



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I727720 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 05 月 11 日

(21)申請案號：109110034

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 03 月 25 日

(51)Int. Cl. : **H01M10/54 (2006.01)****C22B7/00 (2006.01)****C22B26/12 (2006.01)****C22B23/00 (2006.01)**

(30)優先權：2019/03/29 日本

JP2019-069379

(71)申請人：日商 J X 金屬股份有限公司 (日本) JX NIPPON MINING & METALS
CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：荒川淳一 ARAKAWA, JUNICHI (JP)；芳賀康文 HAGA, YASUFUMI (JP)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

(56)參考文獻：

TW 201739097A

TW 201739923A

TW 201842707A

CN 108779514A

CN 109072335A

審查人員：傅俊中

申請專利範圍項數：4 項 圖式數：2 共 14 頁

(54)名稱

鋰離子電池廢料之處理方法

(57)摘要

一種鋰離子電池廢料之處理方法，其包括：滲出步驟，其利用酸使鋰離子電池廢料滲出，而獲得至少包含氟化物離子及鋁離子之滲出後液；中和步驟，其將滲出後液中和至 pH 值 5.3~5.5 之範圍內，自滲出後液中將鋁離子之至少一部分去除而獲得中和後液；及萃取步驟，其對中和後液進行溶劑萃取，自該中和後液中萃取鋁離子之殘留部分。

無

指定代表圖：

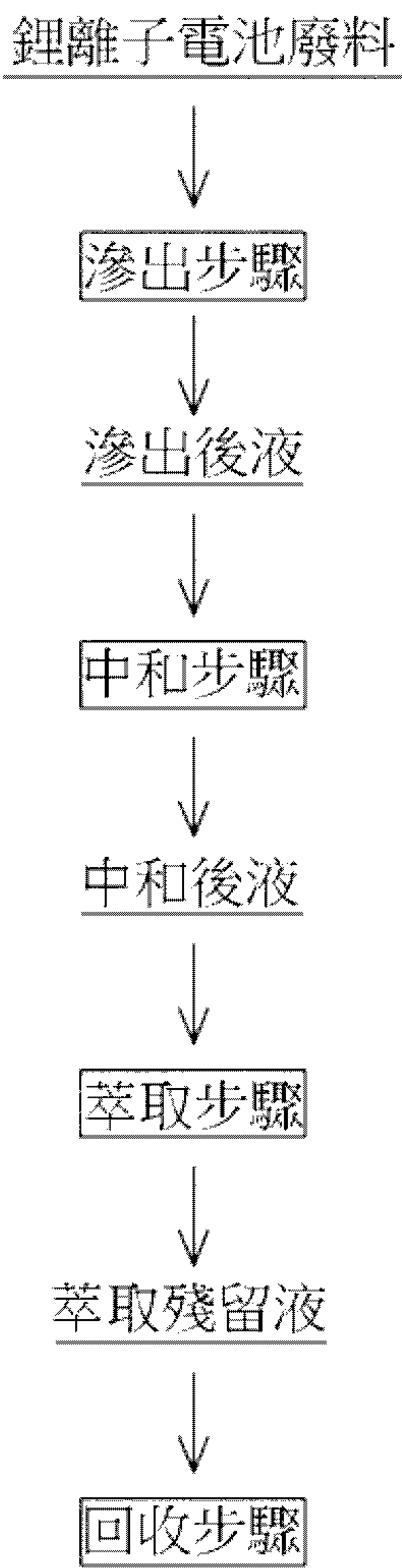


圖1



I727720

【發明摘要】

【中文發明名稱】 鋰離子電池廢料之處理方法

【英文發明名稱】 無

【中文】

一種鋰離子電池廢料之處理方法，其包括：滲出步驟，其利用酸使鋰離子電池廢料滲出，而獲得至少包含氟化物離子及鋁離子之滲出後液；中和步驟，其將滲出後液中和至pH值5.3~5.5之範圍內，自滲出後液中將鋁離子之至少一部分去除而獲得中和後液；及萃取步驟，其對中和後液進行溶劑萃取，自該中和後液中萃取鋁離子之殘留部分。

