

(21)申請案號：112208652

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 08 月 15 日

(51)Int. Cl.：

H01M10/54 (2006.01)

B09B3/00 (2022.01)

C22B7/00 (2006.01)

(71)申請人：三旺科技股份有限公司(中華民國)ELEMENT UNIVERSE TECHNOLOGY CO., LTD.
(TW)

桃園市桃園區藝文一街 86 之 5 號 15 樓

(72)新型創作人：許凱捷 HSU, KAI-CHIEH (TW)

(74)代理人：黃富源

(NOTE)備註：相同的創作已於同日申請發明專利(Another patent application for invention in respect of the same creation has been filed on the same date)

申請專利範圍項數：1 項 圖式數：2 共 26 頁

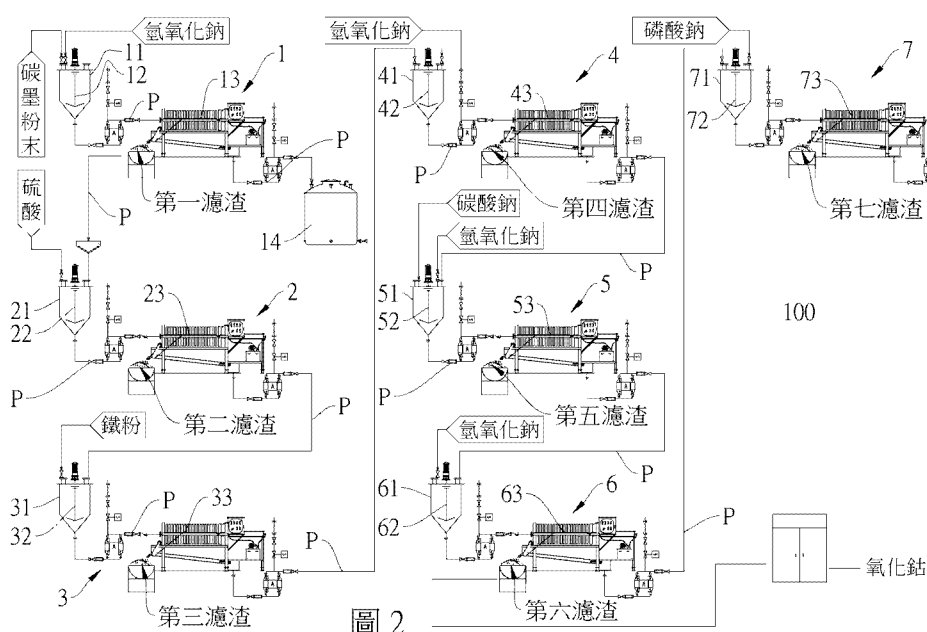
(54)名稱

鋰離子電池中有價金屬之回收設備

(57)摘要

本創作係提供鋰離子電池中有價金屬之回收設備包含：鹼浸裝置、酸浸裝置、除銅裝置、除鐵裝置、鎳錳回收裝置、鈷回收裝置及鋰回收裝置。本創作之鋰離子電池中有價金屬之回收方法可以從廢棄的鋰離子電池中的正極材料之碳墨粉末中，去除鋁、銅及鐵等雜質金屬，並回收鎳、錳、鈷及鋰等有價金屬。

指定代表圖：



符號簡單說明：

P:管路系統

100:鋰離子電池中有價金屬之回收設備

1:鹼浸裝置

11:鹼浸槽

12:第一攪拌裝置

13:第一過濾裝置

14:鋁鹽槽

2:酸浸裝置

21:酸浸槽

22:第二攪拌裝置

23:第二過濾裝置

3:除銅裝置

- 31:除銅槽
- 32:第三攪拌裝置
- 33:第三過濾裝置
- 4:除鐵裝置
- 41:除鐵槽
- 42:第四攪拌裝置
- 43:第四過濾裝置
- 5:鎳錳回收裝置
- 51:鎳錳回收槽
- 52:第五攪拌裝置
- 53:第五過濾裝置
- 6:鈷回收裝置
- 61:鈷回收槽
- 62:第六攪拌裝置
- 63:第六過濾裝置
- 7:鋰回收裝置
- 71:鋰回收槽
- 72:第七攪拌裝置
- 73:第七過濾裝置



公告本

申請日：
IPC 分類：

M650076

【新型摘要】

【中文新型名稱】 鋰離子電池中有價金屬之回收設備

【中文】

本創作係提供鋰離子電池中有價金屬之回收設備包含：鹼浸裝置、酸浸裝置、除銅裝置、除鐵裝置、鎳錳回收裝置、鈷回收裝置及鋰回收裝置。本創作之鋰離子電池中有價金屬之回收方法可以從廢棄的鋰離子電池中的正極材料之碳墨粉末中，去除鋁、銅及鐵等雜質金屬，並回收鎳、錳、鈷及鋰等有價金屬。

【指定代表圖】 圖2。

【代表圖之符號簡單說明】

P：管路系統

100：鋰離子電池中有價金屬之回收設備

1：鹼浸裝置

11：鹼浸槽

12：第一攪拌裝置

13：第一過濾裝置

14：鋁鹽槽

2：酸浸裝置

21：酸浸槽

22：第二攪拌裝置

23：第二過濾裝置

3：除銅裝置

31：除銅槽

32：第三攪拌裝置

33：第三過濾裝置

4：除鐵裝置

41：除鐵槽

42：第四攪拌裝置

43：第四過濾裝置

5：鎳錳回收裝置

51：鎳錳回收槽

52：第五攪拌裝置

53：第五過濾裝置

6：鈷回收裝置

61：鈷回收槽

62：第六攪拌裝置

63：第六過濾裝置

7：鋰回收裝置

71：鋰回收槽

72：第七攪拌裝置

73：第七過濾裝置

【新型說明書】

【中文新型名稱】 鋰離子電池中有價金屬之回收設備

【技術領域】

【0001】 本創作係有關鋰離子電池中有價金屬之回收方法及設備，特別是指去除廢棄的鋰離子電池中的鋁、銅及鐵等雜質金屬及回收鎳、錳、鈷及鋰等鋰離子電池中有價金屬之回收方法及設備。

