



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107614711 A

(43)申请公布日 2018.01.19

(21)申请号 201680030091.0

(74)专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司
72003

(22)申请日 2016.05.20

代理人 李英艳 张永康

(30)优先权数据

2015-110667 2015.05.29 JP

(51)Int.Cl.

G22B 23/06(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C01G 51/08(2006.01)

2017.11.24

G22B 3/46(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

G22B 23/00(2006.01)

PCT/JP2016/065046 2016.05.20

H01M 4/525(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/194659 JA 2016.12.08

(71)申请人 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 高野雅俊

丹敏郎

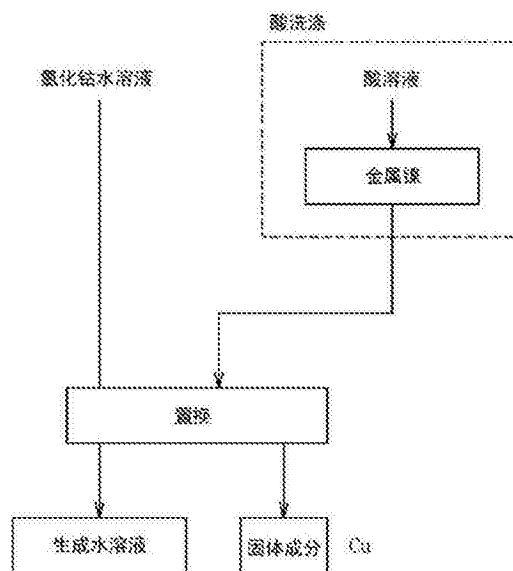
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54)发明名称

氯化钴水溶液的纯化方法

(57)摘要

本发明提供能够高效地从钴盐溶液中去
除杂质的氯化钴水溶液的纯化方法。其是使金属镍
与含有氯化钴的水溶液接触从而通过置换反应
去除杂质的方法,在使金属镍与含有氯化钴的水
溶液接触之前,用pH2.5以下的酸性液洗涤金属
镍,由于用pH2.5以下的酸性液洗涤金属镍,因
此,金属镍表面的钝化膜被去除。对于金属镍,由
于钝化膜被去除,因此,如果其与含有氯化钴的
水溶液接触,则能够通过置换反应析出比金属镍
更惰性的杂质。而且,由于仅用酸洗涤金属镍并
使其与含有氯化钴的水溶液接触,因此,能够简
单地从含有氯化钴的水溶液中去掉杂质。



1. 一种氯化钴水溶液的纯化方法,其特征在于,其是使金属镍与含有氯化钴的水溶液接触从而通过置换反应去除杂质的方法,

在使所述金属镍与所述含有氯化钴的水溶液接触之前,用pH2.5以下的酸性液洗涤所述金属镍。

2. 如权利要求1所述的氯化钴水溶液的纯化方法,其特征在于,使常温的所述含有氯化钴的水溶液与所述金属镍接触。

3. 如权利要求1或2所述的氯化钴水溶液的纯化方法,其特征在于,所述杂质为铜。

4. 如权利要求1、2或3所述的氯化钴水溶液的纯化方法,其特征在于,将去除了所述杂质的含有氯化钴的水溶液作为非水系电解质二次电池中的正极材料的原料使用,所述正极材料在组成中包含镍和钴。

5. 如权利要求4所述的氯化钴水溶液的纯化方法,其特征在于,所述含有氯化钴的水溶液是镍冶炼工序的工序液。

氯化钴水溶液的纯化方法

技术领域

[0001] 本发明涉及氯化钴水溶液的纯化方法。

背景技术

[0002] 钴是稀有金属,其是作为合金的材料使用的贵重金属。另外,作为除合金以外的用途,钴也作为电池的电极材料使用。例如,在作为近年来进行开发的车载用非水系电解质二次电池的锂离子电池的正极材料中也使用钴。

[0003] 当制造作为这种非水系电解质二次电池的锂离子电池的正极材料时,通常形成被称为前体的金属氢氧化物,其是将以规定比率混合的金属盐水溶液进行中和而制成的。如果将该前体与锂化合物混合并进行烧成,则可制造正极材料。而且,当制造包含钴的正极材料时,在制造上述金属盐的水溶液时使用包含钴的盐(例如,硫酸钴、氯化钴等钴盐)。

