



(21)申請案號：112106545 (22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 02 月 22 日

(51)Int. Cl. : C01D15/00 (2006.01) H01M10/54 (2006.01)
H01M10/0525(2010.01) C22B7/00 (2006.01)
C22B15/00 (2006.01) C22B23/00 (2006.01)
C22B26/12 (2006.01) C22B47/00 (2006.01)

(30)優先權：2022/02/23 美國 63/312,978

(71)申請人：新加坡商綠色鋰離子私人有限公司 (新加坡) GREEN LI-ION PTE. LTD (SG)
新加坡

(72)發明人：艾克亨迪 艾布雷席姆 AKHONDI, EBRAHIM (IR)；卡塔爾 雷薩 KATAL, REZA (IR)

(74)代理人：陳長文；張哲倫；李協書

(56)參考文獻：

TW	202105823A	TW	202107764A
TW	202111131A	CN	109075407A
JP	2014-156648A	WO	2020/109045A1

審查人員：林峯州

申請專利範圍項數：57 項 圖式數：20 共 128 頁

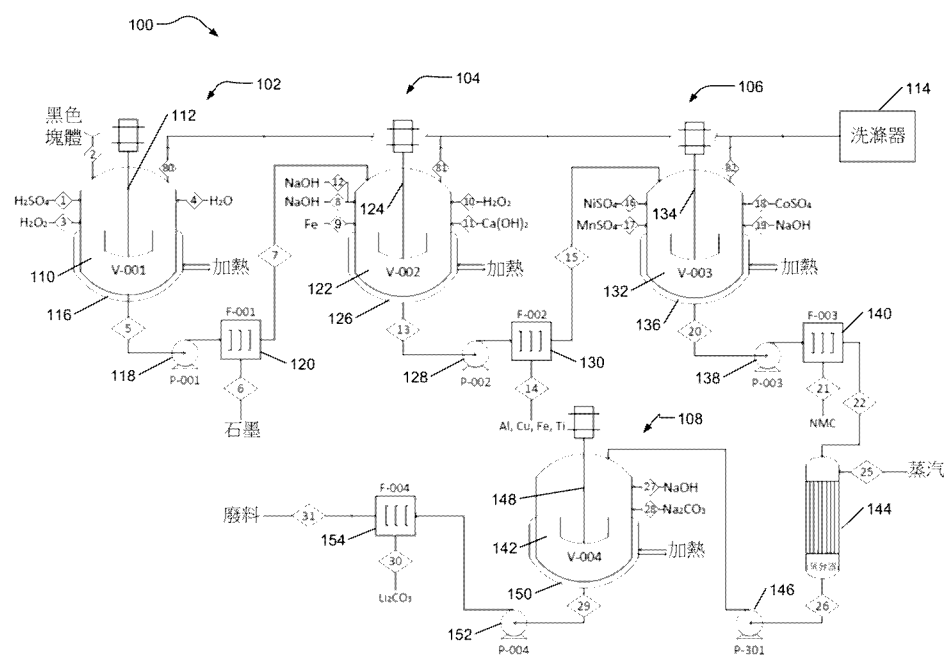
(54)名稱
用於純化及再循環鋰離子電池廢料流之方法及系統

(57)摘要

用於自鋰離子電池廢料流中回收金屬的方法及系統包括：視情況執行瀝濾製程以形成瀝濾液流；在第一反應器中純化該瀝濾液流以移除氟(F)、磷酸鹽(P)及一或多種選自由銅(Cu)、鋁(Al)、鐵(Fe)及鈦(Ti)組成之群的雜質金屬；如下自純化的濾液流中分離出鎳(Ni)、錳(Mn)及鈷(Co)：將純化之濾液流輸入(i)反應器中以便藉由提高 pH 來執行共沈澱製程或輸入(ii)一或多個層析管柱中以產生包含鋰(Li)及一或多種回收產物的中間物液流，該等回收產物包含鎳(Ni)、錳(Mn)及鈷(Co)中之一或多者。可將中間物液流引入鋰沈澱反應器中以使至少一種含鋰(Li)化合物沈澱。

Processes and systems for recovering metals from a lithium-ion battery waste stream include optionally conducting a leaching process to form a leachate stream, purifying the leachate stream in a first reactor to remove fluorine (F), phosphate (P), and one or more impurity metals selected from the group consisting of: copper (Cu), aluminum (Al), iron (Fe), and titanium (Ti), separating nickel (Ni), manganese (Mn), and cobalt (Co) from the purified filtrate liquid stream by passing the purified filtrate liquid stream into (i) a reactor for conducting a co-precipitation process by increasing pH or (ii) one or more chromatographic columns to generate an intermediate liquid stream comprising lithium (Li) and one or more recovered products comprising one or more of nickel (Ni), manganese (Mn), and cobalt (Co). The intermediate liquid stream can be introduced into a lithium precipitation reactor to precipitate at least one compound comprising lithium (Li).

指定代表圖：



【圖1】

符號簡單說明：

- 1:無機酸/來源或容器
- 2:黑色塊體
- 3:氧化劑
- 4:去離子水/來源或容器
- 5:瀝濾液流
- 6:石墨/固體
- 7:濾液流/瀝濾液/廢料液流
- 8:第一無機鹼
- 9:鐵(Fe)源/鐵(Fe)粉/鐵(Fe)粉源
- 10:氧化劑/來源或容器
- 11:鈣及氧之來源/氧化鈣源/來源或容器/氫氧化鈣(Ca(OH)₂)
- 12:氫氧化鈉(NaOH)/第二無機鹼
- 13:液體廢料流
- 14:第二滲餘物
- 15:濾液流/液流
- 16:硫酸鎳(NiSO₄)
- 17:硫酸錳(MnSO₄)
- 18:硫酸鈷(CoSO₄)
- 19:氫氧化鈉(NaOH)
- 20:第三濾液
- 21:滲餘物
- 22:第三濾液
- 25:餾出物流/水/滲透水
- 26:濃縮物流/硫酸鋰/淤渣
- 27:氫氧化鈉(NaOH)
- 28:碳酸鈉(Na₂CO₃)
- 29:容器內容物

30:碳酸鋰產物/產物

Li_2CO_3 濾餅

31:第四濾液

80:氣體

81:氣體

82:氣體

100:根據本發明之一個

示例實施例自一或多

個用過的鋰離子電池

中移除雜質及回收各

種貴金屬的方法/系統

102:瀝濾單元或階段

104:雜質移除單元或階段

106:沈澱單元或階段/
金屬回收階段/共沈澱
階段

108:沈澱單元或階段

110:反應器或容器

112:攪拌器

114:洗滌器

116:夾套

118:泵浦

120:過濾器

122:反應器或容器

124:攪拌器

126:夾套

128:泵浦

130:過濾器

132:反應器或容器

134:攪拌器

136:夾套

138:泵浦

140:過濾器

142:反應器或容器

144:蒸發器

146:泵浦

148:攪拌器

- 150:夾套
- 152:泵浦
- 154:過濾器
- F-001:過濾器
- F-002:過濾器
- F-003:過濾器
- F-004:過濾器
- P-001:泵浦
- P-002:泵浦
- P-003:泵浦
- P-004:泵浦
- P-301:泵浦
- V-001:反應器
- V-002:反應器
- V-003:反應器
- V-004:反應器



I847562

【發明摘要】

【中文發明名稱】

用於純化及再循環鋰離子電池廢料流之方法及系統

【英文發明名稱】

PROCESSES AND SYSTEMS FOR PURIFYING AND RECYCLING
LITHIUM-ION BATTERY WASTE STREAMS

【中文】

用於自鋰離子電池廢料流中回收金屬的方法及系統包括：視情況執行瀝濾製程以形成瀝濾液流；在第一反應器中純化該瀝濾液流以移除氟(F)、磷酸鹽(P)及一或多種選自由銅(Cu)、鋁(Al)、鐵(Fe)及鈦(Ti)組成之群的雜質金屬；如下自純化的濾液流中分離出鎳(Ni)、錳(Mn)及鈷(Co)：將純化之濾液流輸入(i)反應器中以便藉由提高pH來執行共沈澱製程或輸入(ii)一或多個層析管柱中以產生包含鋰(Li)及一或多種回收產物的中間物液流，該等回收產物包含鎳(Ni)、錳(Mn)及鈷(Co)中之一或多者。可將中間物液流引入鋰沈澱反應器中以使至少一種含鋰(Li)化合物沈澱。

【英文】

Processes and systems for recovering metals from a lithium-ion battery waste stream include optionally conducting a leaching process to form a leachate stream, purifying the leachate stream in a first reactor to remove fluorine (F), phosphate (P), and one or more impurity metals selected from the group consisting of: copper (Cu), aluminum (Al), iron (Fe), and titanium (Ti), separating nickel (Ni), manganese (Mn), and cobalt (Co) from the purified filtrate liquid stream by passing the purified filtrate liquid stream into (i) a reactor for conducting a co-precipitation process by increasing

pH or (ii) one or more chromatographic columns to generate an intermediate liquid stream comprising lithium (Li) and one or more recovered products comprising one or more of nickel (Ni), manganese (Mn), and cobalt (Co). The intermediate liquid stream can be introduced into a lithium precipitation reactor to precipitate at least one compound comprising lithium (Li).

【指定代表圖】

圖 1

【代表圖之符號簡單說明】

- 1: 無機酸/來源或容器
- 2: 黑色塊體
- 3: 氧化劑
- 4: 去離子水/來源或容器
- 5: 瀝濾液流
- 6: 石墨/固體
- 7: 濾液流/瀝濾液/廢料液流
- 8: 第一無機鹼
- 9: 鐵(Fe)源/鐵(Fe)粉/鐵(Fe)粉源
- 10: 氧化劑/來源或容器
- 11: 鈣及氧之來源/氧化鈣源/來源或容器/氫氧化鈣($\text{Ca}(\text{OH})_2$)
- 12: 氫氧化鈉(NaOH)/第二無機鹼
- 13: 液體廢料流
- 14: 第二滲餘物
- 15: 濾液流/液流

16: 硫酸鎳(NiSO_4)

17: 硫酸錳(MnSO_4)

18: 硫酸鈷(CoSO_4)

19: 氫氧化鈉(NaOH)

20: 第三濾液

21: 滲餘物

22: 第三濾液

25: 餾出物流/水/滲透水

26: 濃縮物流/硫酸鋰/淤渣

27: 氫氧化鈉(NaOH)

28: 碳酸鈉(Na_2CO_3)

29: 容器內容物

30: 碳酸鋰產物/產物 Li_2CO_3 濾餅

31: 第四濾液

80: 氣體

81: 氣體

82: 氣體

100: 根據本發明之一個示例實施例自一或多個用過的鋰離子電池中
移除雜質及回收各種貴金屬的方法/系統

102: 瀝濾單元或階段

104: 雜質移除單元或階段

106: 沈澱單元或階段/金屬回收階段/共沈澱階段

108: 沈澱單元或階段

- 110: 反應器或容器
- 112: 攪拌器
- 114: 洗滌器
- 116: 夾套
- 118: 泵浦
- 120: 過濾器
- 122: 反應器或容器
- 124: 攪拌器
- 126: 夾套
- 128: 泵浦
- 130: 過濾器
- 132: 反應器或容器
- 134: 攪拌器
- 136: 夾套
- 138: 泵浦
- 140: 過濾器
- 142: 反應器或容器
- 144: 蒸發器
- 146: 泵浦
- 148: 攪拌器
- 150: 夾套
- 152: 泵浦
- 154: 過濾器

F-001: 過濾器

F-002: 過濾器

F-003: 過濾器

F-004: 過濾器

P-001: 泵浦

P-002: 泵浦

P-003: 泵浦

P-004: 泵浦

P-301: 泵浦

V-001: 反應器

V-002: 反應器

V-003: 反應器

V-004: 反應器

【發明說明書】

【中文發明名稱】

用於純化及再循環鋰離子電池廢料流之方法及系統

【英文發明名稱】

PROCESSES AND SYSTEMS FOR PURIFYING AND RECYCLING
LITHIUM-ION BATTERY WASTE STREAMS

【技術領域】

【0001】 本發明係關於用於純化及再循環鋰離子電池廢料流的方法及系統。

【先前技術】

【0002】 此章節提供未必為先前技術之與本發明相關的背景資訊。

【0003】 電化學電池(諸如可充電二次鋰離子電池)廣泛用於多種應用，包括消費型產品及車輛。然而，在電池壽命結束時，可能會丟棄用過的電池。因此，鋰離子電池通常含有被浪費的有價值金屬。正不斷努力地自用過的鋰離子電池中再循環材料。在一些情況下，出於再循環目的，將用過的鋰離子電池拆卸、碾碎及/或切碎以形成已知為黑色塊體的鋰離子電池廢料流，黑色塊體典型地包括所有電池活性材料，因此可含有與正電極/陰極活性材料混合的負電極/陽極活性材料，以及電解成分。因此，黑色塊體中存在多種複雜化合物使得最關注之金屬的再循環及回收具挑戰性。

【0004】 此類用過的鋰離子電池之習知再循環工作聚焦於自黑色塊體中之氧化鋰鈷(LiCoO_2)陰極材料回收鈷及鋰，原因在於其價值高，且其作為主要材料存在於廢料流中。然而，隨著鋰離子電池發展成更新一代，

新陰極活性材料可含有的鈷及鎳更少，然而包括其他元素/金屬。在一些實例中，估計 LiCoO_2 陰極電活性材料僅佔整個鋰離子電池市場的約37%。其他流行的陰極材料現可包括例如氧化鋰鎳錳鈷($\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ ，其中 $0 \leq x \leq 1$ ， $0 \leq y \leq 1$ ， $0 \leq z \leq 1$ ，及 $x + y + z = 1$ ，縮寫為NMC，例如 $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$)，其佔當前市場的約29%；氧化鋰錳(LMO - LiMn_2O_4 - 約21%)、氧化鋰鎳(LNO - LiNiO_2 - 約7%)及磷酸鋰鐵(LFP - LiFePO_4 - 約5%)。因此，黑色塊體廢料流中的金屬混合物愈來愈複雜，使得再循環更具挑戰性。

【0005】 另外，黑色塊體可包括來自用過的電池陽極及/或陰極的雜質，其可進一步使習知的再循環工作複雜化。舉例而言，視鋰離子電池的特定類型而定，此類雜質可包括碳(例如石墨)、鐵、銅、氟、磷、鈦、鋁及其類似物。需要開發可自鋰離子電池(如黑色塊體)純化廢料流的方法及系統，該純化係藉由在高效分離出各種雜質的同時、對僅鎳及鈷之外的其他金屬實現最佳化回收來達成。

【發明內容】

【0006】 此章節提供總體發明內容且不全面揭示其完整範疇或所有其特徵。

【0007】 根據本發明之一個態樣，提供一種用於自鋰離子電池廢料流中回收金屬的方法。該方法可包含在第一反應器中純化包含硫酸(H_2SO_2)的鋰離子電池廢料液流，以移除氟(F)、磷酸鹽(P)及一或多種選自由以下組成之群的雜質金屬：銅(Cu)、鋁(Al)、鐵(Fe)及鈦(Ti)。該純化可包括自廢料液流中移除銅(Cu)及移除氟(F)，可涉及添加氧化鈣源及氧化劑以產生氟化鈣(CaF_2)而自廢料液流中沈澱析出。該純化亦可包括添

加第一無機鹼來提高廢料液流之pH，產生一或多種選自由以下組成之群的金屬沈澱物化合物：氫氧化鋁($\text{Al}(\text{OH})_3$)、氫氧化鈦($\text{Ti}(\text{OH})_4$)、磷酸鐵(FePO_4)及一或多種鐵氫氧化物($\text{Fe}(\text{OH})_3$ 及 $\text{Fe}(\text{OH})_2$)。方法亦包含傳輸離開第一反應器的廢料液流通過過濾器，產生經純化之濾液流及包含一或多種金屬沈澱物化合物、銅(Cu)及氟化鈣(CaF_2)的第二滲餘物。方法包括接著藉由將純化之濾液流輸入以下中之一或多者而自純化之濾液流中分離出鎳(Ni)、錳(Mn)及鈷(Co)：第二反應器，以便藉由提高pH來執行共沈澱製程；及/或一或多個層析管柱或填充床管柱/反應器。以此方式產生包含鋰(Li)及一或多種回收產物的中間物液流，該等回收產物包含鎳(Ni)、錳(Mn)及鈷(Co)中之一或多者。自中間物液流中移除一或多種回收產物。方法亦包含將中間物液流引入鋰沈澱反應器中以使至少一種含鋰(Li)化合物沈澱。

【0008】 在一個態樣中，純化可包括經由膠結反應或硫化反應使銅(Cu)沈澱。

【0009】 在一個態樣中，自廢料液流中移除銅(Cu)包含如下使銅(Cu)沈澱：向廢料液流中添加鐵(Fe)源及第二無機鹼，以經由膠結反應使銅(Cu)沈澱。

【0010】 在另一態樣中，鐵(Fe)源包含鐵粉，第一無機鹼及第二無機鹼各自包含氫氧化鈉(NaOH)，氧化鈣源選自由以下組成之群：石灰(CaO)、氫氧化鈣($\text{Ca}(\text{OH})_2$)及其組合，且氧化劑選自由以下組成之群：過氧化氫(H_2O_2)、臭氧(O_3)、次氯酸鈉(NaClO)及其組合。

【0011】 在另一態樣中，添加第二無機鹼直至pH為約5，添加第一有機鹼直至pH為約10.5，且氧化劑包含過氧化氫(H_2O_2)，過氧化氫以總

液體含量(廢料液流)之大於或等於約4體積%至小於或等於約6體積%的濃度添加。

【0012】 在另一態樣中，向廢料液流中添加鐵(Fe)源及第二無機鹼係在大於或等於約1至小於或等於約2之pH下執行，同時在大於或等於約55℃至小於或等於約65℃的溫度下混合大於或等於約15分鐘之持續時間。

【0013】 在另一態樣中，每公升(L)廢料液流中添加約2.5 g鐵粉。

【0014】 在一個態樣中，自廢料液流中移除銅(Cu)包含如下使銅(Cu)沈澱：向廢料液流中添加硫化鈉(Na_2S)源，以經由硫化反應使銅(Cu)沈澱。

【0015】 在一個態樣中，自廢料液流中移除銅(Cu)包含藉由將廢料液流與萃取劑及有機相混合而對廢料液流進行溶劑萃取製程以移除銅(Cu)。

【0016】 在另一態樣中，萃取劑包含2-羥基-5-壬基苯甲醛肪且有機相包含煤油。

【0017】 在另一態樣中，溶劑萃取製程進一步自廢料液流中移除鐵(Fe)。

【0018】 在一個態樣中，純化進一步包括在(iii)添加第一無機鹼以提高廢料液流之pH之前，將磷酸鹽源引入廢料液流中，以便產生磷酸鋁(AlPO_4)沈澱物。

【0019】 在另一態樣中，磷酸鹽源包含磷酸鈉(Na_3PO_4)。

【0020】 在一個態樣中，添加氧化鈣源及氧化劑以產生氟化鈣(CaF_2)係在大於或等於約1至小於或等於約2之pH下執行，同時在大於或

等於約55℃至小於或等於約65℃的溫度下混合大於或等於約30分鐘的持續時間。

【0021】 在一個態樣中，第一無機鹼的添加將廢料液流的pH提高至大於或等於約4至小於或等於約5。

【0022】 在一個態樣中，添加第一無機鹼以提高pH，同時在大於或等於約55℃至小於或等於約65℃的溫度下混合大於或等於約60分鐘的持續時間。

【0023】 在一個態樣中，純化之濾液流包含硫酸鎳(NiSO_4)、硫酸錳(MnSO_4)及硫酸鈷(CoSO_4)，且藉由將純化之濾液流輸入第二反應器中而自純化之濾液流中分離出鎳(Ni)、錳(Mn)及鈷(Co)。在第二反應器中執行共沈澱製程，包含在惰性環境中將純化之濾液流的pH提高至大於或等於約11以形成水合氫氧化鎳($\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、水合氫氧化錳($\text{Mn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)及水合氫氧化鈷($\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)，該等水合物自純化之濾液流中同時沈澱，產生一或多種回收產物。

【0024】 在另一態樣中，提高經純化之濾液流的pH進一步包含首先將氨添加至包含硫酸鎳(NiSO_4)、硫酸錳(MnSO_4)及硫酸鈷(CoSO_4)之純化液流中。

【0025】 在一個態樣中，一或多種回收產物為具有化學計量式 $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}(\text{OH})_2$ 之電活性材料前驅物，其中 $x < 1$ 且 $y < 1$ 。

【0026】 在一個態樣中，一或多種回收產物具有約之 $\frac{1}{3}\text{Ni}(\text{OH})_2 + \frac{1}{3}\text{Mn}(\text{OH})_2 + \frac{1}{3}\text{Co}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}(\text{OH})_2$ 之化學計量式。

【0027】 在一個態樣中，方法進一步包含在共沈澱製程之前測定經純化之濾液流中之Ni:Mn:Co之第一比率。接著將第一比率與一或多種回

收產物之Ni:Mn:Co之目標化學計量比率進行比較。方法可包括將硫酸鎳(NiSO_4)、硫酸錳(MnSO_4)及硫酸鈷(CoSO_4)中之一或多者添加至純化之濾液流中，以便在調節pH之前調節硫酸鎳(NiSO_4)、硫酸錳(MnSO_4)及硫酸鈷(CoSO_4)之量。以此方式，一或多種回收產物具有與目標化學計量比率對應的第二比率。

【0028】 在一個態樣中，分離如下進行：將純化之濾液流沿第一方向輸入包含螯合樹脂的層析管柱或填充床管柱/反應器以在小於或等於約4.5的pH下執行層析分離製程，產生包含至少一種含錳(Mn)物種及至少一種含鋰(Li)物種的萃餘物流，該萃餘物流離開填充床管柱/反應器時，鎳(Ni)離子及鈷(Co)離子保留於填充床管柱/反應器中之螯合樹脂上。方法進一步包括藉由將pH小於或等於約1.5之再生液體輸入填充床管柱/反應器中以形成包含鎳(Ni)離子及鈷(Co)離子的萃取物流而使填充床管柱/反應器再生。方法亦包括使氫氧化鎳($\text{Ni}(\text{OH})_2$)及氫氧化鈷($\text{Co}(\text{OH})_2$)自萃取物中沈澱。

【0029】 在一個態樣中，方法進一步包含藉由將氫氧化鎳($\text{Ni}(\text{OH})_2$)及氫氧化鈷($\text{Co}(\text{OH})_2$)與氫氧化鋁($\text{Al}(\text{OH})_3$)及至少一種含鋰(Li)化合物合併來形成 LiNiCoAlO_2 電活性材料的前驅物。

【0030】 在某些態樣中，萃餘物流/純化之濾液流中的錳可以例如氧化錳(例如二氧化錳 MnO_2)或氫氧化錳($\text{Mn}(\text{OH})_2$)形式沈澱。在一種變型中，可藉由執行以下方法中之一或多者來達成經由沈澱形成氧化錳(例如二氧化錳(MnO_2))而移除錳：添加高錳酸鈉、高錳酸鉀，或對萃餘物進行臭氧化製程。在某些態樣中，此等錳移除方法之組合提供最大程度的錳沈澱。

【0031】 在另一變型中，方法可進一步包含當純化之濾液流進入填充床管柱/反應器時，將純化之濾液流的pH調節至大於或等於約4至小於或等於約5。方法進一步包含藉由將pH調節至大於或等於約8至小於或等於約10而使氫氧化錳($\text{Mn}(\text{OH})_2$)沈澱及分離出氫氧化錳($\text{Mn}(\text{OH})_2$)。

【0032】 在一個態樣中，至少一種含鋰(Li)化合物包含碳酸鋰(Li_2CO_3)，將碳酸鋰與氫氧化錳($\text{Mn}(\text{OH})_2$)合併以形成 LiMnO_4 電活性材料。

【0033】 在一個態樣中，調節pH包含將氫氧化鈉(NaOH)添加至純化之濾液流中。

【0034】 在一個態樣中，填充床管柱/反應器中之固定相包含官能基含有亞胺基二乙酸的巨孔型苯乙烯二乙烯苯。

【0035】 在一個態樣中，分離如下進行：將純化之濾液流沿第一方向輸入包含第一螯合樹脂的第一填充床管柱/反應器中，以在小於或等於約1.5的pH下執行層析分離製程。由此產生包含至少一種含錳(Mn)物種、至少一種含鈷(Co)物種及至少一種含鋰(Li)物種的第一萃餘物流，該第一萃餘物流離開第一填充床管柱/反應器時，鎳(Ni)離子保留於第一填充床管柱/反應器中之第一螯合樹脂上。方法亦包含將第一萃餘物流沿第一方向輸入包含第二螯合樹脂的第二填充床管柱/反應器中以在小於或等於約2.5的pH下執行層析分離製程，產生包含至少一種含錳(Mn)物種及至少一種含鋰(Li)物種的第二萃餘物流，該第二萃餘物流離開第二填充床管柱/反應器時，鈷(Co)離子保留於第二填充床管柱/反應器中之第二螯合樹脂上。方法進一步包含藉由將pH小於或等於約1.5之第一再生液體輸入第一填充床管柱/反應器中而使第一填充床管柱/反應器再生，形成包含鎳(Ni)

離子的第一萃取物流。接著，可使氫氧化鎳($\text{Ni}(\text{OH})_2$)自第一萃取物流中沈澱。方法亦包括藉由將pH小於或等於約2.5之第二再生液體輸入第二填充床管柱/反應器中而使第二填充床管柱/反應器再生，以形成包含鈷(Co)離子的第二萃取物流。隨後使氫氧化鈷($\text{Co}(\text{OH})_2$)自第二萃取物流中沈澱。

【0036】 在一個態樣中，方法進一步包含藉由將氫氧化鎳($\text{Ni}(\text{OH})_2$)及氫氧化鈷($\text{Co}(\text{OH})_2$)與氫氧化鋁($\text{Al}(\text{OH})_3$)及至少一種含鋰(Li)化合物合併來形成 LiNiCoAlO_2 電活性材料的前驅物。

【0037】 在一個態樣中，方法進一步包含藉由將pH調節至大於或等於約8至小於或等於約10而使氫氧化錳($\text{Mn}(\text{OH})_2$)自第二萃餘物流中沈澱，從而形成中間物液流。接著自中間物液流中分離出氫氧化錳($\text{Mn}(\text{OH})_2$)。

【0038】 在一個態樣中，至少一種含鋰(Li)化合物包含碳酸鋰(Li_2CO_3)，將碳酸鋰與氫氧化錳($\text{Mn}(\text{OH})_2$)合併以形成 LiMnO_4 電活性材料。

【0039】 在一個態樣中，方法進一步包含藉由將氫氧化鈉(NaOH)添加至純化之濾液流中以達成約2.5之pH來調節經純化之濾液流的pH及藉由將氫氧化鈉(NaOH)添加至第一萃餘物流中以達成約3.5之pH來調節第一萃餘物流之pH。

【0040】 在一個態樣中，第一填充床管柱/反應器中之固定相包含官能基含有亞胺基二乙酸的巨孔型苯乙烯二乙烯苯且第二填充床管柱/反應器中之固定相包含官能基含有亞胺基二乙酸的巨孔型苯乙烯二乙烯苯。

【0041】 在一個態樣中，鋰離子電池廢料流為黑色塊體。在純化之

前，方法進一步包含藉由對黑色塊體進行瀝濾製程來產生鋰離子電池廢料液流，該瀝濾製程包含將無機酸與黑色塊體混合以形成酸性混雜物。可將氧化劑與酸性混雜物混合。方法可以進一步包括將去離子水添加至酸性混雜物中。接著傳輸瀝濾液流通過第二過濾器，產生包含一或多種金屬硫酸鹽的濾液流及包含石墨的第一滲餘物。

【0042】 在另一態樣中，無機酸的混合與氧化劑的混合均在小於或等於約100°C的溫度下執行。

【0043】 在另一態樣中，無機酸包含硫酸(H₂SO₄)，氧化劑包含過氧化氫(H₂O₂)，且酸性混雜物的pH小於或等於約2.5。

【0044】 在另一態樣中，無機酸的混合包含將黑色塊體添加至具有約4 M莫耳濃度之硫酸(H₂SO₄)中；氧化劑的混合包含將約30質量%過氧化氫(H₂O₂)添加至酸性混雜物中，使得酸性混雜物具有100 g/L的固體/液體比率，隨後混合大於或等於約2小時，接著添加去離子水將硫酸(H₂SO₄)稀釋至約2 M的莫耳濃度，隨後混合大於或等於約30分鐘。

【0045】 在一個態樣中，一或多種回收產物具有大於或等於約95%之純度水平且包含小於或等於約5質量%之總累積量的雜質，該等雜質包含鋁(Al)、銅(Cu)、鐵(Fe)、磷(P)、鈦(Ti)及氟(F)。

【0046】 在一個態樣中，一或多種回收產物具有大於或等於約98%之純度水平且包含小於或等於約2質量%之總累積量的雜質，該等雜質包含鋁(Al)、銅(Cu)、鐵(Fe)、磷(P)、鈦(Ti)及氟(F)。

【0047】 在一個態樣中，該分離自純化之濾液流中回收大於或等於約80質量%的鎳(Ni)、錳(Mn)及鈷(Co)中之每一者。

【0048】 在一個態樣中，在自純化之濾液流中分離出鎳(Ni)、錳

(Mn)及鈷(Co)之前，方法進一步包括傳輸純化之濾液流通過溶劑萃取反應器以及與萃取劑及有機相混合以進一步自中間物液流中移除雜質(例如銅(Cu)、鐵(Fe)及視情況存在的鋁(Al))。

【0049】 在另一態樣中，雜質的總累積濃度小於或等於約20 ppm，該等雜質包含選自由以下組成之群的金屬：銅(Cu)、鐵(Fe)、鋁(Al)及其組合。

【0050】 在另一態樣中，萃取劑包含雙(2-乙基己基)磷酸且有機相包含煤油。

【0051】 在一個態樣中，將中間物液流引入鋰沈澱反應器中包含向鋰沈澱反應器中添加碳酸鈉(Na_2CO_3)及第二無機鹼。中間物液流在大於或等於約80°C至小於或等於約90°C之溫度下維持大於或等於約90分鐘，以產生碳酸鋰(Li_2CO_3)沈澱物。

【0052】 在一個態樣中，中間物液流包含硫酸鋰(Li_2SO_4)及硫酸鈉(Na_2SO_4)。在引入之前，對中間物液流進行熱衝擊製程，使得溫度大於或等於約0°C至小於或等於約30°C，隨後在電極電離單元中電離以促進硫酸鈉(Na_2SO_4)自中間物液流中沈澱，隨後向鋰沈澱反應器中添加碳酸鈉(Na_2CO_3)以產生碳酸鋰(Li_2CO_3)沈澱物。

【0053】 在一個態樣中，銅(Cu)、鋁(Al)、鈦(Ti)及鐵(Fe)中之每一者的分離效率分別大於或等於約95%且氟的分離效率大於或等於約80%。

【0054】 在另一態樣中，銅(Cu)、鋁(Al)、鈦(Ti)及鐵(Fe)中之每一者的分離效率分別大於或等於約99.5%，且氟之分離效率大於或等於約99%。

【0055】 根據本發明之另一態樣，提供一種用於自鋰離子電池廢料

流中回收金屬的方法。該方法可包含在第一反應器中純化包含硫酸(H_2SO_2)的鋰離子電池廢料液流，以移除氟(F)、磷酸鹽(P)及一或多種選自由以下組成之群的雜質金屬：銅(Cu)、鋁(Al)、鐵(Fe)及鈦(Ti)。該純化可包括向廢料液流中添加鐵(Fe)源及第一無機鹼以經由膠結反應使銅(Cu)沈澱，隨後添加氧化鈣源及氧化劑以產生氟化鈣(CaF_2)而自廢料液流中沈澱析出。該純化亦可包括添加第二無機鹼以提高廢料液流之pH，產生一或多種選自由以下組成之群的金屬沈澱物化合物：氫氧化鋁($\text{Al}(\text{OH})_3$)、氫氧化鈦($\text{Ti}(\text{OH})_4$)、磷酸鐵(FePO_4)及一或多種鐵氫氧化物($\text{Fe}(\text{OH})_3$ 及 $\text{Fe}(\text{OH})_2$)。方法亦包含傳輸離開第一反應器的廢料液流通過過濾器，產生經純化之濾液流及包含一或多種金屬沈澱物化合物、銅(Cu)及氟化鈣(CaF_2)的第二滲餘物。方法包括接著如下自純化之濾液流中分離出鎳(Ni)、錳(Mn)及鈷(Co)：將純化之濾液流輸入第二反應器中以便藉由提高pH來執行共沈澱製程；或輸入一或多個層析管柱或填充床管柱/反應器中。以此方式產生包含鋰(Li)及一或多種回收產物的中間物液流，該等回收產物包含鎳(Ni)、錳(Mn)及鈷(Co)中之一或多者。自中間物液流中移除一或多種回收產物。方法亦包含將中間物液流引入鋰沈澱反應器中以使至少一種含鋰(Li)化合物沈澱。

