選択的沈殿剤としてのザンセートの利用*

——未利用資源よりのニッケル、コバルトの回収——

正 会 員	大	山	正 ^{*1}
正 会 員	下	飯 坂 潤	三 ^{*2}
正 会 員	山	崎 太 郎	郎 ^{*3}
	馬	場 一	郎 ^{*4}
	池	内	駿 ^{*5}

Utilization of Xanthate as a Selective

——Precipitant for Nickel and Cobalt Ions——

Tadashi OHYAMA, Junzo SHIMOIZAKA, Taro YAMASAKI, Ichiro BABA and Shun IKEUCHI

A study on the extraction of cobalt from the leaching solution of pyrite cinder has been made by using methyl or ethyl xanthate as a precipitant. The leaching solution decopperized by the iron scrap contains Co^{2+} 0.25 g/l, Fe^{2+} 6.5 g/l, Zn^{2+} 3.0 g/l, Al^{3+} 0.17 g/l, and Mn^{2+} 0.22 g/l in concentration.

The extraction of cobalt as cobalt xanthate is prevented to some extent by the coexistence of Zn^{2+} and Fe^{2+} ions. The aging of the precipitate, however, increases the recovery of cobalt xanthate. The formation of the precipitate of cobalt xanthate depends very much on the condition of agitation of the solution under examination; the agitation by the flotator of Denver type has proved to be most effective in obtaining the recovery of cobalt of about 90% using potassium methyl xanthate 1.5 equivalent to Co^{2+} ion involved.

Owing to the strong hydrophobic property of cobalt xanthate, it is possible to remove the precipitate of cobalt xanthate from the solution by the flotation technique. The purity of cobalt xanthate thus obtained is increased without any loss of cobalt by washing the precipitate with diluted sulphuric acid.

Nickel and cobalt xanthates precipitated by xanthate from the leaching solution of scrap alloy containing nickel and cobalt (the composition of the scrap alloy is Co 21.25%, Ni 11.51%, Fe 67.24%) is satisfactorily separated from each other by ammonia water washing; cobalt-xanthate remains as unaltered precipitate while nickel-xanthate is dissolved by aqueous ammonia solution.

1. 緒 言

近時未利用資源の完全利用あるいは鉄資源の開発などの要求にともない硫酸さい脱銅尾液からのコバルトの回収、含ニッケル・コバルト鉄鉱石あるいはニッケル・コバルト合金スクラップからのニッケル、コバルトの分離回収等が現実の問題としてとりあげられ、これが解決をせまられている。

硫酸さい脱銅尾液には相当量のコバルト、亜鉛等の有価金属イオンが含まれており、これらの回収には硫化水

素法、硫化ソーダ法あるいはイオン交換樹脂法等相当大規模な試験が行なわれてきたが、主として液中に多量存在する2価鉄イオンの妨害のために工業化に対する困難性が指摘されてきた。

筆者らは、浮選における捕収剤として著名なザンセート、エロフロートの各種金属塩の溶解性を種々の面から検討の結果¹⁾、コバルトあるいはニッケルの選択的沈殿剤としてメチルないしエチルザンセートをとりあげ、硫酸さい脱銅尾液からのコバルトの回収²⁾、あるいはニッケル、コバルト合金スクラップからのニッケル、コバルトの相互分離の問題に適用し³⁾、若干の結果を得たので以下に報告する次第である。

2. 試料および実験方法

* 昭和36年12月14日受理、日本鉱業会昭和33年春季大会にて講演

*1 理博 岩手大学教授 鉱山学教室 *2 工博 東北大学助教授 鉱山学教室 *3 理博 東北大学教授 選鉱製錬研究所 *4 同和鉱業株式会社 尾崎選鉱場長 *5 東北金属株式会社取締役、磁金属部長

硫酸さい脱銅尾液からコバルトを回収する実験に際しては、コバルトを含む人工試料溶液ならびに第1表に示した成分を有する同和鉱業尼ヶ崎選鉱場の硫酸さい脱銅尾液を試料溶液として用いた。ここに硫酸さい脱銅尾液に関する結果は、実際に尼ヶ崎選鉱場において行なつた現地実験の結果である。

