2成分系マンガノジュール擬似浸出液からの

銅, ニッケル, マンガンの分離

高 橋 克 侑*・若 松 貴 英*

久 保 進**・渡 辺 孝 司***

Separation of Copper, Nickel, or Manganese in a Synthetic Leach
Solution of Manganese Nodules with Two ComponentsKatsuyuki TAKAHASHI, Takahide WAKAMATSU,
Susumu KUBO, and Koji WATANABE

Separation and recovery of copper, nickel, or manganese in a synthetic leach solution with two components similar to a solution from manganese nodules leached by sulphuric acid were investigated as a function of the concentration of collectors as diethyl- and dimethyl- carbamates or of pH. Copper, nickel, and manganese in each quasi-leach solution were collected over 95%. In a strong acid region, however, the recovery of nickel and manganese tends to be remarkably low. Copper and nickel or copper and manganese in the two constituent slution have to some extent a possibility to separate each other using the above mentioned collectors round pH=1. Separation of copper and manganese is better than that of copper and nickel on the basis of the separation index. The conditional stability constant of copper with diethyldithiocarbamate explains a tendency in the flotation recovery of this complex as a function of pH.

1. 緒 言

太平洋の深海底から産出するマンガノジュールは Cu, Ni, Co, Mn, Fe など各種の金属元素を含有し, 近年陸上の鉱石品位の低下や鉱物資源の枯渇から, 将来の Cu, Ni, Co などの資源として注目をあつめている。一説によれば, 太平洋海底の良質なマンガノジュールだけでも 1 兆 7000 億トンもあると推定されており, これに含まれる Cu, Ni, Co, Mn は現在の世界の年間消費量の数 100 年分から数 1000 年分といわれている。しかしながら, マンガンジュール中の Cu, Ni, Co はトドロカイトなどのマンガノ鉱物, およびゲーサイトなどの水酸化物として含有されているので, 従来からの重液選鉱, 磁力選鉱, 浮遊選鉱などの直接的な方法ではその有用金属成分の分離, 回収は容易ではない。そこで現在まで種々の

処理法²⁾が考案されてきているが, そのうちの有用な方法のひとつとして硫酸浸出法がある。この方法ではマンガノジュール全量を溶解しなくても, 有用金属成分だけを選択的に抽出できることが報告されている³⁾。

本研究においては, それ故, マンガンジュールが硫酸浸出法によりその含有する金属成分が浸出されたとした擬似浸出液から, イオン浮選⁴⁾により金属成分を分離, 回収することについて検討を行った。今回はまず最も簡単な 2 成分系擬似浸出液 (Cu, Ni) と (Cu, Mn) をとりあげ, 捕収剤としてはよく知られているジェチルジチオカルバミン酸ナトリウム (以下 DEDTC と略す), ジメチルカルバミン酸ナトリウム (以下 DMDTC と略す) を用いた。これらの試薬は金属イオンと大きな親和力を有し, しかも生成した金属錯体は十分疎水性があるためにイオン浮選に適しているからである。

2. 試料および実験方法

2.1 試 料

擬似浸出液は硫酸浸出法を想定していることから, 市

* 京都大学工学部資源工学教室

** 日本鉱業株式会社

*** 小野田セメント株式会社

昭和56年11月12日受理

Fig. 1. A calibration curve of copper concentrations by the atomic absorption spectroscopy.

販の硫酸銅，硫酸ニッケル，硫酸マンガンをうい，それぞれ蒸留水で金属含有量 4.0 g/l の液を調整した。さらにそれ以下の金属濃度の液が必要な場合には，4.0 g/l の液を適宜希釈して作成した。捕収剤には Cu, Ni に対し DEDTC と DMDTC, Mn に対しては DMDTC 市販一級品を用いた。なほ DEDTC 金属錯体，DMDTC 金属錯体とも起泡剤を添加しなくとも浮上することが報告されているので⁹⁾，浮選実験の際特別に起泡剤を使用しなかった。

