

(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
2025 年 4 月 3 日 (03.04.2025)



(10) 国际公布号
WO 2025/065232 A1

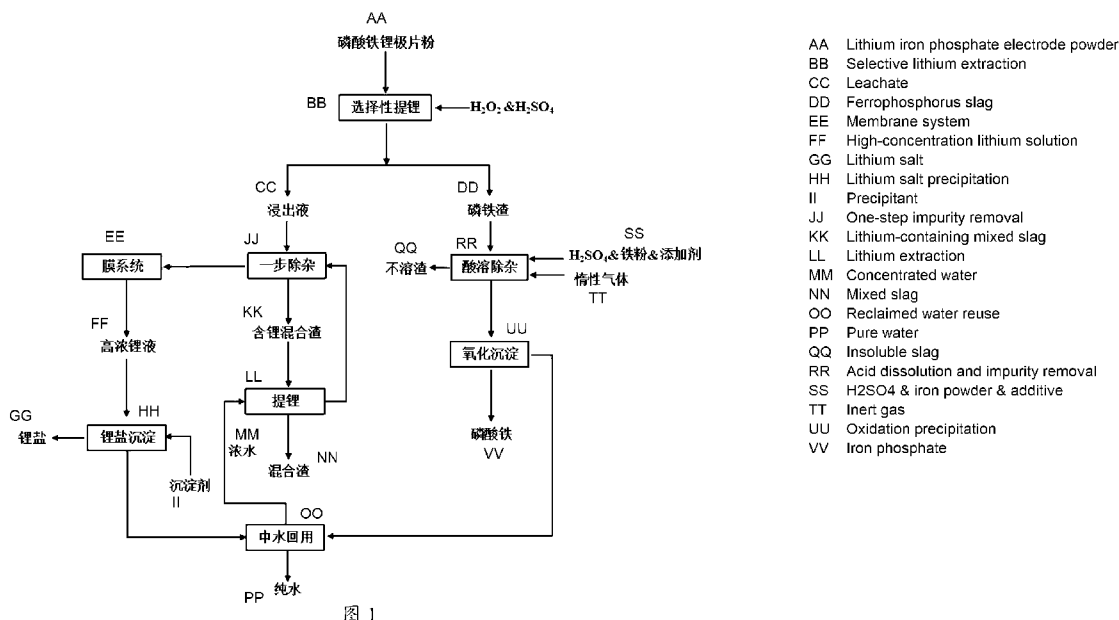
- (51) 国际专利分类号:
C01D 15/08 (2006.01) *C01B 25/30* (2006.01)
C01B 25/37 (2006.01) *H01M 10/54* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2023/121522
- (22) 国际申请日: 2023 年 9 月 26 日 (26.09.2023)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (71) 申请人: 广东邦普循环科技有限公司 (GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道 6 号 2 座、7 座、9 座 528137 (CN)。湖南邦普循环科技有限公司 (HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国湖南省

长沙市宁乡高新技术产业园区金宁东路 508 号 410600 (CN)。

- (72) 发明人: 唐雪姣 (TANG, Xuejiao); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道 6 号 2 座、7 座、9 座 528137 (CN)。阮丁山 (RUAN, Dingshan); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道 6 号 2 座、7 座、9 座 528137 (CN)。李长东 (LI, Changdong); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道 6 号 2 座、7 座、9 座 528137 (CN)。陈若葵 (CHEN, Ruokui); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道 6 号 2 座、7 座、9 座 528137 (CN)。段金亮 (DUAN, Jinliang); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道 6 号 2 座、7 座、9 座 528137 (CN)。夏阳 (XIA, Yang); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道 6 号 2 座、7 座、9 座 528137 (CN)。

(54) Title: METHOD FOR RECYCLING WASTE LITHIUM IRON PHOSPHATE

(54) 发明名称: 一种废旧磷酸铁锂的回收利用方法



(57) Abstract: A method for recycling waste lithium iron phosphate, belonging to the technical field of material recycling. The method specifically separately reprocesses the precipitate and leachate obtained by separating and leaching waste lithium iron phosphate powder, using membrane concentration to highly enrich the lithium ions in the leachate and fully utilizing the filtrate generated during the treatment process, and ultimately can simultaneously and efficiently recover and obtain lithium salt and iron phosphate products. The entire method can achieve a lithium recovery rate of 95% or greater for waste lithium iron phosphate, the maximum concentration of impurity elements in the obtained iron phosphate not exceeding 5 ppm, and the quality of the iron phosphate product being relatively



(74) 代理人: 广州三环专利商标代理有限公司 (SCIHEAD IP LAW FIRM); 中国广东省广州市越秀区先烈中路80号汇华商贸大厦1508室 510070 (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))。

high.

(57) 摘要: 一种废旧磷酸铁锂的回收利用方法, 属于材料回收技术领域。所述方法对废旧磷酸铁锂粉末分离浸出得到的沉淀和浸出液分别进行特定再处理, 并采用膜浓缩对浸出液中的锂离子进行高度富集以及充分利用处理过程中产生的滤液, 最终可以同时高效回收并得到锂盐和磷酸铁产品, 整体方法对于废旧磷酸铁锂的锂回收率可以达到95%以上, 同时得到的磷酸铁中的杂质元素浓度最高不超过5ppm, 磷酸铁产品的质量较高。

一种废旧磷酸铁锂的回收利用方法

技术领域

本文涉及材料回收技术领域，尤其涉及一种废旧磷酸铁锂的回收利用方法。

背景技术

磷酸铁锂系锂电池是一种高电化学性、高安全性的动力电池，一般情况下，这种电池中含磷酸铁锂的正极极片在失活报废后存在专门的回收体系进行回收。目前常见的废旧磷酸铁锂回收方法是湿法回收，即将磷酸铁锂中的金属离子（主要为锂离子）全部浸出，随后再采用除杂、分步沉淀的方式对价金属离子进行选择回收。然而，传统湿法回收的回收率较低，主要原因在于在处理过程中沉淀所得废渣或者浸出液中还存在部分金属离子没有回收，若要提高这些金属离子的回收率，需要花费较高资金对回收装备例如蒸发浓缩系统进行升级（例如升级为MVR系统），又或者需要牺牲部分可以回收的产品，无法实现低成本、高效的一体化废旧磷酸铁锂全回收。

发明内容

本文的目的在于克服上述现有技术的不足之处而提供一种废旧磷酸铁锂的回收利用方法，该方法对废旧磷酸铁锂粉末分离浸出得到的沉淀和浸出液分别进行特定再处理，并采用膜浓缩对浸出液中的锂离子进行高度富集以及充分利用处理过程中产生的滤液，最终可以同时高效回收并得到锂盐和磷酸铁产品。