第1表 硫酸さい脱銅尾液の組成

Co ²⁺	Fe ²⁺	Zn ²⁺	Al ³⁺	Mn ²⁺
0.25g/l	6.5g/l	3.0g/l	0.17g/l	0.22g/l

使用したメチルキサントゲン酸カリウム(以下、K Mt X と略記する)およびエチルキサントゲン酸カリウム(以下、K Et X と略記する)は日選化学工業株式会社製の試薬をそのまま使用した。これは同試薬を再結晶して使用した場合の結果が、再結晶を行なわない場合とほとんど同じ結果を与えることが予備実験の結果確かめられたからである。

分析用試薬は特級品を、その他の無機試薬は市販一級品をそのまま使用した。コバルトの回収実験は、ピーカー試験あるいはデンパー型浮選試験機によつて行ない、コバルト沈殿率は〔(原液中のコバルト) - (反応後溶液中のコバルト)] / (原液中のコバルト) × 100 によつて求めた。

コバルトの分析は主としてロダンアンモンとアセトンを使用する比色分析法によつたが、ニッケル・コバルト合金スクラップに対する実験においては、ニッケルはジメチルグリオキシム、コバルトは α -ニトロソ β -ナフトールを用いる通常の重量分析法によつた。

3. 実験結果および考察

第1図 コバルトイオンのみを含む溶液(Co²⁺ 0.2g/l)におけるK Mt X 使用量とコバルト沈殿率との関係

第2図 試料：人工試料溶液 (Co²⁺ 0.2g/l, Zn²⁺ 3.0g/l) コバルト沈殿率におよぼす亜鉛イオンの影響

第3図 試料：人工試料溶液(Co²⁺ 0.2g/l, Fe²⁺ 6.0g/l) コバルト沈殿率におよぼす第1鉄イオンの影響

ザンセート法は、キサントゲン酸イオンが第一鉄イオン、マンガニオン、クロムイオンなどとは、これらのキサントゲン酸塩の溶解度が大なるために沈殿を生じないが、コバルトイオン、ニッケルイオンなどとは選択的に反応して不溶性沈殿を生成し、しかも生成したキサントゲン酸金属塩は沈殿分離の他にその疎水性を利用して浮選分離が可能であることを応用して2価鉄イオンを含む溶液中からコバルト、ニッケル等を回収しようとするものである。すなわち同法は、各種キサントゲン酸金属塩の溶解度の差にもとづく選択性を利用するものであるが、以下の実験には経済的な理由と選択性を拡大する目的で主としてK Mt X を使用して行なつた。なお硫酸さい脱銅尾液には微量の銅、カドミウム、鉛イオン等も含まれているが、これらはいずれもザンセート類と反応してそれを消費するものと思われる。

3.1 硫酸さい脱銅尾液からのコバルトの回収

(A) 人工試料溶液に関する実験：——上述したように、キサントゲン酸金属塩の溶解度の差を利用して、コバルトをキサントゲン酸コバルトとして沈殿回収するのが本研究の目的であるが、この場合、他の共存金属イオンがコバルトイオンの回収率に及ぼす影響を与えるかを検討するために、まず人工試料溶液を用いて実験を行なつた。

第1図はコバルトイオン(硫酸コバルトを使用) 0.2 g/l のみを含む人工鉱水 200cc に 1/10N K Mt X をそれぞれ所定量加え、5min 間機械的カキマゼを行なつた後、2hr 放置した場合のコバルト沈殿率と使用したK Mt X 量との関係を示したものである。ここに横軸はK Mt X の添加量を溶存コバルトイオン(Co²⁺)に対する当量数をもつて示してある。図から、コバルトイオン単

第4図

試料：人工試料溶液 (Co 0.2g/l, Zn²⁺ 3.0g/l, Fe²⁺ 6.0g/l)

コバルト沈殿率におよぼす亜鉛イオンの影響

第5図

試料：人工試料溶液 (Co²⁺ 0.2g/l, Zn 4.0g/l, Fe²⁺ 6.0g/l)

コバルト沈殿率におよぼす pH の影響

第6図

硫酸さい脱銅尾液に対する K Mt X 使用量とコバルト沈殿率との関係

独を含む溶液においては1当量のK Mt X添加によつてほとんどのコバルトが沈殿として回収されることがわかる。また硫酸さい浸出の実操業においては海水を使用することを考慮して、上記人工試料溶液に30 g/lの濃度に塩化ナトリウムを添加した場合の実験結果を点線で示してあるが、塩化ナトリウムを含まない場合とほとんど大差のない結果が得られている。

