



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113772649 A

(43) 申请公布日 2021.12.10

(21) 申请号 202111247999.6

(22) 申请日 2021.10.26

(71) 申请人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号

(72) 发明人 杨越 宋绍乐 孙淼淼 孙伟  
唐鸿鹄

(74) 专利代理机构 长沙市融智专利事务所(普通合伙) 43114

代理人 蒋太炜

(51) Int.Cl.

C01B 25/37 (2006.01)

H01M 10/54 (2006.01)

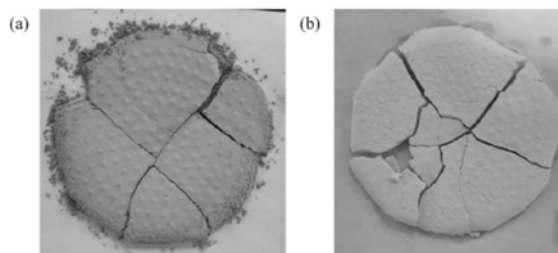
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

### (54) 发明名称

一种废旧磷酸铁锂正极粉回收再生制备电池级磷酸铁的方法

### (57) 摘要

本发明属于废旧锂离子电池正极材料回收技术领域,具体公开了一种废旧磷酸铁锂正极粉回收再生制备电池级磷酸铁的方法。所述的一种废旧磷酸铁锂正极粉回收再生制备电池级磷酸铁的方法,首先将废旧磷酸铁锂正极材料使用酸和双氧水选择性浸出有价金属锂,之后通过硫酸使铁浸出到溶液中,得到富铁浸出液,然后通过调节pH合成水合磷酸铁,最后通过焙烧得到正磷酸铁。



1. 一种废旧磷酸铁锂正极粉回收再生制备电池级磷酸铁的方法, 其特征在于: 按液固比4-6mL/g的比例将废旧磷酸铁锂正极材料加入到第一段浸出剂, 进行第一段浸出, 得到富锂的浸出液和第一段浸出渣;

按液固比8-12mL/g将第一段浸出渣加入到第二段浸出剂中; 进行第二段浸出, 得到富铁的浸出液; 将富铁浸出液用碱调节pH值, 得到水合磷酸铁粗制品; 粗制品经磷酸洗涤后得到高纯二水合磷酸铁, 之后经高温焙烧得到磷酸铁; 第一段浸出剂由双氧水和硫酸、盐酸、硝酸中的至少一种组成, 第一段浸出所用试剂中酸的浓度为0.8~1.2mol/L、双氧水的浓度为5~15vol%, 且浸出温度小于等于60℃;

第二段浸出剂为硫酸、盐酸、硝酸中的一种, 其浓度为1.8~2.5mol/L、优选为2~2.5mol/L, 且浸出温度为75-90℃。

2. 如权利要求1所述的一种废旧磷酸铁锂正极粉回收再生制备电池级磷酸铁的方法, 其特征在于: 废旧磷酸铁锂正极粉中Fe、P、Li含量分别为23~28%、12~16%、3~4%, 主要杂质为石墨, 约占20~30%。

3. 如权利要求1所述的一种废旧磷酸铁锂正极粉回收再生制备电池级磷酸铁的方法, 其特征在于: 所述的一段浸出温度为40~60℃, 浸出时间为0.5~2h, 液固比为4~6ml/g, Li的浸出率为95~99.5%, Fe、P损失率为1~5%。

4. 如权利要求1所述的一种废旧磷酸铁锂正极粉回收再生制备电池级磷酸铁的方法, 其特征在于: 所述的第二段浸出温度为75~85℃, 浸出时间为1~3h, 液固比为8~12mL/g, Fe、P浸出率为90~97%, 渣中Fe、P、Li的含量小于1%。

5. 如权利要求1所述的一种废旧磷酸铁锂正极粉回收再生制备电池级磷酸铁的方法, 其特征在于: 调节富铁浸出液pH值时, 所采用的碱为氢氧化钠、碳酸钠、氨水。

6. 如权利要求5所述的一种废旧磷酸铁锂正极粉回收再生制备电池级磷酸铁的方法, 其特征在于: 合成磷酸铁时, pH值控制在1.5~2.5, 具体加药方式为在pH低于1.5时, 使用氢氧化钠滴加, 在pH高于1.5时, 使用碳酸钠或氨水滴加的方式, 尽量避免局部过碱, 在pH达到所需条件时, 升高温度至90℃反应0.5~2h, 析出的沉淀即为水合磷酸铁粗制品。

