



(21)申請案號：112111512 (22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 03 月 27 日
(51)Int. Cl. : C22B23/00 (2006.01) C22B3/08 (2006.01)
C22B3/26 (2006.01) C22B3/46 (2006.01)
(30)優先權：2023/01/27 南韓 10-2023-0010613
(71)申請人：南韓商高麗亞鉛股份有限公司 (南韓) KOREA ZINC CO., LTD. (KR)
南韓
南韓商科姆康股份有限公司 (南韓) KEMCO (KR)
南韓
(72)發明人：崔憲植 CHOI, HEON SIK (KR)；朱在訓 JOO, JAE HOON (KR)；催昌瑛 CHOI,
CHANG YOUNG (KR)
(74)代理人：林志剛
(56)參考文獻：
CN 109097581A JP 57-104640A
KR 10-1535250B1 KR 10-1979419B1
審查人員：李南漳
申請專利範圍項數：22 項 圖式數：3 共 36 頁

(54)名稱

含鎳或鈷之水溶液的製造方法

(57)摘要

一種含鎳或鈷之水溶液的製造方法包括：(A)瀝取步驟，其包括第一大氣壓加熱瀝取步驟及第二大氣壓加熱瀝取步驟，其中於大氣壓下加熱及瀝取原料以形成含有鎳、鈷、及雜質之瀝取溶液；(B)第一萃取步驟，其藉由添加第一溶劑萃取劑至瀝取溶液而將瀝取溶液分離成含有鎳及雜質之第一濾液及含有鈷與雜質之第一有機層；(C-i)沈澱移除步驟，其藉由添加沈澱劑至第一濾液而沈澱及移除包括鎂、鈣、或其混合物之雜質；以及(D-i)目標材料沈澱步驟，其藉由添加中和劑至第一濾液而選擇性地沈澱含有鎳之鎳濾餅。

A method for producing an aqueous solution containing nickel or cobalt includes: (A) a leaching step, which includes a first atmospheric pressure heating leaching step and a second atmospheric pressure heating leaching step, in which a raw material is heated and leached under an atmospheric pressure to form a leachate solution containing nickel, cobalt, and impurities; (B) a first extraction step of separating the leachate solution into a first filtrate containing nickel and impurities and a first organic layer containing cobalt and impurities by adding a first solvent extractant to the leachate solution; (C-i) a precipitation removal step of precipitating and removing impurities including magnesium, calcium, or a mixture thereof by adding a precipitating agent to the first filtrate; and (D-i) a target material precipitation step of selectively precipitating a nickel cake containing nickel by adding a neutralizing agent to the first filtrate.

指定代表圖：

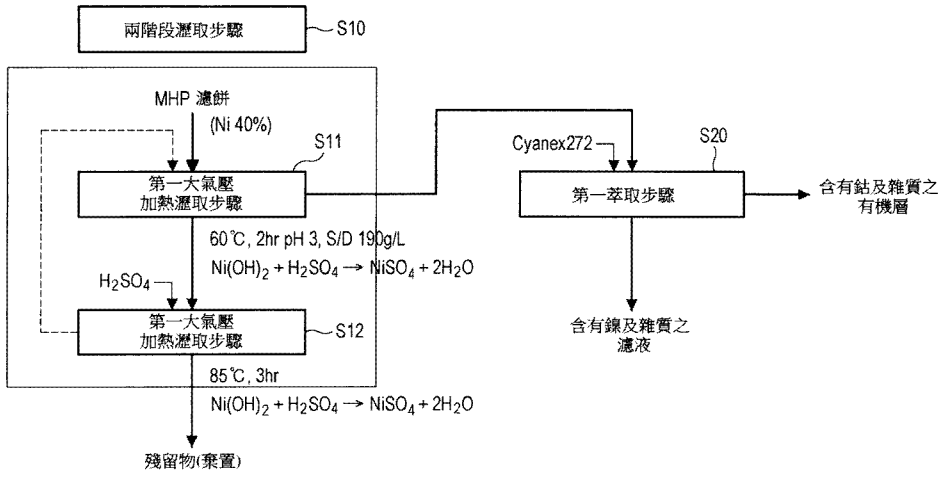
符號簡單說明：

S10:兩階段瀝取步驟

S11:第一大氣壓加熱瀝取步驟

S12:第二大氣壓加熱瀝取步驟

S20:第一萃取步驟



【圖 1】



I835612

【發明摘要】

【中文發明名稱】

含鎳或鈷之水溶液的製造方法

【英文發明名稱】

METHOD FOR PRODUCING AQUEOUS SOLUTION CONTAINING
NICKEL OR COBALT

【中文】

一種含鎳或鈷之水溶液的製造方法包括：(A)瀝取步驟，其包括第一大氣壓加熱瀝取步驟及第二大氣壓加熱瀝取步驟，其中於大氣壓下加熱及瀝取原料以形成含有鎳、鈷、及雜質之瀝取溶液；(B)第一萃取步驟，其藉由添加第一溶劑萃取劑至瀝取溶液而將瀝取溶液分離成含有鎳及雜質之第一濾液及含有鈷與雜質之第一有機層；(C-i)沈澱移除步驟，其藉由添加沈澱劑至第一濾液而沈澱及移除包括鎂、鈣、或其混合物之雜質；以及(D-i)目標材料沈澱步驟，其藉由添加中和劑至第一濾液而選擇性地沈澱含有鎳之鎳濾餅。

【 英文 】

A method for producing an aqueous solution containing nickel or cobalt includes: (A) a leaching step, which includes a first atmospheric pressure heating leaching step and a second atmospheric pressure heating leaching step, in which a raw material is heated and leached under an atmospheric pressure to form a leachate solution containing nickel, cobalt, and impurities; (B) a first extraction step of separating the leachate solution into a first filtrate containing nickel and impurities and a first organic layer containing cobalt and impurities by adding a first solvent extractant to the leachate solution; (C-i) a precipitation removal step of precipitating and removing impurities including magnesium, calcium, or a mixture thereof by adding a precipitating agent to the first filtrate; and (D-i) a target material precipitation step of selectively precipitating a nickel cake containing nickel by adding a neutralizing agent to the first filtrate.

