



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111278997 A

(43)申请公布日 2020.06.12

(21)申请号 201880048086.1

(22)申请日 2018.06.08

(30)优先权数据

62/519,457 2017.06.14 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.01.19

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/AU2018/050569 2018.06.08

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/227237 EN 2018.12.20

(71)申请人 城市采矿有限公司

地址 澳大利亚西澳大利亚

申请人 NMR 360股份有限公司

(72)发明人 布莱恩·哈里斯 卡尔·怀特

(74)专利代理机构 武汉开元知识产权代理有限公司 42104

代理人 樊戎

(51)Int.Cl.

G22B 23/00(2006.01)

G22B 23/06(2006.01)

G22B 3/20(2006.01)

G22B 3/44(2006.01)

权利要求书2页 说明书6页 附图2页

(54)发明名称

由各种供给材料生产钴及相关氧化物的方法

(57)摘要

本发明公开了一种从矿石、精矿、尾矿、废合金和废电池中以氧化形式回收钴、镍和锰的方法,该方法特别适合直接用于锂离子电池的制造。该方法的独特之处在于能够回收钴,特别是,从浓缩溶液中回收钴,该浓缩溶液中镍和钴的比例接近于1,而不是以更常见的10:1或1:100。该方法包括在不同的pH值和ORP(氧化还原电位)的条件下选择性氧化沉淀每种金属。次氯酸钠是优选的沉淀剂,因为它不产生任何酸,因此在选定的pH值下能够自我缓冲。该方法的独特之处是使用Mn(VII)影响Mn(II)的沉淀。

1. 一种从含Co和Ni的水溶液中回收钴的方法,其特征在于,所述方法包括:
提供含Co和Ni的水溶液,所述含Co和Ni的水溶液的pH值为约4.5~约6.5,且根据Pt-Ag/AgCl电极测量的所述含Co和Ni的水溶液的氧化还原电位为约750~约900mV;
用一定量的次氯酸盐处理所述含Co和Ni的水溶液,以将一部分钴氧化和沉淀为CoOOH,并形成贫Co的Ni水溶液;和
将贫Co含Ni水溶液与CoOOH分离。
2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,次氯酸盐的量是亚化学计量的量。
3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,亚化学计量的量的次氯酸盐足以将高达90%的钴沉淀为CoOOH。
4. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,所述方法还包括:
用一定量的次氯酸盐处理所述贫Co含Ni水溶液,以基本上将所述贫Co含Ni水溶液中残余的钴氧化和沉淀为CoOOH并形成贫化Co含Ni水溶液;和
将所述贫化Co含Ni水溶液与CoOOH分离。
5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述含Co和Ni的水溶液的pH值为约5.0~约5.5。
6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述含Co和Ni的水溶液的氧化还原电位为约800~850mV。
7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,执行处理所述含Co和Ni的水溶液的步骤的时间少于2小时。
8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,执行处理所述含Co和Ni的水溶液的步骤的时间为至少30分钟。
9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在所述含Co和Ni的水溶液中,Co:Ni的比例为约100:1~约1:10。
10. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于,Co:Ni的比例约为小于或等于5。
11. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述方法还包括Ni沉淀步骤,所述Ni沉淀步骤包括将沉淀剂添加到所述贫化Co含Ni水溶液中,以沉淀镍以及将镍与所述溶液分离。
12. 根据权利要求11所述的方法,其特征在于,所述沉淀剂是碳酸盐。
13. 根据权利要求11所述的方法,其特征在于,在添加所述沉淀剂之前,将所述贫化Co含Ni水溶液的pH值调节至约7.5~8.5。
14. 根据权利要求11所述的方法,其特征在于,所述Ni沉淀步骤在45~80°C的温度下进行。
15. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述含Co和Ni的水溶液基本上不含Cu、Fe和Mn。
16. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述方法包括:
用沉淀剂处理至少包含Mn、Co和Ni的前体溶液,以选择性地形成Mn沉淀物;和
分离所述Mn沉淀物,形成所述含Co和Ni的水溶液。
17. 根据权利要求16所述的方法,其特征在于,在用所述沉淀剂处理所述前体溶液之前,将所述前体溶液的pH值调节至约3.5~约5.0。
18. 根据权利要求16所述的方法,其特征在于,所述沉淀剂是高锰酸盐,且所述高锰酸