【先前技術】

【0002】 鋰離子電池成功並導入市場後，由於重量相對較輕、體積較小以及壽命較長，因此受到全球各種3C產品、儲能設備甚至於電動車等普遍搭配使用。然而鋰離子電池含有鋰、鈷、鎳、錳等有價金屬，使用後若任意拋棄，容易使得環境受到重金屬汙染，甚置改變環境生態。而由於環保意識抬頭，以及環保課題也受到普世重視，產業或是學界也有開發資源回收之技術。目前已知的有價金屬回收之方法有如下數種。

【0003】 臺灣發明專利I286850(下稱文獻1)，其揭示將而鋰、鈷所在的正極部分，藉由鹽酸浸漬二小時後，以氫氧化鈉調整浸漬液之pH值至8，則此時可藉由過濾加以分離含鈷、鋁、鎳之膠凝物，最後再加入碳酸鈉飽合溶液於浸漬液後，即可得到碳酸鋰粉末；另經過濾所得含鈷、鋁、鎳之膠凝物，先以硫酸酸洗並調整pH值為2使所含金屬溶解後，再加入氨水調整pH值為8以過濾去除含鋁離子之膠凝物，最後再將過濾後之酸洗液利用硫酸將pH值調整至4.3後倒入電解槽內予以電解回收，利用恆溫水浴

使電解液溫度保持在55℃，通以固定電流後，則鈷及鎳金屬將沉積在陰極不鏽鋼片上，經乾燥後可回收取得鈷及鎳金屬，以達到廢棄物資源再生之目的。換言之，文獻1是採用電解的方式取得鈷及鎳。

【0004】 臺灣發明專利第501294(下稱文獻2)，其揭示將使用過之廢棄鋰離子電池於高溫爐中焙燒分解除去有機電解質後粉碎加予篩分，篩上物可經磁選及渦電流分選處理，分離出破碎之鐵殼、銅箔與鋁箔等；而篩下物則以硫酸及過氧化氫的混合液進行溶蝕，過濾出溶蝕所獲得的溶液再通過酸鹼值的調整將其中的鐵及鋁離子沈澱出，期間並藉由電解分別電解析出金屬銅與金屬鈷，而經電解後富含鋰離子之溶液，則被添加碳酸根於是形成鋰之碳酸鹽沈澱而將鋰有效回收。換言之，文獻2也是採用電解的方式取得鈷。

【0005】 臺灣發明專利第511306號(下稱文獻3)，其揭示將廢棄鋰離子電池於高溫爐中焙燒，分解除去有機電解質，粉碎後篩分，篩上物再以磁選及渦電流分選處理，分離出破碎之鐵殼、銅箔與鋁箔等；而篩下物則逕行溶蝕、過濾，並藉由pH值及電解條件之控制，分別以隔膜電解法電解析出金屬銅與鈷，電解過程中於陰極側所產生之酸可經由擴散透析處理被回收並再循環至溶蝕步驟使用，成一封閉流程。而經電解後富含鋰離子之溶液，於調整酸鹼值沉澱金屬雜質後，則可以添加碳酸根形成鋰之高純度碳酸鹽而將鋰回收。換言之，文獻3也是採用電解的方式取得鈷。

【0006】 臺灣發明專利第I392745號(下稱文獻4)，係限定於自三元系鋰金屬鹽與碳、N－甲基－2－吡咯烷酮，聚乙烯醇等之溶劑等所構成之漿狀物質，其是於鋰二次電池製造步驟上所產生之殘渣。漿狀物質中的金

屬組成一般為10~12質量%之Co、10~12質量%之Ni、10~12質量%之Mn、4~5質量%之Li，也就是除了限定Co、Ni、Mn為等量之外，並無對鋁、銅、鐵等雜質的處理方式。文獻4揭示係以250g/l以上之濃度的鹽酸溶液，對含有鋰酸金屬鹽(含有大致等量之鈷、鎳及錳)之三元系鋰金屬鹽的鋰電池殘渣進行攪拌浸洗，或者以200g/l以上之濃度的硫酸溶液，一邊加熱至65~80℃，一邊加以攪拌浸洗，或者以混合有200 g/l以上之濃度的硫酸溶液與20 g/l以上之過氧化氫溶液的溶液來進行攪拌浸洗處理後，對浸洗液以特別的萃取劑進行溶劑萃取，例如DE2HPA萃取劑處理錳及PC-88A萃取劑處理鈷及鎳，以萃取出98%以上之錳、鈷及鎳三種金屬，生成含有各金屬之溶液，然後從此等之溶液與萃取後含有鋰之剩餘液體來回收錳、鈷、鎳及鋰等有價金屬。換言之，文獻4雖然不是採用文獻1至3的電解方式，但是卻無法處理鋰電池回收過程必須面對的鋁、銅、鐵等雜質金屬的處理問題，而且必須以特別的萃取劑進行溶劑萃取。

【0007】 由前述文獻1至4可以發現，文獻1至3皆採用電解方式會耗費大量的電而導致成本較高，而文獻4則使用特別的萃取劑進行溶劑萃取而會造成環保問題，且文獻4無法處理鋁、銅、鐵等雜質金屬的處理問題。

【新型內容】

【0008】 有鑑於上述習知之問題，本創作之創作者思索並設計一種自廢棄的鋰離子電池之正極材料的碳墨粉末中回收有價金屬之方法及裝置，以期針對習知技術之缺失加以改善，進而增進產業上之實施利用。

【0009】 基於上述目的，本創作提供一種鋰離子電池中有價金屬之回收方法依序包含材料檢測步驟、鹼浸步驟、酸浸步驟、金屬置換步驟、除鐵步驟、回收鎳及錳步驟、回收鈷步驟及回收鋰步驟。

【0010】 材料檢測步驟，係將取自廢棄的鋰離子電池中的正極材料之一碳墨粉末進行該碳墨粉末中的金屬含量分析，以取得其中的鋰、鎳、鈷、錳、鋁、銅及鐵的含量數值，該碳墨粉末中還包含有碳。

【0011】 鹼浸步驟，係將一鹼性水溶液與該碳墨粉末混合後，使該碳墨粉末中的鋰、鎳、鈷、錳、銅、鐵及碳沉澱為一第一濾渣，其中鋁溶於該鹼性水溶液而為一第一水溶液，去除該第一水溶液而保留該第一濾渣。

【0012】 酸浸步驟，係將一酸性水溶液與該第一濾渣混合後，使該第一濾渣中的鋰、鎳、鈷、錳、銅及鐵溶於該酸性水溶液而成為一第二水溶液，該第一濾渣中的碳則沉澱為一第二濾渣，去除該第二濾渣而保留該第二水溶液。

