

マンガンノジュールの二段硫酸浸出におけるコバルトの挙動*

藤井 雄二郎**・溝田 忠人**

Leaching Behavior of Cobalt in the Two-Stage Acid Leaching from Manganese Nodule

Yūjirō FUJII and Tadato MIZOTA

Abstract

Two stage sulfuric acid leachings of metal values from manganese nodule consisting of the selective recovery of copper and nickel in the first stage, and leaching of cobalt in the second stage from roasted products of the residue from the first stage leaching have been studied.

Cobalt recovery was more than 38% from the products roasted at 300°~600°C and the total highest recovery of 48.6% was obtained at the roasting temperature of 400°C. It was also found that the higher the roasting temperature, the more the manganese recovery and the less the iron recovery.

Serious decrease in metal recovery in the second leaching of the products roasted at 700° or 800°C was attributable to the formation of more stable mineral, bixbyite (Mn, Fe)₂O₃ found by the x-ray powder diffraction, which was also confirmed by the specific surface area measurements and the scanning electron microscopic observations on the surface textures.

1. 緒 言

大洋の深海底に賦存するマンガンノジュールは鉄、マンガンを主成分とし銅、ニッケル、コバルト等の有価金属を含有しているため、未来の潜在資源として先進国の注目を集め、その開発ならびに有用化が進められつつある。特にマンガンノジュールの処理に関し筆者ら¹⁾は既発表の文献をまとめ概説するとともに問題点を明らかにし、最近は一糸²⁾も報告している。

マンガンノジュールの硫酸浸出は硫酸の適切な価格という条件のほか上記鉄、マンガンの浸出より銅およびニッケルの浸出率が大きく、鉄、マンガンをできるだけ浸出させたくないような場合には有利となるが、他方選択性に劣るという不利な点がある。

すでに筆者らは、マンガンノジュールの0.1N硫酸浸出における浸出温度の影響を研究し、室温においては銅の浸出率が最も高く、ニッケルは室温における浸出率は低いが65°Cにおける浸出率はきわめて大きく、浸出の温度依存性が他の元素に比べて最も大きいことを明らかにした。他方、鉄、マンガンおよびコバルトの浸出率は浸出温度にかかわらず低く、さらに

採取地点の異なる試料間では浸出率にかなりの差があることを示した。

本研究では貴重な有価金属のコバルトを浸出回収することを目的として、硫酸浸出を2段階に行い、まず第1段の浸出では比較的浸出されやすい銅とニッケルの大部分を選択的に浸出させ、その浸出残渣を焙焼し、次いで第2段の硫酸浸出においてコバルトを浸出させることを試み、特に第2段の浸出率に及ぼす焙焼温度の影響について検討した。

2. 試 料

この研究で用いた試料をC試料と呼ぶ、10°N163°Wの太平洋ハワイ諸島南西、水深4,500mで1975年11月に採取された。この試料はPhoto.1に示すように、黒褐色で直径2~3cmの球状である。核の大部分は粘土質であるが、鯨の歯を核とするものも見られた。真空中でリゴラックを圧入後ケロソン中で研磨した面のLeitz反射顕微鏡写真をPhoto.2とPhoto.3に示す。Photo.2においては層状の成長模様が、またPhoto.3では魚卵状の組織がみられる。

まずマンガンノジュールの約10%に相当する中心の核部分を除去したのち-100meshに粉碎し、浸出実験に供した。

100°C, 24hの乾燥減量は22.4%で、日立207型原

* 昭和54年4月5日 日本鉱業会昭和54年度春季大会で一部講演

** 資源工学科

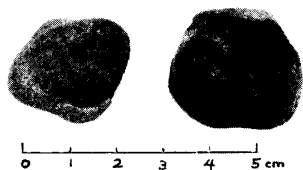


Photo.1 Manganese nodule sample used in this study



Photo.2 Photomicrograph for polished section (1)



Photo.3 Photomicrograph for polished section (2)

Table 1 Chemical analysis of the sample

Element	%
Mn	17.64
Fe	13.95
Cu	0.25
Ni	0.48
Co	0.40
Ca	1.89
Mg	0.84
Al	1.14
Na	1.18
K	0.57

