



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	北海道日高幌満産含ニッケル磁硫鐵鑛よりニッケル抽出に関する研究. 第二報 : イオン交換樹脂によるニッケル回収に関する基礎的研究
Author(s)	平社, 敬之助; Hirakoso, Keinosuke; 田中, 時昭 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 10, 1-7
Issue Date	1954-06-05
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40539
Type	departmental bulletin paper
File Information	10_1-8.pdf



北海道日高幌満産含ニッケル磁硫鐵鑛より
ニッケル抽出に關する研究

第二報 イオン交換樹脂による
ニッケル回収に關する基礎的研究

平社敬之助

田中時昭

馬場利一

(昭和29年2月28日受理)

Researches on the Hydrometallurgical Extraction of Nickel
from Pyrrhotite in the Horoman Region Report II.

Application of Ion-Exchange resins
in the Nickel Recovery.

Keinosuke HIRAKOSO

Tokiaki TANAKA

Riichi BABA

Abstract

In order to determine the possibility of employing resin in leached solution from sulfatizing roasting of nickel-bearing pyrrhotite, the selective removal of iron from mixtures of iron and nickel ions was investigated on sulphonic type resins.

The results of this work showed that a sulphonic type resins could be used to remove ferric iron from a mixture of nickel and ferric ions and recover nickel in a concentrated form. The separation of ferric ion was found to be more effective as increasing concentration ratio of Ni^{++}/Fe^{+++} , especially in the state of minute content of Fe^{+++} in the diluted nickel solution.

This suggests the possibility of applying ion exchange in hydrometallurgical extraction of nickel from pyrrhotite.

The exchange capacity of the resin was considerably decreased by lowering the pH in the influent solution, especially less pH than 2.

I. 緒 言

最近合成樹脂科學が非常な進歩を遂げた結果合成樹脂のイオン交換作用を利用する新しい分野に於ても急速な開拓が行われつつある。

冶金關係の部門に於ても最近注目され始めドイツでは人造絹絲の製造工場から出る廢液中の銅の回収で好成績を得ていることが報告されている¹⁾。

しかしながら金屬回収を目的とする此等應用例の大部分は人絹工場或は鍍金工場から出る廢液中の金屬回収で、直接鍍石よりの金屬製錬にイオン交換劑を適用せんとする企ては未だ殆んど行われていない。

斯かる見地から本研究は北海道日高幌滿産の磁硫鐵鍍中に 1% 内外含有されているニッケルを先ず硫酸化焙焼によって抽出し²⁾ 更にこの浸出液中のニッケルと鐵をイオン交換樹脂によって分離すると同時にニッケル分の濃縮回収を計る意圖をもって行ったものである。

II. 實 験 装 置

本實驗に使用せる實驗裝置の概略を第 1 圖に示す。イオン交換筒として内徑 1.1 cm, 長さ 100 cm のガラス管を使用し下部にはガラス・ウールと 20 メッシュのガラス碎片を約 3 cm

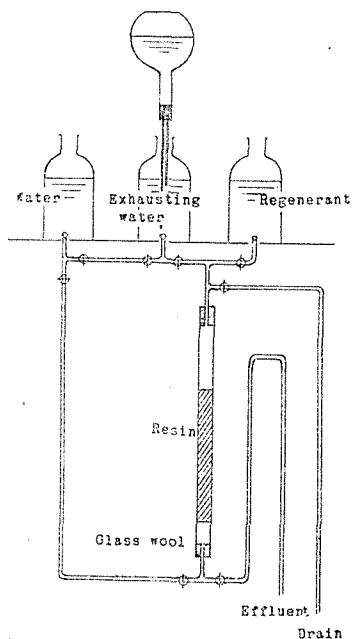


Fig. 1 Laboratory apparatus for ion exchange experiments

の高さに充填して樹脂層を支えた。又樹脂層への流入水がなくなった場合空気が樹脂層中に入るのを防ぐため逆 U 字管を交換筒に付屬せしめた。

原液及再生劑の導入は總て down flow で行ったが蒸溜水による樹脂の洗滌は樹脂の分粒を行う目的で up flow を利用した。

使用せる樹脂は Amberlite IR-120 でこれを約 10 g 交換筒に充填して實驗を行った。

Amberlite IR-120 はズルホン酸型の褐色球狀の交換樹脂で交換反應は主としてズルホン基によって營まれる。此樹脂はナトリウム型で供給されているが使用に際しては 10% 硫酸溶液で水素型に變えて使用した。

