

**焼戻脆性**—焼戻脆性と抗力曲線との関係は既に報告(II)に述べたが、この場合には低温脆性と對蹠的に、 $\sigma_T$ の減少に脆性の原因を求める事が可能である。

**高速衝撃脆性**—鋼の變速形度を大にすれば、脆性の現れる事は周知の事實である。現に前述の著者等の實驗に於ても、B試料の10×10×55mm 試験片が靜的屈曲の場合には靱性破面を生じなるにも拘らず、衝撃試験の際は脆性破面を生じたのである。この現象も、亦著者等の理論に依

り、矛盾無く記述される。即ち $\tau_D$ は變形速度の函数であり、速度の上昇と共に増大する。従つて

$$R_0 = \sigma_{T0} / \tau_{D0}$$

の減少を結果し、脆性破面を呈するに到るのである。

以上の三つの例に就て抗力曲線の正常状態からの變化を模型的に示す爲に、第5圖を與へる。圖中 $\sigma_T, \tau_D$ は正常状態の抗力、 $\sigma_T', \tau_D'$ は脆性状態の抗力を表すものとする

### VII. 總 括

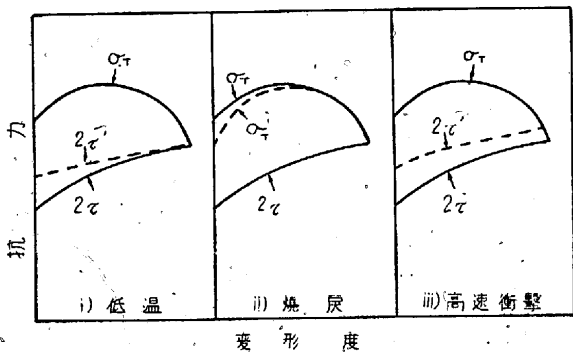
報告(I)で相似則に關する實驗の一部を報告したが、これを完成し、試験片の徑 $l$ と衝撃吸收勢力との間に次の如き關係を得た。

$$E = l^3 (E_{v1} + E_{m1} l^{-n})$$

次に臨界 $l_c$ と普通の衝撃値 $\bar{E}_{10}^b$ との間には

$$l_c = \rho_0 g (\bar{E}_{10}^b, \tau_{D0})$$

の如き關係があり、一義的ではないが $l_c$ は $\bar{E}_{10}^b$ に對して單調に増大する。



第5圖 各種脆性と抗力曲線

## 含ニッケルクロム鐵鑛の處理に關する研究 (IV)

### ニッケルコバルト分離の研究

向山 幹夫\*

ON THE SEPARATION OF NICKEL AND COBALT (IV)

Mikiwo Mukaiyama, Kōgakuhakushi

**SYNOPSIS:**—A new idea for the separation of nickel and cobalt was suggested and its theoretical and experimental considerations were treated. It was noted that the formation of alkali-cobaltate in the alkali solute accompanies the separation in a complete form.

#### 目 次

- I. 緒 言
- II. 基礎實驗と其考察
- III. 工業化試験
- IV. 結 論

#### I. 緒 言

含ニッケルクロム鐵鑛より、其の含有する諸金屬の分離抽出に關して既に報告せり。即ちクロム分離、ニッケルコバルト等の浸出より、其の浸出液の淨化精製に及びたり。此處にはニッケルとコバルトとの分離に就きてなしたる研究の大要を報告せんとす。

ニッケル、バルトが特殊鋼の組成分として最も需要多く且重要なる働きをなす事は普く知られたる所なり。其金屬としての諸性質が、兩者頗る相似たる點多きを以つて、時に一つを以つて他に代用する事あり。又時には著しく相違する特性を示す事ありて、特殊鋼に添加するに當り、十分に吟味して、其の特徴を發揮せしむるを要す。たゞ少量なる場合は兩者共存するも、殆んど其の効用に變化を生ぜざるものと取扱ひ、此種含ニッケル、コバルト鑛石より、直接鋼原料を製造する場合の如き、強いて兩者を分離せざるなり。

