還元剤として亜硫酸ナトリウムおよび過酸化水素を用いたコバルトリッチクラストの硫酸浸出

芝 田 隼 次*・亘 高 志*
新 苗 正 和**

Sulfuric Acid Leaching of Cobalt-Rich Ferromanganese Crust using Sodium Sulfite and Hydrogen Peroxide as Reducing Agents

Junji SHIBATA, Takashi WATARI and Masakazu NIINAE

Sulfuric acid leaching of Co, Ni, Cu, Mn and Fe from cobalt-rich ferromanganese crust under reducing conditions was performed using sodium sulfite and hydrogen peroxide as reducing agents.

High extraction of Co, Mn and Fe could not be obtained by only sulfuric acid without reducing agents. Meanwhile, the high extraction of Cu could be obtained by only sulfuric acid without reducing agents and the high extraction of Ni could be obtained at the leaching temperature above 70°C. When sodium sulfite and hydrogen peroxide were used as reducing agents, the high extraction of Co, Ni, Cu and Mn could be obtained. In particular, when hydrogen peroxide was used as reducing agent, the metals could be extracted with stoichiometric amount of hydrogen peroxide.

1. 緒 言

マンガンノジュールおよびコバルトリッチクラストは、コバルト、ニッケルおよび銅など有価金属の潜在資源として広く知られている。コバルトリッチクラストのコバルト含有率は、マンガンノジュールと比べて高いことから、特にコバルト資源として期待されている。また、マンガンノジュールが 4,000~6,000 m の深海底に広く分布しているのに比べ、コバルトリッチクラストは 800~2,400 m と比較的浅い領域に分布するうえに日本の経済水域内でも発見されていることから、わが国においてもその処理方法を早急に確立する必要がある。しかし、コバルトリッチクラストの製錬法の開発研究は、その発見がマンガンノジュールと比べて新しいこともあり、その報告例は少ない^{1)~6)}。

本研究では、過酸化水素および亜硫酸ナトリウムを還元剤としたコバルトリッチクラストの硫酸浸出を行い、

各種金属の浸出性について検討を行ったので、その結果について報告する。

2. 実 験 方 法

2.1 試料

実験に使用したコバルトリッチクラスト（以後、Co クラストと呼ぶ）は、グアム島北東沖合で採取されたもので、一週間以上風乾した後、粗砕し、黒色部と茶褐色の基盤部を手選で取り分けた後、黒色のクラスト部のみを 74 μm 以下に粉碎し、密閉容器に保存したものを浸出実験に供した。実験に使用した Co クラストの化学分析値を Table 1 に示す。また、クラスト部の真比重および見かけ比重は各々 2.8 および 1.9 であった。また、BET 法により比表面積を測定した結果、比表面積は約 140 m^2/g と大きな値を示した。また、細孔径分布は 2 nm に集中していた。クラスト部について X 線回折を行ったが、明確な回折ピークが得られず、構成成分の同定はできなかった。ただし、基盤部は X 線回折よりリン灰石 (Fluorapatite) であることが確認された。

* 関西大学工学部化学工学科

** 京都大学工学研究科資源工学専攻
平成10年2月13日受理

Table 1 Chemical analysis of cobalt-rich ferromanganese crust

Element	Co	Ni	Cu	Mn	Fe
Content (wt%)	0.44	0.33	0.12	15.1	12.1

2.2 浸出実験

浸出実験は、温度計、冷却管、攪拌翼を取り付けた容量 300 cm³ の丸底フラスコに所定濃度の硫酸溶液 200 cm³ を入れ、恒温水槽内に固定し、所定温度になるまで保持した後、Co クラスト 2 g、所定量の還元剤を添加し浸出を行った。攪拌速度は 400 rpm 一定とした。所定時間ごとに浸出液を分取し、浸出液中の金属濃度を原子吸光分光光度計（株式会社日立製作所製 Z-6000）で定量した。浸出率は〔（浸出液中の金属成分量）／（試料中の金属成分量）〕×100（％）により求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 還元剤を用いない場合

Fig. 1 に、硫酸濃度 1.5 mol/dm³、浸出温度 30°C における金属の浸出率と浸出時間の関係を示す。Cu の浸出率は浸出時間 30 min で90％以上の高い値を示すが、Fe および Ni は、浸出時間 180 min 経過しても緩やかであるが増加傾向を示し、しかも各々の浸出率は約50％および約35％と低い値を示した。一方、Co および Mn の浸出率は5％以下と低く、これは、硫酸には還元作用がないため、酸化マンガ（IV）の溶解反応が進まず、

Fig. 1 Effect of leaching time on sulfuric acid leaching of metals.

H₂SO₄ concentration: 1.5 mol/dm³
Leaching temperature: 30°C
Pulp density: 10 g/dm³

Fig. 2 Effect of sulfuric acid concentration on leaching of metals.