为实现上述目的，本文所采取的技术方案为：

一种废旧磷酸铁锂的回收利用方法，包括以下步骤：

将含废旧磷酸铁锂的极片置入含第一氧化剂的酸溶液中浸出，得浸出液和浸出渣；

将浸出液经pH调节至8~9、沉淀杂质及过滤后，得一次滤液和一次滤渣；

将一次滤液经膜系统浓缩后，加入沉淀剂沉淀，得锂盐和二次滤液；

将浸出渣在惰性气氛下与酸溶液进行反应，随后加入还原剂及添加剂混合反应，过滤，所得混合液加入第二氧化剂进行反应，过滤，得磷酸铁和三次滤液；所述还原剂为单质铁，所述添加剂为二水磷酸铁、八水磷酸亚铁、一水磷

酸氢钛、氢氧化铝、二氧化钛、三氧化二钛中的至少一种；所述浸出渣、还原剂及添加剂的质量之比为 100: (20~65): (50~200)；

将二次滤液和三次滤液混合并调节 pH 至 9~10，过滤，随后调节 pH 至 4~6 后并再次过滤；所得滤液经精滤、超滤和反渗透处理后，得纯化水和 pH 为 2~4 的浓缩物，所述浓缩物置入一次滤渣并浸出，过滤，得四次滤液，按照一次滤液处理步骤进行处理。

本文所述废旧磷酸铁锂的回收利用方法中，首先通过氧化剂和酸液对废旧磷酸铁锂进行选择提锂得到含锂离子的浸出液和含有铁、磷元素及极片其他物质诸如石墨等的浸出渣，此时先对浸出液进行溶液 pH 调节，使得一些杂质离子，例如铁及铝离子以氢氧化物或氧化物的形式沉淀出来，随后所得一次滤液采用膜浓缩工艺进行浓缩，该工艺相比于现有的 MVR 系统部件能够防止滤液中的锂盐结晶，同时还能进一步提升所得浓缩液的纯度，降低耗能；经过浓缩后加入沉淀剂即可获得高纯度的锂盐。同时，含有铁及磷元素的浸出渣加入铁粉作为还原剂，同时引入特定种类的添加剂，两种物质可以发生协同反应，诱导滤渣中诸如钛等杂质发生沉淀并减少铁元素的损失，高效实现除杂，除杂后的产物经过氧化即可获得纯度较高的磷酸铁。最后，为了实现废旧磷酸铁锂的高锂离子回收率，本文所述技术方案还将上述过程中产生的二次滤液和三次滤液经过回收并转化为浓缩物，该浓缩物成液体状态，其主要含有在先工艺中依然没有回收的锂离子，同时这种浓缩物呈现酸性，因此可以用于一次滤渣的浸出，使得滤渣中的锂离子和浓缩物中的锂离子均富集在浸出所得滤液中，再进一步按照一次滤液的处理步骤进行膜浓缩等工艺处理即可实现整体回收物的锂离子回收。

在一实施例中，所述第一氧化剂为氧气、双氧水、过硫酸钠中的至少一种。

在一实施例中，所述酸溶液为硫酸、盐酸中的至少一种的水溶液。

在一实施例中，所述浸出液经 pH 调节后的溶液 pH 为 8.5。

在所述 pH 范围内，浸出液可以充分将铁离子、亚铁离子、铝离子等杂质物质沉淀处理，同时也不会因 pH 过高而导致部分锂离子析出最终造成锂损失。

在一实施例中，所述膜系统依次包括纳滤膜系统和反渗透膜系统。

本文所述膜系统相比于传统的 MVR 系统，对于一次滤液先采用纳滤膜系统分离中诸如钙、镁、铝等金属杂质离子，随后采用反渗透膜系统对溶液中的锂

离子进行富集。

进一步地，所述一次滤液进入膜浓缩系统的速率为 380~420L/h，pH 为 2~4，压力为 1~1.5MPa。

进一步地，所述一次滤液经膜系统浓缩后溶液中的锂离子浓度为 20~25g/L。

在一实施例中，所述沉淀剂为碳酸钠、十二水磷酸钠中的至少一种，所述沉淀时的温度为 80~100℃，时间为 2~4h。

在一实施例中，所述浸出渣与还原剂及添加剂进行反应的时间为 3~6h。

在本文所述配比下的铁单质以及添加剂的协同作用下反应 3~6h，本文所述浸出渣的除杂率可以达到 90%以上，因此制备的再生磷酸铁纯度较高。

在一实施例中，所述第二氧化剂为氧气、双氧水中的一种。

在一实施例中，所述第二氧化剂为双氧水，所述双氧水的添加速率为 0.7~1.1mL/min。

在所述添加速率下，双氧水的引入不会引起沉淀晶粒生长时的速度过快或过慢，最终得到的磷酸铁具有良好的晶型和形貌。

在一实施例中，所述第二氧化剂为氧气，所述通入的氧气的压力为 1.2~1.5MPa。

与双氧水类似，在上述通入压力下，制备的磷酸铁的晶型和形貌较佳。

在一实施例中，所述混合液与第二氧化剂反应时的温度 $\geq 80^{\circ}\text{C}$ 。

当磷酸铁的生成反应时的温度控制在 80℃及以上时，可以有效控制其晶粒成核速率在较低范围，从而制备的磷酸铁粒径维持在较合适的尺寸。

在一实施例中，所述浓缩物浸出一次滤渣时的单位用量为 3~7mL/g。

进一步地，所述浓缩物中铁元素的浓度 $< 0.001\text{g/L}$ ，磷元素的浓度 $< 0.001\text{g/L}$ ，铜元素的浓度 $< 0.0001\text{g/L}$ ，铝元素的浓度 $< 0.0001\text{g/L}$ ，锂元素的浓度为 4~5g/L。

进一步地，所述二次滤液和三次滤液混合并调节 pH 至 9~10，过滤，随后调节 pH 至 4~6 后并再次过滤；所得滤液依次经微孔过滤器、板式换热器，超滤装置完成精滤、超滤处理后，置于超滤产水槽；所述超滤产水槽中的水经过一级反渗透处理、二级反渗透处理和三级反渗透处理后得到纯化水，所述一级反渗透处理后的渗透余留液相经过反渗透处理后，得浓缩物。

