

(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
2024 年 10 月 24 日 (24.10.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/216488 A1

(51) 国际专利分类号:
B03D 1/018 (2006.01)

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

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/088906

(22) 国际申请日: 2023 年 4 月 18 日 (18.04.2023)

(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

(72) 发明人: 张鹏 (ZHANG, Peng); 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)。饶金山 (RAO, Jinshan); 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)。李海森 (LI, Haisen); 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)。孟志远 (MENG, Zhiyuan); 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

(54) Title: METHOD FOR FULL-CHAIN INTEGRATED RECYCLING OF LITHIUM AND GRAPHITE IN SPENT BATTERIES

(54) 发明名称: 一种全链条一体化回收废旧电池中的锂和石墨的方法

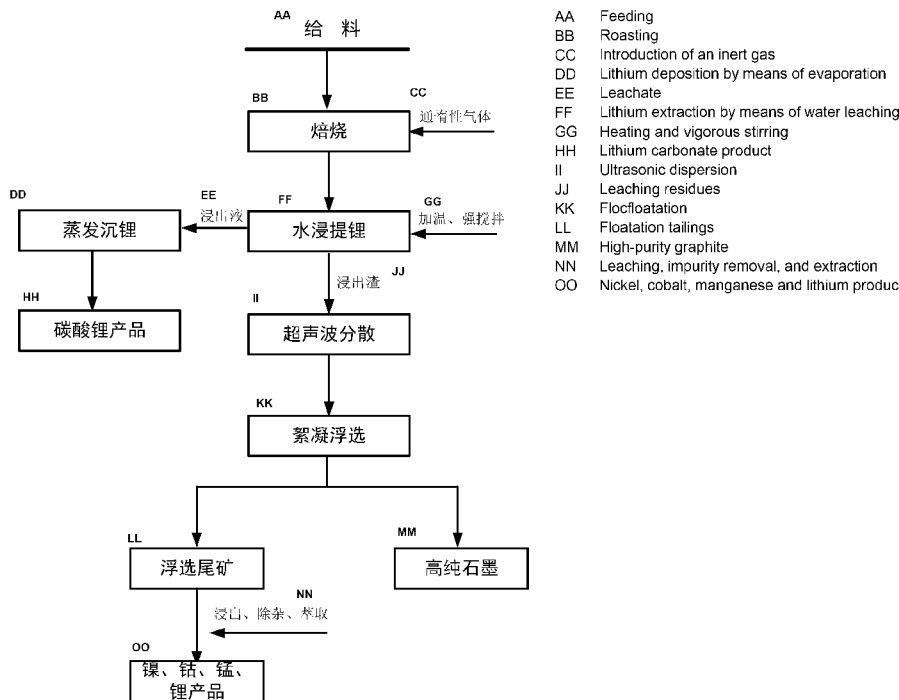


图 1

(57) Abstract: The present disclosure belongs to the technical field of battery recycling. Disclosed in the present disclosure is a method for full-chain integrated recycling of lithium and graphite in spent batteries. The method comprises: roasting battery black powder obtained from spent batteries, leaching same with water to extract lithium, and subjecting water leaching residues to flotation, wherein the flotation comprises: subjecting the water leaching residues to primary roughing by using a flotation agent, so as to obtain a roughing foam material and a roughing liquid material, and performing concentration at least once on the roughing foam material, so as to finally

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:北京超凡宏宇专利代理事务所(特殊普通合伙)(**CHOFN INTELLECTUAL PROPERTY**); 中国北京市海淀区北四环西路68号左岸工社12层1215-1218室, Beijing 100080 (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)。

本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

obtain a carbon-containing concentrate, wherein the flotation agent comprises a graphite collecting agent, a flocculating agent and a foaming agent. The method is simple and is easy to implement, the recycling of lithium and graphite in spent batteries can be effectively performed, and the recycling rates of lithium and graphite are both high, thereby avoiding the waste of resources.

(57) 摘要: 本公开公开了一种全链条一体化回收废旧电池中的锂和石墨的方法, 属于电池回收技术领域。该方法包括将由废旧电池得到的电池黑粉进行焙烧和水浸提锂, 将水浸渣进行浮选; 其中, 浮选包括: 采用浮选剂对水浸渣进行一次粗选, 得到粗选泡沫料以及和粗选液料; 将粗选泡沫料进行至少一次精选, 最终得到含碳精矿; 浮选剂包括石墨捕收剂、絮凝剂和起泡剂。该方法简单易行, 能够将废旧电池中的锂和石墨进行有效回收利用, 锂和石墨的回收率均较高, 避免了资源浪费。

一种全链条一体化回收废旧电池中的锂和石墨的方法

技术领域

本公开涉及电池回收技术领域，具体而言，涉及一种全链条一体化回收废旧电池中的锂和石墨的方法。

背景技术

随着新能源行业的高速发展，电池级的碳酸锂价格已经从 2021 年初近 5 万元/吨涨至 2023 年 3 月份 30 万元/吨，在这期间价格曾一度超过 55 万元/吨。

目前废旧三元锂电池的回收工艺主要分为拆解加湿法冶金以及火法冶金。湿法冶金工艺主要为有机酸或无机酸加还原剂浸出电池黑粉，存在的问题是锂的回收率一般都低于 80%，该工艺下的石墨作为危废处理，这将造成了大量的资源浪费。火法工艺则存在能耗高，锂和石墨未能回收等问题。

通过回收废旧电池中的有价金属和石墨，使电池中的有价金属及石墨重新回到电池端，实现全组分回收，建设“全链条一体化产业园”，可降本增效，避免资源浪费。但目前还未见能够同时有效地回收废旧电池中锂和石墨的方法。

鉴于此，特提出本公开。

发明内容

本公开的目的在于提供一种全链条一体化回收废旧电池中的锂和石墨的方法，该方法简单易行，能够将废旧电池中的锂和石墨进行有效回收利用，锂和石墨的回收率均较高，避免了资源浪费。

为了实现本公开的上述目的，可采用以下技术方案：

本公开包括提供一种全链条一体化回收废旧电池中的锂和石墨的方法，包括以下步骤：

将由废旧电池得到的电池黑粉进行焙烧和水浸提锂，将水浸渣进行浮选；

其中，浮选包括：采用浮选剂对水浸渣进行一次粗选，得到粗选泡沫料以及和粗选液料；将粗选泡沫料进行至少一次精选，最终得到含碳精矿；

浮选剂包括石墨捕收剂、调整剂和起泡剂；调整剂包括絮凝剂。

在本公开的一些实施方式中，石墨捕收剂包括煤油和柴油中的至少一种；

和/或，絮凝剂包括淀粉、羧甲基纤维素钠和糊精中的至少一种；

和/或，起泡剂包括甲基异丁基甲醇、松醇油和仲辛醇中的至少一种。

在本公开的一些实施方式中，石墨捕收剂的用量为 50g/t-500g/t；和/或，絮凝剂的用量为 500g/t-2000g/t；和/或，起泡剂的用量为 50g/t-400g/t。

在本公开的一些实施方式中，调整剂还包括 pH 调节剂和稳定剂中的至少一种。

在本公开的一些实施方式中，pH 调节剂包括氧化钙、碳酸钙、氢氧化钙、碳酸钠和氢氧化钠中的至少一种；

和/或，稳定剂包括硫酸铝、硝酸铝、氯化铝、聚合氯化铝、硫酸铁、硝酸铁、硫酸亚铁、氯化铁、

氯化亚铁、硝酸镁、氯化镁和硫酸镁中的至少一种。

在本公开的一些实施方式中，pH 调节剂的用量为 200g/t-4000g/t，和/或，稳定剂的用量为 200g/t-2000g/t。

在本公开的一些实施方式中，精选次数为 n 次， $n \geq 2$ 且为整数；前 $n-1$ 次精选过程中，每次精选后均分别得到第 $n-1$ 次精选泡沫料和第 $n-1$ 次精选中矿；将第 $n-1$ 次精选泡沫料作为待选原料用于进行第 n 次精选。

在本公开的一些实施方式中，当 $n=2$ 时，将第 1 次精选得到的第 1 次精选中矿作为待选原料返回至粗选过程。

在本公开的一些实施方式中，当 $n=2$ 时，将第 2 次精选得到的第 2 次精选中矿作为待选原料返回至第 1 次精选过程。

在本公开的一些实施方式中，当 $n \geq 3$ 时，将第 $n-1$ 次精选得到的第 $n-1$ 次精选中矿作为待选原料返回至第 $n-2$ 次精选过程。

在本公开的一些实施方式中，将第 n 次精选得到的第 n 次精选中矿作为待选原料返回至第 $n-1$ 次精选过程。

在本公开的一些实施方式中，当有精选中矿作为待选原料返回至第 2 次精选过程时，在进行第 2 次精选之前，先将第 1 次精选泡沫料与第 3 次精选的中矿合并进行磨矿擦洗。