子吸光分光光度計および Na, K について日立 FPF-2 炎光光度計により得た化学分析の結果を Table. 1 に示す。

なお、第1段の浸出実験における浸出液と浸出残渣

から求めた逆算品位の平均値は Mn 15.32%, Fe 11.85%, Cu 0.27%, Ni 0.49%, Co 0.39% であった。

3. 浸出実験

3.1 第1段浸出の実験方法

第1段の浸出では6個の 300ml のガラスビーカーにそれぞれ 0.1N H₂SO₄ 200ml を入れ、65°C の恒温槽で恒温に達したのち、-100mesh 試料 2g つづを入れ6連ジャーテスターによってガラスインペラで 120r.p.m. で攪拌浸出させた。6hの浸出後3,000r.p.m. の遠心分離機に 5min 間かけ、上澄液と残渣に分離し、上澄液は原子吸光分析法により、浸出液中の各金属濃度を求め、浸出前の試料中に含まれる各金属の含有量に対する浸出率%を計算した。他方、残渣は蒸溜水で3回洗浄ののち常温でまず乾燥し、次の焙焼の試料に供した。

3.2 第1段浸出の実験結果

0.1N H₂SO₄ による第1段浸出の結果を Fig.1 に

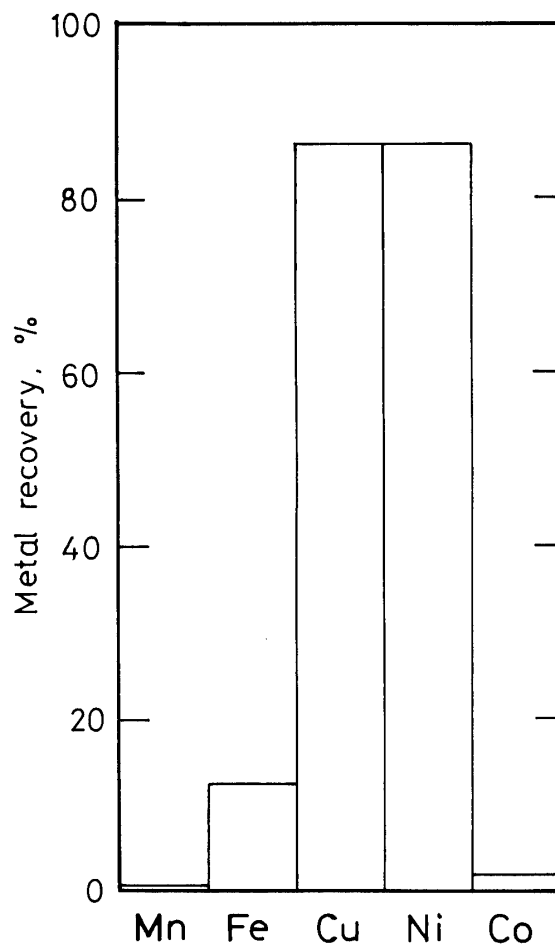


Fig.1 Metal recovery in the first stage of sulfuric acid leaching, 65°C, 6h.

示す。Fig.1 によると銅およびニッケルの浸出率はともに約 86% できわめて高いが、コバルトとマンガンの浸出率はそれぞれ 2.03% と 0.72% でほとんど浸出されず、また Fe は 12.26% 浸出している。これから銅とニッケルとを選択的に浸出させる所期の目的はよく達していることがわかる。

なお、この第 1 段浸出残渣の乾燥減量を考慮して 100°C で 12h 乾燥する前の分析値に換算して得た値を Table.2 に示した。

Table 2 Chemical analysis for leached residue in the first stage of leaching

Element	%
Mn	20.31
Fe	13.89
Cu	0.05
Ni	0.09
Co	0.51

3.3 第 2 段浸出の実験方法

第 1 段浸出の残渣を常温乾燥させ、さらに 100°C で 12h 乾燥させたところ、乾燥減量は 21.83% であった。次にこれを磁性ポートに入れ、300°~800°C の温度に設定したマツフル炉中で 2h 焙焼したのち、デシケータ中で 30min 放冷し、秤量し、次の第 2 段浸出の実験試料に供した。マツフル炉中における焙焼による加熱減量を Table 3 に示した。Table 3 によると 300°~800°C の範囲で、加熱温度が 100°C 上昇するごとに約 2% の減量が見られる。一方、600°C までの焙焼産物は焙焼前と肉眼による変化は観察されなかったが、700°C 以上の焙焼産物では試料粉末の形状に変化が見られた。