【0013】 金屬置換步驟，係將該第二水溶液與一外加含鐵物質混合後，該外加含鐵物質中鐵的當量數大於該第二水溶液中銅的當量數或該碳墨粉末中銅的當量數，使該第二水溶液中的硫酸銅的銅被置換成鐵而成為硫酸鐵並析出銅金屬而使該第二水溶液轉而成為一第三水溶液，所析出的該銅金屬則沉澱為一第三濾渣，去除該第三濾渣而保留該第三水溶液。

【0014】 除鐵步驟，係將該第三水溶液以一第一鹼性物質調整使pH值為介於4至5之間後，使該第三水溶液中的硫酸鐵的鐵與該第一鹼性物質形成一第一鹼性化合物並析出該第一鹼性化合物而使該第三水溶液轉而

成為一第四水溶液，所析出的該第一鹼性化合物為鐵的化合物且沉澱為一第四濾渣，去除該第四濾渣而保留該第四水溶液；

【0015】 回收鎳及錳步驟：係將該第四水溶液以一第二鹼性物質調整使pH值為介於6至8之間並加入一碳酸鹽後，使該第四水溶液中的硫酸鎳的鎳及硫酸錳的錳與該碳酸鹽形成碳酸鎳及碳酸錳，並析出該碳酸鎳及該碳酸錳而使該第四水溶液轉而成為一第五水溶液，所析出的該碳酸鎳及該碳酸錳則沉澱為一第五濾渣，分離出該第五濾渣並保留該第五水溶液；

【0016】 回收鈷步驟，係將第五水溶液以一第三鹼性物質調整使pH值為介於11至13之間後，使該第五水溶液中的硫酸鈷的鈷與該第三鹼性物質形成一第三鹼性化合物並析出該第三鹼性化合物而使該第五水溶液轉而成為一第六水溶液，所析出的該第三鹼性化合物為鈷的化合物並沉澱為第六濾渣，分離出第六濾渣並保留第六水溶液；

【0017】 回收鋰步驟，係將該第六水溶液與磷酸鹽混合後，該磷酸鹽中的磷酸根離子的當量數大於該第六水溶液中鋰的當量數或碳墨粉末中鋰的當量數，磷酸鹽與該第六水溶液中的硫酸鋰進行復分解反應，使該第六水溶液中的硫酸鋰的鋰因復分解反應而被交換成該磷酸鹽中的金屬而成為可溶於水的硫酸鹽並析出磷酸鋰而使該第六水溶液轉而成為一第七水溶液，所析出的該磷酸鋰則沉澱為一第七濾渣，去除該第七水溶液而保留該第七濾渣。

【0018】 本創作還提供一種鋰離子電池中有價金屬之回收設備，用以執行前述鋰離子電池中有價金屬之回收方法，該鋰離子電池中有價金屬之

回收設備其包含：鹼浸裝置、酸浸裝置、除銅裝置、除鐵裝置、鎳錳回收裝置、鈷回收裝置及鋰回收裝置。

【0019】 藉以，本創作先去除碳墨粉末中的鋁、銅、鐵等雜質金屬及碳，然後接著藉由收集碳酸鎳及碳酸錳、氫氧化鈷或氧化鈷、磷酸鋰，而達到分離及回收有價金屬鋰、鎳、鈷及錳的目的，因此能夠達到準確自鋰離子電池的碳墨粉末分離出有價金屬之目的，且分離過程中不使用電解，也不使用特別的萃取劑。

【圖式簡單說明】

【0020】

圖1為本創作鋰離子電池中有價金屬之回收方法的流程圖。

圖2為本創作鋰離子電池中有價金屬之回收設備的示意圖。

【實施方式】

【0021】 為利瞭解本創作之技術特徵、內容與優點及其所能達成之功效，茲將本創作配合附圖之表達形式詳細說明如下，而其中所使用之圖式，其主旨僅為示意及輔助說明書之用，未必為本創作實施後之真實比例與精準配置，故不應就所附之圖式的比例與配置關係解讀、侷限本創作於實際實施上的權利範圍，合先敘明。

【0022】 請參閱圖1，本創作之鋰離子電池中有價金屬之回收方法依序包含材料檢測步驟S00、鹼浸步驟S10、酸浸步驟S20、金屬置換步驟S30、除鐵步驟S40、回收鎳及錳步驟S50、回收鈷步驟S60及回收鋰步驟

S70。其中，材料檢測步驟S00、鹼浸步驟S10、酸浸步驟S20、金屬置換步驟S30及除鐵步驟S40合稱為去除雜質金屬步驟，回收鎳及錳步驟S50、回收鈷步驟S60及回收鋰步驟S70則合稱為分離有價金屬步驟。

【0023】 材料檢測步驟S00：將取自廢棄的鋰離子電池中的正極材料之碳墨粉末進行碳墨粉末中的金屬含量分析，以取得其中的鋰、鎳、鈷、錳、鋁、銅及鐵的含量數值，碳墨粉末中還包含有碳。鋰離子電池拆解過程可參考前述文獻1至4，因此不在此贅述，本創作係自廢棄的鋰離子電池中的正極材料之碳墨粉末依序分離出雜質金屬及有價金屬。於本創作中，材料檢測步驟係指在得到碳墨粉末之後會先進行原子吸收光譜（Atomic absorption spectroscopy，AAS）分析，例如在一實施例中測得碳墨粉末中的鋰、鎳、鈷及錳的含量(重量百分比)分別為2.92%、4.04%、15.97%及5.12%；其餘則包含鋁、銅、鐵、鉛、鋅、鉻、鈣、鈉及鎂的含量分別為30320 ppm、15710 ppm、23940 ppm、436 ppm、3504 ppm、804 ppm、622 ppm、2641 ppm及496 ppm。因此，於本創作中，有價金屬係指鋰、鎳、鈷及錳；雜質金屬則係指鋁、銅及鐵；其餘金屬如鉛、鋅、鉻、鈣、鈉及鎂由於含量小而忽略之。換言之，材料檢測步驟係指在得到碳墨粉末之後會先進行碳墨粉末中的金屬含量分析，以取得其中的鋰、鎳、鈷、錳、鋁、銅及鐵的含量數值。當然，碳墨粉末中還包含有碳。

