

希硫酸浸出疑似液からの Fe^{2+} - Mn^{2+} / Cu^{2+} - Zn^{2+} の除去と Ni-Co の溶媒抽出分離

光 冨 勝 義*

Selective Removal on Fe^{2+} - Mn^{2+} / Cu^{2+} - Zn^{2+} Ions from Synthetic Sulphuric Acid Leach Solution Which Bear Resemblance to the Leach Liquor from Reduction Roasted Nickel Laterite and Solvent Extraction on Ni-Co

Katsuyoshi MITSUTOMI

In order to get the optimum fundamental conditions on the removal of impurity of metallic ions such as Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} ions, synthetic sulphuric acid solution which bear resemblance to the leach liquor from reduction roasted nickel laterite was used.

Experimental processes were as follows :

1. Selective oxidation - precipitation process on Fe^{2+} and Mn^{2+} ions
2. Selective sulphurization - precipitation process on Cu^{2+} and Zn^{2+} ions
3. Solvent extraction process on Ni - Co

NaClO was used as oxidation reagent for the oxidation of Fe^{2+} and Mn^{2+} ions.

Selective optimum ORP was +1,000 ~ +1,150 mv, pH was 3.3 ~ 3.4 and oxidation temperature was 50 ~ 70°C for oxidation of $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$ and $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{MnO}_2$ as remaining Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} ions into the solution. After removal of Fe^{2+} and Mn^{2+} ions, as secondary stage, Cu^{2+} and Zn^{2+} ions were selectively sulphurized and precipitated with H_2S as remaining Ni^{2+} and Co^{2+} ions into the solution.

Selective optimum ORP was -130 ~ -140 mv and pH was 3.4 ~ 3.5. Mg and Ca were tried to remain into raffinate and bulk of Ni and Co extracted into organic phase in the solvent extraction stage. Versatic Acid No.10 was excellent reagent for bulk extraction of Ni and Co. The extracted bulk of Ni and Co was separated and extracted into organic phase with Cyanex 272. Optimum pH for separation on Co to Ni was 4.70.

1. 緒 論

既報¹⁾した様に石炭を20~30%混入して強還元を行うことによりNi及びCoをそれぞれ100%近く Ni^0 及び Co^0 に還元できるが、Feも同時に40~50%が Fe^0 に還元される。しかし希硫酸で浸出す

*応用理化学科

る過程で最終pHを4.0近くになる様に初期硫酸添加量を調節し 50~70℃に低温加熱しながら空気曝気を行うことにより、 Fe^{2+} イオンを $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 及び $\text{FeO} \cdot \text{OH}$ として完全に除去でき、しかもNi及びCoの浸出率を90%以上にすることができる。しかし希硫酸浸出液中には Ni^{2+} 及び Co^{2+} 以外に少量の Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 及び Ca^{2+} イオン等が同時に浸出される。これらの不純物金属イオンは溶媒抽出を行う前に除去することが望ましいが、その中 Mn^{2+} イオンを水溶液から沈殿除去する方法としてオゾン酸化法²⁾や塩素ガス酸化法^{3) 4)}がある。さらにマンガンノジュール処理法としてのKennecott Copper Corporation 法⁴⁾ではアンモニア浸出後銅アンミン錯イオンの存在下でCOガスを吹き込んで Mn^{2+} イオンを MnCO_3 として沈殿除去している。Hoboken Overpeelt 法⁴⁾ではマンガンノジュールを塩酸で浸出して、Fe-Zn-Mo-Vの溶媒抽出後にCuを CuS として、さらにNi-Coを混合硫化物として沈殿回収しているが、 Mn^{2+} イオンは最終段階で Cl_2 で酸化して MnO_2 として回収している。さらに公害資源研究所法³⁾でもマンガンノジュールを塩酸浸出後Fe-(Ni/Cu)-Coを溶媒抽出分離した後に Mn^{2+} イオンを Cl_2 で酸化して MnO_2 として沈殿回収している。

本実験はニッケルラテライト還元鉱の希硫酸浸出液組成に類似した人工合成液中から Fe^{2+} 及び Mn^{2+} イオンを ClO^- で酸化して $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 及び MnO_2 の形で同時に沈殿除去し、その後 H_2S でCuとZnを CuS 及び ZnS として同時に沈殿除去した。最終段階としてVersatic Acid No. 10 (以下 V. A. No. 10 と記す)を用いてCa及びMgを抽出残液に残し、NiとCoイオンを有機相に共抽出し、さらにCyanex 272を用いてNiとCoの抽出分離を行い、ニッケルラテライト鉱を処理するための基本条件の把握を行った。

