論 説 アンモニア性炭酸アンモニウム浸出液からの Ni-Co の溶媒抽出 報 文

光 富 勝 義*

Solvent Extraction of Ni-Co from the Ammoniacal Ammonium Liquor

Katsuyoshi MITSUTOMI

The investigations on solvent extraction of Ni-Co from the ammoniacal leach liquors from the Pomalaa low grade nickel laterite have been carried out.

Extraction rate of metallic ion with Versatic Acid 10 in pH neutral range is $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Fe} > \text{Co (II)} > \text{Mg}$. Amount of ammonium ion of 13–15% is co-extracted with Versatic Acid 10 in nickel extraction section. However, ammonium ion of 98% co-extracted with Versatic Acid 10 is stripped by two stage water scrubbing.

In high concentration of ammonium solution, cobalt ion is stably involved as Co (III) and it is not extracted with Versatic Acid 10.

However, Co (II) can be extracted with Versatic Acid 10 after reduction of Co (III) by metallic cobalt. Remained ammonium concentration of 0.8–1.0 mol/l in nickel raffinate is necessitated due to reduced from Co (III) to Co (II) and in that case, two stage reductions by metallic cobalt and two stage extraction with Versatic Acid 10 are effective for extraction of Co (III).

1. 緒 言

溶媒抽出法は1966年 Eldorado Mining and refining Co., Ltd により紹介され、その後 CANMET において研究されて経済的にニッケルとコバルトが抽出分離される可能性が示唆された。一般に鉱石や資源リサイクルからの金属浸出に安価な硫酸が用いられているため有機抽出剤に関する研究は硫酸水溶液からのものが多い。しかし既報した様にボマーレー鉱山のニッケルラテライトの焙焼鉱に対して希硫酸浸出法を適用すると Mg の溶出を低く抑えることが困難であることが判った¹⁾。そこで石炭—黄鉄鉱—塩化カルシウムをニッケルラテライトに添加して自生還元後アンモニア性炭酸アンモニウム溶液で浸出することにより Ni, Co 及び Cu を選択的に浸出することを試みた。その浸出液から既報²⁾した様に沈殿処理して、Mg 等の不純物を除去した。本報文はこれらの処理液からの Ni-Co の溶媒抽出分離を、VERSATIC ACID No. 10 (以下 V.A.10 と記す) のみ用いて行った。さらに Co (III) の還元に及ぼす液中の残留 NH_4^+ イオン濃度と還

元時間の影響についても考察を行うと共に NH_4^+ イオンの有機相への共抽出と剝離に関する研究を行なった。

2. アンモニア性アンモニウム浸出液の調整

供試試験液は次の様に2種類を作製して用いた。

2-1. 合成試験液の作製

MERCK 製硫酸ニッケル、硫酸コバルト、硫酸銅、硫酸マグネシウムの所定量をアンモニア性炭酸アンモニウム溶液 (6.5% NH_3 -3.5% CO_2) の所定量に添加して室温で溶解した。さらに和光純薬工業 (株) 製 Fe 標準液を所定量添加して試験液とした。

2-2. 自生還元焙焼後の浸出液

アンモニア性浸出液を得るために、以下の実験手法を用いた。即ち、ボマーレー鉱山産蛇紋岩質ニッケルラテライトと褐鉄鉱質ニッケルラテライトの混合鉱に塩化カルシウムを2.5%、黄鉄鉱を0.5%及び Newcastle 炭を15%添加して、5~10 mmφ のペレットを作り既報の装置³⁾を用いて、約 28 g を磁性ポートに入れて燃焼管に挿入した。その後ピログロール液で酸素を除いた N_2 を15分間導入して燃焼管内の空気を置換除去し、その後 N_2 の挿入を中止した。その後は外部から一切のガスも挿入することなく燃焼管内の温度を 750°C に昇温して90分間還元焙焼した。還元焙焼後試料は室温まで急速冷却し

* 工学博士, JICA Colombo Plan Expert としてインドネシア国立冶金研究開発センターに勤務
平成2年1月8日受理

表1 Co (III) を Co (II) に還元するための条件

脱アンモニア後の NH_4^+ イオン濃度 (mol/l)	0.97
脱アンモニア後の pH	9.6
V.A.10 の濃度 (v/v %)	30.0
O/A (ml/ml)	15/15
振盪時間 (min)	10.0

