



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 ³ C22B 23/04; B01D 11/04	A1	(11) 国際公開番号 WO 84/ 03305 (43) 国際公開日 1984年8月30日 (30. 08. 84)
(21) 国際出願番号 PCT/JP84/00059 (22) 国際出願日 1984年2月21日 (21. 02. 84) (31) 優先権主張番号 特願昭58-29275 (32) 優先日 1983年2月25日 (25. 02. 83) (33) 優先権主張国 JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本鉱業株式会社 (NIHON KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP] 〒105 東京都港区虎ノ門2丁目10番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/ 出願人 (米国についてのみ) 緒方 俊 (OGATA, Takashi) [JP/JP] 〒335 埼玉県戸田市新倉南3丁目17番35号 日本鉱業株式会社中央研究所内 Saitama, (JP) 並川啓志 (NAMIKAWA, Keishi) [JP/JP] 〒105 東京都港区虎ノ門2丁目10番1号 日本鉱業株式会社内 Tokyo, (JP) 上城 悟 (UEJYO, Satoru) [JP/JP] 〒335 埼玉県戸田市新倉南3丁目17番35号 日本鉱業株式会社中央研究所内 Saitama, (JP) 笠井俊一 (KASAI, Shunichi) [JP/JP] 〒335 埼玉県戸田市新倉南3丁目17番35号 日本鉱業株式会社中央研究所内 Saitama, (JP) (74) 代理人 弁理士 倉内基弘, 外 (KURAUCHI, Motohiro et al.) 〒103 東京都中央区日本橋3丁目13番11号 油脂工業会館 Tokyo, (JP)	(81) 指定国 BE (欧州特許), DE (欧州特許), FI, US. 添付公開書類 国際調査報告書	
(54) Title: EXTRACTANT FOR USE IN EXTRACTIVE SEPARATION OF NICKEL AND COBALT AND PROCESS OF USING SAME		
(54) 発明の名称 ニッケルとコバルトの抽出分離に用いる抽出剤及び該抽出剤を用いる方法		
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}_1 - \text{P} - \text{OR}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array} \quad (\text{I})$		
(57) Abstract A monoalkyl alkylphosphonate represented by the formula (I), (wherein R₁ and R₂ each represents an alkyl group, with R₁ containing 4 carbon atoms and R₂ containing 8 carbon atoms) is used as an extractant for separating and recovering nickel and cobalt from Ni- and Co-containing scraps, waste catalysts, etc. according to solvent extraction. The use of this extractant enables one to conduct smooth pumping or the like even when cobalt is contained in a high content since the kinematic viscosity is not increased so much, and to easily obtain highly pure nickel and cobalt due to its extremely high extractive separation coefficient of nickel and cobalt.		
(57) 要約 ニッケル及びコバルトを含むスクラップ、廃触媒等の物質からニッケル及びコバルトを溶媒抽出法により分離回収する為の抽出剤として次の一般式		
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}_1 - \text{P} - \text{OR}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$ [式中R₁, R₂ はアルキル基を示し、R₁ が炭素数4個を有するアルキル基を表わし、R₂ が炭素数8個を有するアルキル基である。] で表わされるアルキルホスホン酸モノアルキルエステルが使用される。この抽出剤の使用により、有機溶媒中にコバルトを高く保持した場合であっても動粘度の上昇度が小さく、ポンプ輸送等の操作を円滑に行なうことができ、またニッケルとコバルトの抽出分離係数が非常に高くなり、高純度のニッケルとコバルトが容易に得られる。		

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	LI	リヒテンシュタイン
AU	オーストラリア	LK	スリランカ
BE	ベルギー	LU	ルクセンブルグ
BR	ブラジル	MC	モナコ
CF	中央アフリカ共和国	MG	マダガスカル
CG	コンゴ	MR	モーリタニア
CH	スイス	MW	マラウイ
CM	カメルーン	NL	オランダ
DE	西ドイツ	NO	ノルウェー
DK	デンマーク	RO	ルーマニア
FI	フィンランド	SE	スウェーデン
FR	フランス	SN	セネガル
GA	ガボン	SU	ソビエト連邦
GB	イギリス	TD	チャード
HU	ハンガリー	TO	トーゴ
JP	日本	US	米国
KP	朝鮮民主主義人民共和国		

