

(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
2018 年 10 月 25 日 (25.10.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/192122 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 10/54 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/092710

(22) 国际申请日: 2017 年 7 月 13 日 (13.07.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201710251699.2 2017 年 4 月 18 日 (18.04.2017) CN

(71) 申请人: 中科过程 (北京) 科技有限公司 (SINO-SCIENCE PROCESS (BEIJING) SCIENCE&TECHNOLOGY CO., LTD) [CN/CN]; 中国北京市海淀区中关村南三街 6 号五层 5328 号, Beijing 100190 (CN)。

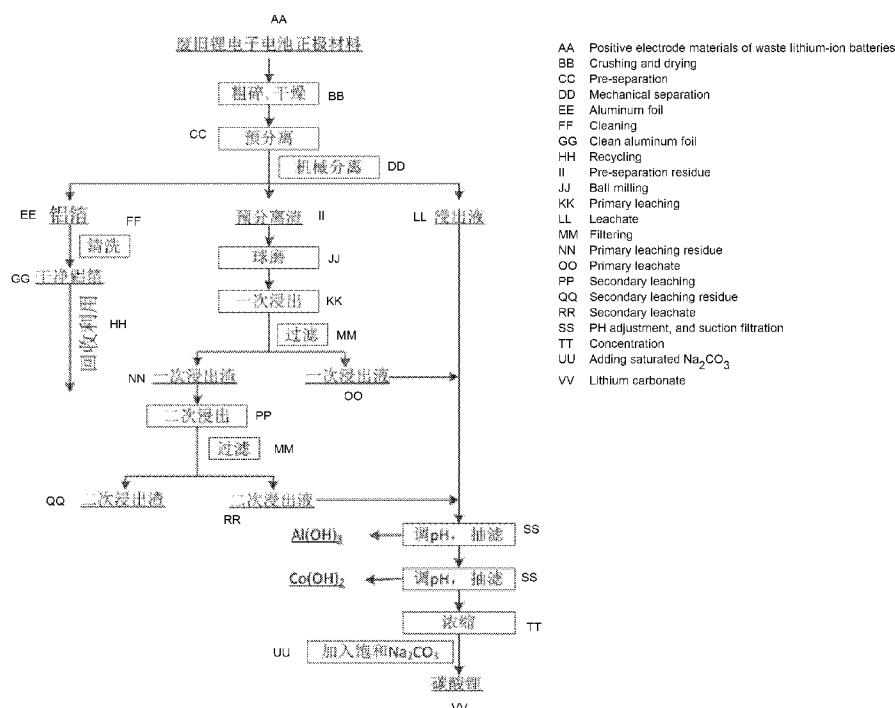
(72) 发明人: 王雪(WANG, Xue); 中国北京市朝阳区向军北里 6 号楼 2 单元 401, Beijing 100020 (CN)。

(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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,

(54) Title: METHOD FOR MIXED ACID LEACHING AND RECOVERY OF POSITIVE ELECTRODE MATERIALS OF WASTE LITHIUM ION BATTERIES

(54) 发明名称: 一种废旧锂离子电池正极材料的混酸浸出及回收方法



(57) Abstract: A method for mixed acid leaching and recovery of metal components in positive electrode materials of waste lithium ion batteries. The method comprises: performing coarse crushing and drying treatment on waste materials; performing pre-leaching on the waste materials by using a mixed acid containing a reduction agent to obtain pre-separated residues; ball milling the pre-separated residues, performing primary leaching and secondary leaching, mixing the primary and secondary leachates and the pre-leachate, adjusting the pH value of the mixture, and performing suction filtration to obtain aluminum hydroxide and raffinate containing cobalt and

NA, RW, 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, 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：

- 关于发明人身份(细则4.17(i))
- 关于申请人有权申请并被授予专利(细则4.17(ii))
- 关于申请人有权要求在先申请的优先权(细则4.17(iii))
- 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))。

lithium; adjusting the pH value of the raffinate containing cobalt and lithium at a high temperature, and performing suction filtration to obtain cobalt hydroxide and raffinate containing lithium; concentrating the raffinate containing lithium at a high temperature, and adding a saturated sodium carbonate solution to obtain high-purity lithium carbonate; and recovering aluminum foil. The process utilizes a mixed acid leaching agent, has high leaching efficiency, can acquire high-purity aluminum, aluminum hydroxide, cobalt hydroxide, and high-purity lithium carbonate (the purity being up to 99.9%) step by step, achieves efficient recovery, overall recovery and collaborative recovery of high-value metals in waste lithium-ion batteries, and has a good application prospect.

(57) 摘要：一种废旧锂离子电池正极材料中金属组分的混酸浸出及回收方法，将废料粗碎、干燥处理，用含有还原剂的混合酸进行预浸出，得到的预分离渣球磨后进行一次、二次浸出，将一次浸出液、二次浸出液与预浸出液混合并调整pH值、抽滤得到氢氧化铝和含钴含锂余液，含钴含锂余液在高温下调整pH值、抽滤得到氢氧化钴和含锂余液，含锂余液高温浓缩，加入饱和碳酸钠溶液，得到高纯碳酸锂，铝箔回收；本工艺采用混合酸浸出剂，浸出效率高，可逐步获得高纯金属铝、氢氧化铝、氢氧化钴、高纯碳酸锂(纯度达99.9%)，实现了废旧锂离子电池中高值金属的高效回收、整体回收、协同回收，具有良好的应用前景。