盐使Mn氧化,以形成MnO₂的沉淀物。

19.根据权利要求18所述的方法,其特征在于,添加足够的高锰酸盐,以将所述前体溶液的氧化还原电位调节为通过Pt-Ag/AgCl电极测得的约700~约800mV。

20.根据权利要求16所述的方法,其特征在于,在用所述沉淀剂处理所述前体溶液之前,对所述前体溶液进行处理,以去除铁和铜。

由各种供给材料生产钴及相关氧化物的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及由各种主要含钴的供给材料生产钴及相关氧化物的方法。

背景技术

[0002] 可充电的锂离子电池的使用一直在稳定增长,且随着电动汽车变得更加可靠和可用,再加上对非高峰(off-peak)大规模电力存储的需求不断增加,这种增长将大大增加。根据各种估计,高纯度的钴将大量短缺,特别是到2020年。

[0003] 没有主要的钴矿开采,金属通常作为开采铜(非洲铜矿带)或镍(加拿大和红土矿)的副产品回收。在前者中,在通过对浓缩物进行浸出(leaching)而得到的硫酸钴溶液中,钴与镍的比例通常约为100:1,而在后者中,钴与镍的比例通常为1:10。因此,在常规工艺中,要求要么从钴溶液中去除少量的镍,要么从镍溶液中去除少量的钴。

[0004] 另外,可以预期的是,从回收的废旧锂离子电池、类似电池以及特种合金中回收钴和其它金属将变得很重要,以便特别回收钴、锰和镍。然而,与上面提到的副产品来源的开采不同,钴与镍(以及钴与锰)的比例通常接近于1(unity)。因此,每种金属不仅仅反映了纯化问题,而且反映了主要的回收机会,但同时也反映了分离问题。目前,还没有将所有这些金属以高纯度状态作为有价值的商品从这些原料中分离出来的方法。

[0005] 弗莱特·S·道格拉斯在名称为“湿法冶金中分离钴和镍:综述”的文章(2004年发表在杂志《可持续发展化学12》上,第81-91页)中评述了用于从镍中分离出少量钴或者从钴中分离出少量镍的所有方法。他得出的结论是用溶剂萃取工艺替代沉淀工艺,从而从镍中去除钴,且离子交换是在硫酸盐介质中有效从钴中去除镍的唯一方法。

[0006] 而且还评述了与本发明有关的从镍溶液中去除钴的氧化沉淀方法。等效溶剂萃取和离子交换方法的情况非常相似,应注意的是,所有这些重要的问题都在于控制pH值,特别是,如果存在大量的钴(即接近上述1:10的比例)。还应注意的是,即使是强氧化剂,如Caro's Acid (H_2SO_5 , 过氧单硫酸),有时称为超级氧化剂,通常也不足以有效地去除钴。另外,所有这些试剂都会产生酸,需要同时添加大量的碱。

[0007] 邓恩·G·M、舒伯特·H·W和霍利迪·H·E在名称为“用超级氧化剂进行镍钴分离”的文章(1997年发表于杂志《镍钴97》,卷1,“湿法冶金以及镍和钴的精炼”,由库珀·W·C和米海洛夫·I(CIM,蒙特利尔)编辑,第197-210页)中描述了用Caro's Acid和臭氧作为氧化沉淀的方法。与弗莱特的文章一样,要注意的是,pH值的控制很重要,且含有大量镍的钴产品需要重新处理。毫无疑问的是,由于停留时间长,大量的镍被共沉淀(co-precipitated)。

[0008] 通过回收,特别是从各种类型的锂离子电池中回收,更特别是从所谓的NMC(镍-锰-钴)电池和合金(如巴氏合金)中回收,钴与镍的比例远低于上面提到的那些比例,经常接近于1。上述提及的氧化沉淀方法是不充分的,因为它们需要大量的碱,并且通常会共沉淀出大量的镍和钴。

