラグは酸化物態 (F4) だった。Crの90%以上は残留物態 (F6) に分布し、残り部分は主に酸化物態 (F4) として存在した。

Coは元々含有量が少ないが、鉱石とダスト中に主に酸化物態 (F4) と残留物態 (F6) に分布した。しかし、鉱石では、酸化物態 (F4) の割合が残留物態 (F6) より上回ったが、ダスト中は酸化物態 (F4) が下回った。スラグについて、それぞれの画分の割合は残留物態 (F6) > イオン交換態 (F2) > 酸化物態 (F4) > 炭酸塩態 (F3) という結果を示した。Coがイオン交換態などの不安定な形態が大きな割合を示した原因は、抽出剤と結合しやすい形態に由来すると考えられる。

#### (3) XAFS結果解析

鉱石、ダスト及びスラグのXANES測定結果をFig. 2に示す。4つの鉱石中に、Niが最も多く存在する化学形態は水酸化物、次はフェライトであった。一種類の鉱石試料から、酸化物も同定された。ダストの解析結果は鉱石と同じような傾向が見られ、主に水酸化物とフェライトの形態として存在する。鉱石に含まれる水酸化物態の割合が最も高くなったが、ダスト中ではフェライトの割合が増加した。スラグはダスト・鉱石と異なり、フェライトは無くなり、主要な存在形態は水酸化物と酸化物に加えて、金属ニッケルも同定された。

XANESの同定結果とXRD分析、逐次抽出の結果を合わせて考える。Niの逐次抽出結果から、鉱石とダストは残留物態以外にも酸化物態に多く検出され、フェライトは一種のスピネル型結晶構造を持つニッケルと鉄の酸化

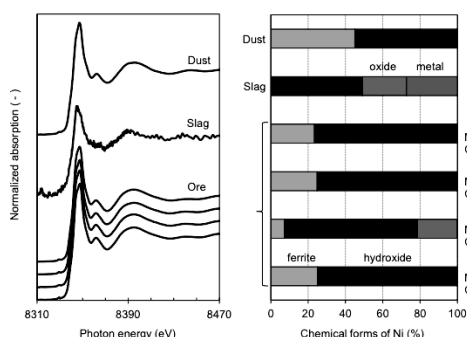


Fig. 2 Ni K-edge XANES spectrum of ore, dust and slag.

物である。鉱石とダストの残留物態に残ったNiは $(\text{Mg}[\text{Ni}, \text{Co}]_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ などとして存在すると考えられ、水酸化物の検出結果と一致した。スラグ中の水酸化物態の割合は約5割であり、残留物態の割合と近かった。検出した金属Niは逐次抽出の結果に反映されなかった原因は、逐次抽出過程に微量元素が各種画分で再分配されたためと考えられる。

#### (4) フェロニッケルプロセスに関わるマテリアルフロー

Fig. 3および4はフェロニッケルプロセス中におけるNiとCoのマテリアルフローを示す。本研究では、1kgのフェロニッケルを製造するために必要な鉱石量、ecoinvent2.0のデータ及び文献とサンプルから収集された参考値をSTANに入力して計算した。これによって得られた未知のフローは、NiとCoの散逸がある程度定量できる。結果から見ると、Niは環境への散逸を除き、未知の流れはインプット全体の $46\pm 23\%$ を占めた。しかし、このモデルは最も単純化するプロセスのため、実際のフェロニッケルプロセス中にダストのリサイクルは考慮されていない。Coに対して、 $18\pm 53\%$ の流れは把握できないことが分かった。

#### 4. 結論

(a) 成分分析から、フェロニッケル製造に扱う鉱石は典型的なサブプロライト鉱石である。ダストは鉱石と同程度の品位のNiが検出され、実際の生産プロセス中にダストは回収され、二次原料として鉱石と合わせて投入される。スラグはフェロニッケルプロセスの最終的な副産物として生産され、NiとCoの含量は少ない。

(b) Niに対する逐次抽出法とXANES分析から、鉱石とダストに存在するNiはほぼ同じ状態、水酸化物とフェライトとして存在する。スラグで少し異なった結果が現れた原因は、スラグに元々含量が少ないNiは逐次抽出過程に、金属元素の再分配が発生したためと考えられる。

Crの逐次抽出結果から、フェロニッケルプロセスからの試料中に大部分のCrは安定状態として存在する。

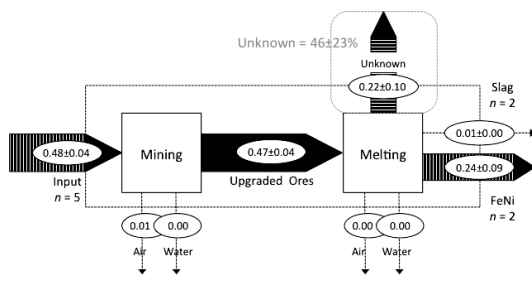


Fig. 3 Material flow of nickel in ferronickel process.

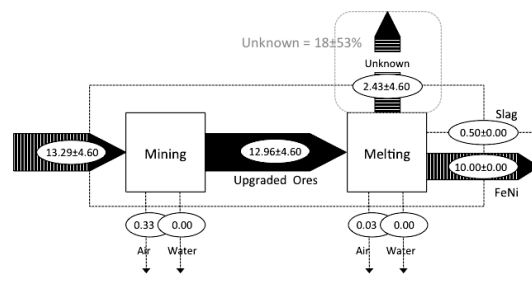


Fig. 4 Material flow of cobalt in ferronickel process.

Coの逐次抽出結果から、鉱石に存在する酸化物態が最も多かったが、ダストは残留物態が上回った。スラグ中に含まれるCo含量は少なかったが、抽出しやすい画分が多く、スラグからCoの回収に対しての新たなヒントになると考えられる。

(c) Ni、Coのマテリアルフロー計算から、Ni及び随伴元素の散逸が発生していることが明らかになった。散逸量を定量化することにより、プロセスから散逸した元素量を把握した。しかし、単純化されたプロセスは実際の流れを全般的に反映することができず、誤差が大きい。マテリアルフロー計算の正確性を上げるため、プロセスの細分化と共に文献、測定データから参考値の追加も不可欠である。

(d) Coはフェロニッケルプロセス中に重要な随伴元素として、フェロニッケルプロセスから分離、回収することが望ましい。インプット段階で先に分離すること(Tsuchida, 2008)、或はスラグから選択性の高い溶媒で回収等を行うことで、Coの散逸量を削減することになると考えられる。

#### 参考文献

- Classen et al. (2009) Life Cycle Inventories of Metals. Final report ecoinvent data v2.1, No 10; Crundwell et al (2011) Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum-Group Metals, Elsevier; Mudd (2010) *Ore Geology Reviews* 38, 9-26; Raous et al. (2013) *Geoderma* 192, 111-119; Tessier et al. (1979) *Anal. Chem.* 51, 844-851; Tsuchida (2008) *Journal of MMIJ* 124, 549-553; van Hullebusch et al. (2005) *Talanta* 65, 549-558