



등록특허 10-2460255



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년10월27일
(11) 등록번호 10-2460255
(24) 등록일자 2022년10월25일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22B 3/00 (2006.01) *C01G 51/08* (2006.01)
C22B 23/06 (2006.01) *C22B 3/46* (2006.01)
H01M 4/525 (2010.01)
- (52) CPC특허분류
C22B 23/0469 (2013.01)
C01G 51/085 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7037128
- (22) 출원일자(국제) 2016년05월20일
심사청구일자 2020년10월27일
- (85) 번역문제출일자 2017년12월22일
- (65) 공개번호 10-2018-0014003
- (43) 공개일자 2018년02월07일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2016/065046
- (87) 국제공개번호 WO 2016/194659
국제공개일자 2016년12월08일
- (30) 우선권주장
JP-P-2015-110667 2015년05월29일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문현
JP3427879 B2

(73) 특허권자
스미토모 긴조쿠 고잔 가부시키가이샤
일본 도쿄도 미나토쿠 신바시 5초메 11-3

(72) 발명자
오하라 히데키
일본 792-0002 에히메켄 니이하마시 이소우라쵸
17-5 스미토모 긴조쿠 고잔 가부시키가이샤 니이
하마 켙큐쵸 나이
아사노 사토시
일본 792-0002 에히메켄 니이하마시 이소우라쵸
17-5 스미토모 긴조쿠 고잔 가부시키가이샤 니이
하마 켙큐쵸 나이
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 배근태

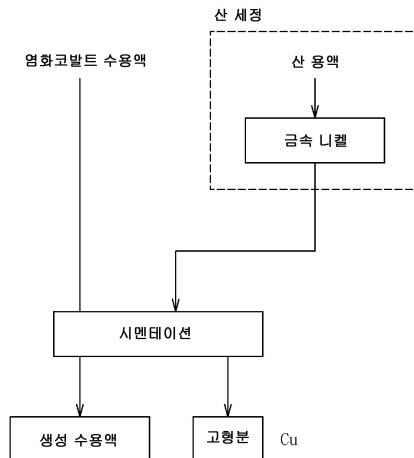
(54) 발명의 명칭 염화코발트 수용액의 정제 방법

(57) 요 약

본 발명은, 효율적으로 코발트염 용액으로부터 불순물을 제거할 수 있는 염화코발트 수용액의 정제 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

염화코발트를 함유하는 수용액에 금속 니켈을 접촉시켜 불순물을 시멘테이션 반응에 의해 제거하는 방법으로서,

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1

염화코발트를 함유하는 수용액에 금속 니켈을 접촉시키기 전에, 금속 니켈을 pH 2.5 이하의 산성액에 의해 세정한다. 금속 니켈을 pH 2.5 이하의 산성액에 의해 세정하므로, 금속 니켈 표면의 부동태막이 제거된다. 금속 니켈은 부동태막이 제거되어 있기 때문에, 염화코발트를 함유하는 수용액과 접촉하면, 시멘테이션 반응에 의해 금속 니켈보다도 귀한 불순물을 석출시킬 수 있다. 게다가, 금속 니켈을 산으로 세정하여 염화코발트를 함유하는 수용액을 접촉시키기만 하면 되기 때문에, 간편하게 염화코발트를 함유하는 수용액으로부터 불순물을 제거할 수 있다.

(52) CPC특허분류

C22B 23/06 (2013.01)

C22B 3/46 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

Y02P 10/20 (2020.08)

(72) 발명자

다카노 마사토시

일본 792-0002 에히메켄 나이하마시 이소우라쵸

17-5 스미토모 긴조쿠 고잔 가부시키가이샤 나이하

마 쟽큐죠 나이

단 도시로우

일본 792-0002 에히메켄 나이하마시 이소우라쵸

17-5 스미토모 긴조쿠 고잔 가부시키가이샤 나이하

마 쟽큐죠 나이

명세서

청구범위

청구항 1

염화코발트를 함유하는 수용액에 금속 니켈을 접촉시켜 시멘테이션 반응에 의해 불순물을 제거하는 방법으로서, 상기 염화코발트를 함유하는 수용액의 pH가 1.5 이상 2.5 이하이고,

상기 염화코발트를 함유하는 수용액에 상기 금속 니켈을 접촉시키기 전에, 상기 금속 니켈을 pH 2.5 이하의 산성액에 의해 세정하는 것을 특징으로 하는 염화코발트 수용액의 정제 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 금속 니켈에 액온이 10°C~40°C인 상기 염화코발트를 함유하는 수용액을 접촉시키는 것을 특징으로 하는 염화코발트 수용액의 정제 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 불순물이 구리인 것을 특징으로 하는 염화코발트 수용액의 정제 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 불순물을 제거한 염화코발트를 함유하는 수용액을, 비수계 전해질 이차전지에서의 니켈과 코발트를 조성에 포함하는 정극재의 원료로서 사용하는 것을 특징으로 하는 염화코발트 수용액의 정제 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 염화코발트를 함유하는 수용액이 니켈 제련 공정의 공정액이고,