コバルトイオン 0.2g/l の他に亜鉛イオン(硫酸亜鉛を使用) 3.0 g/l を含む溶液に対する実験結果を第2図に、第一鉄イオン(硫酸第一鉄を使用) 6.0 g/l を含む場合の結果を第3図にそれぞれ示した。実験条件は第1図の場合と同様であるが、第2図、第3図においてはカキマゼ後 2 hr および 22hr 放置した場合の結果も示されている。これらの図からわかるように、亜鉛イオン、あるいは第一鉄イオンを含むときはコバルトイオン単独を含む場合に比較してコバルト沈殿率は低下し、ほぼ完全な沈殿率を得るには溶存コバルトイオンに対して約2当量のK Mt Xを必要とする。なお第一鉄イオンは、亜鉛イオンに比較してコバルト沈殿率におよぼす妨害作用が少ないようである。いずれの場合においても、コバルト沈殿率は沈殿の放置時間に影響され、放置時間の長いほど沈殿率の向上が認められる。

第4図はコバルトイオン 0.2g/l と亜鉛イオン 3.0g/l および第一鉄イオン 6.0g/l が共存した溶液に対する結果を示したものである。第4図からわかるように、第一鉄イオン、亜鉛イオンが同時に共存しているとそれぞれのイオンが単独にコバルトイオンと共存した場合に比較して、コバルト沈殿率におよぼす悪影響が増大する一方、

放置時間による沈殿率の向上は顕著に現われるようになる。

共存イオンによるコバルト沈殿率への妨害はその共沈現象によるものと思われる。また放置時間が短かい時、コバルト沈殿率がさらに低いのは、かかる場合キサントゲン酸コバルトの沈殿粒子が小さく異常溶解度を有しているためと思われ、とすれば放置時間の増大は沈殿粒子を熟成させ異常溶解度を減少して正常溶解の状態へ回復させることを意味するものと考えられる。共存イオン存在の時、沈殿粒子の生成あるいは凝集の行なわれ難いことは、キサントゲン酸コバルトの沈殿生成後の上液の濁りからも予想されることであり、上液は沈殿生成の初期において濁りが激しいが時間の経過に伴なつて、その透明度は増加する。

第5図はコバルト 0.3g/l、第一鉄イオン 6.0g/l、亜鉛イオン 4.0 g/l を含む溶液の pH を変化せしめた場合のK Mt Xによるコバルト沈殿率を示したものである*。pH は硫酸あるいはカ性ソーダによつて調整した。溶液 pH の影響を検討した結果、最適 pH は4付近にあり pH 3 以下になるとザンセートの消費がはなはだしく、また pH 5 以上においては亜鉛の水酸化物が共沈して不都合であつた。実際の硫酸さい脱銅尾液の pH は4付近にあるのでこれはザンセート法によるコバルトの沈殿回収にとつて好都合な条件となつていことがわかる。

3.2 硫酸さい脱銅尾液に対する実験結果

第6図は実際の硫酸さい脱銅尾液にK Mt Xを使用した場合のK Mt X使用量とコバルト沈殿率との関係を示したものである。実験条件は人工試料溶液の場合と同様である。実試料溶液の場合には、コバルト、第一鉄、およ

* 沈殿率は沈殿生成後20hr放置した場合につき示した。

試料：硫酸さい脱銅尾液

第7図 コバルト沈殿率におよぼすカキマゼ条件の影響

び亜鉛イオンが共存した人工試料溶液の場合よりも若干悪い結果を示しているが、これは鉱水中に微量ながら含まれる重金属イオンの影響によるものではないかと思われる。

実試料の場合は、コバルト沈殿率におよぼす放置時間の影響をさらに追究するためザンセート類添加の際におけるカキマゼ条件を種々変化させてコバルト沈殿率がどのように変わるかを検討した。

第7図はカキマゼ条件の相異が、コバルト沈殿率におよぼす影響を示したものであるが、同図はデンバー型浮選試験機（周速度 400 m/min）による 5min 間のカキマゼ、ガラス棒による激しい 5min 間の手動カキマゼならびに K Mt X 水溶液が試料溶液と均一に反応するに足る程度の 5min 間のゆるやかなガラス棒の手動カキマゼの後、それぞれ 20hr 放置した場合の結果である。これらの試験はすべて 400cc 単位、23°C において行なつたものである。図からわかるようにコバルト沈殿率におよぼす