一般にニッケル又はコバルト鑛石の、孰れか一方を主とすれば、必ず他の少量を伴隨するが如し。例へば珪ニッケル鑛ペントラングイト、硫砒鑛石の如し。而してこれ等の

\* 大東亞省囑託

諸鑛石が、今日のニツケル及びコバルト源なるを以つて、其の熔融製鍊に於ても、濕式製鍊に於ても、いづれか一方を副生するを常とし、この分離は重要なる問題の一つなり。

加之近時ニツケル及びコバルトが特殊鋼組成分としては元より、他金屬との合金とし、又他の化合物として應用する場合も、兩者の混合組成比に嚴重なる制限を要求せらるゝ等の事ありて、之等の諸原因は相俟つて、兩者の分離の研究を促進するの機運を招來せり。

之が爲に種々れる方式の發表せられたるあれども、其の主旨は大概次の2項に歸するが如し。

(1) 抽出液組成を變化し、複鹽の如きを作りて、濃縮して結晶にて分離す。

(2) 特殊なる藥品を使用して、一方を酸化物、水酸化物等として沈澱せしめて分離す。

(1) は汎く行はるゝ所にて、硫酸鹽に硫酸アンモニアを加へ、ニツケル明礬を作り、其の溶解度の小なるを應用して析出し、コバルトを濃縮して液中に止むるなり。

(2) の方法にてよく知られたるは、亞鹽素酸石灰、同アルカリ等を加へて、ニツケルを沈澱せしめ、コバルトを液中に止むるなり。又鹽酸溶液に於て鹽素を送りてマンガンなどと共にコバルトを水酸化物として沈澱し、ニツケルを液中に止むる事を行ふ。前記諸方法は、いづれも夫々の特徴あれども、或者は濃縮に大いに燃料を要し。或者は溶液又はガスの性質上使用容器等に困難を感じる等の事情あり。又大概の場合使用せる薬液は、繰り返して使用する等不能なるものなり。

以下述ぶるニツケル、コバルト分離法は、前述の諸方法と大いに異り、通常の鹽又は酸を使用せず。アルカリを以て抽出せる鹽類又は酸化物、水酸化物等の混合體に作用せしめて、特殊なるアルカリ鹽アルカリ溶液を作り、此の溶液の生成結合と分解分離の兩作用を利用して、ニツケル、コバルトを十分に分離し、同時に使用せるアルカリは、繰り返して使用するを特徴とする筆者等の独自の案なり。

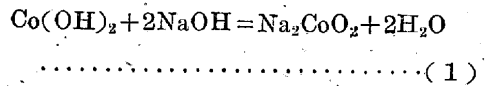
### II. 基礎的實驗と其考察

アルカリ鹽—コバルト酸曹達のアルカリ溶液を作りて、分離操作を実施するものにして、恰もアルミナ製造に際し礬土を苛性曹達にて處理して、曹達を繰り返して使用すると共に、純良なるアルミナを不純分より分離する操作の如し。

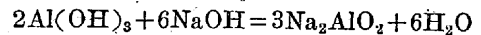
而してコバルト酸化物又は水酸化物は、苛性加里とよく結合する事は、古より知られたる所なり。又微かながら曹達とも結合するも、通常の稀濃度にては、殆んど認められざりしなり。故に之をアルミナに做ひて、濃度大なる苛性曹達と高温高壓にて作用せしむれば、コバルト酸曹達のアルカリ溶液を得らるべしと、推定し得るなり。

此の推定に基き、以下述ぶるか如き基礎的研究を行ひたり。

1. **コバルト酸曹達アルカリ溶液:** 硫酸コバルト液、又は之より沈澱分離せる水酸化コバルトを、濃厚なる苛性曹達溶液に浸す時は、次の反應によりてコバルト酸曹達を生ず。

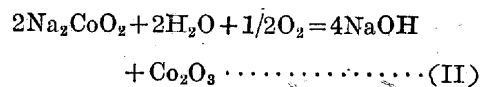


此の反應が生ずれば、アルカリ溶液は直ちに美麗なるコバルト青色を呈し、コバルト酸曹達の生成量の増加に従ふて、漸次濃色となるなり。而して此の鹽は、常にアルカリ濃厚液内にもみ存在するものにして、アルミン酸曹達がアルカリ濃厚液中にもみ存在するに似たり。従つて其の生成は全くアルミナの場合と同様なり。



此の場合アルミン酸曹達液を稀釋すれば、加水分解を起し、水酸化アルミニウムと苛性曹達とに還る。此の水酸化アルミニウムはアルミナに、苛性曹達は煮詰めた濃厚となして、繰り返して浸出に利用すること公知の如し。