た。その後前述したアンモニア性炭酸アンモニウム溶液で浸出した。これらの操作を数十回行い、その浸出液を混合して浸出母液とした。なお浸出母液中の Co イオン濃度が低いので所定量の CoSO_4 を添加した。さらに浸出母液中の NH_4^+ イオン濃度を電気化学計器製7161型アンモニアイオン電極により測定して、最終のアンモニア換算濃度が6.5%になる様に炭酸アンモニウムを添加して溶解し実験に供した。

3. 実験方法

溶媒抽出実験を行なう前に、合成試験液及びポリマー鉱の還元鉱をアンモニア性炭酸アンモニウム浸出液で浸出した供試試験液は共に既報した方法²⁾で脱アンモニアを行なった。その後アンモニアイオン電極で NH_4^+ 濃度を計り、液中の NH_4^+ イオン濃度に換算した。

溶媒抽出実験では 100 ml ビーカーに試験液 15 ml と 30% v/v に希釈した V.A.10 を 15 ml 入れてマグネチックスターラーで攪拌しながら pH 調整剤を添加し、所定の pH 近くに調整して、その添加量を読み取り、その量を試験液 15 ml に加え全試験液量とした。その後分液漏斗に全量に移し、上下運動をする振盪機で10分間振盪し、その後10分間机上に静置後分液漏斗のコックを開いて液

図1 還元時間と Co (II) 抽出率との関係

図2 V.A.10 による Ni, Co, Co (II) 及び Mg 抽出率と平衡 pH との関係

相のみ採り、島津製 AA-640-12 型電子吸光光度計で Ni, Co, Fe, Cu 及び Mg を分析すると共に平衡 pH を測定した。したがって有機相中の金属イオン濃度は計算により求めた。

4. Co (III) の金属コバルトによる還元

合成試験液を 70°C に加温して、空気曝気を行ないながら脱アンモニアを行ない、残存 NH_4^+ イオン濃度を 1 mol/l 程度に低下しても、コバルトは Co (III) として存在していることがアセチル アセトン クロロフォルムテストにより判った。

Co と Ni を同時に抽出し、硫酸で逆抽出後硫酸ニッケル及び硫酸コバルトに変えて抽出分離するプロセスに N.M.C. 法⁴⁾を適用することができるが、系統が複雑になるので、Ni をアンモニア性浸出液から先ず抽出して、その後 Co を回収するプロセスを検討した。若し V.A.10 が Co (III) に対して抽出性能が低く、一方 Co (II) に対して抽出性能が高いならば、Ni 系統と Co 系統に安価な同一種の V.A.10 が適用できる利点が得られるので Co (III) を金属コバルトで Co (II) に還元し、その後 V.A.10 で抽出する実験を行なった。脱アンモニア液中の全コバルト量の 2 等量に相当する金属コバルト粉を

表2 V.A.10 を使用した時の NH_4^+ イオンの挙動

テスト No.	抽出残液 (ml)	平衡 pH	抽出残液中の NH_4^+ イオン濃度 (ppm)	抽出残液中の NH_4^+ イオン量 (mg)	有機相中への NH_4^+ イオンの共抽出率 (%)
No. 1	21.000	8.58	7,332	154	31.3
No. 2	15.440	7.63	12,596	194	13.4
No. 3	15.860	6.87	14,852	236	— 5.4
No. 4	15.970	6.22	14,852	237	— 5.4
No. 5	15.680	7.71	14,288	224	0.0

図3 金属コバルトによる還元—抽出—洗浄—剥離工程のフローシート

添加して攪拌時間を変化させて、ただちに濾過して残存金属コバルトを除去し、その濾液に対して O/A=15 ml/15 ml の V.A.10 を用いて、pH を調整することなく直ちに分液漏斗に移して10分間振盪した。その後10分間静置して平衡 pH と抽出残液中の金属イオン濃度を測定した。実験条件を第1表に、実験結果を第1図に示す。

還元時間は60分で十分であるが、1段還元では Co (II) への還元には上限が見られ、最大98%までしか還元されない。したがって Co (III) を Co (II) へ還元するのに2段還元が望ましいことが判る。なお Ni 及び Cu は金属コバルトによる Co (III) の還元には無関係に約100%抽出され、Co (II) の抽出率よりも遙に高い値を示す。このことは Co が Co (III) として存在しているアンモニア性浸出液から Ni 及び Cu の抽出剤として優れていることを示し、残留 NH_4^+ イオン濃度が 1 mol/l 程度であれば Ni 及び Cu の抽出は、残留 NH_4^+ イオン濃度に影響されない。