【0056】 在一個態樣中，鐵(Fe)源包含鐵粉，第一無機鹼及第二無機鹼各自包含氫氧化鈉(NaOH)，氧化鈣源選自由以下組成之群：石灰(CaO)、氫氧化鈣($\text{Ca}(\text{OH})_2$)及其組合，且氧化劑選自由以下組成之群：過氧化氫(H_2O_2)、臭氧(O_3)、次氯酸鈉(NaClO)及其組合。

【0057】 在一個態樣中，添加第一鹼直至pH為約5，添加第二鹼直至pH為約10.5，且氧化劑包含過氧化氫(H_2O_2)，過氧化氫係以總液體含

量(廢料液流)之大於或等於約4體積%至小於或等於約6體積%之濃度添加。

【0058】 在一個態樣中，將鐵(Fe)源及第一無機鹼添加至廢料液流中係在大於或等於約1至小於或等於約2的pH下執行，同時在大於或等於約55℃至小於或等於約65℃的溫度下混合大於或等於約15分鐘的持續時間。

【0059】 在一個態樣中，每公升(L)廢料液流中添加約2.5 g鐵粉。

【0060】 在一個態樣中，添加氧化鈣源及氧化劑以產生氟化鈣(CaF_2)係在大於或等於約1至小於或等於約2之pH下執行，同時在大於或等於約55℃至小於或等於約65℃的溫度下混合大於或等於約30分鐘的持續時間。

【0061】 在一個態樣中，第二無機鹼的添加使廢料液流的pH提高至大於或等於約4至小於或等於約5。

【0062】 在一個態樣中，添加第二無機鹼以提高pH，同時在大於或等於約55℃至小於或等於約65℃的溫度下混合大於或等於約60分鐘的持續時間。

【0063】 在一個態樣中，純化之濾液流包含硫酸鎳(NiSO_4)、硫酸錳(MnSO_4)及硫酸鈷(CoSO_4)，且藉由將純化之濾液流輸入第二反應器中而自純化之濾液流中分離出鎳(Ni)、錳(Mn)及鈷(Co)。在第二反應器中執行共沈澱製程，包含在惰性環境中將純化之濾液流的pH提高至大於或等於約11以形成水合氫氧化鎳($\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、水合氫氧化錳($\text{Mn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)及水合氫氧化鈷($\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)，該等水合物自純化之濾液流中同時沈澱，產生一或多種回收產物。

【0064】 在另一態樣中，提高經純化之濾液流的pH進一步包含首先將氨添加至包含硫酸鎳(NiSO_4)、硫酸錳(MnSO_4)及硫酸鈷(CoSO_4)之純化液流中。

【0065】 在一個態樣中，一或多種回收產物為具有化學計量式 $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}(\text{OH})_2$ 之電活性材料前驅物，其中 $x < 1$ 且 $y < 1$ 。

【0066】 在一個態樣中，一或多種回收產物具有約 $\frac{1}{3}\text{Ni}(\text{OH})_2 + \frac{1}{3}\text{Mn}(\text{OH})_2 + \frac{1}{3}\text{Co}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}(\text{OH})_2$ 之化學計量式。

【0067】 在一個態樣中，方法進一步包含在共沈澱製程之前測定經純化之濾液流中之Ni:Mn:Co之第一比率。接著將第一比率與一或多種回收產物之Ni:Mn:Co之目標化學計量比率進行比較。方法可包括將硫酸鎳(NiSO_4)、硫酸錳(MnSO_4)及硫酸鈷(CoSO_4)中之一或多者添加至純化之濾液流中，以便在調節pH之前調節硫酸鎳(NiSO_4)、硫酸錳(MnSO_4)及硫酸鈷(CoSO_4)之量。以此方式，一或多種回收產物具有與目標化學計量比率對應的第二比率。

【0068】 在一個態樣中，分離如下進行：將純化之濾液流沿第一方向輸入包含螯合樹脂的填充床管柱/反應器中，以在小於或等於約4.5的pH下執行層析分離製程，產生包含至少一種含錳(Mn)物種及至少一種含鋰(Li)物種的萃餘物流，該萃餘物流離開填充床管柱/反應器時，鎳(Ni)離子及鈷(Co)離子保留於填充床管柱/反應器中的螯合樹脂上。方法進一步包括藉由將pH小於或等於約1.5之再生液體輸入填充床管柱/反應器中以形成包含鎳(Ni)離子及鈷(Co)離子的萃取物流而使填充床管柱/反應器再生。方法亦包括使氫氧化鎳($\text{Ni}(\text{OH})_2$)及氫氧化鈷($\text{Co}(\text{OH})_2$)自萃取物中沈澱。

【0069】 在一個態樣中，方法進一步包含藉由將氫氧化鎳

(Ni(OH)₂)及氫氧化鈷(Co(OH)₂)與氫氧化鋁(Al(OH)₃)及至少一種含鋰(Li)化合物合併來形成LiNiCoAlO₂電活性材料的前驅物。

【0070】 在一個態樣中，方法進一步包含當純化之濾液流進入填充床管柱/反應器時，將其pH調節至大於或等於約4至小於或等於約5。方法進一步包含藉由將pH調節至大於或等於約8至小於或等於約10而使氫氧化錳(Mn(OH)₂)沈澱及分離出氫氧化錳(Mn(OH)₂)。

【0071】 在一個態樣中，至少一種含鋰(Li)化合物包含碳酸鋰(Li₂CO₃)，將碳酸鋰與氫氧化錳(Mn(OH)₂)合併以形成LiMnO₄電活性材料。

【0072】 在一個態樣中，調節pH包含將氫氧化鈉(NaOH)添加至純化之濾液流中。

【0073】 在一個態樣中，填充床管柱/反應器中之固定相包含官能基含有亞胺基二乙酸的巨孔型苯乙烯二乙烯苯。

【0074】 在一個態樣中，分離如下進行：將純化之濾液流沿第一方向輸入包含第一螯合樹脂的第一填充床管柱/反應器中，以在小於或等於約1.5的pH下執行層析分離製程。由此產生包含至少一種含錳(Mn)物種、至少一種含鈷(Co)物種及至少一種含鋰(Li)物種的第一萃餘物流，該第一萃餘物流離開第一填充床管柱/反應器時，鎳(Ni)離子保留於第一填充床管柱/反應器中之第一螯合樹脂上。方法亦包含將第一萃餘物流沿第一方向輸入包含第二螯合樹脂的第二填充床管柱/反應器中以在小於或等於約2.5的pH下執行層析分離製程，產生包含至少一種含錳(Mn)物種及至少一種含鋰(Li)物種的第二萃餘物流，該第二萃餘物流離開第二填充床管柱/反應器時，鈷(Co)離子保留於第二填充床管柱/反應器中之第二螯合樹脂

上。方法進一步包含藉由將pH小於或等於約1.5之第一再生液體輸入第一填充床管柱/反應器而使第一填充床管柱/反應器再生，以形成包含鎳(Ni)離子的第一萃取物流。接著，可使氫氧化鎳($\text{Ni}(\text{OH})_2$)自第一萃取物流中沈澱。方法亦包括藉由將pH小於或等於約2.5之第二再生液體輸入第二填充床管柱/反應器中而使第二填充床管柱/反應器再生，以形成包含鈷(Co)離子的第二萃取物流。隨後使氫氧化鈷($\text{Co}(\text{OH})_2$)自第二萃取物流中沈澱。

【0075】 在一個態樣中，方法進一步包含藉由將氫氧化鎳($\text{Ni}(\text{OH})_2$)及氫氧化鈷($\text{Co}(\text{OH})_2$)與氫氧化鋁($\text{Al}(\text{OH})_3$)及至少一種含鋰(Li)化合物合併來形成 LiNiCoAlO_2 電活性材料的前驅物。

【0076】 在一個態樣中，方法進一步包含藉由將pH調節至大於或等於約8至小於或等於約10而使氫氧化錳($\text{Mn}(\text{OH})_2$)自第二萃餘物流中沈澱，從而形成中間物液流。接著自中間物液流中分離出氫氧化錳($\text{Mn}(\text{OH})_2$)。

【0077】 在一個態樣中，至少一種含鋰(Li)化合物包含碳酸鋰(Li_2CO_3)，將碳酸鋰與氫氧化錳($\text{Mn}(\text{OH})_2$)合併以形成 LiMnO_4 電活性材料。

【0078】 在一個態樣中，方法進一步包含藉由將氫氧化鈉(NaOH)添加至純化之濾液流中以達成約2.5之pH來調節經純化之濾液流的pH及藉由將氫氧化鈉(NaOH)添加至第一萃餘物流中以達成約3.5之pH來調節第一萃餘物流之pH。

【0079】 在一個態樣中，第一填充床管柱/反應器中之固定相包含官能基含有亞胺基二乙酸的巨孔型苯乙烯二乙烯苯且第二填充床管柱/反應

器中之固定相包含官能基含有亞胺基二乙酸的巨孔型苯乙烯二乙烯苯。

【0080】 在一個態樣中，鋰離子電池廢料流為黑色塊體。在純化之前，方法進一步包含藉由對黑色塊體進行瀝濾製程來產生鋰離子電池廢料液流，該瀝濾製程包含將無機酸與黑色塊體混合以形成酸性混雜物。可將氧化劑與酸性混雜物混合。方法可以進一步包括將去離子水添加至酸性混雜物中。接著傳輸瀝濾液流通過第二過濾器，產生包含一或多種金屬硫酸鹽的濾液流及包含石墨的第一滲餘物。

【0081】 在另一態樣中，無機酸的混合與氧化劑的混合均在小於或等於約100°C的溫度下執行。

【0082】 在另一態樣中，無機酸包含硫酸(H₂SO₄)，氧化劑包含過氧化氫(H₂O₂)，且酸性混雜物的pH小於或等於約2.5。

【0083】 在另一態樣中，無機酸的混合包含將黑色塊體添加至具有約4 M莫耳濃度之硫酸(H₂SO₄)中；氧化劑的混合包含將約30質量%過氧化氫(H₂O₂)添加至酸性混雜物中，使得酸性混雜物具有100 g/L的固體/液體比率，隨後混合大於或等於約2小時，接著添加去離子水將硫酸(H₂SO₄)稀釋至約2 M的莫耳濃度，隨後混合大於或等於約30分鐘。

【0084】 在一個態樣中，一或多種回收產物具有大於或等於約95%之純度水平且包含小於或等於約5質量%之總累積量的雜質，該等雜質包含鋁(Al)、銅(Cu)、鐵(Fe)、磷(P)、鈦(Ti)及氟(F)。

【0085】 在一個態樣中，一或多種回收產物具有大於或等於約98%之純度水平且包含小於或等於約2質量%之總累積量的雜質，該等雜質包含鋁(Al)、銅(Cu)、鐵(Fe)、磷(P)、鈦(Ti)及氟(F)。

【0086】 在一個態樣中，該分離自純化之濾液流中回收大於或等於

約80質量%的鎳(Ni)、錳(Mn)及鈷(Co)中之每一者。

【0087】 在一個態樣中，將中間物液流引入鋰沈澱反應器中包含向鋰沈澱反應器中添加碳酸鈉(Na_2CO_3)及第二無機鹼。中間物液流在大於或等於約80°C至小於或等於約90°C之溫度下維持大於或等於約90分鐘，以產生碳酸鋰(Li_2CO_3)沈澱物。

【0088】 在一個態樣中，中間物液流包含硫酸鋰(Li_2SO_4)及硫酸鈉(Na_2SO_4)。在引入之前，對中間物液流進行熱衝擊製程，使得溫度大於或等於約0°C至小於或等於約30°C，隨後在電極電離單元中電離以促進硫酸鈉(Na_2SO_4)自中間物液流中沈澱，隨後向鋰沈澱反應器中添加碳酸鈉(Na_2CO_3)以產生碳酸鋰(Li_2CO_3)沈澱物。

【0089】 在一個態樣中，銅(Cu)、鋁(Al)、鈦(Ti)及鐵(Fe)中之每一者的分離效率分別大於或等於約95%且氟的分離效率大於或等於約80%。

【0090】 在另一態樣中，銅(Cu)、鋁(Al)、鈦(Ti)及鐵(Fe)中之每一者的分離效率分別大於或等於約99.5%，且氟之分離效率大於或等於約99%。

【0091】 根據本發明之又另一態樣，提供一種用於自鋰離子電池廢料流中回收金屬的系統。該系統可包含瀝濾反應器單元，其包含具有攪拌器的第一加熱式反應器槽、硫酸(H_2SO_4)源、過氧化氫(H_2O_2)源及去離子水(H_2O)源；以及位於第一加熱式反應器槽下游的第一過濾器。第一加熱式反應器槽具有複數個入口，該等入口接收包含黑色塊體的鋰離子電池廢料液流、硫酸(H_2SO_4)、過氧化氫(H_2O_2)及去離子水(H_2O)；以及出口，瀝濾液流經由該出口離開而進入第一過濾器以便分離成第一濾液流及包含石墨的第一滲餘物。該系統亦包含反應器雜質移除單元，其包含具有攪拌

器的第二加熱式反應器槽、過氧化氫(H_2O_2)源、氧化鈣源，及位於第二加熱式反應器槽下游的第二過濾器。第二加熱式反應器槽具有複數個入口，該等入口接收第一濾液流、鐵(Fe)粉、氫氧化鈉(NaOH)、過氧化氫(H_2O_2)、氧化鈣；及出口，第一中間物液體經由該出口離開第二反應器槽，進入第二過濾器以便分離成純化之濾液流及包含複數種沈澱化合物的第二滲餘物，該等沈澱化合物包含氟(F)、磷酸鹽(P)、銅(Cu)、鋁(Al)、鐵(Fe)及鈦(Ti)。該系統亦包含金屬回收單元，用於在分離單元中自純化之濾液流分離出鎳(Ni)、錳(Mn)及鈷(Co)。分離單元可包含以下中之一或多者：共沈澱單元及/或一或多個層析管柱或填充床管柱/反應器。在分離單元為共沈澱單元的情況下，其包含用於藉由提高pH來執行共沈澱製程的第三加熱式反應器槽、硫酸鎳(NiSO_4)源、硫酸錳(MnSO_4)源、硫酸鈷(CoSO_4)源、氫氧化鈉(NaOH)源，該第三加熱式反應器槽具有攪拌器及複數個入口，該等入口接收純化之濾液流、硫酸鎳(NiSO_4)源、硫酸錳(MnSO_4)源、硫酸鈷(CoSO_4)源、氫氧化鈉(NaOH)源；及出口，第二中間物液體經由該出口離開第三加熱式反應器槽且進入分離單元下游的第三過濾器中進行分離。或者，分離單元可為一或多個層析管柱或填充床管柱/反應器，其產生第二中間物液流，進入一或多個層析管柱或填充床管柱/反應器下游的第三過濾器。分離單元的下游亦存在第三過濾器，第二中間物液流傳輸通過該第三過濾器以便分離成第三中間物液流及包含一或多種回收產物的第三滲餘物，該一或多種回收產物包含鎳(Ni)、錳(Mn)及鈷(Co)。最後，該系統包含鋰回收單元，其包括使至少一種含鋰(Li)化合物沈澱的鋰沈澱反應器及位於第四加熱式反應器槽下游的第四過濾器。鋰沈澱反應器具有出口，第四中間物流經由該出口離開而進入第四過濾器以便

分離成廢料流及包含至少一種含鋰(Li)化合物的第四滲餘物。在一個態樣中，反應器雜質移除單元進一步包含鐵(Fe)粉源及氫氧化鈉(NaOH)源，且其中第二加熱式反應器槽的複數個入口進一步接收鐵(Fe)粉及氫氧化鈉(NaOH)。

【0092】 在一個態樣中，反應器雜質移除單元進一步包含磷酸鈉(Na_3PO_4)源。

【0093】 在一個態樣中，鋰沈澱反應器為具有攪拌器的第四加熱式反應器槽且鋰回收單元進一步包含氫氧化鈉(NaOH)源、碳酸鈉(Na_2CO_3)源。第四加熱式反應器槽具有複數個入口，該等入口接收第三中間物液流、氫氧化鈉(NaOH)及碳酸鈉(Na_2CO_3)；以及出口，第四中間物流經由該出口離開而進入第四過濾器。

【0094】 在一個態樣中，鋰回收單元進一步包含位於鋰沈澱反應器上游的熱衝擊單元及電極電離單元。

【0095】 在一個態樣中，金屬回收單元為共沈澱單元，其進一步包含分析儀以測定第三加熱式反應器上游之純化濾液流中的鎳(Ni)、錳(Mn)及鈷(Co)含量。共沈澱單元亦包含控制器及一或多個計量泵以調節硫酸鎳(NiSO_4)、硫酸錳(MnSO_4)及硫酸鈷(CoSO_4)流入第三加熱式反應器之複數個入口中的流量。控制器接收來自分析儀之輸入且控制一或多個計量泵。

【0096】 在一個態樣中，金屬回收單元包含一個層析管柱或填充床管柱/反應器，其包含螯合樹脂以在小於或等於約4.5的pH下執行層析分離製程。金屬回收單元亦包含一或多個沈澱反應器，用於使包含鎳(Ni)、錳(Mn)及鈷(Co)的化合物沈澱。

【0097】 在一個態樣中，填充床管柱/反應器中之固定相包含官能基

含有亞胺基二乙酸的巨孔型苯乙烯二乙烯苯。

【0098】 在一個態樣中，金屬回收單元包含第一層析管柱或填充床管柱/反應器，其包含第一螯合樹脂以在小於或等於約2.5的pH下執行層析分離製程；第二層析管柱或填充床管柱/反應器，其包含第二螯合樹脂以在小於或等於約3.5的pH下執行層析分離製程；及一或多個沈澱反應器，用於使包含鎳(Ni)、錳(Mn)及鈷(Co)的化合物沈澱。

【0099】 在一個態樣中，系統進一步包含位於金屬回收單元下游且位於鋰回收單元上游的蒸發器。

【0100】 根據本發明之另一態樣，提供一種用於自鋰離子電池廢料流中回收金屬的系統。該系統可包含瀝濾反應器單元，其包含具有攪拌器的第一加熱式反應器槽、硫酸(H_2SO_4)源、過氧化氫(H_2O_2)源及去離子水(H_2O)源；以及位於第一加熱式反應器槽下游的第一過濾器。第一加熱式反應器槽具有複數個入口，該等入口接收包含黑色塊體的鋰離子電池廢料液流、硫酸(H_2SO_4)、過氧化氫(H_2O_2)及去離子水(H_2O)；以及出口，瀝濾液流經由該出口離開而進入第一過濾器以便分離成第一濾液流及包含石墨的第一滲餘物。系統亦包含反應器雜質移除單元，其包含具有攪拌器的第二加熱式反應器槽、鐵(Fe)粉源、氫氧化鈉(NaOH)源、過氧化氫(H_2O_2)源、氧化鈣源，及位於第二加熱式反應器槽下游的第二過濾器。第二加熱式反應器槽具有複數個入口，該等入口接收第一濾液流、鐵(Fe)粉、氫氧化鈉(NaOH)、過氧化氫(H_2O_2)、氧化鈣(例如 CaO 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$)；及出口，第一中間物液體經由該出口離開第二反應器槽而進入第二過濾器以便分離成經純化之濾液流及包含複數種沈澱化合物的第二滲餘物，該複數種沈澱化合物包含氟(F)、磷酸鹽(P)、銅(Cu)、鋁(Al)、鐵(Fe)及鈦

(Ti)。該系統亦包含金屬回收單元，用於在分離單元中自純化之濾液流分離出鎳(Ni)、錳(Mn)及鈷(Co)。分離單元可包含共沈澱單元或一或多個層析管柱或填充床管柱/反應器。在分離單元為共沈澱單元的情況下，其包含用於藉由提高pH來執行共沈澱製程的第三加熱式反應器槽、硫酸鎳(NiSO_4)源、硫酸錳(MnSO_4)源、硫酸鈷(CoSO_4)源、氫氧化鈉(NaOH)源，該第三加熱式反應器槽具有攪拌器及複數個入口，該等入口接收純化之濾液流、硫酸鎳(NiSO_4)源、硫酸錳(MnSO_4)源、硫酸鈷(CoSO_4)源、氫氧化鈉(NaOH)源；及出口，第二中間物液體經由該出口離開第三加熱式反應器槽且進入分離單元下游的第三過濾器中進行分離。或者，分離單元可為一或多個層析管柱或填充床管柱/反應器，其產生第二中間物液流，進入一或多個層析管柱或填充床管柱/反應器下游的第三過濾器。分離單元的下游亦存在第三過濾器，第二中間物液流傳輸通過該第三過濾器以便分離成第三中間物液流及包含一或多種回收產物的第三滲餘物，該一或多種回收產物包含鎳(Ni)、錳(Mn)及鈷(Co)。最後，該系統包含鋰回收單元，其包括使至少一種含鋰(Li)化合物沈澱的鋰沈澱反應器及位於第四加熱式反應器槽下游的第四過濾器。鋰沈澱反應器具有出口，第四中間物流經由該出口離開而進入第四過濾器以便分離成廢料流及包含至少一種含鋰(Li)化合物的第四滲餘物。

【0101】 在一個態樣中，鋰沈澱反應器為具有攪拌器的第四加熱式反應器槽且鋰回收單元進一步包含氫氧化鈉(NaOH)源、碳酸鈉(Na_2CO_3)源。第四加熱式反應器槽具有複數個入口，該等入口接收第三中間物液流、氫氧化鈉(NaOH)及碳酸鈉(Na_2CO_3)；以及出口，第四中間物流經由該出口離開而進入第四過濾器。

【0102】 在一個態樣中，鋰回收單元進一步包含位於鋰沈澱反應器上游的熱衝擊單元及電極電離單元。

【0103】 在一個態樣中，金屬回收單元為共沈澱單元，其進一步包含分析儀以測定第三加熱式反應器上游之純化濾液流中的鎳(Ni)、錳(Mn)及鈷(Co)含量。共沈澱單元亦包含控制器及一或多個計量泵以調節硫酸鎳(NiSO_4)、硫酸錳(MnSO_4)及硫酸鈷(CoSO_4)流入第三加熱式反應器之複數個入口中的流量。控制器接收來自分析儀之輸入且控制一或多個計量泵。

【0104】 在一個態樣中，金屬回收單元包含一個層析管柱或填充床管柱/反應器，其包含螯合樹脂以在小於或等於約4.5的pH下執行層析分離製程。金屬回收單元亦包含一或多個沈澱反應器，用於使包含鎳(Ni)、錳(Mn)及鈷(Co)的化合物沈澱。

【0105】 在一個態樣中，填充床管柱/反應器中之固定相包含官能基含有亞胺基二乙酸的巨孔型苯乙烯二乙烯苯。

【0106】 在一個態樣中，金屬回收單元包含第一層析管柱或填充床管柱/反應器，其包含第一螯合樹脂以在小於或等於約2.5的pH下執行層析分離製程；第二層析管柱或填充床管柱/反應器，其包含第二螯合樹脂以在小於或等於約3.5的pH下執行層析分離製程；及一或多個沈澱反應器，用於使包含鎳(Ni)、錳(Mn)及鈷(Co)的化合物沈澱。

【0107】 在一個態樣中，系統進一步包含位於金屬回收單元下游且位於鋰回收單元上游的蒸發器。

【0108】 根據本發明之又另一態樣，提供一種用於自鋰離子電池廢料流中回收金屬的系統。系統包含瀝濾反應器。瀝濾反應器包含複數個入口，該等入口接收包含黑色塊體的鋰離子電池廢料液流、硫酸(H_2SO_4)、

過氧化氫(H_2O_2)及去離子水(H_2O)。瀝濾反應器亦具有至少一個出口及攪拌器。此外，瀝濾反應器與第一熱源熱連通且經組態以使鋰離子電池廢料流經歷瀝濾反應而產生瀝濾液流。系統亦包括與瀝濾反應器之出口流體連通的第一氣動過濾器，瀝濾液流傳輸通過該第一氣動過濾器且分離成第一濾液流及包含石墨的第一滲餘物。系統亦包含與第一氣動過濾器流體連通的雜質移除反應器。雜質移除反應器包含複數個入口，該等入口接收來自第一氣動過濾器的第一濾液流、過氧化氫(H_2O_2)及氧化鈣(例如 CaO 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$)。雜質移除反應器亦包含出口及攪拌器。雜質移除反應器與第二熱源熱連通且經組態以純化第一濾液流，從而移除氟(F)、磷酸鹽(P)及一或多種選自由以下組成之群的雜質金屬：銅(Cu)、鋁(Al)、鐵(Fe)及鈦(Ti)且產生第一中間物液流。系統亦包括與雜質移除反應器之出口流體連通的第二氣動過濾器，第一中間物液流傳輸通過該第二氣動過濾器且分離成經純化之濾液流及包括複數種沈澱化合物的第二滲餘物，該複數種沈澱化合物包含氟(F)、磷酸鹽(P)、銅(Cu)、鋁(Al)、鐵(Fe)及鈦(Ti)。系統進一步包含與第二氣動過濾器流體連通的共沈澱反應器。共沈澱反應器包含複數個入口，該複數個入口接收來自第二氣動過濾器的經純化之濾液流、硫酸鎳(NiSO_4)、硫酸錳(MnSO_4)、硫酸鈷(CoSO_4)及氫氧化鈉(NaOH)。共沈澱反應器亦包含至少一個出口及攪拌器。共沈澱反應器與第三熱源熱連通且經組態以產生第二中間物液流。系統進一步包含與雜質移除反應器之出口流體連通的第三氣動過濾器，第二中間物液流傳輸通過該第三氣動過濾器且分離成包含鋰(Li)的第三中間物流及包括複數種沈澱產物(鎳(Ni)、錳(Mn)及鈷(Co))的第三滲餘物。系統中的蒸發器與第三氣動過濾器流體連通，該第三氣動過濾器包含入口、餾出物出口及濃縮物出口。蒸

發器將第三中間物流分離成濃縮物流及餾出物流。系統進一步包含與蒸發器之濃縮物出口流體連通的鋰沈澱反應器。鋰沈澱反應器包含接收來自蒸發器之濃縮物流、氫氧化鈉(NaOH)及碳酸鈉(Na_2CO_3)的複數個入口。鋰沈澱反應器亦具有出口及攪拌器。鋰沈澱反應器與第四熱源熱連通且經組態以產生產物流。第四氣動過濾器與鋰沈澱反應器之出口流體連通且產物流傳輸通過該第四氣動過濾器，以便其被分離成包含碳酸鋰(Li_2CO_3)產物的第四滲餘物及廢料流。系統亦包含流體導管，用於在瀝濾反應器、第一氣動過濾器、雜質移除反應器、第二氣動過濾器、共沈澱反應器、第三氣動過濾器、蒸發器、鋰沈澱反應器與第四氣動過濾器之間建立流體連通。系統亦具有至少一個泵浦，用於使流體在流體導管內循環。

【0109】 在一個態樣中，雜質移除反應器的複數個入口進一步接收鐵(Fe)粉及氫氧化鈉(NaOH)。

【0110】 在一個態樣中，雜質移除反應器的複數個入口進一步接收磷酸鈉(Na_3PO_4)。

【0111】 在一個態樣中，瀝濾反應器包含供瀝濾液流流出的第一出口及供第一氣體流出物流出的第二出口。共沈澱反應器包含供第二中間液流流出的第三出口及供第二氣體流出物流出的第四出口。系統進一步包含洗滌器，該洗滌器與瀝濾反應器之第二出口及共沈澱反應器之第四出口流體連通，以便洗滌器接收第一氣體流出物及第二氣體流出物進行處理。

【0112】 根據本發明之又另一態樣，提供一種用於自鋰離子電池廢料流中回收金屬的系統。系統包含瀝濾反應器。瀝濾反應器包含複數個入口，該等入口接收包含黑色塊體的鋰離子電池廢料液流、硫酸(H_2SO_4)、過氧化氫(H_2O_2)及去離子水(H_2O)。瀝濾反應器亦具有至少一個出口及攪

拌器。此外，瀝濾反應器與第一熱源熱連通且經組態以使鋰離子電池廢料流經歷瀝濾反應而產生瀝濾液流。系統亦包括與瀝濾反應器之出口流體連通的第一氣動過濾器，瀝濾液流傳輸通過該第一氣動過濾器且分離成第一濾液流及包含石墨的第一滲餘物。系統亦包含與第一氣動過濾器流體連通的雜質移除反應器。雜質移除反應器包含複數個入口，該等入口接收來自第一氣動過濾器的第一濾液流、鐵(Fe)粉、氫氧化鈉(NaOH)、過氧化氫(H₂O₂)及氧化鈣(例如CaO、Ca(OH)₂)。雜質移除反應器亦包含出口及攪拌器。雜質移除反應器與第二熱源熱連通且經組態以純化第一濾液流，從而移除氟(F)、磷酸鹽(P)及一或多種選自由以下組成之群的雜質金屬：銅(Cu)、鋁(Al)、鐵(Fe)及鈦(Ti)且產生第一中間物液流。系統亦包括與雜質移除反應器之出口流體連通的第二氣動過濾器，第一中間物液流傳輸通過該第二氣動過濾器且分離成經純化之濾液流及包括複數種沈澱化合物的第二滲餘物，該複數種沈澱化合物包含氟(F)、磷酸鹽(P)、銅(Cu)、鋁(Al)、鐵(Fe)及鈦(Ti)。系統進一步包含與第二氣動過濾器流體連通的共沈澱反應器。共沈澱反應器包含複數個入口，該複數個入口接收來自第二氣動過濾器的經純化之濾液流、硫酸鎳(NiSO₄)、硫酸錳(MnSO₄)、硫酸鈷(CoSO₄)及氫氧化鈉(NaOH)。共沈澱反應器亦包含至少一個出口及攪拌器。共沈澱反應器與第三熱源熱連通且經組態以產生第二中間物液流。系統進一步包含與雜質移除反應器之出口流體連通的第三氣動過濾器，第二中間物液流傳輸通過該第三氣動過濾器且分離成包含鋰(Li)的第三中間物流及包括複數種沈澱產物(鎳(Ni)、錳(Mn)及鈷(Co))的第三滲餘物。系統中的蒸發器與第三氣動過濾器流體連通，該第三氣動過濾器包含入口、餾出物出口及濃縮物出口。蒸發器將第三中間物流分離成濃縮物流及餾出

物流。系統進一步包含與蒸發器之濃縮物出口流體連通的鋰結晶或鋰沈澱反應器。鋰沈澱反應器包含接收來自蒸發器之濃縮物流、氫氧化鈉(NaOH)及碳酸鈉(Na_2CO_3)的複數個入口。鋰沈澱反應器亦具有出口及攪拌器。鋰沈澱反應器與第四熱源熱連通且經組態以產生產物流。第四氣動過濾器與鋰沈澱反應器之出口流體連通且產物流傳輸通過該第四氣動過濾器，以便其被分離成包含碳酸鋰(Li_2CO_3)產物的第四滲餘物及廢料流。系統亦包含流體導管，用於在瀝濾反應器、第一氣動過濾器、雜質移除反應器、第二氣動過濾器、共沈澱反應器、第三氣動過濾器、蒸發器、鋰沈澱反應器與第四氣動過濾器之間建立流體連通。系統亦具有至少一個泵浦，用於使流體在流體導管內循環。

【0113】 在一個態樣中，瀝濾反應器包含供瀝濾液流流出的第一出口及供第一氣體流出物流出的第二出口。共沈澱反應器包含供第二中間物液流流出的第三出口及供第二氣體流出物流出的第四出口。系統進一步包含洗滌器，該洗滌器與瀝濾反應器之第二出口及共沈澱反應器之第四出口流體連通，以便洗滌器接收第一氣體流出物及第二氣體流出物進行處理。

【0114】 其他適用態樣及領域自本文所提供的描述將變得顯而易見。應理解，本發明之各種態樣可個別地或與一或多個其他態樣組合來實施。應亦理解，本文中的描述及特定實例僅意欲用於說明之目的，且不意欲限制本發明之範疇。

【圖式簡單說明】

【0115】 本文所述之附圖僅出於說明所選實施例而非所有可能實施之目的，且不意欲限制本發明之範疇。

【0116】 圖1為根據本發明之一個示例實施例的方法流程圖，其包

括用於移除用過的鋰離子電池中之雜質及回收用過的鋰離子電池中所含之貴金屬的多個階段。

【0117】 圖2為圖1之共沈澱階段的方法流程圖，包括根據另一示例實施例的自動化控制系統。

【0118】 圖3為方法流程圖，包括根據另一示例實施例的熱衝擊製程。

【0119】 圖4為方法流程圖，包括根據另一示例實施例使用一個包括螯合樹脂固定相之層析管柱或填充床管柱/反應器所執行的層析分離製程。

【0120】 圖5為方法流程圖，包括根據另一示例實施例使用兩個包括螯合樹脂之層析管柱或填充床管柱/反應器所執行的層析分離製程。

【0121】 圖6至圖7為其他程序流程圖，包括根據另一示例實施例使用一個包括螯合樹脂固定相(如圖4中所示)之層析管柱或填充床管柱/反應器所執行的層析分離製程。

【0122】 圖8至圖9為其他程序流程圖，包括根據另一示例實施例使用兩個包括螯合樹脂(如圖5中所示)之層析管柱或填充床管柱/反應器所執行的層析分離製程。

【0123】 圖10至圖14為根據另一示例實施例用於執行圖1之製程之系統的多個視圖。

【0124】 圖15為根據另一示例實施例之系統的俯視圖，該系統包括執行圖2之製程的控制器。

【0125】 圖16為根據另一示例實施例之系統的俯視圖，該系統包括執行圖3之製程的熱衝擊模組及電極電離模組。

【0126】 圖17為根據另一示例實施例之系統的俯視圖，該系統包括用於執行圖4及圖6至圖7之製程的螯合樹脂管柱。

【0127】 圖18為根據另一示例實施例之系統的俯視圖，其包括兩個用於執行圖5及圖8至圖9之製程的螯合樹脂管柱。

【0128】 圖19顯示一圖表，其對根據本發明之各種態樣的兩個實施例藉由沈澱(膠結及硫化)自用過的鋰離子電池物流(富含銅的黑色塊體)中移除銅來回收所需金屬(Li、Co、Mn、Ni)進行比較。