상기 불순물을 제거한 염화코발트를 함유하는 수용액을 액체 상태로 상기 정극재의 원료로서 사용하는 것을 특징으로 하는 염화코발트 수용액의 정제 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 금속 니켈에 상온의 상기 염화코발트를 함유하는 수용액을 접촉시키는 것을 특징으로 하는 염화코발트 수용액의 정제 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 염화코발트 수용액의 정제 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 코발트는, 희소 금속이며 고합금의 재료로 사용되는 귀중한 금속이다. 또한, 합금 이외의 용도로서, 코발트는 전지의 전극 재료로서도 사용되고 있다. 예컨대, 최근 개발이 진행되고 있는 차량용 비수계 전해질 이차전지인 리튬이온전지의 정극재(正極材)에도, 코발트는 사용되고 있다.

[0003] 이러한 비수계 전해질 이차전지인 리튬이온전지의 정극재를 제조할 때에는, 일반적으로, 소정의 비율로 혼합된 금속염의 수용액을 중화하여 작성된 프리커서라고 불리는 금속 수산화물을 형성한다. 이 프리커서와 리튬 화합물을 혼합하여 소성하면, 정극재가 제조된다. 그리고, 코발트를 포함하는 정극재를 제조할 때에는, 전술한 금속 염의 수용액을 제조할 때에, 코발트를 포함하는 염(예컨대, 황산코발트나 염화코발트 등의 코발트염)이 사용된다.

[0004] 전술한 코발트염은, 니켈 광석 등을 제련하는 공정의 부산물로서 얻을 수 있다. 구체적으로는, 불순물의 정제에

습식 처리를 채용하고 있고, 그 때에 생성되는 코발트염 용액으로부터 코발트염이 생성된다. 그러나, 니켈 광석 등에는, 니켈이나 코발트 이외에도 망간이나 철, 구리, 크롬 등 다종 다양한 불순물이 포함되어 있다. 코발트염 용액에도 불순물이 포함되어 있으면, 코발트염에 불순물이 혼입될 가능성이 있다. 그리고, 불순물을 함유하는 코발트염을 정극재의 제조에 사용하면, 불순물이 정극재에 혼입될 가능성이 있다.

[0005] 정극재 중에 있어서의 불순물의 존재는, 정극재의 성능, 즉, 전지 특성에 크게 영향을 미친다. 특히, 전술한 바와 같은 리튬이온전지는, 고용량 또한 고전압이어서, 미량의 불순물의 존재가 전지 특성에 크게 영향을 미치기 때문에, 코발트염 등의 원료의 불순물의 스펙이 매우 엄격히 관리되고 있다. 그 중에서도, 구리는 전지의 성능에 크게 영향을 미치는 중요한 불순물이므로, 코발트염 등의 원료에 포함되는 구리의 양을 엄밀히 관리하는 것이 요구된다.

[0006] 코발트염에 포함되는 구리 등의 불순물을 감소시키는 방법으로서, 용매추출법이나 전해법 등의 방법이 알려져 있다. 즉, 코발트염 용액으로부터 용매추출법이나 전해법에 의해 구리를 제거하면, 코발트염 용액 중의 구리 농도, 즉, 코발트염에 포함되는 구리의 양을 감소시킬 수 있다. 그러나 이들 방법은, 분리할 수 있는 구리의 하한 농도를 그다지 낮게 할 수 없다. 또한, 이들 방법은, 믹서-세틀러 등의 용매 추출 장치, 전해조나 전원이라는 대규모의 장치가 필요해지기 때문에, 설비 투자가 증가하여 처리 비용이 높아지는 등의 문제가 있다.

[0007] 용매추출법이나 전해법에 비하여 간편한 방법으로는, 침전법이 있다. 침전법은 중화제나 황화제 등을 첨가하여 침전물을 생기게 하여 불순물을 분리하는 것으로, 구리 등의 종금속의 배수 처리 등에 널리 이용되고 있다.

[0008] 황화제를 이용하여 구리를 황화물로서 침전 제거하는 황화법은, 구리의 황화물의 용해도가 매우 작아(수용해도: 18°C , $3.4 \times 10^{-4} \text{ g/L}$), 용액 중의 구리의 농도를 매우 저감할 수 있다고 하는 이점이 있다. 그러나, 황화제로서 유해한 황화수소 가스를 이용하기 때문에, 작업자의 안전 확보나 환경 대책이 필요하게 된다. 황화수소를 제어하기 위해 여러 가지 고안이 행해지고 있지만(예컨대 특허문현 1), 장치 구성이 복잡해지기 때문에, 부대설비에 대한 비용이 높아진다고 하는 문제가 있다.

