

(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
2016年8月4日 (04.08.2016)



(10) 国际公布号
WO 2016/119593 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01M 4/58 (2010.01) C01B 25/45 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2016/070752
- (22) 国际申请日: 2016年1月13日 (13.01.2016)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201510040329.5 2015年1月27日 (27.01.2015) CN
- (71) 申请人: 江苏华东锂电技术研究院有限公司 (JI-ANGSU HUADONG INSTITUTE OF LI-ION BATTERY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国江苏省苏州市张家港市杨舍镇华昌路沙洲湖科创园 C1 栋, Jiangsu 215600 (CN)。 清华大学 (TSINGHUA UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国北京市海淀区清华园 1 号, Beijing 100084 (CN)。
- (72) 发明人: 何向明 (HE, Xiangming); 中国北京市海淀区清华园 1 号, Beijing 100084 (CN)。 徐程浩 (XU, Chenghao); 中国北京市海淀区清华园 1 号, Beijing 100084 (CN)。 王莉 (WANG, Li); 中国北京市海淀区清华园 1 号, Beijing 100084 (CN)。 李建军 (LI, Jianjun); 中国北京市海淀区清华园 1 号, Beijing

100084 (CN)。 尚玉明 (SHANG, Yuming); 中国北京市海淀区清华园 1 号, Beijing 100084 (CN)。 高剑 (GAO, Jian); 中国北京市海淀区清华园 1 号, Beijing 100084 (CN)。 王要武 (WANG, Yaowu); 中国北京市海淀区清华园 1 号, Beijing 100084 (CN)。

(74) 代理人: 深圳市鼎言知识产权代理有限公司 (SHENZHEN DINGYAN INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD); 中国广东省深圳市龙华新区龙观东路 83 号荣群大厦 10 楼, Guangdong 518109 (CN)。

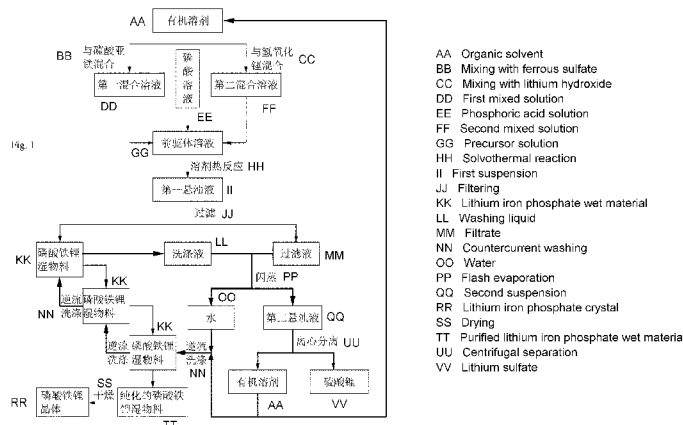
(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA,

[见续页]

(54) Title: LITHIUM IRON PHOSPHATE SOLVOTHERMAL PREPARATION PROCESS

(54) 发明名称: 磷酸铁锂溶剂热制备工艺



(57) Abstract: Provided is a lithium iron phosphate solvothermal preparation process. Water, an organic solvent and a lithium sulfate by-product in waste liquid are separated by means of flash evaporation and centrifugal separation methods; a part of the separated organic solvent participates in a reaction again as a raw material, so as to form an organic solvent circulating route; the other part of the separated organic solvent and the separated water are used as a solvent for countercurrent washing; a washing liquid after countercurrent washing is subjected to waste liquid treatment to separate the water and the organic solvent, such that a washing liquid circulating route is formed. Through comprehensive treatment and utilization on waste liquid, the present invention greatly lowers the usage amount of an organic solvent and the production costs of lithium iron phosphate.

(57) 摘要: 本发明提供一种磷酸铁锂溶剂热制备工艺, 通过闪蒸以及离心分离的方法对废液中的水、有机溶剂以及硫酸锂副产物进行分离, 分离出来的有机溶剂一部分作为原料重新参与反应, 从而形成了有机溶剂循环线路; 分离出来的有机溶剂另一部分与分离出来的水用作逆流洗涤的溶剂使用, 逆流洗涤完毕后的洗涤液进行废液处理又可以分离出水和有机溶剂, 从而形成了洗涤液循环线路。本发明通过对废液进行综合处理及利用, 大大降低了有机溶剂的用量和磷酸铁锂的生产成本。