【英文】

無

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 鋰離子電池廢料之處理方法

【英文發明名稱】 無

【技術領域】

【0001】 本說明書係揭示關於鋰離子電池廢料之處理方法之技術者。

【先前技術】

【0002】 近年來，就資源之有效活用之觀點而言，廣泛研究自因產品壽命或製造不良以及其他理由而被廢棄之鋰離子電池廢料中，藉由濕式處理而回收其中所含之鈷或鎳之有價金屬。

【0003】 例如於自鋰離子電池廢料中回收有價金屬時，通常經由焙燒及其他特定之步驟將所獲得之電池粉等添加至酸並滲出，製成溶解有其中可含有之鋰、鎳、鈷、錳、鐵、銅、鋁等之滲出後液。

【0004】 並且，其後，藉由複數個階段之溶劑萃取或中和等，將溶解於滲出後液之各元素中之鐵、銅及鋁等依序或同時去除，藉由溶劑萃取對鎳、鈷、錳及鋰等有價金屬進行分離與濃縮，可獲得溶解有各金屬之溶液。鎳或鈷藉由電解等自各溶液中進行回收（例如參照專利文獻1～3）。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】 [專利文獻1]日本特開2010-180439號公報

[專利文獻2]美國專利申請公開第2011/0135547號說明書

[專利文獻3]日本專利第5706457號公報

【發明內容】**[發明所欲解決之課題]**

【0006】 於滲出後液中包含鋁離子之情形時，考慮進行以下步驟較為有效：中和步驟，其將滲出後液進行中和而將鋁離子之至少一部分去除；及其後之萃取步驟，其自中和步驟中所獲得之中和後液中，藉由溶劑萃取而萃取鋁離子之殘留部分並將其去除。

【0007】 此處，可知若於滲出後液包含氟化物離子，且於中和步驟後之中和後液以相對多之量包含鋁離子，則有於對中和後液實施溶劑萃取時氟與鋁之化合物析出，而其堵塞管路等之問題。

【0008】 於本說明書中，揭示有可自包含氟化物離子及鋁離子之滲出後液中將鋁離子有效地去除之鋰離子電池廢料之處理方法。

[解決課題之技術手段]

【0009】 本說明書中揭示之鋰離子電池廢料之處理方法包括以下步驟：滲出步驟，其利用酸使鋰離子電池廢料滲出，而獲得至少包含氟化物離子及鋁離子之滲出後液；中和步驟，其將滲出後液中和至pH值5.3～5.5之範圍內，自滲出後液中將鋁離子之至少一部分去除而獲得中和後液；及萃取步驟，其對中和後液進行溶劑萃取，自該中和後液中萃取鋁離子之殘留部分。

[發明之效果]

【0010】 根據上述之鋰離子電池廢料之處理方法，可自包含氟化物離子及鋁離子之滲出後液中將鋁離子有效地去除。

【圖式簡單說明】

【0011】 [圖1]係表示一實施形態之鋰離子電池廢料之處理方法的流程圖。

[圖2]係表示藉由實施例之中和之pH值與Al濃度之關係的圖表。

【實施方式】

【0012】 以下，對本說明書中揭示之實施形態詳細地說明。

一實施形態之鋰離子電池廢料之處理方法係如圖1中例示般包括以下步驟：滲出步驟，其利用酸使鋰離子電池廢料滲出，而獲得至少包含氟化物離子及鋁離子之滲出後液；中和步驟，其將滲出後液中和至pH值5.3～5.5之範圍內，自滲出後液中將鋁離子之至少一部分去除而獲得中和後液；及萃取步驟，其對中和後液進行溶劑萃取，自該中和後液中萃取鋁離子之殘留部分。

【0013】 （鋰離子電池廢料）

於本實施形態中可作為對象之鋰離子電池廢料係行動電話等其他各種電子機器等中可使用之鋰離子電池（鋰離子二次電池），且因電池產品之壽命、製造不良或其他理由而被廢棄者。自此種鋰離子電池廢料中回收作為有價金屬之鈷或鎳等就資源之有效活用之觀點而言較佳。

【0014】 作為鋰離子電池廢料，係以所謂之電池渣作為對象並於該電池渣混合附鋁箔之正極材或正極活性物質者，又，亦可製成將電池渣視需要進行焙燒、化學處理、破碎、及/或篩選者等。