[0009] 现在正在研究钴的不同回收方法,但是没有一种方法可以产生直接适用于电池制

造的纯钴产品。例如,Retrievv科技公司申请的名称为“从锂离子电池中回收和再生锂阴极材料的方法”且发明人为诺维斯·史密斯·W和斯沃弗·斯科特的美国专利US8,882,007B1(公开日为2014年11月11日)中描述了一种使原始锂阴极材料再生的方法。

[0010] 从根本上讲,该方法也是火法冶金工艺,需要“低温”(相对于熔炼)焙烧步骤并进行物理分离。然后,添加额外的氢氧化锂,以使回收的阴极材料的锂含量恢复至其原始组成。实际上,这并不是一个回收方法,而是重新恢复原始组成的方法之一。

[0011] 彰利樋口等人发表的名称为“从废锂离子电池的阴极材料中选择性回收锂”的文章(在JOM发表于2016年10月,第68卷,第10期,第2624-2631页)指出强烈需要提供一些比目前的金属回收方法更简单的方法。有点出乎意料的方法是试图选择性地回收锂,而不是更有价值的钴。它通过使用过硫酸钠在高氧化浸出的条件下实现。获得了锂的高回收率,同时抑制了其它金属组分的溶解。过硫酸钠的高氧化潜能有效地阻止了钴的溶解。

[0012] 格拉茨·埃里克、萨·奇娜、阿佩利安·迪兰和王彦发表的名称为“回收废旧锂离子电池的闭环方法”的文章(2014年发表于杂志《电源262》,第255-262页)中描述了一种回收废旧电池的方法。它们的回收方式是沉淀混合的镍-钴-锰氢氧化物,然后调节其组成,以重新制造原始的电池材料。其它许多文章中也报道了这种回收方式。

[0013] 梅希姆·帕拉蒂玛、潘迪·B·D和曼坎德·T·R发表的名称为“在着重于浸出动力学的还原剂存在的情况下,对废锂离子电池进行湿法冶金处理”的文章(2015年发表在杂志《化学工程学报281》,第418-427页)中描述了一种通过用草酸沉淀草酸钴从浸出溶液中回收钴的方法。然而,发生了草酸镍的大量共沉淀,钴纯度约为95%。其它许多研究人员也报道了使用草酸的类似方法。

[0014] 从前面所述的内容可以显而易见的得到的是,还没有任何通用方法或方法的组合能够用于从浓缩的浸出溶液中高效回收纯净形式的钴。如果有这样的方法,那么能从多种不同的原料中高效回收钴和与钴相关的金属(即锰和镍)将是有益的。这很重要,因为预计在下一个五年中,钴的供应量将大大短缺。

[0015] 据此,期望提供一种在避免现有技术方法的一个或多个问题的同时提高钴的回收率的方法。

[0016] 说明书中对任何现有技术的引用不是承认或暗示该现有技术在任何管辖范围内构成公知常识的一部分或者可以合理地期望该现有技术,而是应当被理解和认为是相关的和/或本领域技术人员能将其与其它现有技术相结合。

发明内容

[0017] 在本发明的一个方面,提供了一种从含钴和镍的水溶液中回收钴的方法,该方法包括:

[0018] 提供含钴和镍的水溶液,含钴和镍的水溶液的pH值为约4.5~约6.5,且根据Pt-Ag/AgCl电极测量的含钴和镍的水溶液的氧化还原电位为约750~约900mV;

[0019] 用一定量的次氯酸盐处理含钴和镍的水溶液,以氧化和沉淀一部分钴,形成CoOOH的沉淀物并形成贫钴的镍水溶液(Co-lean Ni-aqueous solution);和