2. 供試試験液の作成

ニッケルラテライト鉱に石炭、硫黄、ベントナイト等を添加してペレットを作成し、強還元したペレットを希硫酸で浸出した液組成に近似した人工合成液を作成するために、イオン交換水に和光純薬工業KK製特級試薬を溶解した。

第1表 供試合成液の金属イオン濃度

銘 柄	金属イオン濃度	銘 柄	金属イオン濃度
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3,000 ppm Ni	ZnSO_4 (無水)	50 ppm Zn
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	100 ppm Co	CuSO_4 (無水)	500 ppm Cu
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	100 ppm Fe	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1,000 ppm Mg
$\text{MnSO}_4 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$	100 ppm Mn	CaCl_2 (無水)	200 ppm Ca

H_2SO_4 .. 97%, HCl .. 35%, NaClO .. 有効塩素 5%

合成液の金属イオン濃度を第1表に示す。供試試験液はイオン交換水400 mlに各金属硫酸塩を所定濃度に溶解し、硫酸で調整して最終液量を2,000 ml、pHを2.0にした。各試験毎に200 mlを分取して実験に供した。

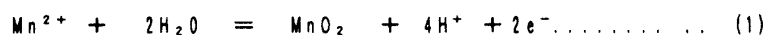
3. 実験方法

実験は最初に ① NaClO による Fe^{2+} と Mn^{2+} イオンの酸化沈殿除去を行い、次に ② H_2S によって Cu^{2+} と Zn^{2+} イオンの硫化沈殿除去を行った。 Fe^{2+} と Mn^{2+} イオンの酸化テストは始めにこれら金属イオンのみを含有した供試試験液の ORP (酸化還元電位、ハンナー製照合電極 HI 3131 白金電極、内部液 3.5M KCl + AgCl で測定) を +1,000 ~ +1,150 mV とし、酸化温度を 25 ~ 70℃、酸化時間を 5 ~ 60 分として実験した。実験終了後水道水で室温まで急速冷却して、その後濾液と残渣に濾別し濾液のみを島津製原子吸光光度計 AA-610S で分析した。 Fe^{2+} と Mn^{2+} イオンの最適酸化条件把握後に Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 及び Co^{2+} イオンを含む供試試験液からの Fe^{2+} と Mn^{2+} イオンの選択酸化除去を行った。 H_2S による Cu^{2+} 及び Zn^{2+} イオンの選択硫化沈殿除去テストでは Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 及び Co^{2+} イオンを含む供試試験液に対して H_2S を室温で 30 分間吹き込みながら ORP を -60 ~ -190 mV に、pH を 3.1 ~ 3.5 に変化させ Cu^{2+} 及び Zn^{2+} イオンを選択的に硫化沈殿させるための最適条件を求めた。溶媒抽出は第 1 表に示した様な濃度の Ni-Co-Ca-Mg を含む合成液を試験液とした。試験液 40ml に 30% 溶媒 (ケロシン : 溶媒 = 70:30、容積比) 40ml を添加し、強撹拌を行いながら NaOH で所定の pH に調整した。その後分液漏斗に液を移し、上下運動をする振盪器で 10 分間振盪した。振盪終了後机上で 10 分間静置して有機相と液相に分離して、液相のみを抜き出し上述に準拠して分析した。初めに V. A. No. 10 を用いて、平衡 pH と Ni-Co-Ca-Mg の等温抽出率との関係を求め、その後 Ni-Co のバルク抽出を行い、担架有機相を 3N HCl (O/A=40ml/40ml) で逆抽出した。その逆抽出した液相から Cyanex 272 を用いて Ni-Co の抽出分離を行った。Co を担架した有機相を 4N HCl で剥離した。これらの試験では試験原液と抽出残液を上述の方法で分析して計算により各金属の抽出率を求めた。