[0004] 对于上述钴盐,能够作为冶炼镍矿石等工序的副产物得到。具体而言,采用湿式处理进行杂质的纯化,由此时生成的钴盐溶液生成钴盐。然而,在镍矿石等中,除了镍、钴以外,还包含锰、铁、铜、铬等各种杂质。如果钴盐溶液中也包含杂质,则有可能在钴盐中混入杂质。而且,如果使用含有杂质的钴盐来制造正极材料,则杂质有可能混入正极材料中。

[0005] 正极材料中,杂质的存在对正极材料的性能即电池特性产生很大影响。特别是,如上所述的锂离子电池由于为高容量且高电压,因此,微量杂质的存在会对电池特性产生很大影响,因此,对钴盐等原料的杂质的规格管理得极其严格。其中,由于铜是对电池性能造成很大影响的重要的杂质,因此,需要严格地管理钴盐等原料所含的铜的量。

[0006] 作为减少钴盐所含的铜等杂质的方法,已知溶剂萃取法、电解法等方法。即,如果通过溶剂萃取法、电解法从钴盐溶液中去除铜,则能够减少钴盐溶液中的铜浓度即钴盐所含的铜的量。然而,这些方法不能将可分离的铜的下限浓度降低得那么低。另外,由于这些方法需要混合沉降器等溶剂萃取装置、电解槽、电源这样的大规模的装置,因此,存在设备投资增加、处理成本升高等问题。

[0007] 作为与溶剂萃取法、电解法相比更简单的方法,存在沉淀法。对于沉淀法,由于添加中和剂、硫化剂等使沉淀物生成而分离出杂质,因此广泛用于铜等重金属的排水处理等。

[0008] 对于使用硫化剂将铜沉淀为硫化物从而去除的硫化法而言,铜的硫化物的溶解度非常小(水的溶解度:在18℃的条件下为 3.4×10^{-4} g/L),具有能够显著降低溶液中铜的浓度的优点。但是,由于使用有害的硫化氢气体作为硫化剂,因此,需要保障操作者的安全、采取环境措施。采用各种方法以对硫化氢进行控制(例如,专利文献1),但是由于装置结构变得复杂,因此存在对于附加设备的成本升高的问题。

[0009] 另外,也考虑采用中和沉淀法:添加像氢氧化钠那样的碱,生成重金属的氢氧化物沉淀并去除。采用中和沉淀法去除铜时,从溶解度的观点出发,通常将溶液的pH调整为pH8至12的范围(例如,非专利文献1)。但是,由于钴也在相同的pH区域产生沉淀,因此,将中和沉淀法用于钴盐溶液时,铜与钴一同沉淀,导致钴损失。在降低钴成本方面,考虑在比上述范围更低的pH区域去除铜。对于氢氧化铜,虽然能够在比pH8更低的pH条件下产生沉淀,但

其溶解度增加。因此,不能将钴盐溶液中铜的浓度降低得那么低。具体而言,为了防止钴损失,需要将钴的溶解度设为100g-钴/L以上,由于钴的溶解度积为 2.2×10^{-16} ,因此pH必须为6以下。另一方面,由于铜的溶解度积为 2.2×10^{-20} ,在pH6时铜的溶解度为14mg-铜/L,因此铜的分离性变差。

[0010] 除此之外,考虑通过置换法(cementation)去除铜。置换法是用电学上的贱金属(活泼金属)将要去除的金属离子还原而去除的方法。因此,如果使用比铜更活泼的金属,则能够从溶液中去除铜。例如,由于钴是比铜更活泼的金属,因此,如果使用钴金属,则能够使氯化钴溶液中的铜沉淀而去除。

[0011] 在置换法中,由于使用的贱金属离子化而溶解在溶液中,因此,必须使用即使溶解也不会产生问题的金属,但是由于上述钴金属为正极材料,因此即使残留在钴盐溶液中也不会对电极性能造成影响。

[0012] 现有技术文献

[0013] 专利文献

[0014] 专利文献1:国际公开第2003/20647号;

[0015] 非专利文献1:吉村二三隆著,“水处理技术讲座(これでわかる水处理技術)”,技术评论公司,2011年。

发明内容

[0016] 发明所要解决的问题

[0017] 但是,钴金属通常以钴板的形式流通,难以获得反应性好的粉末、团块。总之,当使用钴金属通过置换从钴盐溶液中分离出铜时,由于仅使用反应性低的钴板,因此,去除铜的效率变差。