在本公开的一些实施方式中，擦洗时间为 2min-15min。

在本公开的一些实施方式中，每次精选所用的精选剂均独立地包括石墨捕收剂和起泡剂。

在本公开的一些实施方式中，每次精选过程所用的石墨捕收剂包括煤油和柴油中的至少一种；和/或，每次精选过程所用的起泡剂包括甲基异丁基甲醇、松醇油和仲辛醇中的至少一种。

在本公开的一些实施方式中，每次精选过程所用的石墨捕收剂的用量为 0-150g/t；和/或，每次精选过程所用的起泡剂的用量为 0-150g/t。

在本公开的一些实施方式中，浮选还包括：将粗选浆料进行至少一次扫选，最终得到含碳尾矿。

在本公开的一些实施方式中，扫选次数为 m 次， $m \geq 2$ 且为整数；前 $m-1$ 次扫选过程中，每次扫选后均分别得到第 $m-1$ 次扫选剩余浆料和第 $m-1$ 次扫选泡沫中矿；将第 $m-1$ 次扫选剩余浆料作为待选原料用于进行第 m 次扫选。

在本公开的一些实施方式中，当 $m=2$ 时，将第 1 次扫选得到的第 1 次扫选泡沫中矿作为待选原料返回至粗选过程。

在本公开的一些实施方式中，当 $m=2$ 时，将第 2 次扫选得到的第 2 次扫选泡沫中矿作为待选原料返回至第 1 次扫选过程。

在本公开的一些实施方式中，当 $m \geq 3$ 时，将第 $m-1$ 次扫选得到的第 $m-1$ 次扫选泡沫中矿作为待选原料返回至第 $m-2$ 次扫选过程。

在本公开的一些实施方式中，将第 m 次扫选得到的第 m 次扫选泡沫中矿作为待选原料返回至第 $m-1$ 次扫选过程。

在本公开的一些实施方式中，每次扫选所用的扫选剂均独立地包括石墨捕收剂和起泡剂。

在本公开的一些实施方式中，每次扫选过程所用的石墨捕收剂包括煤油和柴油中的至少一种；和/或，每次扫选过程所用的起泡剂包括甲基异丁基甲醇、松醇油和仲辛醇中的至少一种。

在本公开的一些实施方式中，每次扫选过程所用的石墨捕收剂的用量为 0-150g/t；和/或，每次扫选过程所用的起泡剂的用量为 0-150g/t。

在本公开的一些实施方式中，粗选次数为 1 次，精选次数为 4 次，扫选次数为 2 次。

在本公开的一些实施方式中，电池黑粉的主要来源包括含锂的正极材料和含有石墨的负极材料。

在本公开的一些实施方式中，电池黑粉的来源还包括集流体和电池杂质中的至少一种。

在本公开的一些实施方式中，集流体包括铜箔或铝箔。

在本公开的一些实施方式中，以质量百分数计，电池黑粉中，固定碳含量为 30%-55%、Li 含量为 3%-7%、Ni 含量为 10%-35%、Co 含量为 2%-5%、Mn 含量为 2%-5%、Cu 含量为 0.055-1%、Al 含量为 0.05%-1%以及 Fe 含量为 0.05%-1%。

在本公开的一些实施方式中，电池黑粉的制备包括：将废旧电池进行放电、破碎、裂解和筛分。

在本公开的一些实施方式中，焙烧包括以下特征中的至少一种：

特征一：焙烧温度为 400℃-800℃；

特征二：焙烧时间为 30min-180min；

特征三：焙烧是无氧环境中进行。

在本公开的一些实施方式中，无氧环境是由氮气或惰性气体提供。

在本公开的一些实施方式中，水浸提锂包括水浸过程，水浸包括以下特征中的至少一种：

特征一：水浸的固液比为 1:3-1:10；

特征二：水浸的温度为 25℃-90℃；

特征三：水浸的时间为 30min-120min；

特征四：水浸在搅拌条件下进行。

在本公开的一些实施方式中，水浸过程中的搅拌转速为 500rpm-2000rpm。

在本公开的一些实施方式中，水浸提锂还包括提锂过程，提锂方式包括将水浸过程得到的水浸液进行蒸发。

在本公开的一些实施方式中，蒸发采用水浴蒸发的方式进行。

在本公开的一些实施方式中，水浴蒸发的温度为 80℃-100℃。

在本公开的一些实施方式中，在浮选之前，还包括将水浸渣进行分散。

在本公开的一些实施方式中，分散形式为超声波分散。

在本公开的一些实施方式中，超声波分散包括以下特征中的至少一种：

特征一：超声波分散是将水浸渣与水以液固比为 1:3-1:10 混合后进行；

特征二：超声波搅拌强度为 300rpm-1000rpm；

特征三：超声波分散时间为 5min-20min。

在本公开的一些实施方式中，浮选后，还包括将浮选尾矿产品进行后处理；

后处理包括酸浸、除杂和萃取。

本公开通过将由废旧电池得到的电池黑粉进行焙烧和水浸提锂，获得较高的 Li 浸出率。通过将所得的水浸渣进行特定浮选过程，该浮选过程中所用的起泡剂可增加泡沫量，有利于浮选；所用的絮凝剂可作用在水浸渣上，使其絮凝，再通过石墨捕收剂对石墨进行有效捕获。

该方法简单易行，能够将废旧电池中的锂和石墨进行有效回收利用，锂和石墨的回收率均较高，避免了资源浪费。

附图说明

为了更清楚地说明本公开实施例的技术方案，下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍，应当理解，以下附图仅示出了本公开的某些实施例，因此不应被看作是对范围的限定，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他相关的附图。

图 1 为本公开提供的全链条一体化回收废旧电池中的锂和石墨的方法的整体流程图；

图 2 为本公开提供的全链条一体化回收废旧电池中的锂和石墨的方法中的浮选过程的流程图。

具体实施方式

为使本公开实施例的目的、技术方案和优点更加清楚，下面将对本公开实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述。实施例中未注明具体条件者，按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市售购买获得的常规产品。

下面对本公开提供的全链条一体化回收废旧电池中的锂和石墨的方法进行具体说明。

请一并参照图 1 和图 2，本公开提出一种全链条一体化回收废旧电池中的锂和石墨的方法，包括以下步骤：将由废旧电池得到的电池黑粉进行焙烧和水浸提锂，将水浸渣进行浮选。

作为参考地，电池黑粉的主要来源可包括含锂的正极材料和含有石墨的负极材料。

示例性地，含锂的正极材料可以包括二元正极材料、三元正极材料、四元正极材料和更多元的正极材料中的至少一种。

在一些实施方式中，二元正极材料所含的金属元素示例性但非限定性地可以为镍和钴；三元正极材料所含的元素示例性但非限定性地可以为镍、钴、锰；四元正极材料所含的元素示例性但非限定性地可以为镍、钴、锰和铝。

进一步地，上述电池黑粉的来源还可包括集流体和电池杂质中的至少一种。

其中，集流体例如可以包括铜箔或铝箔等。电池杂质例如可以包括铁屑等。

作为参考地，以质量百分数计，电池黑粉中固定碳含量可以为 30%-55%（如 30%、32%、35%、38%、40%、42%、45%、48%、50%、52%或 55%等）、Li 含量可以为 3%-7%（如 3%、3.5%、4%、4.5%、5%、5.5%、6%、6.5%或 7%等）、Ni 含量可以为 10%-35%（如 10%、12%、15%、18%、20%、22%、25%、28%、30%、32%或 35%等）、Co 含量可以为 2%-5%（如 2%、2.5%、3%、3.5%、4%、4.5%或 5%等）、Mn 含量可以为 2%-5%（如 2%、2.5%、3%、3.5%、4%、4.5%或 5%等）、Cu 含量可以为 0.055%-1%（如 0.055%、0.01%、0.02%、0.05%、0.1%、0.2%、0.5%、0.8%或 1%等）、Al 含量可以为 0.05%-1%（如 0.05%、0.08%、0.1%、0.2%、0.5%、0.8%或 1%等）以及 Fe 含量可以为 0.05%-1%（如 0.05%、0.08%、

0.1%、0.2%、0.5%、0.8%或1%等)。

需说明的是,根据废旧电池的使用该情况,由其得到的电池黑粉的化学成分以及含量均不局限于上述范围,可视情况而定。

在一些可选的实施方式中,电池黑粉的制备可包括:将废旧电池进行放电、破碎、裂解和筛分。

上述放电、破碎和裂解均可采用常规方式进行,在此不做过多赘述。

作为参考地,焙烧过程中,焙烧温度可以为400℃-800℃,如400℃、450℃、500℃、550℃、600℃、650℃、700℃、750℃或800℃等,也可以为400℃-800℃范围内的其它任意值。

焙烧时间可以为30min-180min,如30min、50min、80min、100min、120min、150min或180min等,也可以为30min-180min范围内的其它任意值。