4. 実験結果と考察

4. 1 Fe^{2+} 及び Mn^{2+} イオンの酸化沈殿除去

水溶液中の Mn 及び Fe の形態に関する Pourbaix の pH-電位図⁵⁾ から ORP +1,000 ~ +1,200 mV、pH 3.0 ~ 3.5 の領域では、安定な形態の Fe は $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、Mn は MnO_2 として存在することが判る。 Mn^{2+} に対する酸化剤 ClO^- 存在下での水の還元作用は次の様に考えられる^{6) 7) 8)}。

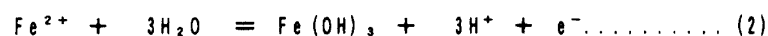


この場合の酸化還元電位 (E) は次の様になる^{7) 8)}。

$$E_{25} = 1.431 - 0.118\text{pH} - 0.029 \log [\text{Mn}^{2+}] \quad (25^\circ\text{C})$$

$$E_{60} = 1.434 - 0.136\text{pH} - 0.034 \log [\text{Mn}^{2+}] \quad (60^\circ\text{C})$$

$[\text{Mn}^{2+}] = 1.82 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 、pH = 3.5 において MnO_2 が生成するための ORP は 25℃ で +1,098 mV、60℃ で +1,050 mV となる。 Fe^{2+} に対しては (2) 式が考えられる。



この場合の酸化還元電位 (E) は次の様になる。

$$E_{25} = 0.967 - 0.177\text{pH} - 0.059 \log [\text{Fe}^{2+}] \quad (25^\circ\text{C})$$

$$E_{60} = 0.870 - 0.198\text{pH} - 0.066 \log [\text{Fe}^{2+}] \quad (60^\circ\text{C})$$

$[Fe^{2+}] = 1.79 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, $pH=3.5$ において $Fe(OH)_3$ が生成するためのORPは $25^\circ C$ で $+509 \text{ mv}$ 、 $60^\circ C$ で $+358 \text{ mv}$ となり $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ への酸化が $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{4+}$ のそれより容易であり、また酸化温度が高い程酸化に必要なORP値は低くて良いことが判る。一方 pourbaixの pH -電位図から $25^\circ C$ 、 $ORP=+1,150 \text{ mv}$ 及び $+1,000 \text{ mv}$ で Co_2O_3 が生成する pH はそれぞれ 4.3 及び 5.1 。 Ni_2O_3 に対しては 3.8 及び 4.7 であるので、 $ORP=1,000 \sim 1,150 \text{ mv}$ 、 $pH 3.4 \sim 3.5$ で Mn^{2+} および Fe^{2+} の選択酸化沈殿処理が可能であることが判る。 Zn^{2+} および Cu^{2+} はこの処理条件下ではイオンの状態でのみ存在しており沈殿は得られない。 $pH 3.8$ で生成する Ni_2O_3 は酸性溶液中では NiO_2 と Ni^{2+} に分解し、この NiO_2 が水溶液中で不安定だから、最後には Ni^{2+} と酸素ガスになる⁶⁾。一方 Co_2O_3 は Ni_2O_3 より弱い酸化剤で水とは反応せずに存在する。したがって $pH 4$ 近くの弱酸性域では、 $Co_2O_3 \cdot nH_2O$ として沈殿しやすくなる⁹⁾。第1表に示す様な濃度の Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 及び Co^{2+} を含む溶液に対して ClO^- 初期濃度を 0.03 mol/l 、 $ORP +1,000 \sim +1,150 \text{ mv}$ 、酸化温度 $60^\circ C$ 、酸化時間30分で処理した場合の結果をFig. 1に示す。

$pH 3.30$ 以上において Mn^{2+} は MnO_2 になり、 Fe^{2+} は $pH 3.1$ 以下でも $Fe(OH)_3$ として酸化固定される。一方 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 及び Ni^{2+} は $pH 3.1 \sim 3.4$ の実験範囲では沈殿は全くみられない。 Co^{2+} は $pH > 3.3$ より高くなるにつれて除去される傾向が見られる。さらに ClO^- 初期濃度を変え、温度を $60^\circ C$ として30分にわたり酸化処理をおこなった。酸化時間の経過と共に pH 値が低下するので 1.25% の $NaOH$ 液を添加して $pH 3.40$ に維持した。ORP値と金属除去率との関係をFig. 2に示す。 $NaClO$ の添加後 Fe^{2+} 及び Mn^{2+} の酸化が行われる間はORP値は 900 mv 以下に低下するが酸化時間の経過と共に再度上昇する。 $NaClO$ の最適添加量以上では30分後には平衡ORP値は $+1,100 \sim +1,150 \text{ mv}$ となり、また最適添加量以下では平衡ORP値は $+850 \sim +900 \text{ mv}$ となった。Fig. 2から明らかな様に Fe^{2+} は平衡ORP $+840 \sim +850 \text{ mv}$ でも酸化沈殿除去されるが、 Mn^{2+} は MnO_2 として除去することは困難で $+1,100 \text{ mv}$ 程度の酸化還元電位が必要である。一方 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 及び Cu^{2+} は平衡ORP

