

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7559565号
(P7559565)

(45)発行日 令和6年10月2日(2024.10.2)

(24)登録日 令和6年9月24日(2024.9.24)

(51)国際特許分類		F I	
C 2 2 B	23/00 (2006.01)	C 2 2 B	23/00 1 0 2
C 2 2 B	3/32 (2006.01)	C 2 2 B	3/32
C 2 2 B	3/44 (2006.01)	C 2 2 B	3/44 1 0 1 B
C 2 2 B	1/00 (2006.01)	C 2 2 B	1/00 1 0 1
C 0 1 G	51/10 (2006.01)	C 0 1 G	51/10

請求項の数 3 (全14頁)

(21)出願番号	特願2021-6402(P2021-6402)	(73)特許権者	000183303 住友金属鉱山株式会社 東京都港区新橋5丁目11番3号
(22)出願日	令和3年1月19日(2021.1.19)	(74)代理人	110001704 弁理士法人山内特許事務所
(65)公開番号	特開2022-110782(P2022-110782 A)	(72)発明者	渡邊 寛人 愛媛県新居浜市磯浦町17-5 住友金属鉱山株式会社新居浜研究所内
(43)公開日	令和4年7月29日(2022.7.29)	(72)発明者	大原 秀樹 愛媛県新居浜市磯浦町17-5 住友金属鉱山株式会社新居浜研究所内
審査請求日	令和5年8月22日(2023.8.22)	(72)発明者	工藤 敬司 愛媛県新居浜市磯浦町17-5 住友金属鉱山株式会社新居浜研究所内
		(72)発明者	金子 高志

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 硫酸コバルトの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

銅、亜鉛、マンガン、カルシウムおよびマグネシウムのうち1種類以上の不純物を含む塩化コバルト溶液に硫化剤を添加すると共に、酸化還元電位を $-1.00 \sim -2.00 \text{ mV}$ (A.g/A.g.C.l電極基準) に、かつpHを $1.3 \sim 3.0$ に調整し銅の硫化物の沈殿を生成させて分離除去する脱銅工程、
前記脱銅工程を経た塩化コバルト溶液のpHを $1.5 \sim 3.0$ に調整してアルキルリン酸系抽出剤を含む有機溶媒を接触させ、該有機溶媒に亜鉛、マンガンおよびカルシウムを抽出して分離除去する第1溶媒抽出工程、
前記第1溶媒抽出工程を経た塩化コバルト溶液のpHを $4 \sim 5$ に調整して鉄を含む溶液を添加してリンを沈殿させることにより分離除去する脱リン工程と、
前記脱リン工程を経た塩化コバルト溶液のpHを $5.0 \sim 7.0$ に調整し、コバルトをカルボン酸系抽出剤を用いた有機溶媒中に抽出する抽出工程を実行し、該抽出工程に続けて、コバルトを抽出した有機溶媒に硫酸溶液を接触させて、pHを $2.0 \sim 4.5$ に調整し、コバルトを硫酸溶液に逆抽出する逆抽出工程を実行する第2溶媒抽出工程、
を順に実行することを特徴とする硫酸コバルトの製造方法。

【請求項2】

前記第2溶媒抽出工程を経て得た硫酸コバルト溶液を晶析工程に付し、硫酸コバルトの結晶を得る

ことを特徴とする請求項 1 記載の硫酸コバルトの製造方法。

【請求項 3】

前記第 1 溶媒抽出工程において、アルキルリン酸系抽出剤がリン酸水素ビス(2-エチルヘキシル)である

ことを特徴とする請求項 1 または 2 記載の硫酸コバルトの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硫酸コバルトの製造方法に関する。さらに詳しくは、塩化コバルト溶液中に含まれる不純物元素を除去して、純度の高い硫酸コバルトを得る製造方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

コバルトは、特殊合金の添加元素としての用途以外に、磁性材料やリチウムイオン二次電池の原料として工業的用途に広く使用されている有価金属である。とくに最近では、リチウムイオン二次電池がモバイル機器や電気自動車のバッテリーとして多く用いられ、これに伴ってコバルトの需要も急速に拡大している。しかしながらコバルトはニッケル製錬や銅製錬の副産物として産出されるものが大半を占めているため、コバルトの製造においてはニッケルや銅を始めとする不純物との分離が重要な要素技術でとなっている。

【0003】

たとえば、ニッケルの湿式製錬において副産物としてのコバルトを回収する場合、まずニッケルとコバルトを含む溶液を得るため、原料を鉱酸や酸化剤等を用いて溶液に浸出または抽出するかもしくは溶解処理に付される。さらに、得られた酸性溶液中に含まれるニッケルとコバルトは、従来から公知の方法により各種の有機抽出剤を用いた溶媒抽出法によって分離回収されることが多い。

20

しかし、得られたコバルト溶液には処理原料に由来する各種不純物が含有されることが多い。

【0004】

そこで、上記溶媒抽出法によってニッケルが分離回収された後のコバルト溶液から、更にマンガン、銅、亜鉛、カルシウムおよびマグネシウム等の不純物元素を除去することが必要になる。

30

しかも、不純物含有量の少ない高純度コバルト製品を製造するためには、予めコバルトを含有するニッケル溶液から分離回収されたコバルト溶液中の不純物元素を除去した後、電解工程あるいは晶析等によってコバルトを製品化する必要があった。

