

(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
2024 年 2 月 1 日 (01.02.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/021237 A1

- (51) 国际专利分类号:
C22B 1/00 (2006.01) **C22B 7/00** (2006.01)
C22B 3/38 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2022/117488
- (22) 国际申请日: 2022 年 9 月 7 日 (07.09.2022)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202210879866.9 2022年7月25日 (25.07.2022) CN
- (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, Guangdong 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, Hunan 410600 (CN)。

(72) 发明人: 夏阳(XIA, Yang); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号, Guangdong 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, Guangdong 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, Guangdong 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, Guangdong 528137 (CN)。 乔延超(QIAO, Yanchao); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号, Guangdong 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, Guangdong 528137 (CN)。

(54) Title: RECOVERY METHOD FOR LITHIUM IRON PHOSPHATE

(54) 发明名称: 一种磷酸铁锂的回收方法

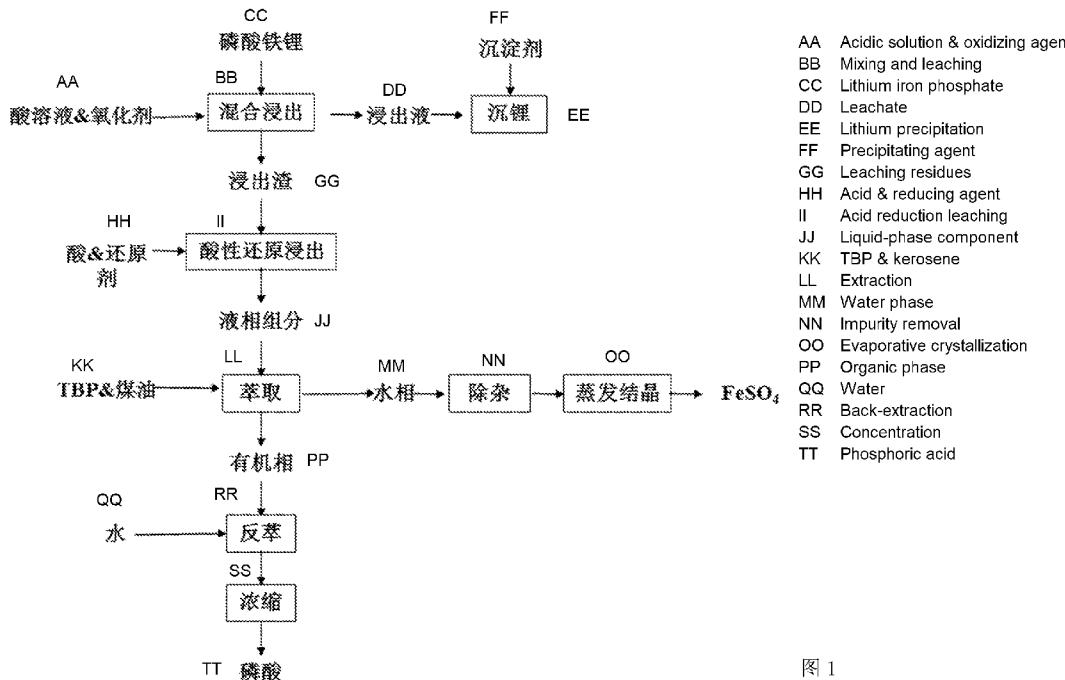


图 1

(57) Abstract: A recovery method for lithium iron phosphate. The method specifically comprises: mixing lithium iron phosphate and an acidic solution to prepare a slurry, mixing and leaching the resulting slurry and an oxidizing agent, and collecting a leachate and leaching residues; precipitating lithium from the leachate; subjecting the leaching residues to acid reduction leaching, so as to obtain a liquid-phase component; extracting the liquid-phase component, so as to obtain a water phase and an organic phase, wherein an extraction system used for extraction comprises TBP; separating an iron compound from the water phase; and back-extracting the organic phase, and separating a phosphorus compound from the resulting back-extracted phase. The recovery method provided can



(74) 代理人: 广州嘉权专利商标事务有限公司 (JIAQUAN IP LAW); 中国广东省广州市天河区黄埔大道西100号富力盈泰广场A栋910, Guangdong 510627 (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, 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, 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, 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, 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)。

根据细则4.17的声明:

— 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

separately recover iron, phosphorus and lithium in lithium iron phosphate, thereby realizing high-selectivity comprehensive recovery.

