

# 含ニッケルラテライト鉱の湿式処理に関する研究 (第7報)

## コバルトの電解採取

小野 健二\* 松島 知夫\* 天満 元昭\*

Study on the Hydrometallurgical Processing of the Nickeliferous Laterite Ore. (VII)  
Cobalt Electrolysis. By Kenji ONO, Tomoo MATSUSHIMA and Motoaki TENMAN.

The cobalt electrolysis with the insoluble lead anode and stainless steel cathode was carried out. The standard electrolyte contained 50g/l cobalt, and 20 to 30g/l boric acid with pH=4. The optimum condition of the current density of 1.5 A/dm<sup>2</sup> at 50°C with the current efficiency of 93 to 97% was obtained. The effect of impurities as copper, manganese, and zinc on the cathode deposition was also observed.  
(Received April 15, 1967)

### 1. 緒 言

電解製錬によるコバルトの製造については、古くは Nevada 州 Goldsprings 地区<sup>1)</sup> La Sta Montevécchio (Porto Marghera)<sup>2)</sup>, 最近では Union Miniér du Haut-Katanga<sup>3)</sup> 等の報告が挙げられ、またわが国では別子鉱山<sup>4)</sup>, あるいは、同和鉱業尼崎工場<sup>5)</sup>等で実施された例がある。

Goldsprings では 7%Co の原鉱を使用したか、液中の不純物の電解に及ぼす影響については、のちに R.E. Churchward et al<sup>6)</sup>によって報告された。Co 20g/l, NaF 5 g/l, 陰極電流密度 2.6 ~ 2.8 A/dm<sup>2</sup>, 電解液 pH 1.5~2 程度では Zn<sup>2+</sup> 10 mg/l, Cd<sup>2+</sup> 1 g/l, As<sup>3+</sup> 3 g/l, As<sup>5+</sup> 1 g/l, Sb<sup>3+</sup> 10g/l, Hg<sup>2+</sup> 1 g/l, Cr<sup>6+</sup> 100mg/l 程度含有されると良好な電解が妨げられるようになると述べている。

しかし、このようにコバルトに富んだ鉱石からコバルトを得ることは稀であって La Sta Montevécchio では亜鉛製錬による副産物のコバルト残渣より、また別子鉱山では含銅硫化鉄鉱より、同和鉱業では含銅硫化鉄の硫酸焼鉄の湿式脱銅の抽出工程より回収せられたコバルトの電解を実施した。また最近の Union Minier du Haut-Katanga では硫化銅精鉱に含有しているコバルトを回収しているが、この操業は電解液中に可成り多量のマンガンを含有し比較的 pH の高い電解液を使用している点、前述の電解法とは若干異なっている。

他方わが国における基礎的研究としては、青谷<sup>7)</sup>, 須藤<sup>8)</sup>, 西原<sup>9)</sup>等の報告がある。

本報ではコバルトの電解析出に及ぼす電解液中の不純物の影響について、二三の実験を行なった結果を報告する。

選鉱製錬研究所報告 第474号

\* 東北大学選鉱製錬研究所

1) J. H. Jacobs et al. : U.S. Bureau mines, Repts. Invest., 3866 (1946).

2) La Sta Montevécchio : JI Jour Electrique, 63 (1958), 97.

3) M. A. Bouchat, & J. J. Saquet : J. Metals, 12 (1960), 802.

4) S. Nakabe : J. Metals, 13 (1951), 445.

5) 同和鉱業 K.K : 関西地区冶金研究会発表

6) R. E. Churchward, et al : 85th General Meeting of American Electrochemical Soc.

7) 青谷 薫 : 電化, 18 (1951), 323.

8) 須藤 欽吾 : 日鉱, 64 (1948), 725.

9) 西原清廉 : 水曜, 9 (1937), 355.

