

■ 技術報告 ■

コバルトクラストからコバルト、ニッケルおよび銅を回収するプロセスの開発

Development for Recovery Process of Cobalt, Nickel and Copper from Cobalt Crusts

六 川 暢 了*

Naganori Rokukawa

1. はじめに

コバルトクラスト鉱床は全世界の海山、海嶺などの頂上から斜面にかけての岩盤の表面に、厚さ数mmから十数cmの層状で賦存するといわれている。このうち、主として太平洋の中部から西部にかけての低緯度地域の水深800mから2,400mの間にある海山に賦存するものは、コバルトの含有量が高い¹⁾ことで知られており、マンガン団塊、熱水性鉱床につぐ、第3の深海底鉱物資源として注目されている。

また、コバルトクラストは主成分であるマンガンおよび鉄の他にコバルト、ニッケル、銅などを含んでおり、マンガン団塊に比べて、コバルトの含有量が高いことから、富コバルト・マンガン・クラスト (cobalt rich manganese crust) あるいはコバルト・リッチ・クラストとも呼ばれ²⁾、特にコバルトの資源として期待されている。

コバルトクラストから有価金属を回収する方法については、コバルトクラストの組成等がマンガン団塊に類似していることから、マンガン団塊の処理法が適用できるであろうと一般的にいわれているが、それらの報告はわずか数報あるにすぎない。しかし、マンガン団塊の処理法については、数多くの報告がされており、そのなかで、還元焙焼-アンモニア浸出法、キュプリオン-アンモニア浸出法、高温高压硫酸浸出法、溶錬硫化-硫酸浸出法などが有望な処理法である³⁾とされているが、いずれの方法も今から20年以上も前に海外で提案された方法で、それぞれ一長一短があり、卓越した処理法は見いだされておらず、新しい処理法の開発が期待されている。

当所では、コバルトクラストからコバルト、ニッケ

ルおよび銅を回収するプロセスを開発したので、そのプロセスを資源環境技術総合研究所法(資源研法)またはNIRE(National Institute for Resources and Environment) プロセスとして提案する。

2. プロセス開発の経緯

当所では、マンガン団塊の開発の初期の段階から、採鉱技術の開発とともに、製錬に関する研究も開始され、数多くの人たちによって種々の方法が検討されてきた。そのなかで、マンガン団塊を炭酸アンモニウムと亜硫酸アンモニウムの混合溶液で処理することにより、ニッケル、コバルトおよび銅を選択的に効率よく浸出することが可能であることを明らかにし⁴⁾、アンモニア性アルカリ溶液によるコバルトクラストからのコバルト、ニッケルおよび銅の浸出についても検討し、浸出剤として、炭酸アンモニウムと亜硫酸アンモニウム混合溶液が、マンガン団塊と同様に、コバルトクラストからコバルト、ニッケルおよび銅を浸出するのにも有効であることを明らかにしてきた⁵⁾⁶⁾。

また、アンモニア性アルカリ溶液からのコバルト、ニッケルおよび銅を分離する方法については、溶媒抽出法による各金属成分の抽出性についての報告があるが、それぞれの金属イオンを効率よく抽出分離することは困難であるといわれている。しかし、亜硫酸アンモニウムを含む炭酸アンモニウム溶液からコバルト、ニッケルおよび銅を分離する報告は見当たらず、溶媒抽出法によるコバルトクラストのアンモニア性アルカリ浸出液からのコバルト、ニッケルおよび銅の分離について検討した⁷⁾。更に、アルコールによるアンモニア性アルカリ溶液からのコバルトの濃縮および析出についても検討⁸⁾、それぞれ良好な結果が得られた。

2.1 コバルトクラストの組成

コバルトクラスト試料は、中央太平洋赤道帯海域の海山から採取され、大気中に保存してあったものを粗砕し、褐色を呈した基盤岩の部分を除き、黒色をした

* 資源環境技術総合研究所 素材資源部
レアメタル系素材研究室主任研究官
〒305 茨城県つくば市小野川16-3

クラスト部分のみを手選し、74 μ m (200mesh) 以下に粉碎し、風乾したもの（コバルトクラスト粉碎産物を湿度52～58%で10日間風乾し、密封して保存）をそのまま使用した。実験に使用したコバルトクラスト2試料は同じ海域の海山で採取されたものであるが、採取場所が異なるため、形状、表面の状態、組成等が異なった。

