

(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

2020 年 11 月 5 日 (05.11.2020)



WIPO | PCT



(10) 国际公布号

WO 2020/220559 A1

(51) 国际专利分类号 :

C22B 3/38 (2006.01)

H01M 10/54 (2006.01)

C22B 7/00 (2006.01)

(21) 国际申请号 :

PCT/CN2019/105497

(22) 国际申请日 : 2019 年 9 月 12 日 (12.09.2019)

(25) 申请语言 :

中文

(26) 公布语言 :

中文

(30) 优先权 :

201910348755.3 2019 年 4 月 28 日 (28.04.2019) CN

(71) 申请人 : 浙江天能新材料有限公司 (ZHEJIANG TIANNENG NEW MATERIAL CO., LTD.) [CN/CN]; 中国浙江省湖州市长兴县经济开发区城南工业功能区, Zhejiang 313103 (CN)。

(72) 发明人 : 詹稳 (ZHAN, Wen); 中国浙江省湖州市长兴县经济开发区城南工业功能区, Zhejiang 313103 (CN)。甄爱钢 (ZHEN, Aigang); 中国浙江省湖州市长兴县经济开发区城南工业功能区, Zhejiang 313103 (CN)。余心亮 (YU, Xinliang); 中国浙江省湖州市长兴县经济开发区城南工业功能区, Zhejiang 313103 (CN)。张景伟 (ZHANG, Jingwei); 中国浙江省湖州市长兴县经济开发区城南工业功能区, Zhejiang 313103 (CN)。李

斌 (LI, Bin); 中国浙江省湖州市长兴县经济开发区城南工业功能区, Zhejiang 313103 (CN)。

陈健 (CHEN, Jian); 中国浙江省湖州市长兴县经济开发区城南工业功能区, Zhejiang 313103 (CN)。赵海敏 (ZHAO, Haimin); 中国浙江省湖州市长兴县经济开发区城南工业功能区, Zhejiang 313103 (CN)。陈红娟 (CHEN, Hongjuan); 中国浙江省湖州市长兴县经济开发区城南工业功能区, Zhejiang 313103 (CN)。

(74) 代理人 : 杭州天勤知识产权代理有限公司 (HANGZHOU TIANQIN INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD.); 中国浙江省杭州市西湖区竞舟路 1 号筑品金座 501 室, Zhejiang 310013 (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, ML, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) Title : RECOVERY METHOD FOR VALUABLE METALS IN WASTE NICKEL-COBALT-MANGANESE TERNARY LITHIUM BATTERIES

(54) 发明名称 : 一种废旧镍钴锰三元锂电池中有价金属的回收方法

(57) Abstract: A recovery method for valuable metals in waste nickel-cobalt-manganese ternary lithium batteries; the method comprises: removing impurities from Fe^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} and Mg^{2+} before extraction so that the purity of valuable metal products recovered subsequently is high. During cobalt extraction, the oil-water ratio is controlled to be 0.8-0.9:1, and the saponification rate is controlled to be 55%-60%; by means of decreasing the saponification rate and appropriately decreasing the oil-water ratio, cobalt in a water phase is controlled to not be completely extracted, a small amount of cobalt being left in the water phase, thus guaranteeing that magnesium is not extracted out, and magnesium impurities in cobalt sulfate products are thereby guaranteed to reach a standard. A step of a magnesium extraction operation is added after cobalt extraction and before nickel extraction, residual magnesium is removed as much as possible, and the purity of nickel sulfate products obtained after nickel extraction is increased. A C272 extracting agent is used for magnesium extraction, the characteristic thereof whereby cobalt, magnesium and nickel extraction isothermal curves are separated widely is used, and only magnesium and cobalt being extracted while nickel is not extracted is controlled, therefore magnesium and nickel are separated.

(57) 摘要 : 一种废旧镍钴锰三元锂电池中有价金属的回收方法, 该方法通过在萃取前进行 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 去杂处理, 使得后续回收的各有价金属产品纯度较高。在萃钴时, 控制油水比例为 0.8-0.9:1, 控制皂化率为 55% - 60%, 通过降低皂化率和适当降低油水比例, 控制水相中的钴不全萃, 少量的钴继续留在水相中, 这样保证镁不会被萃上去, 从而保证硫酸钴产品中镁杂质达标。在萃钴后萃镍前增加一步萃镁操作, 将残留的镁尽可能去除, 增加萃镍所得硫酸镍产品的纯度。萃镁用 C272 萃取剂, 利用它对钴镁、镍萃取等温曲线分离较开的特性, 控制只萃镁钴不萃镍, 从而做到镁镍的分离。

WO 2020/220559 A1



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,
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)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种废旧镍钴锰三元锂电池中有价金属的回收方法

技术领域

本发明涉及废旧锂离子电池回收技术领域，特别是涉及一种废旧镍钴锰三元锂电池中有价金属的回收方法。

背景技术

近年来，随着我国能源危机加深，民众环保意识增强，以及政府政策补贴等刺激下，新能源汽车产业迅猛发展。在混合动力汽车技术逐步成熟，动力电池成本逐步降低大背景下，各大企业纷纷扎堆进入新能源汽车行业。新能源汽车的快速发展，也使得动力电池产量不断增长。截至2017年，我国累计推广新能源汽车总量超过180万辆，动力电池的单体能量密度比2012年提高了两倍，每千瓦时的售价下降了70%以上。数据显示，2020年预计中国国内汽车动力电池回收量将达到25.7万吨，2022年这一数据将达到42.2万吨。随着新能源汽车产业的快速发展，我国已成为世界第一大新能源汽车产销国，动力蓄电池产销量也逐年攀升，动力蓄电池回收利用迫在眉睫。中国是全球最大的三元电池生产大国，三元电池行业已成为国家重点支持的高新技术产业之一，随着电池使用寿命的到期，废旧电池回收再利用就成为环保急需解决的难题。