WO 2016/119593 A1



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))。

说明书

发明名称：磷酸铁锂溶剂热制备工艺

技术领域

- [1] 本发明涉及锂离子电池正极活性材料制备领域，具体涉及一种磷酸铁锂的溶剂热制备工艺及制备设备。

背景技术

- [2] 磷酸铁锂 (LiFePO_4 , LFP) 作为一种重要的锂离子电池正极活性材料，在储能与动力电池的市场具有广泛的应用。目前LFP的制备主要有两大类工艺路线，分别为以草酸亚铁工艺（美国A123 Systems公司等）、铁红工艺（美国Valence Technology公司等）、磷酸铁工艺（加拿大Phostech Lithium 公司、美国A123 Systems公司等）为代表的固相法制备工艺以及以溶剂热工艺路线（瑞士Clariant Chemicals公司、韩国Hanwa Chemical公司等）为代表液相法制备工艺。
- [3] 固相法制备工艺由于生产成本低而成为现有技术中应用最为广泛的一种制备工艺，但是使用固相法制备工艺制备出的LFP粒度分布不均一、产品可控性差，从而限制了LFP本身电化学性能的发挥，导致产品性能降低。液相法制备工艺尤其是溶剂热制备工艺相较于固相法制备工艺而言，具有易实现低温合成连续化、产品结晶纯度高、粒度分布均匀、容易实现原位碳化、电化学性能优异等优点，然而溶剂热制备工艺通常以水和有机溶剂的混合溶剂作为溶剂热的反应介质，在制备过程中会产生大量废液，如何合理处理大量废液，回收利用废液中的锂资源以及有机溶剂是液相法制备工艺的关键。现有技术在进行锂资源以及有机溶剂回收时，由于锂盐溶解在水和有机溶剂组成的混合溶剂中，一般采用蒸馏的方法来回收废液中的锂盐和有机溶剂，然而进行蒸馏需要使用复杂的蒸馏设备，而且蒸馏的能耗很高，导致LFP的生产成本大幅增加；如果不对废液中的锂资源以及有机溶剂进行回收，则会造成锂资源以及有机溶剂的大量浪费，同样会导致LFP的生产成本大幅增加。

对发明的公开

发明内容

- [4] 有鉴于此，确有必要提供一种能够制备出高品质磷酸铁锂材料而且生产成本低的磷酸铁锂溶剂热制备工艺。
- [5] 一种磷酸铁锂溶剂热制备工艺，包括：
- [6] S1，提供有机溶剂、硫酸亚铁、氢氧化锂以及磷酸溶液，所述磷酸溶液包括水和磷酸；
- [7] S2，将所述有机溶剂、硫酸亚铁、氢氧化锂以及磷酸溶液混合，得到前驱体溶液；
- [8] S3，使所述前驱体溶液进行溶剂热反应，反应完毕后得到第一悬浊液；
- [9] S4，过滤所述第一悬浊液，分别得到磷酸铁锂湿物料和过滤液，所述过滤液包括所述有机溶剂、水和硫酸锂；
- [10] S5，将所述过滤液进行闪蒸，分别得到水和第二悬浊液，所述第二悬浊液包括所述有机溶剂和硫酸锂，所述硫酸锂以沉淀的形式悬浮在所述有机溶剂中；
- [11] S6，对所述第二悬浊液进行固液分离，分别得到所述硫酸锂和所述有机溶剂，该有机溶剂一部分返回步骤S1进行循环使用，另一部分进入步骤S7使用；
- [12] S7，将步骤S5中获得的所述水和步骤S6中获得的部分所述有机溶剂混合，对所述磷酸铁锂湿物料进行逆流洗涤，分别得到纯化后的磷酸铁锂湿物料以及洗涤液，所述洗涤液的组成成分与所述过滤液的组成成分相同，将该洗涤液返回步骤S5中与所述过滤液一起进行循环使用；
- [13] S8，干燥所述纯化后的磷酸铁锂湿物料，得到所述磷酸铁锂晶体。
- [14] 本发明提供的磷酸铁锂溶剂热制备工艺，通过闪蒸以及离心分离的方法对废液进行综合处理，并通过两条循环线路对废液进行综合利用，不仅能快速、高效地将废液中的水、有机溶剂以及硫酸锂副产物分离开，而且大幅降低了新鲜有机溶剂的用量和LEP的生产成本，不仅能制备出产品结晶纯度高、粒度分布均匀、电化学性能优异的LEP，而且整个生产过程不产生废液、废渣和废气等二次污染物，真正的绿色节能环保，具有很强的示范性效应，符合国家节能环保要求。

附图说明

- [15] 图1为本发明提供的磷酸铁锂溶剂热制备工艺流程示意图。

[16] 图2为本发明提供的磷酸铁锂溶剂热制备设备结构示意图。

主要元件符号说明

[17]

[Table 1]

磷酸铁锂溶剂热制备设备	10
产品制备单元	100
进料装置	110
有机溶剂原料罐	111
第一混料罐	112
第二混料罐	113
第三混料罐	114
反应装置	120
溶剂热反应釜	121
计量仪	122
进料泵	123
出料泵	124
过滤装置	130
过滤进料口	131
过滤出料口	132
过滤出液口	133
逆流洗涤装置	140
逆流洗涤进料口	141
逆流洗涤出料口	142
逆流洗涤进液口	143
逆流洗涤出液口	144
第一洗涤槽	145
第二洗涤槽	146