在一些具体的可选实施方式中,焙烧温度可以为500℃,焙烧时间可以为180min。

在一些较佳地实施方式中,焙烧是无氧环境中进行。无氧环境可以由氮气或惰性气体(如氩气或氦气等)提供。

需说明的是,本公开在焙烧过程中未采用任何添加剂,直接将电池黑粉在无氧环境下焙烧,不会引入其它杂质离子,以便后续除杂。此外,通过焙烧处理,可去除正极活性材料中粘结剂(如PVDF等),极大地改善了正极活性材料和负极活性材料的表面可浮性差异,有利于浮选分离正负极材料。

作为参考地,水浸提锂包括水浸过程,水浸过程的固液比可以为1:3-1:10,如1:3、1:4、1:5、1:6、1:7、1:8、1:9或1:10等,也可以为1:3-1:10范围内的其它任意值。

水浸的温度可以为25℃-90℃,如25℃、30℃、35℃、40℃、45℃、50℃、55℃、60℃、65℃、70℃、75℃、80℃、85℃或90℃等,也可以为25℃-90℃范围内的其它任意值。在一些进一步可选的实施方式中,水浸的温度为25℃-90℃。

水浸的时间可以为30min-120min,如30min、50min、80min、100min或120min等,也可以为30min-120min范围内的其它任意值。

在一些较佳的实施方式中,水浸在搅拌条件下进行,以提高水浸效果,有利于提高锂的浸出率。

示例性地,水浸过程中的搅拌转速可以为500rpm-2000rpm,如500rpm、800rpm、1000rpm、1200rpm、1500rpm、1800rpm或2000rpm等。

需说明的是,上述水浸过程可仅进行1次,也可根据需要重复进行多次。

在一些具体的可选实施方式中,水浸固液比可以为1:5,水浸温度可以为80℃,水浸时间可以为60min,搅拌转速可以为1500rpm,水浸次数可以为2次。

承上,水浸过程采用较高的搅拌强度以及较高的温度,一方面有利于提高锂的浸出率,另外一方面在高强度的搅拌下正负极活性材料的表面暴露的更加完全,有利于进一步增加正负极材料的表面差异性。

进一步地,水浸提锂还包括提锂过程,提锂方式包括将水浸过程得到的水浸液进行蒸发,也可理解为蒸发沉锂。

示例性地,蒸发可采用水浴蒸发的方式进行。

水浴蒸发的温度可以为80℃-100℃,如80℃、85℃、90℃、95℃或100℃等。直至水分蒸发完全。

在一些具体的可选实施方式中，水浴蒸发的温度为 90℃。

承上，以水浸提锂可直接得到高纯度的含锂材料，且回收率超过 80%。剩余的锂通过浮选流程进入后续酸浸工艺，最终全流程的锂的回收率≥93%。

本公开中，在浮选之前，还可将水浸渣进行分散。

作为参考地，分散形式可以为超声波分散。

在一些实施方式中，超声波分散可以将水浸渣与水以液固比为 1:3-1:10（如 1:3、1:4、1:5、1:6、1:7、1:8、1:9 或 1:10 等）混合后进行。

超声波搅拌强度可以为 300rpm-1000rpm，如 300rpm、400rpm、500rpm、600rpm、700rpm、800rpm、900rpm 或 1000rpm 等，也可以为 300rpm-1000rpm 范围内的其它任意值。

超声波分散时间可以为 5min-20min，如 5min、8min、10min、12min、15min、18min 或 20min 等，也可以为 5min-20min 范围内的其它任意值。

在一些具体的可选实施方式中，超声波分散对应的固液比可以为 1:5，搅拌强度可以为 500rpm，分散时间可以为 10min。

通过在浮选前对水浸渣进行分散，更利于后续浮选分离石墨。

本公开中，浮选可在浮选机中进行。

作为参考地，浮选包括：采用浮选剂对水浸渣进行一次粗选，得到粗选泡沫料以及和粗选液料；将粗选泡沫料进行至少一次精选，最终得到含碳精矿。

粗选过程中所用的浮选剂可包括石墨捕收剂、调整剂和起泡剂；调整剂包括絮凝剂。

其中，石墨捕收剂示例性但非限定性地可包括煤油和柴油中的至少一种。絮凝剂示例性但非限定性地可包括淀粉（优选可溶性淀粉，如玉米淀粉等）、羧甲基纤维素钠和糊精中的至少一种。起泡剂示例性但非限定性地可包括甲基异丁基甲醇（MIBC）、松醇油和仲辛醇中的至少一种。

在一些实施方式中，粗选过程中，石墨捕收剂的用量可以为 50g/t-500g/t，如 50g/t、80g/t、100g/t、150g/t、200g/t、250g/t、300g/t、350g/t、400g/t、450g/t 或 500g/t 等，也可以为 50g/t-500g/t 范围内的其它任意值。

若石墨捕收剂的用量低于 50g/t，不利于石墨产品质量，且回收率低；若高于 500g/t，不利于石墨产品固定碳含量。

粗选过程中，絮凝剂的用量可以为 500g/t-2000g/t，如 500g/t、800g/t、1000g/t、1200g/t、1500g/t、1800g/t 或 2000g/t 等，也可以为 500g/t-2000g/t 范围内的其它任意值。

若絮凝剂的用量低于 500g/t，不利于石墨产品质量；若高于 2000g/t，不利于石墨回收率较低。

粗选过程中，起泡剂的用量可以为 50g/t-400g/t，如 50g/t、100g/t、150g/t、200g/t、250g/t、300g/t、350g/t 或 400g/t 等也可以为 50g/t-400g/t 范围内的其它任意值。

若起泡剂的用量低于 50g/t，不利于石墨产品回收率；若高于 400g/t，不利于石墨产品质量。

进一步地，粗选过程中所用的调整剂还可包括 pH 调节剂和稳定剂中的至少一种。

其中，pH 调节剂示例性但非限定性地可包括氧化钙、碳酸钙、氢氧化钙、碳酸钠和氢氧化钠中的至少一种。

稳定剂示例性但非限定性地可包括硫酸铝、硝酸铝、氯化铝、聚合氯化铝、硫酸铁、硝酸铁、硫酸亚铁、氯化铁、氯化亚铁、硝酸镁、氯化镁和硫酸镁中的至少一种。

在一些实施方式中，粗选过程中，pH 调节剂的用量可以为 200g/t-4000g/t，如 200g/t、500g/t、800g/t、1000g/t、1500g/t、2000g/t、2500g/t、3000g/t、3500g/t 或 4000g/t 等，也可以为 200g/t-4000g/t 范围内的其它任意值。

若 pH 调节剂的用量低于 200g/t，不利于石墨产品质量；若高于 4000g/t，不利于石墨产品质量。

粗选过程中，稳定剂的用量可以为 200g/t-2000g/t，如 200g/t、500g/t、800g/t、1000g/t、1200g/t、1500g/t、1800g/t 或 2000g/t 等，也可以为 200g/t-2000g/t 范围内的其它任意值。

若稳定剂的用量低于 200g/t，不利于石墨产品回收率；若高于 2000g/t，不利于石墨产品质量。

在一些具体的可选实施方式中，粗选过程使用的石墨捕收剂为煤油，絮凝剂为淀粉，起泡剂为 MIBC，pH 调节剂为氧化钙，稳定剂为硫酸铝；其中，煤油的用量为 212g/t，淀粉的用量为 1500g/t，MIBC 的用量为 174g/t，氧化钙的用量为 2000g/t，硫酸铝的用量为 1000g/t。

承上，粗选过程的原理包括：所用的起泡剂可增加泡沫量，有利于浮选；所用的絮凝剂可作用在水浸渣（如钴锰产物）上，使其絮凝，再通过石墨捕收剂对石墨进行有效捕获。所用的 pH 调节剂可配合絮凝剂提高絮凝效果，所用的稳定剂可增加泡沫半衰期，增加泡沫稳定剂，减少起泡剂的用量。

进一步地，将粗选所得的泡沫料进行精选。

预设精选次数为 n 次， $n \geq 2$ 且为整数，例如， n 可以为 1，也可以为 2、3、4 或更多。

前 $n-1$ 次精选过程中，每次精选后均分别得到第 $n-1$ 次精选泡沫料和第 $n-1$ 次精选中矿；将第 $n-1$ 次精选泡沫料作为待选原料用于进行第 n 次精选（也即下一次精选）。

当 $n=2$ 时，还可将第 1 次精选得到的第 1 次精选中矿作为待选原料返回至粗选过程。进一步地，还可将第 2 次精选得到的第 2 次精选中矿作为待选原料返回至第 1 次精选过程。

当 $n \geq 3$ 时，可将第 $n-1$ 次精选得到的第 $n-1$ 次精选中矿作为待选原料返回至第 $n-2$ 次精选过程。进一步地，还可将第 n 次精选得到的第 n 次精选中矿作为待选原料返回至第 $n-1$ 次精选过程。