[0009] 또한, 수산화나트륨과 같은 알칼리를 첨가하여, 종금속의 수산화물 침전을 생성하여 제거하는 중화침전법을 채용하는 것도 생각할 수 있다. 구리를 중화침전법으로 제거하는 경우, 용해도의 관점에서, 용액의 pH를 통상 pH 8~12의 범위로 조정한다(예컨대 비특허문현 1). 그러나, 코발트도 동일한 pH 영역에서 침전되기 때문에, 중화 침전법을 코발트염 용액에 사용한 경우, 구리와 더불어 코발트도 함께 침전되어 버려, 코발트를 손실시켜 버린다. 코발트의 손실을 저감하기 위해서는, 상기 범위보다도 낮은 pH 영역에서 구리를 제거하는 것을 생각할 수 있다. 수산화구리는, pH 8보다도 낮은 pH로도 침전시키는 것은 가능하지만 용해도가 증가한다. 이 때문에, 코발트염 용액 중의 구리의 농도를 그만큼 낮게 할 수는 없다. 구체적으로는, 코발트 손실을 막기 위해서는 코발트의 용해도를 100 g-Co/L 이상으로 해야 하고, 코발트의 용해도곱이 2.2×10^{-16} 이기 때문에 pH 6 이하가 아니면 안된다. 한편, 구리의 용해도곱은 2.2×10^{-20} 이고, pH 6에서는 구리의 용해도는 14 mg-Cu/L 가 되기 때문에, 구리의 분리성이 나빠진다.

[0010] 그 외에도, 시멘테이션법(치환법)에 의해 구리를 제거하는 것을 생각할 수 있다. 시멘테이션법은, 제거하고 싶은 금속 이온을 전기적으로 천한 금속에 의해 환원하여 제거하는 방법이다. 이 때문에, 구리보다도 천한 금속을 사용하면, 구리를 용액으로부터 제거할 수 있다. 예컨대, 코발트는 구리보다 천한 금속이기 때문에, 코발트 금속을 사용하면, 염화코발트 용액 중의 구리를 침전 제거할 수 있다.

[0011] 시멘테이션법에서는, 사용한 천한 금속을 이온화하여 용액 중에 용해시키기 때문에 용해되어도 문제가 없는 금속을 사용해야만 하는데, 전술한 코발트 금속은 정극재의 재료가 되기 때문에 코발트염 용액 중에 잔류하여도 전극 성능에는 영향을 주지 않는다.

선행기술문헌

특허문현

[0012] (특허문현 0001) 특허문현 1: 국제 공개 제2003/20647호

비특허문현

- [0013] (비)특허문현 0001) 비특허문현 1 : 요시무라 후미타카 지음, 「이것으로 알 수 있는 수처리 기술」, 기술평론사, 2011년