7. 如权利要求6所述的一种废旧磷酸铁锂正极粉回收再生制备电池级磷酸铁的方法, 其特征在于: 合成的水合磷酸铁粗制品, 经酸洗涤, 使局部过碱生成的碱式磷酸铁和氢氧化铁转化为水和磷酸铁, 再经水洗条, 以去除碱液中带入的钠离子、碳酸根离子或铵离子。

8. 如权利要求6所述的一种废旧磷酸铁锂正极粉回收再生制备电池级磷酸铁的方法, 其特征在于: 水合磷酸铁经600~700℃下焙烧1~3h, 得到无水磷酸铁。

9. 如权利要求6所述的一种废旧磷酸铁锂正极粉回收再生制备电池级磷酸铁的方法, 其特征在于: 在整个流程中Fe、P的综合回收率可达到85~90%。

## 一种废旧磷酸铁锂正极粉回收再生制备电池级磷酸铁的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种废旧磷酸铁锂正极粉回收再生制备电池级磷酸铁的方法,属于废旧电池正极材料回收处理技术领域。

### 技术背景

[0002] 磷酸铁锂电池材料与镍钴锰酸锂、钴酸锂、锰酸锂等正极材料相比,具有原料来源广泛、安全性能突出、循环性能好、热稳定性好、成本低、无环境污染等特点,是动力锂电池的理想材料。近年来,磷酸铁锂在市场中的占有率更是不断增加,然而尽管磷酸铁锂电池是一种绿色能源,但是若不妥善处理,仍会造成严重的环境问题。

[0003] 当前对磷酸铁锂电池中正极废料的处理工艺研究是磷酸铁锂电池及其生产废料的回收与资源化的关键问题。湿法工业是回收废旧磷酸铁锂正极活性物质的主流工艺为湿法工艺,当前大多数人主要通过将废料中的金属离子浸出,然后通过分步沉淀分离转化为磷酸铁、氢氧化铁、碳酸锂、磷酸锂等工业原料,然而这些方法仍然存在着Fe、P回收率低或Li损失率高或磷酸铁纯度低等问题。如专利CN 113501510A中,其虽然涉及到了通过Li、Fe分级浸出并分别回收Li、Fe的工艺,但该技术中并未涉及到如何在确保Li的回收率以及产品纯度的同时提升Fe的回收率。

[0004] 本发明通过Li、Fe分级浸出,通过控制酸浓度和双氧水用量,优先实现Li的选择性分离,在富锂浸出液中Fe的含量低,避免了合成碳酸锂时氢氧化铁或磷酸铁的大量析出,减少了Li的夹带损失;Fe则经浸出、合成、洗涤、焙烧最终得到电池级的磷酸铁,实现了磷酸铁锂废料的高效、绿色、经济回收。

### 发明内容

[0005] 针对现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种废旧磷酸铁锂正极粉高效率回收再生制备高纯磷酸铁的方法。

[0006] 本发明一种废旧磷酸铁锂正极粉回收再生制备高纯磷酸铁的方法,按液固比3-5mL/g的比例将废旧磷酸铁锂正极材料加入到第一段浸出剂,进行第一段浸出,得到富锂的浸出液和第一段浸出渣;

[0007] 按液固比7-9mL/g将第一段浸出渣加入到第二段浸出剂中;进行第二段浸出,得到富铁的浸出液;将富铁浸出液用碱调节pH值,得到水合磷酸铁粗制品;粗制品经磷酸洗涤后得到高纯二水合磷酸铁,之后经高温焙烧得到磷酸铁;第一段浸出剂由双氧水和硫酸、盐酸、硝酸中的至少一种组成,第一段浸出所用试剂中酸的浓度为0.8~1.2mol/L、双氧水的浓度为5~15vol%,且浸出温度小于等于60℃;

[0008] 第二段浸出剂为硫酸、盐酸、硝酸中的一种,其浓度为1.8~2.5mol/L、优选为2~2.5mol/L,且浸出温度为75-90℃。

[0009] 在本发明中,尽可能避免使用有机酸和有机物进行低温的第一段浸出(即浸出温度要小于60℃),其目的在于减少双氧水高温下的挥发,使二价铁尽可能氧化为三价铁,从

而尽可能的减少Fe进入富锂浸出液中。这为后续高纯碳酸锂的回收提供了必要条件;同时也为后续高回收率、高纯度磷酸铁的回收提供了必要条件。

[0010] 本发明一种废旧磷酸铁锂正极粉回收再生制备高纯磷酸铁的方法,废旧磷酸铁锂正极粉中Fe、P、Li含量分别为23~28%、12~16%,3~4%,主要杂质为石墨,约占20~30%。