5. Co (II) に対する V.A.10 の負荷能力に及ぼす pH の影響

V.A.10 の Co (II) に対する負荷能力が pH 値によってどのような影響を受けるのかを調べるため、可性ソーダと硫酸を用いた。しかし V.A.10 を用いると平衡 pH になるのに長時間を要し、また $\text{pH} > 8.6$ においては液中に V.A.10 が溶解され pH 値は一定せず大量の pH 調整剤が必要となったので、 $\text{pH} < 8.6$ の実験範囲に止めた。また $\text{pH} < 8.5$ では V.A.10 は液中に溶解しないものとして添加した pH 調整剤の量を試験液の 15 ml に加算した。実験条件は前節に準じた。実験結果を第2図に示す。

表3 洗浄及び剥離工程における NH_4^+ イオンの挙動

洗浄及び剥離液の No.	洗浄及び剥離液の量 (ml)	NH_4^+ イオン濃度 (ppm)	NH_4^+ イオン量 (mg)	分布率 (%)
R ₁	15.0	2,220	33.3	75.5
R ₂	15.0	620	9.3	21.1
R ₃	15.0	81	1.2	2.7
R ₄	15.0	18	0.3	0.7

試 験 号	容 積 (ml)	全量イオン濃度(g/l)					抽出率(%)					備 考
		Ni	Fe	Mg	Co	Cu	Ni	Fe	Mg	Co	Cu	
(1) L ₁	100	1.450	3.300	4.380	18.700	8.100	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	脱アンモニア液中のNH ₄ ⁺ イオン濃度 : 10,500ppm Ni抽出時の平衡pH : 8.41 1次Co(II)抽出時のpH : 8.05 2次Co(II)抽出時のpH : 8.29 Co抽出液中のNH ₄ ⁺ イオン濃度 : 31ppm Co抽出液中のNH ₄ ⁺ イオン濃度 : 86ppm (1) L ₁ : 脱アンモニア液のpH : 8.41 (2) L ₂ : 脱アンモニア液のpH : 8.41 (3) L ₃ : 脱アンモニア液のpH : 8.41 (4) L ₄ : 脱アンモニア液のpH : 8.41 (5) L ₅ : 脱アンモニア液のpH : 8.41 (6) L ₆ : 脱アンモニア液のpH : 8.41 (7) L ₇ : 脱アンモニア液のpH : 8.41 (8) L ₈ : 脱アンモニア液のpH : 8.41 (9) L ₉ : 脱アンモニア液のpH : 8.41 (10) L ₁₀ : 脱アンモニア液のpH : 8.41 (11) L ₁₁ : 脱アンモニア液のpH : 8.41 (12) L ₁₂ : 脱アンモニア液のpH : 8.41 (13) L ₁₃ : 脱アンモニア液のpH : 8.41 (14) L ₁₄ : 脱アンモニア液のpH : 8.41 (15) L ₁₅ : 脱アンモニア液のpH : 8.41 (16) L ₁₆ : 脱アンモニア液のpH : 8.41 (17) L ₁₇ : 脱アンモニア液のpH : 8.41 (18) L ₁₈ : 脱アンモニア液のpH : 8.41 抽出率の算出は以下の通りである。
(2) R ₂ -R ₁	100	0.030	1.850	0.001	18.510	0.100	83.89	100.00	10.01	100.00	98.52	
(3) E ₃ -O	100	1.400	1.850	0.440	0.180	7.880	93.65	50.00	10.08	1.00	87.28	
(4) S ₄ -R ₁	200	0.093	0.408	0.123	RD	0.280	0.36	24.73	5.84	0.00	3.21	
(5) St-R ₁	10	13.940	5.700	1.470	1.900	7.020	83.26	17.28	3.38	1.00	94.08	
(6) St-R ₁ -O	100	0.000	0.284	0.047	0.000	0.000	0.00	8.01	1.07	0.00	0.00	
(7) R ₇ -Co ₂	100	0.030	1.550	RD	60.400	0.001						
(8) R ₈ -Co ₂	100	0.019	1.640	RD	15.000	0.001						
(9) E ₉ -O	50	0.020	0.018	0.000	80.800	0.012	0.70	0.25	0.01	74.42	0.07	
(10) R ₁₀ -Co ₂	100	0.019	1.840	RD	32.800	RD						
(11) R ₁₁ -Co ₂	100	RD	0.164	RD	0.820	RD						
(12) E ₁₂ -O	50	0.039	2.980	0.000	83.560	0.002	1.34	44.5	0.00	23.93	1.07	
(13) O ₁ -O	100	0.295	1.480	0.000	77.180	0.007	2.04	44.6	0.01	83.38	1.14	
(14) S ₄ -Co	200	0.003	0.184	RD	0.660	RD	0.37	11.1	0.01	0.80	0.31	
(15) St-Co	10	0.242	7.420	RD	765.200	0.839	1.67	22.4	0.00	87.58	0.83	
(16) St-R ₁ -O	100	0.000	0.371	0.000	0.000	0.000	0.00	11.2	0.00	0.00	0.00	