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0014] 그러나, 코발트 금속은, 통상, 코발트판으로서 유통되고 있고, 반응성이 좋은 분말이나 브리켓형으로는 입수하는 것이 곤란하다. 즉, 코발트 금속을 사용하여 코발트염 용액으로부터 시멘테이션에 의해 구리를 분리하는 경우에는, 반응성이 낮은 코발트판을 이용할 수밖에 없기 때문에, 구리를 제거하는 효율이 나빠진다.
- [0015] 반응성을 향상시키기 위해서는, 코발트염 용액의 액온을 높이는 방법을 생각할 수 있다. 즉, 코발트염 용액을 가온한 상태에서 코발트판에 의해 시멘테이션을 행하면, 코발트판과 구리의 반응성을 높게 할 수 있는 가능성이 있다. 그러나, 코발트염 용액을 가온하려면, 그것을 위한 에너지나 가온을 위한 설비가 필요하여 비용 상승으로 이어진다.
- [0016] 게다가, 시멘테이션 반응이 발열 반응이기 때문에, 반응에 따라 코발트염 용액의 액온은 상승한다. 코발트염 용액을 가온한 상태에서 조업한 경우, 반응에 의한 발열에 의해 액온이 과도하게 상승할 가능성이 있다. 그렇게 하면, 시멘테이션 반응이 더욱 가속되어, 반응시에 발생하는 수소 가스에 대한 대책이 필요하게 되고, 석출되는 구리가 미분이 되기 쉽게 된다. 미분이 된 구리는, 석출되어도 코발트염 용액에 재용해되기 쉽게 되어, 코발트 염 용액 중의 구리 농도를 충분히 저하시킬 수 없게 될 가능성이 있다. 특히, 염화코발트 용액에서는, 구리의 미분이 재용해되는 경향은 현저하며, 또한, 미분의 상태에서 석출된 구리는 산화되기 쉬워 회수 후에 발열되기 쉬운 등의 과제가 있다.
- [0017] 따라서, 현재 상황에서는, 코발트염 용액으로부터 구리를 제거하는 경우, 설비 투자를 증가시키지 않고 안정되게 구리 농도를 저하시키기 때문에, 조업 효율은 저하되지만 반응성이 낮은 코발트판을 이용한 시멘테이션 반응에 의한 구리의 제거가 행해지고 있다.
- [0018] 본 발명은 상기 사정을 감안하여, 효율적으로 코발트염 용액으로부터 불순물을 제거할 수 있는 염화코발트 수용액의 정제 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0019] 제1 발명의 염화코발트 수용액의 정제 방법은, 염화코발트를 함유하는 수용액에 금속 니켈을 접촉시켜 시멘테이션 반응에 의해 불순물을 제거하는 방법으로서, 상기 염화코발트를 함유하는 수용액의 pH가 1.5 이상 2.5 이하이고, 상기 염화코발트를 함유하는 수용액에 상기 금속 니켈을 접촉시키기 전에, 상기 금속 니켈을 pH 2.5 이하의 산성액에 의해 세정하는 것을 특징으로 한다.
- [0020] 제2 발명의 염화코발트 수용액의 정제 방법은, 제1 발명에 있어서, 상기 금속 니켈에 상온의 상기 염화코발트를 함유하는 수용액을 접촉시키는 것을 특징으로 한다.
- [0021] 제3 발명의 염화코발트 수용액의 정제 방법은, 제1 또는 제2 발명에 있어서, 상기 불순물이 구리인 것을 특징으로 한다.
- [0022] 제4 발명의 염화코발트 수용액의 정제 방법은, 제1, 제2 또는 제3 발명에 있어서, 상기 불순물을 제거한 염화코발트를 함유하는 수용액이, 비수계 전해질 이차전지에서의 니켈과 코발트를 조성에 포함하는 정극재의 원료로서 사용되는 용액인 것을 특징으로 한다.
- [0023] 제5 발명의 염화코발트 수용액의 정제 방법은, 제4 발명에 있어서, 상기 염화코발트를 함유하는 수용액이 니켈 제련 공정의 공정액이고, 상기 불순물을 제거한 염화코발트를 함유하는 수용액을 액체 상태로 상기 정극재의 원료로서 사용하는 것을 특징으로 한다.
- 제6 발명의 염화코발트 수용액의 정제 방법은, 제1, 제2, 제3, 제4 또는 제5 발명에 있어서, 상기 금속 니켈에 액온이 10°C ~ 40°C 인 상기 염화코발트를 함유하는 수용액을 접촉시키는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0024] 제1 발명에 따르면, 금속 니켈을 pH 2.5 이하의 산성액에 의해 세정하고 있기 때문에, 금속 니켈 표면의 부동태 막이 제거된다. 금속 니켈은 부동태막이 제거되어 있다. 따라서, pH가 1.5 이상 2.5 이하인 염화코발트를 함유하는 수용액과 세정한 금속 니켈을 접촉시키면, 시멘테이션 반응에 의해 금속 니켈보다 귀한 불순물을 석출시킬 수 있다. 게다가, 금속 니켈을 산으로 세정하여 염화코발트를 함유하는 수용액을 접촉시키기만 하면 되기 때문에, 간편하게 염화코발트를 함유하는 수용액으로부터 불순물을 제거할 수 있다.