【0015】 電池渣除了作為含有錳、鎳及鈷之鋰金屬鹽之正極活性物質以外，有時包含含有碳、鐵及銅之負極材料、或附著有正極活性物質之鋁箔或鋰離子電池之鋁殼。具體而言，鋰離子電池可包含構成正極活性物質之包含鋰、鎳、鈷、錳中之一種元素之單獨金屬氧化物及/或包含兩種以上之元素之複合金屬氧化物、及鋁、銅、鐵、碳等。

於該實施形態中，例如以包含0.5質量%～15質量%之鋁之鋰離子電池廢料作為對象尤其有效。又，鋰離子電池廢料有時例如包含0.5質量%～10質量%之鐵。

【0016】 （滲出步驟）

於滲出步驟中，例如可將藉由破碎、篩選所篩選出之粉末狀之上述之鋰離子電池廢料添加至硫酸酸性溶液等滲出液而進行滲出。藉此，可獲得鋰離子電池廢料所含之特定之金屬滲出之滲出後液。

【0017】 再者，此處，較佳為使鋰離子電池廢料可含有之銅維持滲出率較低之狀態直至滲出結束時，並以固體之形式殘留。該情況可藉由使較銅卑之金屬鋁之固體一開始即包含於鋰離子電池廢料，及/或藉由另外添加至滲出液等而存在於滲出液中而實現。以固體之形式殘留之銅例如可於下述之中和步驟之固液分離時，與其他金屬一併有效地去除。

【0018】 於滲出步驟中，可將滲出液之pH值設為0~2.0。其原因在於：若此時之pH值過大，則有鈷及鎳之滲出速度不充分之可能性，另一方面，若pH值過小，則滲出迅速進行，而使銅滲出，又，於下述步驟中必須提高pH值時，為了調整pH值，有成本增加之可能性。

又，於滲出步驟中，將鋰離子電池廢料添加至酸性溶液時至滲出結束之滲出時間較佳為設為0.5小時~10小時。其原因在於：若反應時間過短，則有欲溶解之鈷或鎳溶解不充分之情形。另一方面，若滲出時間過長，則有鋁之固體之溶解結束，而銅之溶解開始之虞。滲出時間之更佳之範圍為1小時~5小時，進而較佳為1小時~3小時。

【0019】 滲出後液係製成至少包含氟化物離子及鋁離子者。認為氟化物離子例如有時源自電池黏合劑或電解液等而被包含，鋁離子可藉由使上述之鋁箔或鋁殼溶解至滲出液等而被包含。滲出後液中之氟化物離子濃度例如為10 mg/L~2000 mg/L，典型而言為50 mg/L~1000 mg/L。再者，滲出後液中之鋁離子濃度例如為100 mg/L~10000 mg/L，典型而言為3000 mg/L~8000 mg/L。

【0020】 （中和步驟）

於中和步驟中，藉由使上述之滲出步驟中所獲得之滲出後液之pH值上升而中和，而使滲出後液中之鋁離子析出並沉澱，藉由其後之固液分離，而將該鋁去除而獲得中和後液。

【0021】 於中和步驟之該中和時，重要的為使滲出後液之pH值上升為5.3～5.5之範圍內。藉此，可將多數之鋁離子去除，於其後之萃取步驟中，可有效地防止因氟與鋁之化合物之析出而導致的管路之堵塞問題之發生。換言之，若於中和時不將滲出後液之pH值設為該範圍內，則於中和後液中殘留相對多之鋁離子，結果於萃取步驟中，析出大量六氟鋁酸鈉（ Na_3AlF_6 ）等氫氧化鋁，其使管路堵塞。更詳細而言，其原因在於：於將pH值設為未達5.3之情形時，Al之沉澱變得不充分，另一方面，於使pH值大於5.5之情形時，導致Co之損耗。

【0022】 為了使pH值上升至上述之範圍內，可於滲出後液添加例如氫氧化鈉、碳酸鈉、氨等鹼。

【0023】 又，於中和步驟之中和時，較佳為將滲出後液之ORP值（ $\text{ORP}_{\text{vsAg/AgCl}}$ ）設為 $-500\text{ mV} \sim 100\text{ mV}$ ，進而更佳為設為 $-400\text{ mV} \sim 0\text{ mV}$ 。於此時之ORP值過高之情形時，有鈷以四氧化三鈷（ Co_3O_4 ）之形式沉澱之虞，另一方面，若ORP值過低，則有鈷還原為單一成分金屬（Co金屬）並沉澱之疑慮。