本文所述浓缩物用于浸出一次滤渣不仅可以将浓缩物中含有的锂离子一并提取，同时还能高效浸出滤渣中的锂离子，最终提高整体锂回收率。

相比于现有技术，本文的有益效果为：

本文提供了一种废旧磷酸铁锂的回收利用方法，该方法对废旧磷酸铁锂粉末分离浸出得到的沉淀和浸出液分别进行特定再处理，并采用膜浓缩对浸出液中的锂离子进行高度富集以及充分利用处理过程中产生的滤液，最终可以同时高效回收并得到锂盐和磷酸铁产品，整体方法对于废旧磷酸铁锂的锂回收率可以达到 95% 以上，同时得到的磷酸铁中的杂质元素浓度最高不超过 5ppm，磷酸铁产品的质量较高。

附图说明

图 1 为本文所述废旧磷酸铁锂的回收利用方法的流程示意图。

具体实施方式

为更好地说明本文的目的、技术方案和优点，下面将结合附图和具体实施例对本文作进一步说明。

实施例及对比例中所用材料如无特殊说明，均可通过商业途径获得。

本文各实施例和对比例所用的含废旧磷酸铁锂的极片均是市售回收的磷酸铁锂系电池中的正积极片，主要成分为废旧磷酸铁锂、导电剂及粘结剂，在进行回收利用前均对极片中锂元素、磷元素和铁元素进行了含量检测。

本文所述膜浓缩系统由 1~10nm 孔径纳滤膜系统和 0.4~0.6nm 孔径反渗透膜系统组成，所述一次滤液进入膜浓缩系统的速率为 400L/h，pH 为 2~4，压力为 1~1.5MPa，所述一次滤液经膜系统浓缩后溶液中的锂离子浓度为 20~25g/L。

本文所述各实施例中，二次滤液和三次滤液调节 pH 至 9~10，过滤，随后调节 pH 至 4~6 后并再次过滤；所得滤液采用中水系统进行处理，所述中水系统包括精滤-超滤系统和反渗透系统，所述精滤-超滤系统包括依次连接的微孔精密过滤器、板式换热器，超滤装置，与超滤装置连接的超滤产水槽；所述反渗透系统包括依次连接的一级反渗透装置，二级反渗透装置，三级反渗透装置以及对应相连的水槽，所述三级反渗透装置连接终端反渗透装置。

所述滤液流入中水系统后，依次经过精滤-超滤系统的微孔精密过滤器、板式换热器，超滤装置完成精滤、超滤处理，并在超滤产水槽中积累水，该水随后通过一级反渗透装置、二级反渗透装置、三级反渗透装置的反渗透处理后即可得到纯化水，该纯化水循环利用，而收集一级反渗透装置的浓水槽中的液体

并经过终端反渗透装置，得到浓缩物。

实施例 1

本文所述废旧磷酸铁锂的回收利用方法的一种实施例，如图 1 所示，包括以下步骤：

(1) 将 100g 含废旧磷酸铁锂的极片粉末置入 1000mL 的 1mol/L 的硫酸溶液中，用蠕动泵泵入 30mL 浓度为 30% 的双氧水进行浸出 4h，待该选择性提锂的步骤完成后，得浸出液和浸出渣；

(2) 将浸出液用氢氧化钙饱和溶液进行 pH 调节至 8.5、50℃ 沉淀反应 2h 并过滤出沉淀后，得一次滤液和一次滤渣，完成一步除杂；

(3) 将一次滤液经膜系统浓缩后，得到的高浓锂液加入 60g 沉淀剂碳酸钠在 90℃ 沉淀 3h，得锂盐碳酸锂和二次滤液；

(4) 在氮气氛围下，将步骤 (1) 得到浸出渣置入含有 500mL 的 1mol/L 的硫酸溶液的反应釜中，反应 1h 后，随后分阶段加入还原剂单质铁粉及添加剂二氧化钛混合，在 50℃ 下进行反应 3h 并过滤掉不溶渣，从而实现酸溶除杂，所得混合液转移至另一反应釜并加入 1.2MPa 氧气在 80℃ 下进行反应 6h，过滤，得磷酸铁和三次滤液；所述浸出渣、单质铁粉以及二氧化钛的质量之比为 100: 31: 65；

(5) 将二次滤液和三次滤液混合并用氢氧化钠调节至 pH 至 9-10，随后调节 pH 至 4~6 并过滤，进入中水系统处理后所得浓缩物 pH=3，所述浓缩物浓水置入一次滤渣并浸出，浸出时的液固比为 3mL/g，过滤，得四次滤液和最终无法进一步提锂的混合渣，所述四次滤液按照一次滤液处理步骤进行处理。

实施例 2

本文所述废旧磷酸铁锂的回收利用方法的一种实施例，包括以下步骤：

(1) 将 200g 含废旧磷酸铁锂的极片粉末置入 1000mL 的 1mol/L 的硫酸溶液中，用蠕动泵泵入 60mL 浓度为 30% 的双氧水进行浸出 4h，待该选择性提锂的步骤完成后，得浸出液和浸出渣；

(2) 将浸出液用浓度 30% 的液碱氢氧化钠溶液进行 pH 调节至 8.5、50℃ 沉淀反应 2h 并过滤出沉淀后，得一次滤液和一次滤渣，完成一步除杂；

(3) 将一次滤液经膜系统浓缩后，得到的高浓锂液加入 276g 沉淀剂十二

水磷酸钠在 90℃ 沉淀 3h，得锂盐磷酸锂和二次滤液；

(4) 在氮气氛围下，将步骤 (1) 得到浸出渣置入含有 500mL 的 1mol/L 的硫酸溶液的反应釜中，反应 2h 后，随后分阶段加入还原剂单质铁粉及添加剂二氧化钛、一水磷酸氢钛混合，在 80℃ 下进行反应 5h 并过滤掉不溶渣，从而实现酸溶除杂，所得混合液转移至另一反应釜并加入 1.3MPa 氧气在 80℃ 下进行反应 6h，过滤，得磷酸铁和三次滤液；所述浸出渣、单质铁粉、二氧化钛以及一水磷酸氢钛的质量之比为 100: 36: 80: 80；

(5) 将二次滤液和三次滤液按照实施例 1 相同处理方法处理得到浓缩物，所述浓缩物浓水置入一次滤渣并浸出，浸出时的液固比为 4mL/g，过滤，得四次滤液和最终无法进一步提锂的混合渣，所述四次滤液按照一次滤液处理步骤进行处理。

实施例 3

本文所述废旧磷酸铁锂的回收利用方法的一种实施例，包括以下步骤：

(1) 将 200g 含废旧磷酸铁锂的极片粉末置入 1000mL 的 1mol/L 的硫酸溶液中，用蠕动泵泵入 60mL 浓度为 30% 的双氧水进行浸出 4h，待该选择性提锂的步骤完成后，得浸出液和浸出渣；