- [0025] 제2 발명에 따르면, 염화코발트의 수용액을 상온 상태에서 접촉시키기 때문에, 염화코발트의 수용액을 가온할 필요가 없다. 따라서, 가온을 위한 설비가 불필요해지기 때문에, 설비 투자를 증가시킬 필요가 없다. 또한, 시멘테이션 반응이 일어나도 염화코발트의 수용액의 액온이 과도하게 상승하는 일이 없기 때문에, 안정된 조업을 행할 수 있다.
- [0026] 제3 발명에 따르면, 구리가 저농도까지 제거되기 때문에, 염화코발트의 수용액으로부터 제조되는 코발트염에 포함되는 구리 농도를 저하시킬 수 있다. 따라서, 정제된 염화코발트의 수용액은, 비수계 전해질 이차전지의 재료와 같이, 구리의 존재가 악영향을 주는 물질을 제조하는 원료에 알맞은 코발트염의 제조에 사용할 수 있다.
- [0027] 제4 발명에 따르면, 염화코발트의 수용액 중의 불순물 농도를 크게 저하시킬 수 있는 한편, 염화코발트의 수용액을 니켈을 포함한 수용액으로 할 수 있다. 따라서, 정제된 염화코발트의 수용액은, 비수계 전해질 이차전지에서의 니켈과 코발트를 조성에 포함하는 정극재의 원료로서 사용할 수 있다.
- [0028] 제5 발명에 따르면, 구리 등의 불순물을 처리하면, 정제된 염화코발트의 수용액을 액체 상태로, 비수계 전해질 이차전지에서의 니켈과 코발트를 조성에 포함하는 정극재의 원료로서 사용할 수 있다. 따라서, 니켈 제련 공정의 공정액으로부터 코발트염을 제조할 필요가 없어지기 때문에, 비수계 전해질 이차전지의 정극재의 제조를 효율화할 수 있다는 이점도 얻어진다.
- 제6 발명에 따르면, 시멘테이션 반응이 일어나도 염화코발트 수용액의 액온이 과도하게 상승하는 일이 없기 때문에, 안정된 조업을 행할 수 있다.
- ### 도면의 간단한 설명
- [0029] 도 1은 본 발명의 염화코발트 수용액의 정제 방법의 개략 흐름도이다.
도 2는 실시예의 결과를 나타낸 그래프이다.
- ### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용
- [0030] 본 발명의 염화코발트 수용액의 정제 방법은, 염화코발트를 함유하는 수용액에 포함되는 불순물을 제거하는 방법으로서, 설비 투자를 증가시키지 않고 안정되게 불순물 농도를 저하시킬 수 있도록 한 것에 특징을 갖고 있다.
- [0031] 본 발명의 염화코발트 수용액의 정제 방법에 의해 불순물이 제거되는 수용액(대상 수용액)은, 염화코발트를 함유하는 수용액(이하, 단순히 염화코발트 수용액이라 함)이면 된다. 예컨대, 니켈 광석 등을 제련하는 공정에서 습식 처리에 의해 불순물을 정제했을 때에 생성되는 수용액(니켈 제련의 중간 공정액)이나, 다 사용한 전지 등의 이차 원료, 니켈 제련 공정의 배수 처리로부터 발생하는 슬러지 등으로부터 코발트를 회수하기 위해서 습식 처리했을 때에 발생하는 수용액 등을, 대상 수용액으로 할 수 있다.
- [0032] 본 발명의 염화코발트 수용액의 정제 방법에 의해 생성된 수용액(생성 수용액)의 용도도 특별히 한정되지 않는다. 예컨대, 전기 코발트나 코발트염을 제조하는 원료로서 사용할 수 있고, 비수계 전해질 이차전지에 있어서 코발트를 조성에 포함하는 정극재의 원료로서 사용할 수도 있다. 후술하는 바와 같이, 생성 수용액은 니켈을 포함한 수용액이 되기 때문에, 비수계 전해질 이차전지에서의 니켈과 코발트를 조성에 포함하는 정극재의 원료로서 사용할 수 있다. 예컨대, 생성 수용액은, 삼원계(NCM)나 니켈계(NCA)의 리튬이온전지의 정극재의 원료로서 사용할 수 있다.
- [0033] 특히, 대상 수용액으로서 니켈 제련의 중간 공정액을 채용하고, 생성 수용액을 비수계 전해질 이차전지에 있어서의 코발트(또는 니켈과 코발트)를 조성에 포함하는 정극재의 원료로서 사용하면, 비수계 전해질 이차전지의 정극재의 제조가 효율화할 수 있다고 하는 이점도 얻어진다.
- [0034] 즉, 비수계 전해질 이차전지의 정극재는, 소정의 비율로 혼합된 금속염의 수용액을 중화하여 작성된 프리커서라고 불리는 금속수산화물의 전구체를 소성하여 제조된다. 이 때, 금속염의 수용액은, 고형물(니켈염이나 코발트

