

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2025 年 2 月 20 日 (20.02.2025)



(10) 国际公布号
WO 2025/035359 A1

(51) 国际专利分类号:
C22B 7/00 (2006.01) **C22B 23/00** (2006.01)
C22B 3/06 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/112916

(22) 国际申请日: 2023 年 8 月 14 日 (14.08.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

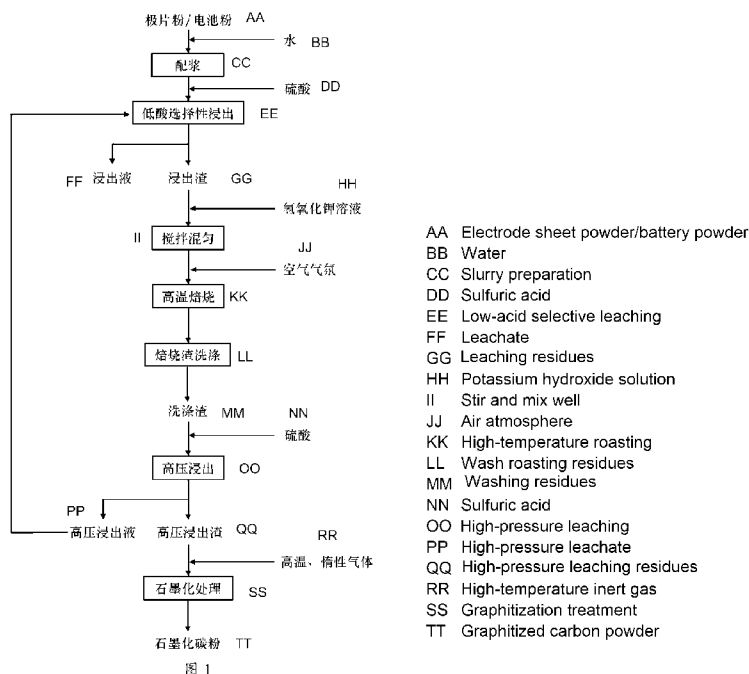
(71) 申请人: 广东邦普循环科技有限公司 (GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。湖南邦普循环科技有限公司 (HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国湖南省

长沙市宁乡高新技术产业园区金宁东路508号, Hunan 410600 (CN)。

(72) 发明人: 安辉 (AN, Hui); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。阮丁山 (RUAN, Dingshan); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。李长东 (LI, Changdong); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。陈若葵 (CHEN, Ruokui); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。付堂新 (FU, Tangxin); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。邓开伟 (DENG, Kaiwei); 中国广东

(54) Title: METHOD FOR RECOVERING NICKEL, COBALT, MANGANESE, LITHIUM, AND NEGATIVE ELECTRODE GRAPHITE FROM TERNARY LITHIUM BATTERY BY MEANS OF HIGH-PRESSURE REDUCTION

(54) 发明名称: 一种三元锂电池高压还原回收镍钴锰锂和负极石墨的方法



(57) Abstract: A method for recovering nickel, cobalt, manganese, lithium, and negative electrode graphite from a ternary lithium battery by means of high-pressure reduction, comprising the following steps: carrying out low-acid leaching on waste battery powder, mixing low-acid leaching residues obtained after solid-liquid separation with an alkaline solution to make a slurry, carrying out high-pressure leaching on roasting residues obtained after primary roasting of the slurry, and carrying out secondary roasting on high-pressure

省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、
7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。

(74) 代理人: 广州嘉权专利商标事务所有限公司 (JIAQUAN IP LAW); 中国广东省广州市天河区黄埔大道西100号富力盈泰广场A栋910, Guangdong 510627 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明:

— 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

leaching residues obtained after solid-liquid separation, thereby obtaining battery-grade graphite powder.

(57) 摘要: 一种三元锂电池高压还原回收镍钴锰锂和负极石墨的方法, 包括以下步骤: 将废旧电池粉低酸浸出, 固液分离后所得低酸渣与碱液混合制浆, 浆料进行一次焙烧后得到的焙烧渣进行高压浸出, 固液分离后所得高压浸出渣进行二次焙烧, 得到电池级石墨粉。

一种三元锂电池高压还原回收镍钴锰锂和负极石墨的方法

技术领域

本公开属于有价金属资源再生技术领域，具体涉及一种三元锂电池高压还原回收镍钴锰锂和负极石墨的方法。

背景技术

近年来，新能源汽车产业飞速发展的同时，也产生了大量的固体废物-废旧锂离子电池。废旧的锂离子电池中通常含有大量有机有害污染物和重金属无机化合物，处置不当会对人类健康、环境和生物群构成严重威胁。废旧电池中的重金属和负极石墨具有回收价值，因为它们在新能源材料制造中可以重复利用，从而减轻环境污染和产生良好的经济效益。废旧三元锂离子电池中含有大量的镍、钴、锰、锂等有价金属，对其进行回收有利于环境保护和提高经济效益。此外，天然石墨资源的不断减少以及人造石墨价格的快速增加，使得有效回收废旧电池中的负极石墨变得尤为重要。因此，高效率和高回收率的废旧电池回收技术将成为近年来发展的热点。

