



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112441572 B

(45) 授权公告日 2022. 11. 11

(21) 申请号 201910795637.7

C01F 7/428 (2022.01)

(22) 申请日 2019.08.27

C01D 15/08 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

H01M 10/54 (2006.01)

申请公布号 CN 112441572 A

C01D 15/02 (2006.01)

(43) 申请公布日 2021.03.05

(56) 对比文件

(73) 专利权人 比亚迪股份有限公司

CN 103280610 A, 2013.09.04

地址 518118 广东省深圳市坪山新区比亚迪路3009号

CN 108461857 A, 2018.08.28

专利权人 深圳市比亚迪锂电池有限公司

CN 106848473 A, 2017.06.13

CN 110015670 A, 2019.07.16

(72) 发明人 邓金兴 徐茶清 曹文玉

US 2014072496 A1, 2014.03.13

US 2018261894 A1, 2018.09.13

(74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司 11283

审查员 王晓娟

专利代理师 王崇

(51) Int. Cl.

C01B 25/37 (2006.01)

权利要求书1页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

一种废旧磷酸铁锂正极材料的回收方法

(57) 摘要

本申请提供了一种废旧磷酸铁锂正极材料的回收方法,包括S1、将废旧磷酸铁锂粉料加入到浸出剂A中,再缓慢加入浸出剂B,调节PH≥2,之后固液分离,得到含锂浸出液和浸出渣;S2、含锂浸出液中加入沉淀剂得到碳酸锂;S3、浸出渣加入第一碱性溶液过滤得到含铝溶液和滤渣;S4、调节含铝溶液的PH得到氢氧化铝沉淀;S5、滤渣加入第一酸性溶液,过滤,所得滤液中加入第二碱性溶液,调节PH为2.0~2.7,得到碱式磷酸铁,加入磷酸得到磷酸铁;其中浸出剂A包括弱碱溶液或弱酸溶液中的至少一种与第一氧化剂的混合液;浸出剂B包括第二酸性溶液与第二氧化剂的混合液。采用本申请的方法,锂的浸出率较高,杂质较少,降低制备碳酸锂时提纯和废水处理成本同时还可以高效回收磷酸铁。

1. 一种废旧磷酸铁锂正极材料的回收方法,其特征在于,包括如下步骤:

S1、将废旧磷酸铁锂粉料加入到浸出剂A中,搅拌反应一段时间后再缓慢加入浸出剂B,调节 $\text{PH} \geq 2$,之后固液分离,得到含锂浸出液和浸出渣;

S2、往步骤S1得到的含锂浸出液,加入沉淀剂,沉淀得到碳酸锂;

S3、将步骤S1得到浸出渣加入第一碱性溶液使铝溶解,过滤得到含铝溶液和滤渣;

S4、调节步骤S3得到的含铝溶液的 PH ,使铝以氢氧化铝的形式沉淀下来;

S5、在步骤S3得到的滤渣加入第一酸性溶液,过滤,所得滤液中加入第二碱性溶液,调节 PH 为 $2.0 \sim 2.7$,得到碱式磷酸铁,加入磷酸得到磷酸铁;

其中,步骤S1中,浸出剂A包括弱碱性溶液或弱酸性溶液中的至少一种与第一氧化剂的混合液;浸出剂B包括第二酸性溶液与第二氧化剂的混合液;

其中,所述弱碱性溶液包括氨水、有机胺或溶于水后呈碱性的弱酸强碱盐中的至少一种;所述溶于水后呈碱性的强碱弱酸盐包括金属硫化物、醋酸盐、羧酸盐和磷酸盐中的一种或多种;

其中,所述弱酸性溶液包括弱酸和溶于水后呈酸性的强酸弱碱盐中的至少一种;所述弱酸包括次氯酸、磷酸、亚硫酸、碳酸、羧酸、乳酸、磺酸、醋酸、柠檬酸、硼酸中的一种或多种;所述强酸弱碱盐包括铵盐、硫酸氢盐、磷酸氢盐,有机铵盐中的一种或多种;

在步骤S1中,所述第一氧化剂和磷酸铁锂粉料的摩尔比为 $0.5 \sim 2.0$;所述第二氧化剂和磷酸铁锂粉料的摩尔比为 $0.5 \sim 2.0$;

其中,含锂浸出液中,锂浸出率达 $90\% \sim 100\%$,铁和磷浸出率均低于 0.1% 。

2. 根据权利要求1所述的废旧磷酸铁锂正极材料的回收方法,其特征在于,所述浸出剂B中,所述第二酸性溶液包括硫酸溶液、盐酸溶液、高氯酸溶液、硝酸溶液、氯酸溶液、三氟乙酸溶液、甲磺酸溶液、甲酸溶液中的一种或多种;步骤S3中所述第一碱性溶液包括氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液中的至少一种;步骤S5中,所述第二碱性溶液包括氨水、碳酸钠、碳酸钾、氢氧化钠中的一种或多种;步骤S5中,所述第一酸性溶液包括盐酸溶液或硫酸溶液。

3. 根据权利要求1所述的废旧磷酸铁锂正极材料的回收方法,其特征在于,步骤S5的反应温度为 $50^{\circ}\text{C} \sim 98^{\circ}\text{C}$ 。

4. 根据权利要求1所述的废旧磷酸铁锂正极材料的回收方法,其特征在于,所述第一氧化剂和所述第二氧化剂各自独立地选自过氧化氢水溶液、臭氧、过硫酸盐、过氧乙酸、高锰酸钾、次氯酸盐、过碳酸钠、过硼酸钠、卤素单质、氯酸盐、高氯酸盐中的至少一种。