【0005】

コバルト溶液中の不純物元素の除去方法として、特許文献 1、2 に記載の従来技術がある。

特許文献 1 には、(1) コバルト溶液に硫化剤を添加し、酸化還元電位(ORP)(Ag/AgCl 電極基準)を 50 mV 以下且つ pH を 0.3 ~ 2.4 に調整して、硫化銅沈殿と脱銅精製液とを得る脱銅工程、(2) 該脱銅精製液に酸化剤と中和剤を添加し、酸化還元電位(Ag/AgCl 電極基準)を 950 ~ 1050 mV 且つ pH を 2.4 ~ 3.0 に調整して、マンガン沈殿と脱マンガン精製液とを得る脱マンガン工程、(3) 該脱マンガン精製液に抽出剤としてアルキルリン酸を用い、脱マンガン精製液中の亜鉛、カルシウム及び微量不純物を抽出分離する溶媒抽出工程、を含むコバルト溶液の精製方法が開示されている。

40

特許文献 2 には、塩酸濃度 2 ~ 6 mol/L の塩化コバルト溶液を陰イオン交換樹脂に接触させ、陰イオン交換樹脂に対する分配係数がコバルト塩化物錯体のそれよりも大きい錯体を形成する鉄、亜鉛、スズ等の金属不純物を吸着させて分離する技術が記載されている。

【0006】

上記特許文献 1 に記載された抽出剤としてアルキルリン酸を用いる溶媒抽出方法は、亜

50

鉛やカルシウムに対して高い分離性能を有している。しかし、塩酸濃度 2 ~ 6 mol/L の塩化コバルト溶液の場合には、陰イオン交換樹脂によるイオン交換法やアミン系抽出剤による溶媒抽出法の方が、上記アルキルリン酸を用いる溶媒抽出法に比べてより高い亜鉛とコバルトの分離性能を有している。

また、塩化コバルト溶液中のごく微量の亜鉛を除去する場合は、イオン交換法による方が工程及び操作が簡単であるため、効率的且つ経済的である。

【0007】

このような観点から、マンガン、銅、亜鉛を含有する塩化コバルト溶液から、これら不純物元素を除去する方法として、上記特許文献 1 の精製方法と特許文献 2 の分離技術を組み合わせた方法が提案されている（たとえば特許文献 3）。

特許文献 3 の段落 0022 に記載する高純度塩化コバルト製造方法は、ニッケルとコバルトを分離する溶媒抽出工程、マンガンを除去する脱マンガン工程、銅を除去する脱銅工程、亜鉛を除去する脱亜鉛工程および電解工程を含んでいる。

脱亜鉛工程では、脱銅工程で得られた塩化コバルト水溶液を陰イオン交換樹脂に接触させて亜鉛を吸着除去する。電解工程では脱亜鉛工程で得た高純度塩化コバルト水溶液を電解給液として用い、金属コバルト（電気コバルトともいわれる）を製造するものである。

【0008】

一方、前述したように、最近ではリチウムイオン二次電池の原料用としてコバルトの需要が拡大し、硫酸コバルト溶液あるいは硫酸コバルト結晶の形態が望まれる。

特許文献 3 の従来技術で得られた金属コバルトから硫酸コバルト結晶を得ようとするれば、金属コバルトを硫酸で溶解して硫酸コバルト溶液を得、さらにこの溶液を晶析して、硫酸コバルト結晶を得ることができる。しかしながら、この製法を用いると、工程の増加や薬剤費の増加により製造コストが高くなる。また、板状の金属コバルトは、耐蝕合金に用いられるように硫酸への溶解速度が遅く、短時間で溶解するためには、板状の金属コバルトをアトマイズ処理等によって粉末状にする必要がある。

このため、金属コバルトを経由することなく、直接的に塩化コバルト溶液から硫酸コバルト溶液を得る方法が望まれてきた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【文献】特開 2004 - 285368 号公報

【文献】特開 2001 - 020021 号公報

【文献】特開 2020 - 19664 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、上記実情に鑑みて提案されたものであり、不純物を含む塩化コバルト溶液から、電解工程を用いることなく不純物とコバルトを分離し、純度の高い硫酸コバルトを製造する方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

第 1 発明の硫酸コバルトの製造方法は、銅、亜鉛、マンガン、カルシウムおよびマグネシウムのうち 1 種類以上の不純物を含む塩化コバルト溶液に硫化剤を添加すると共に、酸化還元電位を -100 ~ 200 mV (Ag/AgCl 電極基準) に、かつ pH を 1.3 ~ 3.0 に調整し銅の硫化物の沈殿を生成させて分離除去する脱銅工程、前記脱銅工程を経た塩化コバルト溶液の pH を 1.5 ~ 3.0 に調整してアルキルリン酸系抽出剤を含む有機溶媒を接触させ、該有機溶媒に亜鉛、マンガンおよびカルシウムを抽出して分離除去する第 1 溶媒抽出工程、前記第 1 溶媒抽出工程を経た塩化コバルト溶液の pH を 4 ~ 5 に調整して鉄を含む溶液を添加してリンを沈殿させることにより分離除去する脱リン工程と、前記脱リン工程を経た塩化コバルト溶液の pH を 5.0 ~ 7.0 に調整し、コバルトをカル