コバルト酸曹達も、又同様にコバルト分と苛性曹達とに分解を、(稀釋するにつれて)、惹起す。たゞ此の場合コバルトが酸化されて、三價となれば一層速かに、且確實に進行す。

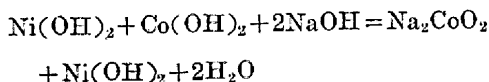


之は  $\text{Na}_2\text{CoO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{Co(OH)}_2$  に於て可逆的に  $\text{Co(OH)}$  が一旦沈澱するも、幾分元へ歸るをさくるためなり。

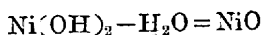
又この際生成せる  $\text{NaOH}$  は、稀釋せられたるを以て、再び濃縮して、繰り返して使用し得るなり。

ニツケルの酸化物、又は水酸化物は、如何なる濃度の苛性曹達に浸すも、殆んど變化せざる事は、周知の事實なり故に今ニツケルとコバルトとが共存する場合に(共に酸化物又は水酸化物)、苛性曹達の濃厚なる液にて侵せば、次の反應によりてコバルトはコバルト酸曹達の液となり。ニツ

ケルは其儘の形にて残留すべし。



但し NaOH が極めて濃厚にして、高温度なれば、Ni(OH)<sub>2</sub> は一部又は全部脱水して NiO となるべし



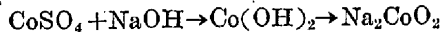
即ちコバルトは溶液となりて、液中に移り、ニツケルは固體の儘残留するを以つて、上記の反應を適當に行はしむれば、ニツケルとコバルトとは、容易に單純なる操作を以て分離し得らるゝなり。

此の理を證明するために、種々なる濃度のアルカリにて得たるコバルト等の溶解度第1表の如し。之を圖示すれば第1圖となる。之よりアルカリの濃度大なれば、よくコバ

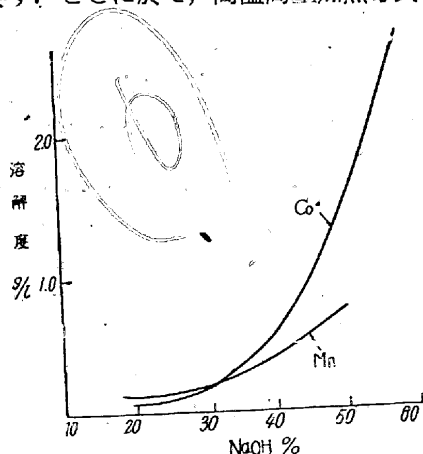
第1表 コバルト溶解度測定表 (22°C)

成分	苛性曹達濃度%								
	20	25	30	35	40	45	50	55	60
Co g/l	0.071	0.133	0.248	0.433	0.677	1.146	1.525	2.074	2.560
Ni	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Mn	0.117	0.159	0.223	0.301	0.435	0.540	—	—	—

ルトが液中に入り得る事を知る。而して此の反應は



次の如き進行をなしたり考ふるを以て、大規模に行ふ場合には、少くとも Co(OH)<sub>2</sub> が空氣等に觸れて酸化する事をさくるを要す。ここに於て、高温高壓加熱方式を採るを有



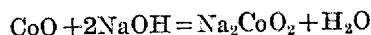
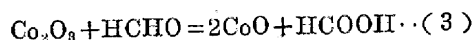
第1圖 コバルト溶解曲線

效となす所以なり。

又此の酸化を避くるために、適當なる還元剤を加へて行ふ事を提示するものあれども、此の液化操作を迅速に行ふ時は其の必要大ならず。

\* 濃度の異なる苛性曹達 100cc を取り、各成分の硫酸鹽 5% の溶液 5cc を注加し、10mm 間振盪し、3h 放置し、上澄液中の存在量を測定す。Mn の濃度は、共存する O<sub>2</sub> により大に變化す。確かならず。

還元剤を添加する場合は、Co(OH)<sub>2</sub> → CoO が Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 又は Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> となる事をさくるものにして、例へばホルマリンの少量を添加する時は、次の如き反應によるなり。



此の還元剤の添加は、後續するコバルトの分離沈澱操作には大いに阻害作用を及ぼすを以て、なるべく添加量を減少するを肝要とす。

2. コバルト酸曹達鹽の變化と特徴 次にコバルトのみを濃厚なるアルカリ液にて處理し、之を大氣と接觸せしめて放置すれば、徐々に CoO が Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の状態に酸化されて沈澱を生じ、前述の (I) 式より (II) 式への遷移を如實に示す外、(I) 式の反應を生ずるためには、時には (III) 式を應用するを反應を加へ、時には (I) 式反應の範圍内に於ては、(II) 式の反應を惹起せざるやう、密閉式を採用する等の注意を要する事を示す。