一种废旧锂离子电池正极材料的混酸浸出及回收方法

技术领域

本发明属于二次资源回收利用和循环经济技术领域，尤其涉及一种废旧锂离子电池正极材料中金属组分的混酸浸出及回收方法。

背景技术

随着能源储藏和供应方式的革新，锂离子电池的应用范围变得更加广泛，其应用涉及到电子产品、汽车、航空航天等多个领域。新型锂离子电池的推广和使用克服了传统能源供应和储藏方式所带来的负面环境影响，降低了储能成本。然而根据国际技术联合会统计，移动电源设备锂离子电池的平均使用寿命仅为 2~3 年，电动汽车锂离子电池的平均寿命也只有 5~8 年。因此锂离子电池的广泛使用势必会产生数量可观的废旧电池产品，这些废旧电池含有多种重金属元素和有机电解液，如果不妥善处理就会导致严重的水、空气和土壤污染。另一方面，废旧电池含有锂、钴、锰、镍、铝等高值金属元素，其中钴和镍属于稀有贵金属，锂属于战略金属，均具有很高的回收价值。因此废旧锂离子电池的妥善处理和回收，不仅能够避免其对环境的危害，还能获得较好的经济效益。

目前，国内外研究人员对废旧锂离子电池的处理和回收开展了大量的研究和探讨，其中基于湿法冶金的处理方法具有回收效率高、流程简单、工艺易控等优点，获得了广泛的关注。专利 CN102676827A 公布了从镍钴锰酸锂电池回收有价金属的方法，通过溶剂超声处理和氧化酸浸获得了镍钴锰复合碳酸盐。CN105331819A 公布了从废旧钴酸锂电池正极材料回收 Co_3O_4 的方法，通过有机酸浸和有机萃取实现了 Co 元素的分离和回收。CN103199230A 公布了一种从废旧锂电池为原料逆向回收镍锰酸锂的工艺，通过使用醋酸盐络合剂和电解的方法首先获得镍锰氧化物，然后配入锂源煅烧得到镍锰酸锂。CN103400965A 公布了一种废旧锂离子电池为原料逆向回收制备镍钴酸锂的工艺，并采用与专利 CN103199230A 相似的工艺制备镍钴酸锂。CN101599563A 公布了一种高效回收废旧锂电池中正极活性材料的方法，通过改进的酸浸和碱液调节方法，获得了废旧电池中的铜、铝等金属材料。CN101212074A 公开了一种锂离子电池正极材料

的回收方法，该方法采用机溶剂浸泡工艺回收正极材料中的有价元素。CN101217206A 公开了废旧锂电池回收中集流体的高效剥离方法，该方法将废旧锂电池的电芯机械破碎至 1~5cm，在 150~600° C 下进行热处理，热处理后的粉料通过振动筛分获得铜片和铝片。然后进一步用 2~4% 的 NaOH 溶液溶解筛上部分回收氢氧化铝。CN201310123337.7 公开了一种组合使用碱液、有机酸及有机溶剂的方法获取废旧电池正极和负极材料的方法。CN201310123337.7 和 CN201510773893.8 采用有机酸（有机羧酸）浸出实现了废旧电池中钴元素的分离和回收。CN201510242788.1 采用含有还原剂的有机酸（有机羧酸）浸出方法，实现了废旧电池正极废料中金属元素的低成本分离。

已公布的废旧锂离子电池处理和回收方法主要利用碱浸、有机酸浸、碱-酸混合浸、有机酸-有机溶液组合浸等方法选择性或全部浸出电池正极材料中的金属元素，然后通过萃取、沉淀、置换、蒸馏等方法获得金属单质、金属化合物、正极材料等。经过严格的工艺参数控制，所述的工艺方法虽然能够回收获得金属产品，但处理和回收过程往往伴随着二次污染、浸出液要求高、产品纯度低、生产成本高昂、工艺流程复杂、工业放大困难等环境和技术问题。目前还没有在工业化级别实现废旧锂离子电池正极材料中有价金属的高效浸出及有效回收。

发明内容

针对现有废旧锂离子电池回收技术存在的不足，包括回收工艺复杂、回收效率低、浸出液要求高、伴随二次污染、难以将有价金属综合回收等问题，本发明旨在提供一种废旧锂离子电池正极材料中金属组分的混酸浸出及回收方法，所述方法能简单高效的浸出 Li、Co 离子，并回收获得高纯碳酸锂、氢氧化钴、氢氧化铝、纯铝等。本发明中的混合酸以及还原剂来源范围广，原料价格便宜，浸出效率高，回收工艺操作性强，流程简单，设备要求低，可逐步获得高纯铝金属、氢氧化铝、氢氧化钴、高纯碳酸锂（纯度达 99.9%）。混合酸为有机和/或无机酸的一种或几种混合，因此浸出剂不限制为无机酸或有机酸。通过添加还原剂，大幅提高了混合酸浸出剂的浸出效率，实现了废旧锂离子电池中有价金属的高效综合回收，降低了处理成本，具有良好的应用前景。

