



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111886352 B

(45) 授权公告日 2021. 11. 09

(21) 申请号 201880090654.4

(22) 申请日 2018.11.21

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 111886352 A

(43) 申请公布日 2020.11.03

(30) 优先权数据  
2018-043768 2018.03.12 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2020.09.02

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2018/042919 2018.11.21

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02019/176175 JA 2019.09.19

(73) 专利权人 住友金属矿山株式会社  
地址 日本东京都

(72) 发明人 大原秀树 浅野聪 小林宙  
高野雅俊 三条翔太

(74) 专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司  
72003  
代理人 陈曦 向勇

(51) Int.Cl.  
C22B 26/22 (2006.01)  
B01D 11/04 (2006.01)  
C22B 3/38 (2006.01)

(56) 对比文件  
CN 1752232 A, 2006.03.29  
CN 106348321 A, 2017.01.25  
CN 103898323 A, 2014.07.02  
WO 2012005548 A3, 2012.04.26

审查员 彭敏

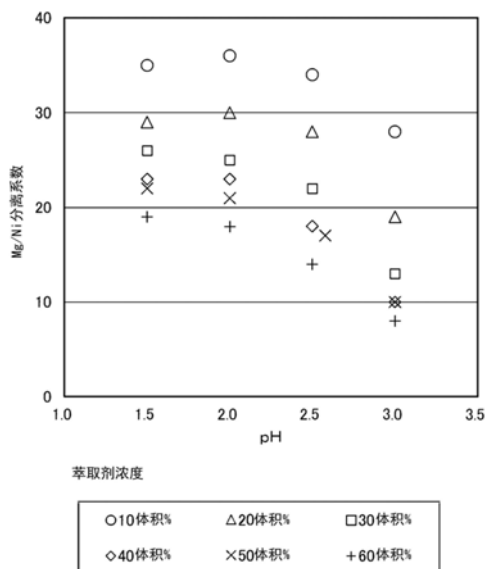
权利要求书1页 说明书6页 附图5页

(54) 发明名称

溶剂萃取方法

(57) 摘要

本发明提供一种从硫酸酸性水溶液中选择性地萃取镁的溶剂萃取方法。使含有镍、钴和镁的硫酸酸性水溶液与有机溶剂接触,从而将镁萃取到有机溶剂中的溶剂萃取方法。将由烷基膦酸酯构成的萃取剂用稀释剂稀释之后,作为有机溶剂来使用。将萃取剂的浓度定为40体积%以上且60体积%以下,并且,将硫酸酸性水溶液的pH值定为1.5以上且2.0以下。或者,将萃取剂的浓度定为20体积%以上且50体积%以下,并且,将硫酸酸性水溶液的pH值定为2.0以上且2.5以下。



1. 一种溶剂萃取方法,其特征在于,  
在使含有镍、钴和镁的硫酸酸性水溶液与有机溶剂接触从而将镍萃取到所述有机溶剂中的时候,  
将由磷酸氢双(2-乙基己基)酯构成的萃取剂用稀释剂稀释之后,作为所述有机溶剂来使用,  
将所述有机溶剂中的所述萃取剂的浓度定为40体积%以上且60体积%以下,并且,将所述硫酸酸性水溶液的pH值定为1.5以上且2.0以下。
2. 根据权利要求1所述的溶剂萃取方法,其特征在于,  
将所述有机溶剂中的所述萃取剂的浓度定为40体积%以上且50体积%以下。

## 溶剂萃取方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及溶剂萃取方法。更详细地,本发明涉及从含有镍、钴和镁的硫酸酸性水溶液中分离镁的溶剂萃取方法。

### 背景技术

[0002] 作为二次电池的锂离子电池的正极材料,开发出了各种正极材料。近年来,称作三元系的镍/钴/锰(NCM)系正极材料、称作镍系的镍/钴/铝(NCA)系正极材料备受关注。

[0003] 例如,NCM系正极材料、NCA系正极材料之类的含有镍的正极材料,是通过用碱对含有镍等金属的盐的水溶液进行处理,并对获得的金属氢氧化物实施烧成处理而制造的。作为原材料使用的金属盐可以举例氯化物(氯化镍)、硫酸盐(硫酸镍)。在使用氯化物的情况下,由于在烧成处理中产生氯气,烧成炉容易被腐蚀。因此,通常使用硫酸盐作为金属盐。

[0004] 例如,硫酸盐是以镍氧化物矿石作为原材料的镍冶炼来制造的。通常,镍氧化物矿石中含钴氧化物。因此,在镍冶炼中可以得到含有镍和钴的硫酸酸性水溶液。另外,所述硫酸酸性水溶液中会含有作为杂质的镁。