【0129】 圖20顯示一圖表，其對根據本發明之各種態樣之實施例使用磷酸鹽添加劑自用過的鋰離子電池物流(富含鋁的黑色塊體)中移除鋁來回收所需沈澱金屬(Li、Co、Mn、Ni)進行比較(與富含鋁之相同黑色塊體流不用磷酸鹽添加劑的沈澱製程相比較)。

【0130】 在附圖的若干視圖中，相應的元件符號可指示相應的部件。

【實施方式】

相關申請案之交互參考

【0131】 本申請案主張2022年2月23日申請之美國臨時申請案第63/312,978號的權益。以上申請案之全部揭示內容以引用之方式併入本文中。

【0132】 現將參照附圖更充分地描述示例實施例。

【0133】 提供示例實施例，以使得本發明詳盡且將範疇充分傳達給熟習此項技術者。闡述諸多特定細節，諸如特定組成、組件、裝置及方法之實例，以徹底理解本發明之實施例。對熟習此項技術者顯而易見的是，不一定採用特定細節，示例實施例可以許多不同形式實施且不應解釋為限

制本發明之範疇。在一些示例實施例中，熟知方法、熟知裝置結構及熟知技術未予以詳細描述。

【0134】 本文所用之術語僅出於描述特定示例實施例之目的且不希望具有限制性。如本文所用，除非上下文另外清楚指示，否則單數形式「一(a/an)」及「該(the)」亦可意欲包括複數形式。術語「包含(comprises)」、「包含(comprising)」、「包括(including)」及「具有(having)」具包括性且因此指明存在所述特徵、元件、組成、步驟、整數、操作及/或組件，但不排除一或多種其他特徵、整數、步驟、操作、元件、組件及/或其群組的存在或添加。儘管開放式術語「包含」應理解為用於描述及主張本文所闡述之各種實施例的非限制性術語，但在某些態樣中，該術語可替代地改為理解為更具限制性及限定性的術語，諸如「由……組成」或「基本上由……組成」。因此，對於敘述組成、材料、組件、元件、特徵、整數、操作及/或製程步驟之任何指定實施例而言，本發明亦特定地包括由或基本上由此類所述組成、材料、組件、元件、特徵、整數、操作及/或製程步驟組成的實施例。在「由……組成」的情況下，替代實施例不包括任何其他組成、材料、組件、元件、特徵、整數、操作及/或製程步驟，而在「基本上由……組成」的情況下，此類實施例不包括實質上影響基本及新穎特徵的任何其他組成、材料、組件、元件、特徵、整數、操作及/或製程步驟，但實質上不影響基本及新穎特徵的任何組成、材料、組件、元件、特徵、整數、操作及/或製程步驟可包括於實施例中。

【0135】 除非具體地標識為執行次序，否則本文所述之任何方法步驟、製程及操作不應解釋為必需以所論述或繪示之特定次序來執行其。亦

應理解，除非另外指明，否則可使用其他或替代步驟。

【0136】 當提及一組件、元件或層「位於」另一元件或層上、與另一元件或層「接合」、「連接」或「耦聯」時，該組件、元件或層可直接位於另一組件、元件或層上，與另一組件、元件或層接合、連接或耦聯，或可存在居間元件或層。相比之下，當提及一元件「直接位於」另一元件或層上、與另一元件或層「直接接合」、「直接連接」或「直接耦聯」時，可不存在居間元件或層。用於描述元件之間關係的其他詞語(例如「介於……之間」對「直接介於……之間」、「相鄰」對「直接相鄰」等)應以類似方式解釋。如本文所用，術語「及/或」包括相關所列項中之任一者以及一或多者的所有組合。

【0137】 儘管本文中可使用術語第一、第二、第三等描述各種步驟、元件、組件、區域、層及/或區段，但此等步驟、元件、組件、區域、層及/或區段不應受此等術語限制，除非另外指明。此等術語僅可用於將一個步驟、元件、組件、區域、層或區段與另一步驟、元件、組件、區域、層或區段區分開來。除非上下文清楚地指示，否則術語諸如「第一」、「第二」及其他序數術語當在本文中使用時並非指順序或次序。因此，下文所論述的第一步驟、元件、組件、區域、層或區段在不脫離示例實施例之教示內容的情況下可被稱作第二步驟、元件、組件、區域、層或區段。

【0138】 為了描述簡潔，本文中可使用空間上或時間上相對的術語，諸如「之前」、「之後」、「內部」、「外部」、「下方」、「下面」、「下部」、「上方」、「上部」及其類似術語來描述一個元件或特徵相對於另一元件或特徵的關係，如圖式中所繪示。除圖式中所描繪之取

向以外，空間上或時間上相對的術語可意欲涵蓋裝置或系統在使用或操作時的不同取向。

【0139】 在整篇本發明中，數值表示大致的量測值或限值至範圍，以涵蓋相對於指定值的較小偏離及具有約所述值的實施例以及恰好具有所述值的實施例。除實施方式結尾所提供的工作實例之外，本說明書(包括隨附申請專利範圍)中參數的所有數值(例如數量或條件)在所有情況下應理解為由術語「約」修飾，無論數值之前是否實際上出現「約」。「約」指示所述數值允許存在某種微小不精確性(利用對值之精確度之某種近似；大致或合理地接近於值；幾乎)。若由「約」提供的不精確性在此項技術中不以此一般含義以其他方式理解，則如本文中所使用的「約」至少指示可由一般量測方法及使用此類參數引起的偏差。舉例而言，「約」可包含小於或等於5%、視情況小於或等於4%、視情況小於或等於3%、視情況小於或等於2%、視情況小於或等於1%、視情況小於或等於0.5%及在某些態樣中，視情況小於或等於0.1%的偏差。

【0140】 另外，範圍的揭示包括所有值的揭示及整個範圍內的進一步劃分範圍，包括針對範圍指定的端點及子範圍。因此，除非另外指定，否則範圍包括端點且包括揭示整個範圍內的所有不同值及進一步劃分範圍。揭示特定參數(諸如溫度、分子量、重量百分比等)的值及值範圍不排除本文中適用的其他值及值範圍。設想所指定參數的兩個或更多個特定例示值可定義可針對該參數主張之值範圍的端點。舉例而言，若參數X在本文中例示為具有值A且亦例示為具有值Z，則設想參數X可具有約A至約Z之值範圍。類似地，設想針對一參數揭示兩個或更多個值範圍(不管此類範圍是否嵌套、重疊或相異)包括可使用所揭示範圍之端點主張的值範圍

的所有可能組合。舉例而言，若參數X本文中例示為具有1-10或2-9或3-8範圍內的值，則亦設想參數X可具有其他值範圍，包括1-9、1-8、1-3、1-2、2-10、2-8、2-3、3-10及3-9。

【0141】 除非另外指明，否則組成量以質量計。另外，若一數量以重量表示，則其可與質量互換使用，但應理解為反映所指定組分的質量。

【0142】 如本文所用，術語「組成物」與「材料」可互換使用，以廣泛地指一種物質，其不僅至少含有較佳化學成分、元素或化合物，而且可包含其他元素、化合物或物質，包括痕量之雜質，除非另外指明。

【0143】 在圖式中，如箭頭所指示的箭頭方向通常展現所關注之材料或資訊流向圖示處。舉例而言，當元件A與元件B交換多種資訊、但自元件A輸入元件B的資訊與圖示有關時，箭頭可自元件A指向元件B。此單向箭頭不表示無其他資訊自元件B輸入元件A。另外，對於資訊自元件A發送至元件B而言，元件B可向元件A發送關於資訊的請求或資訊的接收確認。

【0144】 在包括以下定義的本申請案中，術語「模組」或術語「控制器」可用術語「電路」置換，例如當在計算裝置或模組等之上下文中使用時。術語「模組」及/或「控制器」可指以下各者、為以下各者之一部分或包括以下各者：特殊應用積體電路(ASIC)；數位、類比或混合類比/數位離散電路；數位、類比或混合類比/數位積體電路；組合邏輯電路；場可程式閘極陣列(FPGA)；執行程式碼的處理器電路(共享、專用或群組)；儲存由處理器電路執行之程式碼的記憶電路(共享、專用或群組)；提供所述功能的其他適合硬體組件；或上述一些或所有者的組合，諸如在晶片上系統中。

【0145】 模組及/或控制器可包括一或多個介面電路。在一些實例中，介面電路可包括連接至區域網路(LAN)、網際網路、廣域網路(WAN)或其組合的有線或無線介面。本發明之任何指定模組及/或控制器的功能可分佈於經由介面電路連接的多個模組及/或控制器當中。舉例而言，多個模組及/或控制器可允許負載平衡。在另一實例中，伺服器(亦稱為遠端或雲端)模組及/或控制器可代表客戶模組及/或控制器完成一些功能。

【0146】 如上文所用，術語程式碼可包括軟體、韌體及/或微程式碼，且可以指程式、常式、函式、類別、資料結構及/或目標。術語共享處理器電路涵蓋執行來自多個模組及/或控制器之一些或所有程式碼的單一處理器電路。術語群組處理器電路涵蓋一處理器電路與其他處理器電路的組合，其執行來自一或多個模組及/或控制器的一些或所有程式碼。提及多個處理器電路涵蓋離散晶粒上的多個處理器電路、單一晶粒上的多個處理器電路、單一處理器電路的多個核心、單一處理器電路的多個線緒，或上述者的組合。術語共享記憶電路涵蓋儲存來自多個模組及/或控制器之一些或所有程式碼的單一記憶電路。術語群組記憶電路涵蓋一記憶電路與其他記憶電路的組合，其儲存來自一或多個模組及/或控制器的一些或所有程式碼。

【0147】 術語記憶電路為術語電腦可讀媒體之子集。如本文所用，術語電腦可讀媒體不涵蓋經由媒體(諸如在載波上)傳播之暫態電或電磁信號；因此，術語電腦可讀媒體可被視為有形的及非暫態。非暫態、有形電腦可讀媒體之非限制性實例為非依電性記憶體電路(諸如快閃記憶電路、可抹除可程式化唯讀記憶電路或遮蔽式唯讀記憶電路)、依電性記憶電路(諸如靜態隨機存取記憶電路或動態隨機存取記憶電路)、磁性儲存媒體

(諸如類比或數位磁帶或硬碟機)及光學儲存媒體(諸如CD、DVD或藍光光碟)。

【0148】 本申請案中所述之設備及方法可部分地或完全地藉由專用電腦實施，該專用電腦係藉由組配通用電腦以執行電腦程式所體現之一或多個特定函式而建立。上文所述之功能區塊、流程圖組件及其他元件充當軟體規格，該等軟體規格可藉由熟習此項技術者或程式設計師之日常工作轉變成電腦程式。

【0149】 電腦程式包括至少一個非暫態、有形電腦可讀媒體上所儲存的處理器可執行指令。電腦程式亦可包括儲存資料或依賴於儲存資料。電腦程式可涵蓋與專用電腦之硬體交互作用的基本輸入/輸出系統(BIOS)、與專用電腦之特定裝置交互作用的裝置驅動程式、一或多個作業系統、使用者應用程式、背景服務、背景應用程式等。

【0150】 電腦程式可包括：(i)待解析的描述性文字，諸如HTML(超文字標示語言)、XML(可延伸標示語言)或JSON(JavaScript目標記法)；(ii)組合程式碼；(iii)由編譯器利用原始碼產生的目標程式碼；(iv)由解譯器執行的原始碼；(v)由及時編譯器編譯及執行的原始碼等。僅舉例而言，可利用包括以下之語言語法編寫原始碼：C、C++、C#、Objective-C、Swift、Haskell、Go、SQL、R、Lisp、Java®、Fortran、Perl、Pascal、Curl、OCaml、Javascript®、HTML5(超文字標示語言第5次修訂版)、Ada、ASP(主動伺服器網頁)、PHP(PHP：超文件預處理器)、Scala、Eiffel、Smalltalk、Erlang、Ruby、Flash®、Visual Basic®、Lua、MATLAB、SIMULINK及Python®。

【0151】 申請專利範圍中所述的元件中無一者欲為35 U.S.C. §

112(f)之含義內的功能性限定元件(means-plus-function element)，除非使用片語「用於……之手段」或在使用片語「用於……之操作」或「用於……之步驟」之方法請求項的情況下明確敘述元件。

【0152】 如上文所提及，鋰離子電池廢料流係由鋰離子電池在其拆卸、碾碎及/或切碎之後形成。此類廢料流可為意欲再循環的已知為黑色塊體之材料。黑色塊體總體而言可包括一或多個用過的鋰離子電池之部分，包括來自鋰離子電池之不同類型(例如具有不同活性材料)的部分。黑色塊體典型地包括所有活性材料，因此可含有陽極活性材料及電解成分與陰極活性材料的混合物。在一些實例中，用過的鋰離子電池可包括由氧化鋰鈷(LCO)、氧化鋰錳(LMO)、氧化鋰鎳錳鈷(NMC)、磷酸鋰鐵(LFP)、氧化鋰鎳鈷鋁(NCA)、鈦酸鋰(LTO)及其類似物製成的正電極/陰極。參見例如表1，其顯示常見商業電池活性材料組合之清單。用過的鋰離子電池可包括由石墨、氧化鈦酸鋰(Li₂TiO₃ - LTO)、鋰金屬及其類似物製成的負電極/陽極。

表1

類型	陰極	陽極
氧化鋰鈷(LCO或Li-鈷)	LiCoO ₂ 陰極(~60% Co)	石墨
氧化鋰錳(LMO或Li-錳)	LiMn ₂ O ₄	石墨
氧化鋰鎳錳鈷(NMC)	LiNiMnCoO ₂	石墨
磷酸鋰鐵(LFP或Li-磷酸鹽)	LiFePO ₄	石墨
氧化鋰鎳鈷鋁(NCA或Li-鋁)	LiNiCoAlO ₂ (~9% Co)	石墨
鈦酸鋰(LTO或Li-鈦酸鹽)	NMC	Li ₂ TiO ₃

【0153】 另外，黑色塊體可包括氟，諸如六氟磷酸鋰(LiPF₆)。因此，黑色塊體可包含欲回收之所關注金屬(例如貴金屬)，諸如鎳(Ni)、錳(Mn)、鈷(Co)、鋰(Li)及其類似物，以及雜質，諸如鐵(Fe)、銅(Cu)、氟(F)、磷(P)、鈦(Ti)、鋁(Al)及其類似物。應瞭解，視鋰離子電池的類型而定，黑色塊體組成在各批次之間可變化。作為一個實例，一批黑色塊體

可包括下表2中所示的組分。

表2

組分	重量，kg	重量，lb.	重量%
碳(石墨)	105	231.5	21
銅	15	33	3
Li ₂ TiO ₃	25	55.1	5
LiNiCoAl	75	165.3	15
LiNiCoMn	265	584.2	53
LiPF ₆	15	33	3
總計	500	1,102 a	100 %

【0154】 隨著鋰離子電池發展，新活性材料可包括具有多種金屬的更複雜材料(例如氧化鋰鎳錳鈷 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ ，其中 $0 \leq x \leq 1$ ， $0 \leq y \leq 1$ ， $0 \leq z \leq 1$ 且 $x + y + z = 1$ ，縮寫為NMC，例如 $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ 作為正電極材料)。如上文所提及，再循環製程通常聚焦於自氧化鋰鈷陰極回收鈷及鋰。然而，用過的鋰離子電池現通常包括許多其他類型的陰極材料，其具有需要回收的有價值金屬，諸如鎳及錳。另外，黑色塊體典型地含有多種類型的雜質。當黑色塊體來源於一系列不同類型的鋰離子電池時，此尤其為真。此類雜質可不利地影響經由再循環所回收之原本有價值金屬的純度。

【0155】 在各種態樣中，本文所揭示之系統及方法能夠藉由移除黑色塊體中所含的雜質及回收所關注之多種貴金屬來再循環用過的鋰離子電池。舉例而言，本發明之方法及系統能夠處理鋰離子電池廢料流，以將包含選自由氟(F)、磷酸鹽(P)、銅(Cu)、鋁(Al)、鐵(Fe)、碳(C)(例如石墨形式)、鈦(Ti)及其組合組成之群之元素的雜質與一或多種選自由鎳(Ni)、錳(Mn)、鈷(Co)及鋰(Li)組成之群之回收金屬分離。

【0156】 在某些態樣中，在鋰離子電池廢料流初始包括包含選自由以下組成之群之元素的雜質的情況下：氟(F)、磷酸鹽(P)、銅(Cu)、鋁

(Al)、鐵(Fe)、碳(C)(例如石墨形式)、鈦(Ti)，可以大於或等於約75%或下文指定之任一值的分離效率個別地或累積地移除此等雜質(包括欲移除的所有元素)。可藉由將處理之前存在於物流中之指定元素的初始量與處理或分離之後存在於產物中之指定元素的最終量進行比較來計算分離效率。在某些態樣中，指定組分的分離效率(η)可藉由 $\eta = 100 \times \left(\frac{x_i - x_f}{x_i} \right)$ 表示，其中 x_i 為組分之初始量(質量或體積量)且 x_f 為分離製程已完成之後之組分的最終量。在某些變型中，對於所選雜質或組分而言(或者對於總累積量之所有雜質而言)，使用本發明系統進行分離的效率可大於等於約75%，視情況大於或等於約80%，視情況大於或等於約85%，視情況大於或等於約90%，視情況大於或等於約95%，視情況大於或等於約96%，視情況大於或等於約97%，視情況大於或等於約98%，且在某些變型中，視情況大於或等於約99%，如下文將更詳細地描述。

【0157】 在某些變型中，銅(Cu)、鋁(Al)、鈦(Ti)及鐵(Fe)中之每一者的分離效率分別大於或等於約95%，視情況大於或等於約97%，視情況大於或等於約98%，視情況大於或等於約99%，視情況大於或等於約99.5%，視情況大於或等於約99.8%，且在某些態樣中，視情況大於或等於約99.9%。

【0158】 在某些變型中，氟的分離效率大於或等於約85%，視情況大於或等於約90%，視情況大於或等於約95%，視情況大於或等於約97%，視情況大於或等於約98%，且在某些態樣中，視情況大於或等於約99%。

【0159】 在另一態樣中，銅(Cu)、鋁(Al)、鈦(Ti)及鐵(Fe)中之每一者的分離效率分別大於或等於約95%，且氟之分離效率大於或等於約

80%。

【0160】 在另一態樣中，銅(Cu)、鋁(Al)、鈦(Ti)及鐵(Fe)中之每一者的分離效率大於或等於約99.5%至約100%且氟的分離效率大於或等於約99%。

【0161】 在其他態樣中，本發明之方法可產生一或多種回收產物(包含鎳(Ni)、鈷(Co)及錳(Mn))，該等回收產物具有大於或等於約95%的純度水平且包含小於或等於約5質量%之總累積量的雜質，該等包含鋁(Al)、銅(Cu)、鐵(Fe)、磷(P)、鈦(Ti)及氟(F)。舉例而言，一或多種回收產物(包含鎳(Ni)、鈷(Co)及錳(Mn))的純度水平可為大於或等於約95質量%至小於或等於約99質量%且包含大於或等於約1質量%至小於或等於約5質量%之總累積量的雜質，該等雜質包含鋁(Al)、銅(Cu)、鐵(Fe)、磷(P)、鈦(Ti)及氟(F)。在一種變型中，一或多種回收產物具有大於或等於約98質量%的純度水平且包含小於或等於約2質量%之總累積量的雜質，該等雜質包含鋁(Al)、銅(Cu)、鐵(Fe)、磷(P)、鈦(Ti)及氟(F)。另外，本文所述之分離方法能夠自廢料流中回收大於或等於約80質量%的鎳(Ni)、錳(Mn)及鈷(Co)中之每一者。

【0162】 此可藉由將鋰離子電池廢料流作為饋入材料在成批處理之系統之多個階段加以處理來達成，其中內容物連續經歷與多種試劑的反應以選擇性地使所關注之組分沈澱及移除，諸如鎳(Ni)、錳(Mn)、鈷(Co)及鋰(Li)(若存在)，例如氧化鎳錳鈷(NMC)、碳酸鋰(Li_2CO_3)及其類似物。多個階段或單元連貫佈置，從而向下一階段的單元提供中間物處理流。此類階段可包括例如瀝濾階段或單元、雜質移除階段或單元、金屬回收階段、鋰回收階段或單元，及/或一或多個沈澱階段，如下文進一步解釋。

【0163】 在某些態樣中，本發明涵蓋自鋰離子電池廢料流中回收金屬的方法。可對鋰離子電池廢料流(例如包含經歷瀝濾製程的黑色塊體(2))視情況執行第一瀝濾步驟，或廢料流可接受預處理，如下文將進一步描述。舉例而言，根據本發明之一個示例實施例自一或多個用過的鋰離子電池中移除雜質及回收各種貴金屬的方法繪示於圖1中且總體上藉由元件符號100指示。如所示，可在系統100中執行製程，該系統包括連貫佈置之多個階段，包括瀝濾單元或階段102、雜質移除單元或階段104及兩個沈澱單元或階段106、108。在階段102、104、106、108中，收集內容物且在反應器或容器110、122、132、142中加以處理。各反應器110、122、132、142可為夾套式攪拌槽，其內部塗有抗腐蝕內襯以耐受可能在系統100中發生的熱酸性條件。舉例而言，各反應器110、122、132、142可包括用於攪拌內容物的攪拌器112、124、134、148，及包圍其各別反應器的夾套116、126、136、150以使加熱/冷卻介質(例如蒸汽等)循環，從而維持所需溫度。

【0164】 系統100中之製程始於瀝濾階段102。在圖1之實例中，將多種組分饋入反應器(例如瀝濾反應器) 110中，該反應器標識為V-001。該方法可包括藉由對黑色塊體(2)進行瀝濾製程來產生鋰離子電池廢料液流，該瀝濾製程包含將無機酸(1)與黑色塊體(2)混合以形成酸性混雜物；接著將氧化劑(3)與酸性混雜物混合；及向酸性混雜物中添加去離子水(4)。此製程之後，反應器110中所產生的瀝濾液流(5)接著可傳輸通過第二過濾器，產生包含一或多種金屬硫酸鹽的濾液流(7)及包含石墨(6)的第一滲餘物。

【0165】 因此，在瀝濾階段102期間，將來自來源或容器(1)的無機

酸在第一階段期間饋入瀝濾反應器110中。無機酸可為如圖1中所示的硫酸(H_2SO_4)或另一種適合無機酸。值得注意的是，在某些態樣中，可避免鹽酸(HCl)，原因在於若再循環材料含有高含量的氯，則氯會在電化學電池中產生污染。在一些實例中，無機酸可含有約4 M硫酸(H_2SO_4)。在此時間期間，可啟動攪拌器112以攪動瀝濾反應器110中的酸溶液。在一個態樣中，無機酸的混合及氧化劑的混合係在小於或等於約 100°C 、視情況小於或等於約 95°C 及在某些態樣中小於或等於約 90°C 的溫度下執行。氧化劑可為過氧化氫(H_2O_2)、臭氧(O_3)、次氯酸鈉(NaClO)或其組合。在某些變型中，氧化劑為過氧化氫(H_2O_2)。值得注意的是，由於黑色塊體的添加及硫酸的稀釋為放熱過程，因此可監測溫度以確保其不超過水的沸點，例如藉由引入冷水或經由熱交換器來達成。在第一階段期間，可將來自來源或容器的黑色塊體逐漸添加至瀝濾反應器110中之經攪拌的酸溶液中。

【0166】 在一種變型中，無機酸包含硫酸(H_2SO_4)，氧化劑包含過氧化氫(H_2O_2)，且瀝濾反應器110中之酸性混雜物的pH小於或等於約2.5。可以總液體含量之大於或等於約4體積%至小於或等於約6體積%的濃度添加過氧化氫(H_2O_2)。在另一變型中，無機酸的混合包含將黑色塊體添加至具有約4 M之莫耳濃度的硫酸(H_2SO_4)中，氧化劑的混合係將約30質量%的過氧化氫(H_2O_2)添加至酸性混雜物中以使得酸性混合物具有100 g/L的固/液比，隨後在瀝濾反應器110中混合大於或等於約2小時，接著添加去離子水將硫酸(H_2SO_4)稀釋至約2 M的莫耳濃度，隨後混合大於或等於約30分鐘。

【0167】 引入黑色塊體(2)之後，酸溶液開始與黑色塊體中的金屬反應，以便金屬反應且形成其各別硫酸鹽。在一些實例中，黑色塊體中的氟

(F)可轉化成氟化氫(HF)。一些HF可保留在瀝濾反應器110所含的溶液中，而其餘部分可作為氣體(80)釋放且排放至洗滌器114。

【0168】 在第一階段期間，可將氧化劑自來源或容器饋入瀝濾反應器110中。氧化劑可為如圖1中所示的過氧化氫(H_2O_2)或另一種適合氧化劑。在一些實例中，氧化劑可為30%過氧化氫(H_2O_2)。可在無機酸及/或黑色塊體添加之前、同時或之後將氧化劑饋入反應器110中。酸溶液、氧化劑及黑色塊體的混合物可攪拌限定的時段(例如1小時、2小時、3小時等)。

【0169】 在一些實例中，瀝濾反應器110中之液體溫度可能需要保持在限定的水平，如上文所提及，宜低於 100°C 。舉例而言，限定的溫度水平可在約 60°C (140°F)至約 80°C (176°F)範圍內。在一些實施例中，最低必需溫度水平可為約 60°C (140°F)，且所需溫度水平可為約 80°C (176°F)。然而，在一些情況下，液體溫度可升高至高於所需水平且/或降至低於最低必需溫度水平。舉例而言，如上文所提及，酸溶液與黑色塊體中之金屬之間的反應熱可使瀝濾反應器110中之液體溫度升高至高於所需溫度(例如 80°C)。在其他實例中，液體溫度可以不上升至必需水平(例如 60°C)。在此類實例中，可經由不同方式控制液體溫度。舉例而言，可藉由調節黑色塊體添加至酸溶液中之速率來降低液體溫度。在其他情況下，可藉由使加熱/冷卻介質(例如蒸汽等)經由包圍瀝濾反應器110之夾套116循環來降低或升高液體溫度。

【0170】 攪拌期完成後，在第二階段中將來自來源或容器(4)之除礦質水添加至反應器110中。舉例而言，可添加去離子(DI)水以稀釋硫酸。舉例而言，添加水可將瀝濾反應器110中之液體的莫耳濃度自約4 M降至

約2 M。另外，水可冷卻反應器110中之內容物，使得溫度不超過90至100°C，原因如上文所提及，黑色塊體的添加及硫酸的稀釋為放熱過程。在一些實例中，可將溫度冷卻至約60°C (140°F)。添加除礦質水之後，混合物於瀝濾反應器110中攪拌限定的時段(例如約30分鐘等)。此時，溶液之pH可呈酸性，例如大於或等於約0.1至小於或等於約1。在某些變型中，pH可為約0.1。瀝濾液流可包含多種金屬硫酸鹽，例如硫酸鎳(NiSO₄)、硫酸錳(MnSO₄)、硫酸鈷(CoSO₄)及其類似物。

【0171】 接著，經由泵浦118抽吸反應器110中的容器內容物通過過濾器等120，該過濾器可為氣動過濾器。瀝濾液流傳輸通過過濾器之後，形成包含一或多種金屬硫酸鹽的濾液流(7)及包含固體(6)(諸如碳(石墨)顆粒)的第一滲餘物。以此方式自瀝濾液流中移除石墨。泵浦118及過濾器120在圖1中分別標識為P-001及F-001。將傳輸通過過濾器120的剩餘內容物(例如第一濾液)饋入雜質移除階段104所用的雜質移除反應器122中。在一些實例中，容器內容物中的幾乎所有碳(石墨)顆粒可作為滲餘物被過濾器120捕捉。此類碳(石墨)顆粒可傳遞或輸送至容器且進一步處理(例如乾燥)。在一些實例中，泵浦118可為如圖1中所示的離心泵或另一適合泵浦，且過濾器120可為壓力過濾器、液壓過濾器、重力過濾器或另一種適合類型的過濾器。

【0172】 過濾之後，反應器110可利用內部噴球洗滌以移除酸性殘餘物及將所有瀝濾反應產物傳送至反應器122中。

【0173】 另外，濾餅/滲餘物中的酸性殘餘物可藉由沖洗殘餘物來中和，以減少操作員在濾餅收集期間的暴露。在一些實例中，單獨的水流可以與泵浦118對齊且可在過濾器120的上游添加稀苛性鹼以移除殘餘濾

液，殘餘濾液可遞送至廢水處理。在此階段102結束時，可收集石墨濾餅(例如容器中、過濾器120上等)以便處置。

【0174】在雜質移除階段104中發生雜質移除。此在集中的分批製程中可同時及多層面地進行，且移除特定雜質的個別步驟依序執行。若不按時間順序或依序遵循雜質移除程序(如下文所解釋)，則雜質移除可能無法高效率完成。在雜質移除階段104中，由階段102產生之瀝濾液(7)中的雜質(例如某些金屬)可加以移除，例如轉化成其氫氧化物或其他形式且沈澱。在一些實施例中，在移除雜質的同時，可能存在最低程度的不超過2%之貴金屬濃度損失。

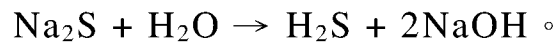
【0175】在某些態樣中，本發明之方法可包括在雜質移除反應器122中純化包含硫酸(H_2SO_4)的鋰離子電池廢料液流(7)以移除氟(F)、磷酸鹽(P)及一或多種選自由以下組成之群的雜質金屬：銅(Cu)、鋁(Al)、鐵(Fe)及鈦(Ti)。首先，將反應器110的內容物(例如第一濾液或瀝濾液)(7)提供至雜質移除反應器122中，該反應器在圖1中標識為V-002。該純化可包括自液流中移除銅(Cu)。在某些變型中，該純化可包括使自液流移除(例如分離)之含銅(Cu)產物沈澱，該沈澱可經由例如膠結反應或硫化反應發生。在其他態樣中，銅(Cu)移除可包括自廢料液流進行銅(Cu)的移除，包含對廢料液流進行溶劑萃取。銅(Cu)的移除可涉及此等移除方法中之一或多者(例如硫化、膠結或溶劑萃取中之一或多者)。

【0176】舉例而言，在一種變型中，自液流中移除銅可經由硫化反應達成，硫化反應產生可移除的沈澱物。如本文中將進一步描述，銅的硫化物沈澱可適用於在製程下游回收較大序數的所需金屬，因為多種此類金屬的硫化物具有微溶性。一般而言，金屬硫化物的對數溶度積(K_{sp})高於

金屬氫氧化物的對數溶度積(亦即，較高的對數溶度積等於較低的溶度積)。舉例而言，關於銅(Cu)，硫化銅(CuS)具有 $10^{-35.9}$ 之第一 K_{sp} ，小於氫氧化銅(Cu(OH)₂)的 $10^{-19.8}$ 之第二 K_{sp} 。在鋰離子電池廢料流(例如黑色塊體)相對富含銅(Cu)(例如具有大於或等於約6重量%的銅)的變型中，可能不太需要其他銅移除製程，諸如膠結，原因為在處理期間釋放的鐵(Fe)可在移除雜質(如銅)時引起所需貴金屬過早地自製程流中沈澱，從而潛在地減少在製程下游對所需金屬的回收。

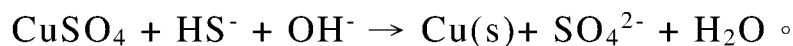
【0177】對於硫化反應及移除製程而言，可將硫(S)源(例如硫化鈉(Na₂S))添加至液流中以提供硫化合物/離子作為促進銅(Cu)經由硫化反應沈澱的試劑。銅以硫化物形式沈澱通常在比目標/所需金屬以氫氧化物形式沈澱低的pH值下發生。如熟習此項技術者將瞭解，pH不太低，例如小於或等於約0.5，因為一些硫化物沈澱物具有酸溶性。此外，應瞭解，在較高pH範圍內，例如在大於或等於約4至小於或等於約8的pH下，金屬鹽已形成其氫氧化物鹽且因此不會以硫化物形式沈澱。在一種變型中，硫(S)源可為硫化鈉(Na₂S)。因此，硫化鈉(Na₂S)可於瀝濾溶液中以超過硫化鈉(Na₂S)對銅之必需化學計量比之量給與，例如以大於或等於約1.1倍至小於或等於約1.5倍之量給與，以在pH下移除銅。液體pH視情況可為約1，例如在某些變型中，大於或等於約0.9至小於或等於約1.1。