並且，於中和步驟之中和時，較佳為將滲出後液之溫度設為 $50^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ 。即，於將滲出後液之溫度設為未達 50°C 之情形時，有反應性變差之疑慮，又，於大於 90°C 之情形時，需要耐受高熱之裝置，此外，安全上亦欠佳。

【0024】 利用中和使鋁充分沉澱後，使用壓濾機或增稠器等公知之裝置及方法進行固液分離，主要將沉澱之鋁去除。

再者，此時，有時亦可使於滲出步驟中不溶解而以固體之形式殘留之銅、或鋰離子電池廢料可含有之碳分離。若欲將僅為鋁之沉澱物過濾，則難以過濾

凝膠狀之鋁沉澱物，導致過濾速度之降低，但於該中和後之固液分離中，沉澱物不僅包含鋁，亦包含銅或碳等，故而該銅或碳等補足了凝膠狀之鋁沉澱物之過濾之困難性，可縮短過濾所需之時間。若上述之滲出步驟中所獲得之滲出後液包含鋰離子，且滲出後液中之鋰相對於鋁之莫耳比（Li/Al比）為1.1以上，則中和後之沉澱物所含之鋁除了生成凝膠狀之 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 以外，亦生成具有結晶性之 LiAlO_2 、 $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7$ 等複合氧化物、複合氫氧化物，成為接近粉末狀之形態。該情形可謀求進一步之過濾時間之縮短化。

【0025】 且說，於滲出後液包含鐵離子之情形時，較佳為於上述之中和之前，於滲出後液添加氧化劑，將pH值調整為3.0～5.0之範圍內，並自滲出後液中使鐵離子析出並沉澱，藉由其後之固液分離，而將該鐵去除。

【0026】 藉由添加此種氧化劑，而滲出後液中之鐵離子自2價氧化為3價，3價鐵以低於2價鐵之pH值以氧化物（氫氧化物）之形式沉澱，故而可藉由將滲出後液調整為如上所述之相對低之pH值，而使鐵沉澱。於多數之情形時，鐵成為氫氧化鐵（ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ）等固體而沉澱。此處，假若於使pH值大幅上升之情形時會導致鈷之沉澱，但其氧化時可於不那麼使pH值上升之情況下使鐵沉澱，故而可有效地抑制此時之鈷之沉澱。

【0027】 於氧化時若pH值過低，則無法使鐵充分沉澱，另一方面，若pH值過高，則鈷等其他金屬亦沉澱。根據該觀點，氧化時之第一分離後液之pH值較佳為設為3.0～4.0，尤其進而較佳為設為3.0～3.5。為了調整pH值，於添加氧化劑前，可於滲出後液添加例如硫酸、鹽酸、硝酸等酸。

【0028】 又，於氧化時，將滲出後液之氧化還原電位（ $\text{ORP}_{\text{vsAg/AgCl}}$ ）、即ORP值設為較佳為300 mV～900 mV，更佳為500 mV～700 mV。於此時之ORP值過低之情形時，有鐵不被氧化之可能性，另一方面，若ORP值過高，則有鈷被氧化而以氧化物之形式沉澱之虞。

【0029】 氧化時添加之氧化劑只要為可使鐵氧化者，則並無特別限定，較佳為設為二氧化錳、正極活性物質、及/或使正極活性物質滲出所獲得之含錳之滲出殘渣。該等可使滲出後液中之鐵有效地氧化。再者，可藉由酸等使正極活性物質滲出之含錳的滲出殘渣可包含二氧化錳。

於使用上述之正極活性物質等作為氧化劑之情形時，由於產生溶解於第一分離後液之錳成為二氧化錳之析出反應，故而可將析出之錳與鐵一併去除。

【0030】 可於添加氧化劑後，添加氫氧化鈉、碳酸鈉、氨等鹼，而將pH值調整為特定之範圍。

【0031】 藉由中和步驟中之上述之中和，中和後液中之鋁離子濃度較佳為設為100 mg/L以下，更佳為設為50 mg/L以下。藉此，可有效地抑制萃取步驟中之鋁與氟之化合物之析出。再者，經由中和步驟所獲得之中和後液之氟化物離子濃度例如為10 mg/L～500 mg/L，典型而言為10 mg/L～100 mg/L，又，鈉離子濃度例如為10000 mg/L～30000 mg/L，典型而言為15000 mg/L～25000 mg/L。