(2) 将浸出液用氢氧化钙饱和溶液进行 pH 调节至 8.5、60℃ 沉淀反应 2h 并过滤出沉淀后，得一次滤液和一次滤渣，完成一步除杂；

(3) 将一次滤液经膜系统浓缩后，得到的高浓锂液加入 84g 沉淀剂碳酸钠在 90℃ 沉淀 3h，得锂盐碳酸锂和二次滤液；

(4) 在氮气氛围下，将步骤 (1) 得到浸出渣置入含有 500mL 的 1mol/L 的硫酸溶液的反应釜中，反应 3h 后，随后分阶段加入还原剂单质铁粉及添加剂一水磷酸氢钛混合，在 50℃ 下进行反应 6h 并过滤掉不溶渣，从而实现酸溶除杂，所得混合液转移至另一反应釜并加入 1.3MPa 氧气在 80℃ 下进行反应 6h，过滤，得磷酸铁和三次滤液；所述浸出渣、单质铁粉以及一水磷酸氢钛质量之比为 100: 41: 100；

(5) 将二次滤液和三次滤液按照实施例 1 相同处理方法处理得到浓缩物，所述浓缩物浓水置入一次滤渣并浸出，浸出时的液固比为 5mL/g，过滤，得四次滤液和最终无法进一步提锂的混合渣，所述四次滤液按照一次滤液处理步骤进

行处理。

实施例 4

本文所述废旧磷酸铁锂的回收利用方法的一种实施例，包括以下步骤：

(1) 将 200g 含废旧磷酸铁锂的极片粉末置入 1000mL 的 1mol/L 的硫酸溶液中，用蠕动泵泵入 60mL 浓度为 30% 的双氧水进行浸出 4h，待该选择性提锂的步骤完成后，得浸出液和浸出渣；

(2) 将浸出液用氢氧化钙饱和溶液进行 pH 调节至 8.5、50℃ 沉淀反应 2h 并过滤出沉淀后，得一次滤液和一次滤渣，完成一步除杂；

(3) 将一次滤液经膜系统浓缩后，得到的高浓锂液加入 96g 沉淀剂碳酸钠在 90℃ 沉淀 3h，得锂盐碳酸锂和二次滤液；

(4) 在氮气氛围下，将步骤 (1) 得到浸出渣置入含有 500mL 的 1mol/L 的硫酸溶液的反应釜中，随后分阶段加入还原剂单质铁粉及添加剂二水磷酸铁与三氧化二钛的混合物混合，反应 2h 后，在 50℃ 下进行反应 5h 并过滤掉不溶渣，从而实现酸溶除杂，所得混合液转移至另一反应釜并加入 1.5MPa 氧气在 80℃ 下进行反应 6h，过滤，得磷酸铁和三次滤液；所述浸出渣、单质铁粉以及二水磷酸铁与三氧化二钛的混合物的质量之比为 100: 32: 85；

(5) 将二次滤液和三次滤液按照实施例 1 相同处理方法处理得到浓缩物，所述浓缩物浓水置入一次滤渣并浸出，浸出时的液固比为 7mL/g，过滤，得四次滤液和最终无法进一步提锂的混合渣，所述四次滤液按照一次滤液处理步骤进行处理。

实施例 5

本文所述废旧磷酸铁锂的回收利用方法的一种实施例，包括以下步骤：

(1) 将 200g 含废旧磷酸铁锂的极片粉末置入 1000mL 的 1mol/L 的硫酸溶液中，用蠕动泵泵入 60mL 浓度为 30% 的双氧水进行浸出 4h，待该选择性提锂的步骤完成后，得浸出液和浸出渣；

(2) 将浸出液用氢氧化钙饱和溶液进行 pH 调节至 8.5、50℃ 沉淀反应 2h 并过滤出沉淀后，得一次滤液和一次滤渣，完成一步除杂；

(3) 将一次滤液经膜系统浓缩后，得到的高浓锂液加入 75g 沉淀剂碳酸钠在 90℃ 沉淀 3h，得锂盐碳酸锂和二次滤液；

(4) 在氮气氛围下, 将步骤(1)得到浸出渣置入含有 500mL 的 1mol/L 的硫酸溶液的反应釜中, 反应 2h 后, 随后分阶段加入还原剂单质铁粉及添加剂八水磷酸亚铁混合, 在 50℃ 下进行反应 5h 并过滤掉不溶渣, 从而实现酸溶除杂, 所得混合液转移至另一反应釜并加入持续以 0.7mL/min 速率通入浓度 30% 的双氧水, 在 80℃ 下进行反应 6h, 过滤, 得磷酸铁和三次滤液; 所述浸出渣、单质铁粉以及八水磷酸亚铁的质量之比为 100: 52: 100;

(5) 将二次滤液和三次滤液按照实施例 1 相同处理方法处理得到浓缩物, 所述浓缩物浓水置入一次滤渣并浸出, 浸出时的液固比为 6mL/g, 过滤, 得四次滤液和最终无法进一步提锂的混合渣, 所述四次滤液按照一次滤液处理步骤进行处理。

实施例 6

本文所述废旧磷酸铁锂的回收利用方法的一种实施例, 包括以下步骤:

(1) 将 200g 含废旧磷酸铁锂的极片粉末置入 1000mL 的 1mol/L 的硫酸溶液中, 用蠕动泵泵入 60mL 浓度为 30% 的双氧水进行浸出 4h, 待该选择性提锂的步骤完成后, 得浸出液和浸出渣;

(2) 将浸出液用氢氧化钙饱和溶液进行 pH 调节至 8.5、50℃ 沉淀反应 2h 并过滤出沉淀后, 得一次滤液和一次滤渣, 完成一步除杂;

(3) 将一次滤液经膜系统浓缩后, 得到的高浓锂液加入 75g 沉淀剂碳酸钠在 90℃ 沉淀 3h, 得锂盐碳酸锂和二次滤液;

(4) 在氮气氛围下, 将步骤(1)得到浸出渣置入含有 500mL 的 1mol/L 的硫酸溶液的反应釜中, 反应 2h 后, 随后分阶段加入还原剂单质铁粉及添加剂二水磷酸铁混合, 在 50℃ 下进行反应 5h 并过滤掉不溶渣, 从而实现酸溶除杂, 所得混合液转移至另一反应釜并加入持续以 1.1mL/min 速率通入浓度 30% 的双氧水, 80℃ 下进行反应 6h, 过滤, 得磷酸铁和三次滤液; 所述浸出渣、单质铁粉以及二水磷酸铁的质量之比为 100: 40: 90;