第2表 コバルト酸曹達のアルカリ溶液を放置する時の變化

アルカリの濃度%	初沈澱狀況	5日(120h)後の狀況
15~20	桃色水酸化コバルトのみ	桃色水酸化コバルトのみ
25~30	"	同上と Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
35~45	"	同上と液面に Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 大に浮游
50~60	"	"

此 Na<sub>2</sub>CoO<sub>2</sub> は Na<sub>2</sub>AlO<sub>2</sub> と異り、酸素に對して抵抗小なると、他の酸化物と徐々に反應して、Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> として自ら沈降するを特長とす。故に Mn(OH)<sub>2</sub> 等を、同じ液中に溶存する場合には、更にコバルトの溶解度に影響するもの如し。

即ち Co(OH)<sub>2</sub> と Mn(OH)<sub>2</sub> の混合物を共存せしむる場合、第1表の溶解度は次の如く變化せり。

第3表 Co(OH)<sub>2</sub> 及 Mn(OH)<sub>2</sub> 溶解度測定値表\*(20°C)

NaOH 濃度%	20	25	30	35	40	45	50
Co g/l	0.081	0.101	0.154	0.238	0.263	0.308	0.343
Mn g/l	0.342	0.426	0.547	0.717	0.788	0.819	0.862

此の溶解度は、又 Co と Mn との存在する比にも幾分支配さるるなり。今 40% アルカリ液に於ける1例を示せば、第4表の如く甚だ興味あり。

第4表 40% アルカリ液に於ける Co, Mn 存在量比の影響表\*\* (20°C)

CoSO <sub>4</sub> :MnSO <sub>4</sub>	10:1	10:3	10:5	10:9	10:15
Co g/l	0.570	0.447	0.303	0.248	0.194
Mn g/l	0.578	0.588	0.599	0.639	0.72

\* アルカリ溶液 100cc に 1% 硫酸コバルト同マンガ液各 15cc を加へ第1表と同じにす。

\*\* 第3表と同上 3h 後の値なるも之は時と共に變化す。

尚コバルト酸曹達溶液を作る場合に、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ を一旦作りて處理する場合と、硫酸コバルトを苛性曹達にて處理し直ちに濃厚なる液に浸す場合とでは、第1表に示す飽和値に達する速度稍異なるも大差なし、此の原因は部分的酸化等のためなるべし。

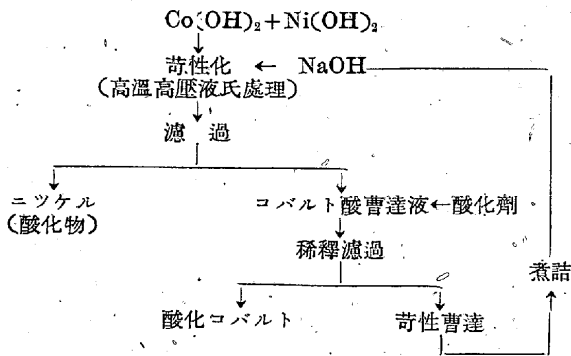
第5表  $\text{Co}(\text{OH})_2$  溶解速度 (18°C)

時間mn	1	5	10	15	20	30	60	120	360
$\text{Co}(\text{OH})_2$ を處理	0.03	0.08	0.15	0.35	0.58	0.87	1.12	1.16	1.21
$\text{CoSO}_4$ %	0.25	0.85	1.15	1.23	1.23	1.23	1.23	1.23	1.24

故に豫め得たる固形物を處理する場合には高温度を用ゐるか、他に適當な促進方法をなすを要すべし。

以上の諸現象を考察すれば、コバルト酸曹達アルカリ溶液を用ゐて、ニッケルとコバルトとの分離を十分に行ひ得

第2圖 運轉系統圖



るを知り次の如き運轉系統を採る事とせり。

### III. 工業化試験

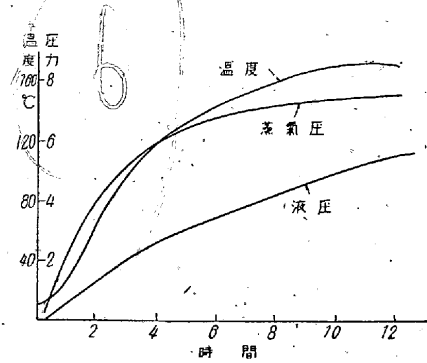
前章記載の行程表に基き、豫め準備せる水酸化ニッケル、同コバルト、(マンガン等)の混合體を採り、ニッケルとコバルトとを分離採集する工業的試験を実施し、之がその理論に従ふて圓滑に遂行し得べきや、否やを探究せり。