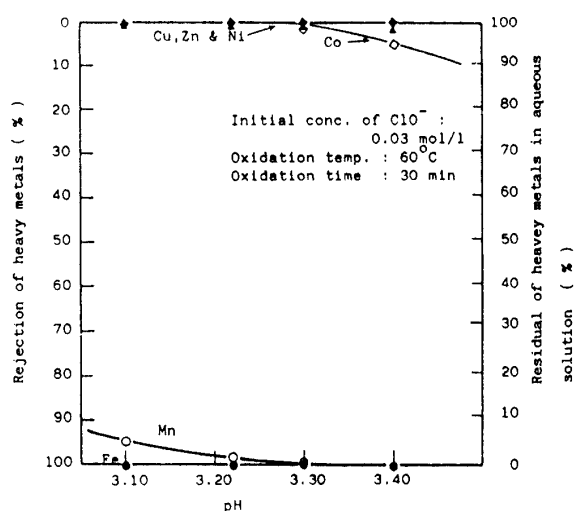


Fig.1 Influence of pH on the rejection of heavy metals

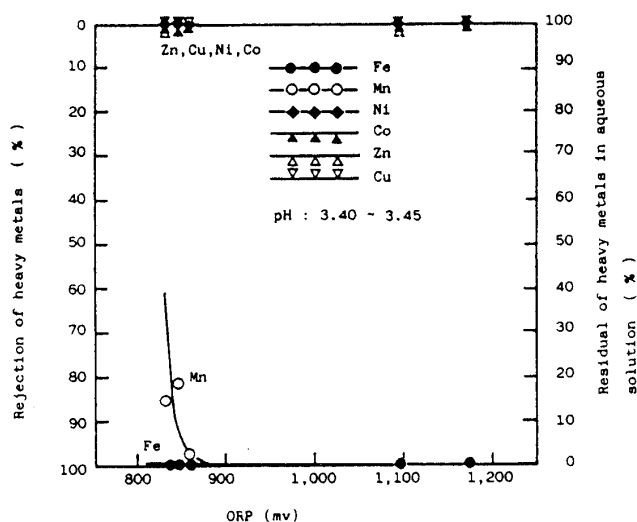


Fig.2 Influence of ORP on the rejection of heavy metals

る。一方 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 及び Cu^{2+} は平衡ORP

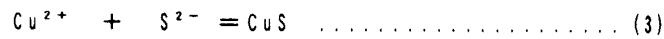
+1,100 ~ +1,150mv でも沈殿除去されずに液中に残留する。

これらの結果から ORP +1,100 ~ +1,150mv, pH 3.30 ± 0.10 が Fe^{2+} 及び Mn^{2+} に対する選択酸化沈殿の最適条件である。酸化沈殿処理した殿物を真空乾燥した後、日本電子製 JDX-8030-1 により X 線回折を行い同定した。その結果 Fe^{2+} は $\text{Fe}(\text{OH})_2$ として酸化沈殿し、 $\text{FeO} \cdot 0\text{H}$ は認められない。

Mn^{2+} は δ - MnO_2 および γ - MnO_2 の混合として存在するが、 Mn_2O_3 および Mn_3O_4 の存在は全く認められない。

4.2 Cu^{2+} 及び Zn^{2+} イオンの除去

珪藻土に H_2S を吸着させた市販の固形硫化水素を加熱して H_2S を発生させて、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 及び Ni^{2+} を第 1 表に示す濃度の人工合成希硫酸溶液に室温で吹き込み ORP と pH を変化させて、 Cu^{2+} 及び Zn^{2+} のみを選択的に硫化除去する試験を行った。pH < 4.0 の酸性領域では H_2S は $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ として存在し、その濃度は 0.11 mol/l 飽和溶液と考えられる^{6) 10) 11)}。したがって Cu^{2+} と H_2S との反応は 25℃ において (3) 式となり、その場合の ORP は (4) 式となる。



$$E_{\text{Cu}} = 1.061 + 0.029 \log [\text{Cu}^{2+}] [\text{S}^{2-}] \dots (4)$$

Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 及び Co^{2+} の硫化反応も同様な計算により (5) ~ (7) 式となるであろう。

$$E_{\text{Zn}} = 0.658 + 0.029 \log [\text{Zn}^{2+}] [\text{S}^{2-}] \dots (5)$$

$$E_{\text{Co}} = 0.589 + 0.029 \log [\text{Co}^{2+}] [\text{S}^{2-}] \dots (6)$$

$$E_{\text{Ni}} = 0.445 + 0.029 \log [\text{Ni}^{2+}] [\text{S}^{2-}] \dots (7)$$

各金属硫化物の溶解度積を $K_{\text{sp-CuS}} = 8.0 \times 10^{-36}$ 、 $K_{\text{sp-ZnS}} = 1.0 \times 10^{-24}$ 、 $K_{\text{sp-CoS}} = 1.0 \times 10^{-23}$ 、 $K_{\text{sp-NiS}} = 2.0 \times 10^{-21}$ ^{6) 7) 11)} とすれば、各金属イオンが硫化金属として沈殿開始する場合の ORP を (8) ~ (11) から求めると $E_{\text{Cu}} = +8\text{mv}$ 、 $E_{\text{Zn}} = -62\text{mv}$ 、 $E_{\text{Co}} = -101\text{mv}$ 、 $E_{\text{Ni}} = -176\text{mv}$ となる。

すなわち沈殿開始の順序は $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Co} > \text{Ni}$ となり、 Cu^{2+} と Zn^{2+} を選択的に沈殿できることが推測される。Fig. 3 は pH 2.0 の供試試験液に H_2S を吹き込み 30 分間にわたり ORP を -110 ~ -130mv に維持しながら NaOH を添加して pH

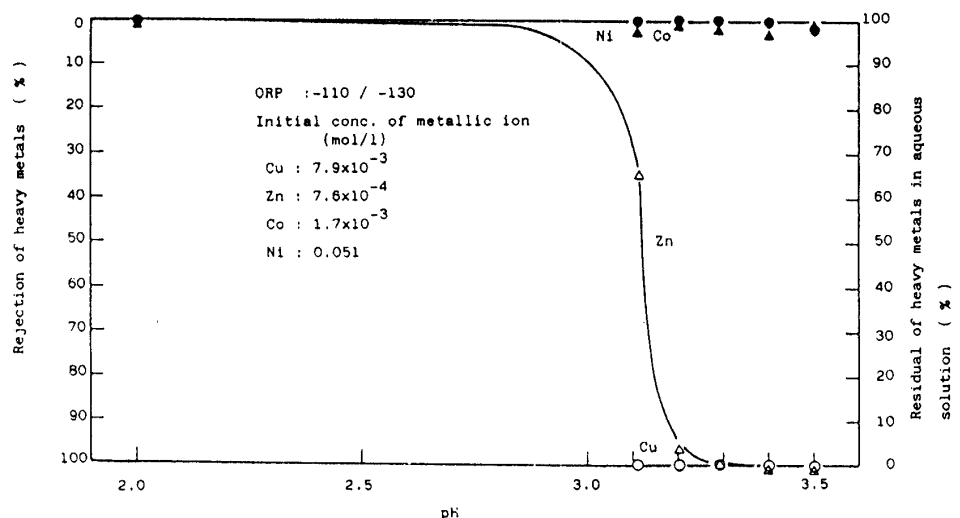


Fig. 3 Influence of pH on the removal as sulphides

た場合の各金属の除去率との関係を示したものである。Cu は pH 3.1 でも完全に沈殿除去される。また Zn は pH 3.1 では 81% が除去されるが、pH > 3.40 になるとほぼ完全に除去されることが判る。一方 Ni 及び Co は ORP -110 ~ -130mv, pH 3.4 ~ 3.5 においても硫化物として沈殿除去されずに水