【0032】 （萃取步驟）

中和步驟後，進行藉由溶劑萃取而自中和後液中萃取鋁離子之殘留部分之萃取步驟。於中和後液包含錳離子及銅離子中之至少一者之情形時，於該萃取步驟中，不僅可萃取鋁離子，亦可萃取錳離子及/或銅離子。藉由萃取步驟，可獲得已將鋁離子等去除之萃取殘留液。

【0033】 如上所述般，藉由於中和步驟中將滲出後液之pH值設為特定之範圍內進行中和，可充分降低中和後液所含之鋁離子。藉此，於萃取步驟中，幾乎不生成包含六氟鋁酸鈉（ Na_3AlF_6 ）等氫氧化鋁之析出物，藉此可防止管路之堵塞。

【0034】 具體而言，此處，較佳為對第二分離後液，使用含有磷酸酯系萃取劑及肟系萃取劑之混合萃取劑進行溶劑萃取。尤其藉由併用磷酸酯系萃取劑

及肟系萃取劑，而使鋁離子或銅離子等之分離效率明顯提高。其中，可萃取幾乎所有銅離子。

【0035】 此處，作為磷酸酯系萃取劑，例如可列舉：二-2-乙基己基磷酸（商品名：D2EHPA或DP8R）等。肟系萃取劑較佳為醛肟或醛肟為主成分者。具體而言，例如有2-羥基-5-壬基苯乙酮肟（商品名：LIX84）、5-十二基水楊醛肟（商品名：LIX860）、LIX84與LIX860之混合物（商品名：LIX984）、5-壬基水楊醛肟（商品名：ACORGAM5640）等，其中，就價格方面等而言，較佳為5-壬基水楊醛肟。

【0036】 於萃取步驟之溶劑萃取中，將pH值設為較佳為2.5～4.0，更佳為2.8～3.3。

【0037】 （回收步驟）

對於萃取步驟中所獲得之萃取殘留液，自其中回收鈷及/或鎳之同時，可視需要進一步進行鋰之回收步驟。

【0038】 更詳細而言，首先進行鈷之回收，此處，對於上述之萃取步驟之萃取殘留液，較佳為使用磷酸酯系萃取劑進行溶劑萃取，自溶劑萃取鈷離子。作為磷酸酯系萃取劑，就鎳離子與鈷離子之分離效率之觀點而言，較佳為2-乙基己基磷酸2-乙基己酯（商品名：PC-88A，Ionquest801）。

【0039】 於鈷之回收中，將pH值設為較佳為4.5～5.5，更佳為4.8～5.2。

可對於溶劑萃取後之含有鈷離子之萃取劑（有機相），進行逆萃取。於逆萃取中移動至水相側之Co藉由電解採取而回收。

【0040】 繼而，作為鎳之回收，對於鈷離子之溶劑萃取中所獲得之萃取殘留液，較佳為使用羧酸系萃取劑進行溶劑萃取，使鎳離子分離。作為羧酸系萃取劑，例如有新癸酸（neodecanoic acid）、環烷酸等，其中，就Ni之萃取能力之理由而言，較佳為新癸酸。

可對於溶劑萃取後之含有鎳離子之萃取劑（有機相）進行逆萃取。移動至水相側之Ni藉由電解採取而回收。

【0041】 其後，自鎳之回收時之溶劑萃取中所獲得之萃取後液萃取鎳離子之殘留部分及鋰離子之同時進行逆萃取，重複該萃取及逆萃取之操作而使鋰離子濃縮。藉此獲得鋰濃縮液。作為該鋰濃縮中所使用之萃取劑，較佳為使用包含2-乙基己基膦酸2-乙基己酯或二-2-乙基己基磷酸者。

可對於鋰濃縮液，視需要進行中和後，藉由碳酸化以碳酸鋰之形式回收鋰。

[實施例]