目前工业上回收废旧电池中的有价金属工艺主要是：常压下，通过硫酸加双氧水将电池粉中的镍、钴、锰、锂分别以硫酸镍、硫酸钴、硫酸锰和硫酸锂等形式回收。这种常规方法回收效率低，并且在加入双氧水的同时会出现冒槽现象，增加了现场操作的安全风险。另一种方法是采用低酸配合高压浸出的工艺流程。然而，这种方法没有考虑到两种安全隐患。一方面是电池粉中不可避免的会有含氟化合物，这些含氟化合物来自于电解液中的六氟磷酸锂或者隔膜中的PVDF，氟在高压酸浸的过程中会与氢离子形成氢氟酸。氢氟酸是一种腐蚀性很强的酸，会对高压釜造成腐蚀，造成安全隐患，同时也增加后续维护成本。另一方面电池粉中也含有铝箔等物质，若在高压浸出前没有处理这些单质金属，在高压浸出中与酸反应会生成氢气，存在爆炸风险。另外，若将最终含有碳粉的浸出渣直接报废处理，未回收其中的负极碳粉，不仅会造成石墨资源的浪费，还会影响环境和健康。因此，急需开发一种高效回收废旧三元锂电池中有价金属与负极石墨的方法。

发明内容

本公开旨在至少解决上述现有技术中存在的技术问题之一。为此，本公开提出一种三元锂电池高压还原回收镍钴锰锂和负极石墨的方法。

根据本公开的第一方面，提出了一种三元锂电池高压还原回收镍钴锰锂和负极石墨的方法，包括以下步骤：

S1：将废旧电池粉与第一酸液混合浸出，固液分离后得到第一酸浸液与第一酸浸渣；

S2：将步骤 S1 制得的所述第一酸浸渣与碱液混合制浆，浆料进行一次焙烧后得到焙烧渣；

S3：将步骤 S2 制得的所述焙烧渣与第二酸液混合，加压浸出，固液分离后得到第二酸浸液与第二酸浸渣，所述第二酸浸渣进行二次焙烧后得到电池级石墨粉；

其中，步骤 S1 中，所述第一酸液的浓度为 80-220g/L，所述第一酸液与所述废旧电池粉的液固比为 (4-10)：1 mL/g；

步骤 S2 中，所述制浆的温度为 70-100℃；

步骤 S3，中所述第二酸液的浓度为 230-500g/L，所述加压浸出的压力为 0.4-1.6MPa。

在一些实施方式中，步骤 S1 中，所述废旧电池粉由废旧三元锂电池进行放电、拆解及破碎处理后获得。

在一些实施方式中，步骤 S1 中，所述第一酸液与所述废旧电池粉的液固比为 (5-8)：1 mL/g；和/或，所述浸出的过程中搅拌速度为 300-500rpm。

在一些实施方式中，步骤 S1 中，所述第一酸液为硫酸溶液，所述第一酸液的浓度为 100-200g/L。电池粉中的锂优先于镍、钴、锰浸出，在所述第一酸液的浓度下能保证锂可以高效地全部浸出，避免对后续的除氟过程造成影响。

在一些实施方式中，步骤 S1 中，所述第一酸液的加入量过量于所述废旧电池粉中锂的含量。

在一些实施方式中，步骤 S1 中，所述浸出在常压下进行。

在一些实施方式中，步骤 S1 中，所述浸出的时间为 3-7h；和/或，所述浸出的过

程中 pH 控制在 1.0-1.5；和/或，所述浸出的温度为 60-90°C。第一酸浸液经过常规净化、萃取等处理后，得到用于制备三元前驱体的金属液。

在一些实施方式中，步骤 S2 中，所述碱液为氢氧化钠溶液或氢氧化钾溶液中的至少一种。

在一些实施方式中，步骤 S2 中，所述碱液为氢氧化钾溶液。相较于氢氧化钠，氢氧化钾对一些设备的腐蚀性较弱，且后续除氟过程中，氟化钾的溶解度远大于氟化钠：氟化钾 142g/60°C、氟化钠 4.7g/60°C，用氢氧化钾形成易溶于水的氟化钾，有利于除去氟。

在一些实施方式中，步骤 S2 中，所述碱液的浓度为 1-3mol/L；和/或，所述碱液与所述第一酸浸渣的液固比为 (1-4): 1 mL/g。

在一些实施方式中，步骤 S2 中，所述制浆时的搅拌速度为 300-500rpm；和/或，所述制浆的时间为 2-4h。

在一些实施方式中，步骤 S2 中，所述一次焙烧的环境为空气气氛；和/或，所述一次焙烧的温度为 600-1000°C；所述一次焙烧的时间为 0.5-2h。浆料中含有氢氧化钾溶液，能促进碳粉在焙烧时将第一酸浸渣中难浸出的高价态钴和锰还原为易浸出的低价态金属氧化物；同时氢氧化钾溶液还能与第一酸浸渣中的含氟化合物反应从而将其去除。