【0024】 鹼浸步驟S10：或稱為除鋁步驟，將鹼性水溶液(例如氫氧化鈉水溶液)與碳墨粉末混合後於一第一預定溫度下攪拌一第一預定時間，使碳墨粉末中的鋰、鎳、鈷、錳、銅、鐵及碳沉澱為第一濾渣，鋁溶於鹼性水溶液而為第一水溶液，去除第一水溶液而保留第一濾渣。於本創

作中，鹼浸步驟係指使用鹼性物質調整溶液之pH值至大於12；較佳地，pH值為13。鹼性物質包括氫氧化鈉及氨水，較佳為氫氧化鈉，更佳地，使用濃度為重量百分比是5%、10%、15%、20%、25%、30% 的氫氧化鈉水溶液。鹼浸步驟的條件，包含使用之鹼性物質、pH值、加熱溫度、加熱時間、固體液體比例，可依碳墨粉末及/或其中各金屬之含量調整，不受理論拘束。鹼浸步驟的方程式可為 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow 2\text{NaAlO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ，例如碳墨粉末中主要含有鋰、鎳、鈷、錳、鋁、銅、鐵及碳而其餘物質忽略不計，基本上為了反應完全起見，鹼性水溶液的鹼的當量數(例如氫氧根離子的莫耳數)大於鋁的當量數。於一實施例中，鹼浸步驟是使用重量為碳墨粉末的10倍且濃度為10%的氫氧化鈉水溶液與碳墨粉末混合後於預定溫度下攪拌預定時間，則碳墨粉末其中的 Al_2O_3 會形成 NaAlO_2 並溶於氫氧化鈉水溶液而為第一水溶液，其餘含有鋰、鎳、鈷、錳、銅、鐵及碳則會不溶於氫氧化鈉水溶液中而沉澱為第一濾渣。換言之，鹼浸步驟使碳墨粉末中的鋁形成鋁鹽而溶於水，而鋰、鎳、鈷、錳、銅、鐵及碳則是形成含金屬的碳粉而沉澱為第一濾渣。並且，去除第一水溶液而保留第一濾渣。

【0025】 酸浸步驟S20：或稱為除碳步驟，將酸性水溶液(例如硫酸水溶液)與第一濾渣混合後於一第二預定溫度下攪拌一第二預定時間，使第一濾渣中的鋰、鎳、鈷、錳、銅及鐵溶於酸性水溶液而為第二水溶液，第一濾渣中的碳則沉澱為第二濾渣，去除第二濾渣而保留第二水溶液。於本創作中，酸浸步驟係指使用酸性物質調整溶液之pH值至小於4，較佳地，pH值為0.5。酸性物質包括硫酸、硝酸或鹽酸，較佳為硫酸，更佳為5%、10%、15%、20%、25%、30%硫酸。酸浸步驟的條件，包含使用之酸性

物質、pH值、加熱溫度、加熱時間、固體液體比例，可依碳墨粉末及/或其中各金屬之含量調整，不受理論拘束。酸浸步驟的方程式可為

$$\text{Co/Ni/Mn/Li/Fe/Cu/C} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CoSO}_4/\text{NiSO}_4/\text{MnSO}_4/\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{CuSO}_4 + \text{C}$$

，例如前述鹼浸步驟所產生的第一濾渣含有鋰、鎳、鈷、錳、銅、鐵及碳，基本上為了反應完全起見，酸性水溶液的硫酸根的當量數大於鋰、鎳、鈷、錳、銅及鐵的當量數總和。於一實施例中，酸浸步驟是使用重量為碳墨粉末的10倍且濃度為20%的硫酸水溶液與第一濾渣混合後於第二預定溫度下攪拌第二預定時間。特別說明的是，為了計量上的便利且避免第一濾渣含水而造成計量上的誤失，因此酸浸步驟是使用重量為碳墨粉末的10倍且濃度為20%的硫酸水溶液，而不是使用重量為第一濾渣的10倍且濃度為20%的硫酸水溶液。由上述鹼浸步驟的方程式可得知，原來在第一濾渣中的鋰、鎳、鈷、錳、銅及鐵，分別形成硫酸鋰、硫酸鎳、硫酸鈷、硫酸錳、硫酸銅及硫酸鐵而溶於酸性水溶液而為第二水溶液，而原來在第一濾渣中的碳則不會與硫酸反應成硫酸鹽，因而沉澱為不含鋰、鎳、鈷、錳、銅及鐵的第二濾渣，或者稱為碳渣、石墨渣。並且，去除第二濾渣而保留第二水溶液。

【0026】 前述固體液體比例係指固體的重量與液體的重量比，固體液體比例可以為5、10、15、20其分別是指液體重量是固體重量的5倍、10倍、15倍、20倍；前述及後述加熱溫度或預定溫度可以為室溫25℃(未加熱)、60℃、70℃、80℃或90℃；前述及後述加熱時間或預定時間可以為2小時、4小時、6小時、8小時或10小時。

【0027】 有關於前述金屬置換步驟，於本創作中，金屬置換步驟係指加入過量的其他金屬，使過量的其他金屬置換出欲得到或除去的金屬。過量的比例是指其他金屬當量數是欲得到或除去的金屬當量數的1.05倍、1.1倍、1.15倍、1.2倍、1.25倍或1.3倍。金屬置換發生反應的條件為金屬的活性序，本創作中金屬置換步驟的方程式可為 $3\text{CuSO}_4 + 2\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{Cu}$ 。

【0028】 金屬置換步驟S30：或稱為除銅步驟，係將第二水溶液與外加含鐵物質(例如鐵粉)混合後於一第三預定溫度下攪拌一第三預定時間，該外加含鐵物質(鐵粉)中鐵的當量數大於第二水溶液中銅的當量數或碳墨粉末中銅的當量數，使第二水溶液中的硫酸銅的銅被置換成鐵而成為硫酸鐵並析出銅金屬而使第二水溶液轉而成為第三水溶液，所析出的銅金屬則沉澱為第三濾渣，去除第三濾渣而保留第三水溶液。於本創作中，金屬置換步驟係指使第二水溶液之pH值小於4(例如添加酸性物質硫酸)並將第二水溶液與外加含鐵物質(例如鐵粉)混合。金屬置換步驟的方程式可為 $3\text{CuSO}_4 + 2\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{Cu}$ ，於一實施例中，金屬置換步驟是將第二水溶液與鐵粉混合，其中鐵粉中鐵的當量數是第二水溶液中銅的當量數或碳墨粉末中銅的當量數的1.2倍。由上述金屬置換步驟的方程式可得知，在pH值小於4的條件下，原來在第二水溶液中的硫酸銅的銅被置換成鐵而成為硫酸鐵並析出銅金屬而成為第三水溶液，所析出的銅金屬則沉澱為第三濾渣。接著去除第三濾渣而保留第三水溶液，因此第三水溶液中包含硫酸鋰、硫酸鎳、硫酸鈷、硫酸錳及硫酸鐵，而原來在第二水溶液中的硫酸銅的銅則被析出為第三濾渣。