第三洗涤槽	147
废液处理循环单元	200
闪蒸装置	210
闪蒸进液口	211
闪蒸出液口	212
闪蒸出料口	213
预热器	214
气液分离器	215
固液分离装置	220
固液分离进料口	221
固液分离出料口	222
固液分离出液口	223
输送泵	300

[18] 如下具体实施方式将结合上述附图进一步说明本发明。

具体实施方式

[19] 下面将结合附图及具体实施例对本发明提供的磷酸铁锂溶剂热制备工艺及制备设备作进一步的详细说明。

[20] 请参阅图1，本发明提供一种磷酸铁锂溶剂热制备工艺，包括：

[21] S1，提供有机溶剂、硫酸亚铁、氢氧化锂以及磷酸溶液，所述磷酸溶液包括水和磷酸；

[22] S2，将所述有机溶剂、硫酸亚铁、氢氧化锂以及磷酸溶液混合，得到前驱体溶液；

[23] S3，使所述前驱体溶液进行溶剂热反应，反应完毕后得到第一悬浊液；

[24] S4，过滤所述第一悬浊液，分别得到磷酸铁锂湿物料和过滤液，所述过滤液包括所述有机溶剂、水和硫酸锂；

[25] S5，将所述过滤液进行闪蒸，分别得到水和第二悬浊液，所述第二悬浊液包括

所述有机溶剂和硫酸锂，所述硫酸锂以沉淀的形式悬浮在所述有机溶剂中；

[26] S6，对所述第二悬浊液进行固液分离，分别得到所述硫酸锂和所述有机溶剂，该有机溶剂一部分返回步骤S1进行循环使用，另一部分进入步骤S7使用；

[27] S7，将步骤S5中获得的所述水和步骤S6中获得的部分所述有机溶剂混合，对所述磷酸铁锂湿物料进行逆流洗涤，分别得到纯化后的磷酸铁锂湿物料以及洗涤液，所述洗涤液的组成成分与所述过滤液的组成成分相同，将该洗涤液返回步骤S5中与所述过滤液一起进行循环使用；

[28] S8，干燥所述纯化后的磷酸铁锂湿物料，得到所述磷酸铁锂晶体。

[29] 在步骤S1中，所述有机溶剂能与水互溶，并且可以溶解所述硫酸亚铁以及氢氧化锂，但该有机溶剂不能溶解硫酸锂。所述有机溶剂可以为选自乙醇、乙二醇、丙三醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、丁三醇、正丁醇及异丁醇中的一种或多种，优选为乙醇、乙二醇及丙三醇中的一种或多种。本发明实施例中所述有机溶剂为乙二醇。所述硫酸亚铁具体可以为七水硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)。所述氢氧化锂具体可以为一水氢氧化锂($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)。所述磷酸溶液中磷酸的质量比可以为40%至86%。本发明实施例中，所述磷酸溶液中磷酸的质量比为85%。

[30] 在步骤S2中，在所述前驱体溶液中，所述有机溶剂与所述水混合形成混合溶剂，该混合溶剂为所述溶剂热反应的反应介质。优选地，所述氢氧化锂与硫酸亚铁的摩尔比大于等于3:1，该范围内的摩尔比可以保证所述硫酸亚铁中的二价铁离子在所述溶剂热反应中全部转化到所述磷酸铁锂晶体中。

[31] 将所述有机溶剂、硫酸亚铁、氢氧化锂以及磷酸溶液进行混合的方式不限，只要能得到所述前驱体溶液即可。在本发明实施例中，先将所述有机溶剂与所述硫酸亚铁进行混合得到第一混合溶液，将所述有机溶剂与所述氢氧化锂混合得到第二混合溶液，再将所述第一混合溶液、第二混合溶液以及磷酸溶液进行混合得到所述前驱体溶液。

[32] 在步骤S3中，所述溶剂热反应完毕后合成出了所述磷酸铁锂晶体，所述磷酸铁锂晶体分散在所述混合溶剂中。所述第一悬浊液包括所述磷酸铁锂晶体、所述混合溶剂以及溶解在所述混合溶剂中的副产物硫酸锂。所述溶剂热反应的温度可以为120°C~300°C，压力范围可以为0.2MPa~2.0MPa，反应时间可以为0.5小时