【0042】 繼而，試驗性地實施如上所述之鋰離子電池廢料之處理方法，並確認其效果，故而於以下說明。然而，此處之說明僅是為了例示，並不意欲限定於此。

【0043】 對於自鋰離子電池廢料中所獲得之包含氟化物離子及鋁離子之滲出後液，進行中和步驟及其後之萃取步驟。此處，進行複數次使中和時之pH值如圖2所示般變化之試驗而實施。

【0044】 如圖2所示可明確得知：於將中和時之pH值設為5.0～5.2之範圍內之情形時，中和後液中之Al濃度相對升高，相對於此，於將中和時之pH值設為5.3～5.5之範圍內之情形時，中和後液中之Al濃度明顯降低至100 mg/L前後。

【0045】 並且，於將中和時之pH值設為5.0～5.2之範圍內之期間，於約1～2個月產生管路之堵塞，必須暫時停止操作。相對於此，於8月25日將pH值變更為5.3～5.5之範圍內後，未發生因堵塞導致之操作停止。再者，若pH值超過5.5，則Co之損耗增大，故而不適於實際操作。

【0046】 因此，根據上述情況明確得知：可自滲出後液中將鋁離子去除，而可有效地防止管路之堵塞。

【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種鋰離子電池廢料之處理方法，其包括：滲出步驟，其利用酸使鋰離子電池廢料滲出，而獲得至少包含氟化物離子及鋁離子且上述氟化物離子之濃度為10 mg/L～2000 mg/L之滲出後液；