流出液中のニッケルの分析法としては臭素及デメチルグリオキシムを用いる比色法及デメチルグリオキシムによる重量分析法を採用した。又鐵の定量に對してはロダンアンモンによる比色法及過マンガン酸カリによる容量法を用いた。

イオン交換劑によってニッケルと鐵を分離する方法としては種々の方法が考えられる。例えば原子力工業に關係ある稀土類元素の分離に對して利用されている方法の如く最初溶液中の此等元素のカチオンをカチオン交換樹脂に吸着せしめて後、分離しようとする金屬と錯イオンを形成するような溶離劑を樹脂中を通して其金屬を優先的に脱着除去する方法、或は最初カチオンの状態にある金屬鹽溶液に適當の藥品を加えて一方の金屬をアニオン状態に變えて後カチオン又はアニオン交換樹脂を用いて目的の金屬イオンを回収する方法もある。又樹脂中に吸着されている二種の金屬イオン中の一方だけを優先的に置換するような同種イオンを通すことによつて金屬の分離を行う方法も考えられる。しかしながら此等の方法には實際上種々の不便があるので本研究では、イオン交換樹脂中の反應基の金屬イオンに對する選擇性を利用して浸出液中のニッケルと鐵を分離する方法に就て研究を行つた。

III. 實驗結果

(i) 第一鐵とニッケルの分離に関する實驗結果

樹脂によるイオン交換反應は樹脂中の反應基と交換イオン間のイオン結合によつて惹起されるために交換イオンの種類により可成の選擇性が認められる。此選擇性に關して原子價に就ては稀薄溶液中に於ては一般に原子價が増加すれば交換能も増大し、又同一原子價の場合には原子番號の増加するにつれて交換能も大なることが知られている³⁾。しかるに Ni^{++} と Fe^{++} の場合には原子番號間には大なる差がないから樹脂のニッケルイオン及第一鐵イオンに對する選擇性は餘りないように推測されるが一應硫酸ニッケルと硫酸第一鐵の混合溶液に就て分離の状態を調べて見た。

ニッケル濃度 0.691 g/l, 第一鐵濃度 0.251 g/l, 流速 0.31 cc per cc resin per min. の時の實驗結果の一例を挙げると第 2 圖の如くなる。圖からも明らかなように第一鐵イオンは貫流點付近からニッケルと殆んど同時に流出し、しかも其濃度は急激に増加して原液の濃度に復歸している。此結果 Amberlite IR-120 の第一鐵イオンとニッケルイオンに對する選擇性は認められなかった。