~10小时。

- [33] 在步骤S4中，所述过滤的方法可以为减压过滤、加压过滤、真空抽滤等常用的过滤方法。在本发明实施例中，采用连续精密膜过滤器对所述第一悬浊液进行过滤。所述过滤的温度优选为80℃~180℃，在该温度范围所述第一悬浊液具有较低的黏度，从而有利于所述第一悬浊液实现快速、高效地过滤。更为优选地，所述过滤的温度优选为100~140℃。
- [34] 在步骤S5中，通过闪蒸的方法直接将水从所述第三混合溶液中分离出来，可以使所述硫酸锂以沉淀的形式在所述有机溶剂中析出，从而形成所述第二悬浊液。可以理解，所述过滤液中可能还含有少量未反应的磷酸根，该少量未反应的磷酸根在闪蒸过程中可转变为磷酸锂沉淀一并在所述有机溶剂中析出，故所述第二悬浊液中可能存在少量的磷酸锂沉淀。
- [35] 所述闪蒸是指相对高压的饱和水进入相对低压的容器中后由于压力的突然降低使所述饱和水沸腾变成水蒸汽的过程。在本发明实施例中，所述闪蒸的具体步骤包括：
- [36] S51，在一预热器中将所述过滤液在常压下预热至100℃至160℃；
- [37] S52，将所述预热至100℃至160℃的过滤液通入一气液分离器中，该气液分离器内的压力为3kPa至60kPa。
- [38] 在100℃至160℃之间，所述过滤液中的水达到饱和状态，当该过滤液进入压力为3kPa至60kPa的气液分离器时，所述过滤液中的水迅速沸腾汽化，从而迅速从所述过滤液中脱离出来。
- [39] 在步骤S6中，通过简单的固液分离即使所述副产物硫酸锂和所述有机溶剂快速分离。分离出的所述硫酸锂可经过氢氧化钠等强碱处理，重新制得所述氢氧化锂原料。分离出的所述有机溶剂大部分返回步骤S1中进行循环使用，另一部分与步骤S6中闪蒸出来的水混合后对所述磷酸铁锂湿物料采用逆流洗涤的方式进行洗涤。可以理解，所述少量的磷酸锂沉淀也可跟随所述硫酸锂一并被分离出来。在本发明实施例中，所述固液分离的方法为离心分离。
- [40] 在步骤S7中，所述逆流洗涤的目的是将所述磷酸铁锂湿物料中吸附的硫酸根、锂离子等杂质带走，以实现所述磷酸铁锂湿物料的纯化。所述逆流洗涤可为

多级逆流洗涤，所述多级逆流洗涤可快速、有效地对所述磷酸铁锂湿物料进行纯化。本发明实施例中，所述逆流洗涤为三级逆流洗涤。所述逆流洗涤后的洗涤液与所述过滤液的组成成分相同，该洗涤液可与所述过滤液一起进入重新进入步骤S6中进行处理并循环利用。

[41] 在步骤S8中，对所述纯化的磷酸铁锂湿物料进行干燥的方式可以为自然风干、喷雾干燥、加热干燥、真空干燥、微波干燥等常用干燥方法。

[42] 本发明提供的磷酸铁锂溶剂热制备工艺提供了两条循环线路来综合处理及利用废液，一条是有机溶剂循环线路，有机溶剂在所述溶剂热反应后变为废液，废液处理得到的有机溶剂进一步作为原料重新参与反应；一条是洗涤液循环线路，废液处理得到的水和有机溶剂可对所述磷酸铁锂湿物料进行逆流洗涤，逆流洗涤反应完毕的洗涤液可再次进行废液处理得到水和有机溶剂。

[43] 本发明提供的磷酸铁锂溶剂热制备工艺，通过闪蒸以及离心分离的方法对废液进行综合处理，能快速、高效地将废液中的水、有机溶剂以及硫酸锂副产物分离开，这两种方法操作简单、容易实现且能耗较低，从而降低了LFP的生产成本；通过两条循环线路对废液进行综合利用，大幅降低了新鲜有机溶剂的用量，并进一步大幅降低了LFP的生产成本。本发明提供的磷酸铁锂溶剂热制备工艺，能使现有制备工艺中有机溶剂的用量由32立方米/吨LFP降低到1立方米/吨LFP，并能使LFP的生产成本从现有10万元/吨左右较低到3.5万元/吨以内。

[44] 本发明提供的磷酸铁锂溶剂热制备工艺，具有低温合成连续化、容易实现原位碳化等优点，制备出的LFP产品结晶纯度高、粒度分布均匀、电化学性能优异，而且整个生产过程不产生废液、废渣和废气等二次污染物，真正的绿色节能环保，具有很强的示范性效应，符合国家节能环保要求。

[45] 请参阅图2，本发明进一步提供一种磷酸铁锂溶剂热制备设备10，包括产品制备单元100和废液处理循环单元200。所述产品制备单元100包括依次连接的进料装置110、反应装置120、过滤装置130以及逆流洗涤装置140。所述废液处理循环单元200包括相互连接的闪蒸装置210以及固液分离装置220。