10

20

30

40

50

ボン酸系抽出剤を用いた有機溶媒中に抽出する抽出工程を実行し、該抽出工程に続けて、コバルトを抽出した有機溶媒に硫酸溶液を接触させて、pHを2.0～4.5に調整し、コバルトを硫酸溶液に逆抽出する逆抽出工程を実行する第2溶媒抽出工程、を順に実行することを特徴とする。

第2発明の硫酸コバルトの製造方法は、第1発明において、前記第2溶媒抽出工程を経て得た硫酸コバルト溶液を晶析工程に付し、硫酸コバルトの結晶を得ることを特徴とする。

第3発明の硫酸コバルトの製造方法は、第1または第2発明において、前記第1溶媒抽出工程において、アルキルリン酸系抽出剤がリン酸水素ビス(2-エチルヘキシル)であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0012】

第1発明によれば、つぎの効果を奏する。

脱銅工程では、酸化還元電位を-100～200mV(Ag/AgCl電極基準)に、かつpHを1.3～3.0に調整することで塩化コバルト溶液から銅の硫化物を沈殿させて十分に除去することができ、しかもコバルトの共沈殿を抑制できる。

第1溶媒抽出工程では、pHを1.5～3.0に調整することで、コバルトを水相に残して、亜鉛、マンガンおよびカルシウムを抽出してコバルトと分離することができる。

脱リン工程において、塩化コバルト溶液のpHが4～5であるとリン酸鉄の溶解度が小さいので、リンをリン酸鉄として沈殿させる量が多くなり、脱リンが能率良く行われる。

第2溶媒抽出工程で、pHを5.0～7.0に調整することで、カルボン酸系抽出剤を含む有機溶媒に接触させて、コバルトを有機相に抽出することができる。また、有機相に抽出されたコバルトと硫酸溶液を接触させpHを2.0～4.5に調整することで、コバルトを硫酸溶液に逆抽出することができる。

以上の工程を順に実行することで、不純物の少ない高純度の硫酸コバルト溶液を得ることができる。したがって、電解工程を用いることなく不純物とコバルトを分離して直接に高純度の硫酸コバルトを製造することができる。

第2発明によれば、さらに晶析工程を実行することで硫酸コバルト溶液から高純度の硫酸コバルト結晶を得ることができる。

第3発明によれば、アルキルリン酸系抽出剤としてリン酸水素ビス(2-エチルヘキシル)を用いるので、コバルト溶液から不純物である亜鉛、マンガンおよびカルシウムを分離しやすくなる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明に係る硫酸コバルトの製造方法を示す工程図である。

【図2】本発明の一実施形態に係る硫酸コバルトの製造方法を示す工程図である。

【図3】図2に示す第1溶媒抽出工程S2の詳細工程図である。

【図4】図2に示す第2溶媒抽出工程S3の詳細工程図である。

【図5】図2に示す脱リン工程S5の詳細工程図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明の具体的な実施形態について詳細に説明する。なお、本発明は以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない範囲で種々の変更が可能である。

【0015】

(本発明の基本原理)

本発明に係る硫酸コバルトの製造方法を図1に基づき説明する。

この製造方法は以下の工程を順に実行することを特徴とする。

(1) 銅、亜鉛、マンガン、カルシウムおよびマグネシウムの1種類以上の不純物を含む塩化コバルト溶液に、硫化剤を添加し銅の硫化物の沈殿を生成させて分離除去する脱銅工程S1、

10

20

30

40

50

(2) 脱銅工程 S 1 により銅が除去された塩化コバルト溶液にアルキルリン酸系抽出剤を含む有機溶媒を接触させ、該有機溶媒に亜鉛、マンガンおよびカルシウムを抽出して分離除去する第 1 溶媒抽出工程 S 2、

(3) 第 1 溶媒抽出工程 S 2 により銅、亜鉛、マンガンおよびカルシウムが除去された塩化コバルト溶液に鉄を含む溶液を添加して、リンをリン酸鉄として沈殿させ分離除去する脱リン工程 S 5 と、

(4) 前記脱リン工程によりリンが除去された塩化コバルト溶液にカルボン酸を含む有機溶媒を接触させ、該有機溶媒にコバルトを抽出させた後、硫酸でコバルトを逆抽出して硫酸コバルト溶液を得る第 2 溶媒抽出工程 S 3、を順に実行する。

【0016】

本発明では、前記各工程 S 1 ~ S 3 の後で、必要に応じて硫酸コバルト溶液から結晶を析出させる晶析工程 S 4 を実行する。

なお、図 1 には図示していないが、第 1 溶媒抽出工程 S 2 の後、および（または）第 2 溶媒抽出工程 S 3 の後で、液中に混入した有機成分を分離除去するために活性炭カラム等の油水分離装置に供する工程を追加してもよい。

【0017】

本発明において出発原料とする塩化コバルト溶液は、不純物元素として銅、亜鉛、マンガン、カルシウムおよびマグネシウムのうち 1 種類以上を含んでいる。このような不純物を含む塩化コバルト溶液であれば本発明の適用に何ら限定されるものではないが、特にニッケル製錬の溶媒抽出工程において、コバルトを含有したニッケル溶液からアルキルリン酸系抽出剤やアミン系抽出剤によってニッケルが分離回収された後の塩化コバルト溶液に好適に適用される。