浆料在一次焙烧前已充分搅匀，在焙烧过程中碳粉将优先与金属氧化物反应；同时由于一次焙烧的气氛为空气气氛，碳粉不会把金属元素还原为单质，避免后续进行高压浸出时，金属单质与酸反应生成氢气，形成爆炸风险。焙烧的时间不能过长，否则碳粉会与空气中氧气发生反应而造成较多损失。

在一些实施方式中，步骤 S2 中，还包括对所述焙烧渣进行洗涤。用水洗涤所述焙烧渣，水与所述焙烧渣的液固比为 (2-5): 1 mL/g；和/或，所述洗涤的时间为 1-3h；和/或，所述洗涤的温度为 60-90°C。

在一些实施方式中，步骤 S3 中，所述第二酸液为硫酸溶液，所述第二酸液的浓度为 250-450g/L。

在一些实施方式中，步骤 S3 中，所述第二酸液与所述焙烧渣的液固比为 (1-3): 1 mL/g。

在一些实施方式中，步骤 S3 中，所述加压浸出的时间为 3-8h；和/或，所述加压浸出的温度为 110-200°C。加压能提高水的沸点，从而提高加压浸出的温度。高温能有效提高浸出的效率，同时也能将焙烧渣中可能含有的高价态的镍和钴一同浸出。

在一些实施方式中，步骤 S3 中，所述二次焙烧的环境为惰性气氛；和/或，所述二次焙烧的温度为 2000-3000°C；和/或，所述二次焙烧的时间为 20-40h。二次焙烧将无定形碳材料转化为石墨化碳材料，提高了石墨的回收利用率。

在一些实施方式中，在步骤 S1 所述浸出的过程与步骤 S3 所述加压浸出的过程中，搅拌速度分别独立为 300-500rpm。

根据本公开的第二方面，提出了一种锂电池回收的方法，包括本公开第一方面所述的三元锂电池高压还原回收镍钴锰锂和负极石墨的方法的步骤。

根据本公开的第三方面，提出了本公开第一方面所述的三元锂电池高压还原回收镍钴锰锂和负极石墨的方法在锂电池回收中的应用。

根据本公开的一种实施方式，至少具有以下有益效果：

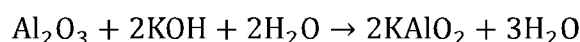
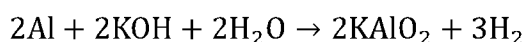
1、本公开提供了一种废旧三元锂电池高压还原回收镍钴锰锂和负极石墨的方法，该方法第一步为低酸选择性提锂，通过控制酸量将原料中的锂全部浸出以及少部分镍钴锰浸出，部分镍钴锰的浸出能为后续高压浸出减轻负担。另外，由于废旧电池粉中的铝表面往往包裹着一层氧化铝，所述氧化铝在低酸浸出的条件下不会被溶解。后续高压浸出的过程中，采用加压的方式可提高水的沸点，从而提高浸出温度，配合较高浓度的酸液，可确保镍、钴、锰完全浸出。高压浸出中采用较高浓度的酸液，还有利于后续回用于低酸浸出时减少新的酸液的加入量。

2、本公开的第二步加入氢氧化钾溶液制浆，浆料高温焙烧过程中，含氟化合物会与氢氧化钾反应生成易溶于水的氟化钾，若有锂存在则会优先形成氟化锂。氟化锂不溶于水，氟化钾易溶于水，并且氟化钾的溶解度远大于氟化锂，除氟工序中锂的存在会使得氟难以完全被去除，因此第一步低酸选择性提锂这一工序的设置是必要的，避免了后

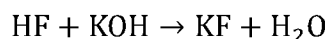
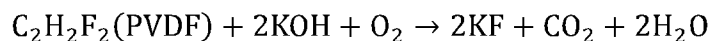
续高压浸出过程中氟化氢的形成导致高压釜被腐蚀破坏。

3、本公开将第一酸浸渣与氢氧化钾溶液制浆焙烧，主要有以下四种作用：

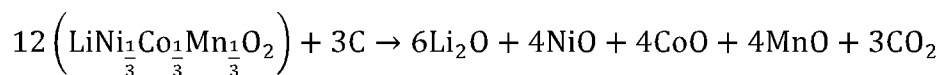
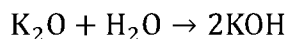
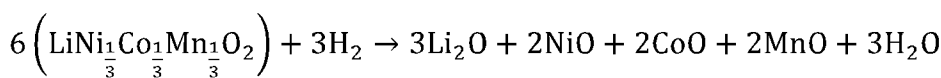
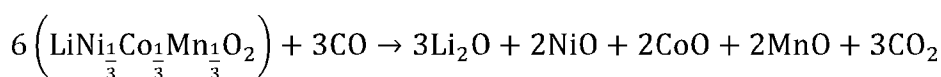
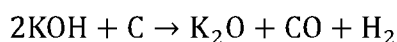
(1) 第一酸浸渣与氢氧化钾溶液在高温下搅拌反应，可以将废旧电池粉中的铝/氧化铝去除，单质铝/氧化铝与氢氧化钾反应生成溶于水的偏铝酸钾，作用一是避免高压浸出中单质铝与酸反应生成氢气，造成爆炸风险；作用二是减小后续除杂负荷，比如除铁铝等杂质；反应方程式如下：