通过将精选采用闭路精选方式，也即精选所得的中矿不进行外排，可提高回收率。

在一些实施方式中，当有精选中矿作为待选原料返回至第 2 次精选过程时，在进行第 2 次精选之前，先将第 1 次精选泡沫料与第 3 次精选的中矿（即第 3 次精选所得到的第 3 次精选中矿）合并进行磨矿擦洗。

擦洗时间示例性地可以为 2min-15min，如 2min、5min、8min、10min、12min 或 15min 等。在一些具体的可选实施方式中，擦洗时间可以为 5min。

磨矿擦洗可在立磨机或球磨机等设备中进行。

通过进行磨矿擦洗，可使石墨产生新鲜表面，有利于提高石墨产品固定碳含量。

本公开中，每次精选所用的精选剂均可独立地包括石墨捕收剂和起泡剂。

每次精选过程所用的石墨捕收剂示例性但非限定性地可包括煤油和柴油中的至少一种。每次精选过程所用的起泡剂示例性但非限定性地可包括甲基异丁基甲醇、松醇油和仲辛醇中的至少一种。

在一些实施方式中，每次精选过程所用的石墨捕收剂的用量可以为 0-150g/t，如 0g/t、5 g/t、10 g/t、

20 g/t、50 g/t、80 g/t、100 g/t、120 g/t 或 150 g/t 等，也可以为 0-150g/t 范围内的其它任意值。

每次精选过程所用的起泡剂的用量可以为 0-150g/t，如 0g/t、5 g/t、10 g/t、20 g/t、50 g/t、80 g/t、100 g/t、120 g/t 或 150 g/t 等，也可以为 0-150g/t 范围内的其它任意值。

在一些具体的可选实施方式中，每次精选过程所用的石墨捕收剂可以为煤油，起泡剂可以为 MIBC。以精选次数为 4 次为例，第 1 次精选所用的煤油的用量可以为 53g/t，MIBC 的用量可以为 58g/t；第 2 次精选所用的煤油的用量可以为 53g/t，MIBC 的用量可以为 58g/t；第 3 次精选所用的煤油的用量可以为 53g/t，MIBC 的用量可以为 29g/t；第 4 次精选所用的煤油的用量可以为 26.5g/t，MIBC 的用量可以为 0g/t。

进一步地，浮选还可包括：将粗选浆料进行至少一次扫选，最终得到含碳尾矿。

预设扫选次数为 m 次， $m \geq 2$ 且为整数，例如， m 可以为 1，也可以为 2、3、4 或更多。

前 $m-1$ 次扫选过程中，每次扫选后均分别得到第 $m-1$ 次扫选剩余浆料和第 $m-1$ 次扫选泡沫中矿；将第 $m-1$ 次扫选剩余浆料作为待选原料用于进行第 m 次扫选（也即下一次扫选）。

当 $m=2$ 时，可将第 1 次扫选得到的第 1 次扫选泡沫中矿作为待选原料返回至粗选过程。进一步地，可将第 2 次扫选得到的第 2 次扫选泡沫中矿作为待选原料返回至第 1 次扫选过程。

当 $m \geq 3$ 时，可将第 $m-1$ 次扫选得到的第 $m-1$ 次扫选泡沫中矿作为待选原料返回至第 $m-2$ 次扫选过程。进一步地，还可将第 m 次扫选得到的第 m 次扫选泡沫中矿作为待选原料返回至第 $m-1$ 次扫选过程。

本公开中，每次扫选所用的扫选剂均可独立地包括石墨捕收剂和起泡剂。

每次扫选过程所用的石墨捕收剂示例性但非限定性地可包括煤油和柴油中的至少一种。每次扫选过程所用的起泡剂示例性但非限定性地可包括甲基异丁基甲醇、松醇油和仲辛醇中的至少一种。

在一些实施方式中，每次扫选过程所用的石墨捕收剂的用量可以为 0-150g/t，如 0g/t、5 g/t、10 g/t、20 g/t、50 g/t、80 g/t、100 g/t、120 g/t 或 150 g/t 等，也可以为 0-150g/t 范围内的其它任意值。

每次扫选过程所用的起泡剂的用量可以为 0-150g/t，如 0g/t、5 g/t、10 g/t、20 g/t、50 g/t、80 g/t、100 g/t、120 g/t 或 150 g/t 等，也可以为 0-150g/t 范围内的其它任意值。

若每次扫选过程中所用的石墨捕收剂的用量高于 150g/t，不利于石墨产品质量；若每次扫选过程中所用的起泡剂的用量高于 150g/t，不利于石墨产品质量。

在一些具体的可选实施方式中，每次扫选过程所用的石墨捕收剂可以为煤油，起泡剂可以为 MIBC。以扫选次数为 2 次为例，第 1 次扫选所用的煤油的用量可以为 106g/t，MIBC 的用量可以为 58g/t；第 2 次扫选所用的煤油的用量可以为 53g/t，MIBC 的用量可以为 58g/t。

在本公开的一些具体的可选实施方式中，粗选次数为 1 次，精选次数为 4 次，扫选次数为 2 次，也即相应的浮选过程为“一粗四精两扫”过程。

承上，本公开的浮选过程采用絮凝浮选工艺，通过加入药剂作用在水浸渣（如钴锰产物）上，使其絮凝并且抑制其可浮性，进一步提高浮选分离石墨的效果。浮选时加入稳定剂，对浮选泡沫有一定的稳定作用，可增加泡沫的半衰期，减少石墨捕收剂和起泡剂的用量。

进一步地，浮选后，还可将浮选尾矿产品进行后处理，如例如可进行酸浸、除杂和萃取等。

需说明的是，上述后处理所涉及的具体处理过程和条件等均可参照相应的常规操作，在此不做过多

赘述。

以下结合实施例对本公开的特征和性能作进一步的详细描述。

实施例 1

请一并参照图 1 和图 2，本实施例提供了一种全链条一体化回收废旧电池中的锂和石墨的方法，包括以下步骤：

S1：将废旧三元锂电池进行放电、破碎、裂解、筛分得到电池黑粉（即给矿）。

该电池黑粉的来源包括镍钴锰酸锂三元正极材料、石墨负极材料、集流体为铜箔与铝箔、电池杂质（铁屑）。

以质量百分数计，该电池黑粉中，固定碳含量为 44.10%、Li 含量为 4.04%、Ni 含量为 26.80%、Co 含量为 3.39%、Mn 含量为 2.56%、Cu 含量为 0.11%、Al 含量为 0.10%、Fe 含量为 0.10%。

S2：将电池黑粉在无氧环境下进行焙烧处理。

无氧环境由氮气提供，焙烧温度为 550℃，焙烧时间为 180min。

S3：将焙烧后的物料放入容器进行水浸工艺，水浸条件为：固液比为 1:5，水温为 80℃，搅拌转速为 1500rpm，水浸时间为 60min，水浸次数为 2 次。

S4 蒸发沉锂：对水浸液进行水浴蒸发浓缩碳酸锂，水浴加热，直至水分蒸发完全。

S5：超声波分散：将 S4 所得物料进行过滤，过滤后的水浸渣放入容器添加纯水至液固为 1:10，搅拌强度为 500rpm，超声波分散时间为 10min。

S6：浮选作业：将超声波分散的物料加入浮选机，浮选采用“一粗四精两扫”闭路流程。

粗选得到的粗选泡沫料进行第 1 次精选，得到第 1 次精选泡沫料和第 1 次精选中矿（记为中矿 3）。中矿 3 作为待选原料返回粗选过程。

将第 1 次精选泡沫料进行第 2 次精选过程，得到第 2 次精选泡沫料和第 2 次精选中矿（记为中矿 4）。中矿 4 作为待选原料返回第 1 次精选过程。

将第 2 次精选泡沫料进行第 3 次精选过程，得到第 3 次精选泡沫料和第 3 次精选中矿（记为中矿 5）。中矿 5 作为待选原料返回第 2 次精选过程与新一轮的第 1 次精选泡沫料在立磨机中磨矿擦洗 5min。

将第 3 次精选泡沫料进行第 4 次精选过程，得到精矿和第 4 次精选中矿（记为中矿 6）。中矿 6 作为待选原料返回第 3 次精选过程。

粗选得到的粗选液料进行第 1 次扫选，得到第 1 次扫选泡沫中矿（记为中矿 2）和第 1 次扫选剩余浆料。中矿 2 作为待选原料返回粗选过程。

将第 1 次扫选剩余浆料进行第 2 次扫选过程，得到尾矿和第 2 次扫选泡沫中矿（记为中矿 1）。中矿 1 作为待选原料返回第 1 次扫选过程。

其中，粗选过程所用的浮选剂包括 pH 调节剂（氧化钙，2000g/t），稳定剂（硫酸铝，1000g/t），絮凝剂（玉米淀粉，1500g/t），石墨捕收剂（煤油，212g/t），起泡剂（MIBC，174g/t）。