(ii) 第二鐵とニッケルの分離に関する

實驗結果

硫酸第二鐵と硫酸ニッケルの混合溶液を樹脂

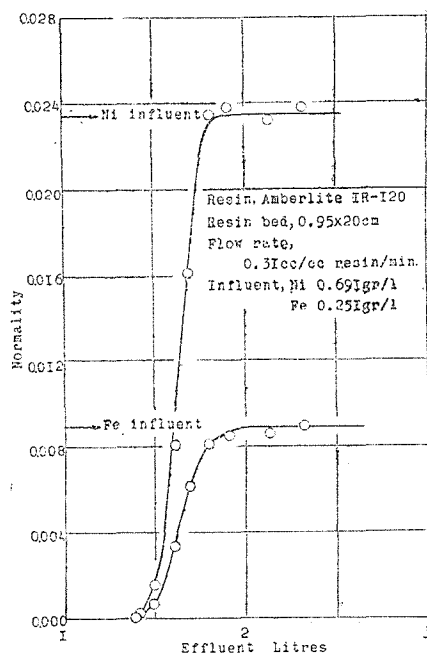


Fig.2 Fractionation of ferrous iron and nickel on Amberlite IR-120

層に通した場合に得られる流出曲線の一例を挙げると第 3 圖の如くなる。

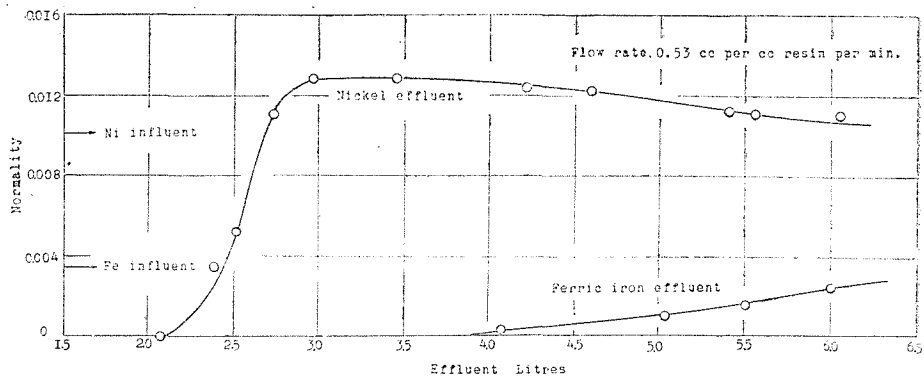


Fig. 3 Fractionation of ferric iron and nickel

圖からも明らかな如く第二鐵とニッケルの分離が極めてよく行われている。即ち第二鐵とニッケルの混合溶液を樹脂の上部から連続的に補給した場合、水素イオンと此等二つの金属イオン間の交換反應及鐵ニッケル間の選擇的交換反應によって樹脂層の上部に先ず綠色のバンドが形成される。しかるにこのニッケル層は次に第二鐵イオンによって置換され同時にニッケルイオンが液中に放出される。そしてこの放出されたニッケルは直ちに未反應の樹脂中の水素と入替るために最初形成された綠色のバンドは流出液量の増加と共に次第に下方に移動し、上部に第二鐵イオンを吸着せる褐色のバンドを残す。綠色のニッケルバンドが樹脂の最下部に到達した時貫流點があらわれ流出液中には先ずニッケルが放出される。そして其濃度は急激に増加して最高値に達する。これ以後はニッケルの樹脂への交換吸着作用は殆んど行われずニッケルバンド中のニッケルと第二鐵イオン間の交換反應のみが行われる。従って流出液中のニッケル濃度は原液中のニッケルと第二鐵の濃度の和に等しくなるべきである。流出量が更に増加するとニッケル層は次第に消失し、これと同時に流出液中のニッケル濃度も漸次減少して最後に原液の濃度に復歸する。これに對して第二鐵はニッケル濃度の低下し始める迄殆んど流出液中にあらわれず、従って此間鐵を含まないニッケル溶液が得られる。しかも得られる液中のニッケル濃度は原液中の鐵の濃度に相當するだけ流入液より高くなる。

(iii) 第二鐵濃度の影響

今流入液中のニッケル濃度を 0.302 g/l とし共存する第二鐵の濃度を變化せしめた場合に得られる流出曲線を示すと第 4 圖の如くなる。

前述の如く貫流點以後に於てはニッケルの吸着は殆んど行われず主としてニッケルと第二鐵イオン間の交換反應のみが起る。しかもこの反應間には當量關係が存在するから流出液中のニッケルの最高濃度は原液中のニッケルと鐵の濃度の和によって決まる。従ってニッケル濃度一定の時得られるニッケルの最高濃度は鐵の増加と共に上昇すべきである。このことは第 4