5. 根据权利要求1所述的废旧磷酸铁锂正极材料的回收方法,其特征在于,步骤S2中,所述沉淀剂包括碳酸钠、碳酸胺、碳酸钾和二氧化碳中的至少一种。

6. 根据权利要求1所述的废旧磷酸铁锂正极材料的回收方法,其特征在于,步骤S2在加入沉淀剂之前,还包括将所述含锂浸出液通过阳离子吸附树脂除去杂质粒子;再将含锂浸出液浓缩至锂离子的质量分数大于 1.5% 。

7. 根据权利要求1所述的废旧磷酸铁锂正极材料的回收方法,其特征在于,所述浸出剂A包括铵盐和 $30\text{wt}\%$ 的过氧化氢,所述铵盐的含量为磷酸铁锂粉料含量的 $20\text{mol}\% \sim 255\text{mol}\%$;所述过氧化氢的含量为磷酸铁锂粉料的 $40\% \sim 220\text{wt}\%$;所述浸出剂B包括硫酸和 $30\text{wt}\%$ 的过氧化氢,所述硫酸的含量为磷酸铁锂粉料的 $5\% \sim 280\text{wt}\%$ 。

一种废旧磷酸铁锂正极材料的回收方法

技术领域

[0001] 本申请涉及电池材料领域,具体涉及一种废旧磷酸铁锂正极材料的回收方法。

背景技术

[0002] 磷酸铁锂电池具有造价低廉、无毒和高容量及优异的循环性能等优势,被广泛地运用于电动汽车和储能行业中;随着国家发展新能源政策的大力推行,金属锂及其他稀有金属的消耗越来越大;同时大量的动力电池退役潮来临,据预测,到2030年全球报废的锂离子电池将达到1100万吨以上,全世界范围内将共同面对环境的污染及稀有金属的短缺,所以发明一种有效的回收再利用废旧电池中有价元素的技术就显得极其重要。

[0003] 目前,废旧电池有价金属元素回收再生是较为热门的科研领域,主要的回收方法有:湿法冶金、火法冶金及物理修复,其中湿法冶金具有元素回收率高及纯度较高的特点被广发运用,但目前的回收技术还是比较落后,废旧电池经过物理拆解后得到的正负极粉料往往含有较多铝屑、铁屑等杂质,无法达到较高的选择性,在回收磷酸铁锂正极回收料中的锂元素时,强酸和强氧化剂往往被大量运用于元素浸出,如此会将杂质元素,如铁、铝及磷酸根等可溶性金属或氧化物溶解在含锂浸出液中,增加后续除杂成本,溶解浸出的磷酸根进入废液,同时铁和铝容易形成胶状沉淀吸附锂元素而降低锂元素的回收率。

发明内容

[0004] 为找出一种更合适的废旧磷酸铁锂的回收方法,本申请的发明人尝试了公开号CN107230811A中的方法,该专利中提出了一种碱性的选择性浸出试剂,主要成分为氨水、铵盐和还原剂。反应基本原理为:碱性环境下,三元材料及钴酸锂等中的过渡金属离子被还原剂还原为低价离子,该低价离子与氢氧根结合生成沉淀,经过滤去除沉淀实现锂与过渡金属离子的分离。然而,本申请的发明人在做了多次重复试验后发现由于该方法中大部分还原剂的还原性均较弱,且在碱性条件下还原性更差,元素浸出率较低,并且生成大量的过渡金属氢氧化物沉淀吸附包裹锂离子而降低锂的回收率。而且,该专利提到的方法不适合于处理含磷酸铁锂的正极回收粉料,因为磷酸铁锂中的铁已是最低价无法被还原,且碱性环境下磷酸铁锂浸出率低。另外,其浸出剂并不可以循环使用;再者,其过程需要加热至50-90℃;最后,其优选固液比较低(10-50g/L)。

[0005] 本申请的发明人又尝试了公开号CN108486378A中提到的回收方法,该方法使用电解槽将含锂的废电池粉料浸出液中除锂外的金属离子沉积在阳极和阴极的方法,得到的含锂溶液可以制备成碳酸锂产品。然而,本申请的发明人发现,该方法将电极材料中的所有元素浸出,导致其浸出液中含有大量的杂质,如钙镁铝铜等,尤其是铝含量会较高;同时正极材料中的主要金属元素(如铁、镍、钴及锰)完全溶解于浸出液中后的溶度较高,电沉积将消耗的电量较大,并且金属合金或单质均较难溶解和分离,将增大后续金属再生合成新材料时的工艺成本和难度,而且电解无法将除锂离子以外的其他金属离子完全还原,且经过电解处理后需要加碱沉淀过滤除杂;另外,如果运用在磷酸铁锂电池回收中时,将导致浸出液

中含有大量的磷酸根,增加废水处理成本并且也不符合化学过程原子经济性。

[0006] 本申请的发明人再次尝试了公开号为CN106684485A提出的回收废旧磷酸铁锂正极材料的方法。该方法直接采用酸将所有元素溶解,之后降低pH可将磷和铁沉淀生成磷酸铁,经过滤、洗涤、合并滤液得到含锂滤液。然而,本申请的发明经过多次试验发现该方法没有考虑到废旧正极中存在的铝屑问题,而且锂元素在磷酸铁沉淀结晶过程中被夹带吸附,在过滤、洗涤磷酸铁时需要使用大量的水去除杂质离子;洗涤液合并会造成锂液中锂含量大大降低不利于制备碳酸锂或氢氧化锂;过程需要使用氢氧化锂中和,但氢氧化锂价格较高,而且也要对该部分锂进行额外的回收。

[0007] 为了至少解决一个以上提到的技术问题,本申请提供了一种废旧磷酸铁锂正极材料的回收方法,包括如下步骤:

[0008] S1、将废旧磷酸铁锂粉料加入到浸出剂A中,搅拌反应一段时间后再缓慢加入一定量的浸出剂B,调节 $\text{PH} \geq 2$,之后固液分离,得到含锂浸出液和浸出渣;

[0009] S2、往步骤S1得到的含锂浸出液,加入沉淀剂,沉淀得到碳酸锂;

[0010] S3、将步骤S1得到浸出渣加入第一碱性溶液使铝溶解,过滤得到含铝溶液和滤渣;

[0011] S4、调节步骤S3得到的含铝溶液的PH,使铝以氢氧化铝的形式沉淀下来;

[0012] S5、在步骤S3得到的滤渣加入第一酸性溶液,过滤,所得滤液中加入第二碱性溶液,调节PH为 $2.0 \sim 2.7$,得到碱式磷酸铁,加入磷酸得到磷酸铁;

[0013] 其中,步骤S1中,浸出剂A包括弱碱溶液或弱酸溶液中的至少一种与第一氧化剂的混合液;浸出剂B包括第二酸性溶液与第二氧化剂的混合液。

[0014] 在一些实施例中,所述弱碱溶液包括氨水、有机胺或溶于水后呈碱性的弱酸强碱盐中的至少一种;所述溶于水后呈碱性的弱酸强碱盐包括金属硫化物、醋酸盐、羧酸盐和磷酸盐内中的一种或多种。

[0015] 在一些实施例中,所述弱酸溶液包括弱酸和溶于水后呈酸性的强酸弱碱盐中的至少一种;所述弱酸包括次氯酸、磷酸、亚硫酸、碳酸、羧酸、乳酸、磺酸、醋酸、柠檬酸、硼酸中的一种或多种;所述强酸弱碱盐包括铵盐、硫酸氢盐、磷酸氢盐,有机铵盐中的一种或多种。

[0016] 在一些实施例中,所述浸出剂B中,所述第二酸性溶液包括硫酸溶液、盐酸溶液、高氯酸溶液、硝酸溶液、氯酸溶液、三氟乙酸溶液、甲磺酸溶液、甲酸溶液中的一种或多种;步骤S3中所述第一碱性溶液包括氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液中的至少一种;步骤S5中,所述第二碱性溶液包括氨水、碳酸钠、碳酸钾、氢氧化钠中的一种或多种;步骤S5中,所述第一酸性溶液包括盐酸溶液或硫酸溶液。

[0017] 在一些实施例中,在步骤S1中,所述第一氧化剂和磷酸铁锂粉料的摩尔比为 $0.5 \sim 2.0$;所述第二氧化剂和磷酸铁锂粉料的摩尔比为 $0.5 \sim 2.0$ 。

[0018] 在一些实施例中,步骤S5的反应温度为 $50^\circ\text{C} \sim 98^\circ\text{C}$ 。

[0019] 在一些实施例中,所述第一氧化剂和所述第二氧化剂各自独立地选自过氧化氢水溶液、臭氧、过硫酸盐、过氧乙酸、高锰酸钾、次氯酸盐、过碳酸钠、过硼酸钠、卤素单质、氯酸盐、高氯酸盐中的至少一种。

[0020] 在一些实施例中,步骤S2中,所述沉淀剂包括碳酸钠、碳酸胺、碳酸钾二氧化碳中的至少一种。

[0021] 在一些实施例中,所述步骤S2在加入沉淀剂之前,还包括将所述含锂浸出液通过

阳离子吸附树脂除去杂质粒子;再将含锂浸出液浓缩至锂离子的质量分数大于1.5%。

[0022] 在一些实施例中,所述浸出剂A包括铵盐和30wt%的过氧化氢,所述铵盐的含量为磷酸铁锂粉料含量的20mol%-255mol%;所述过氧化氢的含量为磷酸铁锂粉料的40%-220wt%;所述浸出剂B包括硫酸和30wt%的过氧化氢,所述硫酸的含量为磷酸铁锂粉料的5%-280wt%。

[0023] 与现有技术直接用酸选择性浸出锂相比,本申请采用两步法选择性浸出锂,取得有益效果为:可以在实现较高的锂浸出率的同时并抑制铁、磷以及其他杂质离子的浸出,所得到的含锂浸出液中锂含量较高并且杂质极低,大大降低制备碳酸锂时提纯和废水处理成本。可直接或深度除杂后用于制备电池级碳酸锂或氢氧化锂;同时回收过程可有效去除铝屑,铁、磷元素也可高效转化为电池级磷酸铁,实现磷酸铁锂中锂、铁和磷的全回收再生,具有较高的工业生产价值。

附图说明

[0024] 附图1为本申请的一个实施例提供的回收废旧磷酸铁锂正极材料的流程图。

具体实施方式

[0025] 参照附图1,一种废旧磷酸铁锂正极材料的回收方法,包括如下步骤:

[0026] S1、将废旧磷酸铁锂粉料加入到浸出剂A中,搅拌反应一段时间后再加入一定量的浸出剂B,调节 $\text{PH} \geq 2$,之后固液分离,得到含锂浸出液和浸出渣。

[0027] 在该步骤中,废旧磷酸铁锂正极材料可以是含磷酸铁锂的电池电极片或磷酸铁锂粉料,如果来源为磷酸铁锂电池正极片时,首先需要将磷酸铁锂粉料与集流体铝箔的分离,磷酸铁锂浆料层与铝箔的分离可以使用高温热处理后经过振动筛和物理分选方案实现,其他分离使用的设备可以是各类可进行固液分离的装置设备,如离心分离、真空抽滤、压滤等,然后再将分离出来的磷酸铁锂粉料进行高温热处理筛分之后得到待回收粉料;高温热处理温度区间为 350°C - 550°C ,气氛可以是空气或氮气,热处理时间可为1-2h。