溶液中に残存している。次にpH 2.0の供試試験液に H_2S を吹き込みながらpH 3.5に保ち、ORPを-60~-190mvに変化した場合の各金属の除去率に及ぼす影響を調べた。その結果をFig. 4に示す。

Cu^{2+} はORP-60mvでも完全に硫化物として沈殿除去されるが、 Zn^{2+} は-60mvでは全く硫化物としては除去されず、-100mvでも88.2%が水溶液中に残存している。ORPが-100mvを越えると Zn^{2+} は ZnS として急速に沈殿除去され、ORP-140mvで除去率は99.4%となり、ほぼ完全に ZnS になる。一方 Co^{2+} はORP-140mvまでは水溶液中に残存するが、その後は CoS として沈殿し始め、-190mvでは43.4%が CoS として沈殿除去される。 Ni^{2+} は Co^{2+} の沈殿の次に-140mvから NiS として沈殿し始め、-190mvでは24.3%が沈殿除去される。以上の

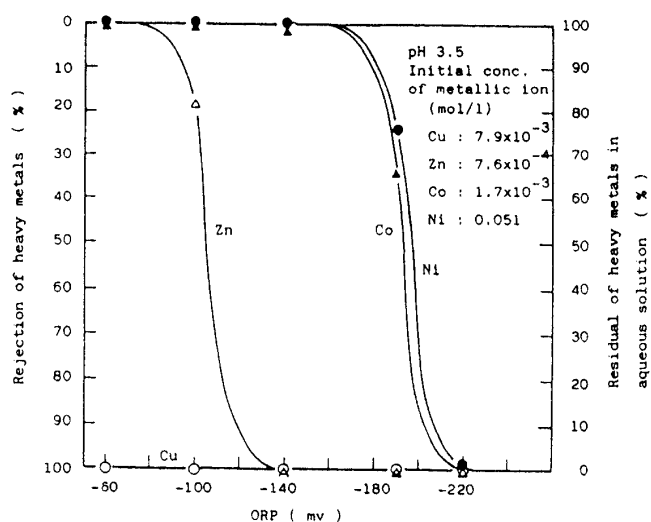


FIG. 4 Influence of ORP on the removal as sulphides

結果から H_2S によりORPを-140mv前後に、pHを3.4~3.5に調節することにより Cu^{2+} 及び Zn^{2+} は硫化物として室温でも完全に沈殿除去され、 Ni^{2+} 及び Co^{2+} は水溶液中に残存させることができる。なお Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 及び Zn^{2+} を除去した後、ORP-220~-240mvになる様に、またpHを3.5に維持することにより比較的純度の高い CoS 及び NiS のミックスサルファイドの回収も可能である。

4. 3 Ni及びCoの溶媒抽出分離

Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 及び Zn^{2+} の不純物金属イオンを除去した水溶液中には、なお Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 及び Co^{2+} イオンが存在する。前2者は酸性領域で沈殿除去できないので溶媒抽出工程で除くことを試みた。Ni-Coの総合抽出を行うために、供試試験液中の Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mg^{2+} 及び Ca^{2+} を第1表に示した様な濃度にした合成液を使用した。30% V. A. No. 10, 30% Dp-8R (2-Ethyl Hexyl Phosphoric Acid) 30% PC-88A (2-Ethyl Hexyl Phosphonic Acid) を用い、O/A (有機相/水相) = 1/1としてCa及び