第 2 段浸出の実験においては、焙焼産物を 0.1N H₂SO₄ 200ml で攪拌浸出させ、0.5, 1, 1.5, 3 および 6h の浸出時間のとき 20ml の浸出液を採取し、遠心

Table 3 Heating loss at various roasting temperature

Temperature °C	Heating loss %
300	14.99
400	16.67
500	18.30
600	20.09
700	22.30
800	24.03

分離ののち、上澄液中の各金属濃度を原子吸光法で分析し、各金属の第 2 段浸出における浸出率%を求めた。

3.4 第 2 段浸出の実験結果

300°~800°C で焙焼した産物につき第 2 段の硫酸浸出を行ったときの浸出時間による浸出率の変化を Fig.

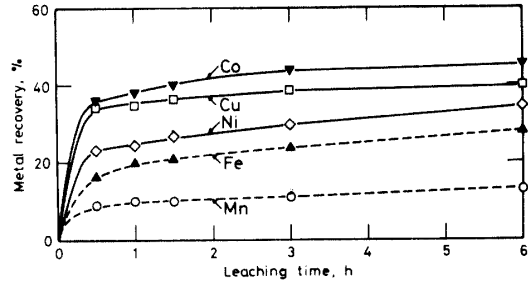


Fig. 2 Effect of leaching time on metal recovery in the second stage of leaching, roasting temperature 300°C

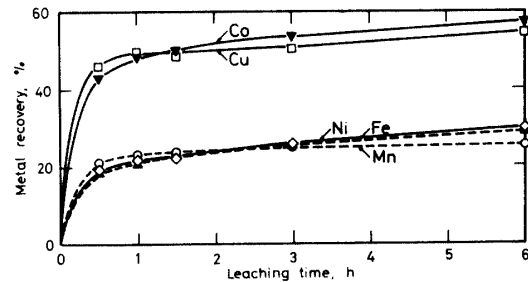


Fig. 3 Effect of leaching time on metal recovery in the second stage of leaching, roasting temperature: 400°C

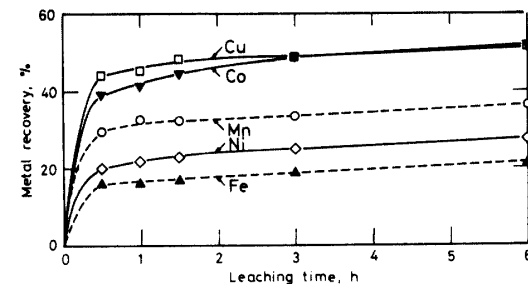


Fig. 4 Effect of leaching time on metal recovery in the second stage of leaching, roasting temperature: 500°C

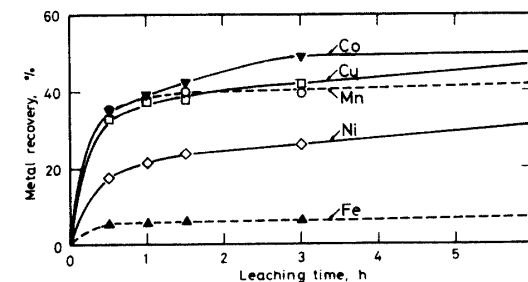


Fig. 5 Effect of leaching time on metal recovery in the second stage of leaching, roasting temperature: 600°C

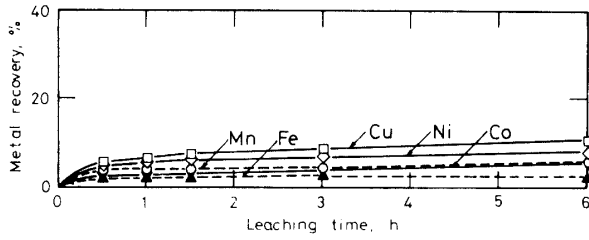


Fig. 6 Effect of leaching time on metal recovery in the second stage of leaching, roasting temperature: 700°C