表1 コバルトクラストの組成 (Wt%)*

Sample Element	ADD 1	AD11
Mn	19.0	22.8
Fe	11.1	10.1
Ni	0.554	0.643
Co	0.567	0.845
Cu	0.085	0.070
H ₂ O	23.1	23.3

*風乾重量パーセント

主な成分の化学分析値を表1に示す。コバルトクラストの主成分はマンガンと鉄であり、両試料とも中央太平洋海盆の水深がおよそ5000mの海底から採取されたマンガン団塊⁴⁾に比べて、コバルト、鉄の含有量が高く、銅が少なく、風乾したときの水分の含有量は高かった。

2.2 コバルト、ニッケルおよび銅の浸出⁵⁾

マンガン団塊に含まれるニッケル、コバルトおよび銅は還元焙焼あるいは還元剤を添加してアンモニア水で処理すると、それぞれアンミン錯イオンとして溶解することが知られている。しかし、コバルトクラストについてはほとんど検討されていなかった。

浸出剤として水酸化アンモニウム (NH₄OH)、塩化アンモニウム (NH₄Cl)、硫酸アンモニウム ((NH₄)₂SO₄) および炭酸アンモニウム ((NH₄)₂CO₃) を用いて、それぞれの濃度が100g/dm³になるように調整した溶液に還元剤として亜硫酸アンモニウム ((NH₄)₂SO₃) 濃度が40g/dm³になるように (NH₄)₂SO₃を添加して、コバルトクラスト試料AD01を固液濃度10g/dm³で、それぞれ80°Cで60min 浸出した結果、マンガンの浸出率が最も低く、マンガンと鉄に対するコバルト、ニッケルおよび銅の選択抽出性が最も高い浸出剤は、炭酸アンモニウムと亜硫酸アンモニウム混合溶液であった。なお、そのときの各金属イオンの浸出率は Co 98.4%, Ni 95.8%, Cu 97.4%, Mn 0.60% および Fe 0.57% であった。

2.3 浸出液からのコバルト、ニッケルおよび銅の分離⁷⁾

有機溶媒によるコバルト、ニッケルおよび銅の抽出性については数多くの報告があり、その中でコバルト、ニッケルおよび銅の抽出が可能であると考えられた抽出剤として、酸性有機リン化合物のジ-2-エチルヘキシルリン酸 (DP-8 R, 商品名, 以下同じ)、2エチルヘキシルホスホン酸モノ-2-エチルヘキシル (PC-88 A)、カルボン酸抽出剤であるパーサチック酸 (VA-10)、キレート系抽出剤である β -ジケトン活性成分とするLIX54、ヒドロキシオキシムを活性成分とするLIX64Nおよび2-ヒドロキシ-5-ノニルアセトフェノンオキシム (LIX84) について、各金属イオンの抽出性について検討した。

コバルトクラストを炭酸アンモニウムと亜硫酸アンモニウム混合溶液で浸出し、その浸出液を酸化した Co 0.395g/dm³, Ni 0.274g/dm³, Cu 0.0338g/dm³, NH₄⁺ 44.9g/dm³ および SO₄²⁻ 39.2g/dm³ を含む pH 9.0の溶液を、相比 (有機相/水相: 0/A) が1で、抽出したときの各金属イオンの抽出率は抽出剤により異なり、銅、ニッケルとも最も高い抽出率が得られた抽出剤はLIX84であった。なお、LIX84による各金属イオンの抽出率は Ni 99.7%, Cu 99.9%, Co 1.5% であった。なお、コバルトに対するニッケルと銅の選択抽出性もLIX84が最も高かった。

なお、アンモニア性水溶液からの金属の溶媒抽出においてはアンモニアの取り込みが問題であるといわれているが、NH₄⁺イオンの抽出率は抽出剤によりそれぞれ異なった。NH₄⁺イオンの抽出率が高い抽出剤ほど抽出後の水相のpHは低下した。しかし、LIX84でのNH₄⁺イオンの抽出率は0.5%と低く、水相のpHはほとんど変わらなかった。

Co 0.418g/dm³, Ni 0.285g/dm³, Cu 0.0314g/dm³ を含む pHが9.28のコバルトクラスト浸出液をそれぞれ所定 pHに調整し、0/Aが1になるように10%LIX84ケロシン溶液を所定量添加して抽出した結果、ニッケルと銅は pHが8.3から9.0にかけてほぼ100%抽出され、コバルトは pHが9.1から9.5にかけてほとんど抽出されなかった。なお、pH 9.07でのコバルト、ニッケルおよび銅の抽出率はそれぞれ0.6%, 99.8% および 99.9% であった。