[0011] 本发明一种废旧磷酸铁锂正极粉回收再生制备高纯磷酸铁的方法,所述的一段浸出温度为40~60℃,浸出时间为0.5~2h、优选为0.5~1h,液固比为4~6ml/g,Li的浸出率为95~99.5%,Fe、P损失率为1~5%。

[0012] 本发明一种废旧磷酸铁锂正极粉回收再生制备高纯磷酸铁的方法,所述的第二段浸出温度为75~85℃,浸出时间为1~3h、优选为2~3h,液固比为8~12mL/g,Fe、P浸出率为90~97%,渣中Fe、P、Li的含量小于1%。

[0013] 本发明一种废旧磷酸铁锂正极粉回收再生制备高纯磷酸铁的方法,调节富铁浸出液pH值时,所采用的碱为氢氧化钠、碳酸钠、氨水。

[0014] 本发明一种废旧磷酸铁锂正极粉回收再生制备高纯磷酸铁的方法,合成磷酸铁时,pH值控制在1.5~2.5、优选为2~2.5,具体加药方式为在pH低于1时,可使用氢氧化钠滴加,在pH高于2.5时,使用碳酸钠或氨水缓慢加入,尽量避免局部过碱,在pH达到所需条件时,升高温度至90℃反应0.5~2h,析出的沉淀即为水合磷酸铁粗制品。

[0015] 本发明一种废旧磷酸铁锂正极粉回收再生制备高纯磷酸铁的方法,合成的水合磷酸铁粗制品,经酸洗涤,使局部过碱生成的碱式磷酸铁和氢氧化铁转化为水和磷酸铁,再经水洗条,以去除碱液中带入的钠离子、碳酸根离子或铵离子。

[0016] 作为优选;本发明所述的一种废旧磷酸铁锂制备高纯磷酸铁的方法,合成的水合磷酸铁粗制品,经磷酸洗涤,使局部过碱生成的碱式磷酸铁和氢氧化铁转化为水和磷酸铁,磷酸用量优选为0.1~0.3mol/L。

[0017] 本发明一种废旧磷酸铁锂正极粉回收再生制备高纯磷酸铁的方法,水合磷酸铁经600~700℃下焙烧1~3h,得到无水磷酸铁。

[0018] 本发明一种废旧磷酸铁锂正极粉回收再生制备高纯磷酸铁的方法,所得磷酸铁的粒度小于10微米。优化后可为3-5微米。

[0019] 本发明一种废旧磷酸铁锂正极粉回收再生制备高纯磷酸铁的方法,在整个流程中Fe、P的综合回收率可达到85~90%。

[0020] 本发明所述的废旧磷酸铁锂正极材料可采用行业内常规方法获得,例如,采用现有常规的拆解、破碎、剥离、筛分等方法获得正极材料粉。

[0021] 原理和优势

[0022] 本发明采用Li、Fe分级浸出的方式,一方面可以使锂得到优先浸出,解决了Li、Fe共浸后续合成磷酸铁时,由于大量沉淀夹带锂的析出,从而造成锂损失的问题;另一方面,通过第一段浸出,可以使机械破碎时携带的少量铝、铜及可能存在的镍、钴、锰伴随锂选择性进入到第一段浸出液中,从而减少了富铁浸出液中杂质的含量,使得产品中杂质含量均小于100ppm。本发明第一阶段采用低浓度酸和低温度浸出,就是要确保Li尽可能的浸出且铁尽可能不损失;第二阶段采用高温、高浓度、高液固比的浸出,就是要确保铁的尽可能浸出。

[0023] 本发明通过使用磷酸对水合磷酸铁粗制品洗涤,可以使合成过程中由于局部过碱从而生成的碱式磷酸铁和氢氧化铁,保证了产品中的合理磷铁比,最终得到符合国标要求的电池级磷酸铁,且所得磷酸铁的粒度小于10微米。