[0018] 在提高反应性方面,考虑提高钴盐溶液的液温的方法。即,如果在对钴盐溶液进行升温的状态下用钴板进行置换,则有可能能够提高钴板与铜的反应性。但是,为了对钴盐溶液进行升温,需要用于升温的能量、用于升温的设备,导致成本增加。

[0019] 而且,由于置换反应为发热反应,因此,钴盐溶液的液温随着反应而上升。当在对钴盐溶液进行升温的状态下操作时,由于反应的发热有可能造成液温过度上升。于是,置换反应进一步加速,需要解决反应时产生的氢气的方法,析出的铜容易成为微粉。成为微粉的铜即使析出也容易再溶解在钴盐溶液中,有可能不能充分降低钴盐溶液中的铜浓度。特别是,在氯化钴溶液中,铜微粉再溶解的倾向显著,而且,存在以微粉状态析出的铜容易氧化、回收后容易发热等问题。

[0020] 因此,目前,当从钴盐溶液中去除铜时,为了在不增加设备投资的情况下稳定地降低铜浓度,虽然操作效率下降,但仍然使用反应性低的钴板通过置换反应进行铜的去除。

[0021] 本发明是鉴于上述情况完成的,其目的在于,提供能够高效地从钴盐溶液中去除杂质的氯化钴水溶液的纯化方法。

[0022] 解决问题的技术手段

[0023] 第一发明的氯化钴水溶液的纯化方法的特征在于,其是使金属镍与含有氯化钴的水溶液接触从而通过置换反应去除杂质的方法,在使所述金属镍与所述含有氯化钴的水溶液接触之前,用pH2.5以下的酸性液洗涤该金属镍。

[0024] 第二发明的氯化钴水溶液的纯化方法的特征在于,在第一发明中,使常温的所述含有氯化钴的水溶液与所述金属镍接触。

[0025] 第三发明的氯化钴水溶液的纯化方法的特征在于,在第一或第二发明中,所述杂质为铜。

[0026] 第四发明的氯化钴水溶液的纯化方法的特征在于,在第一、第二或第三发明中,去除了所述杂质的含有氯化钴的水溶液是作为非水系电解质二次电池中的正极材料的原料使用的溶液,所述正极材料在组成中含有镍和钴。

[0027] 第五发明的氯化钴水溶液的纯化方法的特征在于,在第四发明中,所述含有氯化钴的水溶液是镍冶炼工序的工序液。

[0028] 发明效果

[0029] 根据第一发明,由于用pH2.5以下的酸性液洗涤金属镍,因此,金属镍表面的钝化膜被去除。对于金属镍而言,由于钝化膜被去除,因此,如果其与含有氯化钴的水溶液接触,则能够通过置换反应使比金属镍更惰性的杂质析出。而且,由于仅用酸洗涤金属镍并使其与含有氯化钴的水溶液接触,因此,能够简单地从含有氯化钴的水溶液中去除杂质。

[0030] 根据第二发明,由于直接在常温条件下与氯化钴的水溶液接触,因此,不需要对氯化钴水溶液进行升温。因此,由于不需要用于升温的设备,因此不需要增加设备投资。另外,即使发生置换反应,氯化钴水溶液的液温也不会过度上升,因此能够进行稳定的操作。

[0031] 根据第三发明,由于铜被去除至低浓度,因此,能够使由氯化钴水溶液制造的钴盐所含的铜浓度降低。因此,纯化后的氯化钴水溶液能够用于制造适于下述原料的钴盐,该原料制造像非水系电解质二次电池的材料那样的因铜的存在而受到不良影响的物质。

[0032] 根据第四发明,能够大幅度降低氯化钴水溶液中的杂质浓度,另一方面,能够使氯化钴水溶液成为包含镍的水溶液。因此,纯化后的氯化钴水溶液能够作为非水系电解质二次电池中的正极材料的原料使用,所述正极材料在组成中包含镍和钴。

[0033] 根据第五发明,如果对铜等杂质进行处理,则能够将纯化后的氯化钴水溶液直接作为非水系电解质二次电池中的正极材料的原料使用,所述正极材料在组成中包含镍和钴。因此,由于不需要由镍冶炼工序的工序液制造钴盐,因此,也能得到能够有效地制造非水系电解质二次电池的正极材料的优点。