試料：硫酸さい脱銅尾液

第8図 デンバー型浮選機と機械的カキマゼとの比較

カキマゼ条件の影響は顕著なものがあり、デンバー型浮選機によるカキマゼは大きくコバルト沈殿率を向上するに對し、カキマゼの十分行なわれない条件では K Mt X の 2 当量を使用してもわずか 40% 程度のコバルト沈殿率を得るに過ぎない。デンバー型浮選機による大なるカキマゼ効果を確めるためにほぼ同じ周速度の通常のインペラーによる機械的カキマゼと比較試験を行なつた結果を第 8 図に示す。この場合、試験条件は第 7 図の場合と同じであるが、K Mt X は溶存コバルトイオン (Co^{2+}) に対して 1.5 当量を使用している。横軸の時間はデンバー型浮選機においては 5min 間のカキマゼの後の放置時間を、機械的にカキマゼにあつては連続カキマゼの時間を意味している。図からわかるようにデンバー型浮選機においてはわずか 5min 程度のカキマゼによつて、すでに 80% を越えるコバルト沈殿率を得るようになる。試料溶液に K Mt X を添加した場合、その初期においては溶液は一部のキサントゲン酸コバルトによつて暗緑色に濁っているがデンバー型浮選機によつてカキマゼを行なうと、キサントゲン酸コバルト沈殿は疎水性のフロックスに凝集して溶液は透明になる。機械的カキマゼの場合にあつては約 2 hr を経過するとキサントゲン酸コバルトの凝集が認められるようになり、3hr を経過すると凝集は顕著になり、生成するキサントゲン酸コバルト沈殿の凝集状態とコバルト沈殿率との間には密接な関係があるように思われる。デンバー型浮選機と機械的カキマゼとの場合におけるキサントゲン酸コバルトの凝集状態ならびに沈殿率に対して見られる相異は、カキマゼ作用の他に、デンバー型浮選機の多量の気泡の発生とキサントゲン酸コバルトの疎水性によつて生じられる気泡を伸介とした凝集、すなわち“Pseudoflocculation”による粒子成長の促進のためか⁴⁾、それともあるいは酸化などの化学的問題に帰せらるべきか未だ分明ではない。第 2 表はデンバー型浮選において、周速度 150 m/min、5min 間のカキマゼ条件のもとに、K Et X を使用した場合、および K Mt X を使用して得られた結果で、同表中コバルト回収率とあるのは沈殿物の重量と品位から求めた数字である。

この表からわかるように、K Et X を使用しても良好な沈殿率が得られ、また沈殿物は硫酸洗浄を行なうことによつてコバルトを損失することなしに共沈せる亜鉛、鉄を除去することができる。

また低価格な液体メチルあるいはエチルザンセート (Na 塩) を使用しても、ほぼ同様の結果の得られることが確められた。なお、容量 2 m³ の反応槽を使用して空気がきまぜによるコバルトの回収試験も行なわれたが、ザンセート類使用量、キサントゲン酸コバルトの品位等についてはほぼ同様な結果が得られている。

第2表 硫酸さい脱銅尾液からの Denver 型浮選機 5min間

カキマゼによるコバルトの採取結果

ザンセートの種類	ザンセートの使用量		コバルト沈殿率(%)			沈殿焙焼物品位(%)			コバルト回収率	備考
	当量	Coに対する重量比	放置時間(hr)			Co	Fe	Zn		
			1	2	20					
K Et X	1.5	8.3	78	83	83	—	—	—	—	3%硫酸洗浄
K Mt X	1.5	7.4	90	91	—	32.9	10.5	10.2	86	
K Mt X	2.0	9.6	92	94	94	68.0	2.5	0.8	88	

以上のような方法によつて沈殿分離されたキサントゲン酸コバルトはその強い疎水性を利用して沈降分離の他に浮選分離することが可能である。たとえば、Na Mt X 1.8 当量使用、浮選時間20minでコバルトの75%、ついで沈降分離によつて 18% を回収することができる。この場合、焙焼処理を行なつた産物のコバルト品位は、浮選分離のものが Co=46%、沈降分離のものが16%であつた。酸洗浄によつて品位向上させるキサントゲン酸コバルトは焙焼して酸化物として得られるが、その焙焼温度は熱天秤による測定の結果150°C程度で大部分が酸化物となることが認められた。