## 附图说明

[0024] 附图1为实施3所得中间产物的实物图;其中(a)为洗涤转化前水合磷酸铁图,(b)为洗涤转化后水合磷酸铁的实物图。

## 具体实施方式

[0025] 下面结合具体实施实例对本发明进行具体说明。

### [0026] 实施例1

[0027] 取100g废旧磷酸铁锂正极废料置于1L烧杯中,第一段浸出时温度为60℃,反应时间1h,液固比为4mL/g,硫酸浓度为1mol/L,双氧水浓度为10V%,获得富锂的浸出液和第一段浸出渣,其中锂浸出率为97.5%,铁损失率为1.5%;第一段浸出渣经第二段浸出,硫酸浓度为2mol/L,液固比为8:1,在80℃下浸出2h,得到富铁液和第二段浸出渣,其中铁的浸出率为95%,渣中铁含量小于1%。合成磷酸铁时pH调至2.2,得到磷酸铁粗制品,磷酸铁粗制品经0.2mol/L磷酸于85℃下洗涤2h,得到高纯水和磷酸铁,再经600℃焙烧2h,得到电池级磷酸铁。整个流程中铁的综合回收率为86%。

### [0028] 实施例2:

[0029] 和实施例1相比,区别仅在于一段浸出时硫酸改为盐酸;具体为:

[0030] 取100g废旧磷酸铁锂正极废料置于1L烧杯中,第一段浸出时温度为60℃,反应时间1h,液固比为4mL/g,盐酸的浓度为1mol/L,双氧水浓度为10%,获得富锂的浸出液和第一段浸出渣,其中锂浸出率为95%,铁损失率为0.5%;第一段浸出渣经第二段浸出,硫酸浓度为2mol/L,液固比为8:1,在80℃下浸出2h,得到富铁液和第二段浸出渣,其中铁的浸出率为93%,渣中铁含量小于1%。合成磷酸铁时pH调至2.2,得到磷酸铁粗制品,磷酸铁粗制品经0.2mol/L磷酸于85℃下洗涤2h,得到水和磷酸铁,再经600℃焙烧2h,得到电池级磷酸铁。整个流程中铁的综合回收率为87%。

### [0031] 实施例3:

[0032] 和实施例1相比,区别仅在于二段浸出时所用的酸度增加至2.5mol/L。

[0033] 取100g废旧磷酸铁锂正极废料置于1L烧杯中,第一段浸出时温度为60℃,反应时间1h,液固比为4mL:g,硫酸用量为1mol/L,双氧水用量为10%,获得富锂的浸出液和第一段浸出渣,其中锂浸出率为97.5%,铁损失率为1.5%;第一段浸出渣经第二段浸出,硫酸浓度为2.5mol/L,液固比为8:1,在80℃下浸出2h,得到富铁液和第二段浸出渣,其中铁的浸出率为97%,渣中铁含量小于1%。合成磷酸铁时pH调至2.2,得到磷酸铁粗制品,磷酸铁粗制品经0.2mol/L磷酸于85℃下洗涤2h,得到水和磷酸铁,再经600℃焙烧2h,得到电池级磷酸铁。整个流程中铁的综合回收率为90%。

### [0034] 实施例4:

[0035] 和实施例1相比,合成磷酸铁时pH有2.2降为2.0

[0036] 取100g废旧磷酸铁锂正极废料置于1L烧杯中,第一段浸出时温度为60℃,反应时

间1h,液固比为4mL:g,硫酸用量为1mol/L,双氧水用量为10%,获得富锂的浸出液和第一段浸出渣,其中锂浸出率为97.5%,铁损失率为1.5%;浸出渣A经第二段浸出,硫酸浓度为2mol/L,液固比为8:1,在80℃下浸出2h,得到富铁液和第二段浸出渣,其中铁的富集率为95%,渣中铁含量小于1%。合成磷酸铁时pH调至2.0,得到磷酸铁粗制品,磷酸铁粗制品经0.2mol/L磷酸于85℃下洗涤2h,得到水和磷酸铁,再经600℃焙烧2h,得到电池级磷酸铁。整个流程中铁的综合回收率为85%。

[0037] 对比例1:

[0038] 和实施例1相比,区别仅在于,一段浸出时酸浓度不同。

[0039] 取100g废旧磷酸铁锂正极废料置于1L烧杯中,第一段浸出时温度为60℃,反应时间1h,液固比为4mL:g,硫酸用量为0.5mol/L,双氧水用量为10%,获得富锂的浸出液和第一段浸出渣,其中锂浸出率为57%,铁损失率为0.1%;第一段浸出渣经第二段浸出,硫酸浓度为2mol/L,液固比为8:1,在80℃下浸出2h,得到富铁液和第二段浸出渣,其中铁的富集率为93%。合成磷酸铁时pH调至2.2,得到磷酸铁粗制品,磷酸铁粗制品经0.2mol/L磷酸于85℃下洗涤2h,得到水和磷酸铁,再经600℃焙烧2h,得到的磷酸铁杂质较多,不符合电池级标准。整个流程中铁的综合回收率为81%。