附图说明

[0034] 图1是本发明的氯化钴水溶液的纯化方法的概略流程图。

[0035] 图2是表示实施例的结果的图。

具体实施方式

[0036] 本发明的氯化钴水溶液的纯化方法是将含有氯化钴的水溶液所含的杂质去除的方法,具有在不增加设备投资的情况下能够稳定地降低杂质浓度的特征。

[0037] 通过本发明的氯化钴水溶液的纯化方法去除杂质的水溶液(对象水溶液)只要是含有氯化钴的水溶液(以下,仅称为氯化钴水溶液)即可。例如,能够将以下水溶液作为对象水溶液:在冶炼镍矿石等的工序中通过湿式处理纯化杂质时生成的水溶液(镍冶炼的中间工序液);为了从使用后的电池等的二次原料、由镍冶炼工序的排水处理产生的淤泥等中回

收钴而进行湿式处理时产生的水溶液等。

[0038] 对通过本发明的氯化钴水溶液的纯化方法生成的水溶液(生成水溶液)的用途也没有特别的限定。例如,能够作为制造电钴、钴盐的原料使用,在非水系电解质二次电池中也能够作为在组成中包含钴的正极材料的原料使用。如后所述,由于生成水溶液是包含镍的水溶液,因此,能够作为非水系电解质二次电池中的在组成中包含镍和钴的正极材料的原料使用。例如,生成水溶液能够作为三元系(NCM)、镍系(NCA)的锂离子电池的正极材料的原料使用。

[0039] 特别是,如果采用镍冶炼的中间工序液作为对象水溶液,并将生成水溶液作为非水系电解质二次电池中的在组成中包含钴(或者镍和钴)的正极材料的原料使用,则也能得到能够有效地制造非水系电解质二次电池的正极材料的优点。

[0040] 即,对于非水系电解质二次电池的正极材料而言,对以规定比率混合的金属盐的水溶液进行中和而制成的被称为前体(precursor)的金属氢氧化物的前驱体进行烧成而制造。此时,对于金属盐水溶液,溶解固体物质(镍盐、钴盐等)而制备水溶液。另一方面,固体物质由包含镍盐、钴盐等的镍冶炼的中间工序液制造。于是,镍盐、钴盐等由水溶液的状态暂时形成固体物质后,再次溶解,制备镍盐、钴盐水溶液(原料水溶液)。认为相对于镍冶炼的中间工序液,原料水溶液的杂质减少,能够认为固体物质的生成和溶解耗费多余的劳力及成本。

[0041] 但是,如果将镍冶炼的中间工序液作为对象水溶液,通过本发明的氯化钴水溶液的纯化方法形成去除了杂质的生成水溶液,则能够直接将该生成水溶液作为正极材料的原料使用。于是,由于能够省略固体物质的生成和固体物质的溶解的工序,因此能够有效地制造非水系电解质二次电池的正极材料。

[0042] 进一步地,在本发明的氯化钴水溶液的纯化方法中,只要是比镍、钴更惰性的金属,就能够作为杂质去除。例如,能够将铜、银等作为杂质从水溶液中去除。特别是,如果采用本发明的氯化钴水溶液的纯化方法以从氯化钴水溶液中去除铜,则能够将铜去除至低浓度(例如,0.5~1.0mg/L左右)。于是,由于能够降低由氯化钴水溶液制造的钴盐的铜浓度,因此,能够制造适于下述原料的钴盐,该原料制造像非水系电解质二次电池的材料那样的因铜的存在而受到不良影响物质。另外,如上所述,将生成水溶液直接作为正极材料的原料使用时,作为对电池性能造成很大影响的重要杂质的铜已去除至低浓度,因此,所制造的正极材料的品质升高。

[0043] 下面,以从氯化钴水溶液中去除作为杂质的铜的情况为代表进行说明。当然,采用同样的方法也能够去除其他杂质。

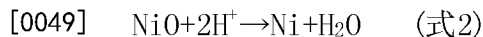
[0044] (本发明的氯化钴水溶液的纯化方法)