コバルト液化のために使用せる反應槽は、定置横型加壓窯にして、外殼に蒸氣室を備へて加熱す。2個の攪拌羽根を具へ、其の廻轉は調整し得る如くし、鋼板製にして裏付

第6表 處理詳細例表

裝填 300kg: 一組成 Ni 12.4%, Co 3.07%, Mn 19.1%, 苛性曹達 900kg. 水 2500kg, ホルマリ ン量 (3%)

時間h	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
温度	22	80	100	120	130	140	150	160	168	168	168	168
液。壓	0.5	1.5	2.0	2.5	3.0	3.0	4.0	4.5	4.5	5.0	5.5	5.5
蒸氣壓	3.0	5.0	5.5	6.0	6.5	6.5	7	7	7.5	7.5	7.5	7.5



第3圖 加熱曲線

なし。内容積 3 m<sup>3</sup>, 200°C (10at m)迄安全に使用し得る設計なり。

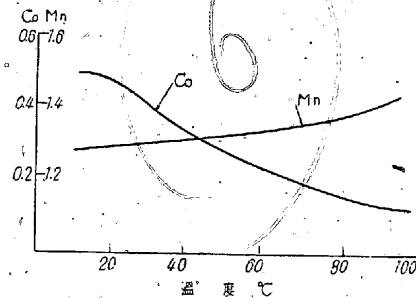
此の内に、前工程にて準備せるニッケルコバルト水酸化物混

合體を、濃度 40~50% の苛性曹達と共に裝填して、所要の温度に加熱す。コバルト酸生成完了迄には、約 10h を必要とす。今右處理の 1 例を示せば、第 6 表第 3 圖の如し。

此の處理液を排出するに、暫くにして温度 120°C 程度

第7表 冷却途上に於ける液組成變化例

温度	120	100	80	60	45	30
Co g/l	0.12	0.18	0.26	0.34	0.50	0.51
Mng/l	1.46	1.38	1.37	1.33	1.32	1.30



第4圖 温度による Mn-Co 置換例

となる。此温度より漸次冷却するに従ひ、排出液の組成を検出せるに、次の第7表の如くなり前章記載の Co, Mn 共有の現象

とよく符節を合するなり。第4圖は之を示す。

高温高壓反應槽に於ける他の實驗例は第8表の如し。

第8表 高温高壓液化分離處理例表

處理量 kg	組成 %			處理温度	處理時間	最高壓力 kg/cm <sup>2</sup>	處理液組成			Co 分布		
	Co	Ni	Mn				アルカリ g/l	Co	Mn	處理量 kg	回收 kg	%
200	2.80	10.12	16.4	160	12	5	443	0.47	1.32	1.17	0.94	80.3
300	3.07	12.40	11.1	168	12	5.5	409	0.51	1.30	1.19	1.12	66.3
500	1.30	7.20	11.4	140	10	5.5	391	0.38	1.54	1.06	0.87	82.1
500	1.30	7.20	11.4	164	10	5.5	439	0.56	0.83	1.77	1.12	63.3
300	2.60	14.7	18.0	153	12	4.5	442	0.54	0.86	1.26	1.03	84.7
300	2.60	14.7	18.0	158	12	4.8	443	0.64	0.78	1.26	1.21	96.0
200	3.70	15.4	11.8	164	10	4.8	413	0.48	1.31	1.14	0.96	84.2
300	2.70	15.7	14.1	178	10	4.5	480	0.34	1.23	1.13	0.82	72.5
300	3.40	18.90	—	175	10	5.5	580	0.45	1.18	1.54	1.08	70.1
300	3.78	15.12	18.2	174	10	—	530	0.45	1.18	1.54	1.08	70.1
300	3.40	18.9	20.6	158	13	—	540	0.55	1.13	1.56	1.32	84.6
300	2.70	15.7	14.1	143	6	—	463	0.29	0.42	1.14	0.70	61.4
300	4.20	14.6	14.6	149	—	—	674	0.47	0.68	1.30	1.18	90.8