现有技术中，往往整个回收过程设计不够精细，回收率较低，且回收产物的纯度较差。

比如，公开号为CN105591171A的中国发明专利公开了一种废旧镍钴锰三元锂离子电池的正极材料的回收方法，该方法将正极材料加碱溶解，分离获得溶解液I和不溶物；将不溶物酸解，得到溶解液II，调节pH值至碱性，形成沉淀，得到滤液I和沉淀物I；将沉淀物I酸解，得到溶解液III，向其中加入氨水进行络合，调节pH值至碱性后，再加入可溶性碳酸盐，过滤，获得滤液II和沉淀物II；向滤液II中加入可溶性碳酸盐，加热，得到沉淀物III；再酸解后，调节pH值至3.0～3.5，再加入次氯酸盐调节pH值至2.0～3.0，过滤，获得滤液III和沉淀物IV。

再比如，公开号为CN109449523A的中国发明专利公开了一种废旧锂离子电池综合回收方法，包括：用硫酸和高锰酸钾第一次浸出三元废旧锂电池电芯粉末，得第一浸出液和第一浸出渣；用碳酸钠对第一浸出液沉锂，得碳酸锂；用双氧水和硫酸选择性还原浸出第一浸出渣，得第二浸出液和第二浸出渣；调整第二浸出液的pH至4.2-4.5，用P204对第二浸出液萃取，得P204萃余液和

P204 负载有机相；用硫酸反萃 P204 负载有机相，蒸发结晶，制得硫酸锰；调整 P204 萃余液的 pH 值至 4.5-5，用 C272 对 P204 萃余液萃取，得 C272 萃取液和 C272 负载有机相；用硫酸对 C272 负载有机相反萃得硫酸钴溶液，蒸发结晶，制得电池级硫酸钴；调整 C272 萃余液的 pH 值为 5-5.5，对 C272 萃取液用 P507 萃取得 P507 负载有机相，P507 负载有机相经硫酸反萃得硫酸镍溶液，蒸发结晶，得硫酸镍。

发明内容

本发明针对现有技术中存在的回收过程设计不够精细，回收率较低，且回收产物的纯度较差等问题，提供了一种废旧镍钴锰三元锂电池中有价金属的回收方法

一种废旧镍钴锰三元锂电池中有价金属的回收方法，包括以下步骤：

- (1) 将废旧镍钴锰三元锂电池进行破碎、炭化后风选分离粉料和金属颗粒；
- (2) 将步骤(1)分离的粉料使用硫酸浸出，得到浸出液；
- (3) 去除浸出液中的 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 作为萃前液；
- (4) 将萃前液使用 P204 萃取除杂，反萃获得含有硫酸锰的反萃液，以及含有 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Li^+ 的萃余液；将反萃液除铜后蒸发浓缩、结晶获得硫酸锰；
- (5) 将步骤(4)所得萃余液使用 P507 萃钴，P507 萃钴时，控制油水比例为 0.8~0.9 : 1，使用碱液进行皂化，控制皂化率为 55%~60%；反萃获得含有硫酸钴的反萃液，以及含有 Ni^{2+} 和 Li^+ 的萃余液；将反萃液蒸发浓缩、结晶获得硫酸钴；
- (6) 将步骤(5)所得萃余液使用 C272 萃镁除杂，获得除 Mg^{2+} 后的 C272 萃余液；
- (7) 将 C272 萃余液使用 P507 萃镍，反萃获得含有硫酸镍的反萃液，以及含 Li^+ 的萃余液；将反萃液蒸发浓缩、结晶获得硫酸镍；
- (8) 将步骤(7)所得萃余液使用碳酸钠反应收集碳酸锂。

一般锂电池破碎前需要先进行放电处理，将剩余电量放出，以免破碎过程中发生爆炸或燃烧。放电可以使用盐溶液浸泡放电。破碎后，再将碎料进行高温碳化，将有机物消耗掉，从而剩余主要是一些金属元素。碳化一般在炭化炉中进行，可以使用天然气进行加热。碳化后，如果有需要可以再次进行破碎，以使电极材料成为粉末状，当然也可以风选后，将剩余较大的颗粒再次进行破碎。风选出的粉料主要是电极材料，用于下一步处理，而锂电池的钢壳等成为颗粒状，与粉料分离后，可以直接回收。

步骤 (2) 使用硫酸浸出时，一般使用浓硫酸，优选使用浓度为 98% 的浓硫酸。

优选的，步骤 (2) 中粉料使用硫酸浸出时分为两步浸出：

(a) 粉料加水浆化，加入硫酸反应，再加入还原剂还原，控制反应过程中 pH 为 1.0-1.5，过滤得到浸出液 I 和滤渣 I；

(b) 滤渣 I 加水浆化，加入硫酸反应，再加入双氧水助溶，控制 pH 为 1.0-1.5，过滤得到浸出液 II 和滤渣 II，

将浸出液 I 和浸出液 II 混合得到所述浸出液。

更优选的，还原剂的质量为粉料的 0.2~0.5 倍；双氧水的质量为滤渣 I 的 0.1~0.4 倍。

加硫酸浸出前需要先将粉料或滤渣 I 用水浆化处理，便于后续浸出，其中粉料或滤渣 I 与水的液固比可以为 4~5 : 1。使用硫酸进行浸出时，添加的硫酸主要控制的参数是反应的 pH，对所使用硫酸的浓度并无特殊要求。通过两步法进行浸出能够确保浸出率。两步浸出反应的反应时间可以是 1 小时，当然，反应时间越长浸出率越高，可以在反应结束后检测下浸出液或滤渣中相应金属元素的浓度，比如 Ni、Co、Mn、Li 等的浓度，以测算浸出率。