【0178】隨後，液體pH可升高至酸性pH，例如大於或等於約4.5至小於或等於約5。將硫化鈉(Na₂S)添加至液流中及隨後發生的反應可用於將pH提高至目標範圍。在某些態樣中，控制硫化鈉(Na₂S)引入/給與物流中之量以避免pH出現非所需的大幅升高。舉例而言，根據以下反應流程，硫化鈉的溶解形成硫化氫水溶液及NaOH(引起pH升高)：

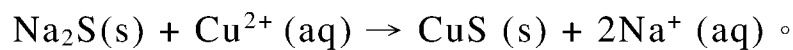


在其他變型中，可添加第一無機鹼以進一步將pH提高至所需的pH範圍。

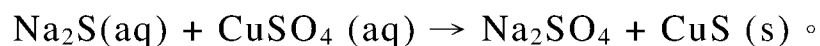
【0179】對於銅離子形成硫化銅而言，銅離子應與硫化氫離子反應且從而在鹼性介質中、基於物種形成發生硫化氫的質子化，如以下反應流程所示：



【0180】添加硫化鈉時可能發生的另一硫化反應為：



因此，在一個態樣中，廢料液中的總體硫化反應可由以下表示：

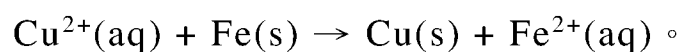


【0181】在某些變型中，硫化反應期間的pH可為大於或等於約0.7至小於或等於約2，在一種變型中視情況為大於或等於約1.5至小於或等於約2。硫化反應可在約25°C下進行。在某些變型中，硫化反應可進行約30分鐘。

【0182】經由硫化反應形成之銅沈澱物接著可自液流中移除。可在第一反應器下游的固液分離製程中移除所沈澱的銅(Cu)，諸如過濾，如下文將進一步描述。執行硫化移除之後，在某些變型中，移除存在於液流中之初始銅(Cu)的大於或等於約90%。

【0183】在另一變型中，銅的移除可經由膠結反應達成。在一替代變型中，對於膠結反應及移除製程而言，可將鐵(Fe)源(9)所提供的鐵(Fe)及第一無機鹼(8)添加至液流中以膠結反應使銅(Cu)沈澱。在某些變型中，可添加第一鹼直至混雜物之pH為約5且在某些其他變型中為約5.5。

儘管不限制本發明，但咸信銅離子與鐵之間如下發生自發反應，使得鐵發生氧化且銅離子經由電子轉移而減少，引起銅沈澱：



可在第一反應器下游的固液分離製程中移除所沈澱的銅(Cu)，諸如過濾，如下文將進一步描述。鐵(Fe)源可為鐵粉。

【0184】 第一無機鹼(以及下文論述的第二無機鹼)可選自相對強的無機鹼，諸如氫氧化鈉(NaOH)、氫氧化鉀(KOH)及/或氫氧化鋰(LiOH)。在一種變型中，鹼包含氫氧化鈉(NaOH)。

【0185】 圖19中提供藉由兩種替代的銅移除製程(膠結及硫化)藉由沈澱自富含銅(例如6重量%銅(Cu))之黑色塊體中回收所需(例如貴重)金屬(例如Li、Co、Mn、Ni)的比較。正如可見，對於此類鋰離子電池廢料流(例如包含富銅黑色塊體)而言，硫化顯示更佳的效能及所需/貴金屬更小的非所需沈澱，此意謂在本發明之製程下游有更大數量的所需金屬可供回收之用。

【0186】 在其他變型中，在鋰離子電池廢料流(例如黑色塊體)相對富含銅(Cu)(例如具有大於或等於約3重量%之銅)的情況下，可使用另一種銅移除製程，諸如溶劑萃取製程。舉例而言，可將含有待移除之銅的廢料液流與萃取劑及有機相接觸(例如混合)。在此類製程中，萃取劑可與目標雜質(在此為銅(Cu))形成錯合物，且將該錯合物自廢料流中之液體水相轉移至有機相。以此方式，萃取劑/有機相形成萃餘物，萃餘物可藉由重力或離心分離製程進一步分離。在某些變型中，當將廢料液流與萃取劑及有機相混合時，用於移除銅(Cu)的溶劑萃取製程亦可同時且有利地移除含鐵(Fe)雜質。

【0187】 在某些變型中，適用於移除銅及視情況鐵的萃取劑包含肟，諸如5-壬基-水楊醛肟，亦已知為2-羥基-5-壬基苯甲醛肟(NSAO，以ACORGA™ P50肟溶劑萃取試劑市售)。適用於對銅進行溶劑萃取的有機相可為液烴，諸如煤油。在某些變型中，煤油可為磺化煤油。水相-有機相比率(A/O比率)可設置成1:1。在一種變型中，pH可為約1，以便在將貴金屬共萃取最小化的同時，使銅(Cu)萃取最大化。萃取劑(例如5-壬基-水楊醛肟)之濃度可為總有機相體積之大於0至小於或等於約20體積%。在某些變型中，可在反應器中經由三個各別階段執行溶劑萃取，其提供的功效似乎遠遠超過單段管柱/反應器的分離。儘管可使用額外的階段，但第四或更高階段的溶劑萃取似乎僅使銅(Cu)萃取效率出現可忽略的提高。

【0188】 執行溶劑萃取製程之後，在某些變型中，可自廢料液流中移除存在於廢料液流中之初始銅(Cu)的大於或等於約95%及存在於廢料液流中之初始鐵(Fe)的大於或等於約95%。

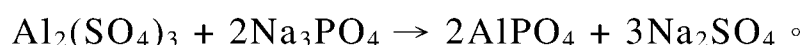
【0189】 方法可包括接著移除氟。氟移除製程可以進一步包括添加鈣及氧之來源(11)，例如氧化鈣，及視情況添加氧化劑(10)以產生自液體廢料流中沈澱的氟化鈣(CaF_2)。氧化鈣源(11)選自由以下組成之群：石灰(CaO)、氫氧化鈣($\text{Ca}(\text{OH})_2$)及其組合，且氧化劑可包含過氧化氫(H_2O_2)、臭氧(O_3)、次氯酸鈉(NaClO)及其組合。在某些變型中，固相氧化鈣(CaO)或固相氫氧化鈣($\text{Ca}(\text{OH})_2$)可在反應器或槽中與水混合或反應(例如熟化)以形成液相氫氧化鈣源($\text{Ca}(\text{OH})_2$)，接著可引入液流中且/或與液流混合以移除氟。在某些變型中，氟化物移除期間的pH可為大於或等於約1至小於或等於約2。在某些變型中，氟移除期間的溫度可為約40℃。

【0190】在某些態樣中，氧化劑(10)為過氧化氫(H_2O_2)。此外，在反應之後，可在固液分離製程下遊移除沈澱的氟化鈣(CaF_2)，諸如過濾，如下文將進一步描述。值得注意的是，在某些變型中，在將鐵添加至製程(上述反應，其中使銅沈澱)的情況下，可在添加石灰(CaO)以移除氟之前將鐵添加至製程中。若未反應的 CaO 改為存在於溶液中，則其會不利地干擾銅移除，因為意欲移除銅的零價鐵充當吸附劑，而非充當用於將 Cu^{2+} 轉化成 Cu 的還原劑。

【0191】替代的氟移除製程可為選擇性吸附製程，其中可在一或多個管柱(例如層析管柱或填充床管柱/反應器)中使用樹脂製程、使用對氟具有高選擇性以移除氟的聚合物吸附劑固定相來處理液流。作為非限制性實例，適合的氟移除製程描述於PCT國際申請案PCT/SG2022/050014 (名稱為「PROCESS FOR RECYCLING LITHIUM IRON PHOSPHATE BATTERIES」)中，該國際申請案的相關部分以引用的方式併入本文中。移除氟係有利的，原因在於若其以顯著濃度保留於再循環的活性材料中，則其會形成有害的雜質化合物(例如氟化氫(HF))，該等雜質化合物可導致電池中之所再循環陰極電活性材料的容量衰減及降級。

【0192】在其中鋰離子電池廢料流(例如黑色塊體)相對富含鋁(Al)(例如具有大於或等於約3重量%之鋁)的變型中，本發明可以進一步包括在移除銅及氟之後對鋰離子電池廢料液流進行額外純化的步驟。更具體而言，可如本文所述執行移除鋁的額外製程。在此類實施例中，可將磷酸鹽源(例如磷酸鈉(Na_3PO_4))添加至雜質移除反應器122中的液流中以促進鋁(Al)的移除。磷酸鹽添加至瀝濾溶液中有利之處在於磷酸鋁(AlPO_4)自富含鋁的黑色塊體中沈澱(除下文論述的氫氧化鋁之外)。當處理富含鋁的

黑色塊體流時，由於存在鋁(Al)，因此大量的所需(例如貴重)金屬(例如Li、Co、Ni)可能過早地在雜質移除階段中沈澱。大部分磷酸鹽的溶度積低於其氫氧化物對應物，因此形成金屬磷酸鹽係用於將其以固體產物形式自瀝濾液中移除。在本發明之某些變型中，將添加磷酸鹽源，如磷酸鈉(Na_3PO_4)，以得到磷酸根陰離子，從而促進磷酸鋁作為所需副產物形成，如下述反應流程所示：



【0193】 添加磷酸鹽源(例如磷酸鈉(Na_3PO_4))之後，在沈澱的磷酸鹽經歷液固分離(例如過濾)之前，液流/液體的pH接著可升高至大於或等於4至小於或等於約5，接著升高至約pH 4至小於5。結果顯示於圖20中，其中顯示在磷酸鹽添加劑存在下及在磷酸鹽添加劑不存在下的沈澱。正如可見，藉由改變含有大量鋁之瀝濾液的pH使鋁沈澱導致所需貴金屬(例如Li、Mn、Co、Ni)出現相當大的沈澱速率。當使用磷酸鹽添加劑進行對比沈澱(包括形成磷酸鋁)時，所需貴金屬的沈澱速率較低。鐵(Fe)及鋁(Al)可100%移除。

【0194】 在某些態樣中，在移除銅及氟之後，可將液體廢料流的pH調節至大於或等於約4.5至小於或等於約5，例如藉由添加鹼，如氫氧化鈉(NaOH)(12)。pH之轉變將有助於移除剩餘雜質，包括鐵(Fe)、鈦(Ti)、鋁(Al)、磷酸鹽(P)及其組合中之一或多者。在某些變型中，此製程期間的溫度可為約60°C且可執行此混合約60分鐘。

【0195】 純化亦視情況包括添加第二無機鹼(12)以提高液體廢料流之pH，產生包含選自由以下組成之群之金屬的一或多種金屬沈澱物化合物：鋁(Al)、鈦(Ti)、鐵(Fe)及其組合。更具體而言，在某些變型中，純

化亦視情況包括添加第二無機鹼(12)以提高液體廢料流之pH，從而產生選自由以下組成之群的一或多種金屬氫氧化物沈澱物化合物：氫氧化鋁($\text{Al}(\text{OH})_3$)、氫氧化鈦($\text{Ti}(\text{OH})_4$)、磷酸鐵(FePO_4)、鐵氫氧化物($\text{Fe}(\text{OH})_3$ 及/或 $\text{Fe}(\text{OH})_2$)及其組合。在某些變型中，可添加第二無機鹼直至混雜物之pH視情況大於或等於約10.2，視情況大於或等於約10.3，視情況大於或等於約10.4，且在某些態樣中視情況大於或等於約10.5。在某些其他變型中，可添加第二無機鹼直至混雜物之pH為大於或等於約10.5至小於或等於約11.5，視情況大於或等於約10.5至小於或等於約11，此可視欲形成之最終產物中之金屬化學計量而定。

【0196】 在瀝濾金屬期間，在上游添加硫酸促進硫酸根離子(SO_4^{2-})的存在。在瀝濾反應器上游添加的氧化劑(如 H_2O_2)使亞鐵 Fe^{2+} 離子氧化成鐵 Fe^{3+} 離子，且因此，鐵以 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 形式存在於液體廢料流的基質中。因此，在雜質移除製程期間，鐵及磷可以 FePO_4 形式沈澱。同樣，氧化劑(例如 H_2O_2)分別修改鈦(II)及鋁(III)金屬的氧化狀態，且因此，鈦及鋁氫氧化物可沈澱析出(例如作為 $\text{Ti}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 及 $\text{Al}(\text{OH})_3$)。

【0197】 在此雜質移除製程期間，用於調節pH的第二無機鹼(如 NaOH)亦可進一步促進過量銅(Cu)及鐵(Fe)沈澱，以便將殘餘銅(Cu)及鐵(Fe)作為雜質移除。

【0198】 在某些變型中，進一步處理以便深度移除雜質可為有利的。為了自溶液中額外地移除雜質，例如包含選自由以下組成之群之金屬的雜質：鐵(Fe)、銅(Cu)、鋁(Al)及其組合，可使用溶劑萃取製程。在將溶液pH調節至例如大於或等於約2至小於或等於約2.5且進行液固分離/過濾以移除所沈澱的雜質之後，接著可將溶液遞送至溶劑萃取槽(儘管未顯

示，但此類溶劑萃取槽可安置成與雜質移除反應器/槽及產物沈澱反應器/槽流體連通。在某些態樣中，可在具有多個階段的槽或反應器中執行溶劑萃取。

【0199】 可使含有待移除之一或多種雜質(包含銅(Cu)、鐵(Fe)及視情況存在的鋁(Al))的溶液與萃取劑及有機相接觸(例如混合)。在此類製程中，萃取劑可與目標雜質(在此為銅(Cu)、鐵(Fe)及/或鋁(Al))形成錯合物，且將錯合物自溶液中的液體水相轉移至有機相。以此方式，萃取劑/有機相形成萃餘物，萃餘物可藉由重力或離心分離製程進一步分離。

【0200】 在某些變型中，適用於深度移除雜質的萃取劑包含雙(2-乙基己基)磷酸，亦已知為二-(2-乙基己基)磷酸(DEHPA或HDEHP)。適用於對雜質金屬進行溶劑萃取的有機相可為液烴，諸如煤油。在某些變型中，煤油可為磺化煤油。水相-有機相比率(A/O比率)可設置成2:1。在一種變型中，pH可為大於或等於約2至小於或等於約2.5。萃取劑(例如雙(2-乙基己基)磷酸)之濃度可為總有機相體積之大於0至小於或等於約15體積%，例如在一種變型中，為約10體積%且在另一變型中，為約15體積%，而烴(例如煤油)可以總有機相體積之大於85至少於約100體積% (例如約90體積%或者約85體積%)存在。溶劑萃取製程深度移除雜質之持續時間可為例如約20分鐘。

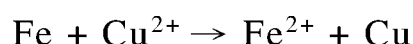
【0201】 因此，可將萃取劑及有機相/烴與製程流溶液在溶劑萃取槽/反應器中混合，使得所關注之所有金屬雜質的累積含量(例如銅(Cu)、鐵(Fe)及鋁(Al)之總量)降低至小於或等於約20 ppm。舉例而言，進入槽的溶液可具有100至200 ppm的雜質含量，雜質接著在離開溶劑萃取槽之純化產物流中的含量可降低至小於約20 ppm。

【0202】 如圖1中所示，本發明技術之一種變型涉及經由沈澱將銅(Cu)作為雜質移除，該沈澱涉及膠結反應，其中自來源或容器(8、12)引入氫氧化鈉(NaOH)且自不同來源或容器引入鐵(Fe)粉(9)至反應器122中，以經由膠結來起始諸如銅(Cu)之雜質的移除。如熟習此項技術者將瞭解，儘管圖1中未顯示，但當所需的銅(Cu)沈澱反應替代地為硫化反應時，氫氧化鈉(NaOH)源(8、12)及鐵(Fe)粉源(9)可容易用硫化鈉(Na_2S ，例如於水中)的單一來源取代而引入反應器122中。

【0203】 此可被視為雜質移除階段104之第一階段。此混合物可用攪拌器124攪拌限定的時段(例如15分鐘、30分鐘等)。在一些實例中，可添加19.125 M NaOH及鐵(Fe)粉。如上文所提及，離開瀝濾反應器110且進入反應器122之瀝濾液溶液的pH可呈酸性，例如具有大於或等於約0.1至小於或等於約1的pH。在某些實例中，可使用無機鹼(如氫氧化鈉(NaOH))將反應器122中之pH調節至大於或等於約1至小於或等於約2之間，以經由膠結來起始銅的移除。舉例而言，當將氫氧化鈉(NaOH)及鐵(Fe)粉添加至瀝濾液中用於膠結時，可產生銅(Cu)沈澱物及硫酸鐵(Fe_2SO_4)。在替代變型中，當將硫化鈉(Na_2S)添加至瀝濾液中用於硫化時，可產生呈CuS形式的銅(Cu)沈澱物及硫酸(H_2SO_4)。在一些實例中，混合物中的氟(F)可轉化成氟化氫(HF)。一些HF可保留在反應器122所含的溶液中，而剩餘部分可作為氣體(81)釋放且排放至洗滌器114。

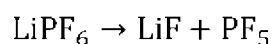
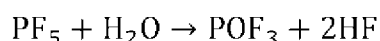
【0204】 舉例而言，Cu與零價鐵(Fe)的膠結反應可在攪拌下應用至少15分鐘。在此時間期間，可藉由使加熱/冷卻介質(例如蒸汽等)經由包圍反應器122之夾套126循環而使溫度維持在約60°C。根據電動勢序，賤金屬可使貴金屬離子減少。兩個半電池反應之間的電壓間隙愈大，則自熱

力學及電化學立場，發生反應的傾向較高。因此，在瀝濾液中之所有可利用的金屬當中，由於電池電位($E_{\text{電池}}$)較高，因此鐵與銅可順利地發生反應。在Cu與Fe粉發生膠結反應的情況下(如圖1之實例中)，Fe氧化成 Fe^{2+} 且 Cu^{2+} 還原成Cu。反應顯示如下：



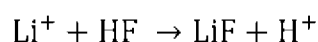
【0205】 接著，將來自來源或容器(10)的氧化劑及來自來源或容器(11)的石灰組分(氧化鈣源)饋入反應器122中以起始其他雜質(諸如氟化物)自瀝濾液的移除。此可被視為雜質移除階段104之第二階段。舉例而言，氧化劑(10)可為如圖1中所示的過氧化氫(H_2O_2)或另一種適合氧化劑，且石灰組分可為如圖1中所示的氧化鈣(CaO)或氫氧化鈣($\text{Ca}(\text{OH})_2$)(11)或另一種適合石灰。如上文所論述，儘管未顯示，但氧化鈣組分可以來自上游槽的液相饋入，在上游槽中將氧化鈣組分與水或其他溶劑混合。在一些實例中，氧化劑可為30%過氧化氫(H_2O_2)。此混合物可在反應器122中用攪拌器124攪拌另一限定的時段(例如15分鐘、30分鐘等)。

【0206】 舉例而言，六氟磷酸鋰(LiPF_6)為鋰離子電池中之基於有機碳酸酯之電解質最常用的離子導電鹽之一。當水與五氟化磷(PF_5)反應時， LiPF_6 溶解於黑色塊體中可觸發高毒性HF的形成。HF之此形成顯示如下：

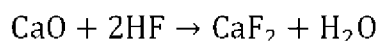


【0207】 習知的鋰電池再循環方法未能達成氟化物移除。然而，未能移除氟化物/氫氟酸(HF)可導致電池(諸如併入NMC (由再循環及回收的金屬產生)的電池)容量衰減。舉例而言，如下文所示，HF可使可利用的

Li⁺濃度降低，形成LiF，而非使Li⁺沈澱析出作為適用的資源。



【0208】 為了緩解此問題，未自系統移除的HF可經由所添加的氧化鈣(CaO)移除。舉例而言，CaO與HF的混合物產生氟化鈣(CaF₂)及水，如下文所示。



【0209】 在第二階段期間，pH在大於或等於約1至小於或等於約2保持不變，其中混合物可用攪拌器124攪拌另一限定的時段(例如15分鐘、30分鐘等)，且可藉由與熱源熱連通而使溫度維持在約60°C。舉例而言，加熱/冷卻介質(例如蒸汽等)可經由包圍反應器122的夾套126循環。

【0210】 在一些實施例中，如上文所述的特定類型之雜質需要特定移除次序。舉例而言，在移除氟化物之前，自瀝濾液中移除銅可為有利的。若在銅之前移除氟化物(經由添加CaO)，則溶液中剩餘的未反應CaO可能會干擾銅移除，因為意欲移除銅的零價鐵充當吸附劑，而非充當Cu²⁺變成Cu的還原劑。舉例而言，還原使得電荷/氧化狀態降低，而氧化使得電荷增加。

【0211】 移除銅及氟化物之後，方法涵蓋添加第二無機鹼以提高液體廢料流的pH，從而產生一或多種金屬沈澱物化合物。在某些態樣中，一或多種金屬沈澱物化合物可選自由以下組成之群：氫氧化鋁(Al(OH)₃)、氫氧化鈦(Ti(OH)₄)、磷酸鐵(FePO₄)、鐵氫氧化物((Fe(OH)₃及Fe(OH)₂)，及其組合。如圖1中所示，將氫氧化鈉(NaOH)饋入雜質移除反應器122中以起始其他雜質(諸如剩餘鐵(Fe)、磷酸鹽(P)、鈦(Ti)及鋁(Al))自中間物液體/容器內容物的移除。此可被視為雜質移除階段104之第

三階段。當添加NaOH時，整個溶液的pH可調節成大於或等於約4至小於或等於約5，且溶液可用攪拌器124攪拌另一限定的時段(例如約60分鐘等)，且溫度可維持在約60°C，如上所解釋。此pH轉變可有助於移除剩餘鐵、磷酸鹽、鈦及鋁。在一些實施例中，以小劑量(例如以0.5之增量逐步地)添加19.125 M NaOH以將pH逐漸提高至5.5。第三階段中添加的NaOH可自階段104之第一階段中所使用的NaOH來源或容器或自不同來源或容器饋入。

【0212】舉例而言，為了移除鐵及磷酸鹽，添加硫酸(H_2SO_4)以瀝取金屬有利於 SO_4^{2-} 的存在。先前在瀝濾反應器110上游添加的過氧化氫(H_2O_2)將亞鐵(Fe^{2+})氧化成三價鐵(Fe^{3+})離子且因此，鐵將以 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 形式存在於基質中。在此類實例中，鐵及磷將以磷酸鐵(FePO_4)形式沈澱。

【0213】另外，早先為了移除銅而給與的鐵(Fe粉)亦將促進磷酸鹽 PO_4^{3-} 的移除。早期若對銅執行膠結沈澱，則銅(II)陽離子還原成銅金屬($\text{Fe} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}$)且鐵將氧化而形成亞鐵 Fe^{2+} 離子。瀝濾反應器110中所用的過氧化氫(H_2O_2)將亞鐵 Fe^{2+} 氧化成鐵 Fe^{3+} 離子且將 PO_4^{3-} 以 FePO_4 形式移除。在一些實施例中，NaOH可用於調節pH且促進過量Fe沈澱以移除雜質。

【0214】為了移除鈦及鋁，充當氧化劑的 H_2O_2 可將金屬的氧化狀態分別推動至鈦(II)及鋁(III)價，且氫氧化物可沈澱析出($\text{Ti}(\text{OH})_4$ 及 $\text{Al}(\text{OH})_3$)。

【0215】在雜質移除反應器122中處理之後，液體廢料流(13)離開反應器122且進入過濾器130中，產生經純化之濾液流(15)及包含一或多種金屬沈澱物化合物及氟化鈣(CaF_2)的第二滲餘物(14)，該第二滲餘物可在

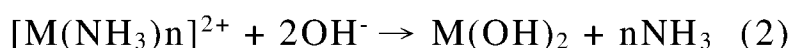
系統中進一步處理，如下文將描述。因此，反應器122的容器內容物經由泵浦128（例如離心泵等）抽吸通過過濾器130（例如壓力過濾器、液壓過濾器、重力過濾器等），且第二濾液流進入金屬回收階段106（有時稱為共沈澱階段106）所用的反應器132中。泵浦128及過濾器130在圖1中分別標識為P-002及F-002。在一些實施例中，反應器122中沈澱的幾乎所有雜質（例如金屬氫氧化物）被捕捉於過濾器130中。

【0216】過濾之後，雜質移除反應器122可用內部噴球洗滌以移除容器中的酸性殘餘物且將所有反應產物傳送至反應器（例如接收反應器）132中。另外，可沖洗濾餅中的任何化學殘餘物以減少操作員在濾餅收集期間的暴露。另外，可利用泵浦128將各別水流對齊且可在過濾器130的上游添加稀苛性鹼以移除殘餘濾液，殘餘濾液可遞送至廢水處理。在此分批循環（例如階段104）結束時，可收集滲餘物/氫氧化物濾餅進行處置。

【0217】在反應器110中瀝濾金屬及在反應器122中移除雜質之後，方法可包括藉由將經純化之濾液流通入金屬回收單元來處理經純化之液流以分離且回收鎳(Ni)、錳(Mn)及鈷(Co)。金屬回收單元可包括藉由提高pH來執行共沈澱製程的第二反應器，或一或多個層析管柱。在某些替代變型中，金屬回收可包括處理一或多個第二反應器與一或多個層析管柱。以此方式產生包含鋰(Li)及一或多種回收產物的中間物液流，該等回收產物包含鎳(Ni)、錳(Mn)及鈷(Co)中之一或多者。一或多種回收產物可為電活性材料前驅物，更具體言之，正電極/陰極活性材料前驅物，其具有化學計量式 $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}(\text{OH})_2$ ，其中 $x < 1$ 且 $y < 1$ 。為了使此前驅物材料轉化為電活性材料（呈氧化物形式），可將其與其他試劑（如鋰化用之碳酸鋰）混合。混合之後，可對電活性材料前驅物進行熱處理（如煅燒），其溫度大於

或等於約700℃，以形成電活性材料。在某些變型中，一或多種回收產物具有約 $\frac{1}{3}\text{Ni}(\text{OH})_2 + \frac{1}{3}\text{Mn}(\text{OH})_2 + \frac{1}{3}\text{Co}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}(\text{OH})_2$ 之化學計量式，亦稱為NMC111，但可具有其他化學計量式，例如NMC622 (其中x為0.6且y為0.2)、NMC811 (其中x為0.8且y為0.1)及NMC532 (其中x為0.5且y為0.3)。

【0218】在某些態樣中，在如上文所述已執行瀝濾金屬及移除雜質之後，自中間物液流中萃取一或多種回收產物，包含鎳(Ni)、錳(Mn)及鈷(Co)中之一或多者。在某些變型中，化學計算量之過渡金屬鹽之間發生反應，諸如水合硫酸鎳($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、水合硫酸錳($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)及水合硫酸鈷。在一種視情況存在的變型中，製程中可使用錯合劑(螯合劑)及鹼。舉例而言，氨(NH_3)可用作錯合劑(螯合劑)且可首先添加以達成足夠的濃度梯度，從而在顆粒沈澱之前促進 $[\text{M}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ 錯合物(其中M為過渡金屬，如鎳(Ni)、錳(Mn)或鈷(Co))形成。可選擇氫氧化鈉或氫氧化鉀作為鹼以維持高pH且供應氫氧根離子用於金屬產物沈澱。在此類變型中，發生的反應顯示如下，其中「n」表示配位氨分子的數目且M表示鎳(Ni)、錳(Mn)或鈷(Co)，其小於或等於6。反應(1)顯示金屬錯合/螯合成錯合物。反應(2)顯示添加鹼，如NaOH，形成金屬氫氧化物。

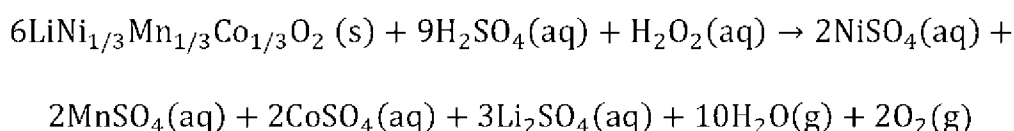


以此方式，如下文將進一步描述，液流的額外處理可分離且回收鎳(Ni)、錳(Mn)及鈷(Co)氫氧化物。

【0219】在圖1所示的另一變型中，可在共沈澱階段106中、在反應器132自系統中萃取NMC電活性材料前驅物。反應器132在圖1中標識為

V-003。換言之，純化之液流(15)在反應器132中加以處理以分離且回收鎳(Ni)、錳(Mn)及鈷(Co)。純化的液流(15)在離開雜質移除反應器122之後可直接自過濾器130接收且可如上文所述用錯合劑(螯合劑)(如氨)預處理，或可如本文所述在反應器132中簡單處理以促進共沈澱。

【0220】就所關注的電活性材料前驅物而言， $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NMC) 分層氧化物在反應器132 (其中液流尚未經氨處理)中現主要可以硫酸鹽形式存在。下文為經由在階段102、104中使用硫酸(瀝濾)及過氧化氫作為還原劑，在反應器132中形成NMC硫酸鹽的實例。



【0221】因此，純化的濾液流包含硫酸鎳(NiSO_4)、硫酸錳(MnSO_4)及硫酸鈷(CoSO_4)且根據本發明之某些態樣的方法可包括藉由將純化的濾液流通入第二反應器以執行共沈澱製程而自純化的濾液流中分離出鎳(Ni)、錳(Mn)及鈷(Co)。

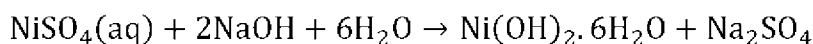
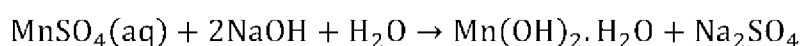
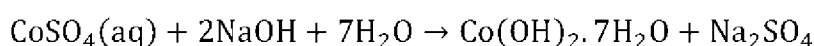
【0222】共沈澱製程可包含在惰性環境(例如氮氣層)中將經純化之濾液流的pH提高至大於或等於約11，以形成水合氫氧化鎳($\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、水合氫氧化錳($\text{Mn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)及水合氫氧化鈷($\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)，該等水合物同時自純化的濾液流中沈澱，產生一或多種回收產物。

【0223】因此，在共沈澱階段106中，可將氫氧化鈉(NaOH)(19)饋入反應器132中以提高pH水平，如圖1所示。舉例而言，可添加19.125 M NaOH 以將pH值提高至約10.5、11等。在此時間期間，反應器132中的溶液可用攪拌器134攪拌限定的時段(例如約30分鐘等)，且可藉由使加熱/冷

卻介質經由包圍反應器132之夾套136循環而使溫度維持在約80°C (176°F)。攪拌時段完成之後，NiMnCo(OH)₆沈澱，產生硫酸鈉及硫酸鋰，如下文進一步解釋。

【0224】舉例而言，在NaOH(19)添加至反應器132中之後，金屬硫酸鹽NiSO₄、MnSO₄及CoSO₄轉化成其氫氧化物，分別形成水合氫氧化鎳(Ni(OH)₂·6H₂O)、水合氫氧化錳(Mn(OH)₂·H₂O)及水合氫氧化鈷(Co(OH)₂·7H₂O)。或者，在經純化之液流用錯合劑(螯合劑)(例如氨)預處理的製程中，在上述條件下將NaOH添加至反應器132中以達成pH水平用於形成相同的金屬氫氧化物水合物，亦即，水合氫氧化鎳(Ni(OH)₂·6H₂O)、水合氫氧化錳(Mn(OH)₂·H₂O)及水合氫氧化鈷(Co(OH)₂·7H₂O)。

【0225】如上文所指出，為了維持氫氧化物之氧化完整性，惰性環境可經由例如使用氮氣層提供。



【0226】在一些實施例中，氮氣吹掃系統可結合反應器132使用以產生氮氣層。舉例而言，氮氣(例如提供N₂氣體的氮源)可連接至推挽(例如pad-depad)閥，以在泵入及泵出步驟期間使反應器132不含氧氣。另外，反應器132可設計成45 PSIG且裝備有閥(例如減壓閥)，該閥設置於45 PSIG以便將來潛在的高壓力操作。

【0227】在一些實施例中，在將來自雜質移除階段104的所有液體收集於反應器132的情況下，分析且相應地調節一或多種回收組分(諸如

NMC組分)的濃度。舉例而言，由於各種氫氧化物沈澱物共享相似的晶體及微球結構，因此其機制可表現得類似，且可作為混合鹽出現，而非作為三種分離相出現，無論其Ni/Mn/Co比率。

【0228】 方法可進一步包含在共沈澱製程之前，測定經純化之濾液流中之Ni:Mn:Co之第一比率。方法可包括將第一比率與一或多種回收產物之Ni:Mn:Co之目標化學計量比率進行比較。方法可包括接著將硫酸鎳(NiSO_4)(16)、硫酸錳(MnSO_4)(17)及硫酸鈷(CoSO_4)(18)中之一或多者添加至純化之濾液流中，以便在調節pH之前調節硫酸鎳(NiSO_4)、硫酸錳(MnSO_4)及硫酸鈷(CoSO_4)之量。以此方式，一或多種回收產物具有與目標化學計量比率對應的第二比率。