明 細 書

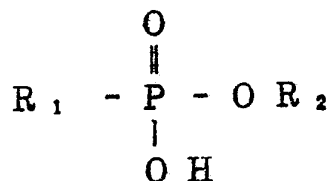
ニッケルとコバルトの抽出分離に用い
る抽出剤及び該抽出剤を用いる方法

技 術 分 野

5 本発明は、ニッケルとコバルトの抽出分離に用いる抽出剤及びそれを用いての抽出分離方法に関するものである。

背 景 技 術

10 ニッケルとコバルトを含有する水溶液からコバルトを溶媒抽出することによりニッケルとコバルトを分離するための抽出剤として、下記の式



〔式中 R₁ 及び R₂ はそれぞれ炭素数が 8 個から 10 個までのアルキル基である。〕

15 で表わされるアルキルホスホン酸モノアルキルエステルが知られている。代表的には、2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-2-エチルヘキシルエステル (R₁ 及び R₂ = C₂) 或いは 3,5,5-トリメチルヘキシルホスホン酸モノ-3,5,5-トリメチルヘキシルエステル (R₁ 及び R₂ = C₃) 及びイソデシルホスホン酸モノ-イソ

20



デシルエステル (R_1 及び $R_2 = C_{10}$) が使用された。
例えば、米国特許第 4,196,076 号を参照されたい。
ニッケルとコバルトとの抽出分離に当つては、上記抽出
5 剤を希釈剤で希釈した抽出溶媒とコバルト及びニッケル
を含む水溶液が接触され、それによりコバルトが水相か
ら有機相に移行する。その後、コバルトを含む有機相と
ニッケルを含む水相とが分離される。

しかしながら、これら抽出剤を用いた場合、重大な欠
点が見出された。例えば、2-エチルヘキシルホスホン
10 酸モノ-2-エチルヘキシルエステル抽出剤を用いると、
 $pH = 6$ において上記抽出剤 20%、希釈剤デイスパゾ
ール 80% からなる有機溶剤であると Co が有機溶媒中
に 15 g/l 含まれる。この場合溶液の動粘度が 350
cst と上昇し、極めて高い粘度となり、工業的に実施す
15 る場合円滑な操業がなし得ない。例えば、輸送用ポンプ
は、動粘度が 150 cst 以下でないと円滑な操業がなし
得ない。また、上記使用態様では攪拌不良や分相不良の
ため操業が困難となる。

従つて、 Co 量を抽出剤の抽出許容量全量抽出するこ
20 とが出来ない欠点があり、抽出量を減じて用いなければ
ならず多量の抽出剤が必要となつていた。

また同時に、抽出分離係数についてもより高いものが
望まれていた。

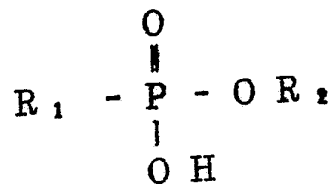
発明の開示

25 本発明は、上記問題点を解決する抽出剤に係るもので



あつて、

一般式

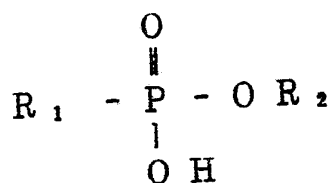


5 [式中 R_1 , R_2 はアルキル基を示し、 R_1 が炭素数 4 個を有するアルキル基を表わし、 R_2 が炭素数 8 個を有するアルキル基である。]

で表わされるアルキルホスホン酸モノアルキルエステルから成るニッケル - コバルト抽出分離用抽出剤を提供する。

10 さらに本発明は、

一般式



15 [式中 R_1 , R_2 はアルキル基を示し、 R_1 が炭素数 4 個を有するアルキル基を表わし、 R_2 が炭素数 8 個を有するアルキル基である。]

で表わされるアルキルホスホン酸モノアルキルエステル抽出剤を使用する有機溶媒とニッケル及びコバルトを含む水溶液とを接触し、コバルトを有機溶媒中に移行せしめ、有機溶媒相と水相とを分離することを含むニッケルとコバルトの抽出分離方法をも提供する。

20 本発明においては、アルキルホスホン酸モノアルキル

エステルにおけるアルキル基 R_1 及び R_2 を、従来炭素数 $C_8 \sim C_{10}$ のものが使用されていたのに対し、 R_1 として炭素数 4 のアルキル基をそして R_2 として炭素数 8 のアルキル基をもつものを使用することにより、ニッケル
5 - コバルト抽出分離におけるアルキルホスホン酸モノアルキルエステルの性能が著しく改善されるとの知見が基礎となつている。