[0005] 如果将含有镁的硫酸酸性水溶液作为原材料制造正极材料,则正极材料中会含有杂质镁。使用这种正极材料的锂离子电池可能充放电容量等电池特性会降低。因此,要求预先从硫酸酸性水溶液中去除镁。

[0006] 专利文献1中公开了根据溶剂萃取法,从含有镍和钴的硫酸酸性水溶液中分离回收硫酸镍水溶液和硫酸钴水溶液的内容。通过作为萃取剂使用单硫代磷酸化合物(monothiophosphinic acid compound),可以获得几乎不含镁的硫酸钴水溶液。然而,镁却被包含于硫酸镍水溶液中。由此,难以从含有镍和镁的硫酸酸性水溶液中选择性地分离出镁。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献1:日本特许第4225514号公报。

### 发明内容

[0009] 发明所要解决的课题

[0010] 鉴于上述情况,本发明的目的在于,提供一种从含有镍、钴和镁的硫酸酸性水溶液中选择性地分离出镁的溶剂萃取方法。

[0011] 解决课题的技术方案

[0012] 第一发明的溶剂萃取方法,其特征在于,在使含有镍、钴和镁的硫酸酸性水溶液与有机溶剂接触从而将镁萃取到所述有机溶剂中的时候,将由磷酸氢双(2-乙基己基)酯构成的萃取剂用稀释剂稀释之后,作为所述有机溶剂来使用,将所述有机溶剂中的所述萃取剂的浓度定为40体积%以上且60体积%以下,并且,将所述硫酸酸性水溶液的pH值定为1.5以上且2.0以下。

[0013] 第二发明的溶剂萃取方法,其特征在于,在第一发明中,将所述有机溶剂中的所述

萃取剂的浓度定为40体积%以上且50体积%以下。

[0014] 发明效果

[0015] 根据本发明,能从含有镍、钴和镁的硫酸酸性水溶液中选择性地分离出镁。

### 附图说明

[0016] 图1是表示镍萃取率的绘制图。

[0017] 图2是表示钴萃取率的绘制图。

[0018] 图3是表示镁萃取率的绘制图。

[0019] 图4是表示Mg/Co分离系数的绘制图。

[0020] 图5是表示Mg/Ni分离系数的绘制图。

### 具体实施方式

[0021] 以下,说明本发明的一实施方式。

[0022] 在本实施方式的溶剂萃取方法中,使含有镍、钴和镁的硫酸酸性水溶液与有机溶剂接触,从而将镁萃取到有机溶剂中。通过使镍和钴残留在水相中,同时将镁萃取到有机相中,从而选择性地分离出镁。

[0023] 用于溶剂萃取的装置没有特别限定。作为溶剂萃取装置可以举例混合澄清式萃取器(mixer-settler extractor)。

[0024] 作为有机溶剂使用以稀释剂对萃取剂进行稀释后而成的试剂。作为萃取剂使用烷基膦酸酯。作为烷基膦酸酯可以举例,磷酸氢双(2-乙基己基)酯(D2EHPA,bis(2-ethylhexyl)hydrogen phosphate)、(2-乙基己基)膦酸2-乙基己酯(PC-88A,2-ethylhexyl hydrogen-2-ethylhexylphosphonate)、双(2,4,4-三甲基戊基)膦酸(CYANEX272,diisooctylphosphinic acid)。在此中,优选作为萃取剂使用磷酸氢双(2-乙基己基)酯。

[0025] 稀释剂能够溶解萃取剂即可,并没有特别地限定。作为稀释剂可以使用,例如,环烷系溶剂、芳香族系溶剂。

[0026] 烷基膦酸酯是酸性萃取剂之一。如果只考虑作为酸性萃取剂的作用,萃取反应是纯粹的酸碱反应。根据被萃取的元素在水溶液中的浓度和价数,决定萃取剂对萃取反应做出贡献的物质质量。对所有元素的萃取反应为酸碱反应的情况下,元素之间的分离系数不依赖于有机溶剂萃取剂的浓度。

[0027] 但是,烷基膦酸酯也作为螯合萃取剂起作用。烷基膦酸酯的分子中含有磷和氧。对于与磷或者氧形成配位键的元素,除了酸碱反应之外,还产生基于螯合化合物的形成而发生的萃取。如果将有机溶剂萃取剂的浓度变高,则会促进螯合化合物的形成。与难以形成螯合化合物的元素相比,水溶液中的元素之中的容易形成螯合化合物的元素的萃取率上升。

[0028] 镍、钴、镁螯合化合物的形成趋势是镍>钴≈镁的顺序。即,镍优先形成螯合化合物。由于越增高萃取剂的浓度,与镁相比,越促进镍的萃取,因此,镁相对于镍的分离系数(以下,称为“Mg/Ni分离系数”)变低。另一方面,形成钴和镁的螯合化合物的趋势几乎相同。因此,镁相对于钴的分离系数(以下,称为“Mg/Co分离系数”)几乎不受萃取剂浓度的影响。基于以上原因,越使萃取剂的浓度变低,越能提高Mg/Ni分离系数,越能以化学方式高效地分离出镁。