【0018】

本発明によれば、塩化コバルト溶液から、脱銅工程 S 1 により銅の硫化物沈殿を生成させて銅を除去し、第 1 溶媒抽出工程 S 2 により亜鉛、マンガンおよびカルシウムを分離除去し、脱リン工程 S 5 によりリンを分離除去し、第 2 溶媒抽出工程 S 3 によりマグネシウムを分離除去して、高純度の硫酸コバルト溶液を得ることができる。したがって、電解工程を用いることなく不純物とコバルトを分離して直接に高純度の硫酸コバルト溶液を製造することができる。

【0019】

また、本発明によれば、前記各工程 S 1 ~ S 3 を経た後の硫酸コバルト溶液を晶析工程 S 4 に付すことで、溶液から結晶を析出させて硫酸コバルト結晶を得ることができる。

【0020】

(実施形態)

以下、硫酸コバルトの製造方法の実施形態について図 2 ~ 図 4 に基づき説明する。図 2 は、図 1 に示す工程 S 1、S 2、S 5 および S 3 の詳細をまとめて示したものである。

【0021】

(脱銅工程 S 1)

脱銅工程 S 1 を図 2 に基づき説明する。

脱銅工程 S 1 は、出発原料である銅、亜鉛、マンガン、カルシウムおよびマグネシウムの 1 種類以上の不純物を含む塩化コバルト溶液に硫化剤を添加することにより行う。また、硫化剤の添加量を調整し、必要に応じて酸化剤および中和剤を添加して、塩化コバルト溶液の酸化還元電位を $-100 \sim 200 \text{ mV}$ (Ag / AgCl 電極基準) に、かつ pH を $1.3 \sim 3.0$ に調整する。

本工程により、塩化コバルト溶液から銅の硫化物の沈殿を生成させて分離し、銅が除去された塩化コバルト溶液を得ることができる。

【0022】

塩化コバルト溶液中の銅は、下記式 1、式 2 あるいは式 3 に従って硫化銅の沈殿物を生成して、溶液中から除去される。



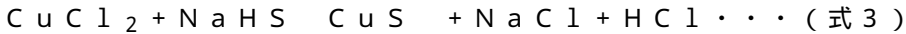
10

20

30

40

50



【0023】

上記脱銅工程S1では、塩化コバルト溶液の酸化還元電位を $-100 \sim -200 \text{ mV}$ (Ag/AgCl電極基準)に、かつpHを $1.3 \sim 3.0$ に調整しておくこと、硫化物として銅を十分に除去することができ、しかもコバルトの共沈殿を抑制することができる。このため、硫酸コバルトの実収率を高めることができる。

仮に、酸化還元電位が 200 mV を超えると溶液中の銅の除去が不十分となり、酸化還元電位が -100 mV 未満ではコバルトの共沈殿量が増加するため好ましくない。また、pHが 1.3 未満では、溶液中の銅の除去が不十分となると共に、生成する硫化物沈殿のろ過性が悪化する。pHが 3.0 を超えると、銅の除去に伴うコバルト共沈殿量が増加するため好ましくない。

10

【0024】

上記酸化還元電位の調整は、硫化剤の添加量を調整することにより行うことができる。硫化剤の投入により、酸化還元電位が所望した値より低くなった場合、酸化剤の添加により調整できる。たとえば、溶液中に空気を導入して攪拌する、あるいは過酸化水素溶液を添加することで調整できる。硫化剤としては、とくに限定されるものではないが、硫化水素ガス、硫化ナトリウムや水酸化ナトリウムの結晶や水溶液等を用いることができる。

また、上記pHの調整は、硫化剤として硫化水素や水酸化ナトリウムを用いる場合は、硫化剤の添加量調整と中和剤の添加によって行われる。中和剤としては、特に限定されるものではなく、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸コバルト等のアルカリ塩を用いることができる。

20

【0025】

(第1溶媒抽出工程S2)

第1溶媒抽出工程S2を図2および図3に基づき説明する。

第1溶媒抽出工程S2は、前記脱銅工程S1を経た塩化コバルト溶液にアルキルリン酸系抽出剤を含む有機溶媒を接触させ、該有機溶媒に亜鉛、マンガンおよびカルシウムを抽出して分離除去する工程である。

【0026】

有機溶媒としては、アルキルリン酸系抽出剤を希釈剤で希釈したものが用いられる。アルキルリン酸系抽出剤として、リン酸水素ビス(2-エチルヘキシル)(商品名D2EHPA)、(2-エチルヘキシル)ホスホン酸2-エチルヘキシル(商品名PC-88A)、ジ(2,4,4-トリメチルペンチル)ホスフィン酸(商品名CYANEX272)が挙げられる。これらの中でも、銅が除去された塩化コバルト溶液から、亜鉛、マンガンおよびカルシウムを分離する場合、アルキルリン酸系抽出剤としてコバルトとの分離性が高いリン酸水素ビス(2-エチルヘキシル)を抽出剤として用いることが好ましい。リン酸水素ビス(2-エチルヘキシル)は、コバルト溶液から、不純物である亜鉛、マンガンおよびカルシウムを分離する特性が良いためである。