为达此目的，本发明采用以下技术方案：

一种废旧锂离子电池正极材料中金属组分混酸浸出及回收方法，包括以下步骤：

- (1) 将钴酸锂正极废料粗碎、干燥处理；
- (2) 用含有还原剂的混合酸对正极废料进行预浸出，过滤得到铝箔、预分离渣和预浸出液；
- (3) 步骤(2)得到的铝箔经过清洗后得到干净铝箔并回收利用；
- (4) 步骤(2)得到的预分离渣球磨后继续进行一次和二次浸出，将预浸出液、一次浸出液、二次浸出液混合并调整 pH，抽滤得到氢氧化铝和含钴含锂余液；
- (5) 步骤(4)得到的含钴含锂余液在高温下调整 pH，抽滤得到氢氧化钴和含锂余液；
- (6) 步骤(5)得到的含锂余液高温浓缩处理，加入饱和碳酸钠溶液，得到白色沉淀，在抽滤、洗涤、干燥后，得到高纯碳酸锂固体。

步骤(1)将钴酸锂正极废料破碎为 1~20mm×1~20mm 的碎片，干燥处理温度为 50~200℃，干燥处理时间为 2~24h；

优选的，将钴酸锂正极废料破碎为 5~15mm×5~15mm 的碎片；

优选的，干燥处理温度为 75~175℃；

优选的，干燥处理时间为 2~15h。

步骤(2)用含有还原剂的混合酸对正极废料进行预浸出，所述酸浓度为 0.1~15mol/L，还原剂的质量百分含量为 0.1~20%，浸出 S/L 为 1~500g/L，浸出温度为 5~100℃，浸出时间为 5~480min，搅拌速度为 0~2000rpm；

优选的，所述酸浓度为 2~4mol/L；

优选的，所述混合酸为硫酸、盐酸、硝酸、三氯乙酸、三氟乙酸、柠檬酸、甲酸、乙酸有机和/或无机酸中的一种或几种混合；

优选的，所述还原剂的质量百分含量为 2~8%；

优选的，所述还原剂为亚硫酸钠、亚硫酸、硫代硫酸钠或过氧化氢中的一种或者几种的组合；

优选的，所述浸出 S/L 为 80~150g/L；

优选的，所述浸出温度为 30~80℃；

优选的，所述搅拌速度为 100~500rpm。

步骤(4)中球磨过筛的目数为 20~1000 目。

步骤(4)得到的球磨渣进行一次和二次浸出，所述酸浓度为 0.1~15mol/L，

还原剂的质量百分含量为 0.1~20%，浸出 S/L 为 1~500g/L，浸出温度为 5~100℃，浸出时间为 5~480min，搅拌速度为 0~2000rpm；所述混合酸为有机和/或无机酸中的一种或几种混合；

优选的，所述酸浓度为 2~4mol/L；

优选的，所述混合酸优选为硫酸、盐酸、硝酸、三氯乙酸、三氟乙酸、柠檬酸、甲酸、乙酸中的一种或者几种；

优选的，所述还原剂的质量百分含量为 2~8%；

优选的，所述还原剂为亚硫酸钠、亚硫酸、硫代硫酸钠或过氧化氢中的一种或者几种的组合；

优选的，所述浸出 S/L 为 80~150g/L；

优选的，所述浸出温度为 30~80℃；

优选的，所述搅拌速度为 100~500rpm。

步骤（4）将预浸出液、一次浸出液、二次浸出液混合并将 pH 调整为 3~9，抽滤得到氢氧化铝和含钴含锂余液；

优选的，所述 pH 调整为 5~6。

步骤（5）将含钴含锂余液在高温下调整 pH 的碱溶液为氢氧化钠、氨水中的一种或两种的混合；搅拌速度为 0~2000rpm；搅拌调节时间为 0.5~72h；调节 pH 的温度为 15~100℃；

优选的，所述碱溶液浓度为 0.1~10mol/L；

优选的，所述搅拌速度为 100~500rpm；

优选的，所述搅拌调节时间 2~12h。

步骤（6）加入饱和碳酸钠溶液沉淀碳酸锂的反应中分离得到的碳酸锂的纯度高于 99.9%；沉淀温度优选为 15~100℃；沉淀搅拌速度优选为 0~2000rpm；沉淀搅拌调节时间优选为 0.5~72h；洗涤所用水的温度为 30~100℃。

所述沉淀搅拌速度进一步优选为 100~500rpm；

所述加入饱和碳酸钠溶液中碳酸根离子与溶液中锂离子的摩尔比优选为 1~3:2。

作为优选的技术方案，所述正极材料中金属组分的混酸浸出和回收方法包括如下步骤：

（1）将锂电池正极废料破碎为 5~15mm×5~15mm 的碎片，干燥处理温度为

75~175℃，干燥处理时间为 2~15h；

(2) 用含有还原剂的混合酸对正极废料实行预浸出，过滤得到铝箔、预分离渣和预浸出液。所述混合酸为硫酸、盐酸、硝酸、三氯乙酸、三氟乙酸、柠檬酸、甲酸、乙酸等有机和/或无机酸的一种或几种混合，浸出液酸浓度为 2~4mol/L，还原剂的质量百分含量为 2~8%，浸出 S/L 为 80~150g/L，浸出温度为 50~80℃，浸出时间为 5~480min，搅拌速度为 100~500rpm，还原剂为亚硫酸钠、亚硫酸、硫代硫酸钠或过氧化氢中的一种或者几种的组合；