[0029] 但是,如果降低萃取剂的浓度,则反应量减少,因此,镁的萃取率降低。从工业角度来看,有必要保持规定程度的镁萃取率。鉴于此,可以调节萃取剂的浓度来保持期望的镁萃取率。

[0030] 通过适当地调节萃取剂的浓度,能将镍和钴的萃取率控制得较低,同时能提高镁的萃取率。具体地,优选将萃取剂的浓度调节为20~60体积%。由此,能够从含有镍、钴和镁的硫酸酸性水溶液中选择性地分离出镁。

[0031] 根据本实施方式的溶剂萃取法处理过的硫酸酸性水溶液,其镁浓度很低。因此,硫酸酸性水溶液能作为正极材料的原材料来使用,例如,NCM系正极材料、NCA系正极材料等。

[0032] 另外,在本实施方式的溶剂萃取方法中,作为杂质的镁被萃取到有机溶剂中。在作为目的金属的镍和钴被萃取到有机溶剂中的情况下,在后期工序中,需要将有机相中的目的金属反萃取到水相中。在硫酸酸性水溶液中含大量的目的金属的情况下,反萃取中需要使用大量的碱、酸等药剂。与此相对,在本实施方式中,由于目的金属残留在水相中,因此,不需要进行将目的金属反萃取的操作。另外,由于有机相中萃取到的镁是微量的,因此,能够减少用于反萃取镁的药剂使用量。

#### [0033] 【实施例】

[0034] 下面,说明实施例。

[0035] 首先,作为原液准备含有镍、钴和镁的硫酸酸性水溶液。硫酸酸性水溶液的镍浓度为120g/L、钴浓度为5g/L、镁浓度为5g/L。

[0036] 其次,用稀释剂稀释萃取剂而准备有机溶剂。作为萃取剂使用磷酸氢双(2-乙基己基)酯(朗盛株式会社(LANXESS Corporation)生产的BAYSOLVEX D2EHPA)。作为稀释剂使用环烷系溶剂(JX日矿日石能源株式会社生产的Teclean N20)。作为有机溶剂准备了六种浓度不同的萃取剂。各个有机溶剂萃取剂的浓度分别为10体积%、20体积%、30体积%、40体积%、50体积%、60体积%。

[0037] 在50ml烧杯中加入20ml原液和20ml有机溶剂,搅拌20分钟。在搅拌过程中添加硫酸或者氢氧化钠水溶液,将水相(硫酸酸性水溶液)的pH值调节为1.5、2.0、2.5、3.0中的任一值。另外,最终的硫酸和氢氧化钠水溶液的添加量为1ml以下。

[0038] 搅拌结束后,使混合液静置分相,分别回收水相(硫酸酸性水溶液)和有机相(有机溶剂)。利用ICP发光分析仪对水相和有机相的镍浓度、钴浓度、镁浓度进行分析。根据分析值求出镍、钴、镁在各个有机相中的质量。通过有机相中的质量除以原液中的质量而计算出镍、钴、镁各自的萃取率。另外,通过有机相中的浓度除以水相中的浓度,从而计算出镍、钴、镁各自的分配比。然后,通过镁的分配比除以钴的分配比得到Mg/Co分离系数。通过镁的分配比除以镍的分配比得到Mg/Ni分离系数。

[0039] 表1和图1表示镍的萃取率。表2和图2表示钴的萃取率。表3和图3表示镁的萃取率。表4和图4表示Mg/Co分离系数。表5和图5表示Mg/Ni分离系数。

#### [0040] 【表1】

[0041] Ni萃取率(%)

pH	萃取剂浓度 (体积%)					
	10	20	30	40	50	60
[0042] 1.5	0.01	0.04	0.10	0.18	0.31	0.53
2.0	0.06	0.15	0.58	0.92	1.26	2.00
2.5	0.19	0.48	1.50	2.50	3.41	4.75
3.0	0.39	1.08	2.90	5.17	6.67	9.17

[0043] 【表2】

[0044] Co萃取率 (%)

pH	萃取剂浓度 (体积%)					
	10	20	30	40	50	60
[0045] 1.5	0.1	0.2	0.4	0.7	1.1	1.6
2.0	0.4	0.8	2.5	3.6	4.5	6.2
2.5	1.3	2.8	6.8	9.1	11.2	13.6
3.0	3.7	7.0	12.8	17.8	20.4	23.1