2.2 実験方法

(1) 原子吸光分析法による Cu, Ni, Mn の検量線の決定

Cu, Ni, Mn ともに市販の 1000 ppm 原子吸光分析用標準液を蒸留水で正確に希釈し，これをジャーレルアッシュ製原子吸光分析装置で測定し，その吸光量の変化が直線になる範囲の濃度を求めて検量線を作成した。以下，金属濃度を測定する場合には，この濃度範囲になるように試料を希釈してその濃度を求めた。Cu の原子吸光検量線が Fig. 1 に図示されているが，Cu 濃度と吸光度の直線性は良好であることがわかる。また Ni, Mn についても同様な直線性が得られた。

(2) 沈殿実験

液量が 100 cc になったとき，所定濃度になるように調節した擬似浸出液 50 cc をビーカーにとり，水酸化ナトリウムと硫酸で pH を調節しながら蒸留水を加え 90 cc とした。これに捕収剤を所定量含む水溶液 10 cc を加え，スターラーで 5 分間攪拌した後，10 分間沈殿を熟成させた。この上澄み液の pH を測定してから 5A の濾紙で沈殿を濾過し，濾液の残留金属濃度を測定して次式により沈殿率を求めた。

$$\text{沈殿率} = \frac{(\text{原液中の金属量}) - (\text{濾液中の金属量})}{(\text{原液中の金属量})} \times 100 (\%)$$

(2)

(3) 浮選実験

液量が 200 cc となったときに，所定濃度となるように調節した擬似浸出液 100 cc をビーカーにとり，水酸化ナトリウムと硫酸で pH を調節しながら蒸留水を加え 190 cc とした。これを MS 型浮選機に入れ，捕収剤の所定量を含む水溶液 10 cc を加え，気泡を 10 分間かきとった。浮選後，尾液の pH，液量を測定し，さらに尾液中の金属濃度を測定して次式により浮選実収率を求めた。

$$\text{浮選実収率} = \frac{(\text{原液中の金属量}) - (\text{尾液中の金属量})}{(\text{原液中の金属量})} \times 100 (\%)$$

3. 結果および考察

3.1 捕収剤の添加量と沈殿率の関係

擬似浸出液に捕収剤を添加すると，Cu, Ni, Mn ともに難溶性の沈殿ができ，それら沈殿の色は Cu の場合褐色，Ni の場合オリーブグリーンといわれる特有の緑色，Mn の場合は濃度が近い時黒褐色，濃度が高くなるとほんの少し緑色がかかった灰色になる。各擬似浸出液に捕収剤をどの程度加えれば，錯体が固体として沈殿除去できるかを明らかにするため，一例として，自然 pH において銅の擬似浸出液に DEDTC を加えた場合の沈殿率を Fig. 2 に示す。こゝで金属に対する DEDTC の当量とは，Cu が 4 配位金属であるので，金属 1 モルに対し DEDTC 2 モルが配位すると考えて算出された。Fig. 2 によると，Cu の金属濃度が低い場合，DEDTC の添加量が 1 当量までの範囲では，金属錯体は当量関係以上に沈殿していることがわかる。これは Cu:DEDTC の 1:1 錯体が沈殿しているか，あるいはオーレションによって 2 量体ができているものと考えられる⁹⁾。ところが金属濃度が高くなるにつれて沈殿率が全体に低下し，Cu 2.0 g/l の

Fig. 2. Relation between precipitation of Cu-DEDTC complex and DEDTC addition.

Fig. 3. Precipitation of Cu-DEDTC complex and DEDTC addition using copper (II) chloride.