(5) 将二次滤液和三次滤液按照实施例 1 相同处理方法处理得到浓缩物, 所述浓缩物浓水置入一次滤渣并浸出, 浸出时的液固比为 6mL/g, 过滤, 得四次滤液和最终无法进一步提锂的混合渣, 所述四次滤液按照一次滤液处理步骤进行处理。

实施例 7

本文所述废旧磷酸铁锂的回收利用方法的一种实施例，包括以下步骤：

(1) 将 200g 含废旧磷酸铁锂的极片粉末置入 1000mL 的 1mol/L 的硫酸溶液中，用蠕动泵泵入 60mL 浓度为 30% 的双氧水进行浸出 4h，待该选择性提锂的步骤完成后，得浸出液和浸出渣；

(2) 将浸出液用氢氧化钙饱和溶液进行 pH 调节至 8.5、50℃ 沉淀反应 2h 并过滤出沉淀后，得一次滤液和一次滤渣，完成一步除杂；

(3) 将一次滤液经膜系统浓缩后，得到的高浓锂液加入 75g 沉淀剂碳酸钠在 90℃ 沉淀 3h，得锂盐碳酸锂和二次滤液；

(4) 在氮气氛围下，将步骤 (1) 得到浸出渣置入含有 500mL 的 1mol/L 的硫酸溶液的反应釜中，反应 2h 后，随后分阶段加入还原剂单质铁粉及添加剂氢氧化铝混合，在 50℃ 下进行反应 5h 并过滤掉不溶渣，从而实现酸溶除杂，所得混合液转移至另一反应釜并加入持续以 0.8mL/min 速率通入浓度 30% 的双氧水，80℃ 下进行反应 6h，过滤，得磷酸铁和三次滤液；所述浸出渣、单质铁粉以及氢氧化铝的质量之比为 100: 62: 80；

(5) 将二次滤液和三次滤液按照实施例 1 相同处理方法处理得到浓缩物，所述浓缩物浓水置入一次滤渣并浸出，浸出时的液固比为 6mL/g，过滤，得四次滤液和最终无法进一步提锂的混合渣，所述四次滤液按照一次滤液处理步骤进行处理。

实施例 8

本文所述废旧磷酸铁锂的回收利用方法的一种实施例，包括以下步骤：

(1) 将 200g 含废旧磷酸铁锂的极片粉末置入 1000mL 的 1mol/L 的硫酸溶液中，用蠕动泵泵入 60mL 浓度为 30% 的双氧水进行浸出 4h，待该选择性提锂的步骤完成后，得浸出液和浸出渣；

(2) 将浸出液用氢氧化钙饱和溶液进行 pH 调节至 8.5、50℃ 沉淀反应 2h 并过滤出沉淀后，得一次滤液和一次滤渣，完成一步除杂；

(3) 将一次滤液经膜系统浓缩后，得到的高浓锂液加入 75g 沉淀剂碳酸钠在 90℃ 沉淀 3h，得锂盐碳酸锂和二次滤液；

(4) 在氮气氛围下，将步骤 (1) 得到浸出渣置入含有 500mL 的 1mol/L 的

硫酸溶液的反应釜中，反应 1h 后，随后分阶段加入还原剂单质铁粉及添加剂三氧化二钛、八水磷酸亚铁混合，在 50℃ 下进行反应 4h 并过滤掉不溶渣，从而实现酸溶除杂，所得混合液转移至另一反应釜并加入持续以 1.5mL/min 速率通入浓度 30% 的双氧水，80℃ 下进行反应 6h，过滤，得磷酸铁和三次滤液；所述浸出渣、单质铁粉、三氧化二钛、八水磷酸亚铁的质量之比为 100: 62: 80: 80；

(5) 将二次滤液和三次滤液按照实施例 1 相同处理方法处理得到浓缩物，所述浓缩物浓水置入一次滤渣并浸出，浸出时的液固比为 6mL/g，过滤，得四次滤液和最终无法进一步提锂的混合渣，所述四次滤液按照一次滤液处理步骤进行处理。

对比例 1

一种废旧磷酸铁锂的回收利用方法，与实施例 3 的差别仅在于，所述步骤 (5) 中的一次滤渣采用纯水直接浸出，浸出时的液固比为 5mL/g，过滤，得四次滤液和混合渣，所述四次滤液按照一次滤液处理步骤进行处理。

对比例 2

一种废旧磷酸铁锂的回收利用方法，与实施例 3 的差别仅在于，所述步骤 (4) 中的氮气氛围换为空气氛围。

对比例 3

一种废旧磷酸铁锂的回收利用方法，与实施例 3 的差别仅在于，所述步骤 (4) 中不加入添加剂。

对比例 4

一种废旧磷酸铁锂的回收利用方法，与实施例 7 的差别仅在于，所述浸出渣、单质铁粉以及氢氧化铝的质量之比为 100: 62: 300。

对比例 5

一种废旧磷酸铁锂的回收利用方法，与实施例 5 的差别仅在于，所述浸出渣、单质铁粉以及八水磷酸亚铁的质量之比为 100: 52: 400。

对比例 6

一种废旧磷酸铁锂的回收利用方法，与实施例 5 的差别仅在于，所述浸出

渣、单质铁粉以及八水磷酸亚铁的质量之比为 100: 52: 20。

对比例 7

一种废旧磷酸铁锂的回收利用方法，与实施例 4 的差别仅在于，所述步骤 (3) 中的一次滤液采用市售的 MVR 蒸发系统进行浓缩。

对比例 8

一种废旧磷酸铁锂的回收利用方法，与实施例 8 的差别仅在于，所述步骤 (2) 中浸出液调节 pH 后溶液 pH 为 3。

对比例 9

一种废旧磷酸铁锂的回收利用方法，与实施例 8 的差别仅在于，所述步骤 (2) 中浸出液调节 pH 后溶液 pH 为 12。

对比例 10

一种废旧磷酸铁锂的回收利用方法，与实施例 8 的差别仅在于，所述步骤 (5) 中所述浓缩物的 pH=1。

对比例 11

一种废旧磷酸铁锂的回收利用方法，与实施例 8 的差别仅在于，所述步骤 (5) 中所述浓缩物的 pH=6。

对比例 12

一种废旧磷酸铁锂的回收利用方法，与实施例 8 的差别仅在于，所述步骤 (5) 中所述浓缩物获得过程中不经过精滤、超滤处理，除锂元素外的杂质元素总浓度为 0.08g/L。