【0029】 有關於前述除鐵步驟、回收鎳及錳步驟、回收鈷步驟，於本創作中係指調整pH值後，金屬在不同pH值環境下沉澱。本創作包含除鐵步驟、回收鎳及錳步驟及回收鈷步驟，除鐵步驟、回收鎳及錳步驟、回收鈷步驟的方程式分別可為 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{NaOH} \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NiSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{NiCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{MnSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{MnCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 及 $\text{CoSO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 。

【0030】 除鐵步驟S40：係將第三水溶液以第一鹼性物質(例如氫氧化鈉)調整使pH值為介於4至5之間(較佳地，pH值為4.5)後於一第四預定溫度下攪拌一第四預定時間，使第三水溶液中的硫酸鐵的鐵與第一鹼性物質形成第一鹼性化合物(例如氫氧化鐵)並析出第一鹼性化合物(例如氫氧化鐵)而使第三水溶液轉而成為第四水溶液，所析出的第一鹼性化合物為鐵的化合物(例如氫氧化鐵)則沉澱為第四濾渣，去除第四濾渣而保留第四水溶液。除鐵步驟的方程式可為 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{NaOH} \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ 。由上述除鐵步驟的方程式可得知，在pH值為介於4至5之間的條件下，於一實施例中，第一鹼性物質是氫氧化鈉，原來在第三水溶液中的硫酸鐵的鐵與氫氧根離子形成氫氧化鐵並析出氫氧化鐵沉澱物(第四濾渣)，而使第三水溶液轉而成為第四水溶液，去除第四濾渣而保留第四水溶液，因此第四水溶液中包含硫酸鋰、硫酸鎳、硫酸鈷及硫酸錳，而原來在第三水溶液中的硫酸鐵的鐵則被析出為氫氧化鐵沉澱物(第四濾渣)。

【0031】 回收鎳及錳步驟S50：係將第四水溶液以第二鹼性物質(例如氫氧化鈉)調整使pH值為介於6至8之間(較佳地，pH值為7)並加入碳酸鹽(例如碳酸鈉)後於一第五預定溫度下攪拌一第五預定時間，使第四水溶液

中的硫酸鎳的鎳及硫酸錳的錳與碳酸鹽形成碳酸鎳及碳酸錳，並析出碳酸鎳及碳酸錳而使第四水溶液轉而成為第五水溶液，所析出的碳酸鎳及碳酸錳則沉澱為第五濾渣，分離出第五濾渣並保留第五水溶液。回收鎳及錳步驟的方程式可為 $\text{NiSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{NiCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{MnSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{MnCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 。由上述回收鎳及錳步驟的方程式可得知，在pH值為介於6至8之間的條件下，於一實施例中，碳酸鹽是碳酸鈉，原來在第四水溶液中的硫酸鎳的鎳及硫酸錳的錳與碳酸鹽形成碳酸鎳及碳酸錳，並析出碳酸鎳及碳酸錳而使第四水溶液轉而成為第五水溶液，所析出的碳酸鎳及碳酸錳則沉澱為第五濾渣，分離出第五濾渣並保留第五水溶液，因此第五水溶液中包含硫酸鋰及硫酸鈷。

【0032】回收鈷步驟S60：係將第五水溶液以鹼性物質(例如氫氧化鈉)調整使pH值為介於11至13之間(較佳地，pH值為12)後於一第六預定溫度下攪拌一第六預定時間，使第五水溶液中的硫酸鈷的鈷與鹼性物質形成鹼性化合物(例如氫氧化鈷)並析出鹼性化合物(例如氫氧化鈷)而使第五水溶液轉而成為第六水溶液，所析出的鹼性化合物為鈷的化合物(例如氫氧化鈷)並沉澱為第六濾渣，分離出第六濾渣並保留第六水溶液。回收鈷步驟的方程式可為 $\text{CoSO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 。由上述回收鈷步驟的方程式可得知，在pH值為介於11至13之間的條件下，於一實施例中，鹼性物質是氫氧化鈉，原來在第五水溶液中的硫酸鈷的鈷與氫氧根離子形成氫氧化鈷並析出氫氧化鈷沉澱物(第六濾渣)，而使第五水溶液轉而成為第六水溶液，分離出第六濾渣並保留第六水溶液，因此第六水溶液包含中硫酸鋰，而原來在第五水溶液中的硫酸鈷的鈷則被析出為氫氧化鈷沉

澱物(第六濾渣)。當然，也可以將氫氧化鈷沉澱物(第六濾渣)加熱烘乾而轉變成氧化鈷。

【0033】 回收鋰步驟S70：係將第六水溶液與磷酸鹽(例如磷酸鈉)混合後於一第七預定溫度下攪拌一第七預定時間，該磷酸鹽(例如磷酸鈉)中磷酸根離子的當量數大於第六水溶液中鋰的當量數或碳墨粉末中鋰的當量數，磷酸鹽與該第六水溶液中的硫酸鋰進行復分解反應，使第六水溶液中的硫酸鋰的鋰因復分解反應而被交換成磷酸鹽(例如磷酸鈉)中的金屬(例如鈉)而成為可溶於水的硫酸鹽(例如硫酸鈉)並析出磷酸鋰而使第六水溶液轉而成為第七水溶液，所析出的磷酸鋰則沉澱為第七濾渣，去除第七水溶液而保留第七濾渣。於本創作中，回收鋰步驟係指將第六水溶液與磷酸鹽(例如磷酸鈉)混合。回收鋰步驟的方程式可為 $3\text{Li}_2\text{SO}_4 + 2\text{Na}_3\text{PO}_4 \rightarrow 2\text{Li}_3\text{PO}_4 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ ，於一實施例中，回收鋰步驟是將第六水溶液與磷酸鈉混合，其中磷酸鈉中磷酸根離子的當量數是第六水溶液中鋰的當量數或碳墨粉末中鋰的當量數的1.2倍。由上述回收鋰步驟的方程式可得知，原來第六水溶液中的硫酸鋰的鋰被交換成磷酸鈉中的鈉而成為可溶於水的硫酸鈉並析出磷酸鋰而使第六水溶液轉而成為第七水溶液，所析出的磷酸鋰則沉澱為第七濾渣，去除第七水溶液而保留第七濾渣。