(3) 步骤(2)得到的铝箔经过清洗后得到干净铝箔并回收利用；

(4) 步骤(2)得到的预分离渣球磨（球磨过筛的目数为 20~1000 目）后并进行一次和二次浸出，将预浸出液、一次浸出液、二次浸出液混合并调整 pH，抽滤得到氢氧化铝和含钴含锂余液；预分离渣球磨时间为 2~5h。浸出液酸浓度为 2~4mol/L，还原剂的质量百分含量为 2~8%，浸出 S/L 为 80~150g/L，浸出温度为 50~80℃，浸出时间为 5~480min，搅拌速度为 100~500rpm，还原剂为亚硫酸钠、亚硫酸、硫代硫酸钠或过氧化氢中的一种或者几种的组合，混合酸为硫酸、盐酸、硝酸、三氯乙酸、三氟乙酸、柠檬酸、甲酸、乙酸等有机和/或无机酸的一种或几种混合；

(5) 步骤(4)得到的含钴含锂余液在高温下调整 pH，抽滤得到氢氧化钴和含锂余液。高温下调整 pH 的溶液为氢氧化钠、氨水中的一种或两种的混合，碱浓度为 0.1~10mol/L，搅拌速度为 100~500rpm，搅拌调节时间为 2~12h，调节 pH 的温度为 10~90℃；

(6) 步骤(5)得到的含锂余液高温浓缩处理，加入饱和碳酸钠溶液，得到白色沉淀，在抽滤、洗涤、干燥后，得到高纯碳酸锂固体。沉淀温度为 15~100℃，搅拌速度为 100~500rpm，搅拌调节时间为 2~12h，加入的碳酸根离子与溶液中锂离子摩尔比例为 1~3:2，洗涤所用水的温度为 90~100℃。

与现有技术相比，本发明的有益效果为：

(1) 本发明混合酸及还原剂来源范围广，原料价格便宜，浸出效率高。混酸及还原剂混合可有效浸出正极材料中的高值金属组分 Li 和 Co。简化了现有技术各金属组分分离提纯的复杂流程，降低了生产成本；

(2) 本发明涉及的混合酸为硫酸、盐酸、硝酸、三氯乙酸、三氟乙酸、柠檬酸、

甲酸、乙酸等有机和/或无机酸的一种或几种混合。混酸浸出剂可采用有机和/或无机酸等混合方式制备，添加剂含量低，与单纯的有机酸浸出剂相比，原料门槛低；

(3) 本发明提供的正极材料中金属组分综合回收方法操作性强，工艺流程简单，设备要求低，可分步获得高纯铝金属、氢氧化铝、氢氧化钴、高纯碳酸锂（纯度达 99.9%）。

附图说明

图 1 为本发明一种废旧锂离子电池正极材料中金属组分混酸浸出及回收的工艺流程图。

具体实施方式

下面结合附图并通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。领域的技术人员应该明了，所述的实施例仅仅是帮助理解本发明，不应视为对本发明的具体限制。

一种废旧锂离子电池正极材料中金属组分混酸浸出及回收方法，如图 1 所示，所述优选的工艺包括如下步骤：

(1) 将锂电池正极废料破碎为 $5\sim 15\text{mm}\times 5\sim 15\text{mm}$ 的碎片，干燥处理温度为 $75\sim 175^{\circ}\text{C}$ ，干燥处理时间为 $2\sim 15\text{h}$ ；

(2) 用含有还原剂的混合酸对正极废料实行预浸出，过滤得到铝箔、预分离渣和预浸出液。所述混合酸为硫酸、盐酸、硝酸、三氯乙酸、三氟乙酸、柠檬酸、甲酸、乙酸等有机和/或无机酸的一种或几种混合，浸出液酸浓度为 $2\sim 4\text{mol/L}$ ，还原剂的质量百分含量为 $2\sim 8\%$ ，浸出 S/L 为 $80\sim 150\text{g/L}$ ，浸出温度为 $50\sim 80^{\circ}\text{C}$ ，浸出时间为 $5\sim 480\text{min}$ ，搅拌速度为 $100\sim 500\text{rpm}$ ，还原剂为亚硫酸钠、亚硫酸、硫代硫酸钠或过氧化氢中的一种或者几种的组合；

(3) 步骤 (2) 得到的铝箔经过清洗后得到干净铝箔并回收利用；

(4) 步骤 (2) 得到的预分离渣球磨后（球磨过筛的目数为 $20\sim 1000$ 目）并进行一次和二次浸出，将预浸出液、一次浸出液、二次浸出液混合并调整 pH，抽滤得到氢氧化铝和含钴含锂余液。预分离渣球磨时间为 $2\sim 5\text{h}$ 。浸出混合酸为硫酸、盐酸、硝酸、三氯乙酸、三氟乙酸、柠檬酸、甲酸、乙酸等有机和/或无机酸的一种或几种混合，浸出液酸浓度为 $2\sim 4\text{mol/L}$ ，还原剂的质量百分含量为 $2\sim 8\%$ ，浸

出 S/L 为 80~150g/L, 浸出温度为 50~80℃, 浸出时间为 5~480min, 搅拌速度为 100~500rpm, 还原剂为亚硫酸钠、亚硫酸、硫代硫酸钠或过氧化氢中的一种或者几种的组合;

(5) 步骤(4)得到的含钴含锂余液在高温下调整 pH, 抽滤得到氢氧化钴和含锂余液。高温下调整 pH 的溶液为氢氧化钠、氨水中的一种或两种的混合, 碱浓度为 0.1~10mol/L, 搅拌速度为 100~500rpm, 搅拌调节时间为 2~12h, 调节 pH 的温度为 10~90℃;