效果例 1

为了验证本文所述废旧磷酸铁锂的回收利用方法的高效性，检测统计各实施例和对比例所述方法中制备的磷酸铁的杂质含量、磷酸铁产品的铁、磷元素含量及两者的摩尔含量比，以及磷酸铁产品的比表面积，最后统计所述方法的锂回收率，所述锂回收率的计算方法为 $100 - m(\text{混合渣中的锂})/m(\text{磷酸铁锂极片粉中的锂})$ ；若无中水回用系统，只用纯水洗涤含锂混渣，锂的回收率计算方法为

100-m(混合渣中的锂、磷铁渣中的锂、沉锂母液中的锂)/m(磷酸铁锂极片粉中的锂)，最后对制备的锂盐进行纯度检测。

测试结果如表 1、表 2 和表 3 所示。

表 1

方法	锂回收率 (%)	磷酸铁杂质元素浓度 (ppm)						磷酸铁产品			
		Ni	Co	Mn	Cu	Al	Ti	Fe(%)	P(%)	$\frac{n}{(Fe)/n(P)}$	BET (m ² /g)
实施例 1	95.24	1	3	5	1	1	1	36.35	20.51	0.98	5.37
实施例 2	96.77	5	1	1	1	1	5	36.72	20.65	0.98	6.31
实施例 3	96.83	1	3	5	1	1	1	36.39	20.58	0.98	5.54
实施例 4	97.54	1	1	2	2	1	3	36.56	20.73	0.98	5.62
实施例 5	96.97	1	1	4	1	2	1	36.34	20.53	0.98	4.29
实施例 6	96.85	1	1	1	1	1	1	36.21	20.52	0.98	4.51
实施例 7	97.16	3	1	1	1	1	2	36.65	20.67	0.98	6.16
实施例 8	96.61	1	1	1	1	1	1	36.25	20.53	0.98	5.16

表 2

方法	锂回收率 (%)	磷酸铁杂质元素浓度 (ppm)						磷酸铁产品			
		Ni	Co	Mn	Cu	Al	Ti	Fe (%)	P (%)	$\frac{n}{(Fe)/n(P)}$	BET (m ² /g)
对比例 1	91.23	2	3	2	1	1	1	36.49	20.63	0.98	5.54
对比例 2	95.27	1	2	3	3	1	2	35.42	20.04	0.98	3.98
对比例 3	96.64	3	1	2	2	86	147	36.36	20.42	0.99	5.53
对比例 4	96.54	2	1	3	1	12	200	36.51	20.69	0.98	5.37
对比例 5	95.60	3	2	3	1	2	2	39.31	20.37	1.07	6.98
对比例 6	95.29	1	3	2	2	2	74	36.52	20.76	0.98	4.67
对比例 7	96.54	1	3	2	1	3	1	36.22	20.36	0.99	5.57
对比例 8	96.27	3	1	2	2	5	2	36.21	20.57	0.98	5.26
对比例 9	90.17	1	2	1	1	1	1	36.41	20.66	0.98	5.46
对比例 10	94.36	1	1	2	1	3	1	36.39	20.57	0.98	5.38
对比例 11	92.40	1	2	1	1	1	1	36.78	20.68	0.99	5.66
对比例 12	95.67	1	2	1	1	1	1	36.88	20.63	0.99	5.74

表 3

方法	Li ₂ CO ₃ 含量 (%)	杂质含量 (%)									
		Na	Mg	K	Fe	Zn	Pb	Si	Al	Mn	Ni
实施例 1	99.66	0.021	0.008	0.001	0.001	0.0001	0.0003	0.0024	0.0008	0.0001	0.0086
实施例 3	99.69	0.020	0.006	0.001	0.001	0.0001	0.0001	0.0029	0.0006	0.0001	0.001
实施	99.86	0.019	0.005	0.001	0.001	0.0001	0.0001	0.0026	0.0004	0.0001	0.001

例 4											
实施 例 5	99.85	0.020	0.007	0.001	0.001	0.0001	0.0001	0.0023	0.0003	0.0001	0.001
实施 例 6	99.76	0.018	0.006	0.001	0.001	0.0001	0.0001	0.0024	0.0005	0.0001	0.001
实施 例 7	99.73	0.017	0.007	0.001	0.001	0.0001	0.0001	0.0025	0.0003	0.0001	0.001
实施 例 8	99.89	0.019	0.006	0.001	0.001	0.0001	0.0001	0.0021	0.0004	0.0001	0.001
对比 例 1	98.45	0.056	0.0064	0.007	0.0042	0.0089	0.0014	0.0035	0.0015	0.0025	0.0047
对比 例 2	99.87	0.014	0.005	0.001	0.001	0.0001	0.0001	0.0024	0.0005	0.0001	0.001
对比 例 3	99.82	0.012	0.004	0.001	0.001	0.0001	0.0001	0.0021	0.0001	0.0001	0.001
对比 例 4	99.67	0.014	0.001	0.001	0.001	0.0001	0.0001	0.0024	0.0001	0.0001	0.001
对比 例 5	99.75	0.010	0.003	0.001	0.001	0.0001	0.0001	0.0022	0.0003	0.0001	0.001
对比 例 6	99.79	0.018	0.005	0.001	0.001	0.0001	0.0001	0.0017	0.0001	0.0001	0.001
对比 例 7	98.55	0.078	0.0074	0.009	0.0057	0.0029	0.0024	0.0044	0.0016	0.0028	0.0037
对比 例 8	98.14	0.097	0.0176	0.019	0.0098	0.0045	0.0041	0.0072	0.0096	0.0057	0.0063
对比 例 9	99.74	0.018	0.0010	0.003	0.0001	0.0001	0.0001	0.0024	0.0005	0.0001	0.001
对比 例 10	98.17	0.064	0.0137	0.024	0.0081	0.0049	0.0059	0.0063	0.0076	0.0066	0.0049

对比 例 11	99.67	0.015	0.005	0.001	0.0002	0.0001	0.0001	0.0016	0.0005	0.0001	0.001
对比 例 12	97.26	0.099	0.0240	0.099	0.0105	0.0108	0.0179	0.0098	0.0116	0.0088	0.0079