优选的，步骤 (3) 去除浸出液中的 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的步骤包括：

(a) 检测浸出液中 Fe^{2+} 浓度，加入氧化剂将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ，加入中和剂调 pH 使 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 沉淀析出并过滤去除；

(b) 取样检测 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 含量，加入氟化物使 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 沉淀析出并过滤去除。

更优选的，氧化剂的加入量为 Fe^{2+} 质量的 0.2~0.5 倍；所述中和剂为碳酸钠，调 pH 到 4.5~5.0。

更优选的，所述氟化物为氟化钠，加入量为 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 总质量的 4~7 倍。

将浸出液中一些非主成分的杂质先进行去除操作，有利于后续萃取时能够制备纯度更高的产物，减少其中的杂质。

步骤 (2) 和 (3) 产生的滤渣中还含有少量的 Ni、Co 等成分，可以选择洗渣操作以提高总体回收率。洗渣时可以使用水将滤渣浆化，再加入水，在较高的温度下，比如 90°C 下浸出，也可以加入硫酸，控制反应 pH 在 1.5~2.0 以加快浸出，反应完成后，过滤获得滤液，取余下的滤渣检测 Ni、Co 的浓度，达到要求后即可结束洗渣操作，将所得滤液用作步骤 (2) 浸出过程中浆化粉料和滤渣 I 用的水或者作为浸出液与步骤 (2) 所得浸出液混合，进入下一道工序。

优选的，步骤 (4) 反萃使用浓度为 100~120 g/L 的硫酸溶液，步骤 (5) 反

萃使用浓度为 150~220 g/L 的硫酸溶液，步骤 (7) 反萃使用浓度为 100~150 g/L 的硫酸溶液。不同的萃取剂对不同的金属离子萃取的等温曲线不同，使用不同的萃取剂先后萃取出各种金属离子，然后再使用不同浓度的硫酸溶液（在用量接近的情况下，可以实现不同的 pH）进行反萃，将被萃取剂萃取出来的金属离子反萃出来，获得对应的硫酸盐，可以进一步处理获得硫酸盐产品，而反萃后的萃取剂可以重复再利用。而先后两步使用 P507 萃取，根据 P507 萃取剂在不同的 pH 下对金属离子萃取的等温曲线来确定先萃钴后萃镍，这样才能实现钴镍分离。

优选的，步骤 (8) 使用碳酸钠反应收集碳酸锂之前先将步骤 (7) 所得萃余液调 pH9~10 除杂，滤渣后浓缩除钠盐获得含锂母液。步骤 (7) 萃余液含 Li^+ 浓度一般为 1~3g/L，使用氢氧化钠溶液调 pH9~10 除杂后，滤渣，然后浓缩，浓缩过程中钠盐达到饱和后析出，钠盐主要成分为硫酸钠，析出的钠盐分离烘干后打包入库代售。

更优选的，所述含锂母液中 Li^+ 的浓度为 12~15g/L。浓缩过程中，定期检测其中 Li^+ 的浓度，达标后停止浓缩。

更优选的，使用碳酸钠反应收集碳酸锂分为两步：

(a) 含锂母液中加入碳酸钠反应获得碳酸锂沉淀；

(b) 步骤 (a) 获得的碳酸锂沉淀加入硫酸复溶，调 pH 到 10~13 除杂，滤渣后，加入碳酸钠反应，反应温度为 95°C~98°C，反应获得碳酸锂沉淀经洗涤、烘干获得碳酸锂。

通过加入碳酸钠反应后，碳酸锂沉淀析出，过滤收集后作为碳酸锂粗制品，进行复溶和再次加入碳酸钠反应，获得碳酸锂沉淀，第二次精制碳酸锂时反应温度选择 95°C~98°C，该温度下可以保证反应所得产物晶型较好，不容易将钠盐包覆在内，而粘附在表面的钠盐可以经水洗洗涤掉，从而使所得产物碳酸锂纯度较好。

本发明废旧镍钴锰三元锂电池中有价金属的回收方法，通过在萃取前进行 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 去杂处理，使得后续回收的各有价金属产品纯度较高。

在萃钴时，控制油水比例为 0.8~0.9 : 1，控制皂化率为 55%~60%，相对于现有技术中降低皂化率和适当降低油水比例，控制水相中的钴不全萃，少量的钴继续留在水相中，这样保证镁不会被萃上去，从而保证硫酸钴产品中镁杂质达标。

在萃钴后萃镍前增加一步萃镁操作，将残留的镁尽可能去除，增加萃镍所得硫酸镍产品的纯度。萃镁用 C272 萃取剂，利用它对钴镁、镍萃取等温曲线分

离较开的特性，控制只萃镁钴不萃镍，从而做到镁镍的分离。

具体实施方式

实施例 1

将回收的废旧镍钴锰三元锂电池先进行放电处理，将剩余电量放出，以免破碎过程中发生爆炸或燃烧。破碎后，再将碎料在炭化炉中进行高温碳化，将有机物消耗掉，从而剩余主要是一些金属元素。碳化后，再次进行破碎，以使电极材料成为粉末状，再经过风选，风选出的粉料主要是电极材料（以下简称三元黑粉料），用于下一步处理，而锂电池的钢壳等成为颗粒状，与粉料分离后，可以直接回收。