以下本発明について詳細に説明する。

本発明の抽出剤が用いられる対象液は、ニッケルとコ
10 バルトの混合溶液である。該混合液は、ニッケルとコバルトを含有する所謂ミックスサルファイド、スーパーアロイ等のスクラップあるいは含 Ni, Co 廃触媒その他含 Ni, Co 滓類等を酸で溶解し得られるものである。

抽出剤は、その接触表面積を得るため希釈剤により希
15 釈される。通常 $1 : 10 \sim 10 : 1$ の比率で希釈される。希釈剤は、ケロシン、デイスパゾール等が使用される。

またコバルトとニッケルの混合液は、上記抽出剤を希
釈してなる有機溶媒と $1 : 10 \sim 10 : 1$ の比率で接触
される。

20 接触する pH は $3 \sim 8$ であり、好ましくは $pH 4 \sim 7$ である。接触する場合の液の温度は、室温から $70^\circ C$ 前後である。

本発明操作において、有機溶媒相と水性相との接触は、
液 - 液抽出において用いられる任意の接触装置を用いて
25 所定の条件の下で一定時間もたらされ、次いで静置する



ことによつて或いは遠心分離によつて有機溶媒相と水相とに分離される。

抽出剤としては、例えば① *n*-ブチル・ホスホン酸・モノ・*n*-オクチル・エステル、② *n*-ブチル・ホスホン酸・モノ・2・エチルヘキシル・エステル、③ イソブチル・ホスホン酸・モノ・2・エチルヘキシル・エステル等が挙げられる。

以上のように本発明に係る抽出剤を用いることにより以下のような効果が得られる。

- 10 (1) 有機溶媒中にコバルトを高く保持した場合であつても動粘度の上昇度合が小さく操業を円滑に行なうことができる。
- (2) ニッケルとコバルトの抽出分離係数が極めて高い。この結果、高純度のニッケルとコバルトメタルが容易
15 に得られる。
- (3) 水に対する溶解度も極めて低く、抽出剤のロスが少ない。

発明を実施するための最良の形態及び比較例

実施例 1

20 抽出剤を *n*-ブチル・ホスホン酸・モノ・*n*-オクチル・エステルを用い、ニッケル及びコバルトを含む水溶液中のニッケルとコバルトを抽出分離した。

抽出剤は 16%、希釈剤は 84% とした有機溶剤と、上記水溶液とを 5 分間、60℃ で接触させた。希釈剤は
25 デイスパゾールを用いた。



水溶液中の $\text{Ni } 32.2 \text{ g/l}$, $\text{Co } 15.2 \text{ g/l}$ で、硫酸酸性溶液であり、接触時の pH は 6.0 とした。pH 緩衝剤として $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \text{ } 30 \text{ g/l}$ を水溶液中に含ませた。有機溶媒相/水相 (O/A) 比は 1 とした。この結果、ニッケルとコバルトの抽出分離係数 β は 27.140 と極めて高く、動粘度は有機溶媒中の Co 濃度が 15.2 g/l , pH = 6 であるにもかかわらず 14.6 cSt (60°C) と極めて低い値であつた。抽出分離係数 β は次式により算出された。

$$\beta = \frac{\text{有機相中の Co 濃度 (g/l)}}{\text{水相中の Co 濃度 (g/l)}} \div \frac{\text{有機相中の Ni 濃度 (g/l)}}{\text{水相中の Ni 濃度 (g/l)}}$$

実施例 2

上記と同様な条件で、n-ブチル・ホスホン酸・モノ・2-エチルヘキシル・エステルを抽出剤として用いてニッケル及びコバルトの抽出分離を行なつた。

ニッケルとコバルトの抽出分離係数 β は 10.250 と極めて高い値を示した。

動粘度は、有機溶媒中の Co 濃度が 15.2 g/l , pH = 6 であるにもかかわらず 3.7 cSt (60°C) と極めて低い値であつた。

実施例 3

実施例 2 の有機相を用いて、抽出前水相中のニッケルとコバルト濃度が、それぞれ 29.8 g/l , 17.1 g/l とした場合は、次の通りであつた。

	平衡 pH	抽出後水相 (g/l)		抽出後有機相 (g/l)		β	動粘度 (cSt)
		Ni	Co	Ni	Co		
(1)	6.0	29.6	0.406	0.101	1.65	11,910	-
(2)	6.3	30.0	0.233	0.271	1.69	8,030	3.6