(6) 步骤(5)得到的含锂余液高温浓缩处理, 加入饱和碳酸钠溶液, 得到白色沉淀, 在抽滤、洗涤、干燥后, 得到高纯碳酸锂固体。沉淀温度为 15~100℃, 搅拌速度为 100~500rpm, 搅拌调节时间为 2~12h, 加入的碳酸根离子与溶液中锂离子的摩尔比例为 1~3:2, 洗涤所用水的温度为 90~100℃。

实施例

本发明的一部分实施例, 而不是全部实施例, 基于本发明中的实施例, 本领域技术人员在没有做出创新性劳动前提下所获得的所有其他实施例, 都属于本发明的保护范围。

实施例 1

将 200g 锂电池正极废料破碎为 10mm×10mm 的碎片, 干燥处理温度为 95℃, 干燥处理时间为 3h;

表 1 废旧锂离子电池正极材料金属元素组成

金属	Co	Ni	Fe	Mn	Al	Li
含量 (wt.%)	15.33	11.27	8.9	7.4	3.05	2.96

用含有过氧化氢和亚硫酸钠为还原剂的硝酸、硫酸(5vol.%)和柠檬酸(35vol.%)混合酸对正极废料实行预浸出, 过滤得到铝箔、预分离渣和预浸出液; 所述酸浓度为 3mol/L, 还原剂的质量百分含量为 5%, 浸出 S/L 为 100g/L, 浸出温度为 60℃, 浸出时间为 120min, 搅拌速度为 150rpm; 得到铝箔、预分离渣与预浸出液。得到的铝箔经过清洗后得到干净铝箔;

得到的预分离渣球磨后(球磨过筛的目数为 200 目)用含有过氧化氢和亚硫酸钠为还原剂的硝酸、硫酸(5vol.%)和柠檬酸(35vol.%)混合酸对其进行一次和二次浸出, 将预浸出液、一次浸出液、二次浸出液混合并调整 pH; 抽滤得到氢氧化铝(纯度 99.7%)和含钴含锂余液。预分离渣球磨时间为 4h; 所述酸浓度为

3mol/L, 还原剂的质量百分含量为 5%, 浸出 S/L 为 100g/L, 浸出温度为 60℃, 浸出时间为 200min, 搅拌速度为 150rpm;

得到的含钴含锂余液在 70℃下用氢氧化钠调整 pH 为 5, 抽滤得到氢氧化钴(纯度 99.7%)和含锂余液。所述碱浓度为 1.5mol/L, 搅拌速度为 150rpm, 搅拌调节时间为 4h;

得到的含锂余液 90℃下浓缩处理, 加入饱和碳酸钠溶液, 得到白色沉淀, 在抽滤、洗涤、干燥后, 得到高纯碳酸锂固体(纯度 99.94%); 沉淀搅拌速度为 150rpm; 搅拌调节时间为 4h; 碳酸根离子加入量与溶液中锂离子的摩尔比例为控制为 2:1; 洗涤所用水的温度为 100℃。

实施例 2

将 200g 锂电池正极废料破碎为 15mm×15mm 的碎片, 干燥处理温度为 105℃, 干燥处理时间为 4h;

表 2 废旧锂离子电池正极材料金属元素组成

金属	Co	Ni	Fe	Mn	Al	Li
含量 (wt.%)	10.31	8.71	7.45	7.01	4.35	3.46

用含有过氧化氢和亚硫酸钠为还原剂的三氯乙酸和硫酸(25vol.%)混合酸对正极废料实行预浸出, 过滤得到铝箔、预分离渣和预浸出液; 所述酸浓度为 2.5mol/L, 还原剂的质量百分含量为 3%, 浸出 S/L 为 80g/L, 浸出温度为 55℃, 浸出时间为 80min, 搅拌速度为 200rpm; 得到铝箔、预分离渣与预浸出液。得到的铝箔经过清洗后得到干净铝箔;

得到的预分离渣球磨后(球磨过筛的目数为 200 目)用含有过氧化氢和亚硫酸钠为还原剂的三氯乙酸和硫酸(25vol.%)混合酸进行一次和二次浸出, 将预浸出液、一次浸出液、二次浸出液混合并调整 pH, 抽滤得到氢氧化铝(纯度 99.6%)和含钴含锂余液。预分离渣球磨时间为 3h; 所述酸浓度为 2.5mol/L, 还原剂的质量百分含量为 3%, 浸出 S/L 为 80g/L, 浸出温度为 55℃, 浸出时间为 80min, 搅拌速度为 200rpm;

得到的含钴含锂余液在 50℃下用氢氧化钠调整 pH 为 6, 抽滤得到氢氧化钴(纯度 99.8%)和含锂余液。所述碱浓度为 1mol/L, 搅拌速度为 200rpm, 搅拌调节时间为 2h;

得到的含锂余液 70℃下浓缩处理, 加入饱和碳酸钠溶液, 得到白色沉淀, 在抽滤、洗涤、干燥后, 得到高纯碳酸锂固体(纯度 99.92%); 沉淀搅拌速度为 200rpm; 搅拌调节时间为 2h; 碳酸根离子加入量与溶液中锂离子的摩尔比例为控制为 1.5:1; 洗涤所用水的温度为 90℃。