【0229】 因此，在Ni:Mn:Co值可以不滿足預定再循環電活性材料前驅物的情況下，或所需產物應具有不同NMC排列/化學計量時，可視需要將硫酸鹽添加至反應器132中，如圖1所示。在反應器132中，此可達成例如鎳、錳與鈷之間的莫耳當量。以下為添加NMC硫酸鹽之一個此類示例調配物。在某些態樣中，系統可包括分析儀單元，其可對純化之液流取樣且測定反應器上游之鎳(Ni)、錳(Mn)及鈷(Co)含量。共沈澱單元亦可包含控制器及一或多個計量泵以調節硫酸鎳(NiSO_4)、硫酸錳(MnSO_4)及硫酸鈷(CoSO_4)流入第三加熱式反應器之複數個入口中的流量。控制器接收來自分析儀的輸入且控制一或多個計量泵來調節各別硫酸鹽饋入物流或饋入反應器中的量。

【0230】 在各種實施例中，NMC硫酸鹽可相應地經由使用執行自動化製程的控制器(諸如可程式化邏輯控制器(PLC))來給與。舉例而言，圖2繪示沈澱階段106之管道及儀器設計的一個示例實施，其中使用PLC 202

將鎳、錳及鈷硫酸鹽添加至反應器132中。在圖2中，根據N-M -C(OH)₂產物之客製化控制Ni-Mn-Co莫耳比之平衡的即時控制系統可藉由使用感應耦合電漿(ICP)分析儀204、經由PLC執行的算法來執行。

【0231】 在圖2之實例中，進入反應器132之溶液中的鎳、錳及鈷濃度可使用ICP分析儀204量測。接著可將量測值轉送至PLC 202用於進一步計算。舉例而言，PLC 202中所儲存之算法可基於來自ICP分析儀204的金屬濃度資料(例如一或多個回饋信號所示)測定為了使最終NiMnCo(OH)₆產物共沈澱而需要給與的硫酸鎳(NiSO₄)、硫酸錳(MnSO₄)及硫酸鈷(CoSO₄)體積。在一些實例中，算法可接收任何形式之所需NiMnCo(OH)₆輸出且藉由將莫耳比與設定點平衡來計算所需劑量體積。測定所需劑量體積後，PLC 202可向計量泵206、208、210提供控制訊號以得到NiSO₄、MnSO₄、CoSO₄的精確劑量。在獲得NMC硫酸鹽的所需含量之後，可藉由添加NaOH來提高溶液之pH，如上所解釋。在圖2之實例中，控制器212 (例如執行比例-積分-導數(PID)控制)可基於安裝於反應器132的pH感測器216控制計量泵214，以添加所需量的NaOH。

【0232】 因此，整個階段106製程可自動化進行，而非以人工方式使用例如NiMnCo(OH)₆氫氧化物(亦稱為NMC111)沈澱。藉由給與適當硫酸鎳(NiSO₄)、硫酸錳(MnSO₄)及硫酸鈷(CoSO₄)以補充溶液中之Ni、Mn及Co之必要濃度，產生適當的NMC氫氧化物排列(及/或其他排列，作為非限制性實例，諸如NMC622、NMC811、NMC532)，由此向整個最終使用者及管理提供便利。

【0233】 繼續參看圖1及/或圖2，在添加適量的NaOH(19)及適量的NMC硫酸鹽(必要時來自16、17、18)之後，反應器132含有所有N-M-C產

物作為沈澱物，以及在製程條件下溶解的硫酸鈉及硫酸鋰，如上所解釋。在一些實施例中，反應器132所含之溶液中的殘餘HF可作為氣體(82)釋放且排出至洗滌器114。接著經由泵浦138（例如離心泵等）、經由過濾器140（例如壓力過濾器、液壓過濾器、重力過濾器等）抽吸反應器132中的內容物，且將第三濾液（例如包括硫酸鈉及硫酸鋰）(20)收集於沈澱階段108所用的反應器（例如接收反應器）142中。來自過濾器140的滲餘物(21)包括一或多種回收產物，包含鎳(Ni)、錳(Mn)及鈷(Co)。泵浦138及過濾器140在圖1中分別標識為P-003及F-003。在一些實施例中，在反應器132中沈澱之一或多種回收產物（例如NMC產物）幾乎全部作為滲餘物被捕捉於過濾器140中。

【0234】 過濾之後，反應器132可用內部噴球洗滌以移除反應器132中的任何製程流體殘餘物且將所有反應產物傳送至反應器142中。在此分批循環（階段106）結束時，可收集產物NMC濾餅用於進一步乾燥及包裝。

【0235】 在一些實施例中，在收集於反應器142之前，可將傳輸通過過濾器140之內容物（例如第三濾液）(22)中的至少一些水移除。此可經由加熱及蒸餾/蒸發製程來實現。在各種實施例中，自第三濾液中移除水的製程可被視作共沈澱階段106及/或沈澱階段108之一部分。在其他實施例中，自第三濾液中移除水的製程可被視為分離階段，諸如水移除階段。

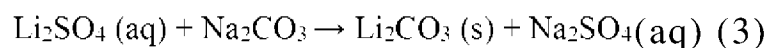
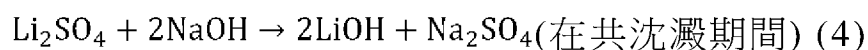
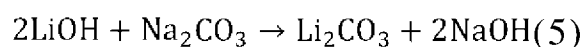
【0236】 舉例而言，在圖1中，包括硫酸鈉及硫酸鋰之第三濾液(22)傳輸通過蒸發器144。蒸發器將中間物第三濾液流分離成濃縮物流(26)及餾出物流(25)。在此類實例中，濾液中的約50%水可蒸發且形成餾出物流且可將所得濃縮物蒸汽收集於儲存槽中。在一些情況下，必要時，上游製程中可使用所收集的餾出物流(25)。接著可經由泵浦146將剩餘內容物（例

如濃縮物流)(26)抽吸至反應器142中。泵浦146在圖1中標識為P-301。在一些實施例中，濃縮物流可在抽吸至反應器142中之前收集於另一儲存槽中。在某些態樣中，鋰濃度在下一個製程步驟中增加，例如僅在蒸發器中處理之後，物流中之鋰(Li)濃度可大於約12 g/L。

【0237】 本發明之方法亦涵蓋將中間物液流(例如濃縮物流(26))引入鋰沈澱反應器中，以使至少一種含鋰(Li)化合物沈澱。舉例而言，濃縮物流可引入鋰沈澱反應器中。隨後，碳酸鈉(Na_2CO_3)(28)可與無機鹼(例如NaOH)(27)一起添加至鋰沈澱反應器中。液流在鋰沈澱反應器中時大於或等於約80°C至小於或等於約90°C之溫度維持大於或等於約90分鐘，以產生碳酸鋰(Li_2CO_3)沈澱物。

【0238】 在沈澱階段108中，視情況將碳酸鈉(Na_2CO_3)(28)饋入鋰沈澱反應器142中，以將硫酸鋰(Li_2SO_4)轉化成碳酸鋰(Li_2CO_3)。反應器142在圖1中標識為V-004。在此時間期間(或之前)，藉由使加熱/冷卻介質經由充當熱交換器之夾套150循環，可將反應器142中之內容物(例如濃縮物流、第三濾液等)的溫度調節至所需溫度(例如約80°C至90°C)。在一種變型中，可將碳酸鈉(Na_2CO_3)溶液以20 L/分鐘之饋入速率添加至鋰沈澱反應器中之含鋰液流中。

【0239】 接著，視情況將氫氧化鈉(NaOH)(27)饋入反應器142中以提高pH水平，如圖1中所示。舉例而言，可添加19.125 M NaOH以將pH提高至約13。在此時間期間，反應器142中之溶液可用攪拌器134攪拌限定的時段(例如約30分鐘、1小時、1.5小時等)，且可利用夾套150將溫度維持在所需溫度。在攪拌時段完成之後，硫酸鋰將作為碳酸鋰 Li_2CO_3 沈澱，如下述示例反應((3)及/或(4)及(5))中所示：



【0240】反應器142之容器內容物(29)接著經由泵浦152（例如離心泵等）被抽吸通過過濾器154（例如壓力過濾器、液壓過濾器、重力過濾器等）。泵浦152及過濾器154在圖1中分別標識為P-004及F-004。在一些實施例中，幾乎所有碳酸鋰產物(30)可被捕捉於過濾器154中。過濾之後，可用內部噴塗球洗滌反應器142以移除反應器142中的任何製程流體殘餘物。在此分批循環(階段108)結束時，可收集產物 Li_2CO_3 濾餅(30)用於進一步乾燥及包裝。在各種實施例中，傳輸通過過濾器154的流出物(例如第四濾液)(31)可遞送至廢水處理且/或再循環回至反應器110中以促進酸稀釋且在系統100執行的後續執行製程中增大鋰濃度。

【0241】在各種實施例中，圖1之反應器132的內容物在收集於反應器142之前可提供至另一適合模組，而非蒸發器144。舉例而言，在一些情況下，在處理 10 m^3 及更大之體積應用的情況下，蒸發器可提供的容量有限。因此，在一些實施例中，內容物可傳輸通過與電極電離耦合的熱衝擊模組，以藉由降低溫度來促進熱衝擊。在某些變型中，熱衝擊製程之後的溫度可小於或等於約 30°C ，視情況小於或等於約 25°C ，且在某些態樣中為大於或等於約 0°C 至小於或等於約 30°C ，視情況大於或等於約 0°C 至小於或等於約 25°C 。在此類實例中，相較於蒸發製程，熱衝擊製程可具有較低成本，較低能量強度及較少耗時。

【0242】在一種變型中，熱衝擊模組係有利的，其中中間物液流包含硫酸鋰(Li_2SO_4)及硫酸鈉(Na_2SO_4)。在將物流引入鋰沈澱反應器之前，

對中間物液流進行熱衝擊製程，隨後在電極電離單元中電離，以促進硫酸鈉(Na_2SO_4)自中間物液流中沈澱。硫酸鈉的溶解度低於硫酸鋰，因此宜自溶液中移除硫酸鈉。隨後可將碳酸鈉(Na_2CO_3)添加至鋰沈澱反應器中以產生碳酸鋰(Li_2CO_3)沈澱物。

【0243】舉例而言，圖3繪示一種在系統300中進行的製程，該製程基本上類似於圖1之系統100中所執行的製程，但其中傳輸通過過濾器140的內容物(例如第三濾液)(22)傳輸通過熱衝擊模組302及電極電離模組304。系統300中所執行的製程包括圖1之階段102、104、106、108，其中在反應器110、122、132、142 (在圖3中亦分別標識為E-82、E-83、E-84、E-78)中收集且處理內容物，且經由泵浦118、128、138、146、152(圖3中分別為E-74、E-69、E-72、E-77、E-70及E-81)抽吸內容物。在各種實施例中，使用模組302及/或304完成的製程可被視為共沈澱階段106及/或沈澱階段108之一部分。在其他實施例中，此類製程可被視為分離階段。

【0244】在圖3之實例中，將來自過濾器140的內容物(22)傳輸至熱衝擊模組(例如冷凍結晶器模組) 302，以使硫酸鈉(23)自硫酸鋰/硫酸鈉物流中沈澱。在模組302中，可自含有鈉陽離子及硫酸根陰離子的溶液中萃取硫酸鋰。舉例而言，單價陽離子在加熱及蒸餾/蒸發製程中可難以沈澱，原因在於其高溶度積及可溶解於水中。然而，在模組302中，硫酸鋰/硫酸鈉溶液經歷熱衝擊以降低兩種沈澱物的溫度。由於硫酸鈉的溶度積低於硫酸鋰，因此在熱衝擊之後，可將更多的硫酸鈉作為沈澱物移除。

【0245】接著，經由泵浦306將剩餘溶液(24)抽吸至電極電離模組304(在圖3中亦標識為E-79)，以自溶液移除水(25)且產生包括硫酸鋰(26)

的沈澱物/淤渣。沈澱物及其淤渣(26)可作為主要產物收集，同時可收集滲透水(25)且再循環回至反應器110中以促進酸的稀釋。此可增大剩餘淤渣中的鋰濃度。包括硫酸鋰(26)的主要產物(例如沈澱物及其淤渣)接著經由泵浦146抽吸至反應器142中，其中添加碳酸鈉(28)以使硫酸鋰作為碳酸鋰沈澱，如上所解釋。

【0246】 方法亦涵蓋藉由層析分離製程而非藉由共沈澱製程或藉由除共沈澱製程之外的層析分離製程分離。方法可包括將純化之濾液流沿第一方向輸入包含螯合樹脂的層析管柱或填充床管柱/反應器中，以執行層析分離製程。在某些變型中，管柱中的pH可小於或等於約4.5。包含至少一種含錳(Mn)物種及至少一種含鋰(Li)物種的萃餘物流在傳輸通過層析管柱或填充床管柱/反應器之後離開層析管柱，而至少一種含鎳(Ni)物種(更具體而言，鎳(Ni)離子)及至少一種含鈷(Co)物種(更具體而言，鈷(Co)離子)保留於層析管柱或填充床管柱/反應器中的螯合樹脂上。方法可包括藉由傳輸再生液體通過層析管柱而使層析管柱或填充床管柱/反應器再生。再生液體可以逆流或同向流方向輸入層析管柱或填充床管柱/反應器。舉例而言，在某些態樣中，再生可為逆流再生，其中將再生液體輸入層析管柱或填充床管柱/反應器中以形成萃取物流，該萃取物流包含至少一種含鎳(Ni)物種(例如鎳(Ni)離子)及至少一種含鈷(Co)物種(例如鈷(Co)離子)。再生液體可具有小於或等於約1.5之pH。所收集的萃取物流接著可經歷沈澱反應，以使萃取物中的氫氧化鎳(Ni(OH)_2)及氫氧化鈷(Co(OH)_2)沈澱。

【0247】 方法可進一步包含當純化之濾液流進入層析管柱或填充床管柱/反應器時，將其pH調節至大於或等於約4至小於或等於約5。因此，方法進一步包含使氫氧化錳(Mn(OH)_2)自萃餘物流中沈澱，此可如下達

成：藉由添加強鹼性鹼(如氫氧化鈉(NaOH)、氫氧化鉀(KOH)、氫氧化鋰(LiOH)及其類似物)以形成中間物液流而將pH調節至大於或等於約8至小於或等於約10。接著可在物流進入鋰沈澱反應器之前，自物流移除或分離氫氧化錳(Mn(OH)₂)。

【0248】 在一種變型中，方法包含藉由將氫氧化鎳(Ni(OH)₂)及氫氧化鈷(Co(OH)₂)與氫氧化鋁(Al(OH)₃)及至少一種含鋰(Li)化合物合併來形成LiNiCoAlO₂電活性材料的前驅物。

【0249】 在各種實施例中，圖1之反應器122的內容物在收集於反應器132及/或反應器142中之前，可經歷另一種替代分離製程，諸如傳輸通過具有螯合樹脂的層析管柱或填充床管柱/反應器。在一些情況下，螯合樹脂能夠選擇性地自具有酸性pH的溶液(例如來自反應器122的溶液)捕捉金屬離子，諸如Ni及Co。舉例而言，傳輸通過過濾器130的低pH滲濾液(例如第二濾液)可傳輸通過一或多個選擇性管柱(例如固定床管柱)且接著可將來自管柱的內容物收集於反應器132及/或反應器142中。萃餘物與樹脂再生物流均傳輸通過V-003以降低其所含的貴金屬。在此類實施例中，螯合樹脂製程可替換圖1及圖3之共沈澱階段106，或可為共沈澱階段106之一部分。

【0250】 管柱包括螯合樹脂固定相，其可為此項技術中已知的對鎳離子(Ni)及/或鈷(Co)離子具有選擇性之任何樹脂。在一種變型中，固定相為巨孔型苯乙烯二乙烯苯及官能基亞胺基二乙酸之基質。純化之液體可自管柱頂部流動通過樹脂至管柱底部。在一些實施例中，樹脂可具有大於或等於約0.6 m至小於或等於約1 m之床高度。在各種實施例中，可監測流經管柱之溶液的流量且維持在所需範圍內，且可藉由量測樹脂管柱之前及之

後的濃度來監測Ni及Co移除效率。

【0251】 在一些實施例中，管柱中的樹脂當其耗竭或其交換容量完全時可能需要再生。在此類實例中，適合的酸(例如硫酸、鹽酸等)或銨溶液可用於樹脂的再生。再生可自頂部至底部(同向流)或自底部至頂部(逆流)。在用溶離溶液再生期間，樹脂中的Ni及Co溶離，且再生的樹脂用於Ni及Co移除的進一步循環。

【0252】 舉例而言，圖4繪示在系統400中使用螯合樹脂作為固定相進行的第一層析分離製程，其可使用系統100、300 (或其一部分)執行，其中使來自雜質移除階段的瀝濾液(例如來自圖1及圖3之雜質移除階段104的第二濾液)傳輸通過包括樹脂的選擇性管柱(例如固定床管柱) 402，如上所解釋。製程400可納入圖1及圖3之階段106，或置換圖1及圖3之階段106的分離階段。

【0253】 在圖4之實例中，在將瀝濾液pH調節至所需水平(例如4.5)之後，傳輸瀝濾液通過管柱402。管柱402中之樹脂將瀝濾液中的Ni及Co離子(萃取物)共分離且吸附，而剩餘瀝濾液中的其他離子(諸如Mn及Li(萃餘物))則傳輸通過。

【0254】 圖6繪示系統400執行之製程中之此金屬離子分離階段的示例圖。如所示，將氫氧化鈉(NaOH)添加至瀝濾液中以將pH調節至4.5。接著，將瀝濾液饋入管柱402的頂部(在圖6中用字母A指示)。管柱中的樹脂吸附來自瀝濾液的Ni及Co離子，且剩餘溶液離開管柱402 (在圖6中用字母B指示)。

【0255】 繼續參看圖4，在樹脂將Ni與Co離子共分離且吸附之後，可經由管柱402之再生製程回收離子。回收製程始於在管柱402之底部引

入來自來源或容器408之再生溶液以自樹脂溶離Ni及Co離子。再生溶液可具有1.5之pH。接著可將具有Ni及Co離子的溶液收集於容器410中，在該容器中可藉由將該溶液之pH提高至其沈澱pH而利用沈澱法自溶液分離出Ni及Co。調節濃度之後，溶液中的Co及Ni可以氫氧化物形式(氫氧化鈷及氫氧化鎳)沈澱。接著，在一些實施例中，可將氫氧化物與鋰沈澱物(來自金屬離子分離階段所產生的剩餘瀝濾液)合併以產生 LiNiCoAlO_2 。

【0256】 圖7繪示系統400所執行之製程之此金屬離子回收階段的示例圖。如所示，在管柱402的底部引入來自槽#1 (例如圖4之容器408)的再生溶液，且將具有Ni及Co離子的溶液輸送至槽#2 (例如圖4之容器410)。

【0257】 在一些實施例中，來自金屬離子分離階段的剩餘瀝濾液及來自金屬離子回收階段的内容物可收集於反應器(例如圖1及圖3之反應器132或反應器142)中。舉例而言，可經由泵浦404將剩餘瀝濾液抽吸至反應器中，如圖4中所示。在此反應器中，溶液(包括Mn及Li)可用於產生 LiMn_2O_4 活性材料。舉例而言，可處理溶液以首先使Mn沈澱(例如作為氫氧化錳 $\text{Mn}(\text{OH})_2$)且接著藉由添加碳酸鈉(Na_2CO_3)而使鋰沈澱(例如作為碳酸鋰 Li_2CO_3)。自此等化學物質($\text{Mn}(\text{OH})_2$ 及 Li_2CO_3)可產生 LiMn_2O_4 。

【0258】 在其他實施例中，可使用多個管柱執行使用螯合樹脂作為固定相的層析分離製程。因此，本發明之某些態樣中所提供的方法可包括如下進行分離：將純化之濾液流沿第一方向輸入包含第一螯合樹脂的第一層析管柱或填充床管柱/反應器中以執行層析分離製程，例如在小於或等於約1.5之pH下執行層析分離製程，產生包含至少一種含錳(Mn)物種(例如錳(Mn)離子)、至少一種含鈷(Co)物種(例如鈷(Co)離子)及至少一種含鋰(Li)物種的第一萃餘物流，該第一萃餘物流離開第一層析管柱或填充床

管柱/反應器。至少一種含鎳(Ni)物種(例如鎳(Ni)離子)保留於第一層析管柱或填充床管柱/反應器中的第一螯合樹脂上。該方法亦可包括將第一萃餘物流沿第一方向輸入包含第二螯合樹脂的第二層析管柱或填充床管柱/反應器中以執行層析分離製程，例如在小於或等於約2.5之pH下執行層析分離製程，產生包含至少一種含錳(Mn)物種及至少一種含鋰(Li)物種的第二萃餘物流，該第二萃餘物流離開第二層析管柱或填充床管柱/反應器。至少一種含鈷(Co)物種(例如鈷(Co)離子)保留於第二層析管柱或填充床管柱/反應器中的第二螯合樹脂上。方法亦包括藉由將第一再生液體(例如具有小於或等於約1.5之pH)輸入第一層析管柱或填充床管柱/反應器中以形成包含至少一種含鎳(Ni)物種(例如鎳(Ni)離子)的第一萃取物流而使第一層析管柱或填充床管柱/反應器再生。在某些態樣中，第一再生液體可沿著與第一方向相反的第二方向輸入管柱中。方法包括使氫氧化鎳(Ni(OH)_2)自第一萃取物流中沈澱。方法亦包括藉由將第二再生液體(例如具有小於或等於約2.5之pH)輸入第二層析管柱或填充床管柱反應器中以形成包含至少一種含鈷(Co)物種(例如鈷(Co)離子)的第二萃取物流而使第二層析管柱或填充床管柱/反應器再生。方法可包括使氫氧化鈷(Co(OH)_2)自第二萃取物流中沈澱。在某些態樣中，第二再生液體可沿著與第一方向相反的第二方向輸入管柱中。

【0259】 在某些變型中，方法可包括藉由將氫氧化鎳(Ni(OH)_2)及氫氧化鈷(Co(OH)_2)與氫氧化鋁(Al(OH)_3)及至少一種含鋰(Li)化合物合併來形成 LiNiCoAlO_2 電活性材料的前驅物。

【0260】 在其他態樣中，方法可進一步包含使氫氧化錳(Mn(OH)_2)自第二萃餘物流中沈澱，此可藉由添加強鹼性鹼(如氫氧化鈉(NaOH))、氫

氧化鉀(KOH)、氫氧化鋰(LiOH)及其類似物)將pH調節至大於或等於約8至小於或等於約10，形成中間物液流。接著可在物流進入鋰沈澱反應器之前，自物流移除或分離氫氧化錳($\text{Mn}(\text{OH})_2$)。在某些態樣中，由此形成的氫氧化錳($\text{Mn}(\text{OH})_2$)隨後可與至少一種含鋰(Li)化合物(例如碳酸鋰(Li_2CO_3))合併，以形成 LiMnO_4 電活性材料。

【0261】 方法亦可進一步包含藉由將氫氧化鈉(NaOH)添加至純化之濾液流中以達成約2.5之pH來調節經純化之濾液流的pH及藉由將氫氧化鈉(NaOH)添加至第一萃餘物流中以達成約3.5之pH來調節第一萃餘物流之pH。

【0262】 在某些變型中，第一層析管柱或填充床管柱/反應器中的固定相及第二層析管柱或填充床管柱/反應器中的固定相為此項技術中已知的對錳(Mn)離子、鎳(Ni)離子及/或鈷(Co)離子具有選擇性且尤其對鎳(Ni)離子及/或鈷(Co)離子具有選擇性之任何樹脂。在一種變型中，第一層析管柱或填充床管柱/反應器中的固定相包含官能基含有亞胺基二乙酸的巨孔型苯乙烯二乙烯苯且第二層析管柱或填充床管柱/反應器中的固定相包含官能基含有亞胺基二乙酸的巨孔型苯乙烯二乙烯苯。

【0263】 舉例而言，圖5繪示系統500執行的又另一個層析分離製程，其可使用圖1及圖3之系統100、300執行，其中來自雜質移除階段(例如圖1及圖3之雜質移除階段104)的瀝濾液傳輸通過包括樹脂的兩個選擇性管柱(例如固定床管柱) 502A、502B，如上所解釋。系統500可納入圖1及圖3之階段106，或置換圖1及圖3之階段106的分離階段。

【0264】 在圖5之實例中，在將瀝濾液pH調節至所需水平(例如2.5)之後，傳輸瀝濾液通過管柱502A。舉例而言，自管柱502A的頂部引入瀝

濾液。管柱502A中的樹脂分離且吸附Ni離子，而其他離子(諸如Mn、Co及Li)傳輸通過管柱502A。在將溶液之pH調節至所需水平(例如3.5)之後，接著將管柱502A之底部所收集的溶液傳輸通過管柱502B。在管柱502B中分離且吸附Co離子。

【0265】 圖8繪示系統500執行之製程中之此金屬離子分離階段的示例圖。如所示，將氫氧化鈉(NaOH)添加至瀝濾液中以將pH調節至2.5。接著，將瀝濾液饋入管柱502A的頂部(在圖8中用字母A指示)，其中管柱502A中的樹脂吸收Ni離子，而其他離子(諸如Mn、Co及Li)則傳輸通過。接著，剩餘溶液離開管柱502A之底部(在圖8中用字母B指示)且傳輸至管柱502B。在進入管柱502B之頂部之前，向溶液中添加氫氧化鈉(NaOH)以將pH調節至3.5。管柱502B中的樹脂吸收Co離子，而其他離子(諸如Mn及Li)則傳輸通過。必要時，未被管柱502B分離的Mn離子隨後可利用沈澱法移除。

【0266】 繼續參看圖5，可在瀝濾液傳輸通過樹脂管柱502A、502B之前及之後(例如樹脂管柱之頂部及底部)量測瀝濾液中的Ni及Co離子。監測使用中之管柱502A、502B的流出物為可連續執行的任務。金屬離子自管柱502A、502B之底部穿透或洩漏可指示何時需要採取動作且需要使單元再生。當Ni及Co離子中之任一者的濃度超過限定的或預定的量時，分離階段停止且系統繼續進行至再生(例如金屬離子回收)階段。

【0267】 管柱502A、502B固定相中之樹脂將Ni與Co離子共分離及吸附之後，可經由管柱502A、502B之再生製程回收離子。回收製程始於在管柱502A之底部引入來自來源或容器508A之第一再生溶液(例如在圖5中顯示為再生溶液#1)。第一再生溶液可具有約1.5之經調節之pH。第一再

生溶液自管柱502A中之樹脂溶離Ni離子且接著收集於容器510A中。在將pH調節至其沈澱pH之後，可以沈澱法自溶液分離出Ni。類似地，對於Co而言，在管柱502B之底部引入來自來源或容器508B的第二再生溶液(例如在圖5中顯示為再生溶液#2)。第二再生溶液可具有約2.5之經調節之pH。第二再生溶液自管柱502B中之樹脂溶離Co離子且接著收集於容器510B中。在將pH調節至其沈澱pH之後，可以沈澱法自溶液分離出Co。在每次運作期間，使一數量的溶液通過管柱502A、502B，各金屬離子之完全回收循環需要一數量的再生劑溶液且必要時可監測所用再生劑之pH。

【0268】 圖9繪示製程500之此金屬離子回收階段的示例圖。如所示，在管柱502A的底部引入來自槽#1 (例如圖5之容器508A)的再生溶液，且將具有Ni離子的溶液傳輸至槽#3 (例如圖5之容器510A)。另外，在管柱502B之底部引入來自槽#2 (例如圖5之容器508B)的再生溶液，且將具有Co離子的溶液傳輸至槽#5 (例如圖5之容器510B)。

【0269】 在一些實施例中，來自金屬離子分離階段的剩餘瀝濾液及來自金屬離子回收階段的内容物可收集於反應器(例如圖1及圖3之反應器132或反應器142)中。舉例而言，可經由泵浦504將剩餘瀝濾液抽吸至反應器中，如圖5中所示。在此反應器中，溶液(包括Mn及Li)可用於產生 LiMn_2O_4 。舉例而言，可處理溶液以首先使Mn沈澱(例如作為氫氧化錳 $\text{Mn}(\text{OH})_2$)且接著藉由添加碳酸鈉(Na_2CO_3)而使鋰沈澱(例如作為碳酸鋰(Li_2CO_3))。自此等化學物質($\text{Mn}(\text{OH})_2$ 及 Li_2CO_3)可產生 LiMn_2O_4 。另外，溶離出的Co及Ni離子可作為氫氧化鈷及氫氧化鎳沈澱，且與Al合併以產生 LiNiCoAlO_2 。

【0270】 圖10至圖14繪示可用於執行圖1之系統100中所示之製程的

示例系統1000。如圖10至圖14中所示，系統1000可以二層組態使用，其中多個組件定位於一或兩層上。

【0271】舉例而言，圖10至圖14之系統1000包括四個反應器1110、1122、1132、1142；五個泵浦1118、1128、1138、1146、1152；四個過濾器1120、1130、1140、1154；蒸發器1144及洗滌器1114。各反應器1110、1122、1132、1142可為夾套式攪拌槽，其內部塗有抗腐蝕內襯以耐受熱酸性(亦參見附錄A)。在此類實例中，反應器1110、1122、1132、1142包括用於攪拌內容物的攪拌器1112、1124、1134、1148 (分別)(亦參見附錄A)，且反應器1110、1122、1132進一步包括熱夾套1116、1126、1136 (分別)，該等熱夾套包圍其各別反應器之一部分，以使加熱/冷卻介質循環，用於維持所需溫度，如本文中所解釋。反應器1110、1122、1132、1142、泵浦1118、1128、1138、1146、1152、過濾器1120、1130、1140、1154、蒸發器1144、洗滌器1114、攪拌器1112、1124、1134、1148及夾套1116、1126、1136以與圖1之反應器110、122、132、142、泵浦118、128、138、146、152、過濾器120、130、140、154、蒸發器144、洗滌器114、攪拌器112、124、134、148及夾套116、126、136類似的方式且如上文所述發揮功能。

【0272】在圖10至圖14之實例中，反應器1110、1122、1132、1142、泵浦1118、1128、1138、1146、1152、過濾器1120、1130、1140、1154及蒸發器1144流體連通。舉例而言，泵浦1118及過濾器1120可與反應器1110、1122流體連通，泵浦1128及過濾器1130可與反應器1122、1132流體連通，泵浦1138及過濾器1140可與反應器1132、1142流體連通，蒸發器1144可與過濾器1140及反應器1142流體連通，且泵浦

1152及過濾器1154可與反應器1142流體連通。在一些實例中，反應器1110、1122、1132、1142、泵浦1118、1128、1138、1146、1152、過濾器1120、1130、1140、1154及蒸發器1144以串聯流動路徑佈置。舉例而言，流動路徑可依次包括反應器1110、泵浦1118、過濾器1120、反應器1122、泵浦1128、過濾器1130、反應器1132、泵浦1138、過濾器1140、蒸發器1144、泵浦1146、反應器1142、泵浦1152及過濾器1154。

【0273】舉例而言，反應器(例如瀝濾反應器) 1110接收無機酸(例如硫酸(H_2SO_4))、氧化劑(例如過氧化氫(H_2O_2))及如本文中關於圖1所解釋的黑色塊體(例如與反應器1110流體連通的其來源，如圖1中所繪示(例如定位成經由接近反應器1110等之頂部之入口而與反應器1110連通)等)。無機酸、氧化劑及黑色塊體可在不同階段中引入反應器1100中。舉例而言，可在氧化劑之前添加黑色塊體及無機酸，如上文關於圖1所解釋。延伸至反應器1110中的攪拌器1112可將內容物混合，且圍繞反應器1110之外表面延伸的夾套1116可用於經由加熱/冷卻介質維持及/或調節內容物之溫度，如本文中所解釋。

【0274】如上所解釋進行所需量的攪拌之後，泵浦1118可自反應器1110抽吸內容物且通過過濾器1120 (例如其中內容物可經由出口(例如接近反應器1110等之下部安置)離開反應器1110等)。過濾器1120可自反應器1110之內容物中移除碳(石墨)顆粒。通過過濾器1120的剩餘內容物(例如第一濾液)接著提供至反應器1122中。藉由過濾器1120收集的碳(石墨)顆粒接著可視需要處理。

【0275】反應器1122接收通過過濾器1120的第一濾液、氧化劑(例如過氧化氫(H_2O_2))、氫氧化鈉(NaOH)、鐵(Fe)粉及石灰組分(例如氧化鈣

(CaO))(例如來自與反應器1122流體連通的其來源，如圖1中所繪示(例如定位成經由接近反應器1122等之頂部之入口而與反應器1122連通)等)。第一濾液、氧化劑、氫氧化鈉、鐵粉及石灰可在不同階段引入反應器1122中。舉例而言，可在氧化劑及石灰之前添加第一濾液、氫氧化鈉及鐵粉，如上文關於圖1所解釋。延伸至反應器1122中的攪拌器1124可將內容物混合，且圍繞反應器1122之外表面延伸的夾套1126可用於經由加熱/冷卻介質維持及/或調節內容物之溫度，如本文中所解釋。