三元黑粉料试验。

一、浸出：

1、取三元黑粉料 200 克，成份检测如表 1 所示。

表 1

Ni	Co	Mn	Li
19.5%	11.23%	12.34%	5.25%

加入 1L 水中并搅拌浆化 30 分钟。

2、缓缓加入 98% 硫酸，调 pH 1.0，加入还原剂亚硫酸钠 65g，继续反应 2 小时，过程中继续加 98% 硫酸，确保溶液 pH 1.0-1.5，直到 pH 不变化为止。

3、过滤，得滤液 920 ml，湿渣 52g，对部分主要金属元素含量进行检测，检测结果如表 2 所示。

表 2

项目	Ni	Co	Mn	Li
一次浸出液	33.91g/L	19.53g/L	23.09g/L	10.0g/L
一次浸出渣	15%	8.63%	6.6%	1.92%

4、将浸出渣加水 200mL，浆化加温 80 °C 加 98% 硫酸调 pH 1.0，缓缓加入双氧水 10g（速度要慢，防止冒槽），继续反应 2 小时，过程中保证 pH 1.0-1.5，待 pH 稳定后，过滤，得 180mL 二次浸出液和 35g 湿渣，对部分主要金属元素含量进行检测，检测结果如表 3 所示。

表 3

项目	Ni	Co	Mn	Li
二次浸出液	42.2g/L	24g/L	18.7g/L	5.2g/L

二次浸出渣	1.23%	1.03%	1.22%	0.45%
-------	-------	-------	-------	-------

5、二次浸出渣再用清水加 98% 硫酸调 pH 3.0 左右进行清洗，过滤后洗水做浸出前液使用。两次的浸出液混合得 1100mL 浸出液，对部分主要金属元素含量进行检测，检测结果如表 4 所示。

表 4

Ni (g/L)	Co (g/L)	Mn (g/L)	Li (g/L)	Fe (g/L)
35.27	20.26	22.39	9.5	0.85

6、将浸出液加入 2L 烧杯中，搅拌加温到 80 °C 加碳酸钠调 pH 到 5.0 稳定后，过滤得滤液 985mL，滤渣 45g，滤渣去清洗，对滤液进行检测，结果如表 5 所示。

表 5

Ni (g/L)	Co (g/L)	Mn (g/L)	Li (g/L)	Ca+Mg (g/L)
35.15	19.85	21.56	10.23	1.86

7、将滤液加入 1L 烧杯，搅拌加温到 85 °C 缓缓加入氟化钠 11g，继续反应 1 小时，过滤，得滤液 952mL，滤渣进行洗渣处理，对滤液进行检测，结果如表 6 所示。

表 6

Ni(g/L)	Co (g/L)	Mn (g/L)	Li(g/L)	Ca (g/L)	Mg (g/L)	Fe(g/L)
34.21	18.53	21.05	9.95	0.043	0.035	0.0056

二、萃取

1、P204 除杂：配 25% P204 有机相 2L，加浓度为 32% 的液碱（氢氧化钠溶液）皂化，皂化率 70%，将有机相和萃前液按相比 2：1 的比例加入分液漏斗，进行萃取，摇 5 分钟再澄清 10 分钟，再加入 100mL 15g/L 硫酸溶液进行清洗有机相，摇 5 分钟再澄清 10 分钟，放出下部的萃余液，再向分液漏斗中加入 200mL 100g/L 硫酸溶液进行反萃，摇 5 分钟再澄清 10 分钟，放出下部反萃液，萃余液和反萃液检测结果如表 7 所示。

表 7

项目	Ni(g/L)	Co (g/L)	Mn (g/L)	Ca (g/L)	Cu (g/L)
萃余液	30.85	16.81	0.0053	0.0011	0.0005
反萃液	--	--	100.2	0.21	0.52

硫酸锰液加硫化碱除杂后，再用 P204 萃取剂除 Ca 后，蒸发结晶成硫酸锰

晶体 (硫酸猛晶体为 $MnSO_4 \cdot H_2O$, 每分子含 1 个结晶水) , 得到硫酸猛晶体量 76g , 纯度 99.6% , 回收率 98.54% 。

1 、 P507 萃钴 : 配 25% P507 有机相 2L , 加 32% 液碱皂化 , 皂化率 60% , 将有机相和萃前液按相比 0.9 : 1 的比例加用分液漏斗 , 进行萃取 , 摆 5 分钟再澄清 10 分钟 , 再加入 300 mL 15g/L 硫酸溶液进行清洗有机相 , 摆 5 分钟再澄清 10 分钟 , 放出下部的萃余液 , 再向分液漏斗中加入 100mL 200g/L 硫酸溶液进行反萃 , 摆 5 分钟再澄清 10 分钟 , 放出下部反萃液 , 萃余液 1400 mL 和反萃液 300 mL , 萃余液和反萃液检测结果如表 8 所示。

表 8

项目	Ni(g/L)	Co (g/L)	Mn (g/L)	Ca (g/L)	Mg(g/L)
萃余液	24.29	1.25	--	0.0048	0.10
反萃液	--	119.5	--	0.0042	0.0045

硫酸钴液蒸发结晶成硫酸钴晶体 (硫酸钴晶体为 $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, 每分子含 7 个结晶水) , 获得硫酸钴晶体 108g , 纯度 99.3% , 回收率 98.57% 。

3 、 C272 萃镁 : 配 10% C272 有机相 500 mL , 加 32% 液碱皂化 , 皂化率 200% , 将有机相和萃前液按相比 0.3 : 1 的比例加用分液漏斗 , 进行萃取 , 摆 5 分钟再澄清 10 分钟 , 再加入 100mL 15g/L 硫酸溶液进行清洗有机相 , 摆 5 分钟再澄清 10 分钟 , 放出下部的萃余液 , 再向分液漏斗中加入 50mL 200g/L 硫酸溶液进行反萃 , 摆 5 分钟再澄清 10 分钟 , 放出下部反萃液 , 萃余液 1500 mL 和反萃液 300 mL , 萃余液和反萃液检测结果如表 9 所示。