염 등)을 용해하여, 수용액을 조정하고 있다. 한편, 고형물은, 니켈염이나 코발트염 등을 포함하는 니켈 제련의 중간 공정액으로부터 제조되고 있다. 그렇게 하면, 니켈염이나 코발트염 등이 수용액이 되고 있는 상태로부터, 일단 고형물로 한 후, 재차, 용해하여 니켈염이나 코발트염의 수용액(원료 수용액)을 조정하고 있다. 원료 수용액은 니켈 제련의 중간 공정액에 대하여 불순물이 적어지고 있다고 생각되지만, 고형물의 생성과 고형물을 용해한다고 하는 여분의 시간과 비용이 들고 있다고 생각할 수 있다.

[0035] 그러나, 니켈 제련의 중간 공정액을 대상 수용액으로 하여, 본 발명의 염화코발트 수용액의 정제 방법에 의해 불순물을 제거한 생성 수용액을 형성하면, 이 생성 수용액을 그대로 정극재의 원료로서 사용할 수 있다. 그렇게 하면, 고형물의 생성과 고형물의 용해라는 공정을 생략할 수 있기 때문에, 비수계 전해질 이차전지의 정극재의 제조를 효율화할 수 있다.

[0036] 또한, 본 발명의 염화코발트 수용액의 정제 방법에서는, 니켈이나 코발트보다도 귀한 금속이라면 불순물로서 제거할 수 있다. 예컨대, 구리나 은 등을 불순물로서 수용액으로부터 제거하는 것이 가능하다. 특히, 염화코발트 수용액으로부터 구리를 제거하기 위해 본 발명의 염화코발트 수용액의 정제 방법을 채용하면, 구리를 저농도(예컨대 0.5~1.0 mg/L 정도)까지 제거하는 것이 가능하다. 그렇게 하면, 염화코발트 수용액으로부터 제조되는 코발트염의 구리 농도를 저하시킬 수 있기 때문에, 비수계 전해질 이차전지의 재료와 같이, 구리의 존재가 악영향을 주는 물질을 제조하는 원료에 알맞은 코발트염을 제조할 수 있다. 또한, 전술한 바와 같이, 생성 수용액을 그대로 정극재의 원료로서 사용하는 경우에는, 전지의 성능에 크게 영향을 미치게 하는 중요한 불순물인 구리가 저농도까지 제거되고 있기 때문에, 제조되는 정극재의 품질이 향상된다.

[0037] 이하에서는, 염화코발트 수용액으로부터, 불순물로서 구리를 제거하는 경우를 대표로 하여 설명한다. 물론, 동일한 방법으로, 다른 불순물도 제거할 수 있다.

[0038] (본 발명의 염화코발트 수용액의 정제 방법)

[0039] 본 발명의 염화코발트 수용액의 정제 방법은, 염화코발트를 함유하는 수용액(염화코발트 수용액)에 포함되는 불순물을 시멘테이션 반응에 의해 제거하는 방법이다.

[0040] 도 1에 본 발명의 염화코발트 수용액의 정제 방법의 개략 흐름도를 도시하고 있다. 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명의 염화코발트 수용액의 정제 방법에서는, 대상 수용액이 되는 구리를 포함하는 염화코발트 수용액에 대하여, 금속 니켈을 접촉시켜, 시멘테이션 반응에 의해 구리를 제거한다. 이 시멘테이션 반응의 화학식을 식 1에 나타낸다. 식 1로부터 알 수 있는 바와 같이, 시멘테이션 반응에 의해, 금속 니켈이 용해되어 니켈 이온이 되고, 구리 이온이 금속 구리로서 석출된다.



[0042] 한편, 금속 니켈은, 통상, 그 표면에 산화물인 부동태막을 갖고 있고, 이 부동태막의 존재에 의해, 금속 니켈의 용해가 저해된다. 이 때문에, 본 발명의 염화코발트 수용액의 정제 방법에서는, 염화코발트 수용액을 금속 니켈에 접촉시키기 전에, 산에 의한 세정 처리를 행한다. 구체적으로는, pH 2.5 이하의 산성액에 의해 세정 처리를 행한다. 이러한 산에 의한 세정 처리를 행하면, 식 2에 나타내는 반응에 의해, 금속 니켈 표면의 부동태막이 제거되어, 금속 니켈 표면에 니켈 원자가 노출된다.



[0044] 상기한 바와 같이, 부동태막을 제거하여 니켈 원자가 노출되면, 이 금속 니켈에 염화코발트 수용액을 접촉시킴으로써, 전술한 시멘테이션 반응을 용이하게 일으킬 수 있다. 즉, 염화코발트 수용액에 니켈이 용해되는 대신에, 구리를 석출시킬 수 있기 때문에, 염화코발트 수용액 중의 구리 농도(구리 이온 농도)를 저하시킬 수 있다.

[0045] (염화코발트 수용액의 온도에 대해서)

[0046] 그리고, 본 발명의 염화코발트 수용액의 정제 방법의 경우, 부동태막의 제거와 시멘테이션 반응을 별도의 공정으로 행하고 있다. 이 때문에, 부동태막의 제거와 시멘테이션 반응을 동시에 일으키는 경우에 비하여, 시멘테이션 반응시의 염화코발트 수용액의 온도를 낮출 수 있다.

[0047] 부동태막의 제거와 시멘테이션 반응을 동시에 일으키는 경우에는, 수용액과 부동태막의 반응을 일으키기 위해서, 수용액의 온도를 60°C 이상으로 유지해야만 한다.

[0048] 그러나, 본 발명의 염화코발트 수용액의 정제 방법의 경우, 금속 니켈과 염화코발트 수용액을 접촉시키기 전(시멘테이션 반응을 일으키기 전)에 부동태막이 제거되어 있다. 이 때문에, 염화코발트 수용액은, 시멘테이션 반응이 일어나는 온도 정도로 유지하는 것이 가능해졌다. 즉, 염화코발트 수용액을 상온(10~30°C 정도)으로 한 상태에서, 시멘테이션 반응에 의해 구리를 석출 제거하는 것이 가능해졌다. 그렇게 하면, 염화코발트의 수용액을 가온시킬 필요가 없기 때문에, 가온을 위한 설비가 불필요해지고, 설비 투자를 증가시킬 필요가 없어진다고 하는 이점을 얻을 수 있다. 게다가, 염화코발트의 수용액이 상온이기 때문에, 시멘테이션 반응에 의해 염화코발트의 수용액의 액온이 상승하여도, 액온이 과도하게 높은 온도(내열 설비가 필요해지는 60도 이상)로는 되지 않기 때문에, 안정된 조업을 행할 수 있다.