[0020] 将贫钴含镍水溶液与CoOOH分离。

[0021] 与通常以二价态回收钴盐的现有技术方法相反,上述方法有利地以三价态的氧化

态回收钴。三价态的钴产品具有特殊的经济价值,因为对于需要三价态钴的应用,尤其是在电化学过程(例如电池工作)中,它省去了进一步的处理步骤(例如,二价钴的氧化)。

[0022] 在一个实施方案中,含Co和Ni的水溶液是氯化物溶液和/或硫酸盐溶液。

[0023] 在一个实施方案中,Co为 Co^{2+} 阳离子的形式。Ni为 Ni^{2+} 阳离子的形式。

[0024] 在一个实施例中,次氯酸盐的量是亚化学计量的量(sub-stoichiometric amount)。优选地,亚化学计量的量的次氯酸盐足以将高达90%的钴沉淀为 CoOOH 。有利地,发明人发现,使用亚化学计量的量的次氯酸盐可提供一种沉淀物,该沉淀物基本上是纯的 CoOOH 且基本上不含其它金属。这种高纯度特别重要,因为许多应用(例如,在电化学过程中)需要高纯度才能有效。“基本上不含其它金属”是基于比较基础,与Co(基于元素Co)相比,沉淀物中其它金属(例如Ni)的含量为0.5wt%或更少。优选的次氯酸盐是 NaOCl 。

[0025] 在使用亚化学计量的量的次氯酸盐的实施方案中,溶液中残留有可回收的残留钴。因此,在本实施例的一种形式中,该方法还包括:

[0026] 用一定量的次氯酸盐处理贫钴含镍水溶液,以基本上将贫钴含镍水溶液中残余的钴氧化和沉淀为 CoOOH 并形成贫化钴含镍水溶液(Co-barren Ni-containing aqueous solution);和

[0027] 将贫化钴含镍水溶液与 CoOOH 分离。

[0028] 在一个实施例中,含Co和Ni的水溶液的pH值为约5.0~约5.5。

[0029] 在一个实施方案中,含Co和Ni的水溶液的氧化还原电位为约800~850mV。

[0030] 在一个实施方案中,执行处理含Co和Ni的水溶液的步骤的时间少于2小时。

[0031] 在一个实施方案中,执行处理含Co和Ni的水溶液的步骤的时间为至少30分钟。

[0032] 在一个实施方案中,在含Co和Ni的溶液中,Co:Ni的比例为约100:1~约1:10。优选地,Co:Ni的比例约小于或等于5。

[0033] 在一个实施方案中,该方法还包括Ni沉淀步骤,该步骤包括将沉淀剂添加到贫钴含Ni水溶液中,以沉淀镍以及将镍从溶液中分离出来。

[0034] 在该实施方案的一种形式中,沉淀剂是碳酸盐。

[0035] 在该实施方案的一种形式中,在添加沉淀剂之前,将贫Co含Ni水溶液的pH值调节至约7.5~8.5。

[0036] 在该实施方案的一种形式中,Ni沉淀步骤在45~80°C的温度下进行。

[0037] 在一个实施方案中,含Co和Ni的溶液基本上不含Cu、Fe和Mn。

[0038] 在一个实施例中,该方法包括:

[0039] 用沉淀剂处理至少包含Mn、Co和Ni的前体溶液(precursor solution),以选择性地形成Mn沉淀物;和

[0040] 分离Mn沉淀物,以形成含Co和Ni的水溶液。

[0041] 在该实施方案的一种形式中,在用沉淀剂处理前体溶液之前,将前体溶液的pH值调节至约3.5~约5.0。

[0042] 在该实施方案的一种形式中,沉淀剂是高锰酸盐,且高锰酸盐氧化Mn,以形成 MnO_2 的沉淀物。优选地,添加足够的高锰酸盐,以将前体溶液的氧化还原电位调节为约700~约800mV,该值通过Pt-Ag/AgCl电极测得。