[0045] 本发明的氯化钴水溶液的纯化方法是通过置换反应将含有氯化钴的水溶液(氯化钴水溶液)所含的杂质去除的方法。

[0046] 图1示出了本发明的氯化钴水溶液的纯化方法的概略流程图。如图1所示,在本发明的氯化钴水溶液的纯化方法中,使金属镍与作为对象水溶液的含铜的氯化钴水溶液接触,通过置换反应去除铜。将该置换反应的化学式示于式1。根据式1可知,通过置换反应,金属镍溶解而成为镍离子,铜离子以金属铜的形式析出。

[0047]
$$\text{Ni} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{Cu} \quad (\text{式}1)$$

[0048] 另一方面,对于金属镍,通常其表面具有作为氧化物的钝化膜,因该钝化膜的存在而阻碍金属镍的溶解。因此,在本发明的氯化钴水溶液的纯化方法中,在使氯化钴水溶液与金属镍接触之前,用酸进行洗涤处理。具体而言,用pH2.5以下的酸性液进行洗涤处理。如果用这种酸进行洗涤处理,则根据式2所示的反应,金属镍表面的钝化膜被去除,镍原子在金属镍表面露出。



[0050] 如上所述,如果去除钝化膜而使镍原子露出,则通过使氯化钴水溶液与该金属镍接触,能够使上述置换反应容易发生。即,由于镍溶解在氯化钴水溶液中,能够使铜析出,因此,能够降低氯化钴水溶液中的铜浓度(铜离子浓度)。

[0051] (关于氯化钴水溶液的温度)

[0052] 本发明的氯化钴水溶液的纯化方法采用不同的工序进行钝化膜的去除和置换反应。因此,与同时进行钝化膜的去除和置换反应的情况相比,能够降低置换反应时的氯化钴水溶液的温度。

[0053] 在同时进行钝化膜的去除和置换反应的情况下,为了使水溶液与钝化膜发生反应,必须将水溶液的温度保持在60℃以上。

[0054] 但是,对于本发明的氯化钴水溶液的纯化方法而言,在使金属镍与氯化钴水溶液接触之前(发生置换反应之前)去除钝化膜。因此,氯化钴水溶液能够维持在发生置换反应的温度程度。即,在将氯化钴水溶液保持为常温(10~30℃左右)的情况下,通过置换反应能够使铜析出并去除。于是,由于不需要将氯化钴水溶液升温,因此,能得到不需要用于升温的设备、不需要增加设备投资的优点。而且,由于氯化钴水溶液为常温,因此,即使置换反应造成氯化钴水溶液的液温上升,液温也不会达到过高的温度(需要耐热设备时的60度以上),因此能够进行稳定的操作。

[0055] 当然,可以将氯化钴水溶液升温以促进置换反应,在该情况下,优选将氯化钴水溶液的液温升温至30~40度左右。只要为这种温度,即使发生置换反应,也能够防止氯化钴水溶液的液温达到过高的温度(需要耐热设备时的60度以上)。

[0056] (关于金属镍)

[0057] 与氯化钴水溶液接触的金属镍可以为任意形状。例如,能够使用板状、粉末、团块的粉碎物等的金属镍。特别是,在提高置换反应的效率时,优选比表面积大的粉末、团块的粉碎物。

[0058] (关于氯化钴水溶液与金属镍的接触)

[0059] 对使氯化钴水溶液与金属镍接触的方法没有特别的限定,只要使两者以在两者接触的界面发生置换反应的程度接触即可。例如,可以使金属镍浸渍在氯化钴水溶液中,也可以使氯化钴水溶液在金属镍中(在粉末、团块粉碎物的情况下)通过。另外,还可以使氯化钴水溶液沿金属镍的表面(在板状的情况下)流动。需要说明的是,在使置换反应高效地发生时,优选使金属镍浸渍在氯化钴水溶液中。

[0060] (对于酸性液而言)

[0061] 酸性液只要能够去除金属镍的钝化膜就没有特别的限定。例如,能够使用盐酸、硫酸、硝酸等酸性液。需要说明的是,如果是在将酸性液和金属镍一同供给于氯化钴水溶液而发生置换反应的情况下,酸性液优选盐酸。

[0062] 另外,对酸性液的pH也没有特别的限定,只要是能够去除金属镍的钝化膜的pH即可。例如,如果酸性液为盐酸、硫酸时,只要将pH设为2.5以下,就能够去除金属镍的钝化膜。

[0063] 需要说明的是,由于pH过低时钝化膜下的金属镍也溶解,因此,有助于置换的金属镍减少,效率变差。另外,由于单位时间产生的氢的量增多,因此,需要额外的安全装置,导致设备成本增加。因此,优选将酸性液的pH调整为1.5以上且2.5以下,更优选调整为1.7以上且2.3以下。