申请人声明, 本发明通过上述实施例来说明本发明的工艺方法, 但本发明并不局限于上述工艺步骤, 即不意味着本发明必须依赖上述工艺步骤才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了, 对本发明的任何改进, 对本发明所选用原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等, 均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

1. 一种基于混合酸浸出的锂离子电池正极废料的回收方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

- (1) 将钴酸锂正极废料粗碎、干燥处理;
- (2) 用含有还原剂的混合酸对正极废料进行预浸出, 过滤得到铝箔、预分离渣和预浸出液;
- (3) 步骤(2)得到的铝箔经过清洗后得到干净铝箔并回收利用;
- (4) 步骤(2)得到的预分离渣球磨后继续进行一次和二次浸出, 将预浸出液、一次浸出液、二次浸出液混合并调整 pH, 抽滤得到氢氧化铝和含钴含锂余液;
- (5) 步骤(4)得到的含钴含锂余液在高温下调整 pH, 抽滤得到氢氧化钴和含锂余液;
- (6) 步骤(5)得到的含锂余液高温浓缩处理, 加入饱和碳酸钠溶液, 得到白色沉淀, 在抽滤、洗涤、干燥后, 得到高纯碳酸锂固体。

2. 根据权利要求1所述方法, 其特征在于, 步骤(1)将钴酸锂正极废料破碎为 1~20mm×1~20mm 的碎片, 干燥处理温度为 50~200℃, 干燥处理时间为 2~24h;
优选的, 将钴酸锂正极废料破碎为 5~15mm×5~15mm 的碎片;
优选的, 干燥处理温度为 75~175℃;
优选的, 干燥处理时间为 2~15h。

3. 根据权利要求1所述方法, 其特征在于, 步骤(2)用含有还原剂的混合酸对正极废料进行预浸出, 所述酸浓度为 0.1~15mol/L, 还原剂的质量百分含量为 0.1~20%, 浸出 S/L 为 1~500g/L, 浸出温度为 5~100℃, 浸出时间为 5~480min, 搅拌速度为 0~2000rpm;

优选的, 所述酸浓度为 2~4mol/L;

优选的, 所述混合酸为硫酸、盐酸、硝酸、三氯乙酸、三氟乙酸、柠檬酸、甲酸、乙酸有机和/或无机酸中的一种或几种混合;

优选的, 所述还原剂的质量百分含量为 2~8%;

优选的, 所述还原剂为亚硫酸钠、亚硫酸、硫代硫酸钠或过氧化氢中的一种或者几种的组合;

优选的, 所述浸出 S/L 为 80~150g/L;

优选的, 所述浸出温度为 30~80℃;

优选的, 所述搅拌速度为 100~500rpm。

4. 根据权利要求 1 所述方法, 其特征在于, 步骤(4)中球磨过筛的目数为 20~1000 目。

5. 根据权利要求 1 所述方法, 其特征在于, 步骤(4)得到的球磨渣进行一次和二次浸出, 所述酸浓度为 0.1~15mol/L, 还原剂的质量百分含量为 0.1~20%, 浸出 S/L 为 1~500g/L, 浸出温度为 5~100℃, 浸出时间为 5~480min, 搅拌速度为 0~2000rpm; 所述混合酸为有机和/或无机酸中的一种或几种混合;

优选的, 所述酸浓度为 2~4mol/L;

优选的, 所述混合酸优选为硫酸、盐酸、硝酸、三氯乙酸、三氟乙酸、柠檬酸、甲酸、乙酸中的一种或者几种;

优选的, 所述还原剂的质量百分含量为 2~8%;

优选的, 所述还原剂为亚硫酸钠、亚硫酸、硫代硫酸钠或过氧化氢中的一种或者几种的组合;

优选的, 所述浸出 S/L 为 80~150g/L;

优选的, 所述浸出温度为 30~80℃;

优选的, 所述搅拌速度为 100~500rpm。

6. 根据权利要求 1 所述方法, 其特征在于, 步骤(4)将预浸出液、一次浸出液、二次浸出液混合并将 pH 调整为 3~9, 抽滤得到氢氧化铝和含钴含锂余液;

优选的, 所述 pH 调整为 5~6。

7. 根据权利要求 1 所述方法, 其特征在于, 步骤(5)将含钴含锂余液在高温下调整 pH 的碱溶液为氢氧化钠、氨水中的一种或两种的混合; 搅拌速度为 0~2000rpm; 搅拌调节时间为 0.5~72h; 调节 pH 的温度为 15~100℃;