【0276】 如上所解釋進行所需量的攪拌之後，泵浦1128可自反應器1122抽吸內容物且通過過濾器1130 (例如其中內容物可經由出口(例如接近反應器1122等之下部安置)離開反應器1122等)。過濾器1130可自內容物移除雜質，諸如銅、氟化物、鐵、磷酸鹽、鈦及鋁。通過過濾器1130的剩餘內容物(例如第二濾液)接著提供至反應器1132中。藉由過濾器1130收集的雜質再次可視需要加以處理。

【0277】 反應器1132接收通過過濾器1130的第二濾液及氫氧化鈉(NaOH)。在一些實例中，如上文關於圖1之系統100所解釋，反應器1132可接收限定量(例如劑量)的 NiSO_4 、 MnSO_4 及 CoSO_4 (例如來自與反應器11321流體連通的其來源(例如定位成經由接近反應器1132等之頂部之入口而與反應器1132連通)等)。延伸至反應器1132中的攪拌器1134可將內容物混合，且圍繞反應器1132之外表面延伸的夾套1136可用於經由加熱/冷卻介質維持及/或調節內容物之溫度，如本文中所解釋。

【0278】 如上所解釋進行所需量的攪拌之後，泵浦1138可自反應器1132抽吸內容物且通過過濾器1140 (例如其中內容物可經由出口(例如接近反應器1132等之下部安置)離開反應器1132等)。過濾器1140可自內容

物移除NMC產物。通過過濾器1140的剩餘內容物(例如第三濾液)接著提供至蒸發器1144。

【0279】在蒸發器1144中，加熱第三濾液以經由蒸發製程移除濾液中的水。舉例而言，在一些實施例中，可將第三濾液中約50%的水蒸發。第三濾液(例如濃縮物流)的剩餘內容物接著經由泵浦1146抽吸至反應器1142中。

【0280】反應器1132接收濃縮物流、碳酸鈉(Na_2CO_3)及氫氧化鈉(NaOH)。濃縮物流、碳酸鈉及氫氧化鈉可在不同階段引入反應器1132中。舉例而言，如上文關於圖1所解釋，濃縮物流及碳酸鈉可在氫氧化鈉之前添加。如本文中所解釋，延伸至反應器1132中的攪拌器1148可混合內容物。

【0281】如上文所解釋進行所需量的攪拌之後，泵浦1152可自反應器1142抽吸內容物且通過過濾器1154。過濾器1154可自內容物移除碳酸鋰。傳輸通過過濾器1154的剩餘內容物可遞送至廢水處理且/或再循環回至反應器1110。

【0282】在各種實施例中，反應器1110、1122、1132、1142中的組分可產生非所需的氣體。舉例而言，在一些實施例中，反應器1110、1122、1132中的氟可轉化成氟化氫(HF)。在此類實例中，一些非所需氣體(例如 HF 等)可經由圖10至圖14之洗滌器1114釋放且排出。

【0283】在各種實施例中，可執行控制器以測定各組分添加至圖10至圖14之反應器1110、1122、1132、1142中的精確劑量。可基於反應器1110、1122、1132、1142中之內容物、進入反應器1110、1122、1132、1142之內容物、離開反應器1110、1122、1132、1142等之內容物的感測

特徵來確定此類劑量。舉例而言，可基於反應器1132中之內容物的感測特徵(例如pH水平、不同金屬濃度等)自動地測定NaOH、NiSO₄、MnSO₄及CoSO₄的精確劑量且接著相應地使用控制器(例如PLC等)給與，如上文關於圖1及圖2所解釋。

【0284】舉例而言，圖15繪示可用於執行圖1及圖2之系統100所執行之製程的示例系統1500。圖15之系統1500可基本上類似於圖10至圖14之系統1000，但包括控制器1502(例如計算裝置、電腦、計算模組等，與上文所提供的描述一致；等)(亦參見附錄A)、一或多個感測器(統一顯示為感測器1504)及一或多個泵浦(統一顯示為泵浦1506)。系統1500包括圖10至圖14之反應器1110、1122、1132、1142。在圖15之實例中，感測器1504與內容物連通且/或插入反應器1132中，且泵浦1506與反應器1132連通。

【0285】在各種實施例中，控制器1502可包括PLC及/或另一種適合控制裝置，用於測定可添加至反應器1132中之組分的精確劑量。另外，感測器1504可包括例如一或多個分析儀，用於量測輸入(及/或處於)反應器1132中之溶液中的鎳、錳及鈷濃度；一或多個感測器，用於量測處於(及/或輸入)反應器1132中之內容物的pH水平等。

【0286】在系統1500中，控制器1502可接收來自感測器1504的回饋信號1508，其代表輸入及/或處於反應器1132中之內容物的特徵。舉例而言，回饋信號1508可包括代表輸入反應器1132中之溶液中之鎳、錳及鈷濃度的信號；代表反應器1132中之內容物之pH水平的信號等。基於回饋信號1508，控制器1502可測定需要添加至反應器1132中之組分的精確量。舉例而言，控制器1502可測定添加至反應器1132中之硫酸鎳

(NiSO₄)、硫酸錳(MnSO₄)、硫酸鈷(CoSO₄)及氫氧化鈉(NaOH)的所需量，如上文關於圖1及圖2所解釋。測定硫酸鎳(NiSO₄)、硫酸錳(MnSO₄)、硫酸鈷(CoSO₄)及氫氧化鈉(NaOH)之所需量後，控制器1502可產生控制信號1510以控制泵浦1506添加組分至反應器1132中。

【0287】 儘管圖15之系統1500係關於控制添加至反應器1132中之組分來描述，但應顯而易見的是，可執行控制器1502及/或其他控制器以在必要時控制添加至其他反應器1110、1122、1142中之組分的精確量。另外，應瞭解，圖15之控制器1502及/或其他控制器可在本文所揭示之其他系統中執行以控制添加至此類系統中之反應器中之組分的精確量。

【0288】 在各種實施例中，熱衝擊製程可在系統1500及/或本文所揭示之任何其他系統中執行。在此類實例中，系統可包括用於執行熱衝擊製程而非例如蒸發器(例如圖15之蒸發器1144)的模組。舉例而言，圖16繪示可用於執行圖3之系統300所執行之製程的示例系統1600。圖16之系統1600可基本上類似於圖10至圖14之系統1000，而且包括熱衝擊模組及電極電離模組而非蒸發器。具體而言，系統1600包括圖10至圖14之反應器1110、1122、1132、1142、熱衝擊模組1602及電極電離模組1604。

【0289】 在系統1600中，熱衝擊模組1602及電極電離模組1604以流體連通方式佈置於反應器1132、1142之間。舉例而言，熱衝擊模組1602可在反應器1132之輸出側自過濾器(例如圖10至圖14之1130)接收內容物，且向電極電離模組1604提供內容物(例如經由泵浦)。另外，電極電離模組1604可將內容物提供至反應器1142中(例如經由泵浦)。

【0290】 可控制熱衝擊模組1602以便在模組1602中對內容物進行熱衝擊。舉例而言，模組1602中的溫度可降至限定的水平以移除內容物中

的組分(例如硫酸鈉等)。移除組分之後，泵浦可將來自熱衝擊模組1602的剩餘內容物提供至電極電離模組1604。

【0291】 電極電離模組1604可移除其中內容物中的水。舉例而言，電極電離模組1604可使用電、離子交換膜及樹脂將水去離子且自水中分離所溶解的離子。此類離子可形成沈澱物/淤渣，包括例如如上文關於圖3所解釋的硫酸鋰。在此類實例中，可將沈澱物及其淤渣提供至反應器1142中，且可將所移除的水再循環回至反應器1110中，提供至廢水處理設施等，如上文所解釋。

【0292】 在各種實施例中，可在本文所揭示之任一種系統中執行螯合樹脂製程。在此類實例中，一或多個包括樹脂的管柱可建構成分離且吸收傳輸通過其之溶液中的特定組分。

【0293】 舉例而言，圖17繪示可用於執行本文所解釋之圖1至圖4及圖6至圖7之系統100、300、400中所執行之任一種製程的示例系統1700。圖17之系統1700可基本上類似於圖10至圖14之系統1000，但包括管柱1702，該管柱具有樹脂，諸如具有巨孔型苯乙烯二乙烯苯及官能基亞胺基二乙酸之基質。具體而言，系統1700包括圖10至圖14之反應器1110、1122、1132、1142、管柱1702及容器1708、1710。

【0294】 在圖17之實例中，管柱1702可以流體連通方式佈置於反應器1122、1132之間。在此類實例中，來自反應器1122的內容物可提供至管柱1702，且來自管柱1702的內容物可提供至反應器1132中。在其他實例中，管柱1702可以流體連通方式佈置於反應器1122、1142之間，且可省去反應器1132。在此類實例中，來自管柱1702的內容物可提供至反應器1142中。

【0295】舉例而言，管柱1702接收來自反應器1122的瀝濾液(例如如上文所解釋的第二濾液)。在一些實施例中，在將瀝濾液的pH調節至所需水平(例如4.5)之後，可將瀝濾液傳輸至管柱1702。管柱1702中之樹脂將瀝濾液中的特定金屬離子(例如Ni及Co離子)共分離且吸附，而剩餘瀝濾液中的其他離子(諸如Mn及Li (萃餘物))則傳輸通過。

【0296】管柱1702接著可經歷再生製程以回收經分離及吸附的金屬離子。舉例而言，管柱1702可接收來自容器1708的再生溶液以將樹脂中的離子溶離出來。接著可將含有溶離之離子的溶液收集於容器1710中，在該容器中可藉由將該溶液之pH提高至其沈澱pH而利用沈澱法自溶液分離出離子。接著可將傳輸通過管柱1702的剩餘瀝濾液及/或所回收的金屬離子傳輸至後續反應器(例如反應器1132或反應器1142)，如本文中結合圖4及圖6至圖7所解釋。

【0297】在其他實例中，可使用兩個管柱執行螯合樹脂製程。舉例而言，圖18繪示可用於執行本文所解釋之圖1至圖3、圖5及圖8至圖9之系統100、300、500中所執行之任一種製程的示例系統1800。圖18之系統1800可基本上類似於圖17之系統1700，但包括兩個管柱1802A、1802B，該等管柱具有樹脂，諸如具有巨孔型苯乙烯二乙烯苯及官能基亞胺基二乙酸之基質。具體而言，系統1800包括圖10至圖14之反應器1110、1122、1132、1142、管柱1802A、1802B及容器1808A、1808B、1810A、1810B。

【0298】在圖18之實例中，管柱1802A、1802B可以流體連通方式佈置於反應器1122、1132之間。在此類實例中，可將來自反應器1122之內容物提供至管柱1802A，可將來自管柱1802A之內容物提供至管柱

1802B，且可將來自管柱1802B之內容物提供至反應器1132。在其他實例中，管柱1802A、1802B可以流體連通方式佈置於反應器1122、1142之間，且可省去反應器1132。在此類實例中，來自管柱1802B的內容物可提供至反應器1142中。

【0299】舉例而言，管柱1802A接收來自反應器1122的瀝濾液(例如如上文所解釋的第二濾液)。在一些實施例中，在將瀝濾液的pH調節至所需水平(例如2.5)之後，可將瀝濾液傳輸至管柱1802A。管柱1802A中之樹脂將瀝濾液中的特定金屬離子(例如Ni離子)共分離且吸附，而剩餘瀝濾液中的其他離子(諸如Mn、Co及Li)則傳輸通過。

【0300】管柱1802B接收來自管柱1802A的剩餘瀝濾液。在一些實施例中，在將瀝濾液的pH調節至所需水平(例如3.5)之後，可將瀝濾液傳輸至管柱1802B。管柱1802B中之樹脂將剩餘瀝濾液中的另一種金屬離子(例如Co離子)共分離且吸附，而剩餘瀝濾液中的其他離子(諸如Mn、Co及Li)則傳輸通過。

【0301】管柱1802A、1802B接著可經歷再生製程以回收經分離及吸附的金屬離子。舉例而言，管柱1802A可接收來自容器1808A的再生溶液以將樹脂中的Ni離子溶離出來。接著可將含有溶離之離子的溶液收集於容器1810A中，在該容器中可藉由將該溶液之pH提高至其沈澱pH而利用沈澱法自溶液分離出Ni離子。另外，管柱1802B可接收來自容器1808B的再生溶液，以將其樹脂中的Co離子溶離出來。接著可將含有溶離之離子的溶液收集於容器1810B中，在該容器中可藉由將該溶液之pH提高至其沈澱pH而利用沈澱法自溶液分離出Co離子。接著可將傳輸通過管柱1802A、1802B的剩餘瀝濾液及/或所回收的金屬離子(Ni離子、Co離子)傳

輸至後續反應器(例如反應器1132或反應器1142)，如本文中結合圖4及圖6至圖7所解釋。

【0302】 在各種實施例中，本文所揭示之任一攪拌器可包括延伸至反應器中的軸、一或多個附接至軸的葉輪，及用於旋轉軸及葉輪的馬達。在一些實施例中，各葉輪可包括用於攪拌反應器中之內容物的一或多個刀片(或翅片)。舉例而言，一個攪拌器可包括相距限定距離的兩個葉輪，其中各葉輪具有三個刀片。如本文中可使用的示例反應器及葉輪繪示於附錄A中。值得注意的是，攪拌器亦可包括混合器或攪拌器之其他形式(例如音波處理、起泡器及其類似物)。

【0303】 在各種實施例中，可經由加料漏斗將黑色塊體饋入反應器(例如圖10至圖14之反應器1110)中。舉例而言，習知超級袋式容器中的黑色塊體可遞送至系統所處的地點。在一些實例中，可提供1,000 kg (2,200 lbs.)黑色塊體。可使用升降運送車或類似裝置將容器中的黑色塊體卸載至傳遞系統中，且接著可經由材料處置系統將黑色塊體傳遞至位於反應器上方的進料漏斗中。進料漏斗可設定尺寸以足夠容納兩個批次的黑色塊體，其中各批次具有例如500 kg (1,100 lbs.)黑色塊體。或者，進料漏斗可設定尺寸以足夠容納單一批次或超過兩個批次的黑色塊體。

【0304】 在各種實施例中，本文所揭示之任一過濾器可包括任何適合類型之過濾器。舉例而言，過濾器可為壓力(或壓榨)過濾器、液壓過濾器、重力過濾器等。另外，本文所揭示之任一泵浦可包括任何適合類型之泵浦。舉例而言，泵浦可為離心泵、正排量泵、軸流泵等。

【0305】 在各種實施例中，本文所揭示之任一洗滌器可包括塔、一或多個風機、一或多個泵浦，及排氣裝置。舉例而言，可利用泵浦傳輸氣

體通過塔，且經由排氣裝置及風機自塔排出。

【0306】 在各種實施例中，本文所揭示之任一反應器可為夾套式攪拌槽，其內部塗有抗腐蝕內襯以耐受熱酸性條件。舉例而言，一個反應器可包括延伸至反應器內部的適合攪拌器，及包圍反應器之外部部分的熱夾套，用於使加熱/冷卻介質循環，以將反應器中之內容物溫度維持在及/或調節至所需水平。在各種實施例中，熱夾套可包括例如捲繞反應器的管道(例如金屬管道)。熱夾套可自反應器之底部延伸限定的距離(例如長度)。管道周長及/或夾套沿反應器延伸的距離可視例如用加熱/冷卻介質改變及/或維持溫度所必需的能量而定。

【0307】 出於說明及描述之目的，已提供實施例之以上描述。不希望其為窮盡性的或限制本發明。特定實施例的個別要素或特徵一般不限於該特定實施例，但在適用時是可互換的，並且可用於選定實施例中(即使未具體展示或描述)。其亦可以許多方式改變。此類變化不應視為脫離本發明，且希望所有此類潤飾包括於本發明之範疇內。

【符號說明】

【0308】

- 1: 無機酸/來源或容器
- 2: 黑色塊體
- 3: 氧化劑
- 4: 去離子水/來源或容器
- 5: 瀝濾液流
- 6: 石墨/固體
- 7: 濾液流/瀝濾液/廢料液流

- 8: 第一無機鹼
- 9: 鐵(Fe)源/鐵(Fe)粉/鐵(Fe)粉源
- 10: 氧化劑/來源或容器
- 11: 鈣及氧之來源/氧化鈣源/來源或容器/氫氧化鈣($\text{Ca}(\text{OH})_2$)
- 12: 氫氧化鈉(NaOH)/第二無機鹼
- 13: 液體廢料流
- 14: 第二滲餘物
- 15: 濾液流/液流
- 16: 硫酸鎳(NiSO_4)
- 17: 硫酸錳(MnSO_4)
- 18: 硫酸鈷(CoSO_4)
- 19: 氫氧化鈉(NaOH)
- 20: 第三濾液
- 21: 滲餘物
- 22: 第三濾液
- 23: 硫酸鈉
- 24: 剩餘溶液
- 25: 餾出物流/水/滲透水
- 26: 濃縮物流/硫酸鋰/淤渣
- 27: 氫氧化鈉(NaOH)
- 28: 碳酸鈉(Na_2CO_3)
- 29: 容器內容物
- 30: 碳酸鋰產物/產物 Li_2CO_3 濾餅

31: 第四濾液

80: 氣體

81: 氣體

82: 氣體

100: 根據本發明之一個示例實施例自一或多個用過的鋰離子電池中
移除雜質及回收各種貴金屬的方法/系統

102: 瀝濾單元或階段

104: 雜質移除單元或階段

106: 沈澱單元或階段/金屬回收階段/共沈澱階段

108: 沈澱單元或階段

110: 反應器或容器

112: 攪拌器

114: 洗滌器

116: 夾套

118: 泵浦

120: 過濾器

122: 反應器或容器

124: 攪拌器

126: 夾套

128: 泵浦

130: 過濾器

132: 反應器或容器

134: 攪拌器

- 136: 夾套
- 138: 泵浦
- 140: 過濾器
- 142: 反應器或容器
- 144: 蒸發器
- 146: 泵浦
- 148: 攪拌器
- 150: 夾套
- 152: 泵浦
- 154: 過濾器
- 202: PLC
- 204: 感應耦合電漿(ICP)分析儀
- 206: 計量泵
- 208: 計量泵
- 210: 計量泵
- 214: 計量泵
- 216: pH感測器
- 300: 系統
- 302: 熱衝擊模組
- 304: 電極電離模組
- 306: 泵浦
- 400: 系統
- 402: 選擇性管柱/管柱

404: 泵浦

408: 來源或容器

410: 容器

500: 系統

502A: 選擇性管柱/管柱

502B: 選擇性管柱/管柱

504: 泵浦

508A: 來源或容器

508B: 來源或容器

510A: 容器

510B: 容器

1000: 系統

1100: 反應器

1110: 反應器

1112: 攪拌器

1114: 洗滌器

1116: 熱夾套

1118: 泵浦

1120: 過濾器

1122: 反應器

1124: 攪拌器

1126: 熱夾套

1128: 泵浦

1130: 過濾器
1132: 反應器
1134: 攪拌器
1136: 熱夾套
1138: 泵浦
1140: 過濾器
1142: 反應器
1144: 蒸發器
1146: 泵浦
1148: 攪拌器
1152: 泵浦
1154: 過濾器
1500: 系統
1502: 控制器
1504: 感測器
1506: 泵浦
1508: 回饋信號
1510: 控制信號
1600: 系統
1602: 熱衝擊模組
1604: 電極電離模組
1700: 系統
1702: 管柱

1708: 容器

1710: 容器

1800: 系統

1802A: 管柱

1802B: 管柱

1808A: 容器

1808B: 容器

1810A: 容器

1810B: 容器

A: 瀝濾液饋入管柱402的頂部

B: 剩餘溶液離開管柱402

E-69: 泵浦

E-70: 泵浦

E-72: 泵浦

E-74: 泵浦

E-77: 泵浦

E-78: 反應器

E-79: 電極電離模組

E-81: 泵浦

E-82: 反應器

E-83: 反應器

E-84: 反應器

F-001: 過濾器

F-002: 過濾器

F-003: 過濾器

F-004: 過濾器

P-001: 泵浦

P-002: 泵浦

P-003: 泵浦

P-004: 泵浦

P-301: 泵浦

V-001: 反應器

V-002: 反應器

V-003: 反應器

V-004: 反應器

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種自鋰離子電池廢料流中回收金屬的方法，該方法包含：

在第一反應器中純化包含硫酸(H_2SO_4)的鋰離子電池廢料液流以移除氟(F)、磷酸鹽(P)及一或多種選自由以下組成之群的雜質金屬：銅(Cu)、鋁(Al)、鐵(Fe)及鈦(Ti)，其中該純化包括：

(i) 藉由以下一或多者自該廢料液流中移除銅(Cu)：

- a. 使銅(Cu)沈澱，其係藉由向該廢料液流中添加鐵(Fe)源及第二無機鹼以經由膠結反應使銅(Cu)沈澱來達成；
- b. 使銅(Cu)沈澱，其係藉由向該廢料液流中添加硫化鈉(Na_2S)源以經由硫化反應使銅(Cu)沈澱來達成；或
- c. 藉由將該廢料液流與萃取劑及有機相混合而對該廢料液流進行溶劑萃取製程以移除銅(Cu)；

(ii) 添加氧化鈣源及氧化劑以產生氟化鈣(CaF_2)，該氟化鈣自該廢料液流中沈澱析出；以及

(iii) 添加第一無機鹼以提高該廢料液流之pH至大於或等於約10.2，產生一或多種選自由以下組成之群的金屬沈澱物化合物：氫氧化鋁($\text{Al}(\text{OH})_3$)、氫氧化鈦($\text{Ti}(\text{OH})_4$)、磷酸鐵(FePO_4)及鐵氫氧化物；

將離開該第一反應器的該廢料液流傳輸通過過濾器，產生經純化之濾液流及包含該一或多種金屬沈澱物化合物、銅(Cu)及氟化鈣(CaF_2)的第二滲餘物；

藉由將該經純化之濾液流輸入以下中之一或多者而自該純化之濾液

流中分離出鎳(Ni)、錳(Mn)及鈷(Co)：

(i) 第二反應器，用於藉由提高pH至大於或等於約11來執行共沈澱製程；或

(ii) 一或多個層析管柱；

產生包含鋰(Li)的中間物液流及一或多種回收產物，該一或多種回收產物包含自該中間物液流中移除的鎳(Ni)、錳(Mn)及鈷(Co)中之一或多者；以及

將該中間物液流引入鋰沈澱反應器中以使至少一種含鋰(Li)化合物沈澱。

【請求項2】

如請求項1之方法，其中自該廢料液流中移除銅(Cu)包含使銅(Cu)沈澱，此係藉由向該廢料液流中添加該鐵(Fe)源及該第二無機鹼以經由膠結反應使銅(Cu)沈澱來達成。

【請求項3】

如請求項2之方法，其中該鐵(Fe)源包含鐵粉，該第一無機鹼及該第二無機鹼各自包含氫氧化鈉(NaOH)，該氧化鈣源選自由以下組成之群：石灰(CaO)、氫氧化鈣(Ca(OH)₂)及其組合，且該氧化劑選自由以下組成之群：過氧化氫(H₂O₂)、臭氧(O₃)、次氯酸鈉(NaClO)及其組合。

【請求項4】

如請求項2或請求項3之方法，其中添加該第二無機鹼直至pH為約5，添加該第一無機鹼直至pH為約10.5，且該氧化劑包含過氧化氫(H₂O₂)，該過氧化氫以總液體含量之大於或等於約4體積%至小於或等於約6體積%之濃度添加。

【請求項5】

如請求項2或請求項3之方法，其中將該鐵(Fe)源及該第二無機鹼添加至該廢料液流中係在大於或等於約1至小於或等於約2之pH下執行，同時在大於或等於約55℃至小於或等於約65℃的溫度下混合大於或等於約15分鐘的持續時間。

【請求項6】

如請求項2或請求項3之方法，其中每公升(L)的該廢料液流中添加約2.5 g鐵粉。

【請求項7】

如請求項1之方法，其中自該廢料液流中移除銅(Cu)包含向該廢料液流中添加該硫化鈉(Na_2S)源，以經由硫化反應使銅(Cu)沈澱。

【請求項8】

如請求項1之方法，其中自該廢料液流中移除銅(Cu)包含藉由將該廢料液流與該萃取劑及該有機相混合而對該廢料液流進行該溶劑萃取製程以移除銅(Cu)。

【請求項9】

如請求項8之方法，其中該萃取劑包含2-羥基-5-壬基苯甲醛肟且該有機相包含煤油。

【請求項10】

如請求項1至3及7至9中任一項之方法，其中該純化進一步包括在引入該第一無機鹼以提高該廢料液流之pH之前，將磷酸鹽源引入該廢料液流中，以便產生磷酸鋁(AlPO_4)沈澱物。

【請求項11】

如請求項10之方法，其中該磷酸鹽源包含磷酸鈉(Na_3PO_4)。

【請求項12】

如請求項1至3及7至9中任一項之方法，其中添加該氧化鈣源及該氧化劑以產生氟化鈣(CaF_2)係在大於或等於約1至小於或等於約2的pH下執行，同時在大於或等於約55°C至小於或等於約65°C的溫度下混合大於或等於約30分鐘的持續時間。

【請求項13】

如請求項1至3及7至9中任一項之方法，其中添加該第一無機鹼使該廢料液流的pH提高至大於或等於約4至小於或等於約5。

【請求項14】

如請求項1至3及7至9中任一項之方法，其中添加該第一無機鹼以提高pH，同時在大於或等於約55°C至小於或等於約65°C的溫度下混合大於或等於約60分鐘的持續時間。

【請求項15】

如請求項1至3及7至9中任一項之方法，其中該經純化之濾液流包含硫酸鎳(NiSO_4)、硫酸錳(MnSO_4)及硫酸鈷(CoSO_4)，且自該經純化之濾液流中分離出鎳(Ni)、錳(Mn)及鈷(Co)係藉由將該經純化之濾液流輸入該第二反應器中以執行共沈澱製程來進行，該共沈澱製程包含：

在惰性環境中將該經純化之濾液流的pH提高至大於或等於約11，以形成水合氫氧化鎳($\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、水合氫氧化錳($\text{Mn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)及水合氫氧化鈷($\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)，該等水合物同時自該經純化之濾液流中沈澱，以產生該一或多種回收產物。

【請求項16】

如請求項15之方法，其中提高該經純化之濾液流的pH進一步包含首先將氨添加至包含硫酸鎳(NiSO_4)、硫酸錳(MnSO_4)及硫酸鈷(CoSO_4)的該經純化之液流中。

【請求項17】

如請求項1至3及7至9中任一項之方法，其中該一或多種回收產物為具有化學計量式 $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}(\text{OH})_2$ 之電活性材料前驅物，其中 $x < 1$ 且 $y < 1$ 。

【請求項18】

如請求項1至3及7至9中任一項之方法，其中該一或多種回收產物的化學計量式為約 $\frac{1}{3}\text{Ni}(\text{OH})_2 + \frac{1}{3}\text{Mn}(\text{OH})_2 + \frac{1}{3}\text{Co}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}(\text{OH})_2$ 。

【請求項19】

如請求項1至3及7至9中任一項之方法，其進一步包含：

在該共沈澱製程之前，測定該經純化之濾液流中的Ni:Mn:Co之第一比率；

將該第一比率與該一或多種回收產物之Ni:Mn:Co之目標化學計量比率進行比較；以及

將硫酸鎳(NiSO_4)、硫酸錳(MnSO_4)及硫酸鈷(CoSO_4)中之一或多者添加至該經純化之濾液流中，以便在調節pH之前調節硫酸鎳(NiSO_4)、硫酸錳(MnSO_4)及硫酸鈷(CoSO_4)之量，使得該一或多種回收產物具有與該目標化學計量比率對應的第二比率。

【請求項20】

如請求項1至3及7至9中任一項之方法，其中該分離如下進行：將該經純化之濾液流沿第一方向輸入包含螯合樹脂的層析管柱中以在小於或等

於約4.5的pH下執行層析分離製程，產生包含至少一種含錳(Mn)物種及至少一種含鋰(Li)物種的萃餘物流，該萃餘物流離開該層析管柱的同時，鎳(Ni)離子及鈷(Co)離子保留於該層析管柱之該螯合樹脂中；以及

藉由將具有小於或等於約1.5之pH的再生液體輸入該層析管柱中以形成包含該等鎳(Ni)離子及鈷(Co)離子的萃取物流而使該層析管柱再生；以及

使氫氧化鎳($\text{Ni}(\text{OH})_2$)及氫氧化鈷($\text{Co}(\text{OH})_2$)自該萃取物流中沈澱。

【請求項21】

如請求項20之方法，其進一步包含藉由將氫氧化鎳($\text{Ni}(\text{OH})_2$)及氫氧化鈷($\text{Co}(\text{OH})_2$)與氫氧化鋁($\text{Al}(\text{OH})_3$)及至少一種含鋰(Li)化合物合併來形成 LiNiCoAlO_2 電活性材料的前驅物。

【請求項22】

如請求項20之方法，其進一步包含：

當該經純化之濾液流進入該層析管柱時，將其pH調節至大於或等於約4至小於或等於約5，其中該方法進一步包含藉由將pH調節至大於或等於約8至小於或等於約10而使氫氧化錳($\text{Mn}(\text{OH})_2$)沈澱，從而形成該中間物液流，以及進一步自該中間物液流中分離出該氫氧化錳($\text{Mn}(\text{OH})_2$)；或

藉由執行以下一或多者而使二氧化錳(MnO_2)沈澱：添加高錳酸鈉或高錳酸鉀至該萃餘物流中，或對該萃餘物流進行臭氧化。

【請求項23】

如請求項22之方法，其中該調節pH包含將氫氧化鈉(NaOH)添加至該經純化之濾液流中。

【請求項24】

如請求項1至3及7至9中任一項之方法，其中該一或多個層析管柱中的固定相包含官能基含有亞胺基二乙酸的巨孔型苯乙烯二乙烯苯。

【請求項25】

如請求項1至3及7至9中任一項之方法，其中該分離如下進行：將該經純化之濾液流沿第一方向輸入包含第一螯合樹脂的第一層析管柱中以在小於或等於約1.5的pH下執行層析分離製程，產生包含至少一種含錳(Mn)物種、至少一種含鈷(Co)物種及至少一種含鋰(Li)物種的第一萃餘物流，該第一萃餘物流離開該第一層析管柱的同時，鎳(Ni)離子保留於該第一層析管柱之該第一螯合樹脂上；

將該第一萃餘物流沿第一方向輸入包含第二螯合樹脂的第二層析管柱中以在小於或等於約2.5的pH下執行層析分離製程，產生包含至少一種含錳(Mn)物種及至少一種含鋰(Li)物種的第二萃餘物流，該第二萃餘物流離開該第二層析管柱的同時，鈷(Co)離子保留於該第二層析管柱之該第二螯合樹脂上；

藉由將pH小於或等於約1.5之第一再生液體輸入該第一層析管柱中以形成包含該等鎳(Ni)離子的第一萃取物流而使該第一層析管柱再生；

使氫氧化鎳($\text{Ni}(\text{OH})_2$)自該第一萃取物流中沈澱；

藉由將pH小於或等於約2.5之第二再生液體輸入該第二層析管柱中以形成包含該等鈷(Co)離子的第二萃取物流而使該第二層析管柱再生；以及

使氫氧化鈷($\text{Co}(\text{OH})_2$)自該第二萃取物流中沈澱。

【請求項26】

如請求項25之方法，其進一步包含藉由將氫氧化鎳($\text{Ni}(\text{OH})_2$)及氫氧化鈷($\text{Co}(\text{OH})_2$)與氫氧化鋁($\text{Al}(\text{OH})_3$)及至少一種含鋰(Li)化合物合併來形

成 LiNiCoAlO_2 電活性材料的前驅物。

【請求項27】

如請求項25之方法，其進一步包含藉由將pH調節至大於或等於約8至小於或等於約10而使氫氧化錳(Mn(OH)_2)自該第二萃餘物流中沈澱，從而形成該中間物液流，以及分離出該氫氧化錳(Mn(OH)_2)。

【請求項28】

如請求項25之方法，其中該至少一種含鋰(Li)化合物包含碳酸鋰(Li_2CO_3)，將該碳酸鋰與氫氧化錳(Mn(OH)_2)合併以形成 LiMnO_4 電活性材料。

【請求項29】

如請求項25之方法，其進一步包含藉由將氫氧化鈉(NaOH)添加至該經純化之濾液流中以達成約2.5之pH來調節該經純化之濾液流的pH及藉由將氫氧化鈉(NaOH)添加至該第一萃餘物流中以達成約3.5之pH來調節該第一萃餘物流之pH。

【請求項30】

如請求項25之方法，其中該第一層析管柱中的固定相包含官能基含有亞胺基二乙酸的巨孔型苯乙烯二乙烯苯且該第二層析管柱中的固定相包含官能基含有亞胺基二乙酸的巨孔型苯乙烯二乙烯苯。

【請求項31】

如請求項1至3及7至9中任一項之方法，其中該至少一種含鋰(Li)化合物包含碳酸鋰(Li_2CO_3)，將該碳酸鋰與氫氧化錳(Mn(OH)_2)合併以形成 LiMnO_4 電活性材料。