[0064] (氯化钴水溶液的pH)

[0065] 对于氯化钴水溶液的pH,只要是使置换反应发生的程度即可,没有特别的限定。例如,pH过低时,无论置换反应如何,金属镍都溶解。于是,有助于置换的金属镍减少,效率变差。另外,由于单位时间产生的氢的量增多,因此,需要额外的安全装置,设备成本增加。

[0066] 因此,优选将氯化钴水溶液的pH调整为1.5以上且2.5以下,更优选调整为1.7以上且2.3以下。

[0067] 实施例

[0068] 确认了通过本发明的氯化钴水溶液的纯化方法去除杂质的效果。

[0069] 在实验中,将金属镍浸渍在氯化钴水溶液中,确认了氯化钴水溶液中的铜浓度如何变化。

[0070] 在实验中,对于氯化钴水溶液而言,使用在pH为0.3、铜浓度为45mg/L且钴浓度为67g/L的氯化钴水溶液400mL中添加浓度为2mol/L的氢氧化钠水溶液并将pH调整为2.0而成的氯化钴水溶液。

[0071] 作为金属镍,使用镍团块的粉碎物40g。

[0072] (实施例1)

[0073] 使镍团块的粉碎物40g在3mol/L的盐酸40ml中浸渍5分钟,用酸进行洗涤处理(酸洗处理)。

[0074] 将该镍团块的粉碎物添加在常温(20℃)的氯化钴水溶液中,搅拌混合8小时。

[0075] (比较例1)

[0076] 将未进行酸洗处理的镍团块的粉碎物40g添加在常温(20℃)的氯化钴水溶液中,搅拌混合7小时。

[0077] (比较例2)

[0078] 将未进行酸洗处理的镍团块的粉碎物40g添加在用水浴升温至80℃的氯化钴水溶液中,搅拌混合3小时。

[0079] 在上述实施例1~比较例2的各实验的搅拌混合中,每1小时对上清液进行取样,使用ICP发光分析法(测定装置:日本精工电子有限公司(Seiko Instruments Inc.)制、型号SPS3000)确认氯化钴水溶液中的铜浓度。