[0043] 在该实施方案的一种形式中,在用沉淀剂处理前体溶液之前,对前体溶液进行处

理,以去除铁和铜。

[0044] 通过下面的示例方式的描述并参考附图,本发明的其它方面以及前述段落中描述的其它方面的实施例将变得显而易见。

附图说明

[0045] 图1为本发明实施例的过程流程图。

[0046] 图2为根据本发明的实施例生产的固体的XRD光谱。

具体实施例

[0047] 通过对本发明原理和方面的具体实施方式的实例的解释来提供说明和说明中描述的实施例。提供这些实施例是为了解释而非限制本发明的那些原理。在下面的说明中,在整个说明书和附图中,相同的部分和/或步骤用相同的附图标记标记。

[0048] 参考以下描述和图1,将更清楚地理解本发明的实施例。

[0049] 图1为本发明实施例的从含钴、镍和锰的水溶液中回收钴、锰和镍的方法的示意图。Co、Ni和Mn以离子形式存在于溶液中。含Co、Ni和Mn的供料溶液可以是基于硫酸盐和/或氯化物的水溶液,在这种情况下,Co、Ni和Mn以硫酸盐和/或氯化物盐的形式存在且分别为Co(II)、Ni(II)或Mn(II)的形式。

[0050] 在该特定实施例中,进料溶液已经被预处理,以去除可能会干扰从含钴、镍和锰的水溶液中回收钴的金属离子,从而形成预纯化的进料溶液10。金属离子至少包括Fe和Cu。Fe和Cu可以通过本领域技术人员已知的方法去除。该方法包括用碱(如石灰)进行沉淀、电积(electrowinning)、溶剂萃取或离子交换。如果需要,可以对含Co、Ni和Mn的进料水溶液进行额外的处理步骤,以去除其它金属离子污染物。

[0051] 在该实施例中,预纯化的进料溶液10(基本上不含Fe和Cu)额外地包含Mn离子(通常是Mn(II)的形式)。发明人发现,在氧化/沉淀过程中可以有效地去除Mn(II),该氧化/沉淀过程涉及用高锰酸盐处理预纯化的进料溶液10。

[0052] 首先,用苛性钠12调节预纯化的进料溶液10,以将其pH值调高至约3.5~约5.0,优选地,约4.0~约4.5,最优选地,约4.2。然后,添加高锰酸钠14,以便优先地和选择性地氧化溶液10中的二价锰,并形成包含二氧化锰沉淀物17的沉淀物浆液15。为了实现这一目的,添加足够的高锰酸盐,以将预纯化的进料溶液10的氧化还原电位(ORP)调节至约700~约800mV(相对于Pt-Ag/AgCl电极),优选地为约750mV。在这些pH值和ORP条件下,根据硫酸盐介质的下述等式(1)选择性地和定量地回收锰并同时避免了钴或镍的沉淀:

[0053] (1) $3\text{MnSO}_4 + 2\text{NaMnO}_4 \rightarrow 5\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$

[0054] 重要的是调节高锰酸盐溶液的浓度,该浓度取决于进料溶液中锰的浓度(参见等式(1))并确保其有效地分散,因为它可能形成具有高ORP的局部区域,高ORP可促进氧化高钴(cobaltic oxide)的形成。

[0055] 高锰酸钠14是优选的氧化剂,因为它足够强大,以影响溶液中二价锰的氧化。例如,过氧化氢(常用的氧化剂)在该系统中不起作用。也可以使用高锰酸钾(比高锰酸钠更常见的化学品)。然而,它的制备成本要比高锰酸钠的制备成本更高。

[0056] 然后,使沉淀物浆液15经历固液分离16。这可以通过任何传统的手段实现,例如但

不限于絮凝(flocculation)和增稠、压滤机或真空带式过滤器。固体17是纯净形式的二氧化锰,其中一部分19被再循环,以制成高锰酸钠14。为了使高锰酸钠再生,首先将固体部分19与固体苛性钠21熔合20,然后在水23中对液态熔融物22进行淬火冷却,使其溶解13,形成高锰酸钠溶液14。如果储存,高锰酸钠溶液可能不稳定,但是,在这种情况下,应立即使用,因此不会出现此类问题。剩余的二氧化锰固体18形成了用于销售的产品。