30

【0027】

希釈剤は抽出剤を溶解可能なものであれば特に限定されない。希釈剤として、例えば、ナフテン系溶剤、芳香族系溶剤を用いることができる。抽出剤の濃度は、 $10 \sim 60$ 体積%に調整することが好ましく、 $20 \sim 50$ 体積%に調整することがより望ましい。抽出剤の濃度がこの範囲であると、濃度の高い不純物元素も分配比(有機中の元素濃度/溶液中の元素濃度)が低い不純物元素も十分に抽出できる。一方、抽出剤の濃度が 10% 未満では、濃度の高い不純物元素や分配比が低い不純物元素を十分に抽出できず、塩化コバルト溶液に残留しやすくなる。また、抽出剤の濃度が 60% を超えると有機溶媒の粘度が高くなり、有機溶媒(有機相)と塩化コバルト溶液(水相)の抽出操作後の相分離性が悪化する。

40

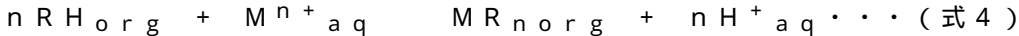
【0028】

アルキルリン酸系抽出剤のような酸性抽出剤は、式4に示すように、その抽出剤の持つ

50

- Hが水相中の陽イオンと置換して金属塩を形成することによって金属イオンを抽出する抽出剤である。一般的に、pHが高くなると金属イオンが有機相に抽出されやすくなり、pHを低くすると式4の反応が逆方向に進み、有機相に抽出された金属イオンが水相に逆抽出されやすくなる。

金属イオンの種類によって、抽出されるpHが異なるため、酸性抽出剤を用いた溶媒抽出工程ではpHを制御することで目的の元素と不純物元素の分離を行う。



ここで、式中のRHは酸性抽出剤、 M^{n+} はn価の金属イオン、orgは有機相、aqは水相を示す。

【0029】

そこで、第1溶媒抽出工程S2では、銅が除去された塩化コバルト溶液のpHを1.5～3.0に調整することが望ましい。このpH領域では、亜鉛、マンガンおよびカルシウムの抽出率は、コバルトの抽出率より高い傾向を示し、コバルトを水相に残し、これらの不純物元素を有機相に抽出することでコバルトと分離することが可能である。

pHが1.5未満では、これらの不純物の抽出率が低く、コバルトとの分離が困難となり、pHが3.0を超えると、コバルトの抽出率も大きくなり、不純物との分離性が低下する。pHが1.5～3.0に調整した場合、コバルトの一部が抽出される場合もあるが、抽出後の有機相を抽出時より低いpHの塩酸溶液と接触させ、コバルトを逆抽出して回収し、コバルトのロスも低減することもできる。

さらに、この有機相とpH1以下の酸性溶液を接触させると、抽出されたほとんどの金属イオンを水相に逆抽出することができ、逆抽出後の有機相を再利用できる。

【0030】

(脱リン工程S5)

脱リン工程S5を図2および図5に基づき説明する。

脱リン工程S5は、第1溶媒抽出工程S2を経た塩化コバルト溶液に鉄を含む溶液を添加してリンを沈殿させる工程である。鉄を含む溶液としては、塩化第二鉄溶液や硫酸第二鉄溶液を用いることができる。

【0031】

アルキルリン酸系抽出剤は溶解度に相当する量のアルキルリン酸が水相に分配される。とくに、新品の抽出剤には製造時に残留するリン酸が含まれ、このリン酸が水相に分配される。本発明における脱リン工程S5は、これらのリンを除去するために、鉄を含む溶液を塩化コバルト溶液に添加して、式6に示すように含有しているリンをリン酸鉄として沈殿させる。



【0032】

鉄イオンには2価と3価の形態があるが、脱リン工程S5の実施に際しては3価の鉄イオンが望ましい。3価の鉄イオンの方が、塩基性が低く、低いpHで沈殿するからである。また、リン酸鉄の溶解度は、pH4～5付近で小さくなるため、このpH範囲に調整することが望ましい。

【0033】

鉄を含む溶液を添加した後の塩化コバルト溶液の鉄濃度は、リン濃度にもよるが概ね0.1～2.0g/Lが好ましい。鉄濃度が0.1未満の場合は、リンが除去できない場合がある。また、新品の抽出剤を用いた場合でも鉄濃度が2.0g/Lあれば充分であり、過剰の鉄は薬剤コストの増加や沈殿物のろ過時間が長くなるなど経済的ではない。脱リン工程S5において、鉄を含む溶液を添加した後の塩化コバルト溶液中の鉄濃度が、0.1～2.0g/Lであると、塩化コバルト溶液に含まれるリンおよび添加した鉄を沈殿物として十分に回収し、リンおよび鉄を含まない塩化コバルト溶液を得ることができる。

【0034】

(第2溶媒抽出工程S3)

第2溶媒抽出工程S3を図2および図4に基づき説明する。

10

20

30

40

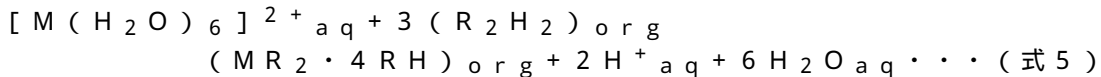
50

第2溶媒抽出工程S3は、前記脱リン工程S5を経た塩化コバルト溶液にカルボン酸系抽出剤を含む有機溶媒を接触させ、該有機溶媒にコバルトを抽出させた後、硫酸でコバルトを逆抽出して硫酸コバルト溶液を得る工程である。