从表 1 和 2 可以明显看出，本文所述废旧磷酸铁锂的回收方法经过实施后，锂回收率可以达到 96%以上，而制备的磷酸铁产品纯度高，主要的杂质浓度最高不超过 5ppm，同时比表面积适中，磷铁比与标准品对应。相比之下，对比例 1 所述方法中并没有对二次滤液和三次滤液进行回收并对一次滤渣进行浸出，因此无法充分回收废旧磷酸铁锂中的锂离子，锂回收率低；对比例 2 所述方法中浸出渣的转化过程并没有在氮气气氛下进行，在空气氛围下溶解时会造成部分铁和磷流失，制备产品的铁和磷元素含量较低，且制备的产品比表面积较低；对比例 3 产品在浸出渣转换时并没有引入添加剂进行协同作用，因此无法实现良好的除杂沉淀效果，钛杂质浓度较高，导致最终制备的产品的钛含量也相对较高，同时磷酸铁产品的产率低；然而对比例 4 产品中引入的添加剂氢氧化铝含量过高，使得最终产品的铝元素偏高，说明在所述方法中添加剂的添加量不能过多，而类似地，对比例 5 产品中八水磷酸亚铁的添加量过多，磷酸铁和品质 and 比表面积均不理想；对比例 6 中添加剂的添加量过少，与对比例 3 类似，钛杂质无法有效去除。对比例 7 采用了相对常规的 MVR 蒸发系统对一次滤液进行蒸发浓缩，该方法相比于膜浓缩工艺容易造成锂离子的损失；对比例 8 和对比例 9 在进行浸出液 pH 调节时过高或过低，导致制备的锂盐产品杂质浓度过高或者锂回收率过低。而在对比例 10 和对比例 11 中，由于对一次滤渣进行浸出时的浓缩物 pH 过高或过低，导致所述过程的锂离子回收率较低或者所得锂盐的杂质含量较高。对比例 12 中浓缩物本身的杂质含量过高，因此导致最终的锂盐杂质含量也较高。

最后所应当说明的是，以上实施例仅用以说明本文的技术方案而非对本文保护范围的限制，尽管参照较佳实施例对本申请作了详细说明，本领域的普通技术人员应当理解，可以对本文的技术方案进行修改或者等同替换，但并不脱离本文技术方案的实质和范围。

权 利 要 求 书

1、一种废旧磷酸铁锂的回收利用方法，其特征在于，包括以下步骤：

将含废旧磷酸铁锂的极片置入含第一氧化剂的酸溶液中浸出，得浸出液和浸出渣；

将浸出液经 pH 调节至 8~9、沉淀杂质及过滤后，得一次滤液和一次滤渣；

将一次滤液经膜系统浓缩后，加入沉淀剂沉淀，得锂盐和二次滤液；

将浸出渣在惰性气氛下与酸溶液进行反应，随后加入还原剂及添加剂混合反应，过滤，所得混合液加入第二氧化剂进行反应，过滤，得磷酸铁和三次滤液；所述还原剂为单质铁，所述添加剂为二水磷酸铁、八水磷酸亚铁、一水磷酸氢钛、氢氧化铝、二氧化钛、三氧化二钛中的至少一种；所述浸出渣、还原剂及添加剂的质量之比为 100: (20~65): (50~200)；

将二次滤液和三次滤液混合并调节 pH 至 9~10，过滤，随后调节 pH 至 4~6 后并再次过滤；所得滤液经精滤、超滤和反渗透处理后，得纯化水和 pH 为 2~4 的浓缩物，所述浓缩物置入一次滤渣并浸出，过滤，得四次滤液，按照一次滤液处理步骤进行处理。

2、如权利要求 1 所述废旧磷酸铁锂的回收利用方法，其特征在于，所述第一氧化剂为氧气、双氧水、过硫酸钠中的至少一种；所述酸溶液为硫酸、盐酸中的至少一种的水溶液。

3、如权利要求 1 所述废旧磷酸铁锂的回收利用方法，其特征在于，所述膜系统依次包括纳滤膜系统和反渗透膜系统。

4、如权利要求 1 所述废旧磷酸铁锂的回收利用方法，其特征在于，所述沉淀剂为碳酸钠、十二水磷酸钠中的至少一种，所述沉淀时的温度为 80~100℃，时间为 2~4h。