[0040] 对比例2:

[0041] 和实施例1相比,区别仅在于,第二段浸出酸浓度不同。

[0042] 取100g废旧磷酸铁锂正极废料置于1L烧杯中,第一段浸出时温度为60℃,反应时间1h,液固比为4mL:g,硫酸用量为1mol/L,双氧水用量为10%,获得富锂的浸出液和第一段浸出渣,其中锂浸出率为97.5%,铁损失率为1.5%;第一段浸出渣经第二段浸出,硫酸浓度为1mol/L,液固比为8:1,在80℃下浸出2h,得到富铁液和第二段浸出渣,其中铁的富集率为46%。合成磷酸铁时pH调至2.2,得到磷酸铁粗制品,磷酸铁粗制品经0.2mol/L磷酸于85℃下洗涤2h,得到水和磷酸铁,再经600℃焙烧2h,得到电池级磷酸铁。整个流程中铁的综合回收率为40%。

[0043] 对比例3:

[0044] 和实施例1相比,区别在于第二段浸出时温度不同。

[0045] 取100g废旧磷酸铁锂正极废料置于1L烧杯中,第一段浸出时温度为60℃,反应时间1h,液固比为4mL:g,硫酸用量为1mol/L,双氧水用量为10%,获得富锂的浸出液和第一段浸出渣,其中锂浸出率为97.5%,铁损失率为1.5%;第一段浸出渣经第二段浸出,硫酸浓度为2mol/L,液固比为8:1,在室温下浸出2h,得到富铁液和第二段浸出渣,其中铁的浸出率为77%。合成磷酸铁时pH调至2.2,得到磷酸铁粗制品,磷酸铁粗制品经0.2mol/L磷酸于85℃下洗涤2h,得到水和磷酸铁,再经600℃焙烧2h,得到电池级磷酸铁。整个流程中铁的综合回收率为71%。

[0046] 对比例4:

[0047] 和实施例1相比,区别在于合成磷酸铁时未经磷酸洗涤。

[0048] 取100g废旧磷酸铁锂正极废料置于1L烧杯中,第一段浸出时温度为60℃,反应时间1h,液固比为4mL:g,硫酸用量为1mol/L,双氧水用量为10%,获得富锂的浸出液和第一段浸出渣A,其中锂浸出率为97.5%,铁损失率为1.5%;第一段浸出渣经第二段浸出,硫酸浓度为2mol/L,液固比为8:1,在80℃下浸出2h,得到富铁液和第二段浸出渣,其中铁的富集率

为95%，渣中铁含量小于1%。合成磷酸铁时pH调至2.2，得到磷酸铁粗制品，再经600℃焙烧2h，得到磷酸铁产品中，磷铁比不符合国家标准要求。

[0049] 以上内容是结合具体的优选实施方式对本发明所做的进一步详细说明，不能认定本发明的具体实施只局限于这些说明。对于本发明所述技术领域的技术人员来说，在不脱离本发明构思的前提下，所做出得若干等同替代或明显变性，都应视为属于本发明的保护范围。

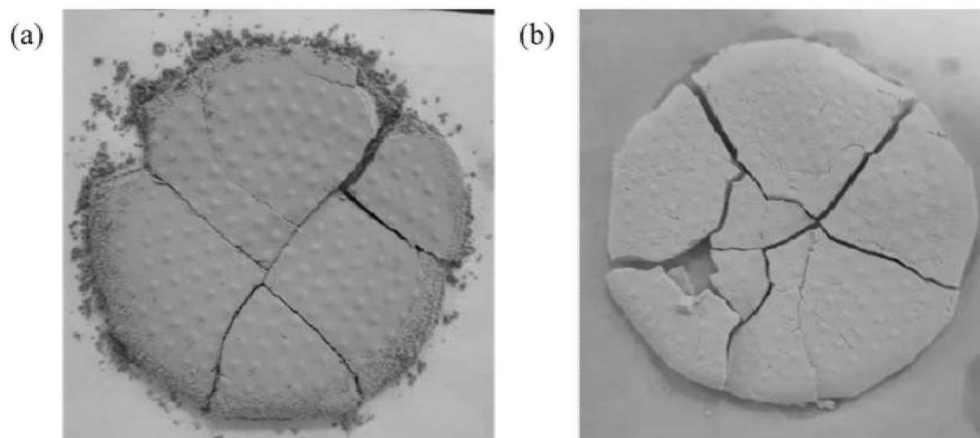


图1