また、Ni 0.176g/dm³, Cu 0.182g/dm³ を含む有機相を硫酸酸性の弱酸性溶液により 0/Aが0.5で逆抽出した場合、ニッケルは銅より高いpHで逆抽出

され、ニッケルと銅の逆抽出率がそれぞれ50%でのニッケルと銅のpH差は1.5となり、弱酸性溶液によりニッケルと銅の分離が可能であった。なお、有機相から逆抽出により分離したニッケルまたは銅を含む溶液はそれぞれ電解採取により回収することが可能である。

2.4 アンモニア性アルカリ溶液からのコバルトの濃縮および析出⁸⁾

コバルトクラストはマンガン団塊に比べてコバルトの含有率が高いことで知られているが、鉱石としてのコバルト品位は低く、コバルトクラストを直接浸出した場合、浸出液の濃縮が必要である。

また、金属イオンを含む水溶液から金属塩を析出させる方法としては、工業的には主に晶析法が行われている。しかし、晶析法は金属塩の過飽和溶液を得るために、加熱、蒸発、減圧等の操作が必要であり、エネルギーコストが高く、時間がかかるなどの難点があるため、アルコール添加によるコバルトの濃縮および析出について検討した。

コバルトを含むアンモニア性アルカリ溶液にプロパノールを添加すると、プロパノールを含む水相とコバ

ルトが濃縮する水相との2液相に分相することが見いだされた。しかし、コバルト濃縮相の体積はプロパノールの添加量により異なった。Co 1.48g/dm³, NH₄⁺ 29.3g/dm³ および SO₄⁻² 37.6g/dm³ を含む pH 8.93の溶液にプロパノール 添加量比 (プロパノール/試料溶液: 0/A) が5でのコバルトを含む下層の溶液の体積は試料溶液の18%となり、コバルトの99.9%が濃縮され、濃縮倍率はほぼ5.5であった。

また、Co 1.44g/dm³, NH₄⁺ 30.1g/dm³ および SO₄⁻² 32.1g/dm³ を含む pH 8.90の溶液に、0/A が5になるようにエタノールを添加してコバルトを析出させたときのコバルトの析出率は99.9%であった。コバルトを含有するアンモニア性アルカリ溶液にエタノールを添加することにより、コバルトを析出させることが可能であった。

それぞれの結果をもとに、コバルトクラストからコバルト、ニッケルおよび銅を回収するフロシットを作成し、一貫した試験を行い、コバルトクラストからコバルト、ニッケルおよび銅を回収する湿式精錬プロセスを完成させた。

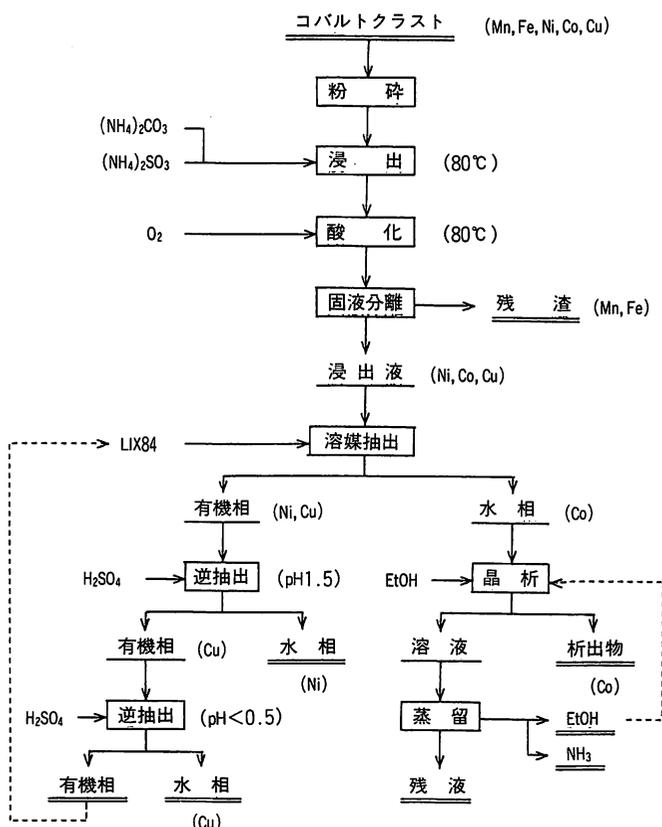


図-1 コバルトクラストとからコバルト、ニッケルおよび銅を回収するプロセス (資環研法)