5、如权利要求 1 所述废旧磷酸铁锂的回收利用方法，其特征在于，所述浸出渣与还原剂及添加剂进行反应的时间为 3~6h。

6、如权利要求 1 所述废旧磷酸铁锂的回收利用方法，其特征在于，所述第二氧化剂为氧气、双氧水中的一种。

7、如权利要求 6 所述废旧磷酸铁锂的回收利用方法，其特征在于，所述第二氧化剂为双氧水时，所述双氧水的添加速率为 0.7~1.1mL/min。

8、如权利要求 6 所述废旧磷酸铁锂的回收利用方法，其特征在于，所述第二氧化剂为氧气时，所述通入的氧气的压力为 1.2~1.5MPa。

9、如权利要求 1 所述废旧磷酸铁锂的回收利用方法，其特征在于，所述混合液与第二氧化剂反应时的温度 $\geq 80^{\circ}\text{C}$ 。

10、如权利要求 1 所述废旧磷酸铁锂的回收利用方法，其特征在于，所述浓缩物浸出一次滤渣时的单位用量为 3~7mL/g。

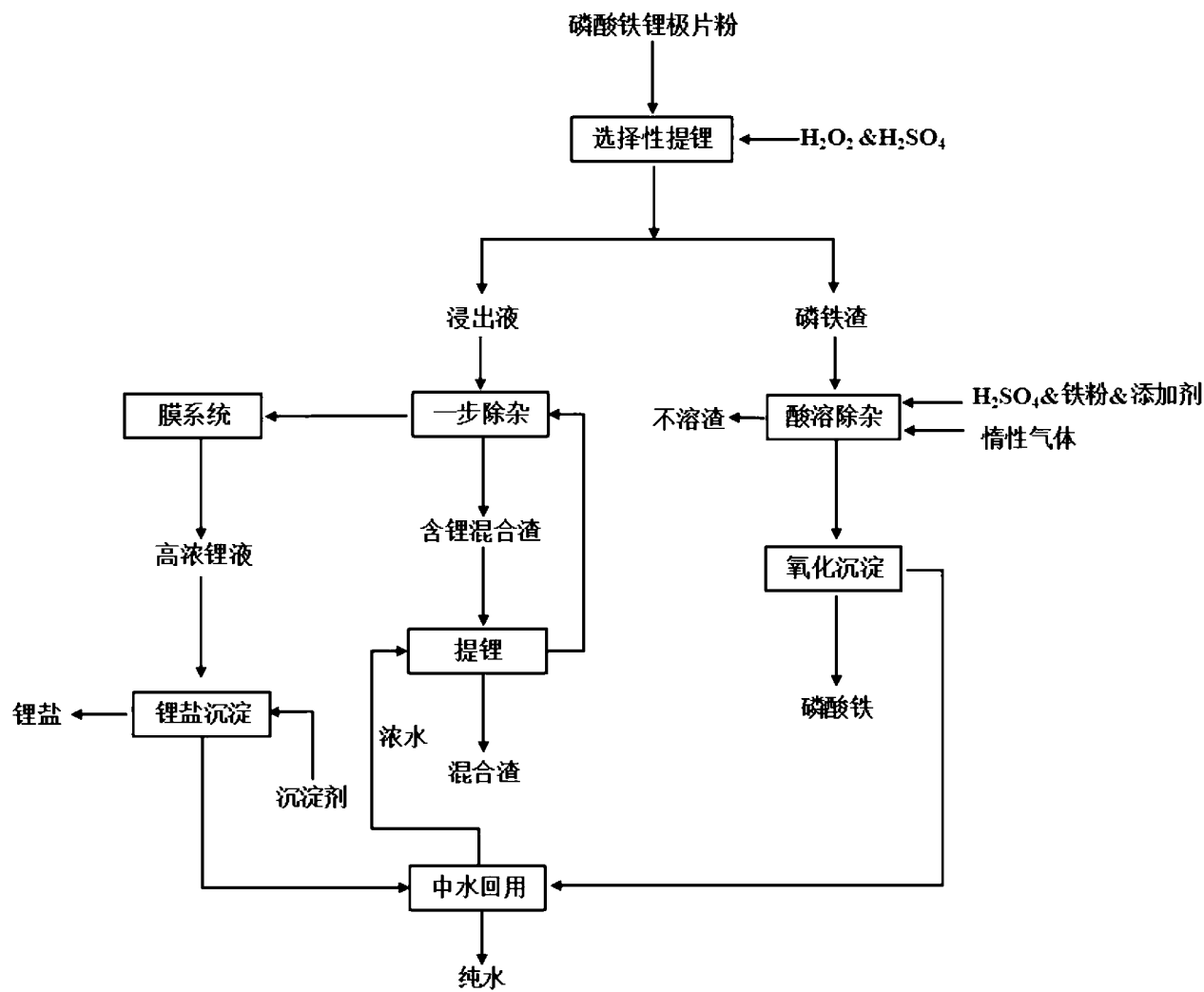


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/121522

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01D 15/08(2006.01)i; C01B 25/37(2006.01)i; C01B 25/30(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)

IPC:C01D,C01B,H01M

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)

CNABS, CNTXT, DWPI, ENTXT, ENTXTC, CNKI, Patents, 读秀, DUXIU, 中国期刊网全文数据库, CJFD: 广东邦普循环科技有限公司, 湖南邦普循环科技有限公司, 唐雪姣, 李长东, 阮丁山, 陈若葵, 段金亮, 夏阳, 废旧, 磷酸铁锂, LiFePO₄, LFP, 回收, 再生, 酸浸, 氧化, 还原, 过滤, 浓缩, 膜, 精滤, 超滤, 反渗透, recover+, regenerat+, waste, spent, lithium iron phosphate, acid dipp+, leach+, reduc+, oxidat+, filt+, concentrat+, film, ultrafiltration, UF, RO, reverse osmos+, antiosmosis, GUANGDONG BRUNP, BRUNP

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 116002646 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 25 April 2023 (2023-04-25) description, paragraphs 0007-0014 and 0029-0032, and specific embodiments, and claim 1	1-10
A	CN 112678791 A (HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. et al.) 20 April 2021 (2021-04-20) description, paragraphs 0006-0010 and 0026-0028, and specific embodiments	1-10
A	CN 115304042 A (ZHENGZHOU INSTITUTE OF EMERGING INDUSTRIAL TECHNOLOGY et al.) 08 November 2022 (2022-11-08) description, paragraphs 0005-0020, and specific embodiments, and the claims	1-10
A	CN 109950651 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 28 June 2019 (2019-06-28) entire description	1-10
A	CN 114572950 A (YICHANG YIHUA-BRUNP NEW MATERIAL CO., LTD. et al.) 03 June 2022 (2022-06-03) entire description	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
 “D” document cited by the applicant in the international application
 “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

04 June 2024

Date of mailing of the international search report

07 June 2024

Name and mailing address of the ISA/CN

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/121522

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 109193059 A (WANG SHUZHEN) 11 January 2019 (2019-01-11) entire description	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/121522

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	116002646	A	25 April 2023	None	
CN	112678791	A	20 April 2021	None	
CN	115304042	A	08 November 2022	None	
CN	109950651	A	28 June 2019	None	
CN	114572950	A	03 June 2022	None	
CN	109193059	A	11 January 2019	None	

A. 主题的分类

C01D 15/08(2006.01)i; C01B 25/37(2006.01)i; C01B 25/30(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)

IPC:C01D,C01B,H01M

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))

CNABS,CNXTXT,DWPI,ENTXT,ENTXTC,CNKI,Patentics,读秀, 中国期刊网全文数据库:广东邦普循环科技有限公司, 湖南邦普循环科技有限公司,唐雪姣,李长东,阮丁山,陈若葵,段金亮,夏阳,废旧,磷酸铁锂,LiFePO4,LFP,回收,再生,酸浸,氧化,还原,过滤,浓缩,膜,精滤,超滤,反渗透,recover+,regenerat+,waste,spent,lithium iron phosphate,acid dipp+,leach+,reduc+,oxidat+,filt+,concentrat+,film,ultrafiltration,UF,RO, reverse osmos+,antiosmosis, GUANGDONG BRUNP,BRUNP

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
A	CN 116002646 A (中南大学) 2023年4月25日 (2023 - 04 - 25) 说明书第0007-0014、0029-0032段, 具体实施方式, 权利要求1	1-10
A	CN 112678791 A (湖南邦普循环科技有限公司等) 2021年4月20日 (2021 - 04 - 20) 说明书第0006-0010、0026-0028段, 具体实施方式	1-10
A	CN 115304042 A (郑州中科新兴产业技术研究院等) 2022年11月8日 (2022 - 11 - 08) 说明书第0005-0020段, 具体实施方式, 权利要求书	1-10
A	CN 109950651 A (中南大学) 2019年6月28日 (2019 - 06 - 28) 说明书全文	1-10
A	CN 114572950 A (宜昌邦普宜化新材料有限公司等) 2022年6月3日 (2022 - 06 - 03) 说明书全文	1-10
A	CN 109193059 A (王书珍) 2019年1月11日 (2019 - 01 - 11) 说明书全文	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

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“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

2024年6月4日

国际检索报告邮寄日期

2024年6月7日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

刘文霞

电话号码 (+86) 010-53960070

PCT/ISA/210 表(第2页) (2022年7月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2023/121522

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	116002646	A	2023年4月25日	无	
CN	112678791	A	2021年4月20日	无	
CN	115304042	A	2022年11月8日	无	
CN	109950651	A	2019年6月28日	无	
CN	114572950	A	2022年6月3日	无	
CN	109193059	A	2019年1月11日	无	