[0028] 浸出剂A包括弱碱溶液或弱酸溶液中的至少一种与第一氧化剂的混合液,其中,弱碱溶液是指广义上各种溶于水后呈弱碱性的无机或有机化合物,并不局限于常规意义上的与酸相对的碱,还可以为溶于水后呈弱碱的弱酸强碱盐,一些实施例中,弱碱溶液包括氨水、有机胺、金属硫化物、醋酸盐类、羧酸盐类、磷酸盐类等;具体的,金属硫化物包括硫化钠、硫化钾,醋酸盐包括醋酸钠、醋酸钾,羧酸盐可以包括羧酸钠、羧酸钾,磷酸盐可以包括磷酸钠、磷酸钾。

[0029] 弱酸溶液包括广义的各种溶于水后呈弱酸性的无机或有机化合物,并局限于常规意义上的与碱相对的酸,例如弱酸,还可以为溶于水后呈酸性的强酸弱碱盐,一些实施例中,弱酸包括次氯酸、磷酸、亚硫酸、碳酸、羧酸、乳酸、磺酸、醋酸、柠檬酸、硼酸中的一种或多种;强酸弱碱溶液包括铵盐、硫酸氢盐、磷酸氢盐,有机铵盐中的一种或多种。其中的铵盐可以为:硫酸铵、硫酸氢铵、碳酸铵、碳酸氢铵、亚硫酸氢铵、亚硫酸铵、氯化铵、卤化铵盐、硝化铵、醋酸铵等铵盐中的一种或多种组合;另外,该铵盐也可以由氨水和各种酸性化合物原位中和反应而来。

[0030] 需要说明的是,弱碱指在水溶液中不完全电离的碱,意即质子化反应不完全。弱碱

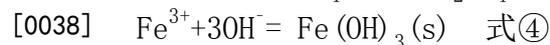
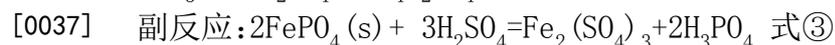
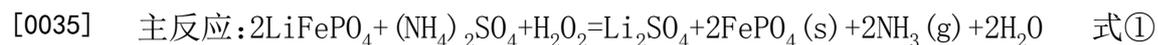
的pH大于7但接近7。弱酸是和强酸相对的酸,酸性较弱,是指在溶液中不完全电离的酸。弱酸通常是指其电离常数(Ka)小于0.0001(酸度系数pKa大于4)的酸,或电离常数(Ka)在 10^{-1} ~ 10^{-4} 之间的酸(pKa=1~4),强碱弱酸盐是强碱和弱酸反应生成的盐。因为酸根离子或非金属离子在水解中消耗掉一部分的氢离子,电离出氢氧根离子,强酸弱碱盐是强酸和弱碱反应生成的盐。因为金属离子或铵根离子在水解中消耗一部分的氢氧根离子,电离出氢离子,所以溶液呈弱酸性。

[0031] 浸出剂B包括第二酸性溶液与第二氧化剂的混合液,在一些实施例中包括硫酸溶液、盐酸溶液、高氯酸溶液、硝酸溶液、氯酸溶液、三氟乙酸溶液、甲磺酸溶液、甲酸溶液中的一种或多种。

[0032] 第一氧化剂和第二氧化剂可以相同也可以不同,第一氧化剂和第二氧化剂在弱酸性、中性或碱性条件下皆能够氧化磷酸亚铁锂。各自独立地选自过氧化氢水溶液、臭氧、过硫酸盐、过氧乙酸、高锰酸钾、次氯酸盐、过碳酸钠、过硼酸钠、卤素单质、氯酸盐、高氯酸盐等无机有机氧化剂中的一种或几种。

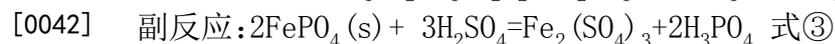
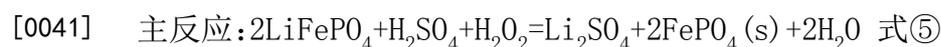
[0033] 浸出剂B加入的过程可以逐滴加入,以控制体系的PH大于等于2,在该范围内,磷酸铁以固体形式存在,从而实现较高的锂浸出率并抑制铁、磷等杂质的浸出,所得到的含锂溶液中锂含量较高并且杂质极低,大大降低制备碳酸锂时提纯和废水处理成本;为了实现超高效率提锂,巧妙地设计了两步选择性锂浸出反应,其既能使反应充分完全又可控制杂质元素浸出。其中第一步反应中加入弱碱性溶液或者弱酸性溶液主要是为了给提供一种弱碱性的环境,需要注意的是虽然加入了弱酸性溶液,但在反应开始5min后体系酸度下降即形成弱碱性环境,该环境可较好的调节反应体系的酸度,不会导致体系局部酸度过大,在第一步反应中,整个反应过程比较缓慢,第二步反应加入了强酸是为了给磷酸铁锂的氧化提供质子,同时控制PH值,保证锂的浸出较高而铝、铁及其他杂质浸出较少。

[0034] 下面以以优选条件浸出剂A为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$;浸出剂B为 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 为例,浸出步骤涉及反应:



[0039] 在加入浸出剂A后,反应先生成硫酸锂溶液、磷酸铁固体和氨气,在缓慢加入浸出剂B时,生成的磷酸铁可部分溶解,如式③,而由于式①反应生成了氨气,硫酸可以与式①生成的氨气反应生成硫酸铵,一方面可以推动式①的反应,另一方面,由于缓慢加入的硫酸被氨气反应掉,可以抑制式③的反应,从而可以抑制铁的溶出。

[0040] 现有技术中,如果直接一步用酸浸出,例如直接用浸出剂B, $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 为例,反应过程如下:



[0043] 可知,整个反应过程,随着锂的浸出,铁也有大量溶出,因而含锂浸出液中杂质较高,生产效率较低。

[0044] 第一步加入弱碱性溶液或弱酸性溶液主要是为了缓冲整个体系的酸性,维持整个

反应平稳的进行,避免由于局部酸性过大,导致磷和铁的大量溶出。

[0045] S2、往步骤S1得到的含锂浸出液,加入沉淀剂,沉淀得到碳酸锂。

[0046] 在该步骤中,为了由含锂浸出液制备电池级的碳酸锂。为了提高收率可将该含锂溶液进行浓缩,之后添加沉淀剂将该含锂溶液中的锂元素以碳酸锂的形式结晶沉淀析出,经过固液分离及热水洗涤之后便可得到高纯碳酸锂。沉淀剂可以为碳酸盐,例如可以是碳酸钠、碳酸钾或者可直接往溶液中融入二氧化碳。浸出反应过程中前后两次加入的浸出剂组分可相同或不同。

[0047] 例如,在一些具体的实施例中,将选择性浸出得到的含锂溶液进行深度净化,可以采用离子交换树脂去除钙、镁、铁等杂质离子,再经蒸发浓缩,将锂含量浓缩至质量分数为1.5%以上;控制温度大于95℃以上,之后加入过量饱和碳酸盐溶液或通入二氧化碳气体进行沉淀反应;分离去除母液后得到碳酸锂沉淀,使用温度大于95℃的去离子热水进行洗涤去除杂质离子,烘干得到电池级碳酸锂产品。碳酸盐可以是碳酸钠、碳酸钾。

[0048] S3、将步骤S1得到浸出渣加第一碱性溶液溶解,过滤得到含铝溶液和滤渣;

[0049] 该过程目的是去除电池回收粉料中的铝屑杂质,通过采用碱溶解的方式将铝溶解去除,过程不会导致铁与磷的溶出,再通过固液分离,金属铝屑便可以可溶铝盐的形式与滤渣分离。

[0050] 溶解铝的碱,本申请可不做限定,在一些实施方式中,可以为氢氧化钠、氢氧化钾,再另外一些实施方式中,可以用0.3wt%—15wt%的氢氧化钠水溶液搅拌溶解铝屑,温度范围为25℃至80℃。

[0051] S4、调节步骤S3得到的含铝溶液的PH,使铝以氢氧化铝的形式沉淀下来。

[0052] 该步骤是为了回收铝。调节Ph为弱酸性,便于氢氧化铝的生成,具体的Ph可以小于6.0。

[0053] S5、在步骤S3得到的滤渣加入第一酸性溶液,过滤,所得滤液中加入第二碱性溶液,调节PH为2.0~2.7,得到碱式磷酸铁,加入磷酸得到磷酸铁。

[0054] 该步骤是为了制备磷酸铁。首先在滤渣中加入第一酸性溶液,将铁溶出,然后过滤,可以去除碳渣,过滤得到的滤液里含有铁和磷。得到的含磷、铁溶液中铁和磷摩尔含量相等,可直接作为合成电池级磷酸铁的铁源和磷源,实现铁和磷的最大回收。过程控制溶液的pH以形成碱式磷酸铁,再加入一定量的磷酸与之反应生成磷酸铁。

[0055] 该步骤中,第二碱性溶液包括氨水、碳酸钠、碳酸钾、氢氧化钠中的一种或多种;第一酸性溶液包括盐酸溶液或硫酸溶液,在一些实施例中,如果第一酸性溶液为硫酸溶液,为了加快磷酸铁的溶解,可加入一定量的氧化剂,氧化剂的种类与前面描述的一致,此处不再赘述。

[0056] 在一些具体的实施方式中,向含铁、磷溶液的反应釜中搅拌滴加碱液,温度范围为45℃-55℃,控制pH至2.0-2.7,生成碱式磷酸铁;之后升高温度至95℃以上,加入磷酸转化反应2小时得到米白色磷酸铁;最后经过滤洗涤烘干得到产品。其中的碱可以是氨水、碳酸钠、碳酸钾、氢氧化钠等的水溶液。

[0057] 根据本申请提供的废旧磷酸铁锂正极材料的回收方法,步骤S1中,第一氧化剂和磷酸铁锂粉料的摩尔为0.5~2.0;第二氧化剂和磷酸铁锂粉料的摩尔比为0.5~2.0。由此,可以实现较高的锂浸出率并抑制铁、磷等杂质的浸出,所得到的含锂溶液中锂含量较高并

且杂质极低,大大降低制备碳酸锂时提纯和废水处理成本。

[0058] 在一些具体的实施方式中,浸出剂A包括铵盐和30wt%的过氧化氢,所述铵盐的含量为磷酸铁锂粉料含量的20mol%-255mol%;所述过氧化氢的含量为磷酸铁锂粉料的40%-220wt%;所述浸出剂B包括硫酸和30wt%的过氧化氢,所述硫酸的含量为磷酸铁锂粉料的5%-280wt%。

[0059] 本申请中,由步骤S1得到含锂浸出液和浸出渣后,回收碳酸锂和磷酸铁的步骤可以不做限定,也就是说,可以先由含锂浸出液制备碳酸锂,再从浸出渣中回收磷酸铁,也可以先从浸出渣中回收磷酸铁,再从含锂浸出液中制备碳酸锂。