時1当量では100%沈殿せず、2当量加えてはじめて100%の沈殿率がえられている。同様の実験を塩化銅を用いて行なった結果をFig. 3に示すが、この場合にはCu濃度が2.0 g/lの濃い溶液でも1当量で100%沈殿している。従って硫酸銅の場合Cu濃度が高いと過剰のDEDTCが必要となるのは、硫酸塩の活量係数が濃度の増加とともに減少すること起因するのではないかと推察される。Niの場合はCuの場合と同様な傾向を示す。すなわちNi 0.5 g/l, 1.0 g/lではDEDTC 1当量で100%近くの沈殿率をうることができるがNi 2.0 g/lでは2当量程度必要となる。Mnの場合、含結晶水が正確に定量されていないのでDMDTCの量をmgであらわすと、90%以上の沈殿率をうるのはおよそ硫酸マンガンの擬似浸出液0.1 g/lの時100 mg, 1.0 g/lで200 mg, 2 g/lで400 mg, 5 g/lで800 mgである。Mnの低濃度の時に過剰なDMDTCを必要とする。

3.2 擬似浸出液のpHと沈殿率の関係

各金属擬似浸出液に捕収剤を添加した時、その沈殿率

Fig. 4. Precipitation of Cu-DEDTC complex as a function of pH.

をpHの関係としてFigs. 4, 5, 6に示す。ここで×印および破線で表わした曲線は、DEDTC無添加の場合でありpHのみを変化してえられた沈殿率の曲線である。すなわち、この曲線は金属水酸化物が生成する境界を示

Fig. 5. Precipitation of Ni-DEDTC complex as a function of pH.

Fig. 6. Precipitation of Mn-DMDTC complex as a function of pH.

Fig. 7. Precipitation of copper and nickel hydroxide complexes on their solubility products, $10^{-19.9}$ for the former complex and $10^{-15.8}$ for the latter.

すもので、Fig. 7 に示された金属水酸化物の溶解度積に基づく理論的な水酸化物沈殿領域とよく合致している。Figs. 4, 5 から Cu, Ni に関して水酸化物ができる pH 領域では DEDTC の添加量にかかわらず 100% の沈殿率がえられている。実験的には pH が高いために水酸化物が生成しているところへ、DEDTC を添加しても DEDTC 錯塩が十分できることが観察されたし、実験後に測定した pH 値は設定した pH よりも高くなる現象がみられた。このことから金属に配位している水酸基イオンより DEDTC のほうが金属との親和力が強いと考えられる。Fig. 6 の Mn の場合は、沈殿率が 100% を示す pH 9 以上で水酸化物が生成しているのが肉眼でもわかり、pH 12 あたりでは DMDTC を加えても金属錯塩特有の褐色を示さない。

Cu-DEDTC 錯塩の沈殿率は、DEDTC 1 当量添加の場合、pH 0~3 の領域ですこずつ沈殿率が低下しているほかは、ほとんどすべての領域で 100% の沈殿率がえられている。また、DEDTC 0.5 当量の場合でも水酸化物ができる領域以外では pH が下がるにつれて沈殿率はやや低下しているものの、ほぼ添加当量にみあった沈殿率がえられている。いずれの場合も、低い pH 領域で沈殿率が少し下がるのは、DEDTC の酸分解によるものと思われる*。一方 Ni-DEDTC 錯塩の沈殿率は pH が 3 以下になると急激に下がりはじめ、pH 1~2 付近で最底になる。このことはこの pH 領域で Ni-DEDTC 錯塩が不安定なためか、DEDTC の酸分解が錯塩生成反応の結合速度より速いためと考えられる。さらに pH を下げて (pH 0.5~1.0) 実験を行うと、若干沈殿率が上昇する現象がみられる。この現象はあまりにも水素イオンが過剰に存在すると、逆に Ni-DEDTC 錯塩が安定になるためか、あるいはエチルゼンセートのように⁸⁾ DEDTC が分解しなくなるためとも考えられるが、Mn-DMDTC 錯塩の沈殿率が pH 7~8 でいったん減少することの解明と共に今後の検討を要するものと思われる。

3.3 擬似浸出液の pH と浮選実収率の関係

各金属擬似浸出液の pH を変化させたときに、DEDTC および DMDTC 錯塩の浮選実収率がどのように変化するかを明らかにするため、実際に MS 型浮選機を用いて浮上分離した結果を Figs. 8, 9, 10 に示す。Fig. 8 に示される Cu-DEDTC 錯塩の浮選実収率は、DEDTC 1 当量添加の場合低 pH 領域で少し下がるほかは、ほとんど pH の影響をうけないことがわかる。0.5 当量添加の場合、pH が 1~5 ではほぼ当量にみあった浮選実収率がえられているが、水酸化物が生成しはじめる pH 5.5 くらいから急激に浮選実収率は上昇し、さらに pH が高く

* pH の低い溶液に DEDTC を添加すると二硫化炭素特有の臭いがする

Fig. 8. Flotation recovery of Cu-DEDTC complex as a function of pH.