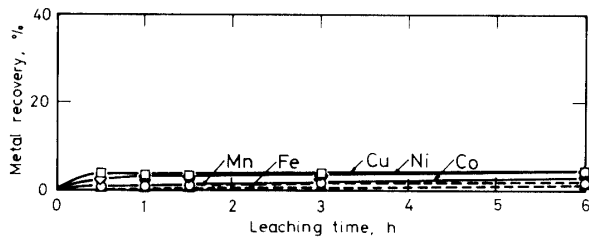


Fig. 7 Effect of leaching time on metal recovery in the second stage of leaching, roasting temperature: 800°C

2~Fig. 7 に示す。300°C の焙焼産物を硫酸浸出した Fig. 2 において、浸出時間 30min の銅とコバルトの浸出率は約 34~36% で、ニッケル、鉄、マンガンの順に浸出率は低く、いずれの金属も浸出時間の増大とともに浸出率がわずかつ上昇していることがわかる。400°C の焙焼産物を浸出した Fig. 3 においては、銅とコバルトの浸出率はさらに上昇しているが、ニッケル、鉄、マンガンの浸出率には大きな差が認められない。500° および 600°C の焙焼産物を浸出した Fig. 4 および Fig. 5 においては、焙焼温度が高くなるとマンガンの浸出率は上昇するが、鉄の浸出率が低下する傾向が見られる。700° および 800°C の焙焼産物を浸出した Fig. 6 および Fig. 7 においては、いずれの金属の浸出率も 10% 以下である。

浸出時間 6h における各金属の浸出率に対する焙焼温度の影響を Fig. 8 に示す。Fig. 8 から 300°~600°C

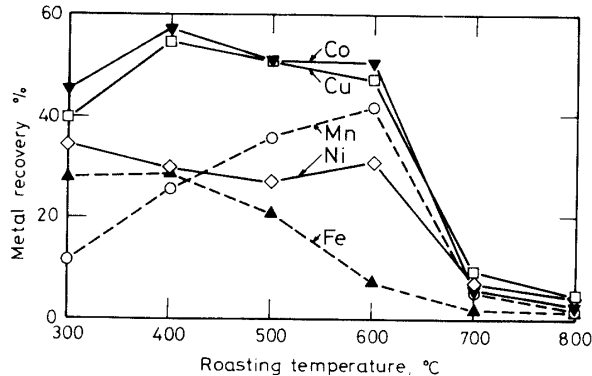


Fig. 8 Effect of roasting temperature on metal recovery in the second stage of leaching, 6h

の焙焼温度範囲では、コバルトと銅の浸出率は 400°C の焙焼のとき最も高く、特にコバルトは第 1 段の硫酸浸出ではほとんど浸出されなかったのに対して、焙焼による浸出率の向上が顕著に現われている。ニッケルは焙焼温度の上昇とともに浸出率がわずかに低下する傾向がある。鉄は焙焼温度の上昇とともに浸出率が順次低下してゆくが、反対にマンガンは焙焼温度の上昇とともに浸出率が増加してゆく傾向が明らかである。しかし、700° と 800°C の焙焼産物では、いずれの金属も浸出率は低く、焙焼による浸出率の向上は期待できない。

Fig. 1 に示したように第 1 段浸出においては、銅とニッケルの浸出率が高いため、第 2 段で浸出される量は当然わずかであるから、第 2 段浸出の浸出率のみでは、浸出の全容を把握しにくい。したがって、第 1 段浸出試料すなわち、もとのマンガンジュール試料に対する第 2 段浸出の浸出率を、各焙焼温度別に求め、Fig. 9 に示した。Fig. 9 から 300~600°C の焙焼産物の第 2 段浸出において、コバルトの浸出率が他の元素より高く、特に 400°C の焙焼産物の浸出率は 46.5% で最も高い。また、銅とニッケルは第 1 段浸出の残りがわずかに浸出されるにすぎないことが明らかとなる。しかし、前述のように第 1 段浸出においてほとんど浸出されなかったマンガンは、焙焼温度の上昇とともに浸出率が上昇してゆくことから、コバルトとの分離を考慮に入れば、500° あるいは 600°C の焙焼は有利でないことがわかる。また鉄は第 1 段浸出においても一部浸出されたが、300° あるいは 400°C の焙焼産物の第 2 段浸出でも 20~21% が浸出し、焙焼温度が高いほど鉄の浸出率が低くなってゆく。したがって、焙焼温度の選定はコバルトとマンガン、コバルトと鉄の浸出液からの抽出分離の難易にかかりをもっているといえる。