中和步驟，其將滲出後液中和至pH值5.3～5.5之範圍內，自滲出後液中將鋁離子之至少一部分去除，而獲得使鋁離子濃度為100 mg/L以下之中和後液；及

萃取步驟，其對中和後液進行溶劑萃取，自該中和後液中萃取鋁離子之殘留部分。

【請求項2】如請求項1之鋰離子電池廢料之處理方法，其中，於上述萃取步驟中，使用含有磷酸酯系萃取劑及肟系萃取劑之混合萃取劑對中和後液進行溶劑萃取。

【請求項3】如請求項1或2之鋰離子電池廢料之處理方法，其中，上述滲出後液進而包含錳離子及/或銅離子，且

於上述萃取步驟中，自中和後液中將錳離子及/或銅離子與鋁離子一同萃取。

【請求項4】如請求項1或2之鋰離子電池廢料之處理方法，其中，上述滲出後液進而包含鐵離子；且

於上述中和步驟中，於上述中和之前，於滲出後液添加氧化劑，將pH值調整為3.0～5.0之範圍內，並自滲出後液中將鐵離子去除。

【發明圖式】

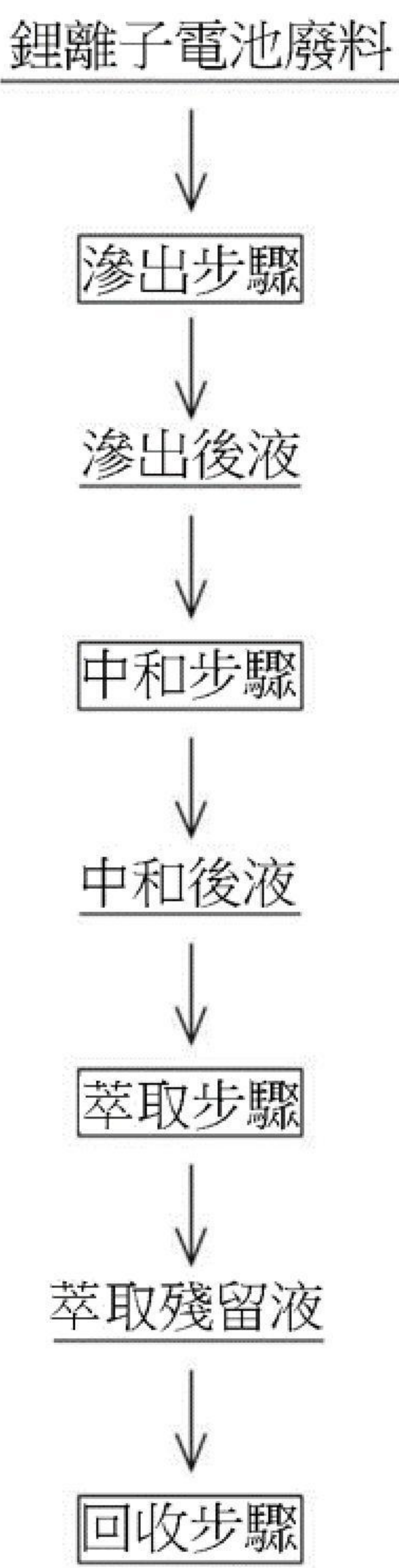


圖1

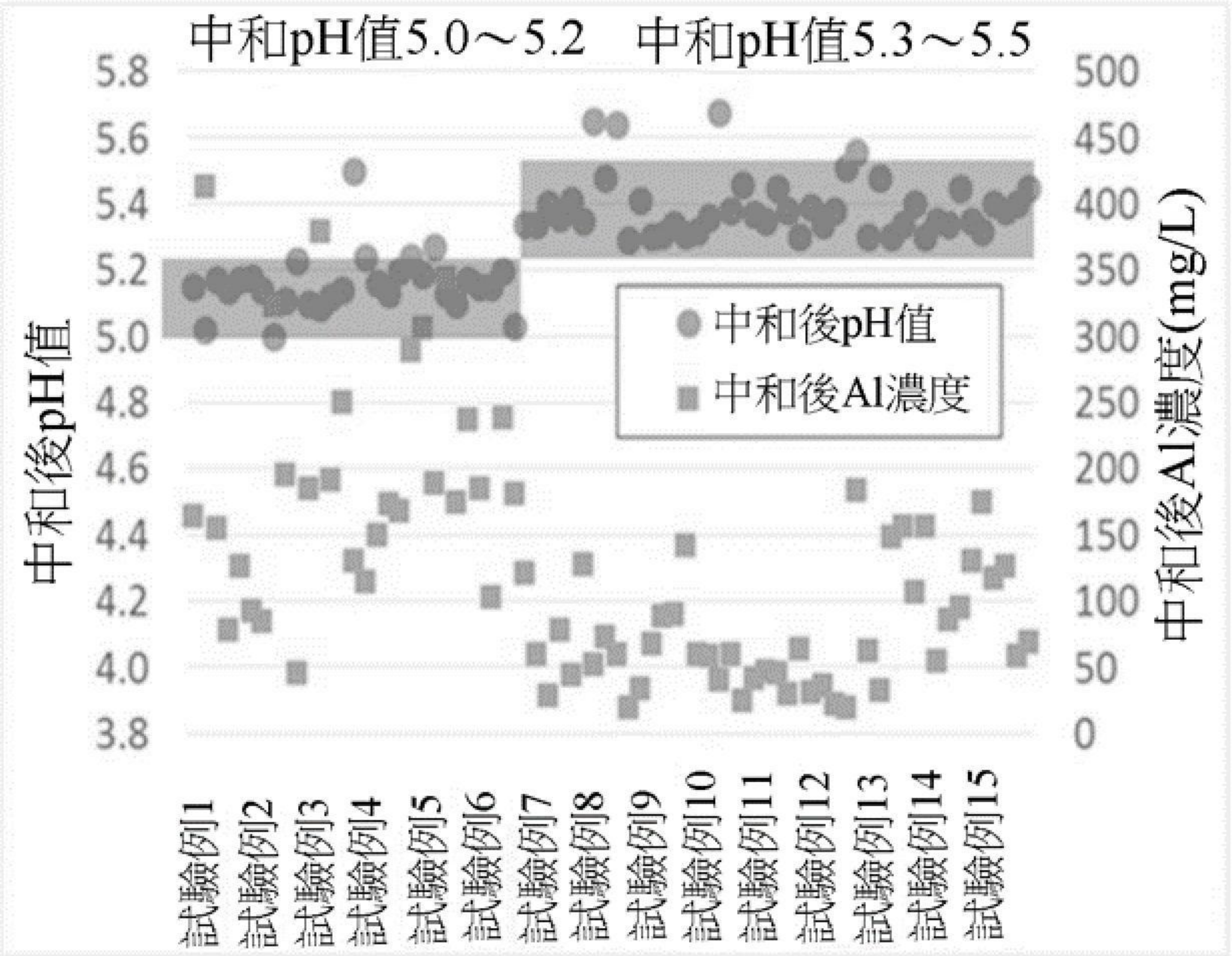


圖2