

# 含ニッケルラテライト鉱の湿式処理に関する研究 (第4報)

## トリブチルリン酸塩によるニッケル, コバルトの分離回収

小野 健二\* 千葉 良哉\*\* 加藤 満\*\*\*

Study on the Hydrometallurgical Processing of the Nickeliferous Laterite Ore. (IV)  
Separation of Nickel and Cobalt by Tri-Butyl Phosphate. By Kenji ONO, Yoshiya CHIBA,  
and Mitsuru KATO.

The selective separation of nickel, cobalt, and iron by the solvent extraction method from the leach solution of the sulfatized laterite ore, was studied.

The applicability of the methods with such solvents as tri-butyl phosphate, tri-butyl phosphate-kerosene, and tri-butyl phosphate-benzene combined with NaClO was examined.

(Received April 15, 1967)

### 1. 緒 言

著者らの研究室では Amberlite IRA-400, メチルキサントゲン酸カリウム,  $\alpha$ -ニトロソ- $\beta$ -ナフトールなどによるニッケル, コバルトの分離, 空気, 塩素, 塩素酸化物などによる溶液中のニッケル, コバルト, 鉄の酸化分離についても研究を行なったが<sup>1)</sup>, 本報ではニッケル, コバルト, 鉄を含む水溶液およびラテライト鉱の硫酸化焙焼浸出液を NaOCl によって処理した後の濾液について, トリブチルリン酸塩 (TBP) を溶媒としてニッケル, コバルト, 鉄の抽出を試みた結果の概要を述べる.

### 2. 実験方法および結果

#### 1) 水溶液からのニッケル, コバルト, 鉄の分離

TBP は比較的高価なこと, 塩酸との間に多少の相互溶解度をもつことなどの不利な点を除いては, 耐酸性, 不揮発性, 抽出能の大きいことなどの点で有利なため, 水溶液中の金属の分離抽出の溶媒として注目され, 1 N および 6 N HCl 酸性溶液から 20 数元素の抽出が試みられている<sup>2)</sup>.

$\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  について従来の実験結果から求めた相互分離係数は

3 N, HCl では

$$\text{Fe}^{3+}/\text{Ni}^{2+} = 3.4 \times 10^{-5}$$

10 N, HCl では

$$\text{Fe}^{3+}/\text{Co}^{2+} = 2.8 \times 10^{-6}$$

程度と考えられる.

これ等の結果から, 3 N HCl で試料溶液から鉄を抽出分離し, 次いで 9 N HCl でニッケル,

---

選鉱製錬研究所報告 第471号

\* 東北大学選鉱製錬研究所

\*\* 住友スリーエム株式会社

\*\*\* 日本軽金属株式会社総合研究所

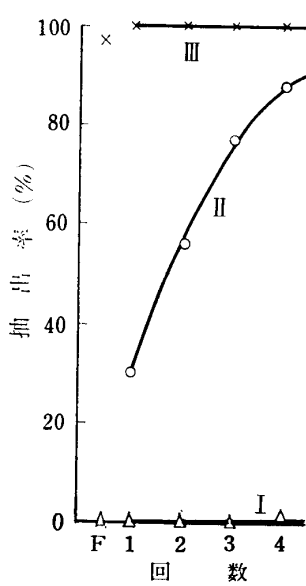
1) 小野健二, 千葉良哉: 未発表.

2) 梶目清一郎, 吉田仁志: 分析化学, 8(1959), 756.

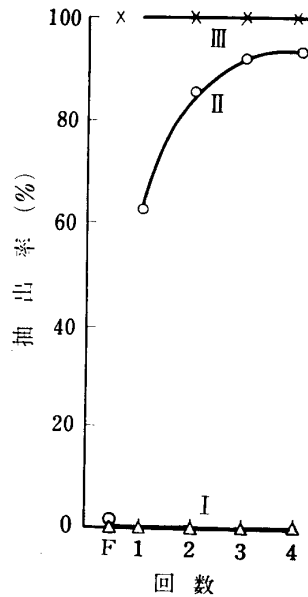
コバルトを分離することを試みた。

ニッケル, コバルト, 鉄それぞれ  $2g/l$  を含む混合溶液を  $3N HCl$  に調整し,  $10ml$  を分液漏斗に分取し, 同容積の  $TBP$  を加え, 振盪器により  $5min$  間振盪後, 静置して  $TBP$  層からニッケル, コバルト, 鉄を水で逆抽出し, これらを比色法で定量した。