表 9

项目	Ni(g/L)	Co (g/L)	Ca (g/L)	Mg(g/L)
萃余液	22.08	--	0.0001	0.0002
反萃液	--	4.5	0.0042	2.8

反萃液回浸出加氟化钠除镁后 , 再进入 P204 萃前液。

4 、 P507 萃镍 : 配 25% P507 有机相 2L , 加 32% 液碱皂化 , 皂化率 70% , 将有机相和萃前液按相比 1.5 : 1 的比例加用分液漏斗 , 进行萃取 , 摆 5 分钟再澄清 10 分钟 , 再加入 300 mL 15g/L 硫酸溶液进行清洗有机相 , 摆 5 分钟再澄清 10 分钟 , 放出下部的萃余液 , 再向分液漏斗中加入 300 mL 200g/L 硫酸溶液进行反萃 , 摆 5 分钟再澄清 10 分钟 , 放出下部反萃液 , 萃余液 1800 mL 和反萃液 300 mL , 萃余液和反萃液检测结果如表 10 所示。

表 10

项目	Ni(g/L)	Co (g/L)	Na (g/L)	Li (g/L)	Mg(g/L)
萃余液	0.012	0.008	--	5.3	0.10
反萃液	103.2	---	0.22	--	0.0045

硫酸镍溶液蒸发结晶成硫酸镍晶体 (硫酸镍晶体为 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 每分子含 6 个结晶水) , 获得硫酸镍晶体 182g , 纯度 99.35% , 回收率 98% 。

三、沉碳酸锂

1、将 P507 萃镍余液加热浓缩至 600mL , 锂浓度富集到 15g/L 已上 , 过滤去掉硫酸钠盐 , 剩下的锂水加热到 80 $^{\circ}\text{C}$ 加入配好的碳酸钠饱和溶液 , 调 pH 11 , 过滤得粗制碳酸锂。

2、将粗制碳酸锂加入 500mL 清水中 , 加 98% 硫酸搅拌完全溶解 , pH 3-4 , 过滤 , 滤液加 32% 液碱调 pH 10-13 , 再次过滤所得 545mL 滤液在新烧杯中加热到 95 $^{\circ}\text{C}$ 尤

3、配碳酸钠饱和溶液 200mL , 过滤后加热到 95 $^{\circ}\text{C}$ 开搅拌 , 缓慢均匀加入上步中处理好的热锂水 , 过程中保持温度 95 $^{\circ}\text{C}$ 上 , 加完料后继续搅拌保温反应 1 小时。

4、反应结束后过滤 , 再用 95 $^{\circ}\text{C}$ 上的热纯水洗涤 3 遍后烘干 , 得到电池级碳酸锂 50.8 g , 回收率 90.5% 。对所得碳酸锂纯度及部分杂质进行检测 , 检测结果如表 11 所示 , 所得碳酸锂纯度高 , 钠盐含量少。

表 11

Li_2CO_3	Fe	Na	Ca	Mg	Mn	Cu	硫酸根
99.59%	0.0024%	0.023%	0.0011%	0.0007%	0.0023%	0.0003%	0.003%

实施例 2

将回收的废旧镍钴锰三元锂电池先进行放电处理 , 将剩余电量放出 , 以免破碎过程中发生爆炸或燃烧。破碎后 , 再将碎料在炭化炉中进行高温碳化 , 将有机物消耗掉 , 从而剩余主要是一些金属元素。碳化后 , 再次进行破碎 , 使电极材料成为粉末状 , 再经过风选 , 风选出的粉料主要是电极材料 (以下简称三元黑粉料) , 用于下一步处理 , 而锂电池的钢壳等成为颗粒状 , 与粉料分离后 , 可以直接回收。

三元黑粉料试验。

一、浸出 :

1、取三元黑粉料 200 克，成份检测如表 12 所示。

表 12

Ni	Co	Mn	Li
15.03%	9.59%	11.22%	5.33%

加入 1L 水中开搅拌浆化 30 分钟。

2、缓缓加入 98% 硫酸，调 pH 1.0，加入还原剂亚硫酸钠 65g，继续反应 2 小时，过程中继续加 98% 硫酸，确保溶液 pH 1.0-1.5，直到 pH 不变化为止。

3、过滤，得滤液 945 ml，湿渣 78g，对部分主要金属元素含量进行检测，检测结果如表 13 所示。

表 13

项目	Ni	Co	Mn	Li
一次浸出液	27.86 g/L	17.75 g/L	20.79 g/L	8.71 g/L
一次浸出渣	4.78%	3.09%	3.58%	3.12%

4、将浸出渣加水 300 mL，浆化加温 80 °C 加 98% 硫酸调 pH 1.0，缓缓加入双氧水 8g (速度要慢，防止冒槽)，继续反应 2 小时，过程中保证 pH 1.0-1.5，待 pH 稳定后，过滤，得 225 mL 二次浸出液和 65g 湿渣，对部分主要金属元素含量进行检测，检测结果如表 14 所示。

表 14

项目	Ni	Co	Mn	Li
二次浸出液	14.92 g/L	9.64 g/L	11.16 g/L	9.72 g/L
二次浸出渣	0.57%	0.37%	0.43%	0.37%

5、二次浸出渣再用清水加 98% 硫酸调 pH 3.0 左右进行清洗，过滤后洗水做浸出前液使用。两次的浸出液混合得 1170 mL 浸出液，对部分主要金属元素含量进行检测，检测结果如表 15 所示。