【0034】 因此，本創作先去除碳墨粉末中的鋁、銅、鐵等雜質金屬及碳，然後接著藉由收集第五濾渣的碳酸鎳及碳酸錳、第六濾渣的氫氧化鈷或氧化鈷、第七濾渣的磷酸鋰，而達到分離及回收有價金屬鋰、鎳、鈷及錳的目的。

【0035】 本創作還提供一種鋰離子電池中有價金屬之回收設備，用以執行前述鋰離子電池中有價金屬之回收方法。

【0036】 請一併參閱圖2，鋰離子電池中有價金屬之回收設備100，其包含：鹼浸裝置1、酸浸裝置2、除銅裝置3、除鐵裝置4、鎳錳回收裝置5、鈷回收裝置6及鋰回收裝置7。

【0037】 鹼浸裝置1，包含鹼浸槽11、設置於鹼浸槽11內的第一攪拌裝置12、以管路系統P連通鹼浸槽11底部的第一過濾裝置13、以管路系統P連通第一過濾裝置13的鋁鹽槽14。鹼浸裝置1是用以實施鹼浸步驟S10，於鹼浸槽11內使用重量為碳墨粉末的10倍且濃度為10%的氫氧化鈉水溶液與碳墨粉末混合後，第一預定溫度為80℃下以第一攪拌裝置12進行攪拌第一預定時間為4小時以形成第一水溶液及第一濾渣，反應結束後打開鹼浸槽11底部的管路系統P將鹼浸槽11中的第一水溶液及第一濾渣輸送至第一過濾裝置13，第一過濾裝置13將第一水溶液及第一濾渣分離，並使第一水溶液儲存於鋁鹽槽14。其中，秤取碳墨粉末為1000Kg(公斤)，並依前述材料檢測步驟S00中的原子吸收光譜分析結果換算得到碳墨粉末其中鋰為29.2Kg、鎳為40.4Kg、鈷為159.7Kg及錳為51.2Kg。

【0038】 酸浸裝置2，包含以管路系統P連接第一過濾裝置13以承接第一濾渣的酸浸槽21、設置於酸浸槽21內的第二攪拌裝置22、以管路系統P連通酸浸槽21底部的第二過濾裝置23。酸浸裝置2是用以實施酸浸步驟S20，於酸浸槽21內使用重量為碳墨粉末的10倍且濃度為20%的硫酸水溶液與第一濾渣混合後，第二預定溫度為80℃下以第二攪拌裝置22進行攪拌第二預定時間為8小時以形成第二水溶液及第二濾渣，反應結束後打開

酸浸槽21底部的管路系統P將酸浸槽21中的第二水溶液及第二濾渣輸送至第二過濾裝置23，第二過濾裝置23將第二水溶液及第二濾渣分離。

【0039】 除銅裝置3，包含以管路系統P連接第二過濾裝置23以承接第二水溶液的除銅槽31、設置於除銅槽31內的第三攪拌裝置32、以管路系統P連通除銅槽31底部的第三過濾裝置33。除銅裝置3是用以實施金屬置換步驟S30，在除銅槽31內使第二水溶液pH值小於4並與鐵粉混合，其中鐵粉中鐵的當量數是第二水溶液中銅的當量數或碳墨粉末中銅的當量數的1.2倍，第三預定溫度為室溫下以第三攪拌裝置32進行攪拌第三預定時間為4小時以形成第三水溶液及第三濾渣，反應結束後打開除銅槽31底部的管路系統P將除銅槽31中的第三水溶液及第三濾渣輸送至第三過濾裝置33，第三過濾裝置33將第三水溶液及第三濾渣分離。

【0040】 除鐵裝置4，包含以管路系統P連接第三過濾裝置33以承接第三水溶液的除鐵槽41、設置於除鐵槽41內的第四攪拌裝置42、以管路系統P連通除鐵槽41底部的第四過濾裝置43。除鐵裝置4是用以實施除鐵步驟S40，在除鐵槽41內使用氫氧化鈉使第三水溶液pH值為4.5，第四預定溫度為室溫下以第四攪拌裝置42進行攪拌第四預定時間為4小時以形成第四水溶液及第四濾渣，反應結束後打開除鐵槽41底部的管路系統P將除鐵槽41中的第四水溶液及第四濾渣輸送至第四過濾裝置43，第四過濾裝置43將第四水溶液及第四濾渣分離。

【0041】 鎳錳回收裝置5，包含以管路系統P連接第四過濾裝置43以承接第四水溶液的鎳錳回收槽51、設置於鎳錳回收槽51內的第五攪拌裝置52、以管路系統P連通鎳錳回收槽51底部的第五過濾裝置53。鎳錳回收裝

置5是用以實施回收鎳及錳步驟S50，在鎳錳回收槽51內使用氫氧化鈉使第四水溶液pH值為7，第五預定溫度為80℃下以第五攪拌裝置52進行攪拌第五預定時間為4小時以形成第五水溶液及第五濾渣，反應結束後打開鎳錳回收槽51底部的管路系統P將鎳錳回收槽51中的第五水溶液及第五濾渣輸送至第五過濾裝置53，第五過濾裝置53將第五水溶液及第五濾渣分離。第五濾渣為碳酸鎳及碳酸錳，其濾渣之重量為180.3Kg，經原子吸收光譜分析計算後得鎳為38.58Kg與錳為48.9Kg，再除以碳墨粉末的鎳與錳的含量(鎳為40.4Kg及錳為51.2Kg)，得到鎳及錳的回收率為96%。