## 2. 実験方法

コバルト電解液の濃度, pH および温度, 不純物の影響等相互に関連する問題を明らかにするため不溶性鉛陽極およびステンレス鋼製陰極を用いて電解実験を行った。

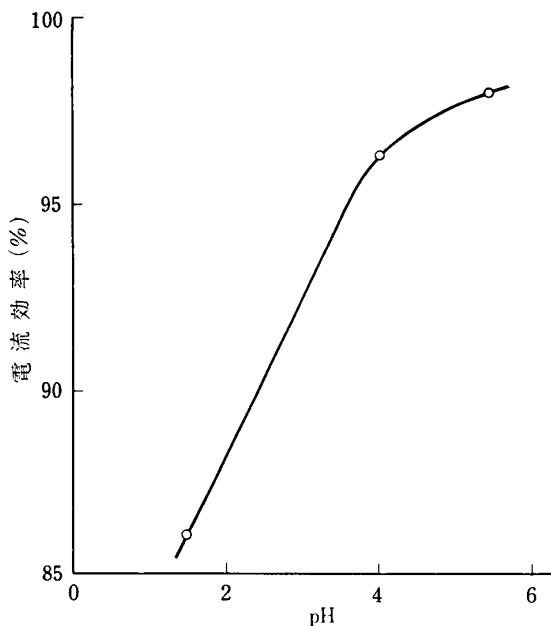
電解液としては化学純硫酸コバルトを純水に溶解したものを、pH の調節は硫酸または石灰により不純物は硫酸塩として添加した。

陽極板及び陰極板の寸法は  $50\text{ mm} \times 50\text{ mm}$  とし、一端に耳をつけて電解液中に懸吊した。陽極板は2枚、陰極板は1枚で、極間距離は  $20\text{ mm}$  とした。電解液量は各回  $1\text{ l}$  とし、電解槽は恒温槽中に装入し、所要温度に保った電解槽内では隔膜の使用、液の攪拌等はとくに試みなかった。

電解の進行に伴う電流効率および電圧の変化はそれぞれ銅電量計および精密電圧計によって測定された。

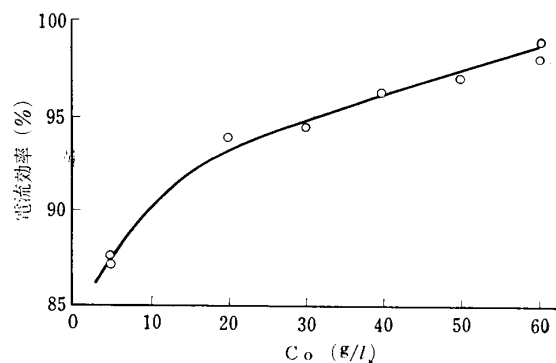
## 3. 実験結果

第1図は電解液の濃度をコバルト  $50\text{ g/l}$ 、ホウ酸  $30\text{ g/l}$  に一定し、pH のみを変化して、電流密度  $1.5\text{ A/dm}^2$ 、電解温度  $50^\circ\text{C}$ 、電解時間  $1\text{ hr}$  で行った結果を示す。すなわち、電解液の pH 4 以下では急激に電流効率が低下する。この傾向は西原<sup>9)</sup>のそれと一致している。また電解液の pH が7 近くまで上がると、液中に  $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  が生成してコバルトの陰極への析出が阻害されるため、電解液の pH は4~5 が適当であると考えられる。



第1図 電解液の pH と電流効率との関係

第2図は電解液の pH 4、ホウ酸  $20\text{ g/l}$ 、温度  $50^\circ\text{C}$ 、電流密度  $1.5\text{ A/dm}^2$  の条件でコバルト濃度と電流効率との関係を測定した結果を