以上述べた結果を考慮すると実操業におけるキサントゲン酸コバルト沈殿の採取系統は第9図のように計画することができる。

3.3 ニッケル・コバルト合金スクラップからのニッケル、コバルトの回収ならびに相互分離について

上述したようにザンセート法を用いて第一鉄イオンを含む溶液中からコバルトを選択的に沈殿回収することができるが、同法はニッケルおよびコバルトイオンを選択的に沈殿回収し、さらに沈殿物のアンモニアに対する溶解性の相異を利用してニッケルとコバルトを分離することが可能である。以下に通信材料スクラップに対する実験結果を報告する。ここに使用された試料は鑄造磁石の加工およびパーマロイなどの中間採取工程において生ずるもので Co=21.25%、Ni=11.51%、Fe=67.24% の組成を有する粉末であるがこの試料粉末を塩酸溶解して得られた溶液を試料として用いた。塩酸溶解した溶液は Co=2.3 g/l、Ni=0.9 g/l、Fe²⁺=7.2 g/l の組成を有

第3表

Co	Ni	Fe	S
70.1%	tr	0.73%	0.82%

するが、pH は約0.5なので炭酸カルシウムにより pH 約4付近まで中和した溶液についてザンセート法を試みた。試料溶液100ccをとり、溶

存コバルトおよびニッケルイオンに対し1.2当量のK Mt X を添加、30 min 間連続カキマゼを行なつた場合のコバルトおよびニッケルの沈殿率はそれぞれ Co=90%、Ni=99% であつた。

この沈殿物を濃アンモニア水で洗浄するとキサントゲン酸ニッケルは溶解するが、キサントゲン酸コバルトは不溶のまま残り、両者をほぼ完全に分離することができる。アンモニア処理によつて得られた沈殿物を焙焼して酸化物とした時の品位は第3表に示すような値であり、コバルト回収率は原スクラップ試料に対し 87% であつた。

アンモニア処理によつて溶解したニッケルは硫化ナトリウムにより、硫化ニッケルとして沈殿分離することができるがこれに関しては別に報告する。

以上、ザンセート類をコバルト、ニッケルイオンなどに対する選択的沈殿剤として用い、硫酸さい脱銅尾液からのコバルトの回収、あるいは通信材料スクラップからのニッケル、コバルトの相互分離などについて述べたがこのほか、ザンセート法はニッケル電解液の脱コバルト残渣からのニッケル、コバルトの分離回収などの問題にも利用できるものと考えられる。しかしながらザンセート法は上述のような種々特性を有する反面、欠点として比較的高価な試薬を相当量使用せねばならぬ点に留意されなければならない*。この際使用したザンセート類の回収が望ましいことは言を待たぬが**、これらの問題に関しては別の報告において詳述したい。

4. 要 約

ザンセートの各種金属塩の溶解度の相異を利用してメチルあるいはエチルザンセートをコバルト、ニッケルイオンに対する選択的沈殿剤として用いることにより、硫酸さい脱銅尾液からのコバルトの回収、ニッケル・コバルト合金スクラップの酸浸出液からのニッケルおよびコバルトの分離回収等の問題に応用し、次のような結果を得た。

1) 硫酸さい脱銅尾液の場合共存する第一鉄イオン、亜鉛イオン等はコバルト沈殿率に悪影響をおよぼすが、沈

* 液体メチルザンセートの製造価格をより低めることが肝要である。

** 山崎太郎・下飯坂潤三・臼井進之助・佐々木弘・大山正：日本鉱業会春季大会講演（昭和36年）

殿を熟成させることにより、コバルト沈殿率を向上することができる。

2) 沈殿生成時のカキマゼ条件はコバルト沈殿率に大きな影響を有する。デンパー型浮選機によるカキマゼがもつとも効果的であり、溶存コバルトイオン(Co^{2+})に対し1.5当量の K Mt X の使用によつてほぼ90%のコバルト沈殿率が得られる。