【指定代表圖】圖 1

【代表圖之符號簡單說明】

S10:兩階段瀝取步驟

S11:第一大氣壓加熱瀝取步驟

S12:第二大氣壓加熱瀝取步驟

S20:第一萃取步驟

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

含鎳或鈷之水溶液的製造方法

【英文發明名稱】

METHOD FOR PRODUCING AQUEOUS SOLUTION CONTAINING
NICKEL OR COBALT

【技術領域】

【0001】本發明關於一種含鎳或鈷之水溶液的製造方法。更具體地，本發明關於一種含鎳或鈷之水溶液的製造方法，其用於從原料回收鎳及鈷並接著製備可用於製造鋰離子二次電池之陰極活性材料的含鎳或鈷之水溶液。

【先前技術】

【0002】一階段(one-stage)大氣壓加熱反應瀝取製程或由大氣壓加熱反應及加壓加熱反應所組成的兩階段瀝取製程已主要用於離子化含有鎳/鈷混合氫氧化物之混合氫氧化物沈澱物(mixed hydroxide precipitate, MHP)濾餅原料中的鎳及鈷。

【0003】然而，在一階段大氣壓加熱反應瀝取製程的情況中，出現Ni及Co的回收率下降之問題。在由大氣壓加熱反應及加壓加熱反應組成的兩階段瀝取製程的情況中，存在一個問題是材料選擇的範圍因管線及反應器材料之侵

蝕、腐蝕、危害等而縮減，並因能源成本而降低競爭力。

【0004】此外，使用溶劑萃取劑例如 Ion quest 801、Cyanex 272、Versatic Acid 10、或 LIX 84I 從經離子化之水相鎳/鈷溶液選擇性地回收鎳及鈷。然而由於溶劑萃取製程中使用有機溶劑，因此存在火災及爆炸之風險。溶劑萃取劑的高單價增加了高純度硫酸鎳及鈷的製造成本，從而降低在價格方面的競爭力。

【發明內容】

技術問題

【0005】本發明的一個目標係藉由從含鎳/鈷混合氫氧化物之 MHP 濾餅原料回收鎳及鈷而製造高純度水溶液。

【0006】此外，本發明的一個目標係藉由使用兩階段大氣壓加熱瀝取步驟對鎳及鈷進行離子化 (ionizing) 而改善鎳/鈷回收率並降低能源消耗。

【0007】此外，本發明的一個目標係於含高純度鎳之水溶液製造步驟中使用氟化鈉 (NaF) 作為沈澱劑以分離鎂及鈣，於含高純度鈷之水溶液製造步驟中透過溶解度差異使用硫氫化鈉 (NaSH) 分離鎂及錳，並透過使用硫氫化鈉 (NaSH) 及氟化鈉 (NaF) 另外地分離雜質例如銅、鎂、及錳，從而減少溶劑萃取步驟。

【0008】由於溶劑萃取步驟因使用有機溶劑而具有火災及爆炸之風險，本發明的一個目標在於使溶劑萃取步驟最小化，從而改善操作環境並降低最終產物的製造成本。

技術方案

【0009】 根據本發明的一個態樣，提供一種含鎳或鈷之水溶液的製造方法，包括：(A)瀝取步驟，其包括第一大氣壓加熱瀝取步驟及第二大氣壓加熱瀝取步驟，其中於大氣壓下加熱及瀝取原料以形成含有鎳、鈷、及雜質之瀝取溶液；(B)第一萃取步驟，其藉由添加第一溶劑萃取劑至瀝取溶液而將瀝取溶液分離成含有鎳及雜質之第一濾液及含有鈷與雜質之第一有機層；(C-i)沈澱移除步驟，其藉由添加沈澱劑至第一濾液而沈澱及移除包括鎂、鈣、或其混合物之雜質；以及(D-i)目標材料沈澱步驟，其藉由添加中和劑至經沈澱及移除雜質的第一濾液而選擇性地沈澱含有鎳之鎳濾餅。

【0010】 根據本發明的另一個態樣，提供一種含鎳或鈷之水溶液的製造方法，包括：(A)瀝取步驟，其包括第一大氣壓加熱瀝取步驟及第二大氣壓加熱瀝取步驟，其中於大氣壓下加熱及瀝取原料以形成含有鎳、鈷、及雜質之瀝取溶液；(B)第一萃取步驟，其藉由添加第一溶劑萃取劑至瀝取溶液而將瀝取溶液分離成含有鎳及雜質之第一濾液及含有鈷與雜質之第一有機層；以及(C-ii)純化步驟，其藉由添加硫酸溶液至第一有機層以製造第二濾液，並添加硫化物至第二濾液以沈澱及回收鈷沈澱物而移除包括鎂、錳、鋅、銅、或其混合物之雜質。

【0011】 在本發明的一個實施方式中，第二大氣壓加

熱瀝取步驟中獲得的濾液之 pH 可低於第一大氣壓加熱瀝取步驟中獲得的濾液之 pH。

【0012】在本發明的一個實施方式中，可將第二大氣壓加熱瀝取步驟中獲得的濾液進料至第一大氣壓加熱瀝取步驟。

【0013】在本發明的一個實施方式中，第一溶劑萃取劑可以是雙(2,4,4-三甲基戊基)異次磷酸(bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid)。

【0014】在本發明的一個實施方式中，第一萃取步驟可於溫度40攝氏度及大於5.0且小於5.4之 pH 進行。

【0015】在本發明的一個實施方式中，沈澱劑可以是氟化鈉。

【0016】在本發明的一個實施方式中，沈澱劑可係以大於2.0當量且小於2.4當量的鎂、鈣、或其混合物之含量而添加。

【0017】在本發明的一個實施方式中，中和劑可以是含鈉鹼性物質。

【0018】在本發明的一個實施方式中，在添加中和劑之後，第一濾液於溫度85攝氏度之 pH 可以是8或更高。

【0019】在本發明的一個實施方式中，方法可更包括：(E-i)以純水洗滌鎳濾餅之洗滌步驟。

【0020】在本發明的一個實施方式中，硫化物可以是硫氫化鈉(NaSH)。

【0021】在本發明的一個實施方式中，可添加大於

1.0當量且小於1.6當量的鈷及鋅之含量的硫化物。

【0022】在本發明的一個實施方式中，方法可更包括：(D-ii)銅移除步驟，其將鈷沈澱物溶解於硫酸溶液中並接著移除銅。

【0023】在本發明的一個實施方式中，可藉由添加大於4.5當量且小於5.5當量之銅含量的硫氫化鈉(NaSH)而進行銅移除步驟。

【0024】在本發明的一個實施方式中，方法可更包括：(E-ii)第二萃取步驟，其藉由添加第二溶劑萃取劑至經移除銅之水溶液而將經移除銅之水溶液分離成含有鈷與雜質之第三濾液及含有鋅與雜質之第二有機層。