[46] 所述进料装置110用于为所述反应装置120提供反应原料。所述反应原料为所述有机溶剂、硫酸亚铁、氢氧化锂及磷酸溶液。在本发明实施例中，所述进料装

置110包括有机溶剂原料罐111、第一混料罐112、第二混料罐113及第三混料罐114。所述有机溶剂原料罐111分别与所述第一混料罐112及第二混料罐113相连。所述第一混料罐112及第二混料罐113同时与所述第三混料罐114相连。所述有机溶剂原料罐111用于为所述第一混料罐112以及第二混料罐113提供所述有机溶剂。所述第一混料罐112用于将所述有机溶剂与所述硫酸亚铁进行混合形成所述第一混合溶液。所述第二混料罐113用于将所述有机溶剂与所述氢氧化锂进行混合形成所述第二混合溶液。所述第三混料罐114用于将所述第一混合溶液、第二混合溶液及磷酸溶液混合形成所述前驱体溶液，所述前驱体溶液即所述反应原料。可以理解，本领域技术人员也可以采用其他进料装置来为所述反应装置120提供所述反应原料。

[47] 所述反应装置120用于使所述反应原料进行溶剂热反应，从而合成出所述磷酸铁锂晶体。所述反应装置120包括一溶剂热反应釜121，该溶剂热反应釜121是所述溶剂热反应进行的场所。在本发明实施例中，该溶剂热反应釜121为一高温高压釜。具体地，所述溶剂热反应釜121可为一密封高压釜，通过对该密封高压釜加压或利用反应釜内部蒸汽的自生压力使反应釜内部压力上升，从而使反应釜内部的反应原料在高温高压条件下进行反应。所述反应装置120可进一步包括一计量仪122，该计量仪122用于控制所述溶剂热反应釜121中所述反应原料的进量。

[48] 所述过滤装置130用于对所述第一悬浊液进行过滤。所述过滤装置130包括一过滤进料口131，一过滤出料口132以及一过滤出液口133。所述过滤进料口131与所述反应装置120相连，所述第一悬浊液通过所述过滤进料口131进入所述过滤装置130中。所述过滤出料口132与所述逆流洗涤装置140相连，过滤得到的所述磷酸铁锂湿物料通过所述过滤出料口132进入所述逆流洗涤装置140。所述过滤出液口133与所述闪蒸装置210相连，过滤得到的所述过滤液通过所述过滤出液口133进入所述闪蒸装置210。该过滤装置130可为管式过滤机、连续式加压过滤机、膜过滤器、真空过滤机等常用过滤设备。在本发明实施例中，所述过滤装置130为连续精密膜过滤器。

[49] 所述逆流洗涤装置140用于对所述磷酸铁锂湿物料进行洗涤纯化。所述逆流洗

涤装置140包括一逆流洗涤进料口141、一逆流洗涤出料口142、一逆流洗涤进液口143以及一逆流洗涤出液口144。所述逆流洗涤进料口141与所述过滤出料口132相连，所述过滤后得到的磷酸铁锂湿物料从所述逆流洗涤进料口141进入所述逆流洗涤装置140，所述纯化后的磷酸铁锂湿物料从所述逆流洗涤出料口142出料并进入下一步工序。所述逆流洗涤进液口143分别与所述闪蒸装置210以及固液分离装置220相连，闪蒸出来的水和离心分离得到的所述有机溶剂同时从所述逆流洗涤进液口143进入所述逆流洗涤装置。所述逆流洗涤出液口144与所述闪蒸装置210相连，逆流洗涤完毕后得到的所述过滤液通过所述逆流洗涤出液口144进入所述闪蒸装置210。

[50] 在本发明实施例中，所述逆流洗涤装置140为一三级逆流洗涤装置，该逆流洗涤装置140包括依次连接的第一洗涤槽145、第二洗涤槽146以及第三洗涤槽147；所述逆流洗涤进料口141以及逆流洗涤出液口144设置在所述第一洗涤槽145上，所述逆流洗涤出料口142以及逆流洗涤进液口143设置在所述第三洗涤槽147上；在进行逆流洗涤时，所述磷酸铁锂湿物料从所述第一洗涤槽145向所述第三洗涤槽147运动，所述水和有机溶剂从所述第三洗涤槽147向所述第一洗涤槽145运动。

[51] 所述闪蒸装置210用于对所述过滤液进行闪蒸以直接脱除所述过滤液中的水，并得到所述第二悬浊液。所述闪蒸装置210包括一闪蒸进液口211、一闪蒸出液口212以及一闪蒸出料口213。所述闪蒸进液口211分别与所述过滤出液口133以及逆流洗涤出液口144相连，过滤得到的所述过滤液以及逆流洗涤得到的所述过滤液从所述闪蒸进液口211进入所述闪蒸装置210。所述闪蒸出液口212与所述逆流洗涤进液口143相连，闪蒸出来的水通过所述闪蒸出液口212进入所述逆流洗涤装置140。所述闪蒸出料口213与所述固液分离装置220相连，闪蒸得到的所述第二悬浊液通过所述闪蒸出料口213进入所述固液分离装置220。