[0060] 本申请具有高选择性回收处理废旧磷酸铁锂的特性,利用化学法便可实现主要成分的分离与再生,可实现锂元素与铁、铝及磷酸根的分离,分离得到的元素可经再生合成得到特定的原材料;本申请的固液比可达150-300g/L,锂浸出率可达90%-100%,铁和磷浸出率均低于0.1%,浸出液中锂含量约5-8 g/L,铁低于30 ppm,磷酸根低于100ppm;锂和铁摩尔比可达1500,锂摩尔分数可达99%,可直接或深度除杂后用于制备电池级碳酸锂或氢氧化锂;同时可有效去除铝屑,铁、磷元素也可高效转化为电池级磷酸铁,实现磷酸铁锂中锂、铁和磷的全回收再生,具有较高的工业生产价值。

[0061] 本申请通过严格控制反应程度的方法以实现锂元素与铁、铝及磷酸根的高效分离,与已报道的文献专利的技术特点具有明显不同,本选择性锂浸出具有固液比高的特点,可提高单次产量提高生产效率;本申请浸出的含锂溶液中锂含量高、纯度较高。滤渣为磷酸铁和铝屑的混合物,经过碱液处理可将铝溶解实现铝与磷酸铁的分离,最后可将磷酸铁用强酸溶解、过滤,得到的滤液可用于制备电池级磷酸铁的铁源和磷源,铁磷回收大于99%。本方案的工艺设计新颖高效,利用化学法便可实现主要成分的分离与再生。

[0062] 下面通过具体的方式进一步说明本申请的优点。

[0063] 实施例1

[0064] 分离:①将破碎后的含磷酸铁锂的极片在550℃温度和氮气气氛下处理120分钟,之后使用振动筛和物理分选的方式将集流体与磷酸铁锂粉末分离;②配制选择性浸出剂A:70g硫酸铵加入到320ml去离子水中,再加入25ml 30wt%过氧化氢水溶液;以及浸出剂B:30ml的3mol/L的硫酸水溶液和30ml的30wt%过氧化氢水溶液的混合溶液③将磷酸铁锂粉末100g投入到配置好的浸出液A中,5分钟后再逐滴加入浸出剂B,该反应过程大于3.0,搅拌2h后过滤,得到浸出渣和含锂浸出液,使用少量的去离子水洗涤滤饼两次得到锂浸出液。④将浸出渣投入到5%的氢氧化钠水溶液中搅拌溶解其中的铝屑,30min后过滤洗涤数次,得到无铝的滤渣和含铝的溶液,往含铝溶液中加入一定量的硫酸,调节Ph为5.0,得到氢氧化铝沉淀。⑤将滤渣使用200ml浓盐酸搅拌溶解,过滤去除碳渣等不溶物得到含铁磷酸溶液可作为后续合成电池级磷酸铁的铁源和磷源。

[0065] 再生:①将含锂浸出液通过阳离子吸附树脂以去除钙镁等杂质离子;蒸发浓缩至含锂浸出液中锂的质量分数至2%;水浴加热纯净的锂液,温度至95℃以上,搅拌条件下逐滴加入过量15wt%的碳酸钠饱和溶液,加完后再反应2小时;最后过滤洗涤干燥;

[0066] ②向含铁、磷溶液的反应釜中搅拌滴加浓度为10wt%的碳酸钠溶液,温度为50℃,控制ph至2.5,生成碱式磷酸铁;之后升高温度至95℃,加入磷酸转化结晶反应4小时得到磷酸铁;最后经过滤洗涤烘干得到产品。

[0067] 实验2

[0068] 分离:①将破碎后的含磷酸铁锂的极片在450℃温度和氮气气氛下处理60分钟,之后使用振动筛和风选的方式将集流体与磷酸铁锂粉分离;②配制选择性浸出液A:40g硫酸铵加入到320ml去离子水中,再加入20g氯酸钾;以及浸出剂B:35ml的3mol/L的硫酸水溶液和30g氯酸钾的混合溶液③将磷酸铁锂粉100g投入到配置好的浸出液A中,反应5min后,再逐滴加入浸出剂B,控制该过程pH大于2.0,搅拌2h后过滤,使用少量的去离子水洗涤滤饼两次得到锂浸出液和浸出渣。④将浸出渣投入到3wt%的氢氧化钠水溶液中搅拌溶解其中的铝屑,30min后过滤洗涤数次,得到无铝的滤渣和含铝溶液,往含铝溶液中加入硫酸,调节PH为5.0,得到氢氧化铝沉淀。⑤将滤渣使用100ml浓硫酸和45ml过氧化氢搅拌溶解2小时,过滤去除碳渣等不溶物得到含铁的磷酸溶液。再生:①将含锂浸出液通过阳离子吸附树脂以去除钙镁等杂质离子;蒸发浓缩使含锂浸出液中锂的质量分数升高至2%;之后,将提纯后的含锂浸出液加热至95℃以上,搅拌条件下逐滴加入过量10wt%的碳酸钠饱和溶液,加完后再反应2小时;最后过滤洗涤干燥。

[0069] ②向含铁、磷溶液的反应釜中搅拌滴加浓度为15wt%氢氧化钠溶液,温度为45℃,控制pH至2.7,生成碱式磷酸铁;之后升高温度至95℃,加入磷酸转化结晶反应4小时得到磷酸铁;最后经过滤洗涤烘干得到产品。

[0070] 实验3

[0071] 分离:①配制选择性浸出液A:56g氯化铵加入到380ml去离子水中,再加入43ml 30%过氧化氢水溶液;以及浸出剂B:8ml的3mol/L的硫酸水溶液和30ml的30wt%过氧化氢水溶液的混合溶液②将含磷酸铁锂的粉料100g投入到配置好的浸出液A中,反应5min后,逐滴加入浸出剂B控制pH大于3.5,搅拌反应1h后过滤使用少量的去离子水洗涤滤饼两次得到锂浸出液和浸出渣。④将浸出渣投入到2%的氢氧化钠水溶液中搅拌溶解其中的铝屑,40min后过滤洗涤数次,得到无铝的滤渣和含铝溶液,往含铝溶液中加入一定量的硫酸,调节PH为6.0,得到氢氧化铝沉淀。⑤将滤渣使用80ml浓硫酸和45ml过氧化氢搅拌溶解2小时,过滤去除碳渣等不溶物得到含铁的磷酸溶液。再生:①将含锂浸出液通过阳离子吸附树脂以去除钙镁等杂质离子;蒸发浓缩使含锂浸出液中锂的质量分数提高至2%;之后,将提纯后的含锂浸出液加热至95℃以上,搅拌条件下逐滴加入过量10wt%的碳酸钠饱和溶液,加完后再反应2小时;最后过滤洗涤干燥;