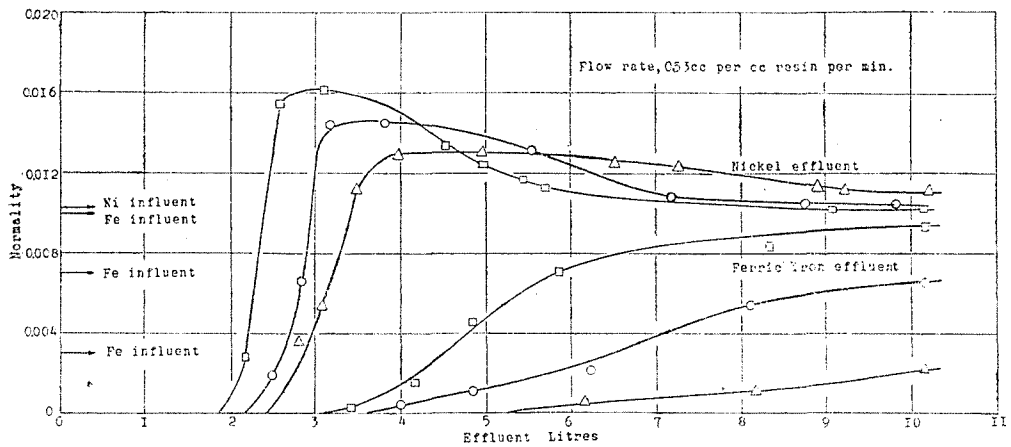


Fig. 4 Fractionation of nickel and ferric iron on Amberlite IR-120

圖よりも明らかに窺うことが出来る。従って今ニッケルの回収率を樹脂層中に入った量の流出液中に移った量に對する百分率であらわすと同一の流出量に對しては第二鐵濃度の増加するにつれてニッケルの回収率は増加する。これに對して流出液の純度をニッケルと鐵の濃度の和に對するニッケル濃度の百分率であらわしこれと流出量との關係を求めると第5圖からも明らかな如く流出液中のニッケル純度は回収率とは逆にニッケルと鐵の濃度比の小さなもの程急速に低下し、ニッケルと鐵の分離が困難となる。従って高回収率でしかも純度の高いニッケル溶液を多量に得るためには流入液中のニッケルと鐵の比は出来るだけ大きい方がよく、例えばニッケル溶液中に不純物として極少量含まれている第二鐵を除去するような場合には非常に有効なことが推測される。

(iv) 流速の影響

流入液の流速に關してはニッケルと鐵の分離状態及樹脂の交換容量の兩方に對して影響を及ぼすと考えられるが、ニッケル濃度 0.303 g/l, 第二鐵濃度 0.163 g/l の溶液を 0.21 から 0.68 cc per cc resin per min. の流速で流した場合の實驗結果では第6圖からも明らかな如く Total capacity に對する影響は殆んど認められなかった。従って此程度の流速範圍では Total capacity には殆んど變化がないことが判る。

しかしながら流出液の純度に對しては第7圖に示せる如く流速の大なる程鐵の漏出が多く、従ってそれだけ純度は早く低下する傾向が認められた。此原因としてはニッケルと鐵の間