Leaching temperature: 30°C
Leaching time: 60 min
Pulp density: 10 g/dm³

酸化マンガ（IV）相内に存在するコバルトの浸出が進行しないためと考えられる。

次に、浸出温度 30°C、浸出時間 60 min において、金属の浸出率に与える硫酸濃度の影響を検討した。その結果を Fig. 2 に示す。Cu の浸出率は、硫酸濃度 0.25 mol/dm³ でも80％以上の高い浸出率を示すが、Co および Mn は硫酸濃度を高くしても3％以下の浸出率しか得られなかった。一方、Fe の浸出率は他の金属と比べて硫酸濃度に大きく依存し、硫酸濃度の増加とともに大

Fig. 3 Effect of leaching temperature on sulfuric acid leaching of metals.

H₂SO₄ concentration: 0.05 mol/dm³
Leaching time: 60 min
Pulp density: 10 g/dm³

きく浸出率が増加している。

Fig. 3 に、硫酸濃度 0.05 mol/dm^3 、浸出時間 60 min における金属の浸出率と浸出温度の関係を示す。Ni の浸出率は、浸出温度の増加とともに急激に増加するが、それ以外の金属の浸出率は、Cu でわずかに増加傾向が見られる程度で、Co、Mn および Fe には大きな変化は見られず、この硫酸濃度では低い値を示した。Cu の浸出率は、 70°C ではほぼ100%の浸出率が得られた。

以上の検討から、硫酸のみによる浸出では Ni および Cu 以外の金属成分の浸出は困難であることが分かる。

3.2 還元剤として亜硫酸ナトリウムを用いた場合

Co クラストの主成分である Mn は、マンガンノジュールと同様に酸化マンガン (IV) であると考えられている^{7,9)}。したがって、還元剤として亜硫酸ナトリウムを用いることにより、酸化マンガン (IV) 相を破壊することができれば、その中に含まれると考えられる Co の高い浸出率が得られることが期待できる。還元剤として亜硫酸ナトリウムを用いた場合、浸出時間 60 min 以内でいずれの金属も浸出平衡に達することが実験で確認できた。そこで、亜硫酸ナトリウム濃度 0.0317 mol/dm^3 、浸出温度 30°C 、浸出時間 60 min において、金属の浸出率に与える硫酸濃度の影響を検討した。その結果を Fig. 4 に示す。硫酸濃度 0.005 mol/dm^3 ではいずれの金属も浸出しな。硫酸濃度 0.03 mol/dm^3 では Co、Ni および Mn が17%~40%程度浸出し、Cu および Fe については全く浸出が見られない。これは最終 pH が4以上と高いことから、Fe (III) は水酸化物として沈殿し、Cu については Fe (III) 水酸化物と共沈するためと考え

Fig. 4 Effect of sulfuric acid concentration on leaching of metals.

Na_2SO_3 concentration: 0.0317 mol/dm^3

Leaching temperature: 30°C

Leaching time: 60 min

Pulp density: 10 g/dm^3

られる。硫酸濃度 0.03 mol/dm^3 以上でいずれの金属の浸出率も急激に増加する。

次に、浸出率に与える亜硫酸ナトリウム濃度の影響について検討を行った。Fig. 5 は、硫酸濃度 0.1 mol/dm^3 、浸出温度 30°C 、浸出時間 60 min における、各金属成分の浸出率と亜硫酸ナトリウム濃度の関係を示す。Ni だけでなく硫酸のみではほとんど浸出されなかった Co および Mn の浸出率が、亜硫酸ナトリウム濃度の増加とともに顕著に増大し、亜硫酸ナトリウム濃度 0.04 mol/dm^3 ではほぼ100%の浸出率が得られた。これは Co クラストの主成分である酸化マンガン (IV) 相を亜硫酸ナトリウムが還元破壊することを如実に示している。一方、Fe の浸出率は、亜硫酸ナトリウム濃度の増加とともに大きく増加するが、亜硫酸ナトリウム濃度 0.04 mol/dm^3 以上では約70%で一定となった。

Fig. 6 は、硫酸濃度 1.0 mol/dm^3 、亜硫酸ナトリウム濃度 0.0119 mol/dm^3 、浸出時間 60 min における金属の浸出率と浸出温度の関係を示す。浸出温度の増加とともに Fe と Ni の浸出率は大きく増加するが、それ以外の金属では、浸出率に大きな変化は見られない。

3.3 還元剤として過酸化水素を用いた場合

過酸化水素は、通常酸化剤として用いられるが、酸化作用と還元作用の両方を有し、酸化マンガン (IV) などの強酸化性物質と共存すると還元剤として作用する。還元剤として過酸化水素を用いた場合、浸出時間 30 min 以内でいずれの金属成分も浸出平衡に達することが実験で確認できた。そこで、過酸化水素が金属の浸出性に与える影響について検討した。Fig. 7 は、硫酸濃度 0.05 mol/dm^3 、浸出温度 30°C および浸出時間 60 min にお

Fig. 5 Effect of sodium sulphite concentration on sulfuric acid leaching of metals.

H_2SO_4 concentration: 0.1 mol/dm^3

Leaching temperature: 30°C

Leaching time: 60 min

Pulp density: 10 g/dm^3

Fig. 6 Effect of leaching temperature on sulfuric acid leaching of metals in the presence of sodium sulfite.