(2) 第一酸浸渣与氢氧化钾溶液在高温下搅拌反应，可以将含氟化合物与氢氧化钾溶液反应生成易溶于水的氟化钾，经过水洗可将渣中的氟化钾去除完全，含氟化合物包括隔膜中的 PVDF（化学式 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$ ）、低酸浸出残留的氟化氢等，反应方程如下：



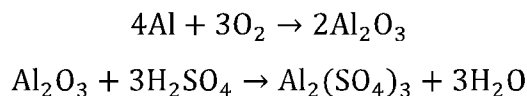
(3) 将第一酸浸渣中的高价态金属在碳粉的还原作用下转化为易浸出的低价态金属氧化物，减少了还原剂辅料的投入成本。其中氢氧化钾起到催化作用，有利于还原反应的进行，催化机理如下：



其中，反应物中 Ni 离子为+2 价态、Co 离子为+3 价态、Mn 离子为+4 价态；生成物中 Ni、Co、Mn 离子均为+2 价态。

(4) 焙烧将第一酸浸渣中未反应完全的金属单质氧化为金属氧化物，避免在高压反应釜中产生氢气，容易产生爆炸风险，相关反应方程如下：





4、本公开第二浸出渣中金属残留量极低，在惰性气体下高温焙烧可得到石墨化形态的碳材料，能作为电池级石墨，解决了电池粉浸出渣中石墨回收难度大问题，达到了石墨的有效回收利用

5、本公开具有流程简单、环境友好、安全性高、经济效益高、生产效率高、回收率高等优点，既实现了废旧电池的资源化利用，又提高了经济效益。

附图说明

下面结合附图和实施例对本公开做进一步的说明，其中：

图1为本公开实施例1的工艺流程图。

具体实施方式

以下将结合实施例对本公开的构思及产生的技术效果进行清楚、完整地描述，以充分地理解本公开的目的、特征和效果。

实施例1

一种废旧三元锂电池高压还原回收镍钴锰锂和负极石墨的方法，如图1所示，包括以下步骤：

1. 取废旧电池粉1 kg，其中镍、钴、锰、锂含量分别为26.2931%、4.0768%、3.5236%、4.0665%，按液固比5:1 mL/g加入5L水，再加入600g 98%的硫酸，温度控制在70℃，搅拌速度为350 rpm，反应过程中pH保持在1.1以下，反应6h后过滤得到低酸浸出液和低酸浸出渣，低酸浸出液经过除杂工序用于三元前驱体制备。

2. 低酸浸出渣按液固比为1:3 mL/g加入1mol/L氢氧化钾溶液，形成浆料85℃搅拌3h混匀，将混匀后的浆料放入焙烧炉中，温度为900℃，焙烧时间为1.5h，焙烧结束后，将焙烧渣用80℃纯水搅洗2h，过滤后再用纯水淋洗，得到焙烧洗涤渣。

3. 焙烧洗涤渣F含量为0.0001wt.%，并按液固比3:1 mL/g加入1.5L水置于高压反应釜内，再加入500g 98%的硫酸，温度控制在160℃，压力为0.8Mpa，反应3h后待高

压釜温度冷却，过滤得到的高压浸出液作为酸液返回低酸浸出，得到的高压浸出渣经洗涤后，经过 2000°C、30h 石墨化处理后，得到电池级石墨外售。

浸出结果如下：

	Ni	Co	Mn	Li	C
原料 (%)	26.2931	4.0768	3.5236	4.0665	46.0426
高压浸出渣 (%)	0.006	0.0001	0.0002	0.0004	91.3625
回收率 (%)	99.99	99.99	99.99	99.99	90.01

其中，Ni、Co、Mn 和 Li 的回收率通过以下步骤得到：测定电池粉原料的质量以及其中 Ni、Co、Mn、Li 的含量，和高压浸出渣的质量以及其中 Ni、Co、Mn、Li 的含量，分别算出电池粉原料、高压浸出渣中 Ni、Co、Mn、Li 质量，两者差值与电池粉原料中对应金属质量的比值即为该金属元素的回收率。

C 的回收率通过以下步骤得到：利用碳硫仪分别测定电池粉原料及石墨化处理后的高压浸出渣中的 C 含量，并根据电池粉原料及石墨化处理后的高压浸出渣的质量算出其中的 C 的质量，石墨化处理后的高压浸出渣中 C 的质量与电池粉原料中 C 的质量的比值即为 C 的回收率。