【0042】 鈷回收裝置6，包含以管路系統P連接第五過濾裝置53以承接第五水溶液的鈷回收槽61、設置於鈷回收槽61內的第六攪拌裝置62、以管路系統P連通鈷回收槽61底部的第六過濾裝置63。鈷回收裝置6是用以實施回收鈷步驟S60，在鈷回收槽61內使用氫氧化鈉使第五水溶液pH值為12，第六預定溫度為80℃下以第六攪拌裝置62進行攪拌第六預定時間為8小時以形成第六水溶液及第六濾渣，反應結束後打開鈷回收槽61底部的管路系統P將鈷回收槽61中的第六水溶液及第六濾渣輸送至第六過濾裝置63，第六過濾裝置63將第六水溶液及第六濾渣分離。第六濾渣為氫氧化鈷，其濾渣之重量為240.55Kg，經原子吸收光譜分析計算鈷為152.5Kg，再除以碳墨粉末的鈷的含量159.7Kg，得到鈷的回收率為95%

【0043】 鋰回收裝置7，包含以管路系統P連接第六過濾裝置63以承接第六水溶液的鋰回收槽71、設置於鋰回收槽71內的第七攪拌裝置72、以管路系統P連通鋰回收槽71底部的第七過濾裝置73。鋰回收裝置7是用以實施回收鋰步驟S70，在鋰回收槽71內使第六水溶液與磷酸鈉混合後，

其中磷酸鈉中磷酸根離子的當量數是第六水溶液中鋰的當量數或碳墨粉末中鋰的當量數的1.2倍，第七預定溫度為70℃下以第七攪拌裝置72進行攪拌第七預定時間為4小時以形成第七水溶液及第七濾渣，反應結束後打開除鋰回收槽71底部的管路系統P將鋰回收槽71中的第七水溶液及第七濾渣輸送至第七過濾裝置73，第七過濾裝置73將第七水溶液及第七濾渣分離。第七濾渣為磷酸鋰，其濾渣之重量為155.1Kg，經原子吸收光譜分析計算鋰的含量為27.9Kg，再除以碳墨粉末的鋰的含量29.2Kg，得到鋰的回收率為96%

【0044】特別說明的是，本創作之第一過濾裝置13、第二過濾裝置23、第三過濾裝置33、第四過濾裝置43、第五過濾裝置53、第六過濾裝置63及第七過濾裝置73可以為板框壓濾機，亦可稱板壓機。第一攪拌裝置12、第二攪拌裝置22、第三攪拌裝置32、第四攪拌裝置42、第五攪拌裝置52、第六攪拌裝置62及第七攪拌裝置72可以為葉片攪拌機。

【0045】本創作鋰離子電池中有價金屬之回收方法及回收設備，可在不使用電解反應及不使用特別的萃取劑下有效分離有價金屬。再者，本創作先去除碳墨粉末中的鋁、銅、鐵等雜質金屬及碳，然後接著藉由收集第五濾渣的碳酸鎳及碳酸錳、第六濾渣的氫氧化鈷或氧化鈷、第七濾渣的磷酸鋰，而達到分離及回收有價金屬鋰、鎳、鈷及錳的目的。另外，本創作是先去除碳墨粉末中的鋁、銅、鐵等雜質金屬及碳，因此後續回收獲得的有價金屬其回收率可高達95%以上。

【0046】以上所述之實施例僅係為說明本創作之技術思想及特點，其目的在使熟習此項技藝之人士能夠瞭解本創作之內容並據以實施，當不能

以之限定本創作之專利範圍，即大凡依本創作所揭示之精神所作之均等變化或修飾，仍應涵蓋在本創作之專利範圍內。

【符號說明】

【0047】

P：管路系統

S00：材料檢測步驟

S10：鹼浸步驟

S20：酸浸步驟

S30：金屬置換步驟

S40：除鐵步驟

S50：回收鎳及錳步驟

S60：回收鈷步驟

S70：回收鋰步驟

100：鋰離子電池中有價金屬之回收設備

1：鹼浸裝置

11：鹼浸槽

12：第一攪拌裝置

13：第一過濾裝置

14：鋁鹽槽

2：酸浸裝置

21：酸浸槽

- 22：第二攪拌裝置
- 23：第二過濾裝置
- 3：除銅裝置
- 31：除銅槽
- 32：第三攪拌裝置
- 33：第三過濾裝置
- 4：除鐵裝置
- 41：除鐵槽
- 42：第四攪拌裝置
- 43：第四過濾裝置
- 5：鎳錳回收裝置
- 51：鎳錳回收槽
- 52：第五攪拌裝置
- 53：第五過濾裝置
- 6：鈷回收裝置
- 61：鈷回收槽
- 62：第六攪拌裝置
- 63：第六過濾裝置
- 7：鋰回收裝置
- 71：鋰回收槽
- 72：第七攪拌裝置
- 73：第七過濾裝置

【新型申請專利範圍】

【請求項1】 一種鋰離子電池中有價金屬之回收設備，至少包含：

一鹼浸裝置(1)，其包含混合一氫氧化鈉水溶液與一碳墨粉末及 pH 值至大於 12 的一鹼浸槽(11)、設置於該鹼浸槽(11)內的一第一攪拌裝置(12)、以一路系統(P)連通該鹼浸槽(11)底部的一第一過濾裝置(13)及以該管路系統(P)連通該第一過濾裝置(13)的一鋁鹽槽(14)，該鹼浸槽(11)底部的該管路系統(P)將該鹼浸槽(11)中的一第一水溶液及一第一濾渣輸送至該第一過濾裝置(13)，該第一過濾裝置(13)將該第一水溶液及該第一濾渣分離，並使該第一水溶液儲存於該鋁鹽槽(14)，其中該碳墨粉末包含鋰、鎳、鈷、錳、鋁、銅、鐵及碳，該第一水溶液為鋁鹽，該第一濾渣含有鋰、鎳、鈷、錳、銅、鐵及碳；

一酸浸裝置(2)，其包含以該管路系統(P)連接該第一過濾裝置(13)以承接該第一濾渣並以一酸性水溶液混合使 pH 值小於 4 的一酸浸槽(21)、設置於該酸浸槽(21)內的一第二攪拌裝置(22)及以該管路系統(P)連通該酸浸槽(21)底部的一第二過濾裝置(23)，該酸浸槽(21)底部的該管路系統(P)將該酸浸槽(21)中的一第二水溶液及一第二濾渣輸送至該第二過濾裝置(23)，該第二過濾裝置(23)將該第二水溶液及該第二濾渣分離，該第二濾渣為碳渣；