3. コバルトクラストからコバルト、ニッケルおよび銅を回収するプロセス

当所で開発したコバルトクラストからニッケル、コバルトおよび銅をそれぞれ回収する湿式精錬プロセスのフローシートを図-1に示す。そのプロセスの概要は、コバルトクラストを炭酸アンモニウムと亜硫酸アンモニウムの混合溶液で浸出し、浸出液を酸化し、次に、溶媒抽出法により浸出液中のニッケルと銅をLIX84ケロシン溶液に共抽出し、コバルトを抽残液（ラフィネート）中に残し、ニッケルおよび銅をそれぞれ逆抽出して、ニッケルおよび銅を分離し、更に、ラフィネート中のコバルトをアルコールにより析出させて、コバルトクラストからコバルト、ニッケルおよび銅をそれぞれ回収するものである。フローシートにそって実証試験を行った結果は次の通りである。

まず、コバルトクラスト（AD01）を74 μm 以下に粉砕し、容量1 dm^3 の密閉型のガラス製反応装置を用いて、固液濃度が50 g/dm^3 になるように100 g/dm^3 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ と60 g/dm^3 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ の混合溶液を加えて、80 $^\circ\text{C}$ で2時間攪拌（400rpm）し、浸出したときの各金属成分の浸出率は、Co 92.8%、Ni 82.0%、Cu 80.5%、Mn 0.06%およびFe 0.07%であった。マンガンおよび鉄の浸出率は0.1%以下で、コバルト、ニッケルおよび銅は選択的に浸出された。

次に、溶媒抽出法により浸出液中のニッケルと銅のみを共抽出し、コバルトをラフィネート中に残すために、浸出液を酸素ガス（0.98MPa）により、80 $^\circ\text{C}$ で6時間酸化し、固液分離したCo 0.301 g/dm^3 、Ni 0.253 g/dm^3 、Cu 0.048 g/dm^3 、 NH_4^+ 53.4 g/dm^3 および SO_4^{2-} 39.8 g/dm^3 を含むpH9.37の浸出液を、10%LIX84ケロシン溶液により相比（有機相/水相）1で溶媒抽出したときの各金属成分の抽出率はNi 97.8%、Cu 98.3%、Co 1.3%であった。ニッケルと銅は効率よく共抽出され、コバルトの大部分は抽出されずラフィネート中に残った。次に、ニッケルと銅を担持した有機相からニッケルを分離するために、pH 1.46の硫酸酸性溶液により逆抽出したときの逆抽出率はNi 93.7%、Cu 2.4%であった。更に、有機相中の銅を分離するために、1 mol/dm^3 の硫酸溶液で逆抽出したときの銅の回収率は97.6%であった。

更に、Co 0.297 g/dm^3 、 NH_4^+ 44.6 g/dm^3 および SO_4^{2-} 39.0 g/dm^3 を含むpH9.38のラフィネートにエタノールを添加し、エタノール添加量比（エタノール

／ラフィネート）が5でのコバルトの析出率は99.3%であった。

エタノール添加によりラフィネートから析出した析出物は、硫酸アンモニウム、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ とカルボナテトラアンミンコバルト硫酸塩三水合物、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ がX線回折により同定され、二つの化合物の混合物であった。

なお、フローシートには記載していないが、Co 297 mg/dm^3 、 NH_4^+ 44.6 g/dm^3 および SO_4^{2-} 39.0 g/dm^3 を含むpH9.38のラフィネートにプロパノールを5倍量添加したときの、コバルトの濃縮率は99.1%で、コバルト濃度は4.3倍となり、コバルトは効率よく濃縮された。

4. おわりに

当所で開発したコバルトクラストを炭酸アンモニウムと亜硫酸アンモニウムの混合溶液で浸出する方法は、浸出液のpH調整、試料中の水分の除去および還元焙焼などの前処理を必要とせず、直接処理することにより、コバルトクラストからコバルト、ニッケルおよび銅を選択的に効率よく浸出することができ、特にコバルトの浸出率が高い特徴をもっている。