一种锂电池回收的方法，包括上述三元锂电池高压还原回收镍钴锰锂和负极石墨的方法的步骤。

实施例 2

一种废旧三元锂电池高压还原回收镍钴锰锂和负极石墨的方法，包括以下步骤：

1. 取废旧电池粉 1kg，其中镍、钴、锰、锂含量分别为 25.6394%、6.0311%、4.5143%、5.6091%，按液固比 6:1 mL/g 加入 6L 水，再加入 700g 98%的硫酸，温度控制在 90°C，搅拌速度为 300 rpm，反应过程中 pH 保持在 1.2 以下，反应 5h 后过滤得到低酸浸出液和低酸浸出渣，低酸浸出液经过除杂工序用于三元前驱体制备。

2. 低酸浸出渣按液固比为 1:2 mL/g 加入 3mol/L 氢氧化钾溶液，形成浆料 80°C 搅拌

3h 混匀，将混匀后的浆料放入焙烧炉中，温度为 900℃，焙烧时间为 1.5h，焙烧结束后，将焙烧渣用 80℃纯水搅洗 2h，过滤后再用纯水淋洗，得到焙烧洗涤渣。

3. 焙烧洗涤渣 F 含量为 0.0002wt.%并按液固比 2:1 mL/g 加入 1L 水置于高压反应釜内，再加入 400g 98%的硫酸，温度控制在 180℃，压力为 1Mpa，反应 4h 后待高压釜温度冷却，过滤得到的高压浸出液作为酸液返回低酸浸出，得到的高压浸出渣经洗涤后，经过 2500℃、25h 石墨化处理后，得到电池级石墨外售。

浸出结果如下：

	Ni	Co	Mn	Li	C
原料 (%)	25.6394	6.0311	4.5143	5.6091	47.1318
高压浸出渣 (%)	0.005	0.0001	0.0021	0.0006	95.4116
回收率 (%)	99.98	99.99	99.99	99.99	93.93

一种锂电池回收的方法，包括上述三元锂电池高压还原回收镍钴锰锂和负极石墨的方法的步骤。

实施例 3

一种废旧三元锂电池高压还原回收镍钴锰锂和负极石墨的方法，包括以下步骤：

1. 取废旧电池粉 1kg，其中镍、钴、锰、锂含量分别为 28.0455%、5.0033%、3.9018%、7.9602%，按液固比 7:1 mL/g 加入 7L 水，再加入 900g 98%的硫酸，温度控制在 60℃，搅拌速度为 400rpm，反应过程中 pH 保持在 1.0，反应 5.5h 后过滤得到低酸浸出液和低酸浸出渣，低酸浸出液经过除杂工序用于三元前驱体制备。

2. 低酸浸出渣按液固比为 1:1 mL/g 加入 2mol/L 氢氧化钾溶液，形成浆料 70℃搅拌 2h 混匀，将混匀后的浆料放入焙烧炉中，温度为 1000℃，焙烧时间为 1h，焙烧结束后，将焙烧渣用 70℃纯水搅洗 3h，过滤后再用纯水淋洗，得到焙烧洗涤渣。

3. 焙烧洗涤渣 F 含量为 0.0001wt.%并按液固比 1:1 mL/g 加入 600mL 水置于高压反

应釜内，再加入 250g 98%的硫酸，温度控制在 170℃，压力为 0.9Mpa，反应 6h 后待高压釜温度冷却，过滤得到的高压浸出液作为酸液返回低酸浸出，得到的高压浸出渣经洗涤后，经过 3000℃、20h 石墨化处理后，得到电池级石墨外售。

浸出结果如下：

	Ni	Co	Mn	Li	C
原料 (%)	28.0455	5.0033	3.9018	7.9602	45.6475
浸出渣 (%)	0.0062	0.0086	0.0164	0.0001	93.1837
回收率 (%)	99.98	99.98	99.98	99.99	90.87

一种锂电池回收的方法，包括上述三元锂电池高压还原回收镍钴锰锂和负极石墨的方法的步骤。

对比例 1

一种废旧三元锂电池高压还原回收镍钴锰锂和负极石墨的方法，与实施例 1 的区别在于，低酸浸出渣不经过氢氧化钾溶液处理，包括以下步骤：

取废旧电池粉 1 kg，其中镍、钴、锰、锂含量分别为 26.2931%、4.0768%、3.5236%、4.0665%，按液固比 5:1 mL/g 加入 5L 水，再加入 600g 98%的硫酸，温度控制在 70℃，搅拌速度为 350 rpm，反应过程中 pH 保持在 1.1 以下，反应 6h 后过滤得到低酸浸出液和低酸浸出渣，低酸浸出渣经检测氟含量为 0.6%，氟残留含量较高，进入高压釜的原料氟含量不能高于 0.1%，否则会腐蚀高压釜。

