

含コバルト—マンガン土から亜硫酸ガス によるコバルト抽出の工業的研究

平木洋三郎*, 松下寿米男**, 片桐 繁***

Study on the Industrial Extraction of Cobalt from Wad (rich in Cobalt) by Sulphur-Dioxide.

YOZABURO HIRAKI, SUMEO MATUSITA and SIGERU KATAGIRI.

緒 言

コバルト鉱物は東亜に於ては極めて産出の少い資源の一つである。この報告は中華民国浙江省産の含コバルト—マンガン土(Wad) からコバルトを抽出する為、著者等が華中鉱業株式会社に於て行った工業化中間試験報告である。敗戦一会社接收—解散—徴用—帰国の混乱時代に、研究データの多くを失つた。逸散をまぬがれた記録を整理し、茲に一編の報告にまとめ得た。東亜将来のコバルト鉱業に少しでも参考に供し得るならば著者等の幸とするところである。なお本研究に努力した研究者の一人故山口実君の霊に謹んで本報告を捧げる。

I. 研究試料

研究試料は中華民国浙江省産の含コバルト—マンガン土で、普通に呉須土と呼ばれているものである。元來このものは土産のまま景德鎮に送られ、専ら同地陶磁器の青色顔料の材料として使用されていたものである。外観は黒褐色粒状又は粉状である。粒状(径5mm~1cm程度)のものは、コバルト含有量多く、粉状又は泥状のものは含有量が少ない。含有されているコバルト、マンガ、鉄の割合は大體次の範囲にある。

Co.....	0.1~3%
Mn.....	10~18%
Fe.....	5~10%

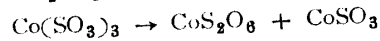
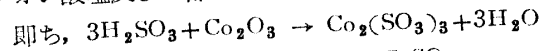
其の他の成分は主として珪酸で、猶少量の酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム等を含む。コバルトと共存するニッケルは極微量で0.01%以下である。

- * 元華中鉱業株式会社中央分析所長, 現西京大学化学第一講座
- ** 元華中鉱業株式会社中央分析所研究係長, 現東京都立工業奨励館技師
- *** 元華中鉱業株式会社中央分析所分析係長, 現島田硝子製造所研究部技師

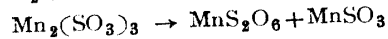
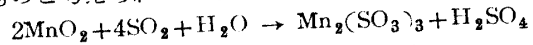
II. コバルト抽出の方法

原鉱からコバルト抽出に用いたのは次の反応を応用したものである。

3価の鉄、コバルト酸化物又は水酸化物、及びマンガン二酸化物は亜硫酸を二チオン酸 $S_2O_8^{--}$ に酸化し、二チオン酸塩及び一部は亜硫酸塩となって可溶性になる¹⁾。