每次精选所用的精选剂包括石墨捕收剂（煤油）和起泡剂（MIBC，可选）。其中，第 1 次精选所用的煤油的用量为 53g/t，MIBC 的用量为 58g/t；第 2 次精选所用的煤油的用量为 53g/t，MIBC 的用量为 58g/t；第 3 次精选所用的煤油的用量为 53g/t，MIBC 的用量为 29g/t；第 4 次精选所用的煤油的用量为

26.5g/t, MIBC 的用量为 0g/t。

每次扫选所用的扫选剂包括石墨捕收剂（煤油）和起泡剂（MIBC）。其中，第 1 次扫选所用的煤油的用量为 106g/t, MIBC 的用量为 58g/t; 第 2 次扫选所用的煤油的用量为 53g/t, MIBC 的用量为 58g/t。

S7: 将尾矿与还原剂共同进行酸浸, 除杂、萃取, 提取镍钴锰及剩余的锂, 得到合格的镍钴锰锂产品。

实施例 2

本实施例与实施例 1 的区别是, S2 中, 焙烧温度为 450℃。

实施例 3

本实施例与实施例 1 的区别是, S3 中, 水浸的温度为 25℃。

实施例 4

本实施例与实施例 1 的区别是, S3 中, 水浸的搅拌转速为 500rpm。

实施例 5

本实施例与实施例 1 的区别是, S6 中, 粗选时未加入稳定剂（硫酸铝）。

实施例 6

本实施例与实施例 1 的区别是, S6 中, 减少粗选时煤油和 MIBC 用量, 具体的, 煤油用量为 106g/t, MIBC 用量为 116g/t。

实施例 7

本实施例与实施例 1 的区别是, S6 中, 粗选时未加 pH 调节剂（氧化钙）。

实施例 8

本实施例与实施例 1 的区别是, 未进行 S5 步骤, 也即浮选前未超声波分散, 水浸渣直接进行浮选。

实施例 9

本实施例与实施例 1 的区别是, S6 中, 粗选时未加入稳定剂（硫酸铝）和 pH 调节剂（氧化钙）。

实施例 10

本实施例与实施例 1 的区别是, S6 中, 粗选过程所用的浮选剂包括 pH 调节剂（碳酸钙和氢氧化钙, 二者质量比为 1:1, 200g/t), 稳定剂（氯化铁, 200g/t), 絮凝剂（羧甲基纤维素钠, 500g/t), 石墨捕收剂（柴油, 50g/t), 起泡剂（松醇油, 50g/t)。

每次精选所用的柴油的用量均为 10g/t, 每次精选所用的松醇油的用量均为 10g/t。

每次扫选所用的柴油的用量为 10g/t, 每次扫选所用的松醇油的用量均为 10g/t。

实施例 11

本实施例与实施例 1 的区别是, S6 中, 粗选过程所用的浮选剂包括 pH 调节剂（碳酸钠和氢氧化钠, 二者质量比为 1:1, 4000g/t), 稳定剂（硝酸镁, 2000g/t), 絮凝剂（糊精, 2000g/t), 石墨捕收剂（煤油, 500g/t), 起泡剂（仲辛醇, 400g/t)。

每次精选所用的煤油的用量为 150g/t, 每次精选所用的仲辛醇的用量均为 150g/t。

每次扫选所用的煤油的用量为 150g/t, 每次扫选所用的仲辛醇的用量均为 150g/t。

实施例 12

本实施例与实施例 1 的区别是，S6 中，精选次数为 2 次。

实施例 13

本实施例与实施例 1 的区别是，S6 中，精选次数为 3 次。

实施例 14

本实施例与实施例 1 的区别是，S6 中，扫选次数为 1 次。

实施例 15

本实施例与实施例 1 的区别是，S2 中，焙烧温度为 800℃。

对比例 1

本对比例与实施例 1 的区别是，S6 中，粗选时未加絮凝剂（淀粉）。

对比例 2

本对比例与实施例 1 的区别是，S6 中，粗选时未加入絮凝剂（淀粉）和 pH 调节剂（氧化钙）。

对比例 3

本对比例与实施例 1 的区别是，S6 中，粗选时未加入絮凝剂（淀粉）和稳定剂（硫酸铝）。

对比例 4

本对比例与实施例 1 的区别是，粗选过程中，煤油的用量为 100g/t。

对比例 5

本对比例与实施例 1 的区别是，粗选过程中，煤油的用量为 600g/t。

对比例 6

本对比例与实施例 1 的区别是，粗选过程中，MIBC 的用量为 20g/t。

对比例 7

本对比例与实施例 1 的区别是，粗选过程中，MIBC 的用量为 450g/t。

对比例 8

本对比例与实施例 1 的区别是，粗选过程中，玉米淀粉的用量为 400g/t。

对比例 9

本对比例与实施例 1 的区别是，粗选过程中，玉米淀粉的用量为 2400g/t。

对比例 10

本对比例与实施例 1 的区别是，粗选过程中，氧化钙的用量为 150g/t。

对比例 11

本对比例与实施例 1 的区别是，粗选过程中，氧化钙的用量为 4200g/t。

对比例 12

本对比例与实施例 1 的区别是，粗选过程中，硫酸铝的用量为 2400g/t。

对比例 13

本对比例与实施例 1 的区别是，每次精选所用的煤油的量为 0g/t。

对比例 14

本对比例与实施例 1 的区别是，每次精选所用的煤油的量为 200g/t。

对比例 15

本对比例与实施例 1 的区别是，每次精选所用的 MIBC 的量为 0g/t。

对比例 16

本对比例与实施例 1 的区别是，每次精选所用的 MIBC 的量为 200g/t。

对比例 17

本对比例与实施例 1 的区别是，每次扫选所用的煤油的量为 0g/t。

对比例 18

本对比例与实施例 1 的区别是，每次扫选所用的煤油的量为 200g/t。

对比例 19

本对比例与实施例 1 的区别是，每次扫选所用的 MIBC 的量为 0g/t。

对比例 20

本对比例与实施例 1 的区别是，每次扫选所用的 MIBC 的量为 200g/t。

对比例 21

本对比例与实施例 1 的区别是，S2 中，焙烧温度为 300℃。

对比例 22

本对比例与实施例 1 的区别是，S2 中，焙烧温度为 1000℃。

试验例

将上述实施例和对比例进行以下测试：

①、测试原料（电池黑粉）以及每次浸出过程得到的浸出液和浸出渣中 Li 的含量，得到相应的浸出率，其结果如表 1 所示。

②、测试给矿（电池黑粉）以及浮选过程得到的尾矿和精矿中固定碳的含量，得到相应的回收率，其结果如表 2 所示。

表 1 水浸试验结果

	产品名称	体积 (ml)	重量 (g)	Li 含量 (g/L)	Li 含量 (%)	浸出率 (%)
实施例 1	浸出液 1	700.00	/	1.954	/	56.43
	浸出液 2	700.00	/	0.836	/	24.13
	浸出渣	/	52.86	/	0.892	19.44
	原料		60.00	/	4.040	100.00
实施例 2	浸出液 1	700.00	/	1.316	/	37.82
	浸出液 2	700.00	/	0.547	/	15.72
	浸出渣	/	56.02	/	2.021	46.47
	原料	/	60.00	/	4.060	100.00
实施例 3	浸出液 1	700.00	/	1.732	/	49.05
	浸出液 2	700.00	/	0.792	/	
	浸出渣	/	53.70	/	1.313	28.53
	原料	/	60.00	/	4.120	100.00
实施例 4	浸出液 1	700.00	/	1.826	/	52.21

	浸出液 2	700.00	/	0.822	/	23.50
	浸出渣	/	53.62	/	1.109	24.28
	原料	/	60.00	/	4.08	100.00
实施例 5	浸出液 1	700.00	/	1.933	/	54.87
	浸出液 2	700.00	/	0.887	/	25.18
	浸出渣	/	53.04	/	0.928	19.95
	原料	/	60.00	/	4.11	100.00
实施例 6	浸出液 1	700.00	/	1.851	/	54.40
	浸出液 2	700.00	/	0.872	/	25.63
	浸出渣	/	52.98	/	0.898	19.98
	原料	/	60.00	/	3.97	100.00
实施例 7	浸出液 1	700.00	/	1.843	/	53.62
	浸出液 2	700.00	/	0.867	/	25.22
	浸出渣	/	53.28	/	0.955	21.16
	原料	/	60.00	/	4.01	100.00
实施例 8	浸出液 1	700.00	/	1.944	/	56.14
	浸出液 2	700.00	/	0.843	/	24.34
	浸出渣	/	52.86	/	0.895	19.52
	原料	/	60.00	/	4.04	100.00
实施例 15	浸出液 1	700.00	/	2.079	/	60.04
	浸出液 2	700.00	/	0.869	/	25.09
	浸出渣	/	50.24	/	0.717	14.87
	原料	/	60.00	/	4.04	100.00
对比例 1	浸出液 1	700.00	/	1.853	/	53.78
	浸出液 2	700.00	/	0.880	/	25.60
	浸出渣	/	52.66	/	0.945	20.63
	原料	/	60.00	/	4.02	100.00
对比例 2	浸出液 1	700.00	/	1.843	/	54.16
	浸出液 2	700.00	/	0.886	/	26.04
	浸出渣	/	53.50	/	0.882	19.80
	原料	/	60.00	/	3.97	100.00
对比例 21	浸出液 1	700.00	/	0.765	/	22.09
	浸出液 2	700.00	/	0.432	/	12.48
	浸出渣	/	56.24	/	2.820	65.43
	原料	/	60.00	/	4.040	100.00
对比例 22	浸出液 1	700.00	/	2.012	/	58.10
	浸出液 2	700.00	/	0.871	/	25.15
	浸出渣	/	49.58	/	0.819	16.75
	原料	/	60.00	/	4.040	100.00