[52] 在本发明实施例中，所述闪蒸装置210包括相互连接的预热器214和气液分离器215。所述预热器214用于对所述过滤液进行加热，以使所述过滤液中的水达到饱和状态。所述气液分离器215能够提供真空环境，以使经所述预热器预热后的所述过滤液中的水在低压环境中迅速沸腾汽化。所述闪蒸进液口211设置在所述

预热器214上，所述闪蒸出液口212以及闪蒸出料口213设置在所述气液分离器215上。

[53] 所述固液分离装置220用于对所述第二悬浊液中的硫酸锂和有机溶剂进行固液分离。所述固液分离装置220包括一固液分离进料口221、一固液分离出料口222以及一固液分离出液口223。所述固液分离进料口221与所述闪蒸出料口213相连，所述第二悬浊液通过所述固液分离进料口221进入所述固液分离装置220。所述硫酸锂从所述固液分离出料口222出料。所述固液分离出液口223分别与所述逆流洗涤进液口143与所述进料装置110相连，固液分离出的所述有机溶剂一部分进入所述进料装置110进行重新配料，另一部分与所述闪蒸装置210中脱除的水一起进入所述逆流洗涤装置140中对所述磷酸铁锂湿物料进行洗涤纯化。在本发明实施例中，所述固液分离装置220为离心分离机。

[54] 所述磷酸铁锂溶剂热制备设备可进一步包括多个输送泵300，该输送泵300用于将液态的物料从一个装置输送至另一装置。

[55] 本发明提供的磷酸铁锂溶剂热制备设备，通过闪蒸装置以及固液分离装置对废液进行综合处理，这两种设备结构简单、能耗低，能快速、高效地将废液中的水、有机溶剂以及硫酸锂副产物分离开，降低了LFP的生产成本。所述闪蒸装置的出液口和所述固液分离装置的出液口分别与所述逆流洗涤装置进液口相连，能使利用废液处理得到的水和有机溶剂对所述磷酸铁锂湿物料进行逆流洗涤，所述逆流洗涤装置的出液口进一步与闪蒸装置的进液口相连，逆流洗涤完毕的洗涤液可进一步进入废液处理利用单元进行废液处理，从而形成一个洗涤液的循环线路；所述固液分离装置的出液口还与所述进料装置相连，可以使废液处理得到的有机溶剂重新配料进行反应，从而形成一个有机溶剂循环线路，该两条循环线路的建立大大降低了新鲜有机溶剂的使用，进一步大幅降低了LFP的生产成本。

权利要求书

[权利要求 1]

一种磷酸铁锂溶剂热制备工艺，包括：

S1，提供有机溶剂、硫酸亚铁、氢氧化锂以及磷酸溶液，所述磷酸溶液包括水和磷酸；

S2，将所述有机溶剂、硫酸亚铁、氢氧化锂以及磷酸溶液混合，得到前驱体溶液；

S3，使所述前驱体溶液进行溶剂热反应，反应完毕后得到第一悬浊液；

S4，过滤所述第一悬浊液，分别得到磷酸铁锂湿物料和过滤液，所述过滤液包括所述有机溶剂、水和硫酸锂；

S5，将所述过滤液进行闪蒸，分别得到水和第二悬浊液，所述第二悬浊液包括所述有机溶剂和硫酸锂，所述硫酸锂以沉淀的形式悬浮在所述有机溶剂中；

S6，对所述第二悬浊液进行固液分离，分别得到所述硫酸锂和所述有机溶剂，该有机溶剂一部分返回步骤S1进行循环使用，另一部分进入步骤S7使用；

S7，将步骤S5中获得的所述水和步骤S6中获得的部分所述有机溶剂混合，对所述磷酸铁锂湿物料进行逆流洗涤，分别得到纯化后的磷酸铁锂湿物料以及洗涤液，所述洗涤液的组成成分与所述过滤液的组成成分相同，将该洗涤液返回步骤S5中与所述过滤液一起进行循环使用；

S8，干燥所述纯化后的磷酸铁锂湿物料，得到所述磷酸铁锂晶体。

[权利要求 2]