[0049] 물론, 시멘테이션 반응을 촉진하기 위해서, 염화코발트의 수용액을 가온하여도 좋지만, 그 경우에는, 염화코발트 수용액의 액온을 30~40도 정도로 가온하는 것이 바람직하다. 이러한 온도라면, 시멘테이션 반응이 일어나도, 염화코발트의 수용액의 액온이 과도하게 높은 온도(내열 설비가 필요해지는 60도 이상)가 되는 것은 막을 수 있다.

[0050] (금속 니켈에 대해서)

[0051] 염화코발트 수용액과 접촉시키는 금속 니켈은, 어떠한 형상의 것을 사용하여도 좋다. 예컨대, 판형이나 분말, 브리켓 분쇄물 등의 금속 니켈을 사용할 수 있다. 특히, 시멘테이션 반응의 효율을 높이기 위해서는, 비표면적이 큰 분말이나 브리켓 분쇄물이 바람직하다.

[0052] (염화코발트 수용액과 금속 니켈의 접촉에 대해서)

[0053] 염화코발트 수용액과 금속 니켈을 접촉시키는 방법은 특별히 한정되지 않고, 양자가 접촉하고 있는 계면에서 시멘테이션 반응이 일어날 정도로, 양자가 접촉하도록 되어 있으면 된다. 예컨대, 염화코발트 수용액 중에 금속 니켈을 침지시켜도 좋고, 금속 니켈 내(분말이나 브리켓 분쇄물의 경우)에 염화코발트 수용액을 통하여 하여도 좋다. 또한, 금속 니켈의 표면(판형의 경우)을 따라 염화코발트 수용액을 흐르게 하여도 좋다. 또한, 시멘테이션 반응을 효율적으로 일으키기 위해서는, 염화코발트 수용액에 금속 니켈을 침지시키는 것이 바람직하다.

[0054] (산성액에 대해서)

[0055] 산성액은, 금속 니켈의 부동태막을 제거할 수 있는 것이면, 특별히 한정되지 않는다. 예컨대, 염산이나 황산, 질산 등의 산성액을 사용할 수 있다. 또한, 산성액과 함께 금속 니켈을 염화코발트 수용액에 공급하여 시멘테이션 반응을 일으키는 경우라면, 산성액은 염산이 바람직하다.

[0056] 또한, 산성액의 pH도 특별히 한정되지 않고, 금속 니켈의 부동태막을 제거할 수 있는 pH이면 된다. 예컨대, 산성액이 염산이나 황산의 경우라면, pH 2.5 이하로 하면 금속 니켈의 부동태막을 제거할 수 있다.

[0057] 또한, pH가 지나치게 낮아지면, 부동태막 아래의 금속 니켈까지 용해되어 버리기 때문에, 시멘테이션에 기여하는 금속 니켈이 감소되어 효율이 나빠진다. 또한, 단위시간당 발생하는 수소의 양이 많아지기 때문에, 안전 장치가 별도로 필요하게 되어, 설비 비용이 증가해 버린다. 따라서, 산성액의 pH는, 1.5 이상 2.5 이하가 되도록 조정하는 것이 바람직하고, 1.7 이상 2.3 이하가 되는 것이 보다 바람직하다.

[0058] (염화코발트 수용액의 pH)

[0059] 염화코발트 수용액의 pH는, 시멘테이션 반응이 일어날 정도면 되고, 특별히 한정되지 않는다. 예컨대, pH가 지나치게 낮아지면, 시멘테이션 반응에 관계없이 금속 니켈이 용해되어 버린다. 그렇게 하면, 시멘테이션에 기여하는 금속 니켈이 감소되어 효율이 나빠진다. 또한, 단위시간당 발생하는 수소의 양이 많아지기 때문에, 안전 장치가 별도로 필요하게 되어, 설비 비용이 증가해 버린다.

[0060] 따라서, 염화코발트 수용액의 pH는, 1.5 이상 2.5 이하가 되도록 조정하는 것이 바람직하고, 1.7 이상 2.3 이하가 되는 것이 보다 바람직하다.

[0061] 실시예

[0062] 본 발명의 염화코발트 수용액의 정제 방법에 의한 불순물의 제거 효과를 확인하였다.

[0063] 실험에서는, 금속 니켈을 염화코발트 수용액에 침지하여, 염화코발트 수용액 중의 구리 농도가 어떻게 변화되는지를 확인하였다.

[0064] 실험에서는, 염화코발트 수용액은, pH가 0.3, 구리 농도 45 mg/L, 코발트 농도 67 g/L의 염화코발트 수용액 400

mL에, 농도 2 mol/L의 수산화나트륨 수용액을 첨가하여 pH를 2.0으로 조정한 것을 사용하였다.

[0065] 금속 니켈로서, 니켈 브리켓 분쇄물 40 g을 사용하였다.