【0025】在本發明的一個實施方式中，第二溶劑萃取劑可以是D2EHPA(二-(2-乙基己基)磷酸)。

【0026】在本發明的一個實施方式中，第二萃取步驟可於大於2.4且小於3.2之pH於溫度40攝氏度進行。

【0027】在本發明的一個實施方式中，方法可更包括：(F)沈澱移除步驟，其藉由添加沈澱劑至第三濾液而沈澱及移除包括鎂之雜質。

【0028】在本發明的一個實施方式中，方法可更包括：(G)目標材料沈澱步驟，其藉由添加中和劑至經沈澱及移除雜質的第三濾液而選擇性地沈澱含有鈷之鈷濾餅。

【0029】在本發明的一個實施方式中，在添加中和劑之後，第三濾液於溫度85攝氏度之pH可以是8或更高。

【0030】在本發明的一個實施方式中，方法可更包

括：(H)以純水洗滌鈷濾餅之洗滌步驟。

有利功效

【0031】根據本發明，藉由使用兩階段大氣壓加熱步驟，有可能改善鎳/鈷回收率並降低能源消耗。

【0032】此外，藉由將雜質移除步驟中的溶劑萃取步驟(其因使用有機溶劑而具有火災及爆炸之風險)最小化，有可能改善操作環境並降低最終產物的製造成本。

【圖式簡單說明】

【0033】

[圖1]係根據本發明的一個實施方式之示出用於製造含鎳或鈷之水溶液的兩階段瀝取步驟及第一萃取步驟的圖式。

[圖2]係根據本發明的一個實施方式之示出用於製造含鎳之水溶液的沈澱移除步驟及目標材料沈澱步驟的圖式。

[圖3]係根據本發明的一個實施方式之示出用於製造含鈷之水溶液的雜質移除步驟、銅移除步驟、第二萃取步驟、沈澱移除步驟、及目標材料沈澱步驟的圖式。

【實施方式】

【0034】對本揭示的實施方式進行說明以敘述本揭示的技術精髓。本揭示申請專利範圍之範疇不限於以下敘述

的實施方式或這些實施方式的具體說明。

【0035】現在將參照圖式敘述本發明。

【0036】圖1係根據本發明的一個實施方式之示出用於製造含鎳或鈷之水溶液的兩階段瀝取步驟(S10)及第一萃取步驟(S20)的圖式。圖2係根據本發明的一個實施方式之示出用於製造含鎳之水溶液的沈澱移除步驟(S31)及目標材料沈澱步驟(S32)的圖式。圖3係根據本發明的一個實施方式之示出用於製造含鈷之水溶液的雜質移除步驟(S32及S42)、銅移除步驟(S62)、第二萃取步驟(S72)、沈澱移除步驟(S82)、及目標材料沈澱步驟(S92)的圖式。

【0037】參照圖1至3，可提供一種含鎳或鈷之水溶液的製造方法，其可用於透過一系列步驟從混合氫氧化物沈澱物(MHP濾餅)製備鋰二次電池的陰極活性材料。根據此方法，有可能改善操作穩定性及純度，並降低製造成本。此後，將參照詳細敘述個別步驟。

【0038】首先，參照圖1，可進行藉由於MHP濾餅上進行兩階段大氣壓加熱瀝取步驟而形成瀝取液的瀝取步驟(S10)，以及將瀝取液分離成含有鎳及雜質之第一濾液及含有鈷與雜質之第一有機層的第一萃取步驟(S20)。

【0039】

瀝取步驟(S10)

【0040】瀝取步驟(S10)係藉由將氫氧化物形式的MHP濾餅溶解於酸溶液(例如硫酸)中以對MHP濾餅進行離子化而形成瀝取液的步驟。瀝取步驟(S10)包括第一大氣

壓加熱瀝取步驟(S11)及第二大氣壓加熱瀝取步驟(S12)。大氣壓加熱瀝取步驟係在開敞反應器中於100攝氏度或更低之溫度製造酸溶液，引入原料至反應器中，並通過下列反應式1表示的反應瀝取有價金屬的步驟。在此引入的原料可以是含有40重量%之鎳的氫氧化物形式的MHP濾餅。

[反應式 1]



【0041】第一大氣壓加熱瀝取步驟(S11)及第二大氣壓加熱瀝取步驟(S12)可分別於兩階段設備中進行，或可藉由僅變更製程條件(例如溫度、壓力、或酸度)而於一個加壓設備中進行。

【0042】可透過第一大氣壓加熱瀝取步驟(S11)從原料瀝取有價金屬。例如，可瀝取原料中的有價金屬例如鎳、鈷、及錳。此外，亦可瀝取原料中的元素例如鐵、銅、鋁、鋅、鎂等。第一大氣壓加熱瀝取步驟(S11)可於50攝氏度至70攝氏度範圍內之溫度及2.7至3.3範圍內之pH進行約2小時。藉由滿足溫度及pH，可於最佳條件下獲得高瀝取效率。

【0043】於第一大氣壓加熱瀝取步驟(S11)中，引入至反應器之原料的固體密度可為100 g/L或更高。例如，原料的固體密度可位於100 g/L至200 g/L之範圍內。在本文中所用，術語"固體密度"定義為引入至加壓設備之原料的質量與先前引入至反應器的酸溶液的體積的比值。換言之，固體密度可以是每單位溶劑之所引入原料的質量(並

可以是每1 L溶劑之原料的質量)的比值。

【0044】第一大氣壓加熱瀝取步驟中獲得的濾液(S11)可引入至第一萃取步驟(S20)，而殘留物可於第二大氣壓加熱瀝取步驟(S12)中後續處理。

【0045】於第二大氣壓加熱瀝取步驟(S12)中，可於80攝氏度至100攝氏度範圍內之溫度對第一大氣壓加熱瀝取步驟(S11)中獲得的瀝取殘留物進行瀝取約3小時。第二大氣壓加熱瀝取步驟(S12)的其他條件可相同於第一大氣壓加熱瀝取步驟(S11)者。

【0046】第二大氣壓加熱瀝取步驟中獲得的濾液(S12)之pH可低於第一大氣壓加熱瀝取步驟中獲得的濾液(S11)之pH。藉由控制pH，可增加各個大氣壓加熱瀝取步驟中的瀝取率。因此，可瀝取出原料中所含有的有價金屬的全部含量。例如，可瀝取出原料中所含有的鎳、鈷、錳、鐵、銅、鋁、鋅、及鎂的全部含量。

【0047】在一個實施方式中，可將第二大氣壓加熱瀝取步驟(S12)中形成的濾液進料至第一大氣壓加熱瀝取步驟(S11)，如圖1所示。

【0048】在常用的大氣壓瀝取方法的情況中，反應時間需要持續18小時或更久以增加有價金屬的瀝取率。在此情況中，由於燃料及蒸汽的用量增加而產生了額外成本。因每天處理的原料量少，故生產力低。然而，根據本發明的一個實施方式，藉由使用兩階段大氣壓加熱瀝取方法，有可能改善鎳及鈷的回收率並降低能源消耗。因此有可能

降低製造成本並改善生產力。

【0049】可棄置第二大氣壓加熱瀝取步驟(S12)中產生的殘留物，如圖1所示。

【0050】

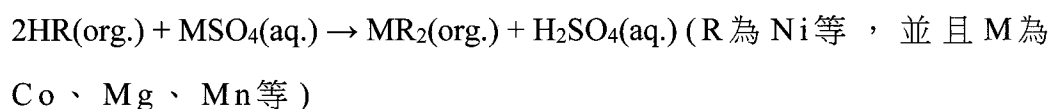
第一萃取步驟(S20)

【0051】第一萃取步驟(S20)係藉由使用第一溶劑萃取劑而從含有透過兩階段大氣壓加熱瀝取步驟而離子化之鎳/鈷的水溶液(瀝取溶液)中選擇性地分離或萃取鎳的步驟。

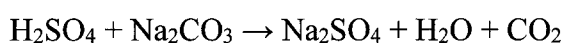
【0052】在此方面，第一溶劑萃取劑並無特別限制，只要鎳的負載率低，並可為例如雙(2,4,4-三甲基戊基)異次磷酸(Cyanex272)。

【0053】當添加第一溶劑萃取劑至瀝取液時，鎳可以沒有負載於第一溶劑萃取劑中並可分布至第一濾液(萃餘液(Raffinate))。可藉由將鈷及其他雜質(Mg、Mn、Zn等)與第一溶劑萃取劑一起分布至有機層而分離或萃取彼等。此分離或萃取可依照下列反應式2及3表示的反應而發生。在此方面，反應式3之反應係對反應式2之反應所形成的H₂SO₄進行中和而維持pH的反應。