表 15

Ni (g/L)	Co (g/L)	Mn (g/L)	Li (g/L)	Fe (g/L)
25.37	16.19	18.94	8.90	1.15

6、将浸出液加入 2L 烧杯中，搅拌加温到 80 °C 加碳酸钠调 pH 到 5.0 稳定后，过滤得滤液加水稀释到 1468 mL，滤渣 55g，滤渣去清洗，对滤液进行检测，结果如表 16 所示。

表 16

Ni (g/L)	Co (g/L)	Mn (g/L)	Li (g/L)	Ca+Mg (g/L)

20.22	12.90	15.10	7.10	2.15
-------	-------	-------	------	------

7、将滤液加入 1L 烧杯，搅拌加温到 85 °C 缓缓加入氟化钠 19g，继续反应 1 小时，过滤，得滤液 1402 mL，滤渣进行洗渣处理，对滤液进行检测，结果如表 17 所示。

表 17

Ni(g/L)	Co (g/L)	Mn (g/L)	Li(g/L)	Ca (g/L)	Mg (g/L)	Fe(g/L)
19.1	12.3	14.5	6.8	0.033	0.027	0.0038

二、萃取

1、P204 除杂：配 25% P204 有机相 3L，加 32% 氢氧化钠溶液皂化，皂化率 70%，将有机相和萃前液按相比 2：1 的比例加入分液漏斗，进行萃取，摇 5 分钟再澄清 10 分钟，再加入 200 mL 15g/L 硫酸溶液进行清洗有机相，摇 5 分钟再澄清 10 分钟，放出下部的萃余液 1600 mL，再向分液漏斗中加入 200 mL 100g/L 硫酸溶液进行反萃，摇 5 分钟再澄清 10 分钟，放出下部反萃液，萃余液和反萃液检测结果如表 18 所示。

表 18

项目	Ni(g/L)	Co (g/L)	Mn (g/L)	Ca (g/L)	Cu (g/L)
萃余液	16.75	10.79	--	0.0008	0.0003
反萃液	--	--	100.1	0.19	0.43

硫酸锰液加硫化碱除杂后，再用 P204 萃取剂除 Ca 后，蒸发结晶成硫酸锰晶体（硫酸锰晶体为 $MnSO_4 \cdot H_2O$ ，每分子含 1 个结晶水），获得硫酸锰晶体 68.93 g，纯度 99.5%，回收率 98.76%。

1、P507 萃钴：配 25% P507 有机相 2L，加 32% 液碱皂化，皂化率 60%，将有机相和萃前液按相比 0.9：1 的比例加用分液漏斗，进行萃取，摇 5 分钟再澄清 10 分钟，再加入 300 mL 15g/L 硫酸溶液进行清洗有机相，摇 5 分钟再澄清 10 分钟，放出下部的萃余液，再向分液漏斗中加入 150mL 200 g/L 硫酸溶液进行反萃，摇 5 分钟再澄清 10 分钟，放出下部反萃液，萃余液 1900 mL 和反萃液 150mL，萃余液和反萃液检测结果如表 19 所示。

表 19

项目	Ni(g/L)	Co (g/L)	Mn (g/L)	Ca (g/L)	Mg(g/L)
萃余液	14.11	0.98	--	0.0045	0.15
反萃液	--	125.73	--	0.0022	0.0025

硫酸钴液蒸发结晶成硫酸钴晶体 (硫酸钴晶体为 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 每分子含 7 个结晶水) , 获得硫酸钴晶体 92g , 纯度 99.3% , 回收率 98.74% 。

3、C272 萃镁 : 配 10% C272 有机相 500mL , 加 32% 液碱皂化 , 皂化率 20% , 将有机相和萃前液按相比 0.3 : 1 的比例加用分液漏斗 , 进行萃取 , 摆 5 分钟再澄清 10 分钟 , 再加入 100mL 15g/L 硫酸溶液进行清洗有机相 , 摆 5 分钟再澄清 10 分钟 , 放出下部的萃余液 1950 mL , 再向分液漏斗中加入 50mL 200 g/L 硫酸溶液进行反萃 , 摆 5 分钟再澄清 10 分钟 , 放出下部反萃液 , 萃余液 1950 mL 和反萃液 50mL , 萃余液和反萃液检测结果如表 20 所示。

表 20

项目	Ni(g/L)	Co (g/L)	Ca (g/L)	Mg(g/L)
萃余液	13.75	--	0.0001	0.0002
反萃液	--	4.2	0.0032	1.57

反萃液回浸出加氟化钠除镁后 , 再进入 P204 萃前液。

4、P507 萃镍 : 配 25% P507 有机相 2L , 加 32% 液碱皂化 , 皂化率 70% , 将有机相和萃前液按相比 1.5 : 1 的比例加用分液漏斗 , 进行萃取 , 摆 5 分钟再澄清 10 分钟 , 再加入 300mL 15g/L 硫酸溶液进行清洗有机相 , 摆 5 分钟再澄清 10 分钟 , 放出下部的萃余液 , 再向分液漏斗中加入 250mL 200 g/L 硫酸溶液进行反萃 , 摆 5 分钟再澄清 10 分钟 , 放出下部反萃液 , 萃余液 2250 mL 和反萃液 300 mL , 萃余液和反萃液检测结果如表 21 所示。

表 21

项目	Ni(g/L)	Co (g/L)	Na (g/L)	Li (g/L)	Mg(g/L)
萃余液	0.010	0.005	--	3.3	0.050
反萃液	107.25	--	0.28	--	0.0045

硫酸镍溶液蒸发结晶成硫酸镍晶体 (硫酸镍晶体为 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 每分子含 6 个结晶水) , 获得硫酸镍晶体 140g , 纯度 99.6% , 回收率 98.2% 。