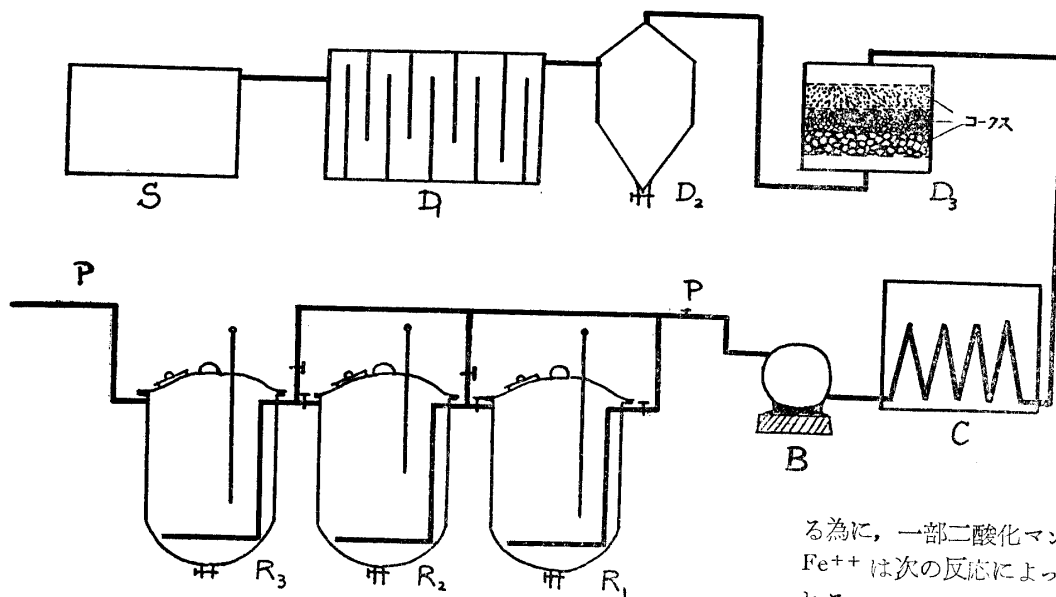
二酸化マンガンは次の如き反応により二チオン酸塩になるものと考えられている²⁾。



原鉱中のコバルト及び鉄は何れも3価の酸化物の形で含まれ、マンガンは二酸化マンガンの形で含まれている。方法は原鉱を可及的細く粉細し、水と混和して之に亜硫酸瓦斯を吹き込み反応せしめる。この際アルミニウムも亜硫酸と反応して幾分液の方に移行するが、之は後述の鉄の分離の際、共に除去される。これ等の反応は発熱反応で、反応の進行と共に、液の温度は上昇し平衡最高温度35~40°Cに達する。理論的には反応容器を冷却する事が望しいが、工業的操作に於ては、冷却は装置に相当工夫を要し面倒になるので本試験に於ては冷却は行わなかった。次に反応に際しての、原鉱の粒子度の問題である。之は勿論微細なる程、反応速度も大きく都合が良いが、一方に於て反応後の、残滓との分離に際し、濾過に困難を来すので、本試験に於ては、種々の粒子度のものに於て、相当の反応速度を示し、且濾過操作に困難を来さぬ粒子度として最適の粒子度は60~80メッシュであった。之は当時、適当な濾過器が入手出来なかつた為、多少抽出速度を犠牲にしても、後の操作の簡便な手段を探らざるを得なかつた故である。

III. 抽出装置

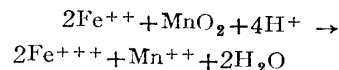
図は本試験の装置の概要である。Sは亜硫酸瓦斯発生



コバルト抽出中間試験装置

抽出溶液に熱水蒸気を通じつつ、理論量よりも過剰の二酸化マンガンを(本試験と並行して行っていた低品位マンガン鉱の亜硫酸瓦斯処理による得られる再生二酸化マンガンを)除々に添加する。遊離の亜硫酸は二酸化マンガ人と反応し $S_2O_6^{--}$ となる

る為、一部二酸化マンガンは消費されるが、 Fe^{++} は次の反応によって Fe^{+++} に酸化される。



爐で硫黄を燃焼せしめた。瓦斯発生には最初、小型の廻転爐を製作し、硫化鉄鉱を燃焼させたが、微粉炭バーナーの故障によって失敗し、結果を急ぐためこの方法に途中より切り換えた。D₁, D₂, D₃ は何れも除塵装置で、Cは瓦斯冷却装置である。Bは瓦斯送入のルーツ・ブローアである。廻転を調節して瓦斯送入を適度に調節する。Pは流量測定と瓦斯分析試料採取口とを兼ねたピトー管で、適時、圧力計と瓦斯ビュレットに接続を切り換え、流量測定と、瓦斯分析を行った。Rは何れも抽出反応釜で、鉄製、内面は鉛板張りである。容量は1回に原鉱200~250 珎を処理出来るものである。釜に取り付けた瓦斯吹込管は鉛の環状管で釜の底部に位置せしめ、瓦斯噴出孔は管の腹面に開かれている。瓦斯吹込による気泡攪拌が充分行われる為、攪拌装置は取り付けの必要がなかった。瓦斯送入は三基の釜に対して直列及び並列に行い得る様配管した。気泡攪拌を充分にする為、送入瓦斯中の SO_2 は3%以上に高める事は出来なかった。反応の終結は、反応釜の温度変化より決定する。即ち、温度が極大に達し、平衡状態が続いて後、反応が大約終了すると、低下し始めるから、温度低下を始めるときに瓦斯送入を停止する。