[0080] 将结果示于图2。

[0081] 如图2所示,在不对镍团块的粉碎物实施酸洗处理且在常温(20℃)条件下反应的比较例1中,铜浓度减少至3mg/L左右为止需要3~4小时。

[0082] 另一方面,在不对镍团块的粉碎物实施酸洗处理且在80℃条件下进行置换反应的比较例2中,1小时能够将铜浓度降低为3mg/L左右。

[0083] 在实施例1中,尽管在常温(20℃)条件下反应,但是,能够以与比较例2相同的时间

(1小时)将铜浓度降低至3mg/L左右。即,确认了在实施例1中,能得到与将氯化钴水溶液升温的情况相同的反应速度,即使不升温也能得到充分的铜去除效果。

[0084] 根据以上结果确认了,通过导入酸洗工序作为置换工序的前工序,从而即使降低反应温度也能够缩短从氯化钴水溶液中去除铜的时间(反应时间)。

[0085] 工业实用性

[0086] 本发明的氯化钴水溶液的纯化方法适于从作为非水系电解质二次电池的原料使用的氯化钴水溶液中去除杂质的方法。

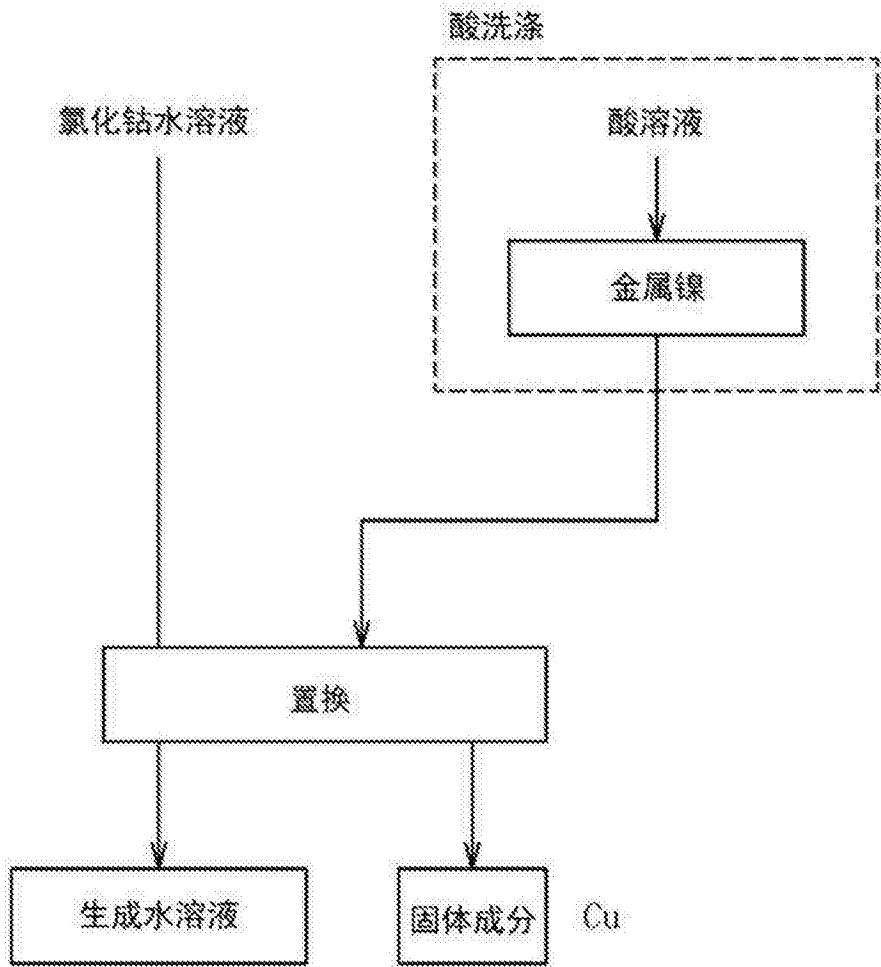


图1

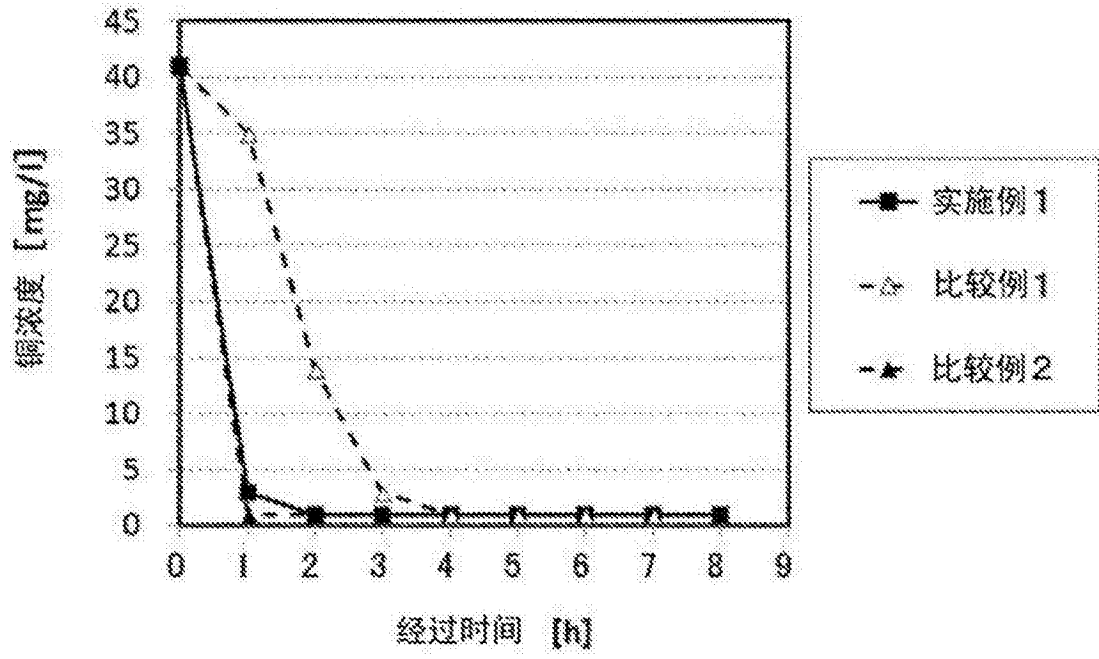


图2