[0057] 然后,来自固液分离16的经处理的进料溶液24进入钴沉淀的第一阶段25,钴沉淀通过添加次氯酸钠27来实现。首先,经处理的进料溶液24的pH值通过添加碱(例如苛性钠26)被调节至约4.5~约6.5,优选地,约5.0~约5.5。然后,通过添加次氯酸钠27将ORP调节至约750~约900mV,优选地,约800至~850mV(相对于Pt-Ag/AgCl电极)。发明人发现,这些pH值和ORP值允许钴的优先和选择性氧化(例如,从Co(II)到Co(III))且钴以水钴矿、水合氧化高钴、CoOOH的形式沉淀。等式(2)显示了氯化物介质的反应:



[0059] 次氯酸钠是一种常见的化学品,通常称为家用漂白剂,是一种强大的氧化剂。然而,它很少用于萃取冶金中,因为它将钠和氯化物引入到了主要的基于硫酸盐的处理方案中。但是,已经确定的是,如本发明所述,当钴和镍的浓度都很高时,它的使用特别适合于回收钴,因为它不像现有技术中描述的方法那样产生任何酸,因此不需要额外的碱,这是传统处理方案中的主要问题。

[0060] 镍也可以在这些条件下反应,这是不希望的。鉴于此,与镍的反应非常缓慢,防止镍反应的一种选择是限制停留时间。发明人发现,通过限制停留时间(例如,将其限制为小于2小时,优选地为约30~约60分钟),可以避免镍的共沉淀,从而得到基本上纯的钴产物(即不包含其它金属共沉淀物的钴沉淀物)。此外,相对钴,使用亚化学计量的量(sub-stoichiometric amount)的次氯酸钠也可以避免镍的共沉淀。在这方面,可以使用多阶段的钴氧化和沉淀工艺。举例来说,如图1所示,在第一钴沉淀阶段25中,使用足够的次氯酸钠来沉淀80~90%的钴,以确保没有其它金属(特别是镍)共沉淀。沉淀浆液28经历固液分离29,其可以通过任何方便的方式实现,例如但不限于絮凝和增稠、压滤机或真空带式过滤器。如果需要,可以将固体30干燥,以形成氧化高钴Co₂O₃。

[0061] 然后,通过添加过量的次氯酸钠33使溶液31经历钴沉淀的第二阶段32。这确保了所有钴被回收。这也可能导致少量镍的共沉淀。第二钴沉淀浆液34经历固液分离35,其可以通过任何方便的方式实现,例如但不限于絮凝和增稠、压滤或真空带式过滤器。固体36返回到流程图的浸出(leaching)阶段(未图示)。

[0062] 现在,溶液37基本上不含钴,然后经历镍沉淀38。这通过在约45°C~约80°C(优选地,约60°C~约65°C)的温度下添加碳酸钠39来实现。将溶液的pH值调节至和/或控制在约7.5~约8.5,优选地,约8.0~约8.2。沉淀浆液40经历固液分离41,其可以通过任何方便的方式实现,例如但不限于絮凝和增稠、压滤机或真空带式过滤器。固体42是纯的碳酸镍。

[0063] 如果原始溶液是硫酸盐,如果需要的话,可以对含硫酸钠和氯化钠的混合物的溶液43进行处理回收或者简单的处理,或者,如果原始溶液是氯化物,如果需要的话,可以对仅含氯化钠的溶液43进行处理回收或者简单的处理。

[0064] 通过下面的实施例举例说明本发明的原理,所述实施例是通过举例的方式提供的,不应视为限制本发明的范围。

[0065] 实施例1

[0066] 用苛性钠将含有80g/L的Co和20g/L的Ni的溶液的pH值调节至5.5,然后,添加次氯酸钠将ORP升高至850mV(相对于Pt-Ag/AgCl)。黑色固体立即形成,在过滤、洗涤和空气干燥之后,发现黑色固体含有59%的Co和仅0.2%的镍,其余部分主要为氧。图2显示了固体的XRD扫描,其表明了固体主要是水钴矿(CoOOH)以及少量混合的三氧化二钴-三氧化二镍。