[0072] ②向含铁、磷溶液的反应釜中搅拌滴加氨水溶液,温度为55℃,控制pH至2.2,生成碱式磷酸铁;之后升高温度至95℃,加入磷酸转化结晶反应4小时得到磷酸铁;最后经过滤洗涤烘干得到产品。

[0073] 实验4

[0074] 分离:①配制选择性浸出液:120g 25wt%浓氨水加入到300ml去离子水中,再加入80ml 30%过氧化氢水溶液;以及浸出剂B:50ml的3mol/L的硫酸水溶液和15ml的30wt%过氧化氢水溶液的混合溶液②将含磷酸铁锂的粉料100g投入到配置好的浸出液A中,反应5min后再逐滴加入浸出剂B,控制该过程pH大于4.5,搅拌1h后过滤,使用少量的去离子水洗涤滤饼两次并得到锂浸出液和浸出渣。③将浸出渣投入到5%的氢氧化钠水溶液中搅拌溶解其中的铝屑,30min后过滤洗涤数次,得到无铝的滤渣和含铝溶液,往含铝溶液中加入稀硫酸,调

节PH至5.0得到氢氧化铝沉淀。④将滤渣使用90ml浓硫酸和40ml过氧化氢搅拌溶解2小时，过滤去除碳渣等不溶物得到含铁的磷酸溶液。再生：①将含锂浸出液通过阳离子吸附树脂以去除钙镁等杂质离子；蒸发浓缩使含锂浸出液中锂的质量分数提高至2.5%；之后，将提纯的含锂浸出液加热至95℃，搅拌条件下逐滴加入过量15wt%的碳酸钠饱和溶液，加完后再反应2小时；最后过滤洗涤干燥；

[0075] ②向含铁、磷溶液的反应釜中搅拌缓慢滴加浓度为10wt%的碳酸钠水溶液，温度为50℃，控制pH至2.0，生成碱式磷酸铁；之后升高温度至98℃，加入磷酸置换结晶反应4小时得到磷酸铁；最后经过滤洗涤烘干得到产品。

[0076] 实验5

[0077] 分离：①配制选择性浸出液A：70g醋酸钠加入到300ml去离子水中，再加入80g过硫酸钠；浸出剂B组成为55ml的36%的醋酸和10g过硫酸钠；②将含磷酸铁锂的粉料100g投入到配置好的浸出液A中，待反应5min中后再逐滴加入浸出剂B，该过程pH大于2.5，搅拌1h后过滤，使用少量的去离子水洗涤滤饼两次并得到锂浸出液和浸出渣。③将浸出渣投入到10wt%的氢氧化钠水溶液中搅拌溶解其中的铝屑，30min后过滤洗涤数次，得到无铝的滤渣和含铝溶液，往含铝溶液中加入硫酸，调节PH为5.0，得到氢氧化铝沉淀。④将滤渣使用150ml浓盐酸搅拌溶解2小时，过滤去除碳渣等不溶物得到含铁的磷酸溶液。再生：①将含锂浸出液通过阳离子吸附树脂以去除钙镁等杂质离子；蒸发浓缩使含锂浸出液中锂的质量分数提高至1.5%；之后，将提纯的含锂浸出液加热至95℃，搅拌条件下逐滴加入过量15wt%的碳酸钠饱和溶液，加完后再反应2小时；最后过滤洗涤干燥；

[0078] ②向含铁、磷溶液的反应釜中搅拌缓慢滴加含量为10wt%的碳酸钠水溶液，温度为50℃，控制pH至2.0，生成碱式磷酸铁；之后升高温度至98℃，加入磷酸置换结晶反应4小时得到磷酸铁；最后经过滤洗涤烘干得到产品。

[0079] 对比例1

[0080] 分离：①将破碎后的含磷酸铁锂的极片在550℃温度和氮气气氛下处理120分钟，之后使用振动筛和物理分选的方式将集流体与磷酸铁锂粉末分离；②配制浸出底液：20ml 3mol/L的硫酸加入到320ml去离子水中，再加入25ml 30wt%过氧化氢水溶液；③将磷酸铁锂粉末100g投入到以上的底液中，5分钟后再加入由30ml 30wt%过氧化氢和85ml 3mol/L的硫酸的混合溶液，该反应过程pH大于3.0，搅拌2h后过滤，得到浸出渣和含锂浸出液，使用少量的去离子水洗涤滤饼两次得到锂浸出液。④将浸出渣投入到5%的氢氧化钠水溶液中搅拌溶解其中的铝屑，30min后过滤洗涤数次，得到无铝的滤渣和含铝的溶液，往含铝溶液中加入硫酸，调节Ph为5.0，得到氢氧化铝沉淀。⑤将滤渣使用200ml浓盐酸搅拌溶解，过滤去除碳渣等不溶物得到含铁的磷酸溶液可作为后续合成电池级磷酸铁的铁源和磷源。

[0081] 再生：①将含锂浸出液通过阳离子吸附树脂以去除钙镁等杂质离子；蒸发浓缩至含锂浸出液中锂的质量分数至2%；水浴加热纯净的锂液，温度至95℃以上，搅拌条件下逐滴加入过量15wt%的碳酸钠饱和溶液，加完后再反应2小时；最后过滤洗涤干燥；