[0046] 【表3】

[0047] Mg萃取率 (%)

pH	萃取剂浓度 (体积%)					
	10	20	30	40	50	60
[0048] 1.5	0	1	3	4	6	9
2.0	2	4	13	17	21	27
2.5	6	12	26	32	37	42
3.0	10	18	28	36	41	46

[0049] 【表4】

[0050] Mg/Co分离系数

pH	萃取剂浓度 (体积%)					
	10	20	30	40	50	60
[0051] 1.5	5.5	5.9	6.0	6.1	5.8	5.9
2.0	5.7	5.8	5.8	5.6	5.7	5.6
2.5	4.9	4.8	4.7	4.7	4.6	4.6
3.0	2.9	2.8	2.7	2.6	2.8	2.8

[0052] 【表5】

[0053] Mg/Ni分离系数

pH	萃取剂浓度 (体积%)					
	10	20	30	40	50	60
[0054] 1.5	35	29	26	23	22	19
2.0	36	30	25	23	21	18
2.5	34	28	22	18	17	14
3.0	28	19	13	10	10	8

[0055] 如图1至图3中可知,越使pH值变高则各金属元素的萃取率越高。在镍、钴的情况下,随着pH值的上升,萃取率加速上升。另一方面,在镁的情况下,尤其是如果萃取剂的浓度为30体积%以上,则随着pH值的上升,萃取率渐近地上升。据此可预测,在pH值较低时镁相对于镍和钴的分离效率提高。

[0056] 上述预测可以从分离系数中得到证明。如图4中可知,越使pH值变低则Mg/Co分离系数越高。另外,如图5中可知,越使pH值变低则Mg/Ni分离系数越趋于变高。据此,可以说越使pH值变低,越容易将镍和钴与镁分离。

[0057] 如图4中可知,Mg/Co分离系数几乎不受萃取剂浓度的影响。另一方面,如图5中可知,Mg/Ni分离系数则依赖于萃取剂的浓度。萃取剂的浓度越低则Mg/Ni分离系数越高。即,越使萃取剂的浓度变低,越容易将镍和钴与镁分离。

[0058] 但是,如图3中可知,越使萃取剂的浓度变低则镁的萃取率也越低。如果镁的萃取率过低,则从工业角度来看,要从硫酸酸性水溶液中分离出镁是不现实的。

[0059] 鉴于此,优选:将萃取剂的浓度定为40体积%以上,并且,将硫酸酸性水溶液的pH值定为1.5以上;或者,将萃取剂的浓度定为20体积%以上,并且,将硫酸酸性水溶液的pH值定为2.0以上;或者,将萃取剂的浓度定为10体积%以上,并且,将硫酸酸性水溶液的pH值定为2.5以上。如果如此设定,则能让镁的萃取率达到4%以上。另外,更优选:将萃取剂的浓度定为30体积%以上,并且,将硫酸酸性水溶液的pH值定为2.0以上;或者,将萃取剂的浓度定为20体积%以上,并且,将硫酸酸性水溶液的pH值定为2.5以上。如果如此设定,则能让镁的萃取率达到10%以上。

[0060] 如图4中可知,从分离钴和镁的观点来看,优选将硫酸酸性水溶液的pH值定为2.5以下。如果如此设定,则能让Mg/Co分离系数达到4以上。

[0061] 如图5中可知,从分离镍和镁的观点来看,优选:将萃取剂的浓度定为50体积%以下,并且,将硫酸酸性水溶液的pH值定为2.5以下;或者,将萃取剂的浓度定为60体积%以下,并且,将硫酸酸性水溶液的pH值定为2.0以下。如果如此设定,则能让Mg/Ni分离系数达到15以上。另外,更优选:将萃取剂的浓度定为30体积%以下,并且,将硫酸酸性水溶液的pH值定为2.5以下;或者,将萃取剂的浓度定为50体积%以下,并且,将硫酸酸性水溶液的pH值定为2.0以下。如果如此设定,则能让Mg/Ni分离系数达到20以上。

[0062] 综上所述,优选:将萃取剂的浓度定为40~60体积%,并且,将硫酸酸性水溶液的pH值定为1.5~2.0;或者,将萃取剂的浓度定为20~50体积%,并且,将硫酸酸性水溶液的pH值定为2.0~2.5。如果如此设定,则能让镁的萃取率达到4%以上,能让Mg/Co分离系数达到4以上,能让Mg/Ni分离系数达到15以上。

[0063] 优选：将萃取剂的浓度定为40~50体积%，并且，将硫酸酸性水溶液的pH值定为1.5~2.0；或者，将萃取剂的浓度定为20~30体积%，并且，将硫酸酸性水溶液的pH值定为2.0~2.5。如果如此设定，则能让镁的萃取率达到4%以上，能让Mg/Co分离系数达到4以上，能让Mg/Ni分离系数达到20以上。