表4 還元鉱のアンモニア浸出液に対する Ni-Co の溶媒抽出分離試験結果

pH=8.6 においては、抽出残液量は 21.0 ml にもなり可溶性ソーダを多く使用した。なお Ni, Cu 及び Mg の等温抽出曲線を点線で図中に示す。中性域においては Ni 及び Cu は Co (II) よりも抽出され易いが、平衡 pH が 8.0 以上あるいは 7.0 以下になると Ni 抽出率は急激に低下する。一方 Mg の等温抽出曲線は pH の影響が大きく、中性域の狭い範囲で比較的高い抽出率が得られる。しかし Ni, Cu 及び Co (II) の抽出率には及ばない。酸性域では何れも抽出率は急激に低下する。したがって Ni 及び Cu の抽出は Co (II) と同じく pH=7.0~7.5 の範囲で行なうことが望ましい。さらに Co (II) の最良抽出は pH=7.0~8.0 の範囲にあってその範囲内では pH 値の変動に対して Co (II) の抽出率は変わらない。pH 中性域での各金属イオンの抽出速度は Cu>Ni>Fe>Co

残留NH₄⁺イオン濃度 (mol/l) $\times 10^{-1}$

図4 Co (III) の還元及ばす残留 NH₄⁺ の溶媒抽出分離試験結果

(II)>Mg である。

6. V.A.10 を用いた時の NH₄⁺ イオンの挙動

電解貴液中の NH₄⁺ イオン濃度はできるかぎり低いことが望ましいが、一般に最大 500 ppm と言われている。したがって抽出工程及び洗浄工程で NH₄⁺ イオンがどのように挙動するのか、また洗浄工程を何段にすべきか等を検討するのを目的として実験を行なった。脱アンモニア—金属コバルトによる還元—V.A.10 による抽出方法は前節に準じた。抽出—洗浄—剥離工程を第3図に示す。さらに前節の pH 値を変化した場合の V.A.10 の負荷試験の際の平衡 pH 値及び有機相に共抽出された NH₄⁺ イオン濃度と NH₄⁺ イオンの抽出率との関係を第2表に示す。第2表から有機相に共抽出される NH₄⁺ イオンは pH 値に対する依存性が高く、pH<6.87 にすると殆ど共抽出されなくなる。このため洗浄によって NH₄⁺ イオンを除去するテストは平衡 pH=7.63 のものについて行なった。テスト No. 5 は V.A.10 を添加せずに平衡 pH 値をテスト No. 2 と略々同じになる様に調整した後、振盪機で10分間振盪して、その後に NH₄⁺ イオン濃度を測定した。第3図に準じて洗浄と剥離を行なった結果を第3表に示す。3段剥離を行ない、その剥離液の NH₄⁺ イオン濃度は検出できなかった。さらに R₁, R₂, R₃ 及び R₄ 中の NH₄⁺ イオン量は合計で 44 mg で、テスト No. 2 の有機相へ抽出された NH₄⁺ イオン量 (224-194=30 mg) より若干多いが、共抽出された NH₄⁺ イオンはすべて洗浄及び剥離によって除去されたものと考えられる。pH=7.63 の時 V.A.10 で抽出した場合、NH₄⁺ イオンの13~15%が有機相へ共抽出され、この中1段水洗浄で76%が、2段水洗浄で97%が除去されることが明らかになった。したがって共抽出される NH₄⁺