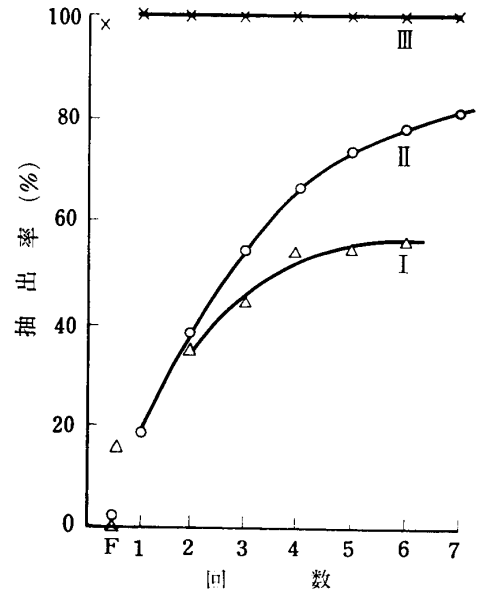
さらに抽出残液を  $9N HCl$  に調整し  $TBP$  を加えて  $25min$  間振盪し,  $TBP$  層から水で逆抽出し, 以下抽出, 逆抽出を繰り返して行い, ニッケル, コバルト, 鉄の抽出経過を求めた。



第1図  $Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$  各  $2g/l$  溶液の  $TBP$  による抽出  
I  $Ni^{2+}$   
II  $Co^{2+}$   
III  $Fe^{3+}$



第2図  $Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$  各  $10g/l$  溶液の  $TBP$  による抽出  
I  $Ni^{2+}$   
II  $Co^{2+}$   
III  $Fe^{3+}$



第3図  $Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$  各  $10g/l$  溶液の  $TBP+ケロシン(1:1)$  による抽出  
I  $Ni^{2+}$   
II  $Co^{2+}$   
III  $Fe^{3+}$

第1図は実験結果を示す。以下の図において横軸の記号  $F$  は  $3N HCl$  のもとでの抽出を, その他の数字は  $9N HCl$  による抽出の回数を示す。

鉄は最初の  $3N HCl$  により殆んど完全に抽出され, コバルトは  $3N HCl$  では抽出されず,  $9N HCl$  により4回抽出後約  $90\%$  の抽出率を示し, ニッケルは全抽出操作ののち,  $0.08\%$  以下の抽出率を示した。

第2図は ニッケル, コバルト, 鉄それぞれ  $10g/l$  を含む混合溶液について前項と同様の実験

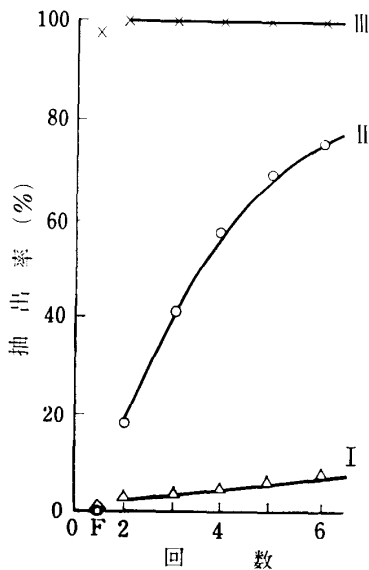
第1表  $TBP$  による鉄, ニッケル, コバルトの相互分離係数

試料濃度(g/l)	溶媒組成	相互分離係数		
		Fe/Co	Fe/Ni	Co/Ni
2	$TBP$	$\infty$	$\infty$	990
10	$TBP$	$\infty$	$\infty$	1010
10	$TBP + ケロシン(1:1)$	$\infty$	6.8	1.5
10	$TBP + ベンゼン(1:1)$	$\infty$	33.2	10.3
10	$TBP + ベンゼン(1:10)$	14	29	3.7

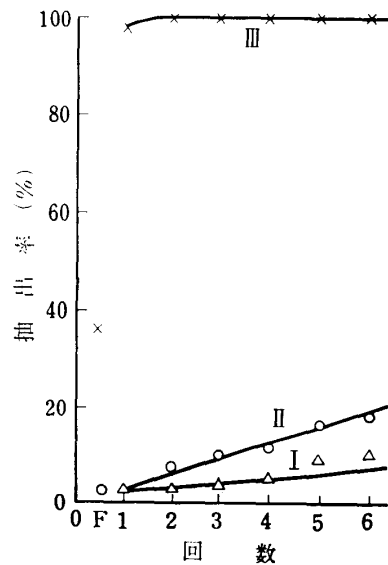
を行った結果を示す。各成分の抽出の傾向は第1図の場合と同様である。

第3図は TBP をケロシンで1:1に稀釈した溶液を用い、ニッケル、コバルト、鉄それぞれ10g/lを含む混合溶液について、前項と同様の操作で抽出を行った結果を示す。鉄とコバルトは3N HCl で完全に分離されるが、ニッケルは約15%抽出される。9N HCl ではニッケルとコバルトとの分離は殆ど不可能である。