低酸渣未经氢氧化钾溶液处理除氟，氟含量较高，不能进入高压釜中进行后续高压浸出步骤。

对比例 2

一种废旧三元锂电池高压还原回收镍钴锰锂和负极石墨的方法，与实施例 1 的区别在于，步骤（1）中酸液浓度较低，包括以下步骤：

（1）取废旧电池粉 1 kg，其中镍、钴、锰、锂含量分别为 26.2931%、4.0768%、3.5236%、

4.0665%，按液固比 5:1 mL/g 加入 5L 水，再加入 400g 98%的硫酸，温度控制在 70℃，搅拌速度为 350 rpm，反应 6h 后过滤得到低酸浸出液和低酸浸出渣，低酸渣含量为下：Ni 16.69%、Co 3.77%、Mn 5.54%、Li 1.2%。

(2) 低酸浸出渣按液固比为 1:3 mL/g 加入 1mol/L 氢氧化钾溶液，形成浆料 85℃ 搅拌 3h 混匀，将混匀后的浆料放入焙烧炉中，温度为 900℃，焙烧时间为 1.5h，焙烧结束后，将焙烧渣用 80℃ 纯水搅洗 2h，过滤后再用纯水淋洗，得到焙烧洗涤渣，渣中氟含量经检测为 0.29%，氟残留含量较高，进入高压釜的原料氟含量不能高于 0.1%，否则会腐蚀高压釜。

步骤 (1) 中酸液浓度较低，未能将废旧电池粉中的锂完全浸出，在焙烧过程中锂与含氟化合物生成难溶于水的氟化锂，导致焙烧洗涤渣中仍残留较多氟。

由实施例 1-3、对比例 1-2 的实验结果可得，实施例 1-3 的 Ni、Co、Mn 和 Li 的回收率均达 99.98% 以上；同时高压浸出渣中金属含量极低，高温煅烧后可得到电池级的石墨；对比文件 1 缺少氢氧化钾处理步骤、对比文件 2 低酸浸出提锂不充分，两者的中间产物氟含量较高（分别为 0.6%、0.29%），不符合进入高压釜的标准（氟含量不高于 0.1%），因此无法进行后续高压浸出的步骤。

权 利 要 求 书

1. 一种三元锂电池高压还原回收镍钴锰锂和负极石墨的方法，其特征在于，包括以下步骤：

S1：将废旧电池粉与第一酸液混合浸出，固液分离后得到第一酸浸液与第一酸浸渣；

S2：将步骤 S1 制得的所述第一酸浸渣与碱液混合制浆，浆料进行一次焙烧后得到焙烧渣；

S3：将步骤 S2 制得的所述焙烧渣与第二酸液混合，加压浸出，固液分离后得到第二酸浸液与第二酸浸渣，所述第二酸浸渣进行二次焙烧后得到电池级石墨粉；

其中，步骤 S1 中，所述第一酸液的浓度为 80-220g/L，所述第一酸液与所述废旧电池粉的液固比为 (4-10)：1 mL/g；

步骤 S2 中，所述制浆的温度为 70-100℃；

步骤 S3 中，所述第二酸液的浓度为 230-500g/L，所述加压浸出的压力为 0.4-1.6MPa。

2. 根据权利要求 1 所述的三元锂电池高压还原回收镍钴锰锂和负极石墨的方法，其特征在于，步骤 S1 中，所述第一酸液与所述废旧电池粉的液固比为 (5-8)：1 mL/g；和/或，所述浸出的过程中搅拌速度为 300-500rpm。

3. 根据权利要求 1 所述的三元锂电池高压还原回收镍钴锰锂和负极石墨的方法，其特征在于，步骤 S1 中，所述第一酸液为硫酸溶液，所述第一酸液的浓度为 100-200g/L。

4. 根据权利要求 1 所述的三元锂电池高压还原回收镍钴锰锂和负极石墨的方法，其特征在于，步骤 S1 中，所述浸出的时间为 3-7h；和/或，所述浸出的过程中 pH 控制在 1.0-1.5；和/或，所述浸出的温度为 60-90℃。

5. 根据权利要求 1 所述的三元锂电池高压还原回收镍钴锰锂和负极石墨的方法，其特征在于，步骤 S2 中，所述碱液为氢氧化钠溶液或氢氧化钾溶液中的至少一种。

6. 根据权利要求 1 所述的三元锂电池高压还原回收镍钴锰锂和负极石墨的方法，其特征在于，步骤 S2 中，所述碱液的浓度为 1-3mol/L；和/或，所述碱液与所述第一酸浸渣的液固比为 (1-4)：1 mL/g。

7. 根据权利要求 1 所述的三元锂电池高压还原回收镍钴锰锂和负极石墨的方法, 其特征在于, 步骤 S2 中, 所述制浆时的搅拌速度为 300-500rpm; 和/或, 所述制浆的时间为 2-4h。

8. 根据权利要求 1 所述的三元锂电池高压还原回收镍钴锰锂和负极石墨的方法, 其特征在于, 步骤 S2 中, 所述一次焙烧的环境为空气气氛; 和/或, 所述一次焙烧的温度为 600-1000°C; 所述一次焙烧的时间为 0.5-2h。