Na_2SO_3 concentration: 0.0119 mol/dm^3

H_2SO_4 concentration: 1.0 mol/dm^3

Leaching time: 60 min

Pulp density: 10 g/dm^3

いて、金属の浸出率と過酸化水素濃度の関係を示したものである。亜硫酸ナトリウムの場合と同様に、硫酸のみではほとんど浸出されなかった Co および Mn の浸出率が、過酸化水素濃度の増加とともに著しく増加している。また、Fe の浸出率が低く抑えられ、しかも過酸化水素濃度 0.015 mol/dm^3 以上で減少傾向を示すのは、浸出液の pH の増加により、Fe (III) が一部水酸化物として沈殿するためと考えられる。

3.4 化学量論的考察

Co クラスト中の各金属成分の形態については、X 線回折からは同定できなかったが、Co クラストの主成分である Mn はマンガンノジュールと同様に酸化マンガ (IV) として存在すると言われている。したがって、亜硫酸ナトリウムを用いた場合、硫酸溶液中では次のような酸化マンガ (IV) の浸出反応が考えられる。

パルプ濃度 10 g/dm^3 で浸出を行った場合、酸化マンガ (IV) を完全に浸出するには、(1) 式より化学量論的に約 0.028 mol/dm^3 の亜硫酸ナトリウムが必要である。しかし、先に示した Fig. 5 を見ると、亜硫酸ナトリウムの化学量論的必要量 0.028 mol/dm^3 を越えても Mn の浸出率は大きく増加している。このことは、亜硫酸ナトリウムを用いる場合、高い浸出率を得るには、理論量より過剰の亜硫酸ナトリウムを必要とすることを示している。

(4)

Fig. 7 Effect of hydrogen peroxide concentration on sulfuric acid leaching of metals.

H_2SO_4 concentration: 0.05 mol/dm^3

Leaching temperature: 30°C

Leaching time: 60 min

Pulp density: 10 g/dm^3

一方、過酸化水素を用いた場合、硫酸溶液中では次のような酸化マンガ (IV) の浸出反応が考えられる。

パルプ濃度 10 g/dm^3 で浸出を行った場合、(2) 式より酸化マンガ (IV) を完全に浸出するには、亜硫酸ナトリウムと同様に、化学量論的には約 0.028 mol/dm^3 の過酸化水素を必要とする。先に示した Fig. 7 において、Mn の浸出率は、過酸化水素濃度 0.028 mol/dm^3 で高い値を示し、しかもそれ以上ではほとんど浸出率に変化は見られない。このことから過酸化水素を用いる場合、化学量論的には理論量で目的金属成分を浸出できることが分かる。

4. 結 論

亜硫酸ナトリウムおよび過酸化水素を還元剤として用いた硫酸溶液によるコバルトリッチクラストの浸出を行い、Co, Ni, Cu, Mn および Fe の浸出について検討し、以下の結論を得た。

1) Co は主に酸化マンガ (IV) 相に存在すると考えられ、還元剤を用いない硫酸のみによる浸出では高い浸出率を得ることはできなかった。一方、Cu の浸出率は硫酸のみで高い値が得られ、また、Ni については、浸出温度を 70°C 以上にするにより高い浸出率を得ることができた。

2) 還元剤として亜硫酸ナトリウムおよび過酸化水素を用いた場合、硫酸のみでは低い浸出率しか得られない低濃度の硫酸溶液でも、Co および Ni の高い浸出率が

得られた。特に、過酸化水素を用いた場合、酸化マンガン(IV)と化学量論的に反応し、必要最小限の濃度でCoおよびNiを浸出することが可能であった。

謝 辞

本研究を遂行するに当たり、実験用試料として貴重なコバルトリッチクラストを提供していただいた金属鉱業事業団の関係者に深く感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 藤井雄二郎, 溝田忠人, 河野好美: 海洋科学, Vol. 19, No. 4, pp. 245-252 (1987)
- 2) J. P. Allen, H. L. Abercrombie and D. A. Rice: Miner. & Metall. Process., May, pp. 97-104 (1991)
- 3) 六川暢了: 資源と素材, Vol. 108, No. 3, pp. 187-191 (1992)
- 4) M. Niinae, N. Komatsu, Y. Nakahiro, T. Wakamatsu and J. Shibata: Hydrometallurgy, Vol. 40, Nos. 1-2, pp. 111-121 (1996)
- 5) 新苗正和, 三浪純子, 朴 賛熙, 中廣吉孝: 資源処理技術, Vol. 43, No. 3, pp. 115-121 (1996)
- 6) 井上 章, 河原正泰: 資源と素材, Vol. 112, No. 13, pp. 947-951 (1996)
- 7) 臼井 朗, 寺島 滋, 湯浅真人: 海洋科学, Vol. 19, No. 4, pp. 215-220 (1987)
- 8) B. W. Haynes and M. J. Magyeat: Marine Minerals, pp. 235-246 (1987)