[0066] (실시예 1)

[0067] 니켈 브리켓 분쇄물 40 g을 3 mol/L의 염산 40 mL에 5분 침지시켜, 산에 의한 세정 처리(산세(酸洗) 처리)를 행하였다.

[0068] 이 니켈 브리켓 분쇄물을, 상온(20°C)의 염화코발트 수용액에 첨가하여, 8시간 동안 교반 혼합하였다.

[0069] (비교예 1)

[0070] 산세 처리를 행하지 않은 니켈 브리켓 분쇄물 40 g을, 상온(20°C)의 염화코발트 수용액에 첨가하여, 7시간 동안 교반 혼합하였다.

[0071] (비교예 2)

[0072] 산세 처리를 행하지 않은 니켈 브리켓 분쇄물 40 g을, 워터 배스에서 80°C로 승온한 염화코발트 수용액에 첨가하여, 3시간 동안 교반 혼합하였다.

[0073] 상기 실시예 1~비교예 2의 각 실험에 있어서의 교반 혼합 중에 있어서, 1시간마다 상청액을 샘플링하고, ICP 발광분석법(측정 장치 세이코 인스트루 가부시키가이사 제조: 형식 번호 SPS3000)을 이용하여 염화코발트 수용액 중의 구리 농도를 확인하였다.

[0074] 결과를 도 2에 나타낸다.

[0075] 도 2에 도시된 바와 같이, 니켈 브리켓 분쇄물에 산세 처리를 실시하지 않고, 상온(20°C)에서 반응시킨 비교예 1에서는, 구리 농도가 3 mg/L 정도로 감소될 때까지 3~4시간이 필요하였다.

[0076] 한편, 니켈 브리켓 분쇄물에 산세 처리를 행하지 않고, 80°C에서 시멘테이션 반응시킨 비교예 2에서는, 1시간으로 구리 농도를 3 mg/L 정도로 저하할 수 있었다.

[0077] 실시예 1에서는, 상온(20°C)에서 반응시켰음에도 불구하고, 비교예 2와 동등한 시간(1시간)으로 구리 농도를 3 mg/L 정도로 저하할 수 있었다. 즉, 실시예 1에서는, 염화코발트 수용액을 가온한 경우와 동일한 반응 속도를 얻을 수 있고, 가온하지 않더라도 충분한 구리 제거 효과를 얻을 수 있는 것이 확인되었다.

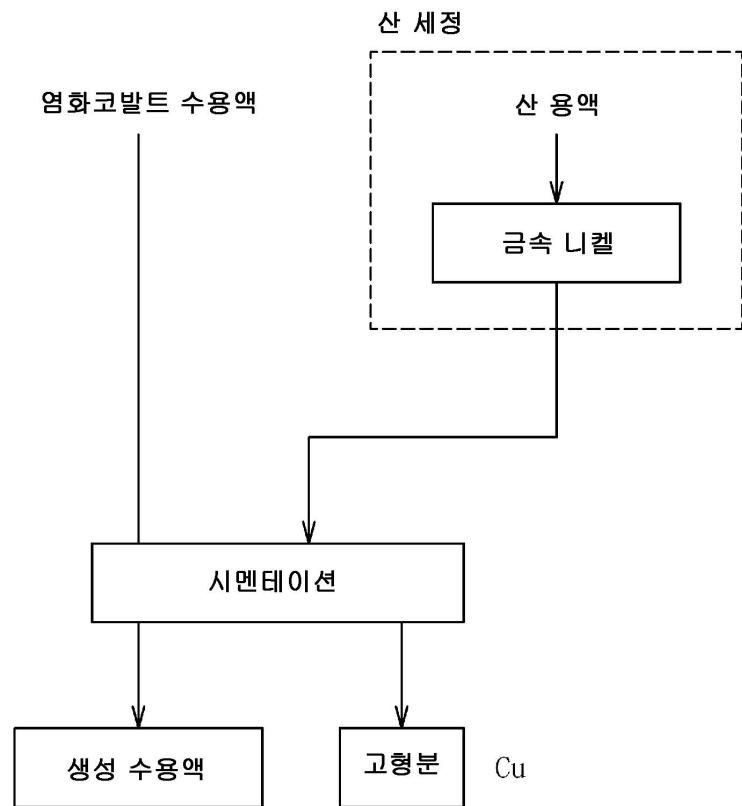
[0078] 이상의 결과로부터, 시멘테이션 공정의 전 공정으로서 산세 공정을 도입함으로써, 반응 온도를 저감시켜도, 염화코발트 수용액으로부터 구리를 제거하는 시간(반응 시간)을 짧게 할 수 있는 것이 확인되었다.

산업상 이용가능성

[0080] 본 발명의 염화코발트 수용액의 제제 방법은, 비수계 전해질 이차전지의 원료로서 사용되는 염화코발트 수용액으로부터 불순물을 제거하는 방법에 적합하다.

도면

도면1



도면2