[0064] 优选将萃取剂的浓度定为30~50体积%，并且，将硫酸酸性水溶液的pH值定为2.0~2.5。如果如此设定，则能让镁的萃取率达到10%以上，能让Mg/Co分离系数达到4以上，能让Mg/Ni分离系数达到15以上。

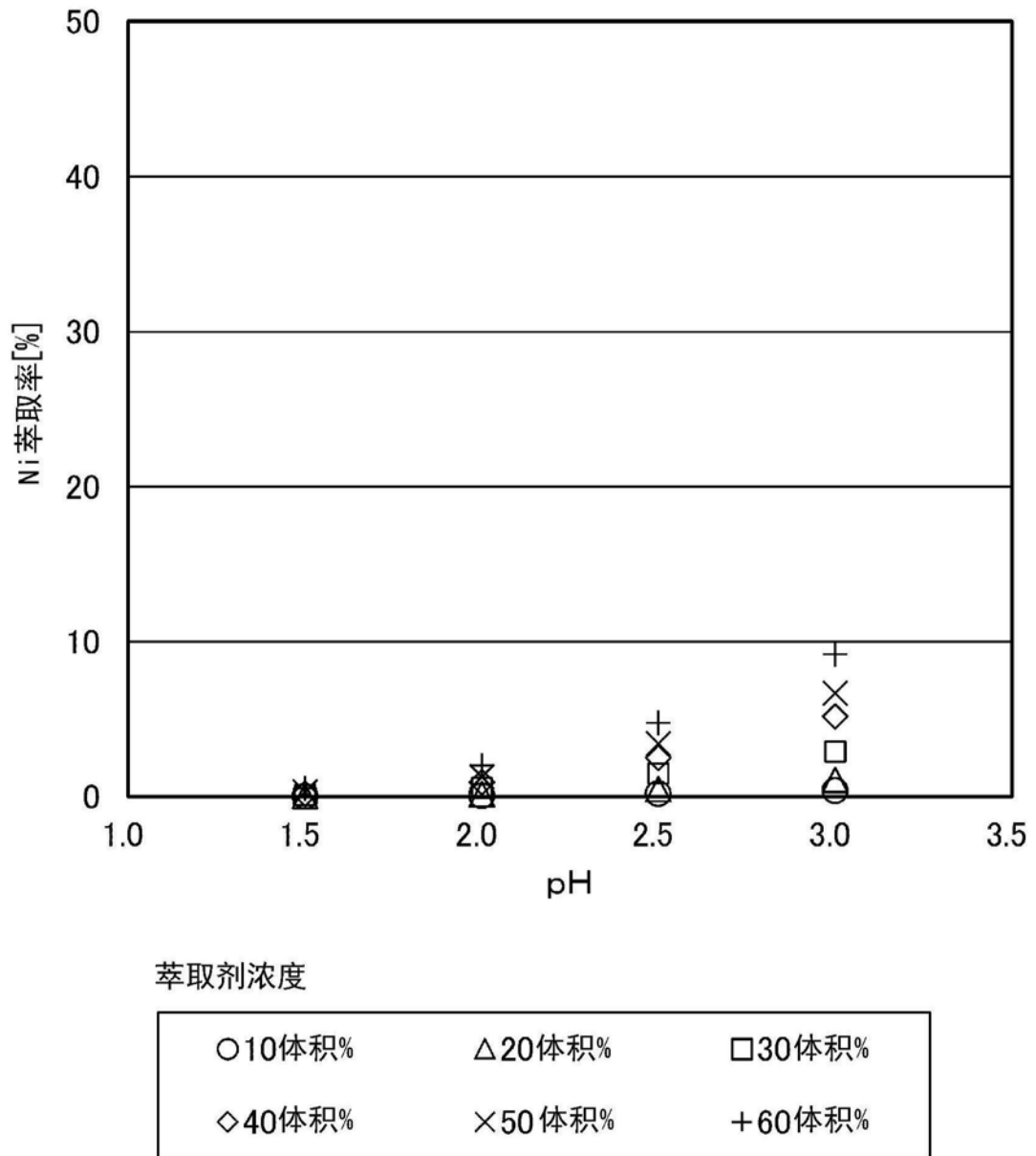
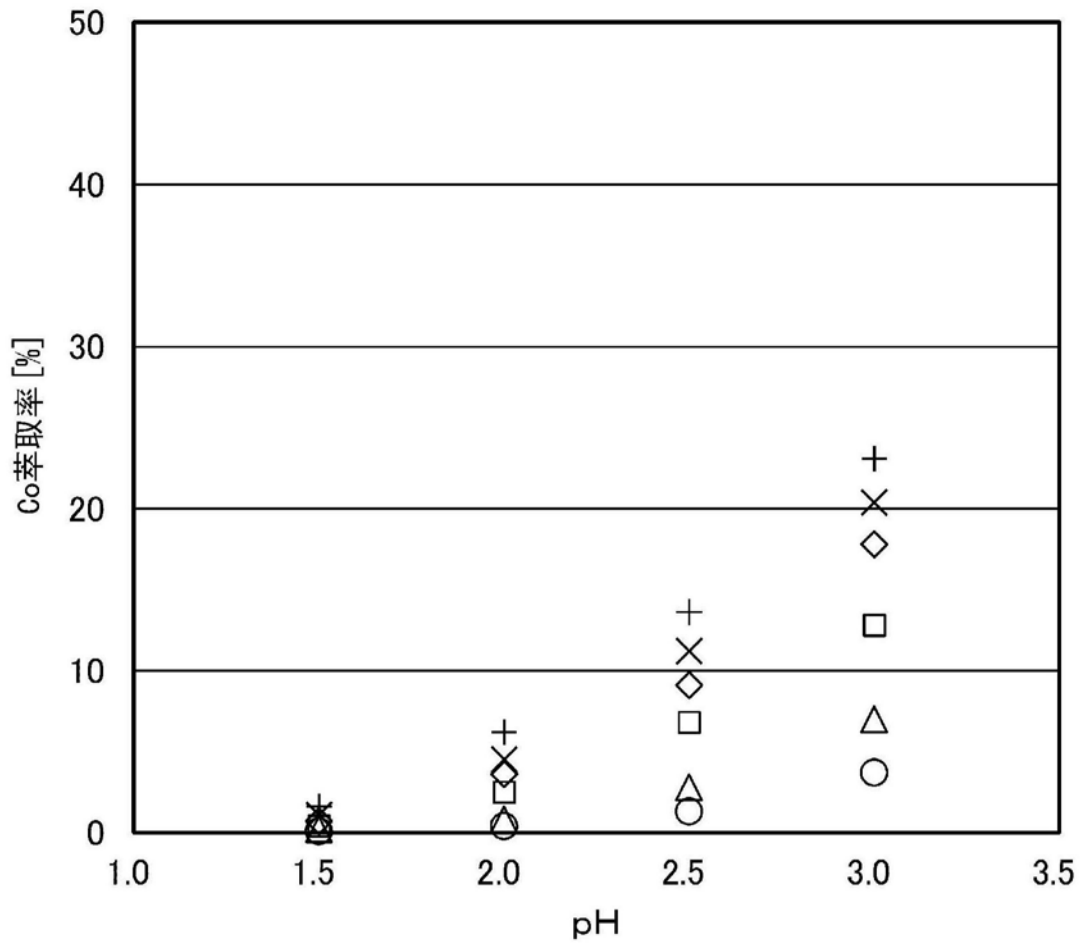