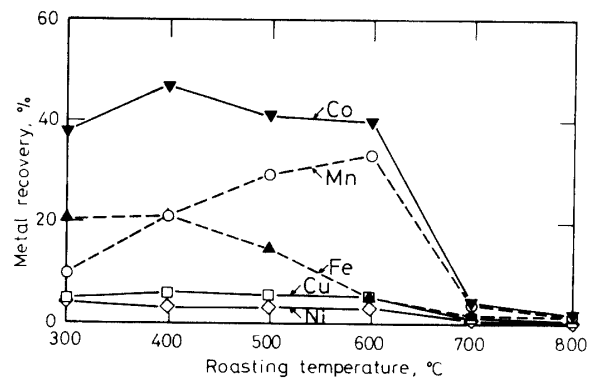


Fig. 9 Effect of roasting temperature on metal recovery in the second stage of leaching, 6h. The recovery is shown on the basis of the chemical composition on the original sample

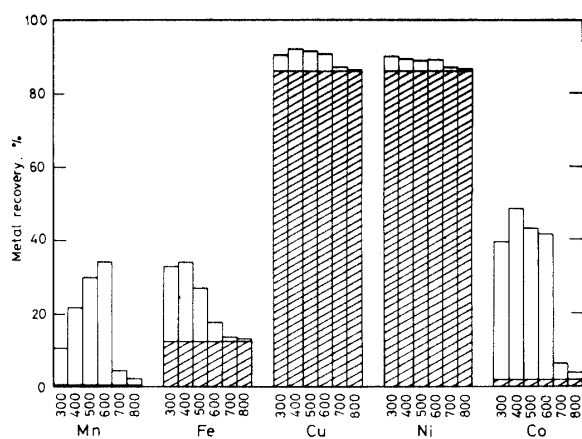


Fig.10 Effect of roasting temperature on metal recovery in the first (shaded area) and the second (open area) stages of leaching, 6h

もとのマンガンノジュール試料に対する第1段と第2段の浸出率に及ぼす焙焼温度の影響をまとめてFig.10に示す。Fig.10において斜線部分は第1段浸出の部分、また第2段浸出の部分とその上部にそれぞれ示した。コバルトの第1段硫酸浸出率はきわめて低いが、300°~600°Cの焙焼後の第2段硫酸浸出ではよく浸出され、400°Cの焙焼温度では第1段・第2段の合計浸出率は48.6%を示す。またマンガンも第1段浸出でほとんど浸出されないが、焙焼後の第2段浸出でコバルトに次いで浸出され、鉄がこれらに次ぐ様子がよくわかる。