【請求項32】

如請求項1至3及7至9中任一項之方法，其中該鋰離子電池廢料流為黑色塊體且在該純化之前，該方法進一步包含：

藉由對該黑色塊體執行瀝濾製程而產生該鋰離子電池廢料液流，該瀝濾製程包含：

將無機酸與該黑色塊體混合以形成酸性混雜物；

將氧化劑與該酸性混雜物混合；及

向該酸性混雜物中添加去離子水；以及

傳輸瀝濾液流通過第二過濾器，以產生包含一或多種金屬硫酸鹽的濾液流及包含石墨的第一滲餘物。

【請求項33】

如請求項32之方法，其中該無機酸的混合與該氧化劑的混合均在小於或等於約100°C的溫度下執行。

【請求項34】

如請求項32之方法，其中該無機酸包含硫酸(H₂SO₄)，該氧化劑包含過氧化氫(H₂O₂)，且該酸性混雜物的pH小於或等於約2.5。

【請求項35】

如請求項34之方法，其中該無機酸的混合包含將黑色塊體添加至莫耳濃度為約4 M的硫酸(H₂SO₄)中，該氧化劑的混合包含將約30質量%過氧化氫(H₂O₂)添加至該酸性混雜物中使得該酸性混雜物具有100 g/L之固/液比，隨後混合大於或等於約2小時，且接著添加去離子水將該硫酸(H₂SO₄)稀釋至約2 M的莫耳濃度，隨後混合大於或等於約30分鐘。

【請求項36】

如請求項32之方法，其中該一或多種回收產物具有大於或等於約

95%的純度水平且包含小於或等於約5質量%之總累積量的雜質，該等雜質包含鋁(Al)、銅(Cu)、鐵(Fe)、磷(P)、鈦(Ti)及氟(F)。

【請求項37】

如請求項32之方法，其中該一或多種回收產物具有大於或等於約98%之純度水平且包含小於或等於約2質量%之總累積量的雜質，該等雜質包含鋁(Al)、銅(Cu)、鐵(Fe)、磷(P)、鈦(Ti)及氟(F)。

【請求項38】

如請求項32之方法，其中該分離自該經純化之濾液流中回收大於或等於約80質量%之鎳(Ni)、錳(Mn)及鈷(Co)中之每一者。

【請求項39】

如請求項32之方法，其中在將該中間物液流引入該鋰沈澱反應器之前，如下對該中間物液流執行溶劑萃取製程：將該廢料液流與萃取劑及有機相混合以移除雜質，該等雜質包含選自由以下組成之群的金屬：銅(Cu)、鐵(Fe)、鋁(Al)及其組合。

【請求項40】

如請求項39之方法，其中該萃取劑包含雙(2-乙基己基)磷酸且該有機相包含煤油。

【請求項41】

如請求項32之方法，其中將該中間物液流引入鋰沈澱反應器中包含將碳酸鈉(Na_2CO_3)及第二無機鹼添加至該鋰沈澱反應器中，其中該中間物液流在大於或等於約80℃至小於或等於約90℃之溫度下維持大於或等於約90分鐘以產生碳酸鋰(Li_2CO_3)沈澱物。

【請求項42】

如請求項32之方法，其中該中間物液流包含硫酸鋰(Li_2SO_4)及硫酸鈉(Na_2SO_4)且在該引入之前，對該中間物液流執行熱衝擊製程，使得溫度為大於或等於約 0°C 至小於或等於約 30°C ，隨後在電極電離單元中進行電離以促進硫酸鈉(Na_2SO_4)自該中間物液流中沈澱，隨後將碳酸鈉(Na_2CO_3)添加至該鋰沈澱反應器中以產生碳酸鋰(Li_2CO_3)沈澱物。

【請求項43】

如請求項32之方法，其中銅(Cu)、鋁(Al)、鈦(Ti)及鐵(Fe)中之每一者的分離效率分別大於或等於約95%且氟的分離效率大於或等於約80%。

【請求項44】

一種自鋰離子電池廢料流中回收金屬的系統，該系統包含：

瀝濾反應器單元，其包含具有攪拌器的第一加熱式反應器槽、硫酸(H_2SO_4)源、過氧化氫(H_2O_2)源及去離子水(H_2O)源以及該第一加熱式反應器槽下游的第一過濾器，該第一加熱式反應器槽具有複數個入口，該等入口接收包含黑色塊體的該鋰離子電池廢料流、硫酸(H_2SO_4)、過氧化氫(H_2O_2)及去離子水(H_2O)；及出口，瀝濾液流經由該出口離開而進入該第一過濾器以便分離成第一濾液流及包含石墨的第一滲餘物；

反應器雜質移除單元，其包含具有攪拌器的第二加熱式反應器槽、過氧化氫(H_2O_2)源、氧化鈣源及該第二加熱式反應器槽下游的第二過濾器，該第二加熱式反應器槽具有複數個入口，該等入口接收該第一濾液流、過氧化氫(H_2O_2)、氧化鈣；及出口，第一中間物液體經由該出口離開該第二加熱式反應器槽而進入該第二過濾器中以便分離成經純化之濾液流及包含複數種沈澱化合物的第二滲餘物，該等沈澱化合物包含氟(F)、磷酸鹽(P)、銅(Cu)、鋁(Al)、鐵(Fe)及鈦(Ti)；

金屬回收單元，用於在分離單元中自該經純化之濾液流中分離出鎳(Ni)、錳(Mn)及鈷(Co)，該分離單元包含以下中之一或多者：

(i) 共沈澱單元，其包含用於執行共沈澱製程的第三加熱式反應器槽、硫酸鎳(NiSO_4)源、硫酸錳(MnSO_4)源、硫酸鈷(CoSO_4)源、氫氧化鈉(NaOH)源，該第三加熱式反應器槽具有攪拌器及複數個入口，該等入口接收該經純化之濾液流、硫酸鎳(NiSO_4)源、硫酸錳(MnSO_4)源、硫酸鈷(CoSO_4)源、氫氧化鈉(NaOH)源；及出口，第二中間物液體經由該出口離開該第三加熱式反應器槽且進入該分離單元下游的第三過濾器中進行分離；或

(ii) 一或多個層析管柱，其產生該第二中間物液流，該第二中間物液流進入該一或多個層析管柱下游的第三過濾器；

該分離單元下游的該第三過濾器，該第二中間物液流傳輸通過該第三過濾器以便分離成第三中間物液流及包含一或多種回收產物的第三滲餘物，該一或多種回收產物包含鎳(Ni)、錳(Mn)及鈷(Co)；以及

鋰回收單元，其包含使至少一種含鋰(Li)化合物沈澱的第四加熱式反應器槽及該第四加熱式反應器槽下游的第四過濾器；該第四加熱式反應器槽具有出口，第四中間物流經由該出口離開而進入第四過濾器中以便分離成廢料流及包含至少一種含鋰(Li)化合物的第四滲餘物。

【請求項45】

如請求項44之系統，其中該反應器雜質移除單元進一步包含鐵(Fe)粉源及氫氧化鈉(NaOH)源，且其中該第二加熱式反應器槽的該複數個入口進一步接收該鐵(Fe)粉及氫氧化鈉(NaOH)。

【請求項46】

如請求項44之系統，其中該反應器雜質移除單元進一步包含磷酸鈉(Na_3PO_4)源。

【請求項47】

如請求項44之系統，其中該第四加熱式反應器槽具有攪拌器，該鋰回收單元進一步包含氫氧化鈉(NaOH)源、碳酸鈉(Na_2CO_3)源，該第四加熱式反應器槽具有複數個入口，該等入口接收該第三中間物液流、氫氧化鈉(NaOH)及碳酸鈉(Na_2CO_3)，以及出口，該第四中間物流經由該出口離開而進入該第四過濾器中。

【請求項48】

如請求項44至47中任一項之系統，其中該鋰回收單元進一步包含位於該第四加熱式反應器槽上游的熱衝擊單元及電極電離單元。

【請求項49】

如請求項44至47中任一項之系統，其中該金屬回收單元為該共沈澱單元，其進一步包含分析儀以測定位於該第三加熱式反應器槽上游之該經純化之濾液流中的鎳(Ni)、錳(Mn)及鈷(Co)含量，且該共沈澱單元亦包含控制器及一或多個計量泵以調節流入該第三加熱式反應器槽之該複數個入口中之硫酸鎳(NiSO_4)、硫酸錳(MnSO_4)及硫酸鈷(CoSO_4)的流量，其中該控制器接收來自該分析儀的輸入且控制該一或多個計量泵。

【請求項50】

如請求項44至47中任一項之系統，其中該金屬回收單元包含一個含有螯合樹脂的層析管柱以在小於或等於約4.5之pH下執行層析分離製程，及一或多個沈澱反應器用於使包含鎳(Ni)、錳(Mn)及鈷(Co)的化合物沈

澱。

【請求項51】

如請求項50之系統，其中該層析管柱中的固定相包含官能基含有亞胺基二乙酸的巨孔型苯乙烯二乙烯苯。

【請求項52】

如請求項44至47中任一項之系統，其中該金屬回收單元包含第一層析管柱，其包含第一螯合樹脂以在小於或等於約2.5的pH下執行層析分離製程；第二層析管柱，其包含第二螯合樹脂以在小於或等於約3.5的pH下執行層析分離製程；及一或多個沈澱反應器，用於使包含鎳(Ni)、錳(Mn)及鈷(Co)的化合物沈澱。

【請求項53】

如請求項44至47中任一項之系統，其進一步包含位於該金屬回收單元下游及該鋰回收單元上游之蒸發器。

【請求項54】

一種自鋰離子電池廢料流中回收金屬的系統，該系統包含：
瀝濾反應器，其包含：

複數個瀝濾反應器入口，該等瀝濾反應器入口接收包含黑色塊體的該鋰離子電池廢料流、硫酸(H_2SO_4)、過氧化氫(H_2O_2)及去離子水(H_2O)；

至少一個瀝濾反應器出口；及

瀝濾反應器攪拌器，該瀝濾反應器與第一熱源熱連通且經組態以使該鋰離子電池廢料流經歷瀝濾反應而產生瀝濾液流；

第一氣動過濾器，其與該瀝濾反應器出口流體連通，該瀝濾液流傳

輸通過該第一氣動過濾器等且分離成第一濾液流及包含石墨的第一滲餘物；

雜質移除反應器，其與該第一氣動過濾器流體連通且包含：

複數個雜質移除反應器入口，該等雜質移除反應器入口接收來自該第一氣動過濾器的該第一濾液流、過氧化氫(H_2O_2)及氧化鈣；

雜質移除反應器出口；

雜質移除反應器攪拌器，該雜質移除反應器與第二熱源熱連通且經組態以純化該第一濾液流，從而移除氟(F)、磷酸鹽(P)及一或多種選自由以下組成之群的雜質金屬：銅(Cu)、鋁(Al)、鐵(Fe)及鈦(Ti)，且產生第一中間物液流；

第二氣動過濾器，其與該雜質移除反應器出口流體連通，該第一中間物液流傳輸通過該第二氣動過濾器且分離成經純化之濾液流及包括複數種沈澱化合物的第二滲餘物，該複數種沈澱化合物包含氟(F)、磷酸鹽(P)、銅(Cu)、鋁(Al)、鐵(Fe)及鈦(Ti)；

共沈澱反應器，其與該第二氣動過濾器流體連通，該共沈澱反應器包含：

複數個共沈澱反應器入口，該等共沈澱反應器入口接收來自該第二氣動過濾器的該經純化之濾液流、硫酸鎳(NiSO_4)、硫酸錳(MnSO_4)、硫酸鈷(CoSO_4)及氫氧化鈉(NaOH)；

至少一個共沈澱反應器出口；及

共沈澱反應器攪拌器，該共沈澱反應器與第三熱源熱連通且經組態以產生第二中間物液流；

第三氣動過濾器，其與該共沈澱反應器出口流體連通，該第二中間物液流傳輸通過該第三氣動過濾器且分離成包含鋰(Li)的第三中間物流及

包括複數種沈澱產物鎳(Ni)、錳(Mn)及鈷(Co)的第三滲餘物；

蒸發器，其與該第三氣動過濾器流體連通且包含蒸發器入口、餾出物出口及濃縮物出口，其中該蒸發器將該第三中間物流分離成濃縮物流及餾出物流；

鋰沈澱反應器，其與該蒸發器之該濃縮物出口流體連通且包含：

複數個鋰沈澱反應器入口，該等鋰沈澱反應器入口接收來自該蒸發器的該濃縮物流、氫氧化鈉(NaOH)及碳酸鈉(Na_2CO_3)；

鋰沈澱反應器出口；

鋰沈澱反應器攪拌器，該鋰沈澱反應器與第四熱源熱連通且經組態以產生產物流；

第四氣動過濾器，其與該鋰沈澱反應器出口流體連通且該產物流傳輸通過該第四氣動過濾器且分離成包含碳酸鋰(Li_2CO_3)產物的第四滲餘物及廢料流；

流體導管，用於在該瀝濾反應器、該第一氣動過濾器、該雜質移除反應器、該第二氣動過濾器、該共沈澱反應器、該第三氣動過濾器、該蒸發器、該鋰沈澱反應器與該第四氣動過濾器之間建立流體連通；以及

至少一個泵浦，用於使該流體導管內的流體循環。

【請求項55】

如請求項54之系統，其中該雜質移除反應器之該複數個雜質移除反應器入口進一步接收鐵(Fe)粉及氫氧化鈉(NaOH)。

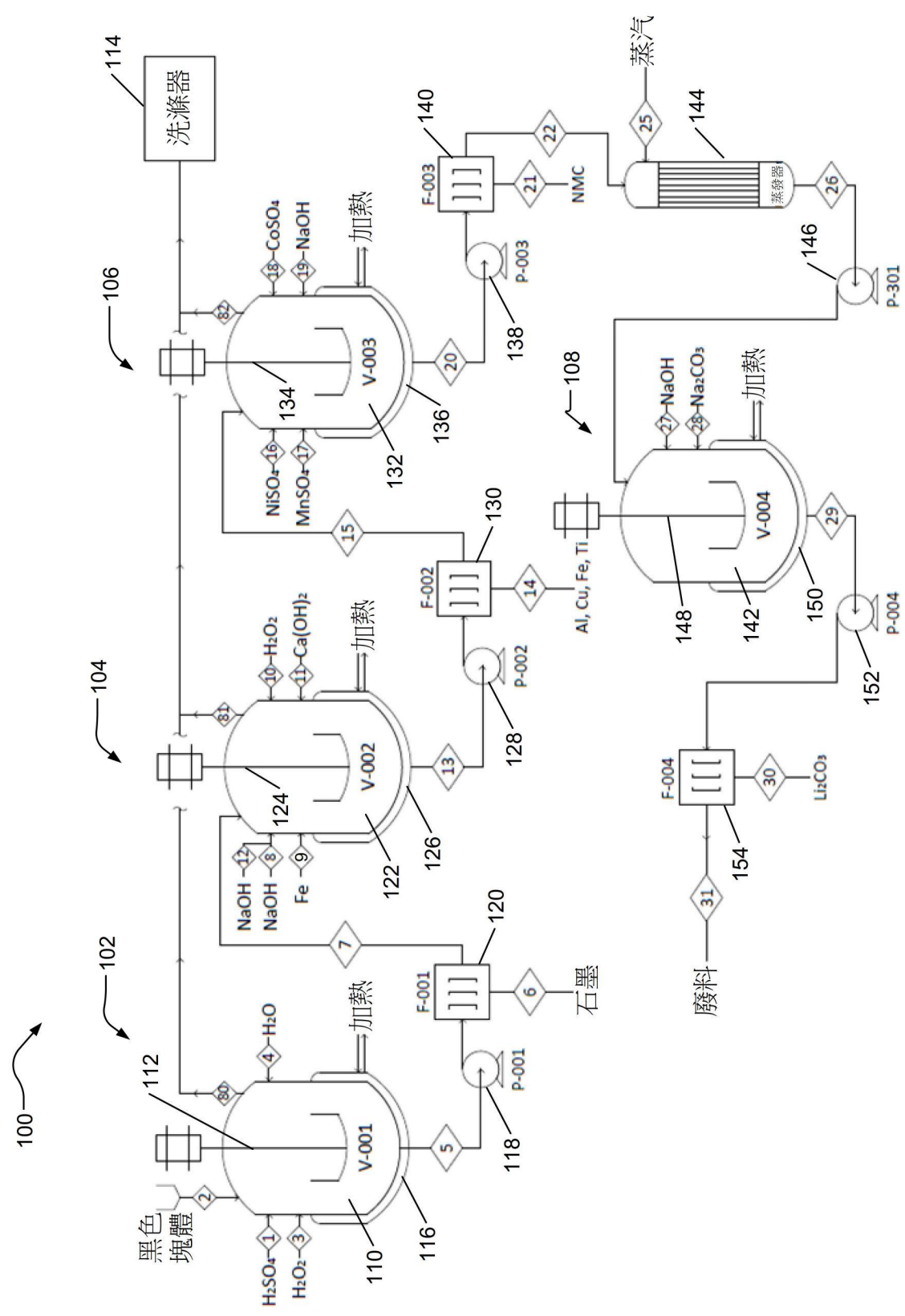
【請求項56】

如請求項54之系統，其中該雜質移除反應器之該複數個雜質移除反應器入口進一步接收磷酸鈉(Na_3PO_4)。

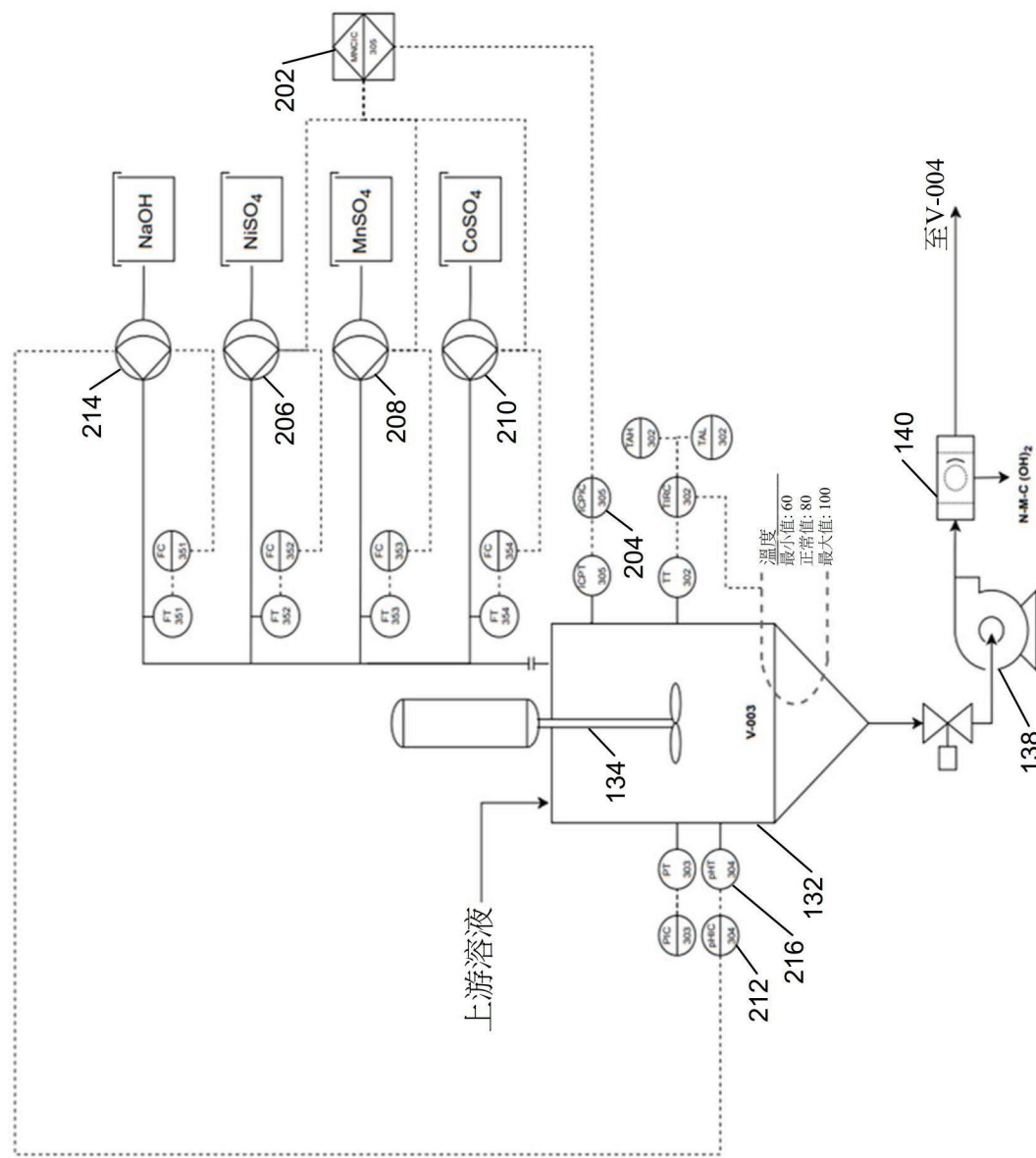
【請求項57】

如請求項54至56中任一項之系統，其中該瀝濾反應器包含供該瀝濾液流流出的第一出口及供第一氣體流出物流出的第二出口，且該共沈澱反應器包含供該第二中間物液流流出的第三出口及供第二氣體流出物流出的第四出口，且該系統進一步包含與該瀝濾反應器之該第二出口及該共沈澱反應器之該第四出口流體連通的洗滌器，以便該洗滌器接收該第一氣體流出物及第二氣體流出物進行處理。