三、沉碳酸锂

1、将 P507 萃镍余液加热浓缩至 600mL , 锂浓度富集到 15g/L 已上 , 过滤去掉硫酸钠盐 , 剩下的锂水加热到 80 ℃ 加入配好的碳酸钠饱和溶液 , 调 pH 11 , 过滤得粗制碳酸锂。

2、将粗制碳酸锂加入 500mL 清水中 , 加 98% 硫酸搅拌完全溶解 , pH 3-4 , 过滤 , 滤液加 32% 液碱调 pH 10-13 , 再次过滤所得 545mL 滤液在新烧杯中加热

到 95 ℃

3、配碳酸钠饱和溶液 200 mL，过滤后加热到 95 ℃开搅拌，缓慢均匀加入上步中处理好的热锂水，过程中保持温度 95 ℃上，加完料后继续搅拌保温反应 1 小时。

4、反应结束后过滤，再用 95 ℃上的热纯水洗涤 3 遍后烘干，得到电池级碳酸锂 52g，回收率 91.23%。对所得碳酸锂纯度及部分杂质进行检测，检测结果如表 22 所示，所得碳酸锂纯度高，钠盐含量少。

表 22

Li ₂ CO ₃	Fe	Na	Ca	Mg	Mn	Cu	硫酸根
99.58%	0.0019%	0.019%	0.0022%	0.0005%	0.0015%	0.0001%	0.0028%

对比例 1

取实施例 1 中同一批次三元黑粉料进行试验，浸出操作也与实施例 1 中相同，萃取方法不同，在第 2 步 P507 萃钴时，皂化率控制为 65%，油水比（有机相和萃前液加入比例）为 1:1，最后萃钴获得硫酸钴晶体（硫酸钴晶体为 CoSO₄•*7*H₂O，每分子含 7 个结晶水）93.5 g，纯度 98.21%，其中 Co 含量为 19.9%，Mg 含量为 0.0078%。

然后不经过 C272 萃镁而是在萃钴后直接进行 P507 萃镍，最后获得硫酸镍晶体（硫酸镍晶体为 NiSO₄•6H₂O，每分子含 6 个结晶水）135 g，纯度 98.32%，其中 Ni 含量为 20.65%，Mg 含量为 0.0069%。

对比例 2

将按实施例 2 相同方法经浸出、萃取后的 P507 萃镍余液进行碳酸锂沉淀，碳酸锂沉淀时仅温度使用 80 ℃，其他步骤均相同，最后所得碳酸锂产品纯度检测，纯度为 98.52%，Na 含量 0.25%，对比例 2 较实施例 1 和 2 中，钠盐杂质较多。说明在较低的温度下，碳酸锂沉淀时容易将钠盐包覆在内。

本发明中，检测各物质纯度及含量时，百分比均为质量百分比。

权 利 要 求 书

1、一种废旧镍钴锰三元锂电池中有价金属的回收方法，其特征在于，包括以下步骤：

- (1) 将废旧镍钴锰三元锂电池进行破碎、炭化后风选分离粉料和金属颗粒；
- (2) 将步骤(1)分离的粉料使用硫酸浸出，得到浸出液；
- (3) 去除浸出液中的 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 作为萃前液；
- (4) 将萃前液使用P204萃取除杂，反萃获得含有硫酸锰的反萃液，以及含有 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Li^+ 的萃余液；将反萃液除铜后蒸发浓缩、结晶获得硫酸锰；
- (5) 将步骤(4)所得萃余液使用P507萃钴，P507萃钴时，控制油水比例为0.8~0.9:1，使用碱液进行皂化，控制皂化率为55%~60%；反萃获得含有硫酸钴的反萃液，以及含有 Ni^{2+} 和 Li^+ 的萃余液；将反萃液蒸发浓缩、结晶获得硫酸钴；
- (6) 将步骤(5)所得萃余液使用C272萃镁除杂，获得除 Mg^{2+} 后的C272萃余液；
- (7) 将C272萃余液使用P507萃镍，反萃获得含有硫酸镍的反萃液，以及含 Li^+ 的萃余液；将反萃液蒸发浓缩、结晶获得硫酸镍；
- (8) 将步骤(7)所得萃余液使用碳酸钠反应收集碳酸锂。

2、如权利要求1所述的回收方法，其特征在于，步骤(2)中粉料使用硫酸浸出时分为两步浸出：

(a) 粉料加水浆化，加入硫酸反应，再加入还原剂还原，控制反应过程中pH为1.0~1.5，过滤得到浸出液I和滤渣I；

(b) 滤渣I加水浆化，加入硫酸反应，再加入双氧水助溶，控制pH为1.0~1.5，过滤得到浸出液II和滤渣II，

将浸出液I和浸出液II混合得到所述浸出液。

3、如权利要求2所述的回收方法，其特征在于，还原剂的质量为粉料的0.2~0.5倍；双氧水的质量为滤渣I的0.1~0.4倍。

4、如权利要求1所述的回收方法，其特征在于，步骤(3)去除浸出液中的 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的步骤包括：

- (a) 检测浸出液中 Fe^{2+} 浓度，加入氧化剂将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ，加入中和剂调pH使 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 沉淀析出并过滤去除；
- (b) 取样检测 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 含量，加入氟化物使 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 沉淀析出并过滤去除。

5、如权利要求 4 所述的回收方法，其特征在于，氧化剂的加入量为 Fe^{2+} 质量的 0.2~0.5 倍；所述中和剂为碳酸钠，调 pH 到 4.5~5.0。

6、如权利要求 4 所述的回收方法，其特征在于，所述氟化物为氟化钠，加入量为 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 总质量的 4~7 倍。