图1



萃取剂浓度

○10体积%	△20体积%	□30体积%
◇40体积%	×50·体积%	+60体积%

图2

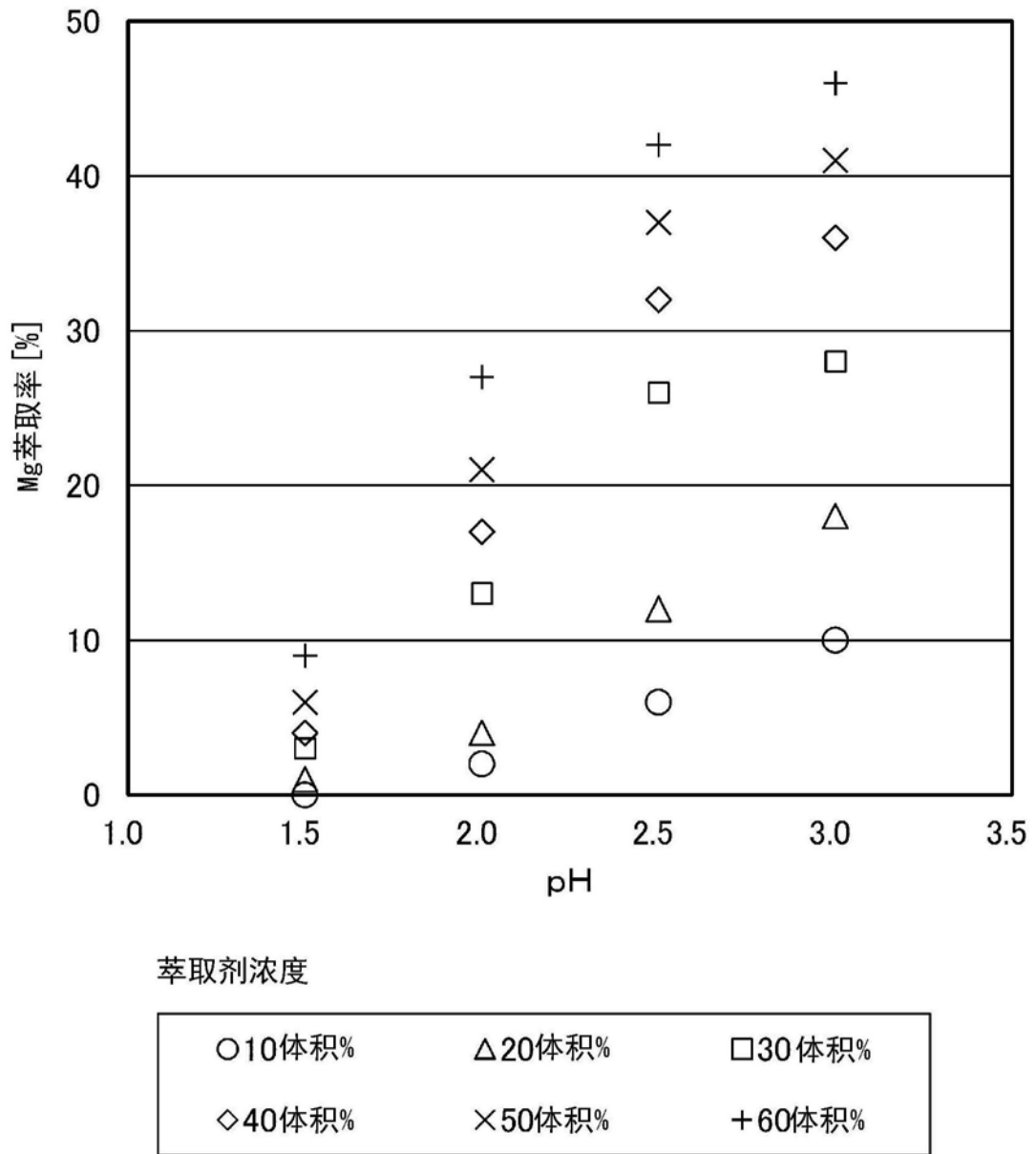


图3