【發明圖式】

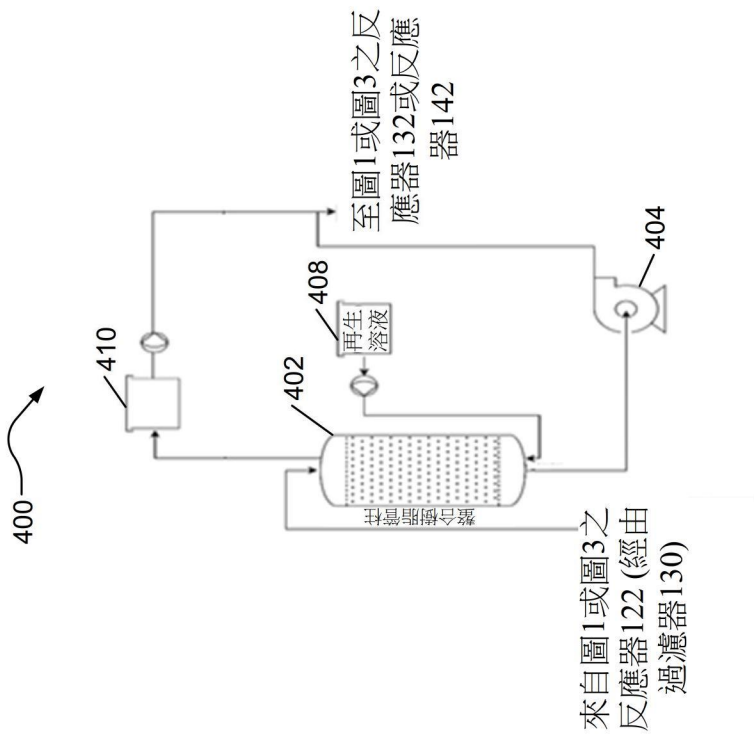


【圖1】

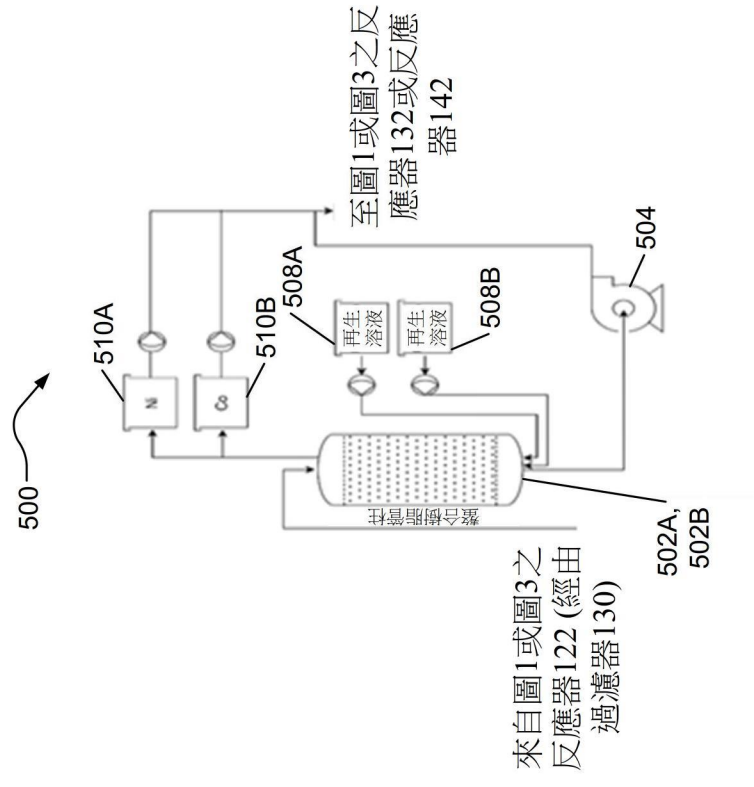


【圖2】

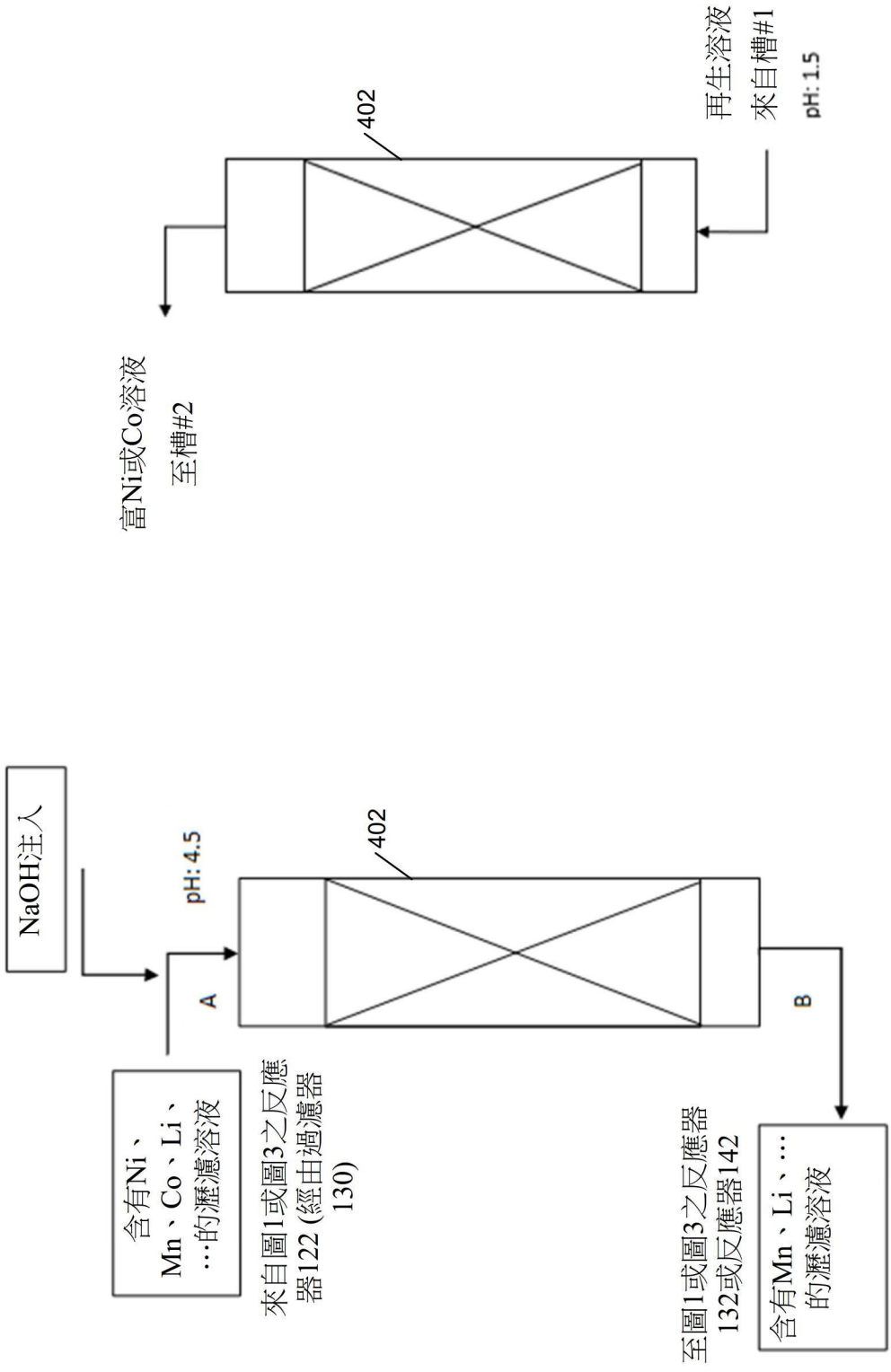




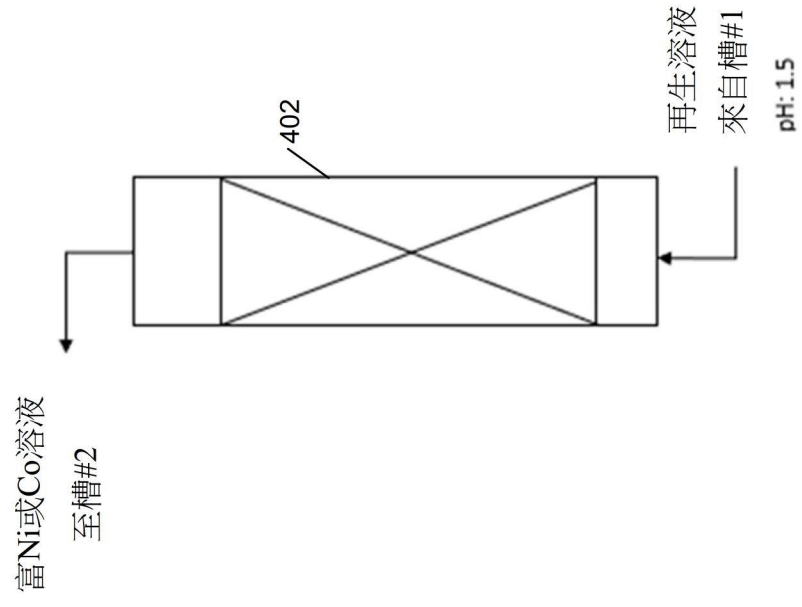
【圖4】



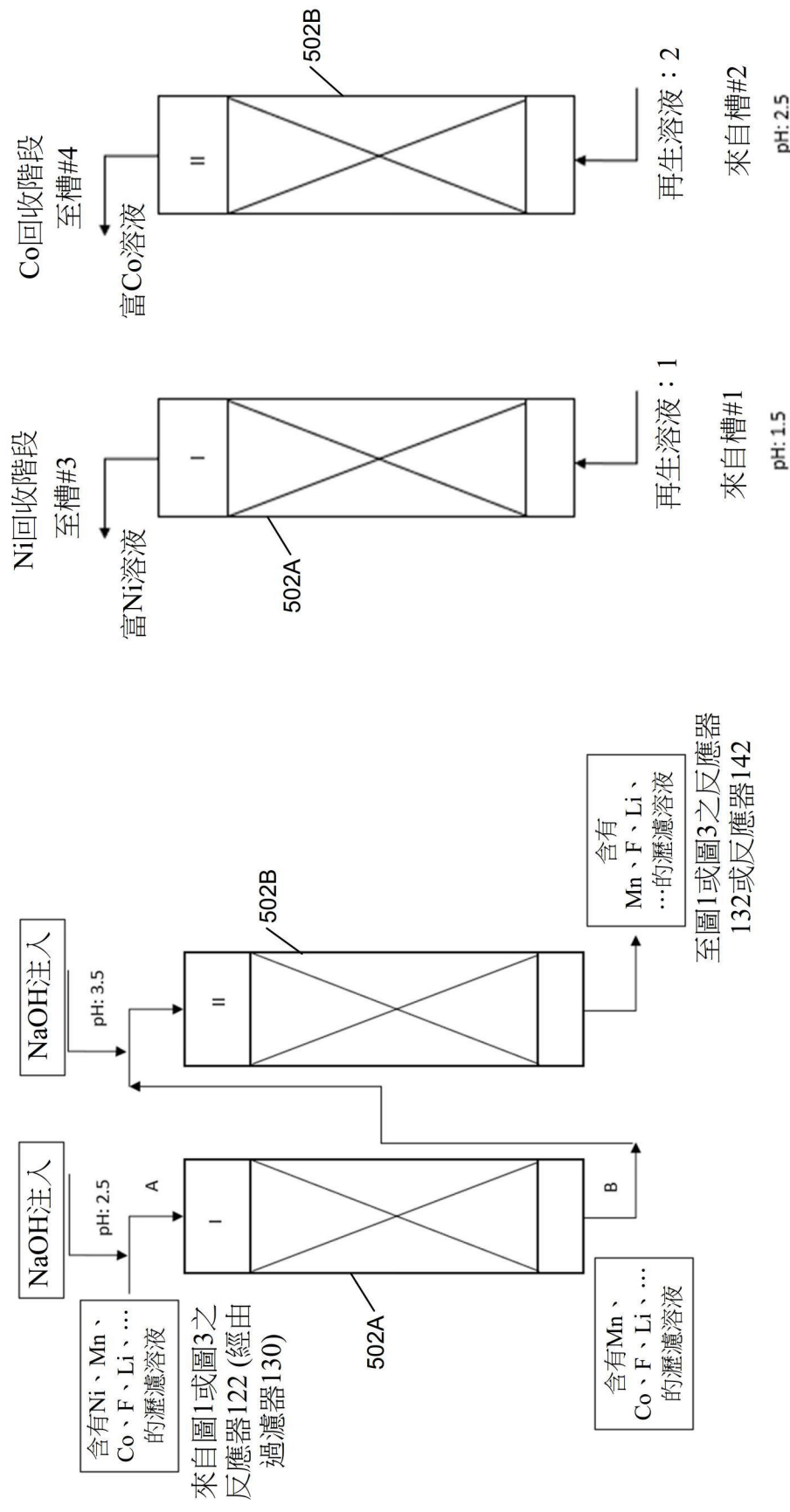
【圖5】



【圖6】

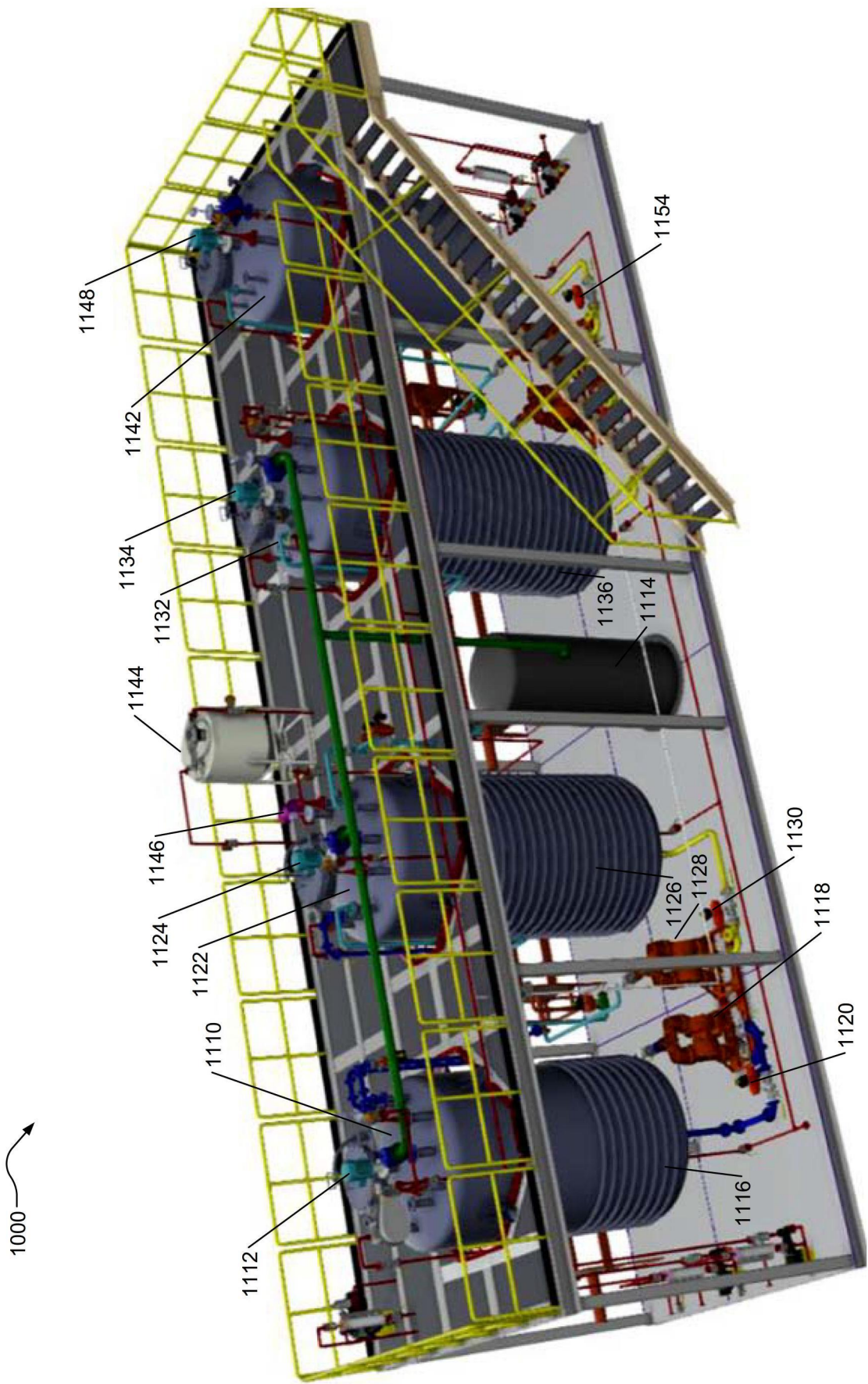


【圖7】

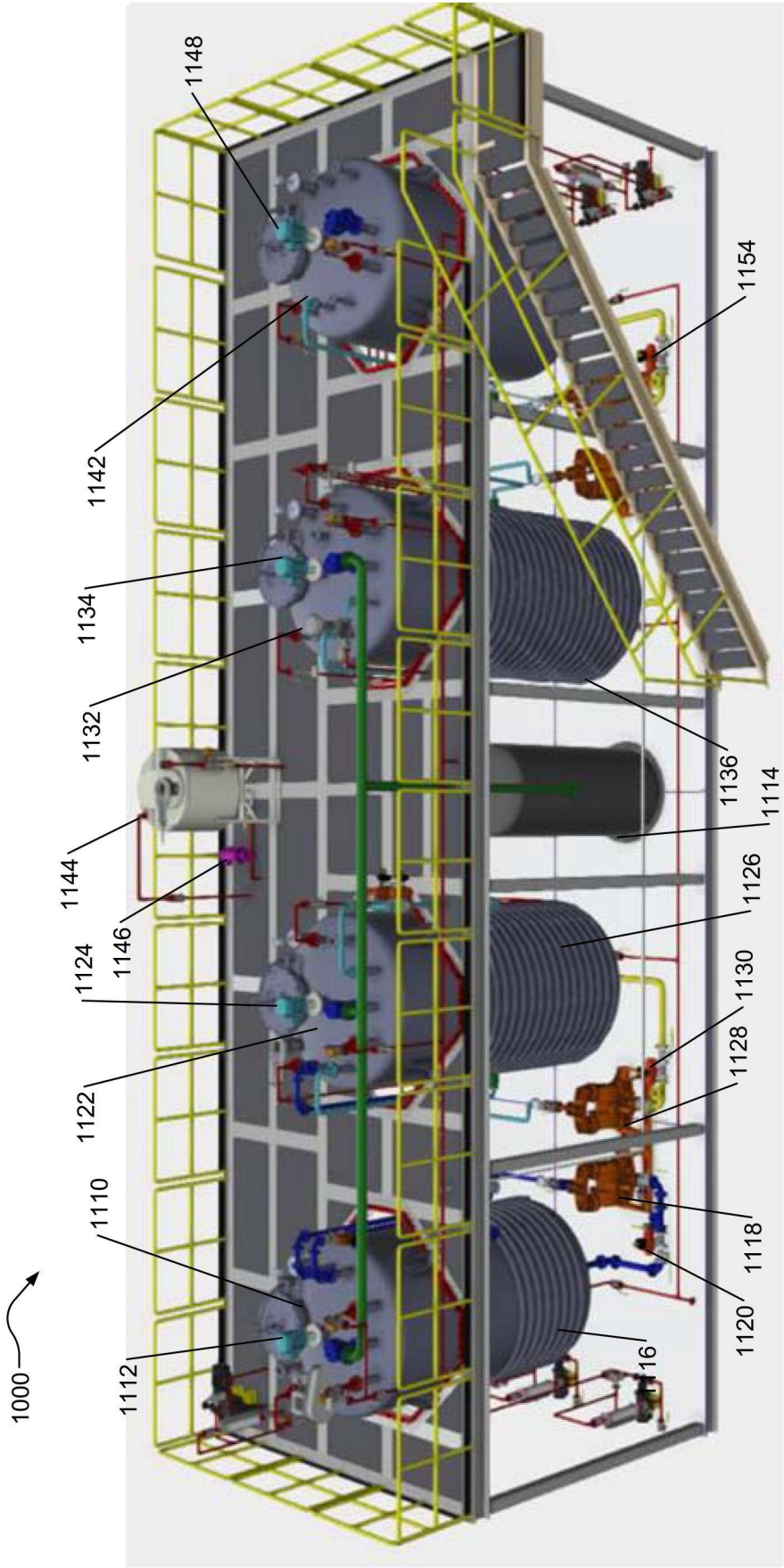


【圖8】

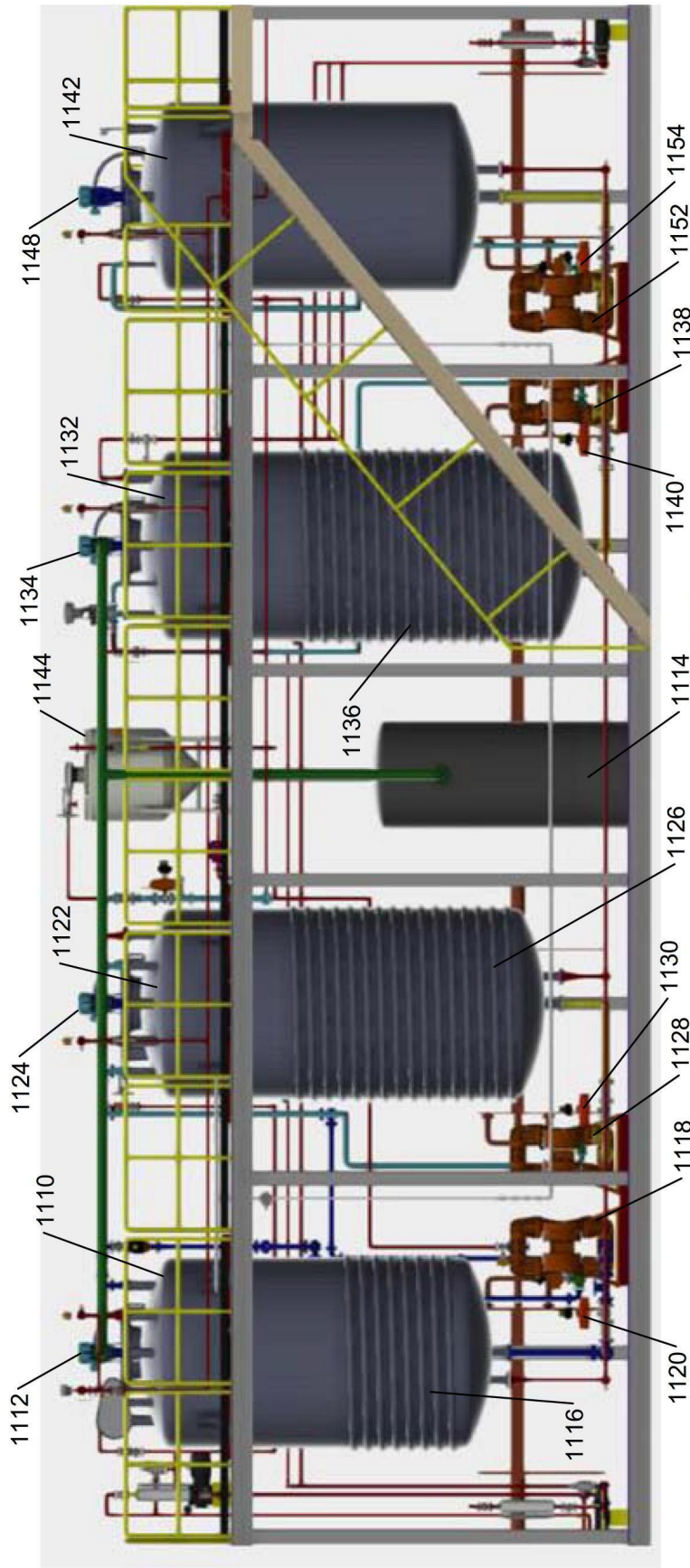
【圖9】



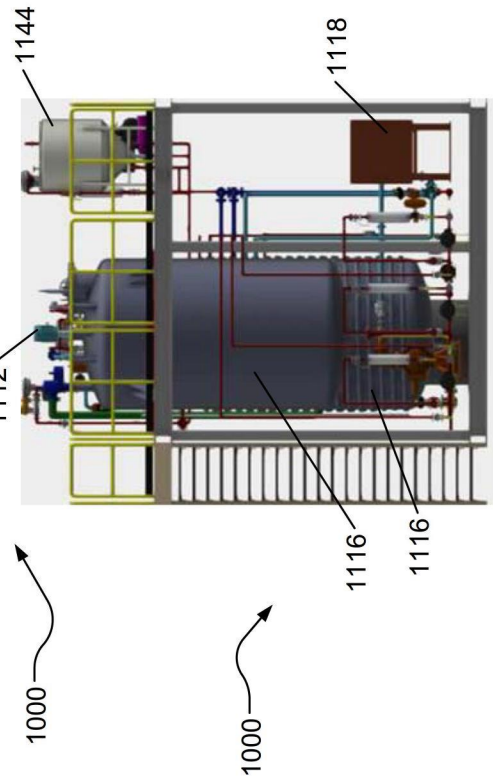
【圖10】



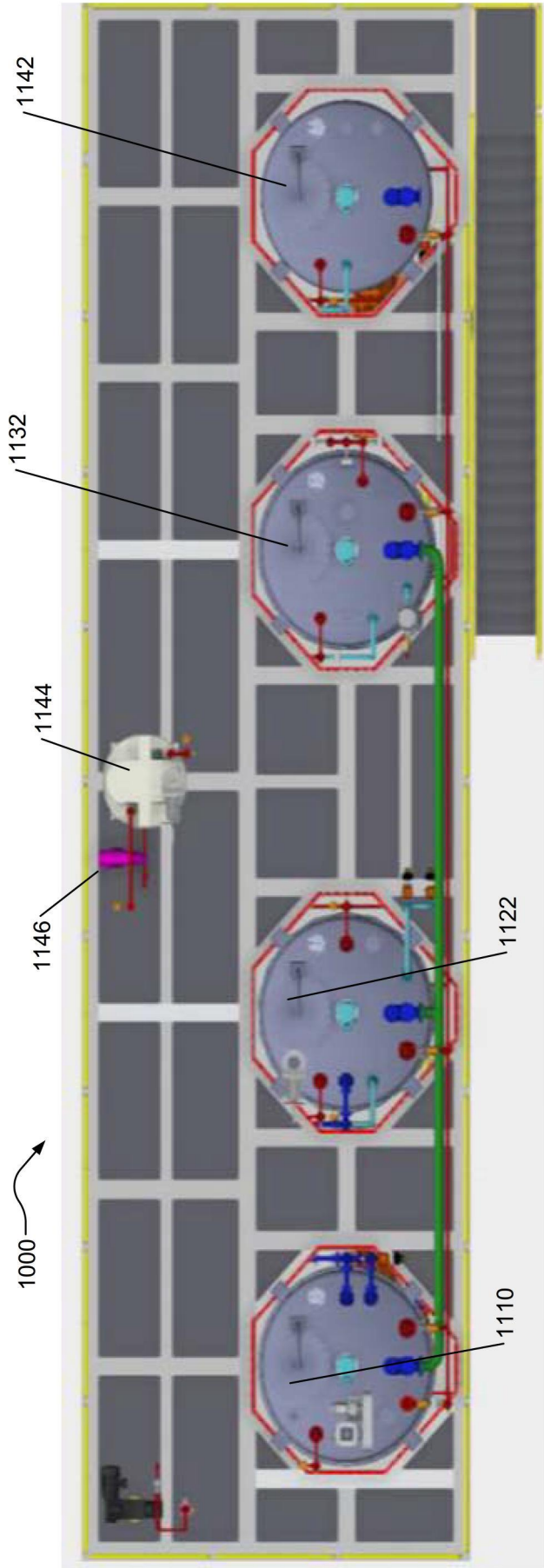
【圖11】



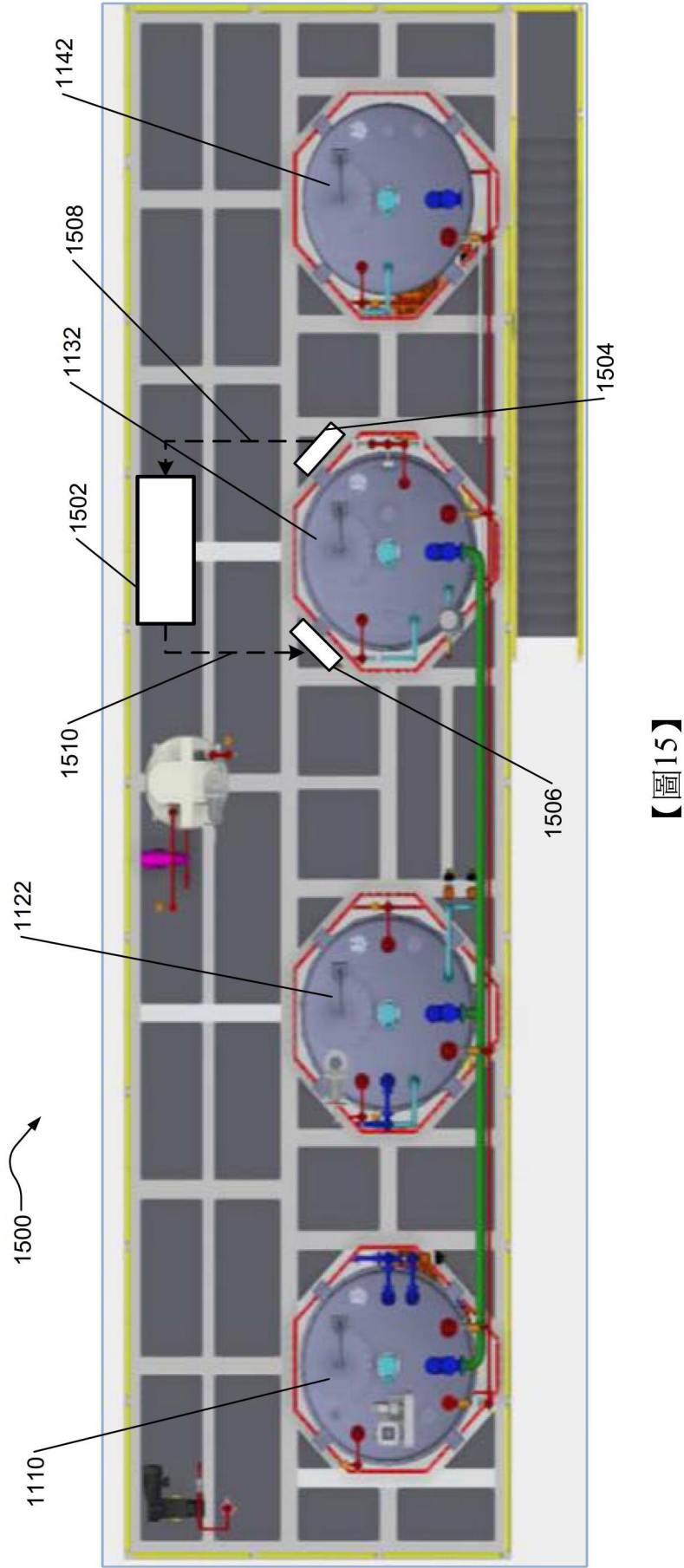
【圖12】



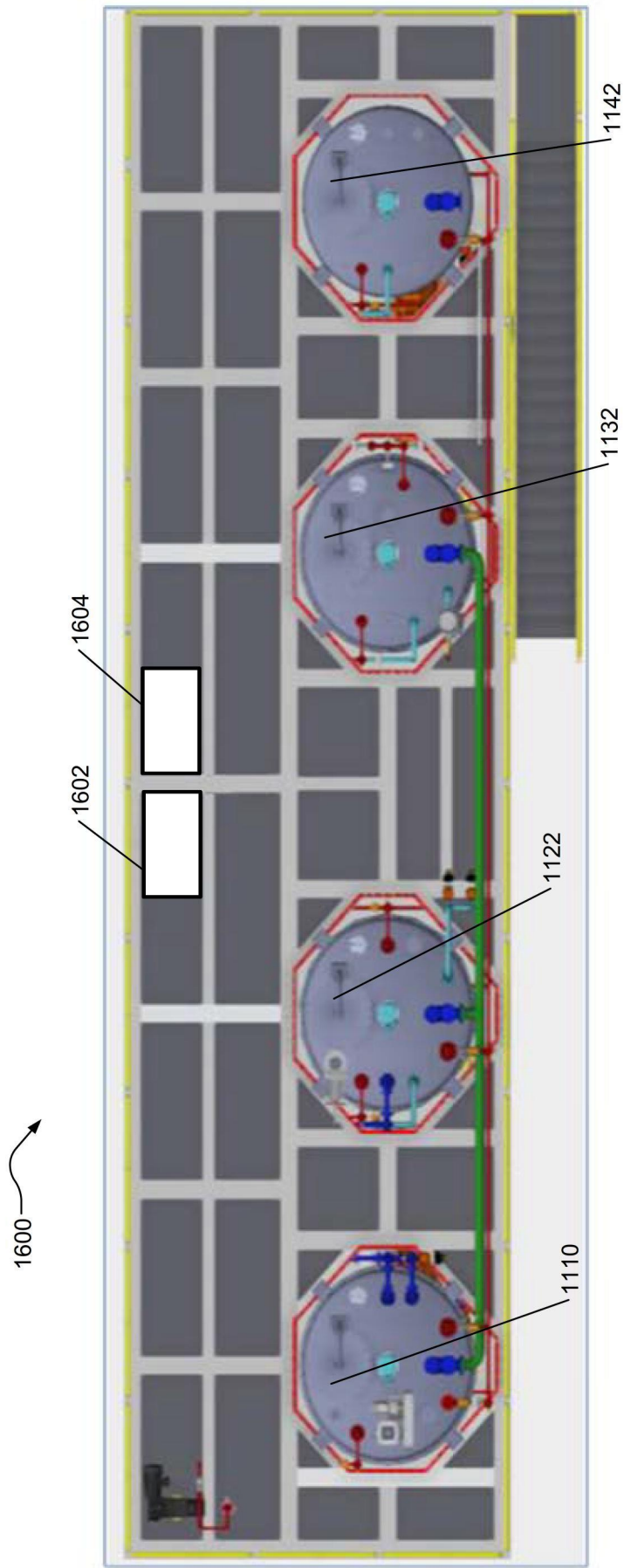
【圖13】



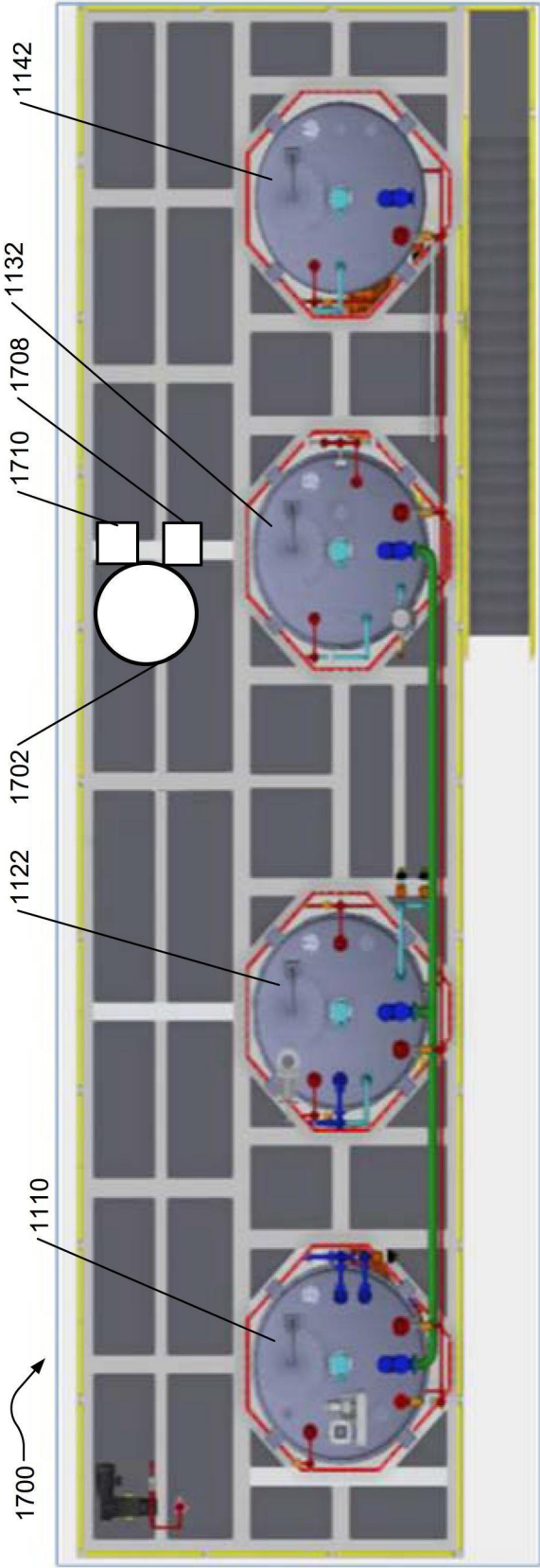
【圖14】



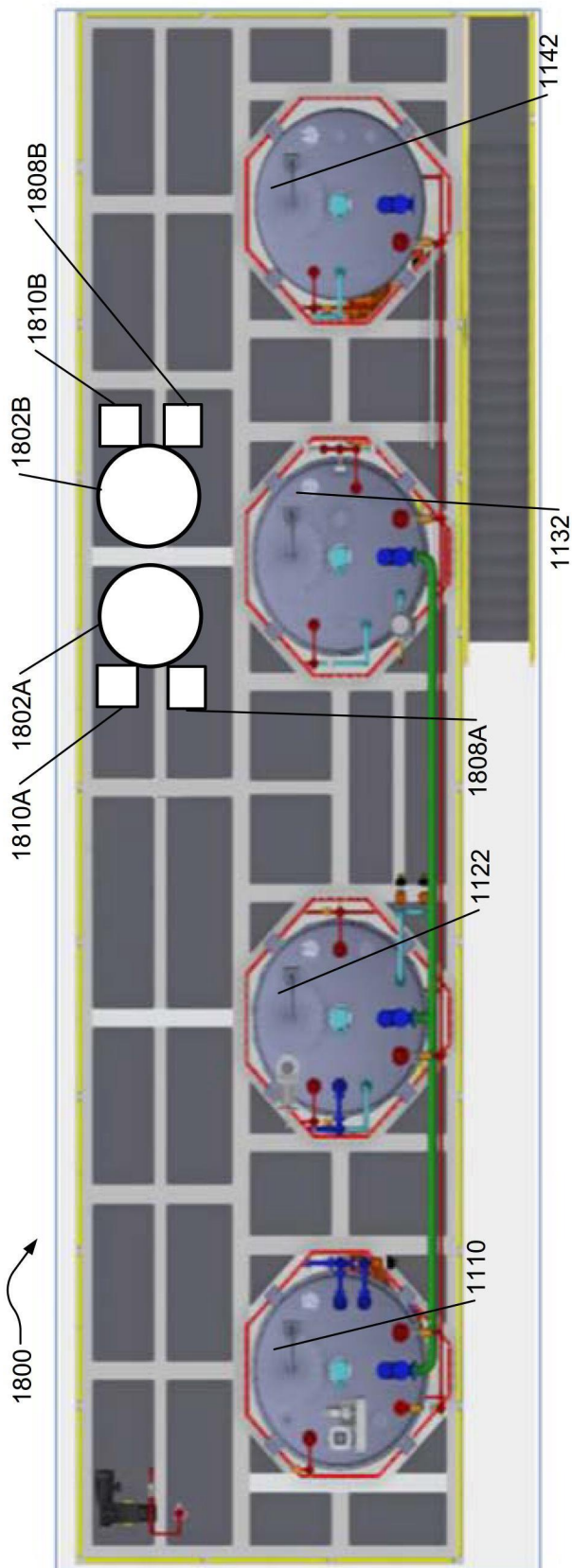
【圖15】



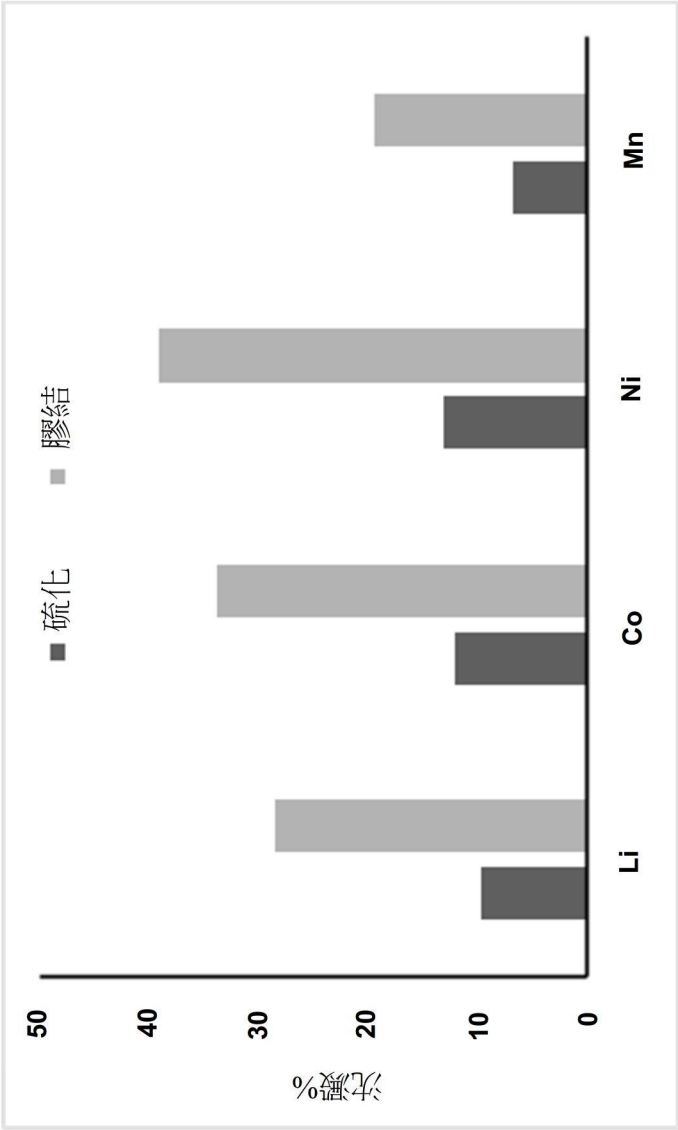
【圖16】



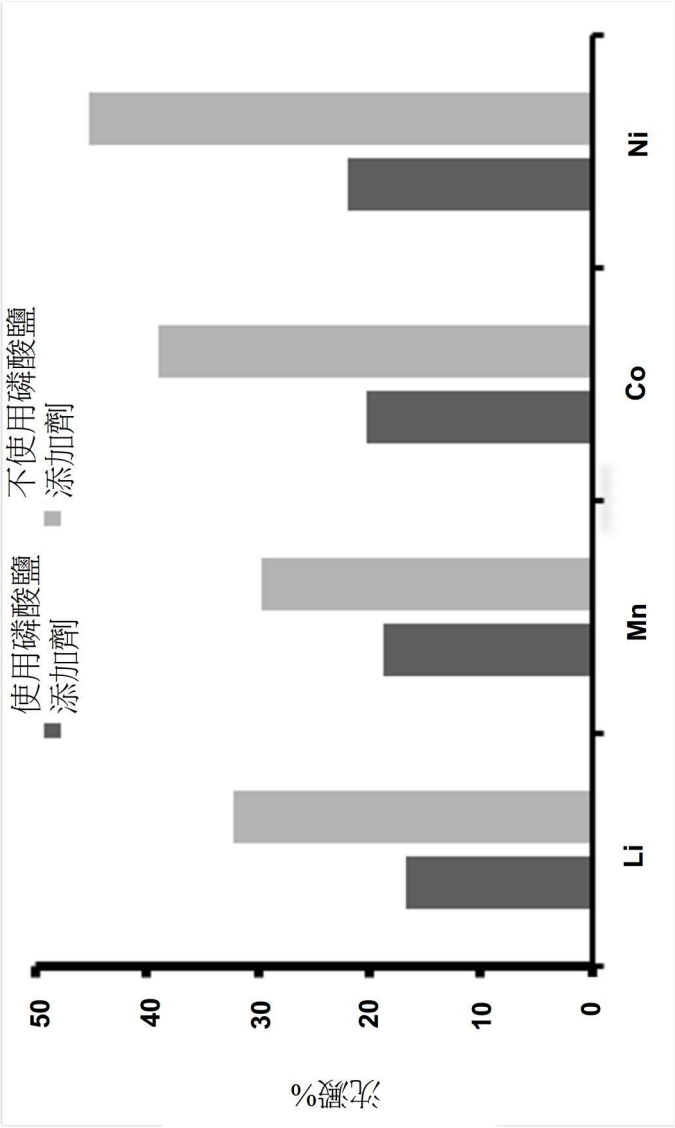
【圖17】



【圖18】



【圖19】



【圖20】