第4図および第5図は TBP をベンゼンで1:1および1:10に稀釈した溶液を用い、前項と同様の実験を行なった結果を示す。



第4図 Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> 各10g/l 溶液の TBP+ベンゼン(1:1)による抽出  
I Ni<sup>2+</sup>  
II Co<sup>2+</sup>  
III Fe<sup>3+</sup>



第5図 Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> 各10g/l 溶液の TBP+ベンゼン(1:10)による抽出  
I Ni<sup>2+</sup>  
II Co<sup>2+</sup>  
III Fe<sup>3+</sup>

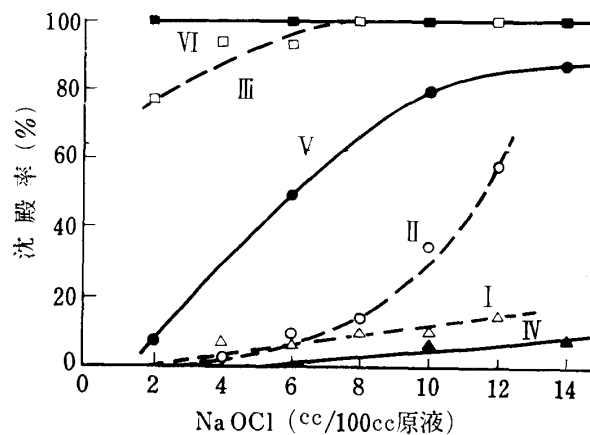
TBP の1:1ベンゼン溶液では1:10ベンゼン溶液の場合に比べて分離は良いが、両者ともあまり良い結果を示さなかった。

第1表は以上の結果から求めたニッケル、コバルト、鉄の相互分離係数を示す。

2) 硫酸化焙焼浸出液からのニッケル、コバルト、鉄の分離

前報 3) に述べた NaOCl 法をラテライト鉱の硫酸化焙焼浸出液に適用し、まず鉄コバルト(ニッケルは僅少)の殿物を生成する。第6図は pH 3.5, 60°C でこの操作を行った結果を示す。破線は図中比較のため前報に報告した室温での結果を示す。第2表は1例として浸出液 100ml に 10% NaOCl 20ml を加えて生成した沈殿物の組成割合および沈殿率を示す。

第7図は、上記の殿物を塩酸に溶解して 200 ml とし、溶液濃度を Co<sup>2+</sup> 1.29 g/l, Fe<sup>3+</sup> 1.46 g/l, Ni<sup>2+</sup> 0.005 g/l として TBP により



第6図 硫酸化焙焼鉱抽出液中の Fe, Ni, Co の NaOCl による沈殿  
I Ni<sup>2+</sup> 常温 IV Ni<sup>2+</sup> 60°C 1hr  
II Co<sup>2+</sup> " V Co<sup>2+</sup> " "  
III Fe<sup>3+</sup> " VI Fe<sup>3+</sup> " "

抽出した結果を示す。

すなわち最初の抽出で鉄を殆んど完全に分離し、続いて9N HCl で TBP 抽出を2回行ないコバルトの大部分を抽出することができ、全抽出操作で、ニッケルは抽出液中には全く認められなかった。

以上の抽出操作では塩酸溶液中のコバルト濃度が低いため、第3表に示す組成の殿物から  $\text{Co}^{2+}$  3.08 g/l,  $\text{Fe}^{3+}$  3.59 g/l,  $\text{Ni}^{2+}$  1.91 g/l の溶液を調製し、TBP による抽出を行った。第8図はその結果を示す。

第2表 硫酸化焙焼浸出液および NaOCl 添加による生成沈殿物

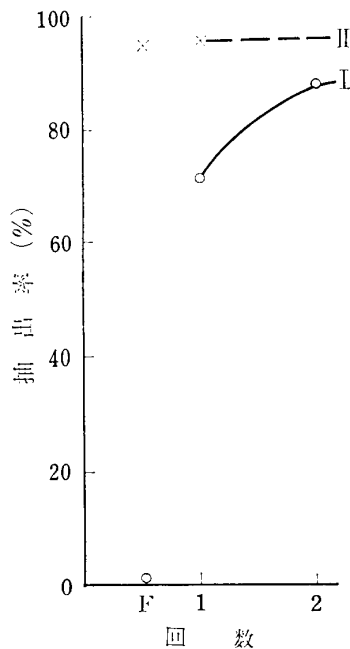
原液組成(mg/100ml)			殿物中金属量(mg)*			沈殿率(%)		
Ni	Co	Fe	Ni	Co	Fe	Ni	Co	Fe
202.5	28.0	30.36	0.977	25.87	29.26	0.48	92.40	96.38