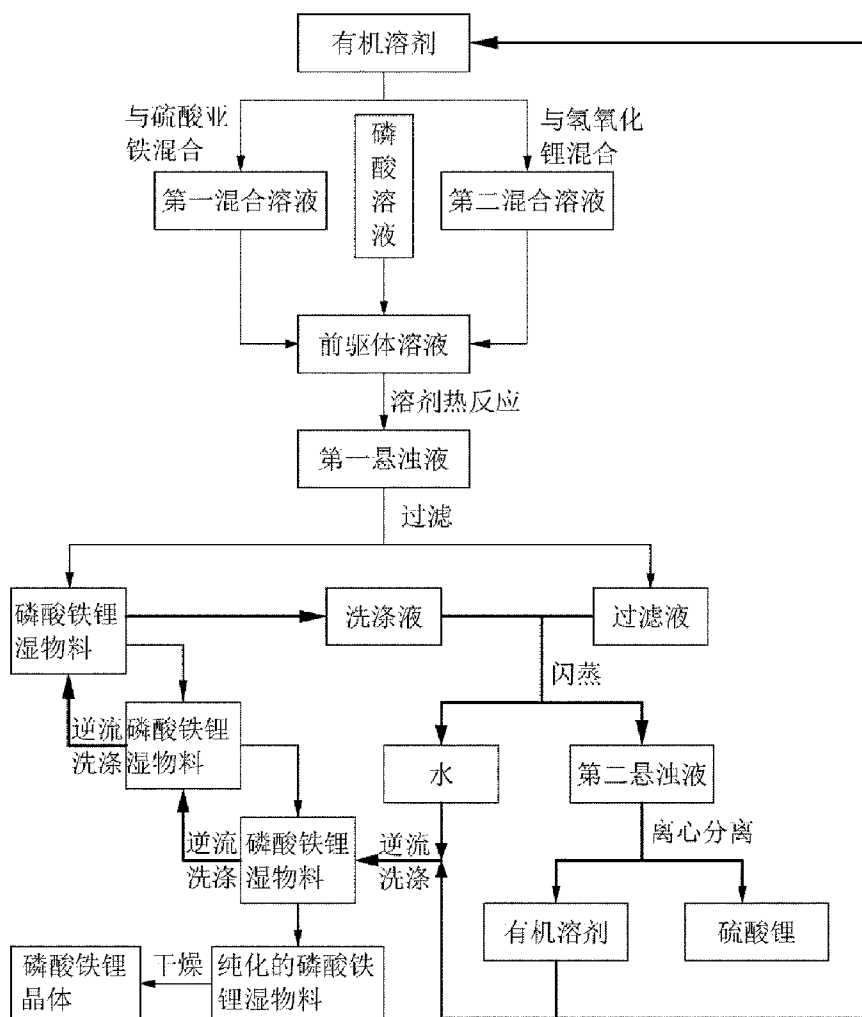
如权利要求1所述的磷酸铁锂溶剂热制备工艺，其特征在于，所述有机溶剂为选自乙醇、乙二醇、丙三醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、丁三醇、正丁醇及异丁醇中的一种或多种。

[权利要求 3]