[反應式 2]



[反應式 3]



【0054】第一萃取步驟可於溫度40攝氏度及大於5.0且小於5.4之pH進行。藉由滿足溫度及pH，有可能增加鈷與雜質的負載率，並有效率地將鎳分離至濾液中。

【0055】在一個實施方式中，可根據待從溶液萃取之成分的濃度而控制第一溶劑萃取劑(O)與水溶液(A)的比。例如，第一溶劑萃取劑(O)與水溶液(A)的比(O:A)可位於0.5:1至2:1之範圍。例如，O:A可以是1.5:1。

【0056】接著參照圖2，可進行從已通過第一萃取步驟(S11)的第一濾液沈澱及移除雜質的沈澱移除步驟(S31)，選擇性地沈澱含高純度鎳之鎳濾餅的目標材料沈澱步驟(S41)，以及製造含高純度鎳之水溶液的最終瀝取步驟。

【0057】

沈澱移除步驟(S31)

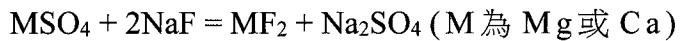
【0058】可進行沈澱移除步驟(S31)以移除殘留於第一濾液中的雜質如鎂、鈣、或其混合物。在沈澱移除步驟(S31)之後，可將第一濾液進料至目標材料沈澱步驟(S41)。

【0059】例如，在沈澱移除步驟(S31)中，可將移除劑引入溶液中。移除劑沒有特別限制，只要其能夠和鎂或鈣發生反應以形成沈澱物。移除劑可例如為氟化鈉(NaF)。

【0060】例如，鎂及鈣可通過下列反應式4表示的反應而沈澱為氟化鎂或氟化鈣。

【0061】例如，藉由於50攝氏度至70攝氏度範圍內之反應溫度進行沈澱移除步驟(S31)約2小時或更久，可透過選擇性沈澱而僅分離鎂及鈣，同時減少濾液中的鎳沈澱。

[反應式 4]



【0062】在一個實施方式中，可添加大於2.0當量(eq)之鎂、鈣或其混合物的氟化鈉。在另一個實施方式中，可添加小於2.4當量(eq)之鎂、鈣或其混合物的氟化鈉。

【0063】

目標材料沈澱步驟(S41)

【0064】在目標材料沈澱步驟(S41)中，在沈澱移除步驟(S31)之後，可添加中和劑至第一濾液。

【0065】例如，中和劑可以是含鈉鹼性物質。例如，中和劑可以是碳酸鈉(Na₂CO₃)。

【0066】在移除目標材料沈澱步驟(S41)中的雜質例如鎂及鈣之後，可透過下列反應式5所示出的反應以濾餅形式沈澱鎳。

[反應式 5]



【0067】目標材料沈澱步驟(S41)可於pH 8或更高及80攝氏度至90攝氏度範圍內之溫度進行4小時或更久。

【0068】由於可透過目標材料沈澱步驟(S41)而回收鎳，有可能減少使用具有爆炸及火災之風險的昂貴有機溶

劑。因此有可能改善操作穩定性及生產力，並降低製造成本。

【0069】 雖圖式中沒有具體示出，一些鈉成分可存在於沈澱的鎳濾餅中。因此，可藉由在後階段(rear stage)中於洗滌步驟使用純水而移除水溶性鈉成分。在此情況中，可藉由再利用製造碳酸鈉(Na_2CO_3)(其為中和劑)中經移除的鈉成分而降低製造成本。

【0070】

最終瀝取步驟(S51)

【0071】 最終瀝取步驟(S51)係透過洗滌及溶解鎳濾餅於硫酸溶液中而移除成分(例如鈉等)而製造含高純度鎳之水溶液的步驟。

【0072】 在最終瀝取步驟(S51)中，可添加鎳濾餅至藉由混合純水及酸度為150 g/L至200 g/L之硫酸而獲得的溶液。鎳濾餅中所含的鎳、鈷、及痕量雜質可溶解於硫酸溶液中。硫酸溶液及鎳濾餅進行反應直到pH變成2.0。根據一個實施方式，在最終瀝取步驟(S51)中，反應可於1.0至3.0範圍內之pH及50攝氏度至70攝氏度範圍內之溫度進行4小時或更久。

【0073】 接著參照圖3，可進行下列步驟：添加硫酸溶液至已通過第一萃取步驟(S11)之第一有機層的第二濾液製造步驟(S32)、從第二濾液沈澱及回收鈷沈澱物並純化雜質的純化步驟(S42)、再度溶解鈷沈澱物於硫酸溶液中的步驟(S52)、移除銅藉由添加硫氫化鈉的銅移除步驟

(S62)、將移除銅之水溶液分離成含有鈷與雜質之第三濾液及含有鋅與雜質之第二有機層的第二萃取步驟(S72)、從第三濾液沈澱及移除雜質的沈澱移除步驟(S82)、選擇性地沈澱含高純度鈷之鈷濾餅的目標材料沈澱步驟(S92)、以及製造含高純度鈷之水溶液的最終瀝取步驟(S102)。

【0074】

第二濾液製造步驟(S32)

【0075】第二濾液製造步驟(S32)係藉由添加硫酸溶液至含有鈷與雜質之第一有機層而將鈷剝離(stripping)至硫酸溶液中的步驟。

【0076】剝離是一種藉由使硫酸與負載的鈷進行反應而產生含鈷剝離濾液，並以水溶液回收負載的雜質的方法。

【0077】

純化步驟(S42)

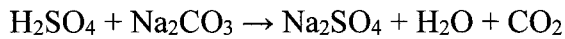
【0078】純化步驟(S32)是從剝離的第二濾液選擇性地僅回收鈷的步驟。其與沈澱移除步驟31的差異係在於精製步驟S32中，可以沈澱物形式回收鈷(其為目標材料)。

【0079】例如，在純化步驟(S32)中，可藉由添加硫化物至溶液而產生鈷沈澱物。例如，硫化物可為硫氫化鈉(NaSH)。可透過下列反應式6及7表示的反應沈澱及回收硫化物形式的鈷。

[反應式 6]



[反應式 7]



【0080】例如，於70攝氏度至90攝氏度範圍內之反應溫度維持4.5至5.0之pH的同時，可進行約3小時或更久的純化步驟(S32)。

【0081】在上述pH範圍中，CoS及ZnS之溶解度極低(其小於0.1 mg/L)，並且MgS及MnS之溶解度極低。因此，藉由控制pH範圍，可透過選擇性沈澱而僅分離鈷及鋅，從而純化鎂及錳。

【0082】在一個實施方式中，硫化物可係以大於1.0當量且小於1.6當量的鈷及鋅之含量而添加。

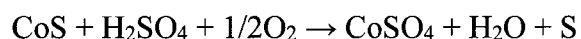
【0083】

硫酸溶液製造步驟(S52)

【0084】於硫酸溶液製造步驟(S52)中，藉由將含鈷沈澱物溶解於硫酸溶液中而製造水溶液。

【0085】例如，硫酸溶液製造步驟(S52)可透過下列反應式8表示的反應進行。

[反應式 8]