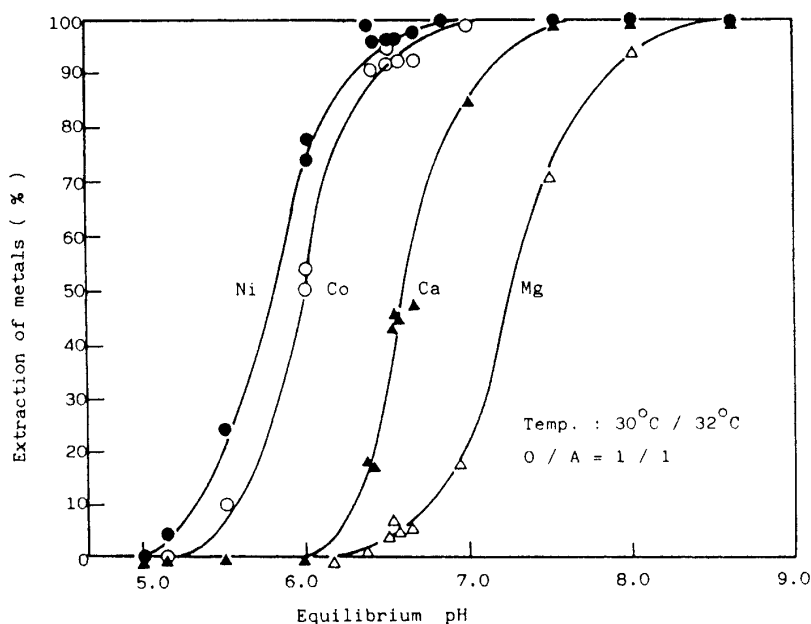


Fig. 5 Effect of pH on the extraction of metals with Versatic acid No.10

Mg に対する Ni-Co の選択性を調べた。V. A. No. 10 のみ選択性がみられた。V. A. No. 10 の平衡 pH と等温抽出曲線を Fig. 5 に示す。

1 段抽出で Ni-Co を 90% 以上総合抽出するため平衡 pH 6.5 で抽出し、その後 3N HCl で逆抽出して 30% Cyanex 272 (2, 4, 4, trimethylpentyl phosphonic acid) により Co を有機相に抽出し、Ni を抽出残液に除去するいわゆる総合抽出分離試験を行った。抽出分離系統における平衡 pH と Ni 及び Co の等温抽出曲線を Fig. 6 に示す。さらに同図に Co-Ni、Co-Ca、Co-Mg の分離指数 (Separation coefficient)、 $Sc_{\text{Co}/\text{Ni}} = (\text{有機相への Co 分配率} \times \text{抽出残液への Ni 分配率}) / (\text{抽出残液への Co 分配率} \times \text{有機相への Ni 分配率})$ 、を示す。

平衡 pH 4.7 以上になると Ni の有機相への抽出率が急増し、Co の Ni に対する選択性が低下するようになる。また $Sc_{\text{Co}/\text{Ca}}$ 及び $Sc_{\text{Co}/\text{Mg}}$ 共に極めて小さく Cyanex

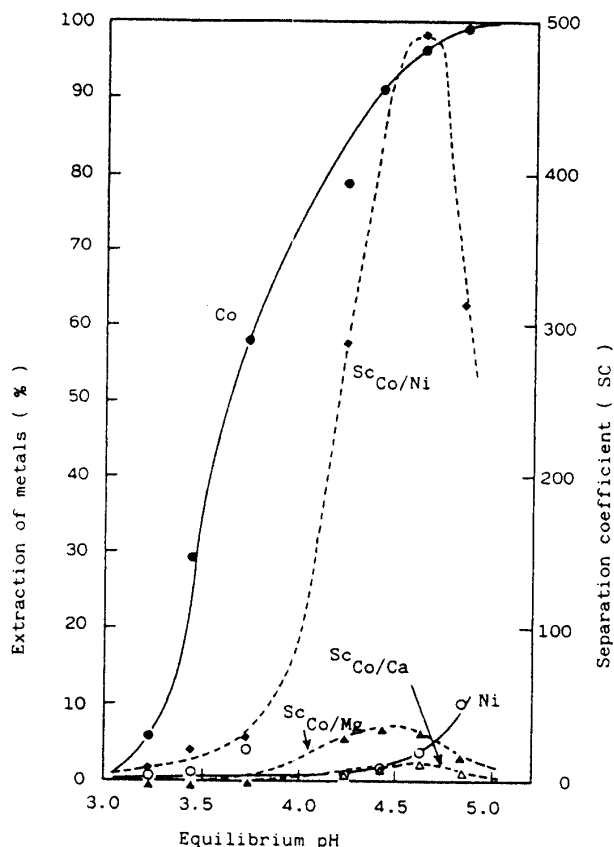


Fig. 6 Effect of pH on the extraction of metals and separation coefficient with Cyanex 272

272 は Ca 及び Mg に対する選択性に乏しい。Fig. 5 に示す様に V. A. No. 10 は平衡 $\text{pH} \leq 6.2$ では Mg に対して選択性を有し殆んど有機相へ抽出されないが、Ca に対しては平衡 $\text{pH} \leq 6.0$ で有機相へ抽出されなくなる。しかし平衡 pH 6.0 では Co 抽出率が 50