5 比較例

抽出剤として 2 - エチルヘキシルホスホン酸モノ - 2 - エチルヘキシルを用い、実施例と同モル濃度の量とした有機溶媒を調製し、実施例と同一条件で抽出分離を行った。

10 抽出分離係数 β は 3, 4, 5, 6 と低い値であつた。このため本発明に比べて高純度の Ni 及び Co メタルを容易に得ることができない。

また動粘度の比較を行なうため、上記抽出剤を含む有機溶媒中の Co 濃度を 15.2 g/l となるように抽出処理した結果、動粘度 394 cSt (60°C) と高い値を示した。動粘度が 150 cSt (60°C) 以上であるため好ましい操作を行なうことができない状態であつた。

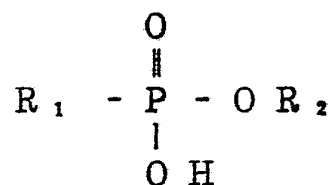
産業上の利用可能性

20 本発明は Ni 及び Co 含有合金スクラップ、廃触媒等から溶媒抽出法というきわめて簡便な手段で Co 及び Ni を高純度で分離することを可能ならしめ、その場合の操作を円滑ならしめまた使用抽出剤量の低減化に成功したものであり、資源再利用の点から非常に有益である。



請 求 の 範 囲

1) 一般式



5 [式中 R_1 , R_2 はアルキル基を示し、 R_1 が炭素数 4
個を有するアルキル基を表わし、 R_2 が炭素数 8 個を有
するアルキル基である。]

で表わされるアルキルホスホン酸モノアルキルエステル
から成るニッケルとコバルトの抽出分離用抽出剤。

2) 一般式



[式中 R_1 , R_2 はアルキル基を示し、 R_1 が炭素数 4
個を有するアルキル基を表わし、 R_2 が炭素数 8 個を有
するアルキル基である。]

15 で表わされるアルキルホスホン酸モノアルキルエステル
から成る抽出剤を用いた有機溶媒とニッケル及びコバル
トを含む水溶液とを接触し、有機溶媒相中にコバルトを
移行せしめ、そして後有機溶媒相と水相とを分離するこ
とを含むニッケル及びコバルトの抽出分離方法。



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP84/00059

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ³		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. ³ C22B 23/04, B01D 11/04		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁴		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	C22B 23/04, C22B 3/00, B01D 11/04	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁵		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴		
Category ⁶	Citation of Document, ¹⁵ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸
A	JP, A, 53-141176 (Daihachi Kagaku Kobyosho Kabushiki Kaisha), 8 December 1978 (08. 12. 78) & US, A, 4196076 & DE, A, 2820841 & FR, A, 2390383	1 - 2
A	JP, A, 55-18546 (Nippon Mining Co., Ltd.), 8 February 1980 (08. 02. 80) & US, A, 4246240 & DE, A, 2929286 & FR, A, 2434869	1 - 2
A	JP, A, 57-123834 (Outokumpu Oy), 2 August 1982 (02. 08. 82)	1 - 2
¹⁵ Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search ²	Date of Mailing of this International Search Report ²	
May 14, 1984 (14. 05. 84)	May 21, 1984 (21. 05. 84)	
International Searching Authority ¹	Signature of Authorized Officer ²⁰	
Japanese Patent Office		

I. 発明の属する分野の分類			
国際特許分類(IPC) Int.Cl. C22B 23/04 , B01D 11/04			
II. 国際調査を行った分野			
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料			
分 類 体 系	分 類 記 号		
IPC	C22B 23/04, C22B 3/00 , B01D 11/04		
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの			
III. 関連する技術に関する文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示		請求の範囲の番号
A	JP, A, 53-141176 (株式会社 大八化学工業所), 8.12月.1978 (08.12.78) & US, A, 4196076 & DE, A, 2820841 & FR, A, 2390383		1 ~ 2
A	JP, A, 55-18546 (日本鉱業株式会社) , 8.2月.1980 (08.02.80) & US, A, 4246240 & DE, A, 2929286 & FR, A, 2434869		1 ~ 2
A	JP, A, 57-123834 (アウトクンプ オーワイ) , 2.8月.1982 (02.08.82)		1 ~ 2
*引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリーの文献			
IV. 認 証			
国際調査を完了した日 14.05.84		国際調査報告の発送日 21.05.84	
国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP)		権限のある職員 特許庁審査官 寺 本 光 生 	