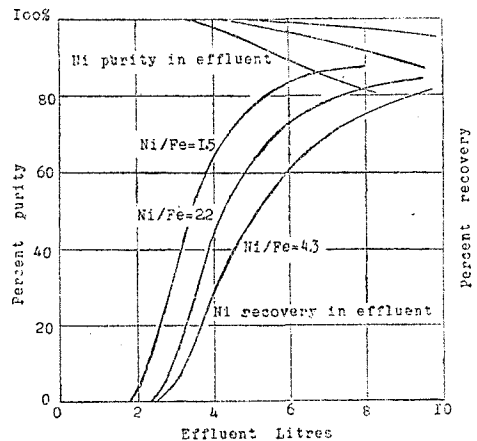


Fig. 5 Effect of iron concentration on separation

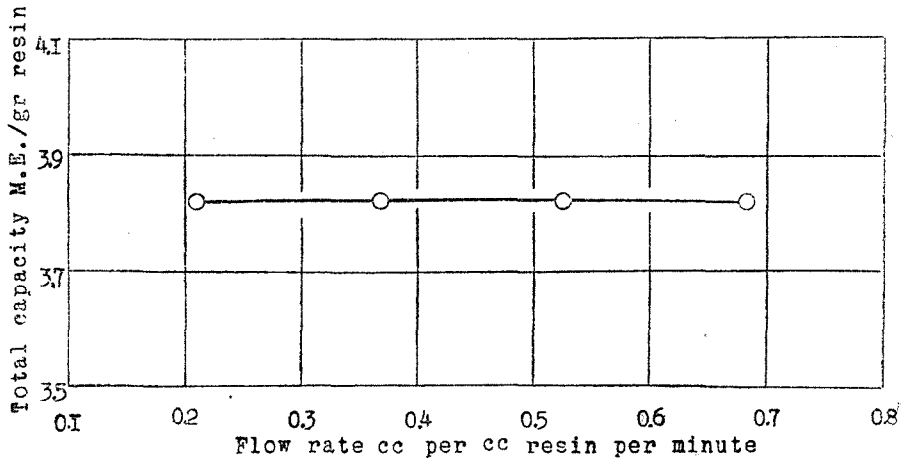


Fig. 6 Effect of flow rate on total capacity

の交換速度が比較的遅く、従って流速の増大につれて未反応のまま流出液中に行く鉄が増加するためのように考えられる。

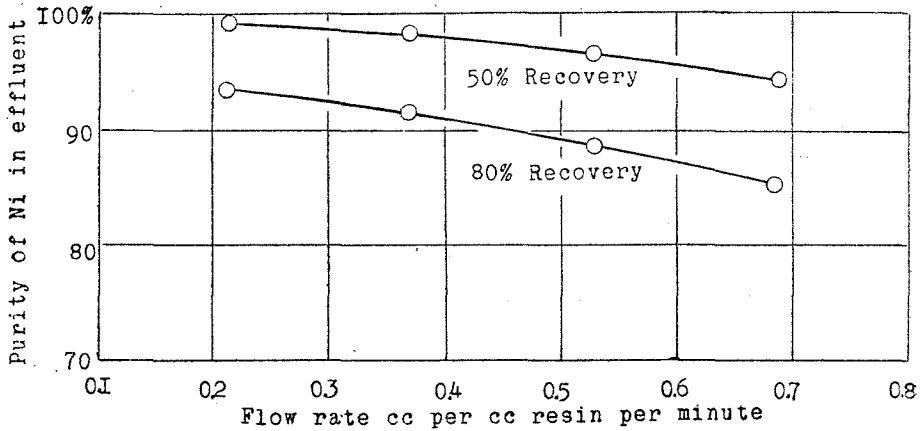


Fig. 7 Effect of flow rate on separation

(v) pH の影響

流入液の pH は樹脂の交換容量及流出液の純度に對して大きな影響を及ぼすと想像されるため原液の pH を種々變化せしめてこれによる影響を調べた。なお pH の値はガラス電極によって測定した。今流入液中のニッケル及第二鐵の濃度をそれぞれ 0.297 g/l, 及 0.183 g/l としこれに硫酸を添加することにより pH を變化せしめた場合に於ける pH と Total capacity 間の關係として第 8 圖の實驗結果を得た。圖からも明らかな如く低 pH 範圍に於ては樹脂の Total capacity は pH に極めて敏感