一除銅裝置(3)，其包含以該管路系統(P)連接該第二過濾裝置(23)以承接該第二水溶液並混合鐵粉且 pH 值小於 4 的一除銅槽(31)、設置於該除銅槽(31)內的一第三攪拌裝置(32)及以該管路系統(P)連

通該除銅槽(31)底部的一第三過濾裝置(33)，該除銅槽(31)底部的該管路系統(P)將該除銅槽(31)中的一第三水溶液及一第三濾渣輸送至該第三過濾裝置(33)，該第三過濾裝置(33)將該第三水溶液及該第三濾渣分離，該第三濾渣為銅；

一除鐵裝置(4)，其包含以該管路系統(P)連接該第三過濾裝置(33)以承接該第三水溶液並混合氫氧化鈉使 pH 值為介於 4 至 5 之間的一除鐵槽(41)、設置於該除鐵槽(41)內的一第四攪拌裝置(42)及以該管路系統(P)連通該除鐵槽(41)底部的一第四過濾裝置(43)，該除鐵槽(41)底部的該管路系統(P)將該除鐵槽(41)中的一第四水溶液及一第四濾渣輸送至該第四過濾裝置(43)，該第四過濾裝置(43)將該第四水溶液及該第四濾渣分離，該第四濾渣為氫氧化鐵；

一鎳錳回收裝置(5)，其包含以該管路系統(P)連接該第四過濾裝置(43)以承接該第四水溶液並混合碳酸鈉及氫氧化鈉使 pH 值為介於 6 至 8 之間的一鎳錳回收槽(51)、設置於該鎳錳回收槽(51)內的一第五攪拌裝置(52)及以該管路系統(P)連通該鎳錳回收槽(51)底部的一第五過濾裝置(53)，該鎳錳回收槽(51)底部的該管路系統(P)將該鎳錳回收槽(51)中的一第五水溶液及一第五濾渣輸送至該第五過濾裝置(53)，該第五過濾裝置(53)將該第五水溶液及該第五濾渣分離，該第五濾渣為碳酸鎳及碳酸錳；

一鈷回收裝置(6)，其包含以該管路系統(P)連接該第五過濾裝置(53)以承接該第五水溶液並混合氫氧化鈉使 pH 值為介於 11 至 13 之間的一鈷回收槽(61)、設置於該鈷回收槽(61)內的一第六攪拌裝置

(62)及以該管路系統(P)連通該鈷回收槽(61)底部的一第六過濾裝置(63)，該鈷回收槽(61)底部的該管路系統(P)將該鈷回收槽(61)中的一第六水溶液及一第六濾渣輸送至該第六過濾裝置(63)，該第六過濾裝置(63)將該第六水溶液及該第六濾渣分離，該第六濾渣為氫氧化鈷；以及，

一鋰回收裝置(7)，包含以該管路系統(P)連接該第六過濾裝置(63)以承接該第六水溶液並混合磷酸鈉的一鋰回收槽(71)、設置於該鋰回收槽(71)內的一第七攪拌裝置(72)及以該管路系統(P)連通該鋰回收槽(71)底部的一第七過濾裝置(73)，該鋰回收槽(71)底部的該管路系統(P)將該鋰回收槽(71)中的一第七水溶液及一第七濾渣輸送至該第七過濾裝置(73)，該第七過濾裝置(73)將該第七水溶液及該第七濾渣分離，該第七濾渣為磷酸鋰。

【新型圖式】

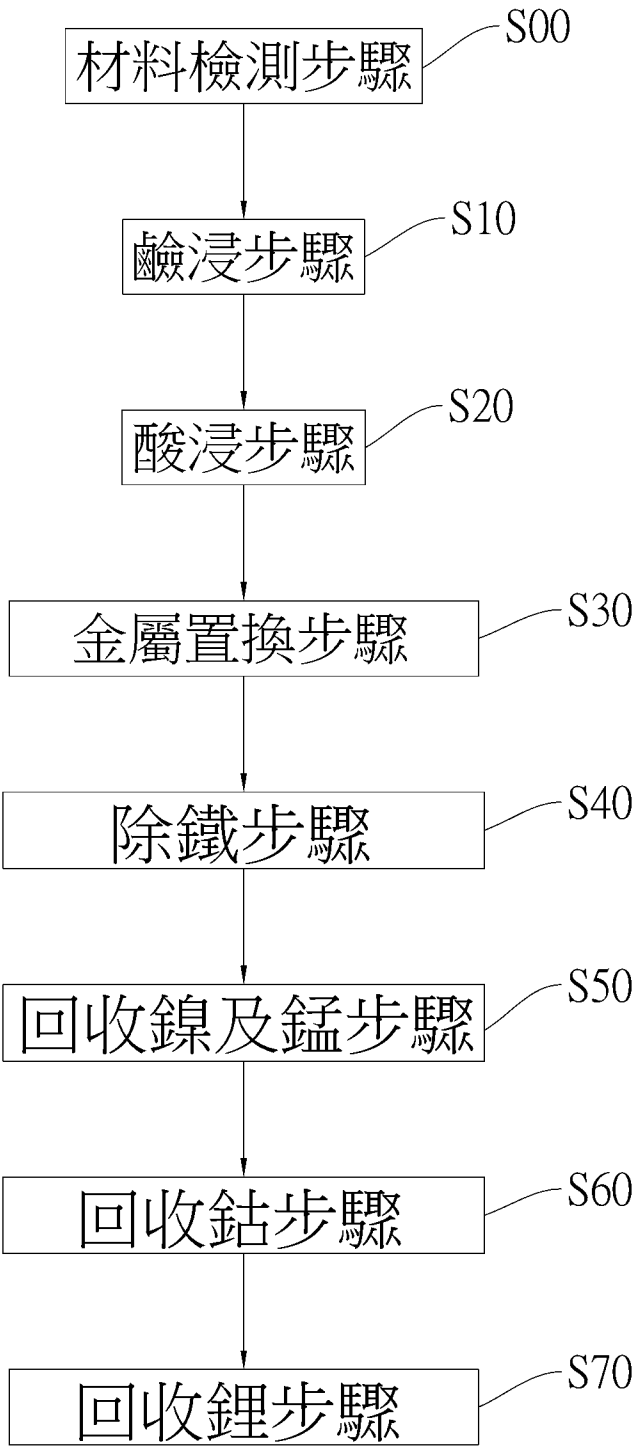


圖 1