【0086】例如，在硫酸溶液製造步驟(S52)中，在製造水溶液時硫酸溶液中沈澱物的固體密度(S/D)可以是100

g/L或更高。

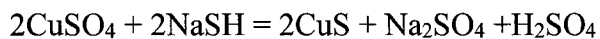
【0087】例如，硫酸溶液製造步驟(S52)可於80攝氏度至100攝氏度範圍內之反應溫度進行約20小時或更久。

【0088】

銅移除步驟(S62)

【0089】銅移除步驟(S62)係藉由添加硫氫化鈉(NaSH)至溶液而從溶液移除銅(Cu)之步驟。通過下列反應式9所示出的反應，銅可沈澱為銅硫化物(CuS)化合物。

[反應式 9]



【0090】硫化銅(CuS)可於1.0或更高之pH沈澱。因此，在銅移除步驟(S62)中，溶液之pH可維持在1.0至2.5。在一個實施方式中，銅移除步驟(S62)中溶液之pH可維持在1.0至1.5。當溶液中的pH小於1.0時，難以從20 mg/L或更低的溶液移除銅。當pH大於2.5時，鈷於硫酸中之溶解度降低，並可能損失鈷。

【0091】另一方面，可緩慢添加硫氫化鈉(NaSH)，使得溶液中的pH不會快速變化。例如，硫氫化鈉(NaSH)可添加超過約3小時，同時攪拌瀝取液。因此有可能預防由於溶液的一些區域中的pH快速上升而導致的鈷損失率之增加。

【0092】在一個實施方式中，硫氫化鈉(NaSH)可係以大於4.5當量(eq)且小於5.5當量(eq)的銅含量而添加。當硫

氫化鈉(NaSH)的添加量為4.5當量(eq)或更低時，由於銅移除率為95%或更低，難以充分地從溶液移除銅。當硫氫化鈉(NaSH)的添加量為5.5當量(eq)或更高時，由於鈷移除率為0.05%或更高，鈷回收率可能降低。

【0093】藉由於50攝氏度至70攝氏度範圍內之反應溫度進行銅移除步驟(S62)3小時或更久，有可能減少濾液中的鈷沈澱並透過選擇性沈澱僅分離銅。硫氫化鈉可以是濃度為30wt%至70wt%的產物。

【0094】

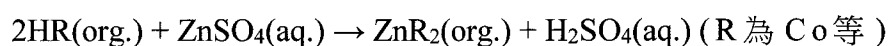
第二萃取步驟(S72)

【0095】第二萃取步驟(S72)係添加第二溶劑萃取劑至溶液並將溶液分離成含有鈷與雜質之第三濾液及含有鋅與雜質之第二有機層之步驟。

【0096】在此方面，第二溶劑萃取劑並無特別限制，只要其鈷負載率低。例如，第二溶劑萃取劑可以是D2EHPA(二-(2-乙基己基)磷酸)。

【0097】當第二溶劑萃取劑添加至溶液時，鈷可以沒有負載於第二溶劑萃取劑中並可分布至第三濾液(Raffinate)，而鋅、鎂、錳等係與第二溶劑萃取劑一起分布及分離或萃取至有機層。此分離或萃取可透過下列反應式10表示的反應而發生。

[反應式 10]



【0098】第二萃取步驟(S72)可於大於2.4且小於3.2之pH及溫度40攝氏度進行約10分鐘或更久。藉由滿足該溫度條件下的該pH範圍，有可能增加雜質例如鋅等的負載率，降低鈷的負載率，並有效率地將鈷分離至濾液中。

【0099】在一個實施方式中，可根據溶液中待萃取成分的濃度而控制第二溶劑萃取劑(O)與水溶液(A)的比。例如，第二溶劑萃取劑(O)與水溶液(A)的比(O:A)可位於0.5:1至2:1之範圍。例如，O:A可以是1.5:1。

【0100】

沈澱移除步驟(S82)

【0101】可進行沈澱移除步驟(S82)以移除殘留於第三濾液中的雜質例如鎂等。在沈澱移除步驟(82)之後，可將第三濾液進料至目標材料沈澱步驟(S92)。

【0102】可藉由參照沈澱移除步驟(S31)之敘述而理解沈澱移除步驟(S82)的細節。

【0103】

目標材料沈澱步驟(S92)

【0104】在目標材料沈澱步驟(S92)中，在沈澱移除步驟(S82)之後，可添加中和劑至第三濾液。

【0105】例如，中和劑可以是含鈉鹼性物質。例如，中和劑可以是碳酸鈉(Na_2CO_3)。

【0106】在移除雜質例如鎂等之後，可透過下列反應式11表示的反應於目標材料沈澱步驟(S41)中以濾餅形式沈澱鎳。

[反應式 11]



【0107】目標材料沈澱步驟(S92)可於pH 8或更高及80攝氏度至90攝氏度範圍內之溫度進行4小時或更久。

【0108】由於可透過目標材料沈澱步驟(S92)而回收鈷，有可能減少具有爆炸及火災之風險的昂貴有機溶劑之使用。因此有可能改善操作穩定性及生產力，並降低製造成本。

【0109】雖圖式中沒有具體示出，一些鈉成分可存在於沈澱的鈷濾餅中。因此，可藉由使用純水之洗滌步驟於後階段移除水溶性鈉成分。在此情況中，藉由再利用製造碳酸鈉(Na_2CO_3)(其為中和劑)中的經移除的鈉成分而能夠降低製造成本。

【0110】

最終瀝取步驟(S102)

【0111】最終瀝取步驟(S102)係透過洗滌及溶解鈷濾餅於硫酸溶液中而移除成分(例如鈉等)而製造含高純度鈷之水溶液的步驟。

【0112】可藉由參照最終瀝取步驟(S51)的如上敘述而理解最終瀝取步驟(S102)的細節。

【0113】

實驗性例子

【0114】

(1) 實驗中使用的MHP濾餅原料之品質

【表 1】

	Ni	Co	Mg	Mn	Zn
含量 (wt%)	38.0	3.80	1.40	6.15	0.90

*表中未示出的含量為雜質(大部分以羥基與其連接而存在)

【0115】

(2) 在包括兩階段大氣壓加熱瀝取步驟之瀝取步驟之後，瀝取濾液中的金屬含量

【表 2】

	Ni	Co	Mg	Mn	Zn
含量 (g/L)	100.1	10.3	5.11	9.87	2.33

【0116】相比較表1及2，可見經過兩階段大氣壓加熱瀝取步驟之瀝取濾液中的鎳及鈷含量增加。

【0117】

(3) 有機層中鈷含量之比較，基於萃取步驟中的pH條件

【0118】為了檢視藉由使用30% Cyanex272將鈷與雜質(Mg、Mn、Zn等)負載於有機層中以將鎳分離至水相濾液(Raffinate)中之最佳pH條件，對有機層中個別成分於pH 5.0、5.2、及5.4的負載率進行了比較。反應於40攝氏度進行10分鐘，有機層與水溶液的比為1.5:1。負載率表示為基於存在於瀝取液中的各個成分之含量，存在於有機層中的各個成分含量的相對比。