有機溶媒としては、カルボン酸系抽出剤を希釈剤で希釈したものが用いられる。カルボン酸系抽出剤としては、パーサチック酸やナフテン酸が挙げられる。これらは、COOH基を有する酸性抽出剤である。

【0035】

カルボン酸系抽出剤は、金属イオンを抽出する際、金属の価数に応じたプロトンを水相に放出し、金属イオンはカルボニル酸素に配位する。多くのカルボン酸は、無極性溶媒中でお互いに水素結合によって2量体、3量体を形成している。また、金属イオンを抽出する際、金属イオンに配位している水和水を除去するように酸解離していないカルボン酸が配位することがある。たとえば、6配位の2価の金属イオン M^{2+} が2量体のカルボン酸抽出剤 R_2H_2 により抽出される反応は、式5のように表される。



ここで、式中のorgは有機相、aqは水相を示す。

【0036】

(抽出工程)

第2溶媒抽出工程S3では、銅、亜鉛、マンガン、カルシウムが除去された塩化コバルト溶液に中和剤としてアルカリ溶液を添加して、pHを5.0~7.0に調整する。pHがこの範囲であると、カルボン酸系抽出剤を含む有機溶媒に接触させて、コバルトを有機相に抽出することができる。このときマグネシウムは抽出されず水相に残留する。pHが5未満では、コバルトの抽出が困難であり、一方pHが7を超えると、コバルトの溶解度が低下し、沈殿が発生することがある。

【0037】

このように水酸化物等の沈殿物が形成されると、クラッドが形成されることがある。クラッドとは、溶媒抽出工程に流入または溶媒抽出工程で生成した固体微粒子によって安定化されたエマルジョンである。水相と有機相の界面にクラッドを含む第三相が形成されると油水分離性が悪化し、生産効率上の重要な問題となる。

ここで、塩化コバルト溶液中にリンが残留していると、リン酸コバルトあるいはリン酸水素コバルトが形成される。これらの化合物は溶解度が小さく、pH5近傍でも沈殿物を形成し、クラッドの発生原因になると考えられる。そのため、本発明では脱リン工程S5を設けて予めリンを除去するようにしている。

【0038】

(逆抽出工程)

前記抽出工程の後、有機相に抽出したコバルトと硫酸溶液を接触させて、pHを2.0~4.5に調整する。これによりコバルトを硫酸溶液に逆抽出することができる。こうして高純度の硫酸コバルト溶液が得られる。

pHが2未満でも逆抽出可能であるが、コバルトより低いpHで抽出された微量の不純物の逆抽出量が増加するため好ましくない。一方pHが4.5を超えるとコバルトを逆抽出率が低下し、コバルトの回収量が減少するので好ましくない。

【0039】

なお、抽出後の有機相には、分相後も微細な水相が混入しているため、逆抽出の前にこの水相を除去するための洗浄工程を追加してもよい。洗浄工程の水相には、たとえば硫酸コバルト溶液を用いることができる。また、逆抽出後の有機相は、抽出工程の有機相として再利用できる。

上記の方法で、不純物の少ない高純度の硫酸コバルト溶液を製造することができる。

【0040】

(晶析工程S4)

晶析工程S4を図1に基づき説明する。

10

20

30

40

50

晶析工程 S 4 では、第 2 溶媒抽出工程 S 3 で得られた硫酸コバルト溶液から硫酸コバルトの結晶を析出させる。晶析方法は特に限定されるものではなく、一般的な結晶化方法を用いて行うことができる。

【 0 0 4 1 】

たとえば、硫酸コバルト溶液を晶析缶に収容し、その晶析缶内で晶析することにより結晶を得る方法が挙げられる。晶析缶は、所定圧力下で硫酸コバルト溶液中の水分を蒸発させることにより結晶を析出させるものであり、たとえばロータリーエバポレーターやダブルプロペラ型の晶析缶が用いられる。真空ポンプ等により内部の圧力を減圧し、ロータリーエバポレーターではフラスコを回転しながら、ダブルプロペラで攪拌しながら晶析が進行する。なお、晶析缶内では、硫酸コバルト溶液に硫酸コバルトの結晶が混合したスラリーとなっている。

10

【 0 0 4 2 】

晶析缶から排出されたスラリーは、濾過器や遠心分離機等により硫酸コバルトの結晶と母液とに固液分離される。その後、硫酸コバルトの結晶を乾燥機で乾燥し、水分を除去する。

上記の方法で、硫酸コバルト溶液から硫酸コバルト結晶を製造することができる。もちろん、硫酸コバルト溶液は不純物の少ない高純度なものなので、得られる硫酸コバルト結晶も不純物の少ない高純度なものとなっている。

【実施例】

【 0 0 4 3 】

以下、本発明の実施例を示してより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

20

【 0 0 4 4 】

(実施例 1)

(脱銅工程 S 1)

pH 2.5 に調整した表 1 の元液 A に示す組成からなる塩化コバルト溶液 2 L に硫化剤として水酸化ナトリウム溶液を添加して、酸化還元電位を -50 mV (Ag / AgCl 電極基準) に調整して、銅の硫化物の沈殿を生成させた。濾過器で沈殿物を分離除去し、表 1 の硫化後 B に示す組成の濾液を得た。銅の濃度は 0.001 g/L 未満であり、銅を分離除去することができた。