表 2 浮选试验结果

	产品 名称	产率 %	固定碳含量 %	回收率 %
实施例 1	精矿	36.05	98.56	80.57
	尾矿	63.95	13.40	19.43

	给矿	100.00	44.10	100.00
实施例 2	精矿	24.32	94.45	52.50
	尾矿	75.68	27.46	47.50
	给矿	100.00	43.75	100.00
实施例 3	精矿	35.43	97.64	78.09
	尾矿	64.57	15.03	21.91
	给矿	100.00	44.30	100.00
实施例 4	精矿	34.36	98.23	76.30
	尾矿	65.64	15.97	23.70
	给矿	100.00	44.23	100.00
实施例 5	精矿	33.54	98.10	75.40
	尾矿	66.46	16.16	24.60
	给矿	100.00	43.64	100.00
实施例 6	精矿	32.43	97.33	71.48
	尾矿	67.57	18.64	28.52
	给矿	100.00	44.16	100.00
实施例 7	精矿	35.32	96.61	77.11
	尾矿	64.68	15.66	22.89
	给矿	100.00	44.25	100.00
实施例 8	精矿	36.98	95.48	80.06
	尾矿	63.02	13.95	19.94
	给矿	100.00	44.10	100.00
实施例 9	精矿	35.30	94.32	76.07
	尾矿	64.70	16.19	23.93
	给矿	100.00	43.77	100.00
实施例 10	精矿	29.56	90.32	59.97
	尾矿	70.44	25.30	40.03
	给矿	100.00	44.52	100.00
实施例 11	精矿	45.25	86.32	88.73
	尾矿	54.75	9.06	11.27
	给矿	100.00	44.02	100.00
实施例 12	精矿	39.32	91.12	81.32
	尾矿	60.68	13.57	18.68
	给矿	100.00	44.06	100.00
实施例 13	精矿	38.02	96.21	82.93
	尾矿	61.98	12.15	17.07
	给矿	100.00	44.11	100.00
实施例 14	精矿	35.55	97.88	78.81
	尾矿	64.45	14.51	21.19
	给矿	100.00	44.15	100.00
实施例 15	精矿	37.21	96.31	81.15
	尾矿	62.79	13.26	18.85
	给矿	100.00	44.16	100.00
对比例 1	精矿	37.56	95.33	80.08

	尾矿	62.44	14.26	19.92
	给矿	100.00	44.71	100.00
对比例 2	精矿	39.32	91.23	80.34
	尾矿	60.68	14.47	19.66
	给矿	100.00	44.65	100.00
对比例 3	精矿	38.31	94.12	81.86
	尾矿	61.69	12.96	18.14
	给矿	100.00	44.05	100.00
对比例 4	精矿	30.22	91.32	63.08
	尾矿	69.78	23.15	36.92
	给矿	100.00	43.75	100.00
对比例 5	精矿	43.25	85.36	84.27
	尾矿	56.75	12.14	15.73
	给矿	100.00	43.81	100.00
对比例 6	精矿	25.74	93.21	54.59
	尾矿	74.26	26.88	45.41
	给矿	100.00	43.95	100.00
对比例 7	精矿	45.32	82.71	84.77
	尾矿	54.68	12.32	15.23
	给矿	100.00	44.22	100.00
对比例 8	精矿	39.31	89.76	80.43
	尾矿	60.69	14.15	19.57
	给矿	100.00	43.87	100.00
对比例 9	精矿	26.74	94.55	56.79
	尾矿	73.26	26.26	43.21
	给矿	100.00	44.52	100.00
对比例 10	精矿	37.21	95.32	81.13
	尾矿	62.79	13.14	18.87
	给矿	100.00	43.72	100.00
对比例 11	精矿	31.05	92.34	65.39
	尾矿	68.95	22.01	34.61
	给矿	100.00	43.85	100.00
对比例 12	精矿	38.77	94.32	83.01
	尾矿	61.23	12.22	16.99
	给矿	100.00	44.05	100.00
对比例 13	精矿	32.12	82.32	60.38
	尾矿	67.88	25.56	39.62
	给矿	100.00	43.79	100.00
对比例 14	精矿	42.22	87.32	83.39
	尾矿	57.78	12.71	16.61
	给矿	100.00	44.21	100.00
对比例 15	精矿	10.32	89.78	21.22
	尾矿	89.68	38.36	78.78
	给矿	100.00	43.67	100.00

对比例 16	精矿	44.32	85.64	86.91
	尾矿	55.68	10.26	13.09
	给矿	100.00	43.67	100.00
对比例 17	精矿	33.25	95.58	71.88
	尾矿	66.75	18.62	28.12
	给矿	100.00	44.21	100.00
对比例 18	精矿	38.21	92.11	79.79
	尾矿	61.79	14.43	20.21
	给矿	100.00	44.11	100.00
对比例 19	精矿	34.24	92.31	72.71
	尾矿	65.76	18.04	27.29
	给矿	100.00	43.47	100.00
对比例 20	精矿	39.86	93.25	84.94
	尾矿	60.14	10.96	15.06
	给矿	100.00	43.76	100.00
对比例 21	精矿	24.32	74.61	41.38
	尾矿	75.68	33.97	58.62
	给矿	100.00	43.85	100.00
对比例 22	精矿	40.15	87.76	79.65
	尾矿	59.85	15.04	20.35
	给矿	100.00	44.24	100.00

由表 1 可以看出，本公开提供的方法能够有效提取出 Li，且 Li 的浸出率较高。由表 2 可以看出，本公开提供的方法能够有效回收石墨，石墨回收率高，且回收得到的石墨产品中固定碳含量较高。

综上所述，本公开提供的全链条一体化回收废旧电池中的锂和石墨的方法简单易行，能够将废旧电池中的锂和石墨进行有效回收利用，锂和石墨的回收率均较高，避免了资源浪费。

以上仅为本公开的优选实施例而已，并不用于限制本公开，对于本领域的技术人员来说，本公开可以有各种更改和变化。凡在本公开的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本公开的保护范围之内。

工业实用性

本公开提供的全链条一体化回收废旧电池中的锂和石墨的方法简单易行，能够将废旧电池中的锂和石墨进行有效回收利用，锂和石墨的回收率均较高，且回收所得的石墨的固定碳含量较高，避免了资源浪费。