4. 実験結果の検討

焙焼温度によって第2段の硫酸による浸出率が各金属によって異なることがわかったので、第1段浸出の

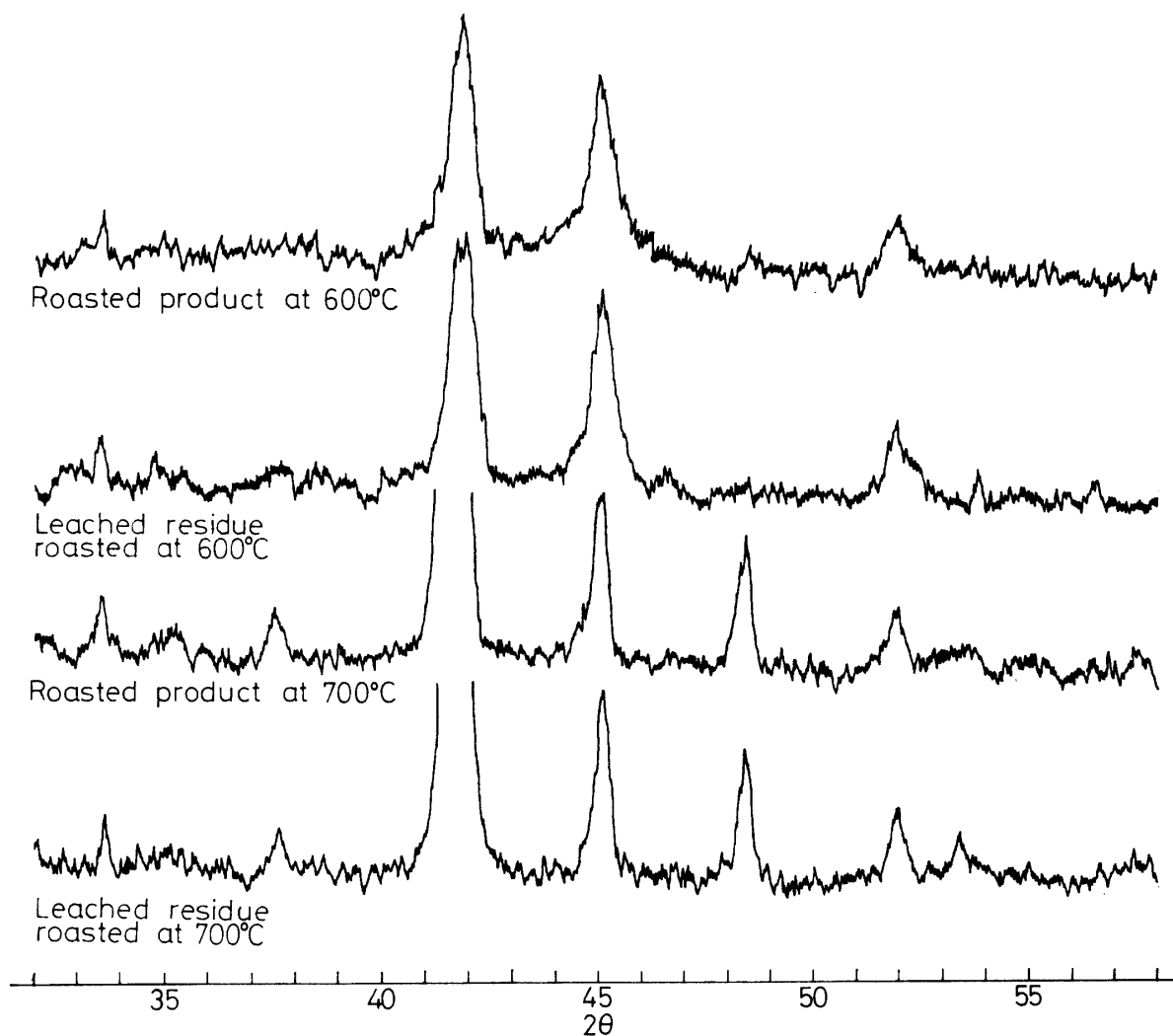


Fig.11 X-ray powder diffraction patterns of roasted products and leached residues at the roasting temperature of 600°C and 700°C(FeK α /Mn)

Table 4 X-ray powder data for roasted products and leached residues

d, Å	Mineral	Indices	Intensity			
			600°C		700°C	
			Roasted product	Leached residue	Roasted product	Leached residue
3.35	quartz	101	4	4	6	5
3.00	jacobsite	220			5	4
2.72	bixbyite	222	20	23	>100	>100
2.52	jacobsite	311	15	19	15	18
2.44	jacobsite	222		2		
2.36	bixbyite	400			12	11
2.21	bixbyite	411	5	6	6	6
2.14	bixbyite	420		3		2
2.04	bixbyite	332		3	3	

試料とその残渣，ならびに第2段浸出において鉄の浸出率の高かった焙焼温度 300°C，マンガン浸出率の高かった 600°C，各金属とも浸出率の低かった 700°C における焙焼産物と第2段浸出残渣のそれぞれについて，粉末X線回折分析のほか，柴田表面積測定装置 P-600 により 200°C で真空乾燥後 N₂ ガス吸着の B.E.T. 法により比表面積を求め，また日立 MSM-4 型走査型電子顕微鏡により倍率 2,000 倍の観察を行った。