[0082] ②向含铁、磷溶液的反应釜中搅拌滴加浓度为10wt%的碳酸钠溶液，温度为50℃，控制pH至2.5，生成碱式磷酸铁；之后升高温度至95℃，加入磷酸转化结晶反应4小时得到磷酸铁；最后经过滤洗涤烘干得到产品。

[0083] 对比例2

[0084] 分离:①将破碎后的含磷酸铁锂的极片在550℃温度和氮气气氛下处理120分钟,之后使用振动筛和物理分选的方式将集流体与磷酸铁锂粉末分离;②配制浸出底液:70g硫酸铵加入到320ml去离子水中,再加入25ml 30wt%过氧化氢水溶液;③将磷酸铁锂粉末100g投入到以上的底液中,5分钟后再加入30ml 30wt%过氧化氢,搅拌2h后过滤,得到浸出渣和含锂浸出液,使用少量的去离子水洗涤滤饼两次得到锂浸出液。④将浸出渣投入到5%的氢氧化钠水溶液中搅拌溶解其中的铝屑,30min后过滤洗涤数次,得到无铝的滤渣和含铝的溶液,往含铝溶液中加入酸,调节Ph为5.0,得到氢氧化铝沉淀。⑤将滤渣使用200ml浓盐酸搅拌溶解,过滤去除碳渣等不溶物得到含铁的磷酸溶液可作为后续合成电池级磷酸铁的铁源和磷源。

[0085] 再生:①将含锂浸出液通过阳离子吸附树脂以去除钙镁等杂质离子;蒸发浓缩至含锂浸出液中锂的质量分数至2%;水浴加热纯净的锂液,温度至95℃以上,搅拌条件下逐滴加入过量15wt%的碳酸钠饱和溶液,加完后再反应2小时;最后过滤洗涤干燥;

[0086] ②向含铁、磷溶液的反应釜中搅拌滴加浓度为10wt%的碳酸钠溶液,温度为50℃,控制ph至2.5,生成碱式磷酸铁;之后升高温度至95℃,加入磷酸转化结晶反应4小时得到磷酸铁;最后经过滤洗涤烘干得到产品。

[0087] 性能测试

[0088] 按照EPA 6010D-2014电感耦合等离子体原子发射光谱法、GB/T 9723-2007化学试剂火焰原子吸收光谱法通则测试实施例1-实施5和对比例1-对比例2中含锂浸出液中主要元素的含量。浸出液中主要含量如表1,浸出液中主要元素的浸出率如表2。

[0089] 表1

实验	Li ⁺	Fe ³⁺	PO ₄ ³⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺
实施例 1	5407.0	0.7	31.5	3.0	12.1	ND
实施例 2	8863.0	20.5	45.4	ND	ND	2.1
实施例 3	5820.4	5.5	60.3	ND	7.0	4.0
实施例 4	5735.3	10.9	50.0	4.0	7.0	ND
实施例 5	6033.4	27.	93	ND	5.0	ND
对比例 1	4861.0	182.1	1678.1	ND	8.1	10.0
对比例 2	2112.9	36.0	98.3	ND	7.2	3.4

[0091] 注:ND表示实验仪器未检测出

[0092] 表2

实验	Li ⁺	Fe ³⁺	PO ₄ ³⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺
实施例 1	95.8	0.002	0.015	/	/	/
实施例 2	100.0	0.029	0.038	/	/	/
实施例 3	97.2	0.012	0.074	/	/	/
实施例 4	92.0	0.022	0.059	/	/	/
实施例 5	99.1	0.057	0.11	/	/	/
对比例 1	95.72	0.45	2.4	/	/	/
对比例 2	55.53	0.12	0.19	/	/	/

[0093]

[0094] 由上表结果可知,与对比例相比可知,采用本申请两步法,含锂浸出液中,锂的含量较高,浸出率较高,而铁、磷以及其他杂质粒子的含量较低,浸出率较低。

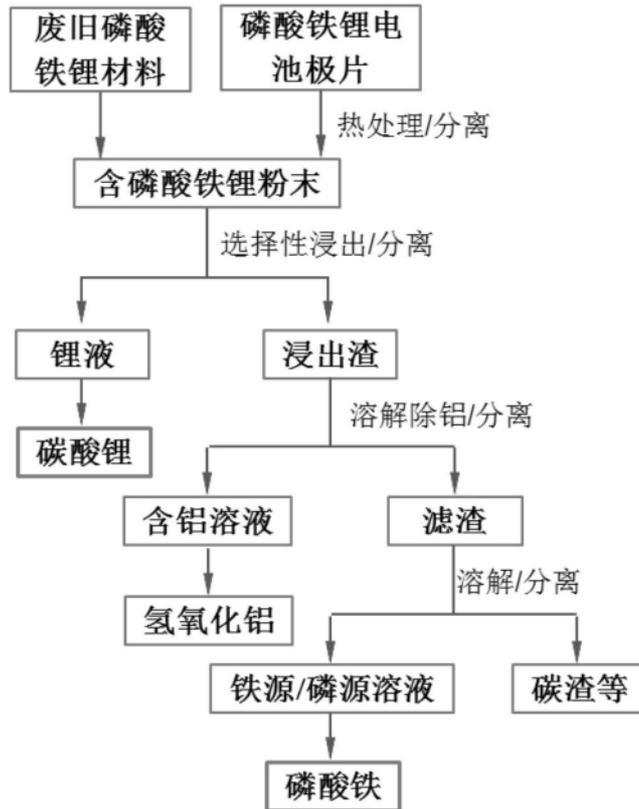


图1