【表 3】

	pH 5.0				
	Ni	Co	Mg	Mn	Zn
負載率 (%)	1.18	94.8	68.2	96.3	99.9
	pH 5.2				
	Ni	Co	Mg	Mn	Zn
負載率 (%)	1.20	97.5	70.0	99.0	99.9
	pH 5.4				
	Ni	Co	Mg	Mn	Zn
負載率 (%)	1.55	97.8	70.5	99.2	99.9

【0119】參照表3，可見有機層中負載的Co及Ni含量之間的差值在pH 5.2時為最大，且Co與Ni的分離最佳地發生在pH 5.2。

【0120】在pH 5.0的情況中，有機層中負載的Ni之含量小，但Co負載係相對地差。在pH 5.4的情況中，Co負載係極佳，但Ni的分離係相對地差。

【0121】

(4) 濾液中雜質(Mg及Ca)含量之比較，基於沈澱移除步驟中氟化鈉的添加量

【0122】為了檢視用於沈澱及移除濾液中雜質(Mg及Ca)之氟化鈉(NaF)的最佳添加量，添加濾液中Mg及Ca含量之2.0、2.2、及2.4當量氟化鈉(NaF)。比較濾液中雜質(Mg及Ca)之含量。反應於溫度60攝氏度進行2小時。

【表 4】

		濾液		加入2.0當量		加入2.2當量		加入2.4當量	
		Mg	Ca	Mg	Ca	Mg	Ca	Mg	Ca
含量	mg/L	1,024	184	252.2	68.2	204.8	55.1	205.0	54.9

【0123】參照表4，可見當添加2.2當量的氟化鈉(NaF)時，濾液中Mg及Ca之含量之總和是最小的。

【0124】

(5) 鈷濾餅中金屬含量(Co、Cu、Zn、Mn、及Mg)之比較，基於雜質移除步驟中硫氫化鈉(NaSH)的添加量

【0125】為了檢視以硫酸溶液剝離有機層中藉由Cyanex272負載的鈷並接著使用硫氫化鈉(NaSH)沈澱及回收硫化物形式的鈷之最佳條件，添加鈷與鋅含量的1.0、1.3、及1.6當量的硫氫化鈉(NaSH)，並比較沈澱的濾餅含量。反應於溫度85攝氏度及pH 4.5至5.0進行3小時。

【表 5】

		加入1.0當量				
		Co	Cu	Zn	Mn	Mg
含量 (%)		35.2	0.08	7.76	2.82	0.12
		加入1.3當量				
		Co	Cu	Zn	Mn	Mg
含量 (%)		37.0	0.04	8.76	2.59	0.05
		加入1.6當量				
		Co	Cu	Zn	Mn	Mg
含量 (%)		37.0	0.05	8.72	2.52	0.03

【0126】參照表5，可見當添加1.3當量的NaSH時，濾

餅中的鈷含量高，並且即使當添加超過 1.3 當量的 NaSH，鈷含量不再增加。

【 0127】

(6) 銅移除率之比較，基於銅移除步驟中硫氫化鈉 (NaSH) 的添加量

【 0128】 為了檢視在將鈷沈澱物溶解於硫酸溶液中之後藉由添加 NaSH 至含鈷之水溶液而沈澱及移除 CuS 形式的銅之最佳條件，添加銅含量的 4.5、5.0、及 5.5 當量的 NaSH，並比較銅的移除率。反應於溫度 60 攝氏度及 pH 1.0 進行 3 小時。藉由比較在添加 NaSH 之前或之後存在於水溶液中的個別成分之含量而表示移除率。

【表 6】

	加入4.5當量				
	Co	Cu	Zn	Mn	Mg
移除率 (%)	0.04	94.2	0.03	1.00	1.92
	加入5.0當量				
	Co	Cu	Zn	Mn	Mg
移除率 (%)	0.04	96.5	0.01	1.01	2.00
	加入5.5當量				
	Co	Cu	Zn	Mn	Mg
移除率 (%)	0.05	96.3	0.02	1.08	2.21

【 0129】 參照表 6，可見當添加 5.0 當量的 NaSH 時，Cu 的移除率最高。

【 0130】

(7) 有機層中鈷含量之比較，基於萃取步驟中的 pH 條件

【0131】為了檢視用於將水溶液中的鋅負載於有機層中並藉由使用30% D2EHPA作為溶劑萃取劑對於含鈷之水溶液(其中已沈澱及移除鈷)而分離鋅之最佳pH條件，對個別成分於pH 2.4、2.8、及3.2的負載率進行比較。反應於溫度40攝氏度進行10分鐘。有機層與水溶液的比為1.5:1。

【表 7】

	pH 2.4			
	Co	Zn	Mn	Mg
負載率 (%)	0.02	99.6	68.2	30.8
	pH 2.8			
	Co	Zn	Mn	Mg
負載率 (%)	0.10	100	75.0	40.0
	pH 3.2			
	Co	Zn	Mn	Mg
負載率 (%)	0.38	100	80.2	43.3

【0132】參照表7，可見有機層中負載的Zn及Co含量之間的差值在pH 2.8條件時為最大，且Co及Zn的分離最佳發生於pH 2.8條件時。

【0133】在pH 2.4的情況中，有機層中負載的Co之含量小，但Zn負載係相對地差。在pH 3.2的情況中，Zn負載為極佳，但Co的分離係相對地差。

【0134】

(8) 含鎳/鈷水溶液(其已完成最終洗滌步驟以移除雜質)中的金屬含量

【表 8】

在移除雜質後，含鎳最終水溶液中的金屬含量

	Ni(g/L)	Co	Mg	Mn	Zn
含量 (mg/L)	131.3	17.9	18.9	2.87	2.88

【表 9】

在移除雜質後，含鈷最終水溶液中的金屬含量

	Co(g/L)	Cu	Zn	Mn	Mg
含量 (mg/L)	110.6	3.63	3.38	12.0	11.4

【0135】將表 2、表 8 及 9 一起相比較，可確認的是經過本發明步驟之含鎳/鈷水溶液的純度增加。

【0136】雖已參照所附圖式敘述本揭示的實施方式，本揭示所屬領域中具有通常知識者將能夠理解的是在不改變本揭示的技術精髓或必要特徵下實施方式能夠以其他具體形式而實施。

【0137】因此，應可理解的是上述實施方式於全部方面為例示性而非限制性。本揭示的範疇係由申請專利範圍所界定，而非具體實施方式所界定。本揭示的範疇應解讀為包括衍生自申請專利範圍及其相等概念之意涵及範疇的所有變化與修飾形式。