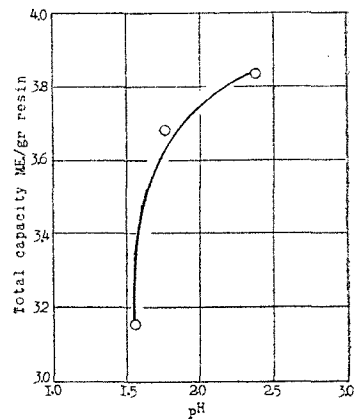


Fig. 8 Effect of pH on total capacity

で殊に pH 2 以下では急激に減少する。

更に流出液の純度に及ぼす pH の影響を見るためニッケル回収率 50% の時の pH-純度曲線をとって見ると第 9 圖のようになり pH 2.4 では 97% 程度の純度が得られるに對して pH 1.6 では 82% 迄低下している。従って流入液の pH の低下はニッケルと鐵の分離状態をも著しく悪化せしめることが判った。

(vi) ニッケル濃縮劑としてのイオン交換樹脂

イオン交換樹脂によってどの程度迄ニッケルを濃縮出来るかを調べる爲ニッケルを飽和吸着せしめた Amberlite IR-120 を 10% 硫酸で處理してその脱着曲線を取り第 10 圖の如き實驗結果を得た。脱着曲線中のニッケルの最高濃度は 0.99 M.E./cc すなわち約 29 g Ni/l であった。

IV. 結 論

硫酸化焙燒浸出によって得られる浸出液

中のニッケルと鐵の分離にイオン交換樹脂を利用する目的で各種の試験を実施し、次の結果を得た。

- (1) 第一鐵イオンとニッケルに對する選擇的交換作用は殆んど認められなかつた。
- (2) イオン交換樹脂によるニッケルと第二鐵イオンの分離は可能である。
- (3) ニッケルと第二鐵イオンの分離状態は流入液中の鐵に對するニッケルの濃度比の増加する程良好で、特にニッケルの稀薄溶液中に不純物として少量含まれている鐵を除去する場合には特に効果顯著である。
- (4) 0.7 cc per cc resin per min. 迄の流速範圍では流速は樹脂の交換容量に殆んど影響を與えない。しかしながら流速の増加は樹脂の分離能を低下せしめる。
- (5) 樹脂の交換容量は流入液の pH によって大きく影響され特に 2 以下では減少が著しい。
- (6) pH の低下はニッケルと第二鐵の分離をも著しく悪化せしめる。
- (7) イオン交換樹脂により稀薄溶液からニッケルを高濃度で回収可能である。

参 考 文 献

- 1) F.C. Nachod: Ion Exchange, Academic Press (1949)
- 2) 平社, 田中, 馬場: 北大工學部彙報, 第 7 號, p. 44 (1952)
- 3) F.C. Nachod: Ion Exchange, Academic Press (1949)

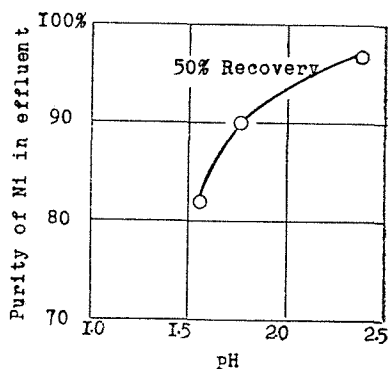


Fig.9 Effect of pH on separation

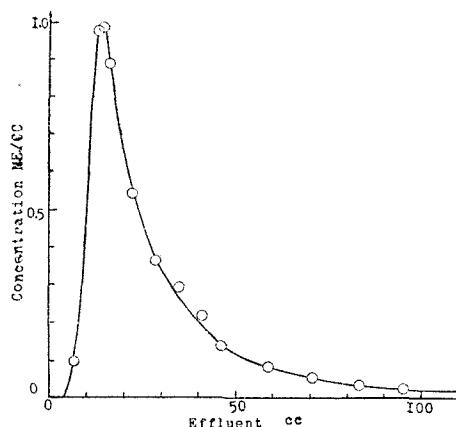


Fig.10 Elution of nickel from Amberlite IR-120 using 10% H₂SO₄