30

【 0 0 4 5 】

(第 1 溶媒抽出工程 S 2)

アルキルリン酸系抽出剤 (商品名 D 2 E H P A、大八化学工業株式会社製) の濃度が 40 体積% となるように希釈剤 (商品名 テクリー N 2 0、J X 日鉱日石エネルギー株式会社製) で希釈した有機相を準備した。脱銅工程 S 1 で得られた塩化コバルト溶液からなる水相 0.9 L と有機相 1.8 L を混合し、pH が 1.7 になるように水酸化ナトリウム溶液を添加して調整し、不純物を抽出した。抽出後の水相 0.9 L と新たな有機相 1.8 L で同様の抽出操作を繰り返し、合計 3 回の抽出操作を行なった。その結果、表 1 の第 1 S X 後 C に示す組成の塩化コバルト溶液を得た。亜鉛、マンガンおよびカルシウムの濃度は、いずれも 0.001 g/L 未満であり、これらの不純物を分離除去することができた。

40

【 0 0 4 6 】

(脱リン工程 S 5)

鉄濃度 100 g/L の第二塩化鉄溶液を作製し、これを第 1 溶媒抽出工程 S 2 で得られた塩化コバルト溶液 0.5 L に鉄濃度が 2 g/L となるように添加した。続いて、水酸化ナトリウム溶液を添加して pH が 5 になるように調整し、沈殿物を得た。濾過器で沈殿物を分離除去し、表 1 の第 2 S X 後 D に示す組成を得た。リンの濃度は 0.001 g/L 未満であり、リンを分離除去することができた。

【 0 0 4 7 】

(第 2 溶媒抽出工程 S 3)

カルボン酸系抽出剤 (商品名 Versatic Acid 10、オクサリスケミカルズ

50

社製)の濃度が30体積%となるように希釈剤(テクリーンN20)で希釈した有機相を準備した。脱リン工程S5で得られた塩化コバルト溶液を純水で希釈し、コバルト濃度20g/Lの塩化コバルト溶液からなる水相を作製した。続いて水相0.44Lと有機相1Lを混合し、pHが6.0になるように水酸化ナトリウム溶液を添加して調整し、コバルトを有機相に抽出した。このとき水相と有機相の界面にクラッドを含む第3相は形成されなかった。

抽出した有機相0.6Lとコバルト濃度10g/Lの塩化コバルト溶液0.6Lを混合し、抽出後の有機相に混入していた水相を洗浄した。続いて、この有機相と純水0.09Lの純水を混合し、硫酸を添加してpH4に調整し、コバルトを逆抽出した。その結果、表1の第2SX後Dに示す組成の硫酸コバルト溶液を得た。マグネシウム濃度は0.001g/L未満であり、マグネシウムを分離除去することができた。

10

以上の方法により高純度の硫酸コバルト溶液を得た。

【0048】

【表1】

元素	Co	Cu	Zn	Mn	Ca	P	Mg
元液A	83	0.01	0.07	0.11	4	0.002	0.093
硫化後B	76	<0.001	0.066	0.09	3.9	0.002	0.083
第1SX後C	56	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.102	0.028
脱P後E	52	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.027
第2SX後D	91	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001

20

(単位:いずれもg/L)

30

【0049】

(晶析工程S4)

ロータリーエバポレーターに硫酸コバルト溶液を挿入し、内部を真空ポンプで減圧にするとともに、温度40に維持してフラスコ部を回転しながら水分を蒸発させ、硫酸コバルトの結晶を析出させた。固液分離後、得た硫酸コバルトの結晶を乾燥機で乾燥した。その結果、表2に示すような高純度の硫酸コバルト結晶を得た。

【表2】

元素	Co	Cu	Zn	Mn	Ca	Mg
濃度	22	<1	<1	<5	<10	<1

40

(単位:コバルトは%、他の元素はppm)

【0050】

(実施例2)

第1溶媒抽出工程S2に供する有機相が、実施例1で使用した有機相をpH0.5に調整した塩酸で不純物元素を逆抽出により分離除去して再利用する有機相であること、脱リン工程S5において、第1溶媒抽出工程S2で得られた塩化コバルト溶液0.5Lに鉄濃度が1g/Lとなるように第2塩化鉄溶液を添加したこと以外は、実施例1と同様の方法

50

で硫酸コバルト溶液を得た。

この場合の組成を表3に示す。表3の第2SX後Dに示すように、高純度の硫酸コバルト溶液を得ることができた。また、第2溶媒抽出工程S3において、水相と有機相の界面にクラッドを含む第3相は生成しなかった。

【表3】

元素	Co	Cu	Zn	Mn	Ca	P	Mg
元液A	83	0.01	0.07	0.11	4	0.002	0.093
硫化後B	76	<0.001	0.066	0.09	3.9	0.002	0.083
第1SX後C	57	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.005	0.029
脱P後E	53	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.028
第2SX後D	92	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001

(単位：いずれもg/L)