第2図 電解液コバルト濃度と電流効率との関係

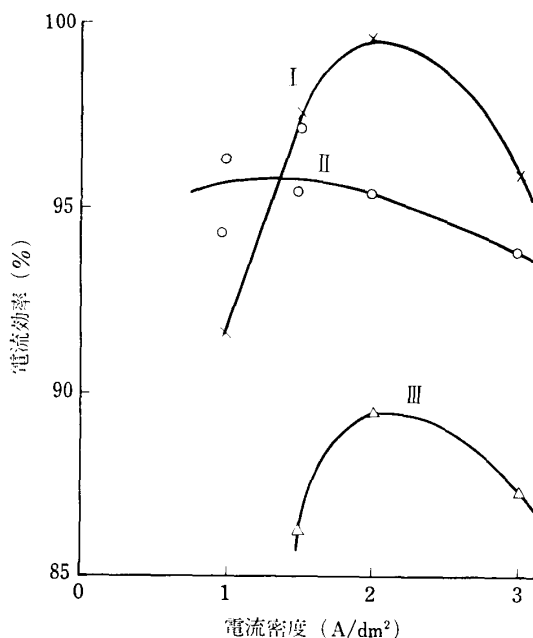
示す。すなわち電解液中のコバルト濃度が減少するにしたがって電流効率は低下する。とくにコバルトのようにコバルト面上での水素過電圧が小さく、また水素よりも卑な金属では、コバルトの析出以前に水素の発生を伴い易く、後述するように電流密度もコバルトの析出に大きな影響を及ぼすことは言うまでもない。

第3図は電解液の濃度コバルト  $50\text{ g/l}$ 、ホウ酸  $30\text{ g/l}$ 、温度  $50^\circ\text{C}$  の測定結果を示す。図中、電解液の pH はそれぞれ I 5.5, II 4, III 1.2 である。以上の結果および写真1に示す電着状態から電解液の pH 4 程度、電流密度  $1.5 \sim 2\text{ A/dm}^2$  の条件が適当であり、電流密度が高くなれば陰極面での水素の発生を伴い、また水酸化物の生成によって電流効率を低下するものと考えられ

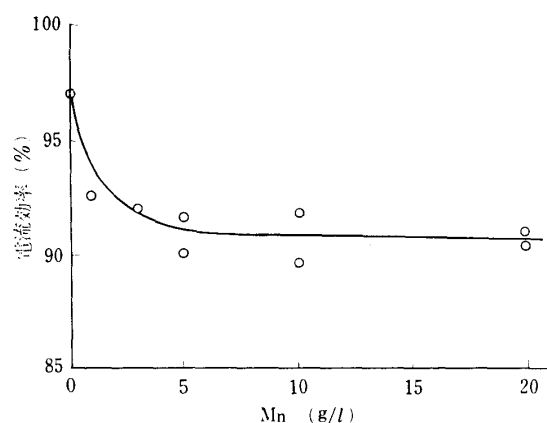
る。

つぎに電解温度と電流効率、浴電圧などの間の関係を求めるために、コバルト 50g/l、ホウ酸 30g/l を含む電解液の pH を 4 に保ち、電流密度 1.5 A/dm<sup>2</sup>、電解時間 1 hr の条件を一定とし、電解温度の影響を求めた。この短時間の電解では電解電圧の上昇は認められなかった。電解温度 50°C 以上では電流効率は殆んど大差なく、60~70°C では析出コバルトが剥離し易くなり、また陽極面上への酸化コバルトの析出が著しくなると共に陰極面も黒味を帯びてくる。第1表は実験結果の一例を示すがこれらの結果から電解温度は 50°C 程度が適当であると考えられる。

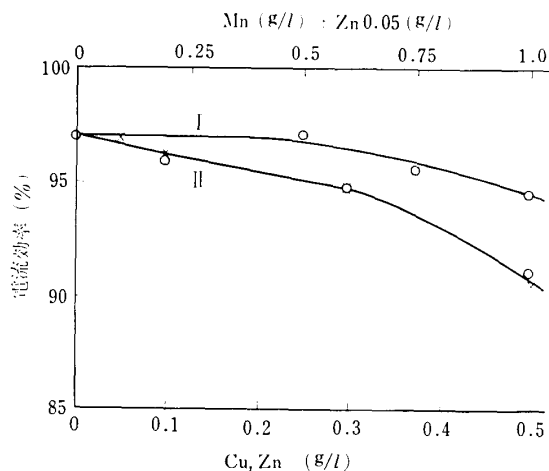
第4図および第5図はコバルトの電解に及ぼすマンガン、亜鉛、銅などの不純物の影響について実験した結果を示す。第4図においてコバルト 50g/l、ホウ酸 30g/l、pH 4、温度 50°C で種々のマンガン量を含む電解液についての電流効率はマンガン量の増加とともに急激に低下するが、その後はマンガン量が増しても略一定の値を示す。