7、如权利要求 1 所述的回收方法，其特征在于，步骤 (4) 反萃使用浓度为 100~120 g/L 的硫酸溶液，步骤 (5) 反萃使用浓度为 150~220 g/L 的硫酸溶液，步骤 (7) 反萃使用浓度为 100~150 g/L 的硫酸溶液。

8、如权利要求 1 所述的回收方法，其特征在于，步骤 (8) 使用碳酸钠反应收集碳酸锂之前先将步骤 (7) 所得萃余液调 pH 9~10 除杂，滤渣后浓缩除钠盐获得含锂母液。

9、如权利要求 8 所述的回收方法，其特征在于，所述含锂母液中 Li^+ 的浓度为 12~15 g/L。

10、如权利要求 8 所述的回收方法，其特征在于，使用碳酸钠反应收集碳酸锂分为两步：

(a) 含锂母液中加入碳酸钠反应获得碳酸锂沉淀；

(b) 步骤 (a) 获得的碳酸锂沉淀加入硫酸复溶，调 pH 到 10~13 除杂，滤渣后，加入碳酸钠反应，反应温度为 95°C~98°C，反应获得碳酸锂沉淀经洗涤、烘干获得碳酸锂。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/105497

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22B 3/38(2006.01)i; C22B 7/00(2006.01)i; 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)

C22B 3, C22B 7, 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)

EPODOC, JPABS, CNABS, CNKI: 锂电池, 回收, 萃取, 锰, 钇, 镍, 锂, lithium battery, recover+, extract+, leach+, Mn, manganese, Co, cobalt, Ni, nickel, Li, lithium

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 110066925 A (ZHEJIANG TIANNENG NEW MATERIAL CO., LTD.) 30 July 2019 (2019-07-30) claims 1-10	1-10
Y	CN 101509071 A (NIPPON MINING & METALS CO., LTD.) 19 August 2009 (2009-08-19) description, page 2, paragraph 4, page 6, paragraph 5 to page 8, paragraph 2	1-10
Y	CN 108517409 A (CHANGSHA RESEARCH INSTITUTE OF MINING AND METALLURGY CO., LTD.) 11 September 2018 (2018-09-11) Claims 1-6	1-10
A	WO 2016159001 A1 (JX NIPPON MINING & METALS CORP et al.) 06 October 2016 (2016-10-06) entire document	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
- “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

06 January 2020

Date of mailing of the international search report

16 January 2020

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088 China

Authorized officer

Facsimile No. **(86-10)62019451**

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/105497

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	110066925	A	30 July 2019		None		
CN	101509071	A	19 August 2009	JP	4865745	B2	01 February 2012
				KR	20090087801	A	18 August 2009
				TW	I392745	B	11 April 2013
				KR	101036407	B1	23 May 2011
				TW	200934879	A	16 August 2009
				CN	101509071	B	03 August 2011
				JP	2009193778	A	27 August 2009
CN	108517409	A	11 September 2018	CN	108517409	B	29 November 2019
WO	2016159001	A1	06 October 2016	EP	3279342	A4	17 October 2018
				US	2018073098	A1	15 March 2018
				CN	107429312	A	01 December 2017
				CN	107429312	B	16 July 2019
				JP	2016191129	A	10 November 2016
				US	10443111	B2	15 October 2019
				EP	3279342	A1	07 February 2018
				JP	6289411	B2	07 March 2018
				KR	20170131626	A	29 November 2017

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/105497

A. 主题的分类

C22B 3/38 (2006.01) i; C22B 7/00 (2006.01) i; 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)

C22B 3, C22B 7, H01M 10

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))

EPODOC, JPABS, CNABS, CNKI: 锂电池, 回收, 萃取, 锰, 钴, 镍, 锂, lithium battery, recover+, extract+, leach+, Mn, manganese, Co, cobalt, Ni, nickel, Li, lithium

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 110066925 A (浙江天能新材料有限公司) 2019年 7月 30日 (2019 - 07 - 30) 权利要求1-10	1-10
Y	CN 101509071 A (日矿金属株式会社) 2009年 8月 19日 (2009 - 08 - 19) 说明书第2页第4段, 第6页第5段-第8页第2段	1-10
Y	CN 108517409 A (长沙矿冶研究院有限责任公司) 2018年 9月 11日 (2018 - 09 - 11) 权利要求1-6	1-10
A	WO 2016159001 A1 (JX NIPPON MINING & METALS CORP等) 2016年 10月 6日 (2016 - 10 - 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 2020年 1月 6日	国际检索报告邮寄日期 2020年 1月 16日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(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 彭敏 电话号码 86-010-62084744

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/105497

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	110066925	A	2019年 7月 30日	无			
CN	101509071	A	2009年 8月 19日	JP	4865745	B2	2012年 2月 1日
				KR	20090087801	A	2009年 8月 18日
				TW	I392745	B	2013年 4月 11日
				KR	101036407	B1	2011年 5月 23日
				TW	200934879	A	2009年 8月 16日
				CN	101509071	B	2011年 8月 3日
				JP	2009193778	A	2009年 8月 27日
CN	108517409	A	2018年 9月 11日	CN	108517409	B	2019年 11月 29日
WO	2016159001	A1	2016年 10月 6日	EP	3279342	A4	2018年 10月 17日
				US	2018073098	A1	2018年 3月 15日
				CN	107429312	A	2017年 12月 1日
				CN	107429312	B	2019年 7月 16日
				JP	2016191129	A	2016年 11月 10日
				US	10443111	B2	2019年 10月 15日
				EP	3279342	A1	2018年 2月 7日
				JP	6289411	B2	2018年 3月 7日
				KR	20170131626	A	2017年 11月 29日