【0051】

続いて実施例1と同様の方法で晶析を行なったところ、表4に示すような高純度の硫酸コバルト結晶を得た。

【表4】

元素	Co	Cu	Zn	Mn	Ca	Mg
濃度	22	<1	<1	<5	<10	<1

(単位：コバルトは%、他の元素はppm)

【0052】

(比較例1)

脱リン工程S5を実施しなかったこと以外は、実施例1と同様の方法で第2溶媒抽出工程S3まで実施したところ、水相と有機相の界面にクラッドを含んだ第3相が生成した。

【0053】

以上の実施例1、2および比較例1の結果から、本発明によれば、不純物を十分に除去できた純度の高い硫酸コバルトを得ることが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0054】

本発明により得られた純度の高い硫酸コバルト結晶は、リチウムイオン二次電池の原料として利用できるほか、様々な用途に利用できる。

【符号の説明】

【0055】

- S1 脱銅工程
- S2 第1溶媒抽出工程
- S3 第2溶媒抽出工程
- S4 晶析工程
- S5 脱リン工程

10

20

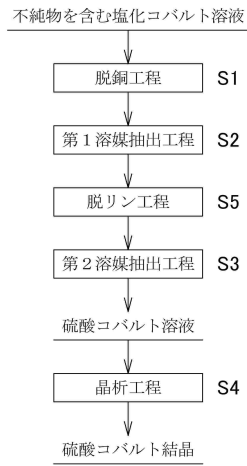
30

40

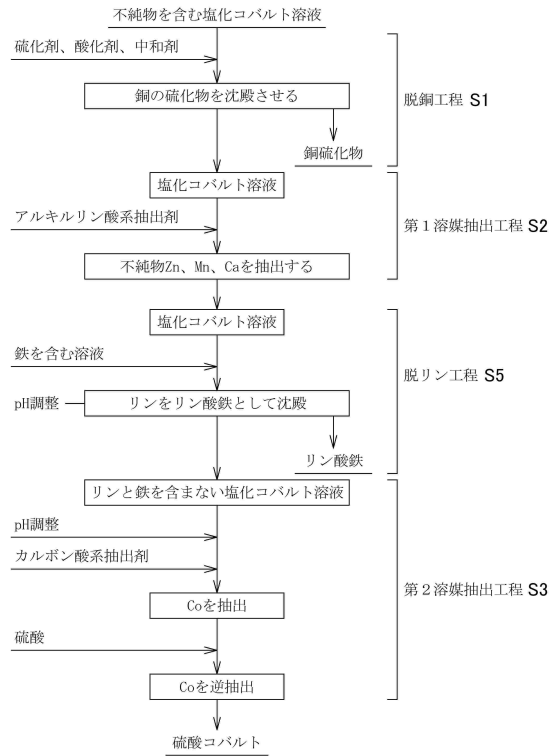
50

【 図面 】

【 図 1 】



【 図 2 】

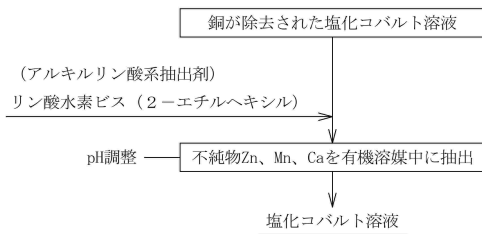


10

20

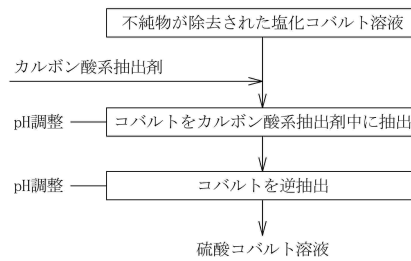
【 図 3 】

第1溶媒抽出工程 S2



【 図 4 】

第2溶媒抽出工程 S3

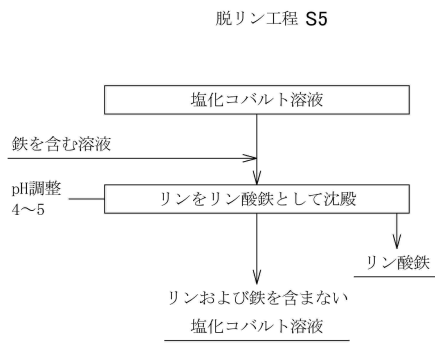


30

40

50

【 図 5 】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- 愛媛県新居浜市磯浦町 1 7 - 5 住友金属鉱山株式会社新居浜研究所内
(72)発明者 檜垣 達也
- 愛媛県新居浜市磯浦町 1 7 - 5 住友金属鉱山株式会社新居浜研究所内
(72)発明者 近藤 菜月
- 愛媛県新居浜市磯浦町 1 7 - 5 住友金属鉱山株式会社新居浜研究所内
(72)発明者 平郡 伸一
- 愛媛県新居浜市磯浦町 1 7 - 5 住友金属鉱山株式会社新居浜研究所内
審査官 池ノ谷 秀行
- (56)参考文献 特開 2 0 1 7 - 2 2 6 5 6 8 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 2 8 5 3 6 8 (J P , A)
特開 2 0 1 1 - 1 9 5 9 2 0 (J P , A)
米国特許出願公開第 2 0 0 8 / 0 0 3 8 1 6 8 (U S , A 1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
C 2 2 B 1 / 0 0 - 6 1 / 0 0
C 0 1 G 5 1 / 1 0