粉末X線回折の結果，第1段浸出試料とその残渣および焙焼温度 300°C の焙焼産物とその第2段浸出残渣は，いずれも明瞭な回折線が現われず，非晶質であることがわかった。600° および 700°C における焙焼産物と第2段浸出残渣のX線回折結果を Fig.11 に，またそれらの主要な回折線を Table 4 に示す。Table 4 において，特に 700°C の場合，焙焼産物と第2段浸出残渣に $d=2.72\text{Å}$ のきわめて強い bixbyite の回折線が現われた。この bixbyite の回折線は，600°C の焙焼産物では弱く現われるにすぎず，焙焼温度 700°C 以上の場合，第2段の浸出率がきわめて低いことは，bixbyite の生成に基因することが考えられる。焙焼によって，試料から遊離マンガン酸化物が析出し，マンガンに固溶あるいは吸着しているコバルトも遊離コバルト酸化物として析出すると思われる。300°~600°C の焙焼温度のとき，第2段浸出によってこの遊離コバルトが硫酸に溶解し，浸出される。しかし，700~800°C の焙焼温度のとき，鉄とマンガンの固溶体すなわち bixbyite (Mn, Fe)₂O₃ が生成し，焙焼によりいったん析出した遊離コバルト酸化物が固溶されてしまい，浸出率がきわめて低下するものと考えられる。

比表面積測定の結果を Table 5 に示す。Table 5 から第1段浸出において，浸出残渣の比表面積が増加す

Table 5 Specific surface area, m²/g, for roasted products and leached residues

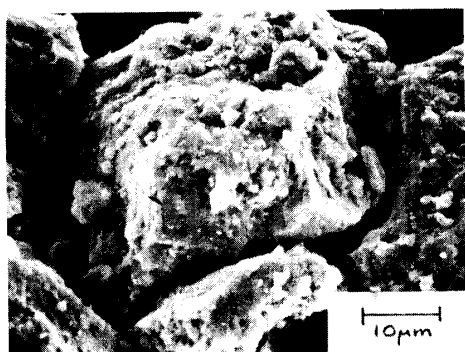
Original sample	241		
Residue from the first leaching	401		
Roasting temperature, °C	300	600	700
Roasted product	282	47	18
Residue from the second leaching	373	75	29

ることは，試料が硫酸によって侵され多孔質になったものと思われる。300°C で焙焼した場合，第2段の浸出率が高かったが，同じように浸出残渣の比表面積が増加している。第2段浸出がほとんど行われなかった 700°C の場合，焙焼産物も第2段浸出残渣もともに比表面積がきわめて小さく，この焙焼によって細孔が閉塞されたものと思われる。

走査型電子顕微鏡の観測結果を Photo. 4 に示す。Photo. 4 から第1段浸出残渣には亀裂状の組織が見られ，硫酸によって試料が細かく侵された様子が見える。300° ~ 600°C の焙焼でも第2段浸出残渣の表面は浸出前に比べ微細化した表面が見られ，表面組織が著しく異なっている。他方，700°C の焙焼では第2段浸出前後の表面組織に大きな差異が認められない。

5. 結 言

マンガンノジュールの直接硫酸浸出においてコバルトの浸出率が低い欠点があるので，本研究では有価金属のうち銅とニッケルを選択的に浸出させ，その残渣を焙焼してコバルトを浸出させることを試みた。まず，第1段浸出によって銅とニッケルを浸出させ，約86% の浸出率を得た。次いで，第1段浸出残渣を 300°