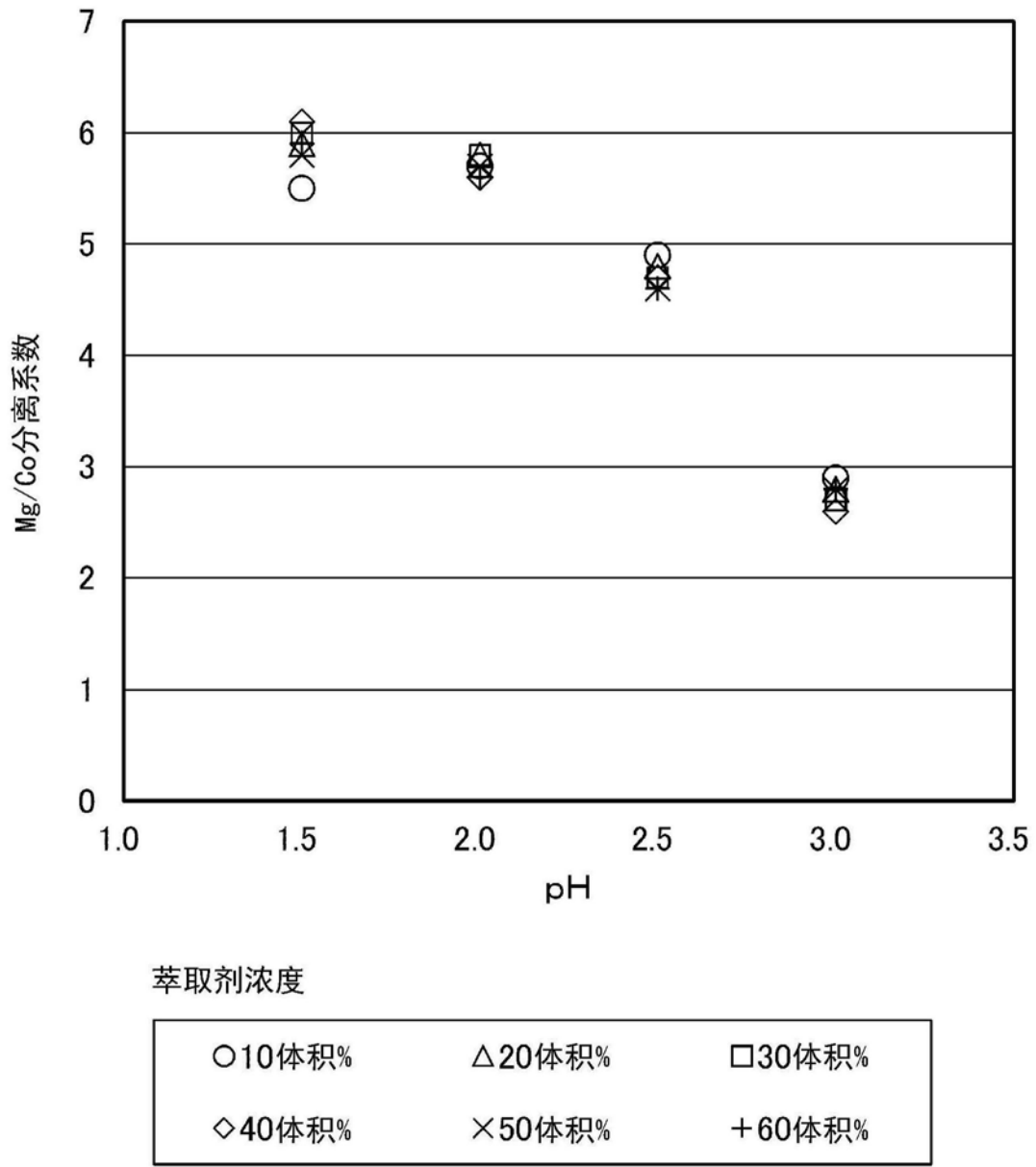
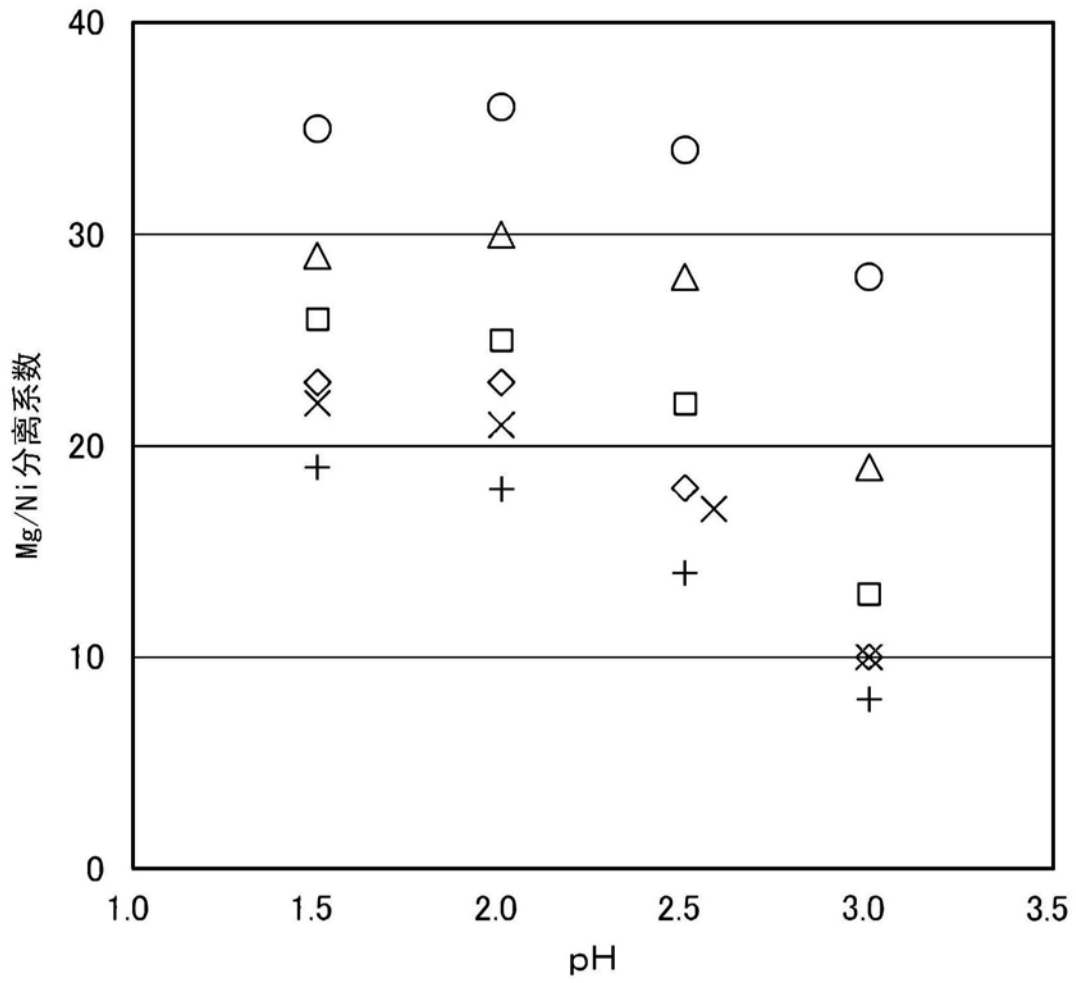


图4



萃取剂浓度

○10体积%	△20体积%	□30体积%
◇40体积%	×50体积%	+60体积%

图5