9. 根据权利要求 1 所述的三元锂电池高压还原回收镍钴锰锂和负极石墨的方法, 其特征在于, 步骤 S3 中, 所述第二酸液为硫酸溶液, 所述第二酸液的浓度为 250-450g/L。

10. 根据权利要求 1 所述的三元锂电池高压还原回收镍钴锰锂和负极石墨的方法, 其特征在于, 步骤 S3 中, 所述第二酸液与所述焙烧渣的液固比为 (1-3): 1 mL/g。

11. 根据权利要求 1 所述的三元锂电池高压还原回收镍钴锰锂和负极石墨的方法, 其特征在于, 步骤 S3 中, 所述加压浸出的时间为 3-8h; 和/或, 所述加压浸出的温度为 110-200°C。

12. 根据权利要求 1 所述的三元锂电池高压还原回收镍钴锰锂和负极石墨的方法, 其特征在于, 步骤 S3 中, 所述第二酸浸液作为步骤 S1 中的第一酸液用于废旧电池粉的浸出。

13. 根据权利要求 1 所述的三元锂电池高压还原回收镍钴锰锂和负极石墨的方法, 其特征在于, 步骤 S3 中, 所述二次焙烧的环境为惰性气氛; 和/或, 所述二次焙烧的温度为 2000-3000°C; 和/或, 所述二次焙烧的时间为 20-40h。