Fig. 9. Flotation recovery of Ni-DEDTC complex as a function of pH.

Fig. 10. Flotation recovery of Mn-DMDTC complex as a function of pH.

なると再び低下している。このような現象が生ずるのは Cu-DEDTC 錯塩が pH 6~7 近辺で安定なためであろう。Fig. 9 の Ni-DEDTC 錯塩の浮選実収率は DEDTC の添加量が 1.0 当量、0.5 当量とも、pH 1~2 で急激に

下がる。また、0.5当量添加の曲線で pH 11 付近では 90%ほどの浮選実収率がえられている。Mn の場合は pH 4~8 では 95%以上の浮選実収率をうることができるが、これより低 pH 側でも高 pH 側でも急速に低下する。

Figs. 8~9 と **Figs. 4~5** を比較してみるとわかるように各 DEDTC 錯塩の浮選実収率は、それらの沈殿率とはほぼ同様の挙動をとるといえる。

3.4 金属一捕収剤錯塩の条件安定度定数

イオン浮選において、金属と捕収剤が反応してできる錯体が、pH によってその安定性にどの程度の影響力を受けるかを知っておくことは、極めて重要なことである。その安定性の目安となる指標として、条件安定度定数⁹⁾が提案されている。

一般に、金属 M と配位子 L が反応して起こる錯形成反応

において、この反応の平衡定数（安定度定数）は

$$\frac{[ML]}{[M][L]} = K$$

で規定される。しかし、実際には溶液中においていろいろの副反応が生じているので、M および L が関与するすべての副反応の影響を考慮しても、なおかつ平衡方程式を簡単な形で表せるような新しい定数、すなわち、条件安定度定数を次のように定義する。

$$\frac{[ML]'}{[M]'[L]'} = K'$$

ここで、[M]': 遊離の金属イオンの濃度だけでなく溶液中に存在し、錯形成剤 L と結合していない全金属濃度、[L]': 遊離の配位子イオンの濃度だけでなく、溶液中に存在し金属と結合していない全錯形成剤濃度、[ML]': 金属イオンと配位子が 1:1 の割合で結合している化学種の全濃度、さらに [M] と [M]', [L] と [L]', [ML] と [ML]' との関係を示す係数 α を導入する。

$$[M]' = \alpha_M [M], [L]' = \alpha_L [L], [ML]' = \alpha_{ML} [ML].$$

この係数 α を用いると

$$K' = \frac{\alpha_{ML} [ML]}{\alpha_M [M] \alpha_L [L]} = \frac{\alpha_{ML}}{\alpha_M \alpha_L} K$$

なる関係がえられる。今 K' , K を K_1' , K_1 とあらわす。金属イオンと配位子が 1:2 の割合で反応する場合も同様に

$$K_2' = \frac{\alpha_M \alpha_L^2}{\alpha_{ML_2}} K_2$$

と示すことができる。分析化学的データ¹⁰⁻¹²⁾が揃っている Cu-DEDTC の条件安定度定数は次のようにして求められる。

Cu^{2+} の水中での副反応は

$$k_1 = \frac{[CuOH^+][H^+]}{[Cu^{2+}]} = 10^{-7.3} \quad (1)$$

$$k_2 = \frac{[Cu_2O^{2+}][H^+]^2}{[Cu^{2+}]^2} = 10^{-10.5} \quad (2)$$

$$k_3 = [Cu^{2+}][OH^-]^2 = 10^{-19.9} \quad (3)$$

$$k_4 = [CuO_2H^-][H^+] = 10^{-17.6} \quad (4)$$

$$k_5 = [CuO_2^{2-}][H^+]^2 = 10^{-16.7} \quad (5)$$

式 (1)~(5) から

$$[Cu^{2+}]' = \left(1 + 2 \cdot 10^{-2.4} + \frac{10^{-7.3}}{[H^+]} + \frac{10^{-25.7}}{[H^+]^3} + \frac{10^{-24.8}}{[H^+]^4} \right) [Cu^{2+}]$$