3) キサントゲン酸コバルト沈殿は沈降分離の他にその強い疎水性を利用して浮選分離が可能である。

4) 沈殿として回収されたキサントゲン酸コバルトは、稀硫酸洗浄により、コバルトを損失することなく、共沈イオンを除去してコバルト品位を向上することができる。

5) ニッケル・コバルト合金スクラップの酸浸出液から選択的に沈殿されたキサントゲン酸ニッケル、キサント

ゲン酸コバルト沈殿はアンモニア水処理によつてニッケルとコバルトを分離することができる。

本研究に際し種々御協力頂いた東北大学鈴木廉三九教授、白井進之助助教授、牛田稔工学士、ならびに現場試験に格別の御高配を賜つた同和鉱業株式会社久留島秀三郎社長、大久保安威常務取締役はじめ関係者各位に深く感謝するものである。なお、本研究費の一部は文部省科学研究費(化学促進研究)によつた。あわせて謝意を表する。

文 献

- 1) 大山正・下飯坂潤三・白井進之助・大場章・山崎太郎：東北鉱山4巻1号 22頁(昭32)
- 2) 大山正・下飯坂潤三 昭32特許出願公告 9859号
- 3) 大山正・下飯坂潤三 昭33特許出願公告 6059号
- 4) S. R. B. Cooke: "Advances in Colloid Science," vol. 3, p. 354 (1950)

硫化鉱物表面の撥水性の形成における 酸素の作用の諸特性について

ゼンセートが硫化鉱物の表面に着く時、酸素が最も主要な働らきをすることが実験的には知られていたが、理論的な面については余り研究がされていなかった。

われわれは表題の研究をするに際して、硫化鉱物の表面が半導体的な性質を有する点に着目し、この半導体(混合型)の代表的な鉱物として方鉛鉱を選んだ。硫化鉱物の大部分や半導体性質を有する酸化鉱物の多くはこれと同じ取扱いができる。

実験は ^{35}S (放射性同位元素)を含んだ potassium buthyl xanthate を用い、オート・ラジオグラフィによつて検出した。初め同一条件で極端に形状の異なる粒子間のゼンセートの分布について研究した後、形のそろつた約1mmの粒子状の方鉛鉱を準備し、上記ゼンセート10mg/lの溶液中に5min間浸し、水洗乾燥後contact法でオート・ラジオグラフィに記録した。この結果方鉛鉱の表面のゼンセート・アニオンに対す

る性質が異なる興味深い理由の一つが考えられた。

鉱物の表面は熱起電力の極性から電子型(N型)であることが判つた。その上研究したほとんどは硫化鉛の表面に酸素が吸着され電子型から正孔型(P型)に変つていた。

電子型の方鉛鉱表面にゼンセートが着かないことを確めるため新しい表面を持つ3mm×3mmの粒子の半分を H_2O_2 を0.0001%含み酸素が飽和している蒸留水中に30min間浸けた後、この鉱物を前述ゼンセートと同じ濃度の溶液の中に5min間浸し、水洗後乾燥して同様な方法で検出した結果、酸素が作用した部分のみにゼンセートが着いていることが判つた。これは電子型半導体表面に實際上ゼンセートが着くことはなく、正孔型に変つた時始めてゼンセートが着くことを示している。これ等の関係は、化学的なポテンシャルレベル又はフェルミレベルから考えることができる。

この結果から、方鉛鉱の浮選における最も良い条件は、その鉱物の表面の示性電導度に対するフェルミレベルの位置、或いは電子や正孔の量が最少になるような領域に対応するような表面の状態である。つまり電子が増加すれば、ゼンセートが着くのを妨害し方鉛鉱の浮遊性を減少させ、正孔を増せば鉱物表面にゼンセートの多重層ができることである。

ここに注意すべきことは、幾つかの金属鉱物の浮選パルプ液中には酸素が足りないのが普通であるから、パルプ中の酸素もしくは酸化剤の条件を適当最高の状態に置く必要があることである。(伏見 弘)

(I. N. Plaksin and R. Sh. Shafeyev: Some Features of the Action of Oxygen in the Production of Hydrophobic Properties on Sulfide Mineral Surfaces. Mining Institute, Academy of Sciences of the USSR Translated from Doklady Akademii Nauk USSR, Vol. 135, No. 1, pp. 140~142, Nov., 1960)より