% 前後に低下する。このため Ni 及び Co の抽出率を 90% 以上をを期待する場合には Ca の共抽出は避けられない。

Ni-Co 総合系及び分離系を含めた場合の Ni 貴液相及び Co 貴液相への各金属の配分率を第 2 表に示す。Ni 貴液

相及び Co 貴液相への Mg 抽出率は低く、十分に総合系で選択的に抽出抑制が行われたと考えられるが、Ca に対しては両液相に可成り共抽出され総合系での抑制が困難であることが判る。したがって総合系での Ca に対する Ni-Co の選択的抽出剤の選定を計ることが肝要である。

第 2 表 Ni-Co 総合抽出分離成績

	分布率 (%)			
	Ni	Co	Mg	Ca
Ni 貴液相	93.14	3.57	2.40	16.58
Co 貴液相	4.74	89.66	1.68	31.89

5. 結び

1) Fe^{2+} 及び Mn^{2+} イオンの選択酸化沈殿除去

酸化剤として NaClO を用いた。 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ に酸化するのは容易であるが、 $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ に酸化するのに温度の影響が大きく $50 \sim 70^\circ\text{C}$ が必要である。ORP = $+1,100 \pm 50\text{mv}$ 、 $\text{pH} = 3.30 \pm 0.10$ 、 60°C

—30分の酸化で Fe^{2+} 及び Mn^{2+} はそれぞれ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 及び MnO_2 として完全に、同時に選択的沈殿除去を行わせることが可能である。

2) Cu^{2+} 及び Zn^{2+} の硫化沈殿除去

硫化剤として H_2S を用いた。これらの金属イオンは $\text{ORP} = -110 \sim -130 \text{ mV}$ 、 $\text{pH} 3.30 \sim 3.40$ で選択的硫化沈殿が可能である。また ORP が -140 mV を越えると Ni^{2+} 及び Co^{2+} が除去され易くなる。 ORP が -100 mV に達しない領域では Zn^{2+} の硫化が不十分となる。

3) Ni-Co の溶媒抽出分離

まずV. A. No. 10、PC-88A及びDp-8Rによる Ni-Co の総合抽出能力及びCa及びMgに対する選択性を検討した。V. A. No. 10のみが選択性及び抽出能力に勝れており、平衡 $\text{pH} \leq 6.2$ ではMgは有機相への共抽出が行われず、 Ni-Co の抽出率も90%以上が期待されるが、Caに対する選択性はMgに比し劣る。Caの共抽出を抑制するには平衡 $\text{pH} \leq 6.0$ が必要であるが、この平衡 pH ではCoの抽出率が50%程度に低下する。 Ni-Co 分離系にCyanex 272を使用した。Niに対するCo抽出剤として選択性及び抽出能力に勝れ平衡 $\text{pH} 4.70$ で分離指数は最高値を示した。

参 考 文 献

- 1) F. Firdiyono, 光富勝義: ニッケルラテライトの還元鉱に対する硫酸浸出法の適用
資源処理技術, 第39巻, 第3号, pp. 104-111
- 2) 西村忠久、梅津良昭: オゾンによる Mn^{2+} の酸化
資源と素材, Vol. 107, No. 8, 1991, pp. 556-561
- 3) 藤井雄二郎: マンガン・ノジュールの製錬
エネルギー・資源, Vol. 5, No. 2 (1984), pp. 111-117
- 4) A. J. Monhemius: The extractive metallurgy of deep sea manganese nodules
pp. 62-64
- 5) Pourbaix: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions,
pp. 287-603
- 6) G. シャルロー著, 曾根興三, 田中元治訳: 定性分析化学 I, pp. 23-36,
pp. 96-100
- 7) 電気化学協会編: 電気化学便覧 第4版, pp. 27-75
- 8) 若松貴英: イオン平衡, pp. 46-54
- 9) G. シャルロー著, 曾根興三, 田中元治訳: 定性分析化学 II, pp. 279-293
- 10) H. Freiser, Q. Fernando 共著, 藤永太一郎, 関戸栄一共訳: イオン平衡, pp. 70-73
- 11) 垣花秀武, 吉野諭吉, 福富 博: 無機化学, pp. 403

(平成5年12月17日受理)