反應液はアルカリ濃度大なるを以て、濾過はつねに困難なる場合多し。依て反應槽よりの抽出液は、連續せる鐵槽

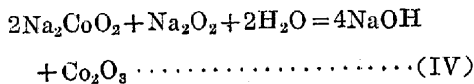
に順次移し、シツクナーと同様にして、上澄液を直ちにコバルト沈澱處理場に送る。槽下底よりのニツケル酸化物の沈澱體を含む半泥狀液は、幾分の水にて稀釋して濾過するなり。此の稀釋濾過に依るコバルトの損失例等次の如し。

第 9 表 濾 別 成 績 表

アルカリ g/l	處理液の性質			稀釋液の性質				Co 損失 %
	Co g/l	Mn g/l	容積 m <sup>3</sup>	アルカリ g/l	Co g/l	Mn g/l	容積 m <sup>3</sup>	
399	0.103	0.202	2.5	354	0.09	0.18	2.8	4.0
507	0.61	1.20	2.5	308	0.32	1.08	4.5	5.1
357	0.40	1.22	2.4	325	0.319	1.07	2.6	3.2
501.5	0.44	0.77	2.4	292	0.251	0.43	4.1	2.2
555	0.29	0.42	2.4	348	0.170	0.25	4.0	2.2

此の場合液のパルプ濃度は、17~34% にして、平均 27% 前後なりき。

コバルト酸曹達液は、別の鐵槽に送られ、順次沈降せしむるなれども、其の沈降する Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の析出を速かならしむるために、過酸化曹達の少量を添加せり。此の添加によりて、次の如き化學反應が起るべし。



處理すべき原料が、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> にとむ時は、之はアルミン酸曹達として、コバルト液中に混入し、コバルの析出に伴ふて、コバルト酸化物と共に沈澱して、其の純度を低下す。又 MgO にとむ時は、NiO と合して、NiO の純度を低下す。Mn は 1 部は NiO, 1 部は Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と共に沈析す。故に之等の不純分は、可及的小なる様前工程に於て除去するを要す。

コバルト沈澱狀況の 1 例は次の如し

第 10 表 コバルト沈澱反應表

コバルト溶液組成					沈澱物組成			廢液組成			
NaOH g/l	Co g/l	Mn g/l	V m <sup>3</sup>	Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> kg	Ni	Co %	Mn %	Co g/l	Mn g/l	Co 收率 %	Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 反應率
185	0.17	0.19	3	1.2	痕跡	14.13	18.55	痕跡	0.02	99	28.3
256	0.23	0.26	"	1.5	"	14.13	18.55	"	0.01	"	30.8
243	0.19	0.15	"	1.2	"	18.10	13.10	"	0.01	"	31.8
312	0.24	0.19	"	1.8	"	15.50	13.20	"	0.02	"	34.0
303	0.21	0.22	"	1.9	"	17.98	16.13	"	0.01	"	22.1
261	0.18	0.23	"	1.5	"	18.75	18.20	"	0.03	"	24.0
220	0.15	0.12	"	1.1	"	18.10	13.10	"	0.01	"	27.2
210	0.17	0.14	"	1.2	"	18.10	13.10	"	0.02	"	28.3
236	0.11	0.18	"	0.8	"	18.10	13.10	"	0.03	"	27.5
295	0.18	0.14	"	1.4	"	18.75	18.20	"	0.04	"	25.7

以上述べたる所によりてコバルト酸曹達に依るニツケルとの分離可能なる事を示すなり。

#### IV. 結 論

(1) ニツケル、コバルトの混合體より、ニツケル又はコバルトを分離するに、濃厚なる苛性曹達によるコバルト酸曹達生成を應用する事を工夫し、其の可能なる事を實驗的に證明せり。

(2) 右混合體內に、Mn が存在すれば、之は理論的にも、ニツケル及びコバルトの兩者に配分せらるゝなり。故に純粹なるニツケル及コバルトを得るためには、此の混合體生成前に、マンガン除去する事を要する事を知る。

(3) マンガンの存在する場合の影響をも明かにしたり。

(4) コバルトの沈澱は、酸化を必要とするものにして、工業的企劃に對する種々なる示唆を明かにせり。