\* 原液 100ml より得た殿物中の金属量

第3表 硫酸化焙焼浸出液および殿物の組成

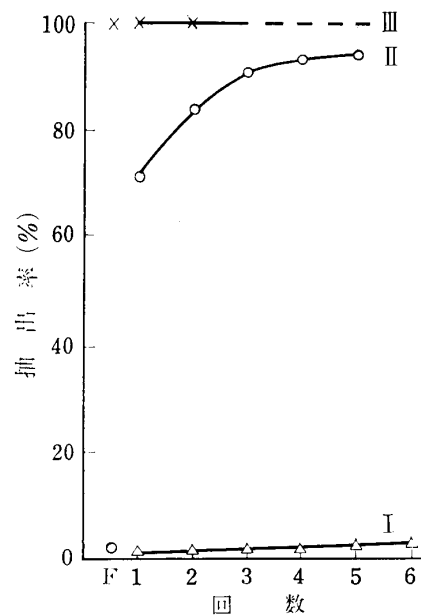
原液組成(g/l)			殿物中金属量(mg)*			沈殿率(%)		
Ni	Co	Fe	Ni	Co	Fe	Ni	Co	Fe
2.025	0.280	0.304	0.758	1.2320	1.4352	7.48	88.00	94.70

\* 原液 5ml より得た殿物中の金属量



第7図 硫酸化焙焼鉍抽出液の NaOCl による処理後の TBP による抽出

I  $\text{Co}^{2+}$   
II  $\text{Fe}^{3+}$   
Ni 検出されず



第8図 硫酸化焙焼鉍抽出液の NaOCl による処理後の TBP による抽出

I  $\text{Ni}^{2+}$   
II  $\text{Co}^{2+}$   
III  $\text{Fe}^{3+}$

つぎに硫酸化焙焼浸出液 100 ml に pH 3.5 で 10% NaOCl 3 ml を加えて鉄を沈殿除去し、濾液に再び 10% NaOCl 20ml を加えてコバルト (少量のニッケルを含む) を沈殿せしめ、殿

物を塩酸に溶解して9N HCl 100ml 溶液を得る。

この溶液に TBP の等容を加えて5 min 間振盪し、抽出、逆抽出を繰返して行なった。

第4表は以上の各操作におけるニッケル、コバルト、鉄の量的配分を示す。すなわち本法においても十分にニッケル、コバルト、鉄を分離することが可能である。

第4表 硫酸化焙焼浸出液処理過程における鉄、コバルト、ニッケルの量的配分\*

原 液 (mg/100ml)	Fe	Co	Ni
	30.36	28.00	202.50
10% NaOCl 3ml 添加			
試 料	Fe	Co	Ni
沈 殿 (mg)	29.81 (98.19)	5.58 (19.93)	0 (0)
濾 液 (mg)	検出されず	22.42 (80.07)	202.50 (100.00)
10% NaOCl 20ml 添加			
沈 殿 (mg)	検出されず	21.73 (77.61)	6.26 (3.09)
濾 液 (mg)	検出されず	0.69 (2.46)	196.24 (96.91)
TBP による抽出			
有 機 層	検出されず	20.95 (74.82)	0.18 (0.0008)
水 層	検出されず	0.078 (0.27)	6.07 (3.00)

\* 括弧内の数値は原液に対する各成分の量的割合を示す。

### 3. 結 語

ニッケル、コバルト、鉄を含む溶液およびラテライト鉱の硫酸化焙焼浸出液について NaOCl, TBP, TBP-ケロシンおよび TBP-ベンゼン稀釈液による抽出を行ない、つぎの事実を明らかにした。

ニッケル、コバルト、鉄を含む溶液の分離は、TBP 単独の場合には混合溶液を 3N HCl として鉄を抽出し、残液を 9N HCl としてコバルトを抽出することにより殆んど完全に行うことができるが、TBP-ケロシン稀釈液の場合は良い分離結果が得られず、TBP-ベンゼン稀釈液の場合は1:1程度の稀釈率が溶媒としての限度であると考えられる。

硫酸化焙焼浸出液からニッケル、コバルト、鉄を分離する場合は NaOCl で鉄、コバルト(僅少のニッケルを含む) 殿物を生成し、塩酸濃度を調節して TBP によって分離、抽出を行ない良好な結果を得ることができた。