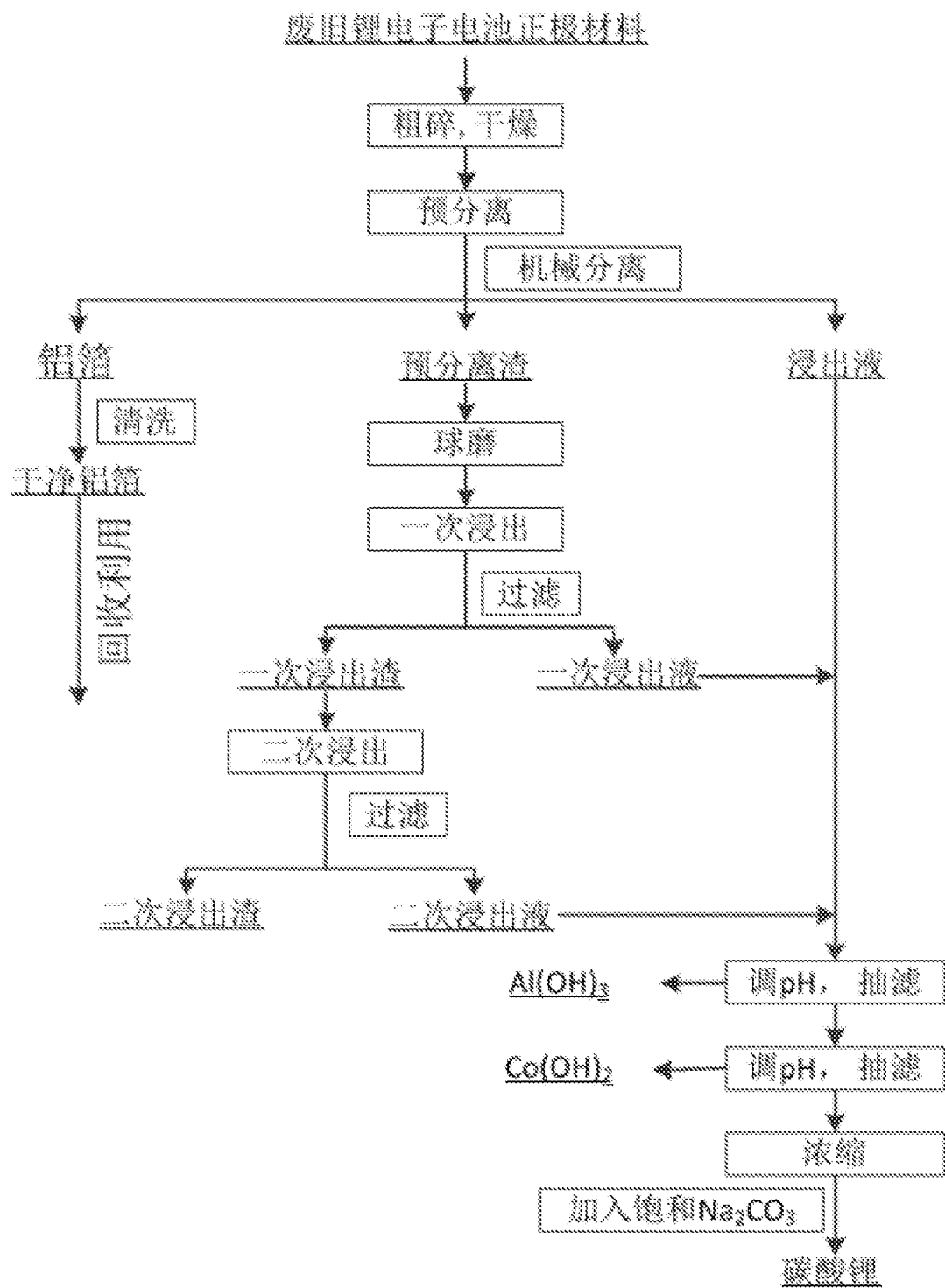
优选的, 所述碱溶液浓度为 0.1~10mol/L;

优选的, 所述搅拌速度为 100~500rpm;

优选的, 所述搅拌调节时间 2~12h。

8. 根据权利要求 1 所述方法, 其特征在于, 步骤(6)加入饱和碳酸钠溶液沉淀碳酸锂的反应中分离得到的碳酸锂的纯度高于 99.9%; 沉淀温度优选为 15~100℃; 沉淀搅拌速度优选为 0~2000rpm; 沉淀搅拌调节时间优选为 0.5~72h; 洗涤所用水的温度为 30~100℃。

9. 根据权利要求 8 所述方法，其特征在于，所述沉淀搅拌速度进一步优选为 100~500rpm。
10. 根据权利要求 8 所述的方法，其特征在于，所述加入饱和碳酸钠溶液中碳酸根离子与溶液中锂离子的摩尔比优选为 1~3:2。



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/092710

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/54 (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)

H01M 10/-

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)

CNXTX; CNABS; DWPI; SIPOABS; CNKI; 中科过程, 王雪, 锂, 正极, 浸出, 钴酸锂, 氢氧化钴, 混合酸, 碎, 干燥, 抽滤, 过滤, 沉淀, 碳酸锂, 浓缩, 硫酸, 盐酸, 硝酸, 三氯乙酸, 三氟乙酸, 柠檬酸, 甲酸, 乙酸, 还原, 亚硫酸钠, 亚硫酸, 硫代硫酸钠, 过氧化氢, 球磨, 筛, 搅拌, recover???, recylcl???, anode, lithiumion, acid, leach???, aluminum, cobalt???, filter???, smash???, crush???, dry???, filt+, mill +

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 106848471 A (ZHONGKE PROCESS (BEIJING) TECHNOLOGY CO., LTD.), 13 June 2017 (13.06.2017), claims 1-10	1-10
Y	CN 102703706 A (CHERY AUTOMOBILE CO., LTD.), 03 October 2012 (03.10.2012), description, paragraphs [0063]-[0072], and figure 1	1-10
Y	CN 104868190 A (INSTITUTE OF PROCESS ENGINEERING, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 26 August 2015 (26.08.2015), description, paragraphs [0094]-[0113], and figure 1	1-10
A	CN 106505270 A (JINGMEN GEM CO., LTD.), 15 March 2017 (15.03.2017), entire document	1-10
A	EP 2963706 A1 (NISSAN MOTOR CO., LTD.), 06 January 2016 (06.01.2016), entire document	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“&” document member of the same patent family
“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	