权利要求书

- 1.一种全链条一体化回收废旧电池中的锂和石墨的方法，其特征在于，包括以下步骤：
将由废旧电池得到的电池黑粉进行焙烧和水浸提锂，将水浸渣进行浮选；
其中，浮选包括：采用浮选剂对所述水浸渣进行一次粗选，得到粗选泡沫料以及和粗选浆料；将所述粗选泡沫料进行至少一次精选，最终得到含碳精矿；
所述浮选剂包括石墨捕收剂、调整剂和起泡剂；所述调整剂包括絮凝剂。
- 2.根据权利要求1所述的方法，其特征在于，所述石墨捕收剂包括煤油和柴油中的至少一种；
和/或，所述絮凝剂包括淀粉、羧甲基纤维素钠和糊精中的至少一种；
和/或，所述起泡剂包括甲基异丁基甲醇、松醇油和仲辛醇中的至少一种。
- 3.根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于，所述石墨捕收剂的用量为 50g/t-500g/t；和/或，所述絮凝剂的用量为 500g/t-2000g/t；和/或，所述起泡剂的用量为 50g/t-400g/t。
- 4.根据权利要求1-3 任一项所述的方法，其特征在于，所述调整剂还包括 pH 调节剂和稳定剂中的至少一种。
- 5.根据权利要求4所述的方法，其特征在于，所述 pH 调节剂包括氧化钙、碳酸钙、氢氧化钙、碳酸钠和氢氧化钠中的至少一种；
和/或，所述稳定剂包括硫酸铝、硝酸铝、氯化铝、聚合氯化铝、硫酸铁、硝酸铁、硫酸亚铁、氯化铁、氯化亚铁、硝酸镁、氯化镁和硫酸镁中的至少一种。
- 6.根据权利要求4或5所述的方法，其特征在于，所述 pH 调节剂的用量为 200g/t-4000g/t，和/或，所述稳定剂的用量为 200g/t-2000g/t。
- 7.根据权利要求1-6 任一项所述的方法，其特征在于，精选次数为 n 次， $n \geq 2$ 且为整数；前 $n-1$ 次精选过程中，每次精选后均分别得到第 $n-1$ 次精选泡沫料和第 $n-1$ 次精选中矿；将所述第 $n-1$ 次精选泡沫料作为待选原料用于进行第 n 次精选。
- 8.根据权利要求7所述的方法，其特征在于，当 $n=2$ 时，将第1次精选得到的第1次精选中矿作为待选原料返回至粗选过程。
- 9.根据权利要求7或8所述的方法，其特征在于，当 $n=2$ 时，将第2次精选得到的第2次精选中矿作为待选原料返回至第1次精选过程。
- 10.根据权利要求7所述的方法，其特征在于，当 $n \geq 3$ 时，将第 $n-1$ 次精选得到的第 $n-1$ 次精选中矿作为待选原料返回至第 $n-2$ 次精选过程。
- 11.根据权利要求7或10所述的方法，其特征在于，将第 n 次精选得到的第 n 次精选中矿作为待选原料返回至第 $n-1$ 次精选过程。
- 12.根据权利要求9或10所述的方法，其特征在于，当有精选中矿作为待选原料返回至第2次精选过程时，在进行第2次精选之前，先将第1次精选泡沫料与第3次精选的中矿合并进行磨矿擦洗。
- 13.根据权利要求12所述的方法，其特征在于，擦洗时间为 2min-15min。
- 14.根据权利要求1-13 任一项所述的方法，其特征在于，每次精选所用的精选剂均独立地包括石墨捕收剂和起泡剂。

15.根据权利要求 14 所述的方法,其特征在于,每次精选过程所用的石墨捕收剂包括煤油和柴油中的至少一种;

和/或,每次精选过程所用的起泡剂包括甲基异丁基甲醇、松醇油和仲辛醇中的至少一种。

16.根据权利要求 14 或 15 所述的方法,其特征在于,每次精选过程所用的石墨捕收剂的用量为 0-150g/t; 和/或,每次精选过程所用的起泡剂的用量为 0-150g/t。

17.根据权利要求 1-16 任一项所述的方法,其特征在于,浮选还包括:将所述粗选浆料进行至少一次扫选,最终得到含碳尾矿。

18.根据权利要求 17 所述的方法,其特征在于,扫选次数为 m 次, $m \geq 2$ 且为整数;前 $m-1$ 次扫选过程中,每次扫选后均分别得到第 $m-1$ 次扫选剩余浆料和第 $m-1$ 次扫选泡沫中矿;将所述第 $m-1$ 次扫选剩余浆料作为待选原料用于进行第 m 次扫选。

19.根据权利要求 18 所述的方法,其特征在于,当 $m=2$ 时,将第 1 次扫选得到的第 1 次扫选泡沫中矿作为待选原料返回至粗选过程。

20.根据权利要求 18 或 19 所述的方法,其特征在于,当 $m=2$ 时,将第 2 次扫选得到的第 2 次扫选泡沫中矿作为待选原料返回至第 1 次扫选过程。

21.根据权利要求 18 所述的方法,其特征在于,当 $m \geq 3$ 时,将第 $m-1$ 次扫选得到的第 $m-1$ 次扫选泡沫中矿作为待选原料返回至第 $m-2$ 次扫选过程。

22.根据权利要求 18 或 21 所述的方法,其特征在于,将第 m 次扫选得到的第 m 次扫选泡沫中矿作为待选原料返回至第 $m-1$ 次扫选过程。

23.根据权利要求 17-22 任一项所述的方法,其特征在于,每次扫选所用的扫选剂均独立地包括石墨捕收剂和起泡剂。

24.根据权利要求 23 所述的方法,其特征在于,每次扫选过程所用的石墨捕收剂包括煤油和柴油中的至少一种;

和/或,每次扫选过程所用的起泡剂包括甲基异丁基甲醇、松醇油和仲辛醇中的至少一种。

25.根据权利要求 23 或 24 所述的方法,其特征在于,每次扫选过程所用的石墨捕收剂的用量为 0-150g/t; 和/或,每次扫选过程所用的起泡剂的用量为 0-150g/t。

26.根据权利要求 17-25 任一项所述的方法,其特征在于,粗选次数为 1 次,精选次数为 4 次,扫选次数为 2 次。

27.根据权利要求 1-26 任一项所述的方法,其特征在于,所述电池黑粉的主要来源包括含锂的正极材料和含石墨的负极材料。

28.根据权利要求 27 所述的方法,其特征在于,所述电池黑粉的来源还包括集流体和电池杂质中的至少一种。

29.根据权利要求 28 所述的方法,其特征在于,所述集流体包括铜箔或铝箔。

30.根据权利要求 1-29 任一项所述的方法,其特征在于,以质量百分数计,所述电池黑粉中,固定碳含量为 30%-55%、Li 含量为 3%-7%、Ni 含量为 10%-35%、Co 含量为 2%-5%、Mn 含量为 2%-5%、Cu 含量为 0.055-1%、Al 含量为 0.05%-1%以及 Fe 含量为 0.05%-1%。