【符號說明】

【0138】

S10:兩階段瀝取步驟

S11:第一大氣壓加熱瀝取步驟

S12:第二大氣壓加熱瀝取步驟

S20:第一萃取步驟

S31:沈澱移除步驟

S41:目標材料沈澱步驟

S51:最終瀝取步驟

S32:第二濾液製造步驟

S42:純化步驟

S52:硫酸溶液製造步驟

S62:銅移除步驟

S72:第二萃取步驟

S82:沈澱移除步驟

S92:目標材料沈澱步驟

S102:最終瀝取步驟

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種用於製造含鎳或鈷之水溶液的方法，其包含：

(A) 瀝取步驟，其包括第一大氣壓加熱瀝取步驟及第二大氣壓加熱瀝取步驟，其中於大氣壓下加熱及瀝取原料以形成含有鎳、鈷、及雜質之瀝取溶液；

(B) 第一萃取步驟，其藉由添加第一溶劑萃取劑至該瀝取溶液以將該瀝取溶液分離成含有鎳及雜質之第一濾液及含有鈷與雜質之第一有機層；

(C-i) 沈澱移除步驟，其藉由添加沈澱劑至該第一濾液而沈澱及移除包括鎂、鈣、或其混合物之雜質；以及

(D-i) 目標材料沈澱步驟，其藉由添加中和劑至經沈澱及移除該等雜質的該第一濾液而選擇性地沈澱含有鎳之鎳濾餅。

【請求項2】一種用於製造含鎳或鈷之水溶液的方法，其包含：

(A) 瀝取步驟，其包括第一大氣壓加熱瀝取步驟及第二大氣壓加熱瀝取步驟，其中於大氣壓下加熱及瀝取原料以形成含有鎳、鈷、及雜質之瀝取溶液；

(B) 第一萃取步驟，其藉由添加第一溶劑萃取劑至該瀝取溶液而將該瀝取溶液分離成含有鎳與雜質之第一濾液及含有鈷與雜質之第一有機層；以及

(C-ii) 純化步驟，其藉由添加硫酸溶液至該第一有機層以製造第二濾液，並添加硫化物至該第二濾液以沈澱及

回收鈷沈澱物而移除包括鎂、錳、鋅、銅、或其混合物之雜質。

【請求項3】如請求項1或2的方法，其中該第二大氣壓加熱瀝取步驟中獲得的該濾液之pH係低於該第一大氣壓加熱瀝取步驟中獲得的該濾液之pH。

【請求項4】如請求項1或2的方法，其中該第二大氣壓加熱瀝取步驟中獲得的該濾液係進料至該第一大氣壓加熱瀝取步驟。

【請求項5】如請求項1或2的方法，其中該第一溶劑萃取劑為雙(2,4,4-三甲基戊基)異次磷酸(bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid)。