IV. 亜硫酸抽出液の処理

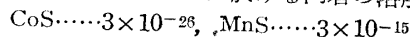
1. 鉄分の除去

抽出溶液中には鉄は第一鉄イオンとして溶解しているから、炭酸カルシウム或は石灰で鉄を $Fe(OH)_2$ として沈澱させるときは、 $Fe(OH)_2$ の溶解積が大きく、鉄を完全に除去出来ず且コバルトを共沈せしめる恐れがある故、鉄分除去には次の如き、二酸化マンガンによる第一鉄イオンの酸化反応* を利用した。

反応と共に液の水素イオン濃度は減少する。赤血塩反応によってチェックしつつ Fe^{++} が殆んど完全に Fe^{+++} に酸化される迄二酸化マンガンを加える。 Fe^{+++} は水素イオン濃度の低下と共に加水分解により $Fe(OH)_3$ になるが、之を助成し完全に沈澱させる為、炭酸石灰を投入して、第二鉄イオンを分離する。

2. 溶液からコバルトの分離

普通のコバルト鉱(例えば砒コバルト鉱 smaltite, 輝コバルト鉱 Cobaltite, 硫コバルト鉱 Linnate 等)を処理して得る溶液から、コバルトを分離する方法として、例えば、Herren-Schmidt 法の如く次亜塩素酸曹達の如き酸化剤を用いて水酸化第二コバルト $Co(OH)_3$ として沈澱させる法、或は漂白粉を用いる法等が一般の様であるが、吾々の場合、 Mn^{++} を相当多量に含む故、先にコバルトを分離させる方法として硫化物としてコバルトを分離する。この方法の化学的理由は、硫化コバルトと硫化マンガンの溶解積が相当差があること、及び生成後水中に静置した硫化コバルトが稀塩酸に不溶性の変形体に変わる事である。18°C に於ける両者の溶解積は、



である。尙 FeS の溶解積は 3×10^{-19} で両者の中間にあるから前述の如く、鉄は完全に除去しておく必要がある。

硫化物沈澱剤としては比較的安価に入手出来た硫化曹達を用いた。鉄分を除去した液は淡紅色を呈し、微酸性である。之に10%硫化曹達溶液を加える。この際充分の注意を以って、黒色の硫化コバルトの沈澱の後、淡桃色の硫化マンガンが現れ始める点で硫化曹達の添加を中止しなければならない。沈澱、溶液の混合物を数時間静

* この反応の反応速度論的研究は日本化学会第5年会(昭和27年4月)にて発表。

置の後、液を弱塩酸々性にする。之は沈澱静置の間に、硫化コバルトは稀塩酸に不溶性の変形体に変わるため溶解しないが、硫化マンガとして少量混在するマンガを除くために採った方法である。

硫化コバルトは、遠心分離器で速に分離し、弱塩酸々性の冷水で洗滌し、更に水で洗滌の後、乾燥し、焙焼して酸化物とする。得られた酸化コバルトは極めて純度高く、満足すべきものであった。尙残液は電解二酸化マンガの試料として別の研究に用いた。

この方法は亜硫酸瓦斯を使用する関係上、硫酸工場の副事業とする事が、都合よく、有害な亜硫酸を扱い慣れた工場を必要とする様に考える。

本研究に際しては、試験工場の装置について当時の氷礼化学（硫安製造工場）専務取締役玉置豊助氏に種々助言を賜った。又当時の華中鉱業取締役調査部長植村癸巳男氏には終始多大の指導を賜った。茲に記して謝意を表す。

文 献

- (1) RIESENFELD, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, S. 202 (1939).
- CAVEN, LANDER, *Systematic Inorganic Chemistry*, p. 386.
- (2) MELLOR, *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Vol. XI, p. 255.

(1952年3月受理)