[0067] 该实施例证明了该方法能够从具有高含量镍的溶液中回收高纯度形式的三价氧化钴的能力。

[0068] 可理解的是,说明书中公开和限定的发明可扩展到所提及的或从文本或附图中显而易见的两个或多个单独特征的所有替代组合。所有这些不同的组合构成了本发明的各种替代方面。

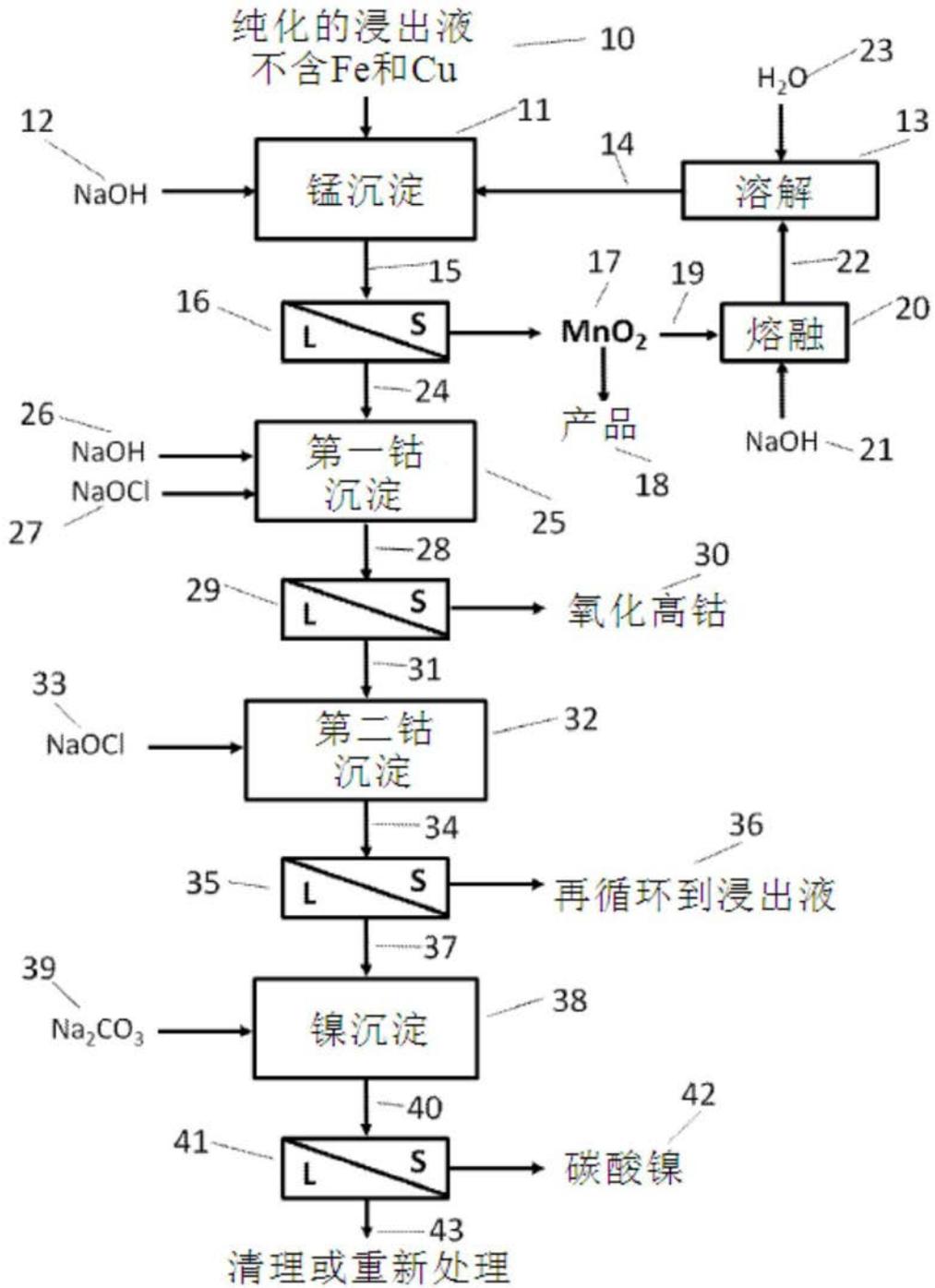


图1

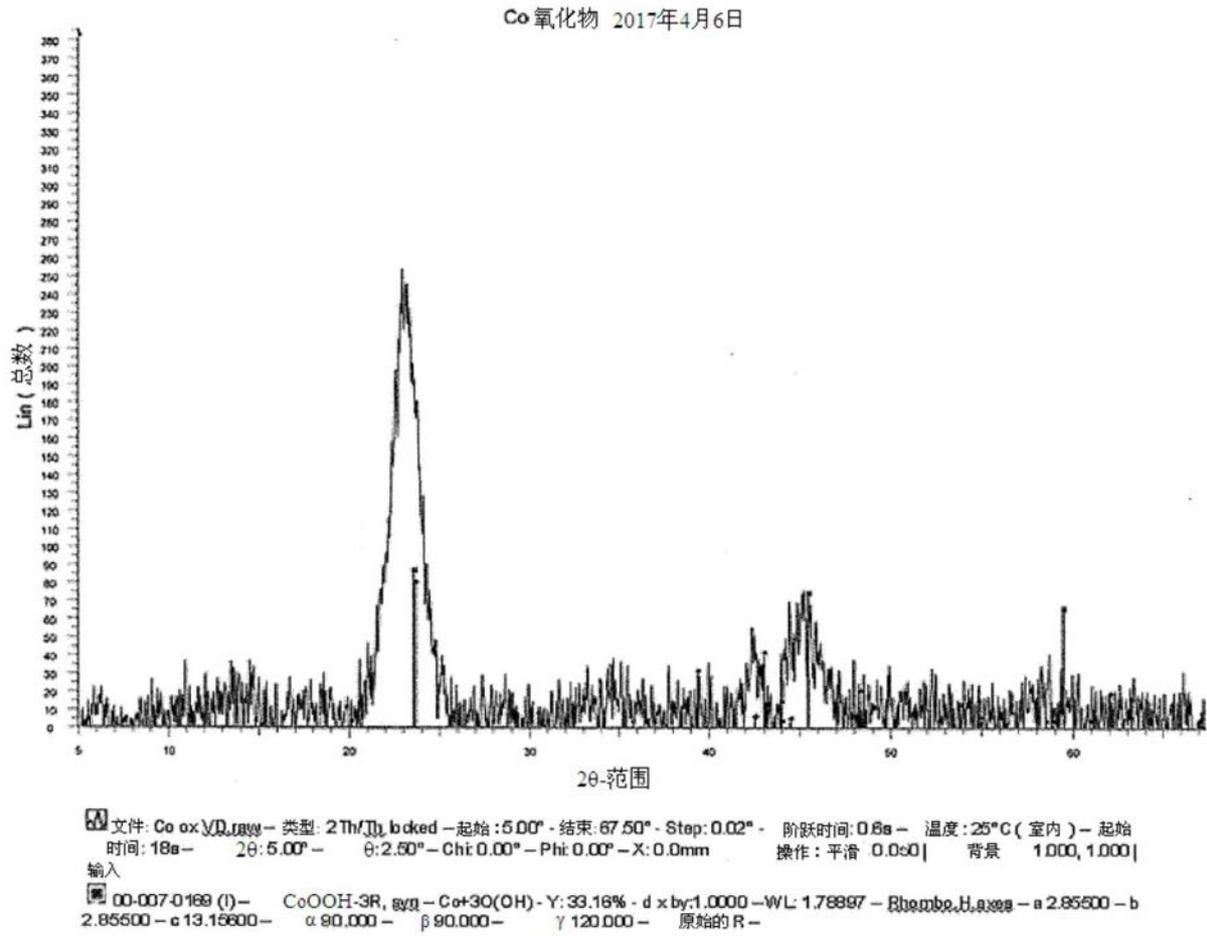


图2