また、溶媒抽出法により、コバルトクラストを炭酸アンモニウムと亜硫酸アンモニウムの混合溶液で浸出した浸出液からニッケルおよび銅を共抽出して、コバルトをラフィネートに残し、それぞれの金属イオンを分離するのに適した有機溶媒はLIX84であった。

更に、コバルトクラスト浸出液からニッケルと銅を共抽出した後のコバルトを含むラフィネートにアルコールを添加して、コバルトを析出させる方法は、常温で直接行うことができるため、エネルギーコストが低く、操作が容易で、反応時間が短く、アルコールの再利用が可能であるなどの優れた長所をもっている。

引用文献

- 1) 科学技術庁資源調査所；コバルトクラスト鉱床—新しい海底資源の開発—（1986）、資源協会。
- 2) 中尾征三；海洋鉱物資源（1993）、日本海洋協会。
- 3) 河原正泰；深海底の金属資源—マンガン/ジュールの処理—、化学工業、42巻、1号（1991）、22~30。
- 4) 六川暢了；炭酸アンモニウムと亜硫酸アンモニウム混合溶液によるマンガン団塊からのニッケル、コバルトおよび銅の抽出、資源と素材、106巻、4号（1990）、205~209。
- 5) 六川暢了；アンモニア性アルカリ溶液によるコバルトクラストからのコバルト、ニッケルおよび銅の抽出、資源と素材、108巻、3号（1992）、187~191。

- 6) Rokukawa, N.; Extraction of Nickel, Cobalt and Copper from Ocean Cobalt Crusts with Ammoniacal Alkaline Solution Metallurgical Review of MMIJ, Vol. 9, No. 2 (1992), 64~74.
- 7) 六川暢了; 溶媒抽出法によるコバルトクラストのアンモニア性アルカリ浸出液からのコバルト, ニッケルおよび銅の分離, 資源と素材, 109巻, 5号 (1993), 373~377.
- 8) 六川暢了; アンモニア性アルカリ溶液からのコバルトの濃縮および析出, 資源と素材, 110巻, 7号 (1994), 567~570.

次号予定目次「エネルギー・資源」3月号(90号) (刊行:平成7年3/5)

〔論 説〕

環境保全の政策手段と対応コスト

—IPCC WG 3の議論を踏まえて—……………慶応義塾大学商学部長, 教授 黒田 昌裕

〔展望・解説〕

21世紀のエネルギー: トリウムサイクル……………京都大学工学研究科原子核工学専攻教授 木村 逸郎

資源連関分析—資源多消費社会の分析をめざして—……………専修大学経営学部教授 斎藤 雄志

〔特 集〕

水熱反応による有機廃棄物の資源化处理

(1) 廃棄物処理への水熱反応の利用……………東北大学工学部資源工学科教授 榎本 兵治

(2) プラスチック廃棄物のケミカルリサイクル……………東北大学工学部分子化学工学科教授 奥脇 昭嗣

(3) 加硫ゴム廃棄物の資源化……………西川ゴム工業㈱開発部 天王 俊成

(4) バイオマス廃棄物の資源化……………東北大学工学部生物化学工学科教授 新井 邦夫

(5) 下水汚泥の油化……………工業技術院 資源環境技術総合研究所 温暖化物質循環制御部長 横山 伸也

(6) 有害廃棄物の水熱分解処理……………高知大学理学部付属水熱化学実験所教授 山崎 仲道

〔シリーズ特集〕

明日を支える資源 (54)

フィリピンの資源の現状と将来……………金属鉱業事業団 マニラ海外調査員 鈴木 哲夫

〔研究論文〕

コージェネ分散型電源導入に与えるエネルギー効率の影響……………東京大学工学部電気工科学学生 秋澤 淳

” ” 教授 茅 陽一

” 地球環境工学講座助教授 浅野 浩志

〔技術報告〕

超電導発電機の研究開発と実証試験計画

……………超電導発電機関連機器・材料技術研究組合システム部システム課課長 柿花 邦彦

” 試験センター建設所所長 香山 博司

〔書 評〕

「乗客の書いた交通論」……………京都大学工学部環境地球工学専攻教授 中村 泰人

〔グループ紹介〕

東光精機㈱……………

〔技術・行政情報〕

……………日刊工業新聞社 編集部 兼子 宗也

〔談話室〕

談話室「低公害車」に思う……………多田 正

〔編集委員会便り〕……………京都大学工学部資源工学教室教授 若松 貴英

〔会 報〕

〔次号目次〕