Date of the actual completion of the international search 04 January 2018	Date of mailing of the international search report 19 January 2018
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer LI, Na Telephone No. (86-10) 62413499

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/092710

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 106848471 A	13 June 2017	None	
CN 102703706 A	03 October 2012	CN 102703706 B	25 March 2015
CN 104868190 A	26 August 2015	CN 104868190 B	12 September 2017
CN 106505270 A	15 March 2017	None	
EP 2963706 A1	06 January 2016	US 9843033 B2	12 December 2017
		KR 20150121009 A	28 October 2015
		EP 2963706 A4	30 November 2016
		KR 20160102083 A	26 August 2016
		US 2016013471 A1	14 January 2016
		JP WO 2014133063 A1	02 February 2017
		WO 2014133063 A1	04 September 2014
		KR 101669385 B1	25 October 2016
		JP 6229709 B2	15 November 2017
		CN 105122516 B	29 March 2017
		CN 105122516 A	02 December 2015

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/092710

A. 主题的分类 H01M 10/54 (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) H01M10/- 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)) CNTXT; CNABS; DWPI; SIPOABS; CNKI; 中科过程, 王雪, 锂, 正极, 浸出, 钴酸锂, 氢氧化钴, 混合酸, 碎, 干燥, 抽滤, 过滤, 沉淀, 碳酸锂, 浓缩, 硫酸, 盐酸, 硝酸, 三氯乙酸, 三氟乙酸, 柠檬酸, 甲酸, 乙酸, 还原, 亚硫酸钠, 亚硫酸, 硫代硫酸钠, 过氧化氢, 球磨, 筛, 搅拌, recover???, recycl???, anode, lithiumion, acid, leach???, aluminum, cobalt???, filter???, smash???, crush???, dry???, filt+, mill+																				
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 106848471 A (中科过程北京科技有限公司) 2017年 6月 13日 (2017 - 06 - 13) 权利要求1-10</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 102703706 A (奇瑞汽车股份有限公司) 2012年 10月 3日 (2012 - 10 - 03) 说明书第[0063]-[0072]段、附图1</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 104868190 A (中国科学院过程工程研究所) 2015年 8月 26日 (2015 - 08 - 26) 说明书第[0094]-[0113]段、附图1</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 106505270 A (荆门市格林美新材料有限公司) 2017年 3月 15日 (2017 - 03 - 15) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>EP 2963706 A1 (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 2016年 1月 6日 (2016 - 01 - 06) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 106848471 A (中科过程北京科技有限公司) 2017年 6月 13日 (2017 - 06 - 13) 权利要求1-10	1-10	Y	CN 102703706 A (奇瑞汽车股份有限公司) 2012年 10月 3日 (2012 - 10 - 03) 说明书第[0063]-[0072]段、附图1	1-10	Y	CN 104868190 A (中国科学院过程工程研究所) 2015年 8月 26日 (2015 - 08 - 26) 说明书第[0094]-[0113]段、附图1	1-10	A	CN 106505270 A (荆门市格林美新材料有限公司) 2017年 3月 15日 (2017 - 03 - 15) 全文	1-10	A	EP 2963706 A1 (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 2016年 1月 6日 (2016 - 01 - 06) 全文	1-10
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
PX	CN 106848471 A (中科过程北京科技有限公司) 2017年 6月 13日 (2017 - 06 - 13) 权利要求1-10	1-10																		
Y	CN 102703706 A (奇瑞汽车股份有限公司) 2012年 10月 3日 (2012 - 10 - 03) 说明书第[0063]-[0072]段、附图1	1-10																		
Y	CN 104868190 A (中国科学院过程工程研究所) 2015年 8月 26日 (2015 - 08 - 26) 说明书第[0094]-[0113]段、附图1	1-10																		
A	CN 106505270 A (荆门市格林美新材料有限公司) 2017年 3月 15日 (2017 - 03 - 15) 全文	1-10																		
A	EP 2963706 A1 (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 2016年 1月 6日 (2016 - 01 - 06) 全文	1-10																		
☐ 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 “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 2018年 1月 4日		国际检索报告邮寄日期 2018年 1月 19日																		
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局 (ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		受权官员 李娜 电话号码 (86-10)62413499																		

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2017/092710

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	106848471	A	2017年 6月 13日	无	
CN	102703706	A	2012年 10月 3日	CN 102703706	B 2015年 3月 25日
CN	104868190	A	2015年 8月 26日	CN 104868190	B 2017年 9月 12日
CN	106505270	A	2017年 3月 15日	无	
EP	2963706	A1	2016年 1月 6日	US 9843033	B2 2017年 12月 12日
				KR 20150121009	A 2015年 10月 28日
				EP 2963706	A4 2016年 11月 30日
				KR 20160102083	A 2016年 8月 26日
				US 2016013471	A1 2016年 1月 14日
				JP WO2014133063	A1 2017年 2月 2日
				WO 2014133063	A1 2014年 9月 4日
				KR 101669385	B1 2016年 10月 25日
				JP 6229709	B2 2017年 11月 15日
				CN 105122516	B 2017年 3月 29日
				CN 105122516	A 2015年 12月 2日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)