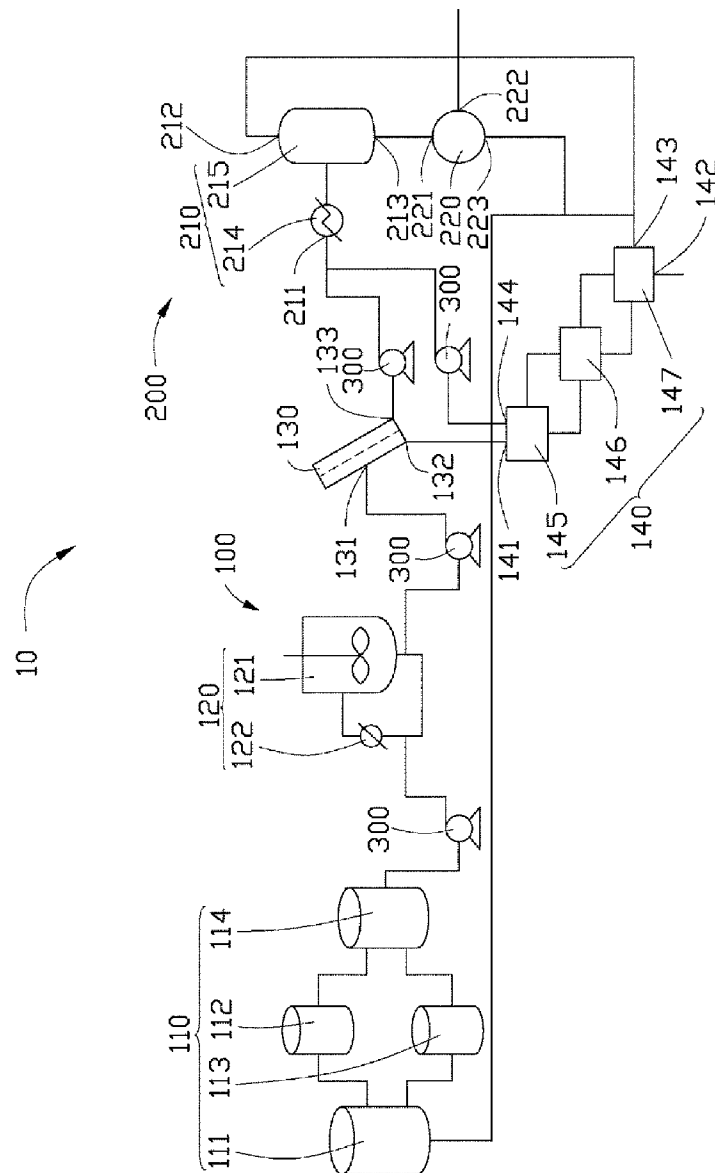
如权利要求1所述的磷酸铁锂溶剂热制备工艺，其特征在于，所述有机溶剂为乙二醇。

- [权利要求 4] 如权利要求1所述的磷酸铁锂溶剂热制备工艺, 其特征在于, 所述溶剂热反应的温度为120°C~300°C, 压力范围为0.2MPa~2.0MPa, 反应时间为0.5小时~10小时。
- [权利要求 5] 如权利要求1所述的磷酸铁锂溶剂热制备工艺, 其特征在于, 采用连续精密膜过滤器对所述第一悬浊液进行过滤, 所述过滤的温度为80°C~180°C。
- [权利要求 6] 如权利要求1所述的磷酸铁锂溶剂热制备工艺, 其特征在于, 所述闪蒸的具体步骤包括:
在一预热器中将所述第三混合液在常压下预热至100°C至160°C;
将所述预热至100°C至160°C的第三混合液通入一气液分离器中,
该气液分离器内的压力为3kPa至60kPa。
- [权利要求 7] 如权利要求1所述的磷酸铁锂溶剂热制备工艺, 其特征在于, 所述逆流洗涤为三级逆流洗涤。
- [权利要求 8] 如权利要求1所述的磷酸铁锂溶剂热制备工艺, 其特征在于, 在所述步骤S2中, 所述氢氧化锂与硫酸亚铁的摩尔比大于等于3:1。

[Fig. 1]



[Fig. 2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2016/070752

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/58 (2010.01) i; C01B 25/45 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/- C01B 25/-

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)

CNPAT, WPI, EPODOC: circulat+, circle, cycle, liquor, solution, solvent, impregnant, precursor, 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 104600302 A (JIANGSU HUADONG INSTITUTE OF LI-ION BATTERY TECHNOLOGY CO., LTD.; TSINGHUA UNIVERSITY), 06 May 2015 (06.05.2015), claims 1-8	1-8
PX	CN 204407414 U (JIANGSU HUADONG INSTITUTE OF LI-ION BATTERY TECHNOLOGY CO., LTD.; TSINGHUA UNIVERSITY), 17 June 2015 (17.06.2015), description, paragraphs [0013]-[0034]	1-8
Y	CN 104051731 A (WEI, Hongzheng et al.), 17 September 2014 (17.09.2014), description, paragraph [0011]	1-8
Y	CN 103022482 A (PULEAD TECHNOLOGY INDUSTRY CO., LTD.), 03 April 2013 (03.04.2013), description, paragraphs [0011]-[0015]	1-8
Y	CN 103515578 A (JIANGSU HUADONG INSTITUTE OF LI-ION BATTERY TECHNOLOGY CO., LTD.; TSINGHUA UNIVERSITY), 15 January 2014 (15.01.2014), description, paragraphs [0018] and [0020]	2-3

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

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 17 March 2016 (17.03.2016)	Date of mailing of the international search report 31 March 2016 (31.03.2016)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer MA, Dongna Telephone No.: (86-10) 62411615

International application No.
PCT/CN2016/070752

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2009)

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2016/070752

A. 主题的分类

H01M 4/58(2010.01)i; C01B 25/45(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)

H01M 4/- C01B 25/-

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))

CNPAT, WPI, EPDOC: 循环, 溶液, 溶剂, 前驱体, 锂, circulat+, circle, cycle, liquor, solution, solvent, impregnant, precursor, 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 104600302 A (江苏华东锂电技术研究院有限公司, 清华大学) 2015年 5月 6日 (2015 - 05 - 06) 权利要求1-8	1-8
PX	CN 204407414 U (江苏华东锂电技术研究院有限公司, 清华大学) 2015年 6月 17日 (2015 - 06 - 17) 说明书[0013]-[0034]段	1-8
Y	CN 104051731 A (魏宏政等) 2014年 9月 17日 (2014 - 09 - 17) 说明书[0011]段	1-8
Y	CN 103022482 A (北大先行科技产业有限公司) 2013年 4月 3日 (2013 - 04 - 03) 说明书[0011]-[0015]段	1-8
Y	CN 103515578 A (江苏华东锂电技术研究院有限公司, 清华大学) 2014年 1月 15日 (2014 - 01 - 15) 说明书[0018], [0020]段	2-3

☐ 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

2016年 3月 17日

国际检索报告邮寄日期

2016年 3月 31日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

马冬娜

传真号 (86-10)62019451

电话号码 (86-10)62411615

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2016/070752

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	104600302	A	2015年 5月 6日	无			
CN	204407414	U	2015年 6月 17日	无			
CN	104051731	A	2014年 9月 17日	无			
CN	103022482	A	2013年 4月 3日	无			
CN	103515578	A	2014年 1月 15日	WO	2015007169	A1	2015年 1月 22日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)