【請求項6】如請求項1或2的方法，其中該第一萃取步驟係於溫度40攝氏度及大於5.0且小於5.4之pH進行。

【請求項7】如請求項1的方法，其中該沈澱劑為氟化鈉。

【請求項8】如請求項1的方法，其中該沈澱劑係以大於2.0當量且小於2.4當量的該鎂、鈣、或其混合物之含量而添加。

【請求項9】如請求項1的方法，其中該中和劑為含鈉鹼性物質。

【請求項10】如請求項1的方法，其中於添加該中和劑之後，該第一濾液於溫度85攝氏度之pH為8或更高。

【請求項11】如請求項1的方法，更包含：

(E-i) 以純水洗滌該鎳濾餅之洗滌步驟。

【請求項12】如請求項2的方法，其中該硫化物為硫氫化鈉(NaSH)。

【請求項13】如請求項2的方法，其中添加大於1.0當量且小於1.6當量之該鈷及鋅之含量的該硫化物。

【請求項14】如請求項2的方法，更包含：

(D-ii) 銅移除步驟，其溶解該鈷沈澱物於硫酸溶液並接著移除銅。

【請求項15】如請求項13的方法，其中該銅移除步驟係藉由添加大於4.5當量且小於5.5當量之該銅含量的硫氫化鈉(NaSH)而進行。

【請求項16】如請求項14的方法，更包含：

(E-ii) 第二萃取步驟，其藉由添加第二溶劑萃取劑至經移除銅之該水溶液而將經移除銅之該水溶液分離成含有鈷與雜質之第三濾液及含有鋅與雜質之第二有機層。

【請求項17】如請求項16的方法，其中該第二溶劑萃取劑為D2EHPA(二-(2-乙基己基)磷酸)。

【請求項18】如請求項16的方法，其中該第二萃取步驟係在大於2.4且小於3.2之pH於溫度40攝氏度進行。

【請求項19】如請求項16的方法，更包含：

(F) 沈澱移除步驟，其藉由添加沈澱劑至該第三濾液而沈澱及移除包括鎂之雜質。

【請求項20】如請求項19的方法，更包含：

(G) 目標材料沈澱步驟，其藉由添加中和劑至經沈澱及移除該等雜質的該第三濾液而選擇性地沈澱含有鈷之鈷

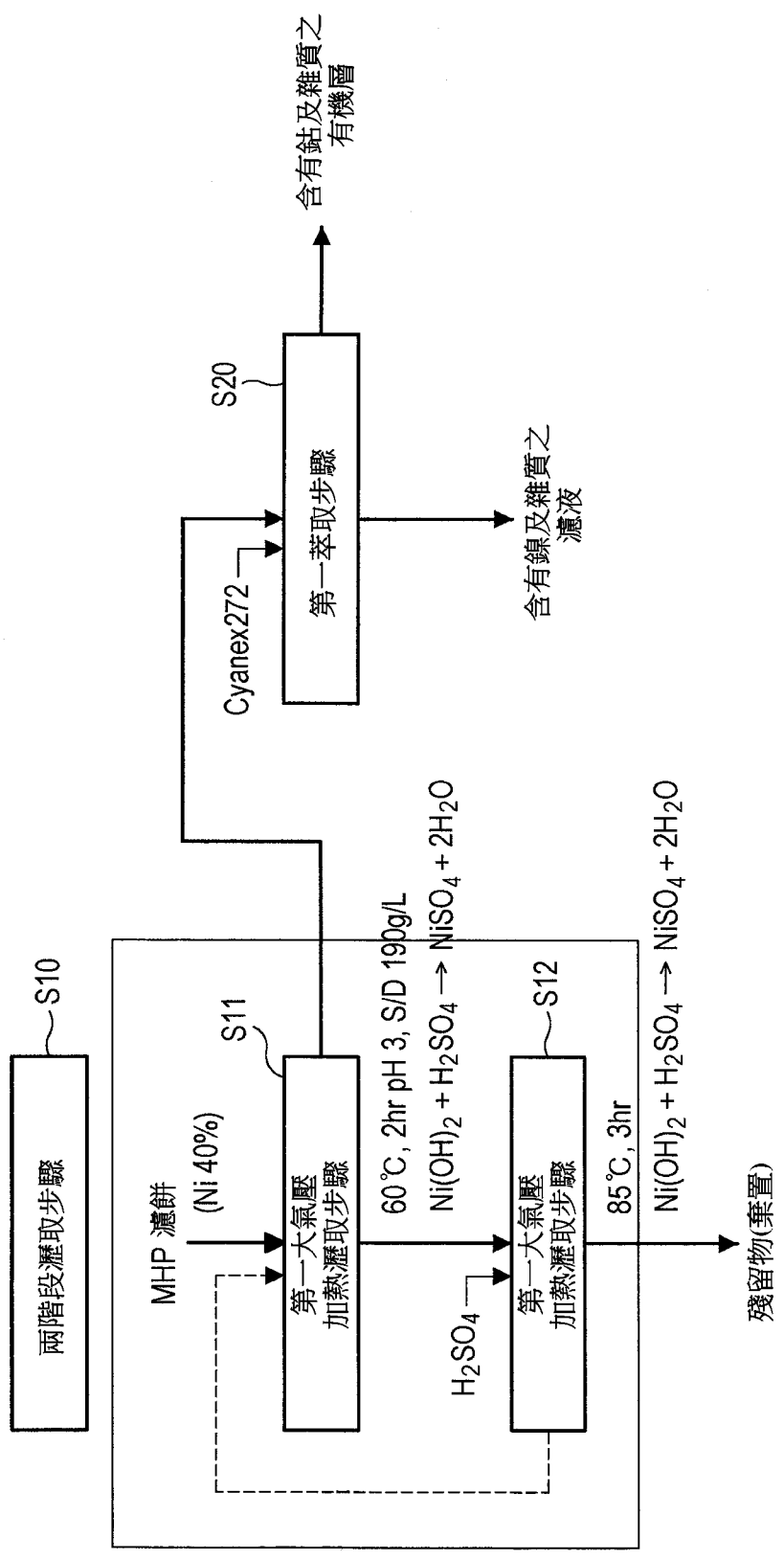
濾餅。

【請求項 21】如請求項 20 的方法，其中於添加該中和劑之後，該第三濾液於溫度 85 攝氏度之 pH 為 8 或更高。

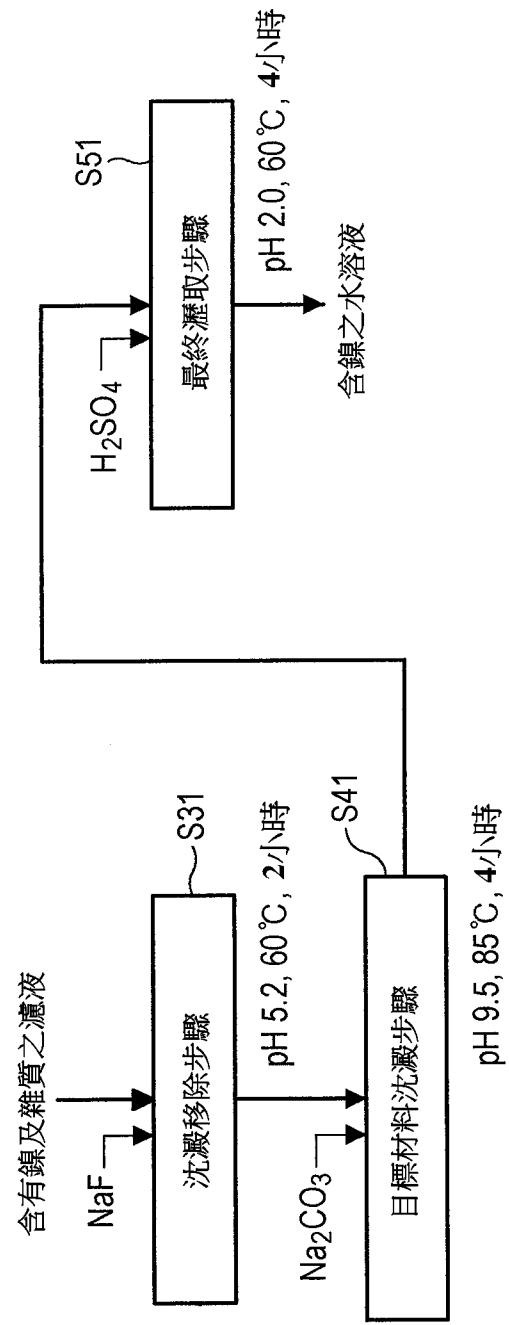
【請求項 22】如請求項 20 的方法，更包含：

(H) 以純水洗滌該鈷濾餅之洗滌步驟。

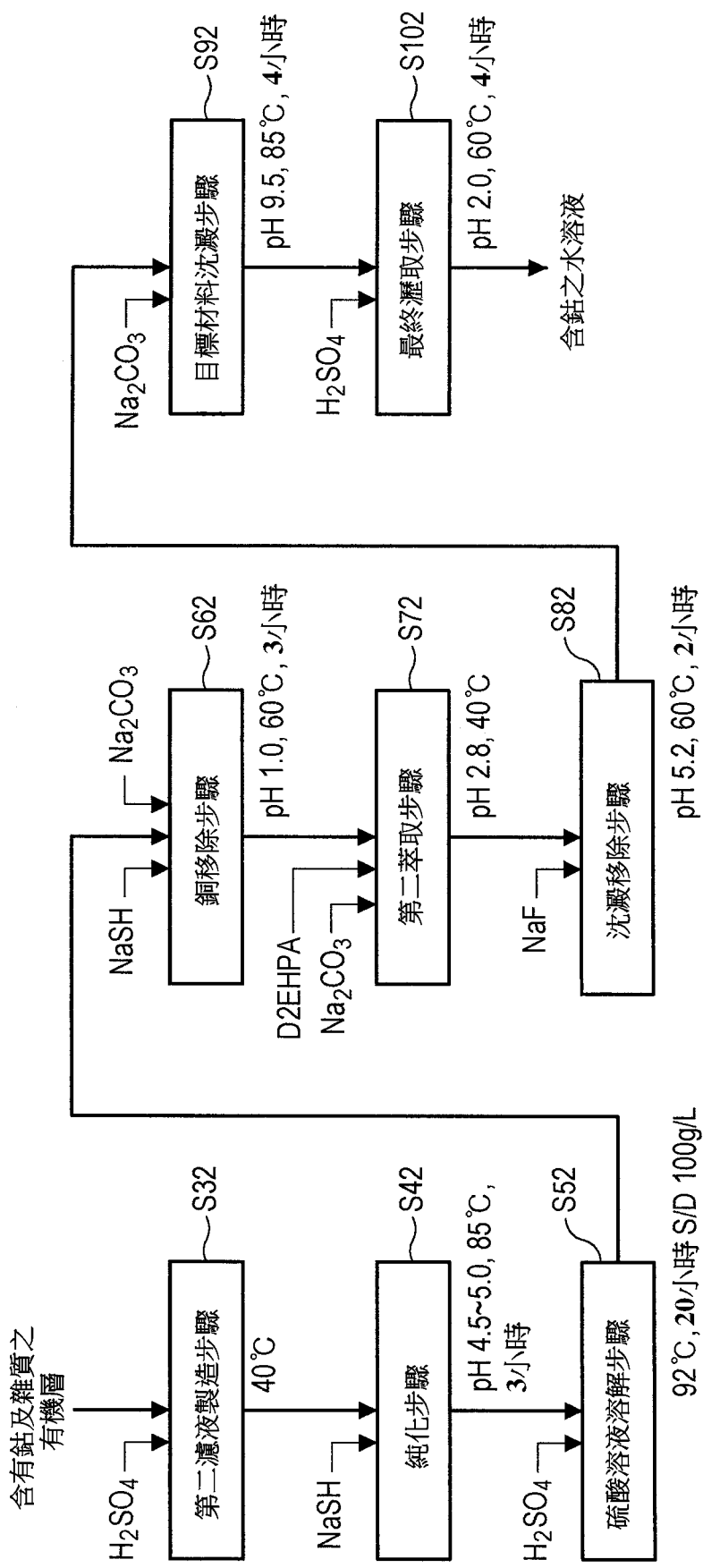
【發明圖式】



【圖 1】



【圖 2】



【圖 3】