従って α_M は

$$\alpha_M = 1 + 2 \cdot 10^{-2.4} + \frac{10^{-7.3}}{[H^+]} + \frac{10^{-25.7}}{[H^+]^3} + \frac{10^{-24.8}}{[H^+]^4}$$

となる。一方、DEDTC の副反応はイオンを dtC^- で表わせば

$$k_a = \frac{[H dtC]}{[H^+][dtC^-]} = 10^{3.4} \quad (6)$$

それ故

$$[dtC^-]' = (1 + 10^{3.4}[H^+])[dtC^-]$$

$$\alpha_L = 1 + 10^{3.4}[H^+]$$

となる。また錯形成反応は

$$k_1 = \frac{[Cu dtC^+]}{[Cu^{2+}][dtC^-]} = 10^{14.9} \quad (7)$$

$$k_2 = \frac{[Cu dtC_2]}{[Cu^{2+}][dtC^-]^2} = 10^{28.8} \quad (8)$$

であり、

$$[Cu dtC^-]' = [Cu dtC^-], [Cu dtC_2]' = [Cu dtC_2]$$

から

$$\alpha_{ML} = 1, \quad \alpha_{ML_2} = 1$$

これらから

$$K_1' = \frac{10^{14.9}}{\alpha_M \alpha_L}, \quad K_2' = \frac{10^{28.8}}{\alpha_M \cdot \alpha_L^2}$$

対数をとって次式をうることができる。

$$\log K_1' = 14.9 - \log \alpha_M - \log \alpha_L$$

$$\log K_2' = 28.8 - \log \alpha_M - 2 \log \alpha_L$$

このようにして求められた条件安定度定数を pH の関数

Fig. 11. Conditional stability constants of Cu-DEDTC complex.

として示したものが Fig. 11 である。Cu-DEDTC 錯体は pH 4~7 で安定である。Fig. 11 と Fig. 4 の Cu-DEDTC 錯体の沈殿率、および Fig. 8 の浮選実収率とを比較すれば、pH 6 くらいまではよく対応した傾向を示している。水酸化物が生成し始める pH 6 以上では、沈殿率の場合水酸化物として沈殿している Cu と DEDTC 錯体として沈殿している Cu とを区別することができないため Fig. 11 と Fig. 4 は傾向を異にする。他方、浮選実収率の場合、Fig. 8 における DEDTC の添加量が 0.5 当量の曲線は比較的 Fig. 11 の曲線と一致しており、実験値と安定度の理論はうまく対応している。

3.5 2 成分系 (Cu, Ni), (Cu, Mn) の擬似浸出液の浮上分離

(Cu, Ni), (Cu, Mn) 各 2 成分系の擬似浸出液から Cu と Ni, Cu と Mn を分離・回収する方法について、完全分離はできないにしろ、pH 1~2 で Ni, Mn を余り浮上させず Cu のみを回収するという方法が考えられる。そこで (Cu, Ni), (Cu, Mn) の擬似浸出液をつくり、その pH を変化させて浮上分離を行った結果を示したのが Figs. 12, 13, 14 である。Fig. 12 から DEDTC 1000 mg 添加の場合、pH 1.0 付近で Cu と Ni をある程度分離でき

ることがわかる。しかし、pH が 2.0 に近づくにつれて Ni の実収率は上昇し、分離効果は悪くなる。また DEDTC の添加量を 1300 mg と増加してみたが、Cu の浮選実収率は全体に上昇するものの Ni の浮選実収率も上昇してしまう。したがって、DEDTC の添加量を多くするよりも、pH 1.0~1.5 で適切な添加量を見出すほう

Fig. 12. Separation of copper and nickel from their mixed solution with DEDTC as a function of pH.