14. 一种锂电池回收的方法, 包括权利要求 1-13 任一项所述的三元锂电池高压还原回收镍钴锰锂和负极石墨的方法的步骤。

15. 权利要求 1-13 任一项所述的三元锂电池高压还原回收镍钴锰锂和负极石墨的方法在锂电池回收中的应用。

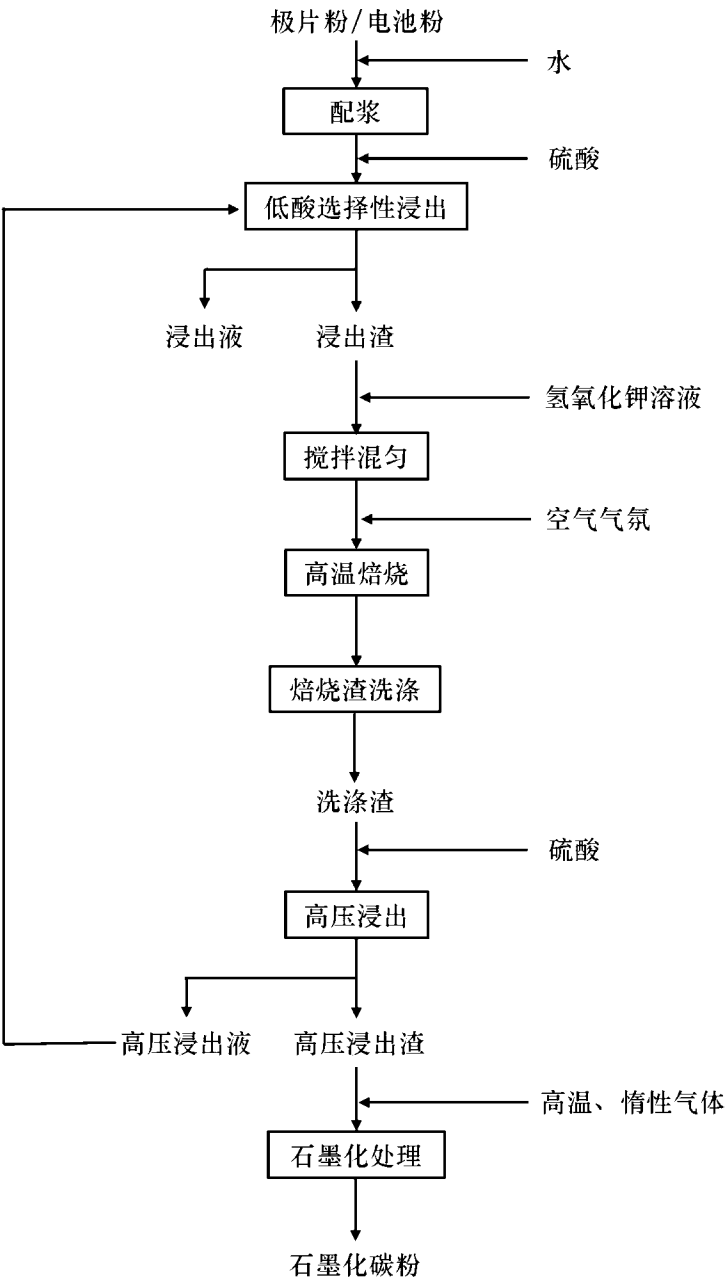


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/112916

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C22B7/00(2006.01)i; C22B3/06(2006.01)i; C22B23/00(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C22B Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CNABS, DWPI, ENTXT, CNTXT, ENTXTC, CJFD, 中国期刊全文数据库, CJFD, 读秀, DUXIU, Web of Science: 邦普循环科技有限公司, 安辉, 阮丁山, 李长东, 陈若葵, 付堂新, 邓开伟, 锂电池, 负极, 石墨, 回收, 循环, 利用, 收集, 氟, 酸浸, 碱浸, 中和, 焙烧, 加压, 高压, 氢氧化钾, 氢氧化钠, 铝, recycl+, lithium, battery, negative electrode, graphite, acid leach+, roast +, alkaline, fluoride		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 108987841 A (HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. et al.) 11 December 2018 (2018-12-11) description, paragraphs 8-24	1-15
Y	CN 115216630 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY et al.) 21 October 2022 (2022-10-21) description, paragraphs 7 and 10-39	1-15
A	CN 109449434 A (GUANGDONG JIANA ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD. et al.) 08 March 2019 (2019-03-08) entire document	1-15
A	CN 112320794 A (INSTITUTE OF PROCESS ENGINEERING, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES et al.) 05 February 2021 (2021-02-05) entire document	1-15
A	CN 114132951 A (GUANGXI YINYI ADVANCED MATERIAL CO., LTD.) 04 March 2022 (2022-03-04) entire document	1-15
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “D” document cited by the applicant in the international application “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15 November 2023		Date of mailing of the international search report 21 November 2023
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088		Authorized officer Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 115722195 A (GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. et al.) 03 March 2023 (2023-03-03) entire document	1-15
A	CN 115764036 A (JINCHUAN GROUP CO., LTD. et al.) 07 March 2023 (2023-03-07) entire document	1-15
A	WO 2023024599 A1 (GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. et al.) 02 March 2023 (2023-03-02) entire document	1-15
A	WO 2023140198 A1 (DOWA ECO-SYSTEM CO., LTD.) 27 July 2023 (2023-07-27) entire document	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/112916

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	108987841	A	11 December 2018	None			
CN	115216630	A	21 October 2022	None			
CN	109449434	A	08 March 2019	CN	109449434	A	08 March 2019
CN	112320794	A	05 February 2021	None			
CN	114132951	A	04 March 2022	None			
CN	115722195	A	03 March 2023	None			
CN	115764036	A	07 March 2023	None			
WO	2023024599	A1	02 March 2023	CN	113802003	A	17 December 2021
WO	2023140198	A1	27 July 2023	None			

A. 主题的分类 C22B7/00(2006.01)i; C22B3/06(2006.01)i; C22B23/00(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C22B 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS, DWPI, ENTXT, CNTXT, ENTXTC, CJFD, 中国期刊全文数据库, 读秀, Web of Science: 邦普循环科技有限公司, 安辉, 阮丁山, 李长东, 陈若葵, 付堂新, 邓开伟, 锂电池, 负极, 石墨, 回收, 循环, 利用, 收集, 氟, 酸浸, 碱浸, 中和, 焙烧, 加压, 高压, 氢氧化钾, 氢氧化钠, 铝, recycl+, lithium, battery, negative electro-de, graphite, acid leach+, roast+, alkaline, fluoride		
C. 相关文件		
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 108987841 A (湖南邦普循环科技有限公司等) 2018年12月11日 (2018 - 12 - 11) 说明书第8-24段	1-15
Y	CN 115216630 A (中南大学等) 2022年10月21日 (2022 - 10 - 21) 说明书第7、10-39段	1-15
A	CN 109449434 A (广东佳纳能源科技有限公司等) 2019年3月8日 (2019 - 03 - 08) 全文	1-15
A	CN 112320794 A (中国科学院过程工程研究所等) 2021年2月5日 (2021 - 02 - 05) 全文	1-15
A	CN 114132951 A (广西银亿新材料有限公司) 2022年3月4日 (2022 - 03 - 04) 全文	1-15
A	CN 115722195 A (广东邦普循环科技有限公司等) 2023年3月3日 (2023 - 03 - 03) 全文	1-15
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
★ 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “D” 申请人在国际申请中引证的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 2023年11月15日		国际检索报告邮寄日期 2023年11月21日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088		授权官员 唐黎黎 电话号码 (+86) 010-53962804

C. 相关文件		
类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 115764036 A (金川集团股份有限公司等) 2023年3月7日 (2023 - 03 - 07) 全文	1-15
A	WO 2023024599 A1 (GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. et al.) 2023年3月2日 (2023 - 03 - 02) 全文	1-15
A	WO 2023140198 A1 (DOWA ECO SYSTEM CO., LTD.) 2023年7月27日 (2023 - 07 - 27) 全文	1-15

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/112916

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	108987841	A	2018年12月11日	无	
CN	115216630	A	2022年10月21日	无	
CN	109449434	A	2019年3月8日	CN 109449434	A 2019年3月8日
CN	112320794	A	2021年2月5日	无	
CN	114132951	A	2022年3月4日	无	
CN	115722195	A	2023年3月3日	无	
CN	115764036	A	2023年3月7日	无	
WO	2023024599	A1	2023年3月2日	CN 113802003	A 2021年12月17日
WO	2023140198	A1	2023年7月27日	无	