31.根据权利要求 1-30 任一项所述的方法，其特征在于，所述电池黑粉的制备包括：将废旧电池进行放电、破碎、裂解和筛分。

32.根据权利要求 1-31 任一项所述的方法，其特征在于，焙烧包括以下特征中的至少一种：

特征一：焙烧温度为 400℃-800℃；

特征二：焙烧时间为 30min-180min；

特征三：焙烧是于无氧环境中进行。

33.根据权利要求 32 所述的方法，其特征在于，无氧环境是由氮气或惰性气体提供。

34.根据权利要求 1-33 任一项所述的方法，其特征在于，水浸提锂包括水浸过程，水浸包括以下特征中的至少一种：

特征一：水浸的固液比为 1:3-1:10；

特征二：水浸的温度为 25℃-90℃；

特征三：水浸的时间为 30min-120min；

特征四：水浸在搅拌条件下进行。

35.根据权利要求 34 所述的方法，其特征在于，水浸过程中的搅拌转速为 500rpm-2000rpm。

36.根据权利要求 34 或 35 所述的方法，其特征在于，水浸提锂还包括提锂过程，提锂方式包括将水浸过程得到的水浸液进行蒸发。

37.根据权利要求 36 所述的方法，其特征在于，蒸发采用水浴蒸发的方式进行。

38.根据权利要求 37 所述的方法，其特征在于，水浴蒸发的温度为 80℃-100℃。

39.根据权利要求 1-38 任一项所述的方法，其特征在于，在浮选之前，还包括将水浸渣进行分散。

40.根据权利要求 39 所述的方法，其特征在于，分散形式为超声波分散。

41.根据权利要求 40 所述的方法，其特征在于，超声波分散包括以下特征中的至少一种：

特征一：超声波分散是将所述水浸渣与水以液固比为 1:3-1:10 混合后进行；

特征二：超声波搅拌强度为 300rpm-1000rpm；

特征三：超声波分散时间为 5min-20min。

42.根据权利要求 1-41 任一项所述的方法，其特征在于，浮选后，还包括将浮选尾矿产品进行后处理；

后处理包括酸浸、除杂和萃取。

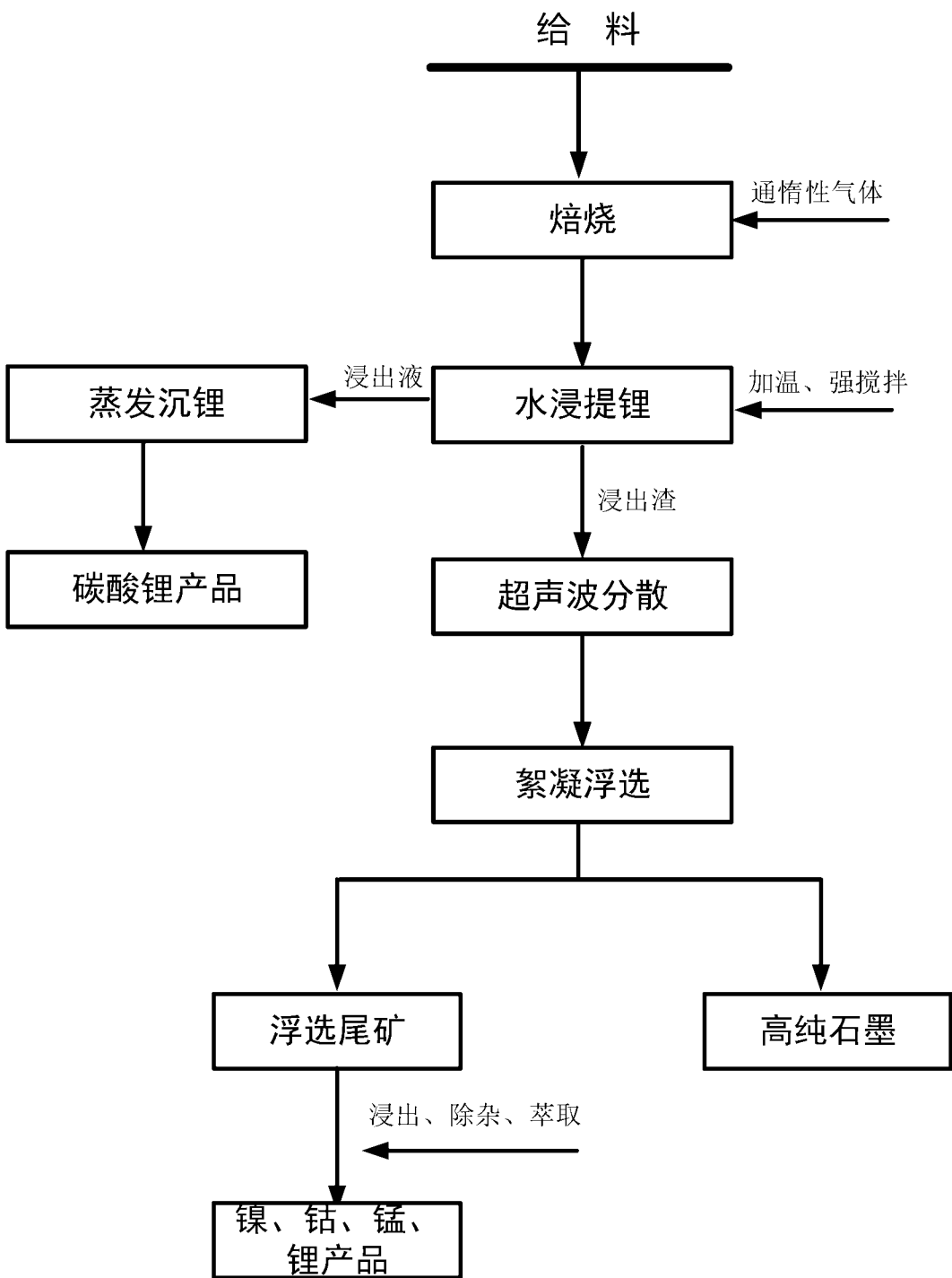


图 1

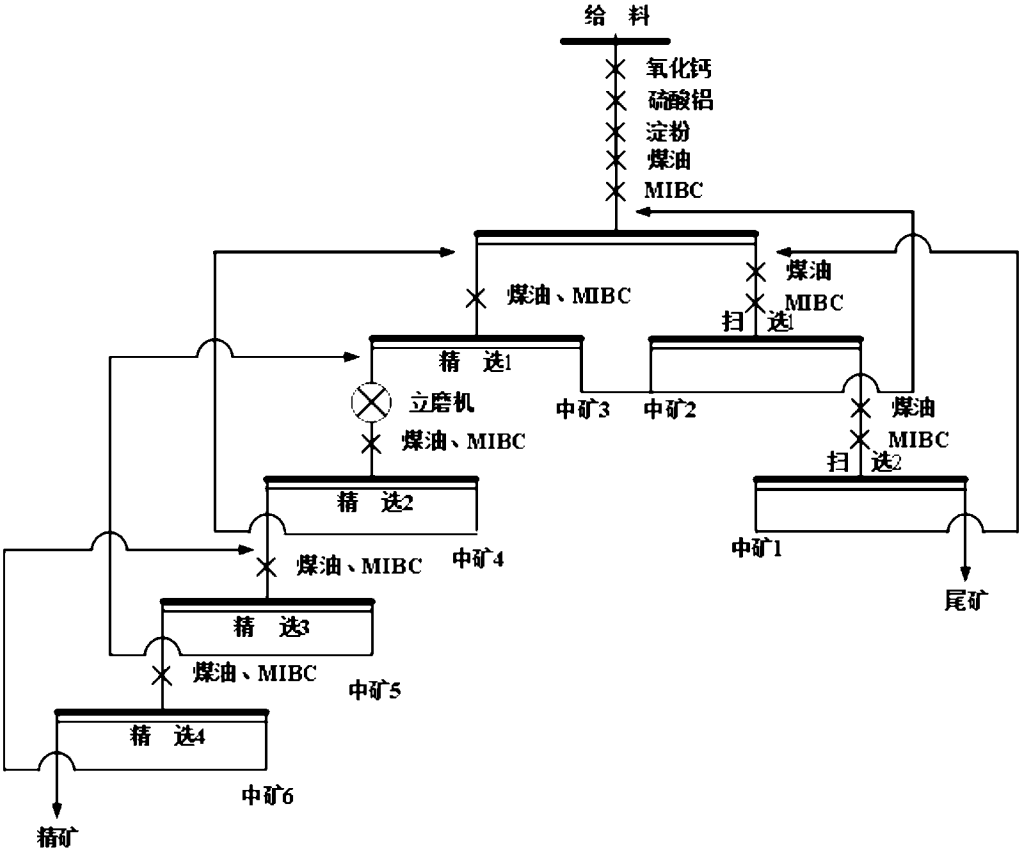


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/088906

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B03D1/018(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) IPC: B03D 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) VEN, CNABS, CNTXT, WOTXT, EPTXT, USTXT, CNKI, IEEE: 废电池, 回收, 锂, 石墨, 水浸, 浮选, waste w battery, recycl +, lithium, graphite, water w leach+, flotation																	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>CN 111468284 A (CHINA ENFI ENGINEERING CORP.) 31 July 2020 (2020-07-31) description, paragraphs 9-39</td> <td>1-42</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 111534697 A (CHINA ENFI ENGINEERING CORP.) 14 August 2020 (2020-08-14) description, paragraphs 8-39</td> <td>1-42</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 111430831 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY et al.) 17 July 2020 (2020-07-17) entire document</td> <td>1-42</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 112510281 A (INSTITUTE OF PROCESS ENGINEERING, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 16 March 2021 (2021-03-16) entire document</td> <td>1-42</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	Y	CN 111468284 A (CHINA ENFI ENGINEERING CORP.) 31 July 2020 (2020-07-31) description, paragraphs 9-39	1-42	Y	CN 111534697 A (CHINA ENFI ENGINEERING CORP.) 14 August 2020 (2020-08-14) description, paragraphs 8-39	1-42	A	CN 111430831 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY et al.) 17 July 2020 (2020-07-17) entire document	1-42	A	CN 112510281 A (INSTITUTE OF PROCESS ENGINEERING, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 16 March 2021 (2021-03-16) entire document	1-42
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
Y	CN 111468284 A (CHINA ENFI ENGINEERING CORP.) 31 July 2020 (2020-07-31) description, paragraphs 9-39	1-42															
Y	CN 111534697 A (CHINA ENFI ENGINEERING CORP.) 14 August 2020 (2020-08-14) description, paragraphs 8-39	1-42															
A	CN 111430831 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY et al.) 17 July 2020 (2020-07-17) entire document	1-42															
A	CN 112510281 A (INSTITUTE OF PROCESS ENGINEERING, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 16 March 2021 (2021-03-16) entire document	1-42															
☐ 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 05 December 2023		Date of mailing of the international search report 25 December 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.															

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/088906

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	111468284	A	31 July 2020	None			
CN	111534697	A	14 August 2020	CN	212925126	U	09 April 2021
CN	111430831	A	17 July 2020	CN	111430831	B	15 February 2022
CN	112510281	A	16 March 2021	CN	112510281	B	01 April 2022

A. 主题的分类 B03D1/018(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) IPC: B03D 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)) VEN,CNABS,CNTXT,WOTXT,EPTXT,USTXT,CNKI,IEEE: 废电池,回收,锂,石墨,水浸,浮选, waste w battery, recycl+, lithium, graphite, water w leach+, flotation		
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 111468284 A (中国恩菲工程技术有限公司) 2020年7月31日 (2020 - 07 - 31) 说明书第9-39段	1-42
Y	CN 111534697 A (中国恩菲工程技术有限公司) 2020年8月14日 (2020 - 08 - 14) 说明书第8-39段	1-42
A	CN 111430831 A (中南大学 等) 2020年7月17日 (2020 - 07 - 17) 全文	1-42
A	CN 112510281 A (中国科学院过程工程研究所) 2021年3月16日 (2021 - 03 - 16) 全文	1-42
☐ 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12月5日		国际检索报告邮寄日期 2023年12月25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 焦永涵 电话号码 (+86) 010-53961463

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2023/088906

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	111468284	A	2020年7月31日	无	
CN	111534697	A	2020年8月14日	CN	212925126 U 2021年4月9日
CN	111430831	A	2020年7月17日	CN	111430831 B 2022年2月15日
CN	112510281	A	2021年3月16日	CN	112510281 B 2022年4月1日