Fig. 13. Separation of copper and nickel from their mixed solution with DMDTC as a function of pH.

Fig. 14. Separation of copper and manganese from their mixed solution with DMDTC as a function of pH.

が Cu, Ni の分離効果率はよくなると思われる。次に試薬を DMDTC に変えて同様な実験を行った結果を示す Fig. 13 において、DEDTC と比べて CH₂ グループがひとつ少ない分だけ浮選性が落ちて分離効果は悪くなる。(Cu, Mn) の擬似浸出液の Fig. 14 においては pH 1~2 で Cu は 95%, Mn は 20%と一定しており, Cu と Mn の分離がある程度可能と思われる。次に選別指数¹³⁾との類似の考えから 2 成分 (a, b) 擬似浸出液の分離効果指数を次のように定義する。

$$I_s = \sqrt{\frac{R(F)_a}{R(F)_b} \cdot \frac{R(T)_b}{R(T)_a}} \quad (9)$$

ここに R(F)_a: 成分 a の相対的浮選実収率, R(F)_b: 成分 b の相対的浮選実収率, R(T)_a: 成分 a の相対的浮選棄却率, R(T)_b: 成分 b の相対的浮選棄却率。(Cu, Ni) 擬似浸出液の分離効果指数は 4.7, (Cu, Mn) 擬似浸出液のそれは 8.7 で Cu と Mn の分離効果は Cu と Ni の分離効果よりも良い。

4. 結 言

本研究においては、マンガノジュールが硫酸浸出法により、その金属成分 (Cu, Ni), (Cu, Mn) が浸出されたとしてイオン浮選による金属成分の分離・回収について検討を行った。捕収剤として使用したジェチルカーバメート、ジメチルカーバメートは強酸性領域以外では Cu, Ni と、中性付近で Mn と非常に反応性がよく、浮上分離では 95%以上回収できることがわかった。しかしながら強酸性領域では金属との反応性は悪くなり、特に Ni, Mn の場合は pH 1~2 で急激に沈殿率、浮選実収率は低下した。このことを利用して (Cu, Ni) または (Cu,

Mn) の擬似浸出液から Cu と Ni, Cu と Mn を分離することについて実験した結果、ある程度分離できることがわかり、またその分離効果は (Cu, Mn) 擬似浸出液のほうが良好であることが明らかになった。他方、各 pH における金属錯体の浮遊性は、条件安定度定数からある程度解釈することができ、その有用性が示された。

文 献

- 1) 海洋産業研究会：海洋開発産業会，教育社，東京，1977，p. 104.
- 2) 日本鉱業会マンガノジュール処理技術研究委員会：マンガノジュールの処理技術(第一集)，日本鉱業会，東京，1978，p. 6.
- 3) D. W. Fuerstenau, A. P. Herring, and M. Hoover: Trans. Amer. Inst. Min. Engrs., 254, 205, 1973.
- 4) F. Sebba: Ion Flotation, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1962, p. 1.
- 5) 下飯坂潤三，松岡功，南条道夫：昭和53年度日本鉱業会研究業績発表春季大会講演要旨集，日本鉱業会，東京，1978，p. 82.
- 6) 齊藤豊：京都大学修士学位論文，昭和47年.
- 7) 大滝仁志，田中元治，舟橋重信：溶液反応の化学，学会出版センター，東京，1977，p. 3.
- 8) E. Klein, J. K. Bosarge, and I. Norman: J. Amer. Chem. Soc., 64, 1666, 1960.
- 9) J. N. Butler: Ionic Equilibrium, Addison-Wesley Pub. Company, Massachusetts, 1964, p. 378.
- 10) G. シャルロー：定性分析化学Ⅱ，共立出版，東京，1979，p. 376.
- 11) M. J. Janssen: Rec. Trav. Chim., 75, 1411, 1956, ibid., 76, 827, 1957.
- 12) 南条道夫，臼井進之助：日鉱誌，89, 1029, 1973.
- 13) A. F. Taggart: Handbook of Mineral Dressing, John Wiley & Sons, New York, 1964, p. 19-195.