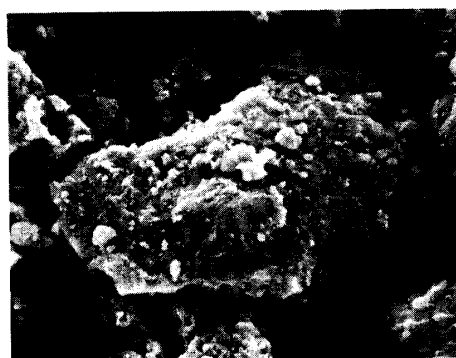
Original sample



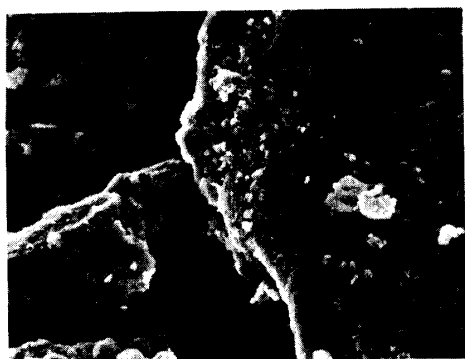
Leached residue in the first leaching



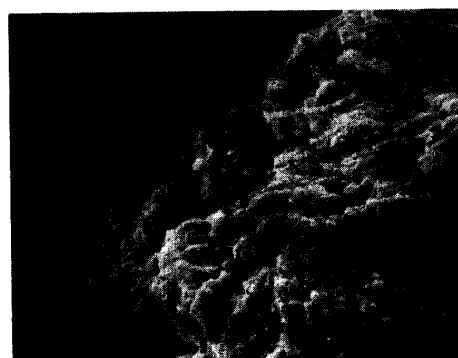
Roasted product at 300°C



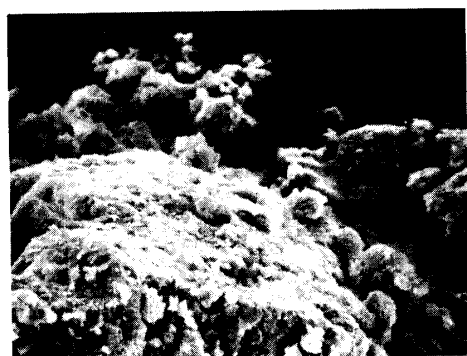
Leached residue in the second leaching
roasted at 300°C



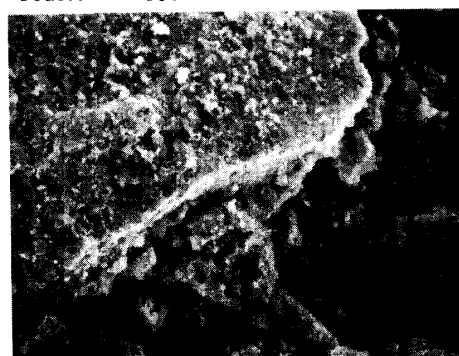
Roasted product at 600°C



Leached residue in the second leaching
roasted at 600°C



Roasted product at 700°C



Leached residue in the second leaching
roasted at 700°C

Photo.4 Scanning electron microscope photographs

～800°Cで焙焼したのち、第2段硫酸浸出を行った結果、300°C～600°Cの焙焼温度ではコバルトの浸出率は38%以上で、400°Cの焙焼のとき46.5%で最も高かった。また、焙焼温度の上昇とともにマンガンの浸出率が増加し、鉄の浸出率が低下する傾向のあることも明らかにした。700°C以上の焙焼産物についてはいずれの金属もほとんど浸出されず、これは bixbyite の鉄・マンガン固溶体の生成に基因することを、粉末X線回折、比表面積の測定、走査型電子顕微鏡観察から明らかにした。コバルトの第1段と第2段浸出における全浸出率は最大でも約49%で、まだ十分な浸出ができたとは考えられず、さらに浸出率の向上を検討する必要がある。

謝辞 本研究に使用したマンガンノジュール試料は

金属鉱業事業団平塚保明氏の御協力を賜わり、また実験に協力された卒論生青野正君に謝意を表します。

本研究の化学分析と浸出実験は文部省科学研究費一般研究B課題番号447045によった。

参 考 文 献

- 1) 藤井雄二郎, 溝田忠人: マンガン団塊の処理技術とその問題点, 昭和51年日本鉱業会秋季大会(福岡)分科研究会 **K-4** (1976)
- 2) 一条美智夫: マンガンノジュールの直接浸出, 昭和54年日本鉱業会秋季大会(京都)分科研究会 **A-18** (1979)
- 3) 藤井雄二郎, 溝田忠人, 栄真: マンガンノジュールの硫酸浸出における浸出温度の影響, 水曜会誌 **18**, 542-547 (1977)

(昭和54年10月15日 受理)