第3図 電流密度と電流効率との関係  
I pH=5.5, II pH=4.0, III pH=1.2



第4図 電解液中のマンガンの影響



第5図 電解液中の不純物の影響  
I Mn+Zn, II Cu および Zn

第5図において銅および亜鉛の影響は顕著で、銅は 0.3g/l 程度の含有量でも肉眼で金属銅の析出が認められる。亜鉛の影響も著しく、その含有量が 0.1g/l を越えると良好なコバルト電着が得られない。Jacobs ら<sup>1)</sup>は亜鉛 200mg/l 程度を含有する電解液ではカーリングによる陰極からのコバルト剥離のような悪影響を経験している。

本実験の結果から良好な電着の条件は亜鉛については 50mg/l 程度、マンガンのについては 500 mg/l 程度を限度とするものと考えられる。

上述の不純物は何れも電解コバルト中に入り、その純度を低下するため、これを乾式精製する



帯びている。

(b) マンガンの影響 電解液中に  $1\text{g/l}$  程度を含有する場合は写真1-Cと大差なく電着状態も比較的良好である。

(c) 銅の影響(写真1-F, G) 電解液中に  $\text{Cu } 0.1\text{g/l}$  程度を含有する場合には水素の発生に伴う気泡を生じ、写真1-Fに示すように良好な電着ができない。写真1-Gは  $\text{Cu } 0.3\text{g/l}$  の場合を示すが、電極の周辺部および全面に粉銅が析出し、 $\text{Cu } 0.5\text{g/l}$  になると電着面全体は銅色を呈する。黑白写真の見掛上、写真1-Gに示す電着面は写真1-Fのそれに比べて光沢に富み電着状態も良いが、これは銅の析出によるものである。

(d) 亜鉛の影響(写真1-H~J) 亜鉛はコバルト電着状態を著しく左右する。 $\text{Zn } 0.3\text{g/l}$  ではすでに析出コバルトの剥離が認められる。これから亜鉛の含有量は  $0.1\text{g/l}$  以下であることが望ましい。

(e) 亜鉛およびマンガン共存の影響(写真1-K, L) 写真1-Kおよび写真1-Lから電解液中の亜鉛を  $0.05\text{g/l}$  程度に保った場合、マンガンは  $0.5\text{g/l}$  以下に保つことが望ましい。

#### 4. 結 語

不溶性鉛陽極およびステンレス鋼製陰極を用いてコバルト電解実験を行った結果、下記の事実を明らかにした。

(1) コバルト  $50\text{g/l}$ 、ホウ酸  $20\sim 30\text{g/l}$ 、を含有する電解液ではコバルトの電着状態を考慮し  $\text{pH } 4$ 、温度  $50^\circ\text{C}$ 、電流密度  $1.5\text{A/dm}^2$  とすることが適当であり、他の報告に見られる電流密度  $2.5\text{A/dm}^2$  前後ではコバルトが剝離し易くなることを認めた。

(2) コバルトの電着状態に及ぼす不純物の影響について銅は浄液工程で鉄と共に容易に硫化物として除去されるから、電解液中の含有量は極めて低く、電着状態に及ぼす影響は比較的少ないが  $0.1\text{g/l}$  以下の含有量であることが望ましい。亜鉛は  $0.1\text{g/l}$  以上存在すると著しくコバルトの電着を阻害し、マンガンは電解液中に単独で含有される場合は  $1\text{g/l}$  程度まではコバルトの電着状態にそれほど悪い影響を及ぼさないが、亜鉛と共存する場合は亜鉛は  $0.05\text{g/l}$ 、マンガンは  $0.5\text{g/l}$  の含有量を限度とすることなどを認めた。

以上の諸結果からコバルト電解の条件は厳しく、電解液中の酸化剤、還元剤、緩衝剤などさらに検討すべき点も多い。