共沈率は、それぞれ<1.3%、<0.5%及び<1.5%であり、殆ど共沈除去されずに液中に残った。これらのことから Mg^{2+} イオンの除去は脱アンモニア後の低 NH_4^+ 濃度の液から行なうのが有効であることを確認した。Ni 抽出系の分離比及び分離係数を第5表に示す。 $D_{Ni}/D_{Co}=4,650$ に達したことは V.A.10 が Ni に対する選択抽出性に優れていることを示すものと考えられる。Fe は可成り抽出され、その後の洗浄で大部分を除くことができるが、剥離後の有機相中に若干ながら残り蓄積されることも判る。これについては NaOH による脱着処理を考える必要がある。Cu は Ni と共に抽出される。この Cu と Ni の分離は N.M.C. 法⁴⁻⁶⁾に則り硫酸剥離液の濃度を変えて、Cu と Ni の選択剥離が可能と思われるが、そのテストは行なわなかった。さらに Ni 剥離液中の NH_4^+ イオン濃度は 30 ppm であり電解液許容限界濃度以下である。なお脱アンモニア後の Ni 抽出系において Co 抽出率が1%に抑えられたことは、 $CoSO_4$ の形で添加されたコバルトは、脱アンモニア後の低濃度の NH_4^+ イオン濃度液中でも Co (III) として存在していることが判る。

Co 系で 30%v/v の V.A.10 を用いたことと、一段目の抽出に $O/A=50\text{ ml}/100\text{ ml}$ としたために V.A.10 の抽出力が不足して、Co 抽出率は74.4%に止まったが、二段目のそれは24%となり、全 Co 抽出率は98%となった。したがって Co (III) は2段還元—2段抽出する事により、低濃度の抽出剤を効果的に適用できることが判り、その結果 Co 剥離液中の NH_4^+ イオン濃度は 96 ppm となり電解液許容限界濃度以下であり問題はない。

9. ま と め

- 1) Co (III) の金属コバルトによる Co (II) への還元を効果的に行なうためには、液中の残留 NH_4^+ イオン濃度は $0.8\sim 1.0\text{ mol/l}$ が必要で、還元のための攪拌時間は60分で十分である。V.A.10 で抽出する場合の抽出速度は pH 中性域においては、 $Cu>Ni>Fe>Co(II)>Mg$ である。
- 2) Ni 抽出系において V.A.10 により抽出される NH_4^+ イオンは分布率にして13~15%であるが、2回の水洗により殆ど除去される。このため V.A.10 は NH_4^+ イオンに対して選択性のある抽出剤である。

3) Co (III) の抽出は残留 NH_4^+ イオン濃度を $0.8\sim 1.0\text{ mol/l}$ になる様に脱アンモニア時間を調整し金属コバルトと V.A.10 を用いて2段還元—2段抽出することにより効果的に抽出できる。

4) ポマレー鉱山産ニッケルラテライトを自生還元後、アンモニア性水溶液による浸出液に対して脱アンモニア—脱マグネシウムを行ない、その後 V.A.10 を用いて Ni-Co の抽出分離をした。Ni の Co (III) に対する分離係数は4,600以上になり、Ni に対する選択抽出が得られた。Ni 抽出残液中の Co (III) は金属コバルトによる Co (II) への2段還元と V.A.10 による2段抽出によって効果的に抽出できる。Ni 及び Co 剥離液中の NH_4^+ イオン濃度は低く、電解液許容限界濃度以下であり問題はなく、安価な V.A.10 のみで Ni-Co 抽出分離が効果的にできることが判った。

謝 辞

本研究を行なうにあたり、御懇篤な御教示と御助言を頂いた京都大学若松貴英教授、関西大学西村山治教授および芝田隼次教授に心から御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) K. MITSUTOMI, D. ATOMOWIDJOJO and YUSUF: "Some Hydrometallurgical Studies on Indonesian Low Grade Nickel Laterite" *International Journal of Mineral Processing*, 19 (1987), p297~309
- 2) 光富勝義: "低品位ニッケルラテライトの還元鉱からのアンモニア浸出貴液の浄化" 資源処理技術, 第35巻第3号, 1988, p136~142
- 3) 光富勝義: "低品位ニッケルラテライト鉱の処理" 資源処理技術, 第34巻第4号, 1987, p207~215
- 4) 笠井忠彦: "日鉱ニッケルコバルト製錬(株)におけるニッケル、コバルト分離精製技術の確立" 日本鉱業会誌, 102 (1986-8), p451~455
- 5) T. Takahashi, H. Nakayama, T. Kasai and T. Itoh: "New N.M.C. Process for Winning Nickel and Cobalt from Sulfate Solution" *4th Joint Meeting MMIJ-AIME* Tokyo, November, 1983
- 6) M. Ando, S. Emoto, M. Takahashi, T. Kasai and H. Nakayama: "Nickel and Cobalt Refining of Nippon Mining Co." *7th Annual Meeting CIM* Vancouver, B.C., August, 1977