(57) 摘要: 一种磷酸铁锂的回收方法, 具体包括将磷酸铁锂和酸溶液混合制浆, 并将所得浆料和氧化剂混合浸出, 收集浸出液和浸出渣; 从浸出液中沉锂; 对浸出渣进行酸性还原浸出, 得液相组分; 萃取液相组分, 得水相和有机相, 萃取所用萃取体系包括TBP; 从水相中分离铁化合物; 反萃有机相, 并从所得反萃相中分离磷化合物。提供的回收方法能够分别回收磷酸铁锂中的铁、磷和锂, 实现了高选择性的全面回收。

一种磷酸铁锂的回收方法

技术领域

本发明涉及废旧动力电池回收技术领域，尤其是涉及一种磷酸铁锂的回收方法。

背景技术

随着新能源汽车行业的蓬勃发展，以锂离子电池为代表的动力电池得到了广泛应用。按照正极材料进行分类，动力电池包括磷酸铁锂电池（LFP）、钴酸锂电池（LCO）、锰酸锂电池（LMO）和三元电池（NCM）等。其中 LFP 凭借其低廉的成本、良好的稳定性、较长的循环寿命等优势，逐渐渗透到全球储能市场。

随着磷酸铁锂电池使用量的大幅增长，其报废量也逐年增加，数据显示 2022 年将有约 44 万吨报废的磷酸铁锂电池。磷酸铁锂材料中的锂是重要的资源，铁、磷也具有一定的回收价值，对磷酸铁锂正极材料进行回收利用不仅具有经济效益，还可以减少环境污染。

目前，关于废弃磷酸铁锂电池的回收方法主要有高温固相火法回收、高温固相修复、液相湿法回收、生物活性浸出回收以及高能机械化学活化回收等。其中高温固相火法回收、高温固相修复具有工艺简单、容易实现工业化的优点，但由于其对废旧材料的前处理要求严格，工艺能耗高，再生修复过程的高温条件下易释放有毒气体，以及再生产品存在杂质多、结构修复不完善等缺点，使得其回收经济效益不高；而生物浸出以及机械化学活化回收则技术不够成熟，同时还具有周期长以及浸出条件苛刻等缺点，因此暂时无法实现工业化应用。因此目前为止，虽然液相湿法回收具有工艺成本较高、流程较复杂等缺点，但是由于其在技术成熟、金属回收率高、所得材料纯度高等方面具有明显优势，是目前应用最广泛的方法。

但是湿法回收通常仅是部分组分的回收，例如关于报废磷酸铁锂的回收技术主要集中在废极片或者活性物质中选择性提取回收锂，再通过加入沉淀剂回收得到锂盐产品，剩余的固体废物中含有较高含量的铁、磷，但是通常不进行处理，由此造成了资源的浪费，同时也危害环境。另外，传统从磷酸铁锂中提锂的方法通常包括酸浸、后续以碱调节 pH 回收磷酸铁，再通过碳酸钠沉淀滤液中的锂得到碳酸锂，这种方法虽然可以将锂铁磷等元素都进行回收，但是需要额外加入大量酸碱，且由于回收的磷酸铁锂废料中铜铝等杂质较高，使得提取的磷酸铁杂质含量较高，难以达到电池级磷酸铁标准。

综上，虽然湿法回收工艺已经比较成熟，但是存在材料不能全面回收，选择性差等问题。

发明内容

本发明旨在至少解决现有技术中存在的技术问题之一。为此，本发明提出一种磷酸铁锂的回收方法，能够分别回收磷酸铁锂中的铁、磷和锂，实现了高选择性的全面回收。

根据本发明的第一方面实施例，提供了一种磷酸铁锂的回收方法，所述回收方法包括以下步骤：

将所述磷酸铁锂和酸溶液混合制浆，并将所得浆料和氧化剂混合浸出，收集浸出液和浸出渣；

从所述浸出液中沉锂；

对所述浸出渣进行酸性还原浸出，得液相组分；

萃取所述液相组分，得水相和有机相，所述萃取所用萃取体系包括 TBP；

从所述水相中分离铁化合物；

反萃所述有机相，并从所得反萃相中分离磷化合物。

所述回收方法的机理如下：

混合浸出的过程中，在氧化剂和酸的作用下，氧化剂将磷酸铁锂中的二价铁氧化成三价铁，与磷酸根结合生成磷酸铁沉淀，迫使锂离子脱出，实现锂和铁磷的分离，即锂溶于浸出液中，浸出渣的主要成分包括磷酸铁；

酸性还原浸出的过程中，还原剂不仅可以提高磷酸铁渣的溶解率，且可将溶液中的三价铁还原成二价铁，有利于下一步对溶解后液中的铁元素进行回收，所得液相组分中包括二价铁和磷酸根（还可能包括磷酸氢根和磷酸二氢根）。

包括 TBP（磷酸三丁酯）的萃取体系，可将液相组分中的磷萃取至有机相，同时将铁留在水相。

后续可从水相和有机相中分别获取铁化合物和磷化合物，最终实现磷、铁和锂的分别回收。

根据本发明的一些实施例，所述回收方法至少具有以下有益效果：

（1）回收磷酸铁锂时，所用磷酸铁锂中通常含有石墨等粉末，这些杂质粉末的疏水性较好，因此传统技术中直接将其加入到酸和氧化剂中或者先加水制浆再加入酸和氧化剂的加料方式会导致粉料长时间漂浮在液面上、搅拌无法发挥作用、前期制浆时间长、整体反应时间延长或者反应不充分，应用到工业生产上不仅效率低下，还容易导致进液管道和出液管道堵塞物料；另外，直接将酸、氧化剂和磷酸铁锂混合容易产生大量气泡溢出反应容器，不利于安全进行反应；产生的泡沫反过来进一步增加了制浆的难度和所消耗的时间。

本发明采用先将磷酸铁锂和酸溶液混合制浆，再将所得浆料和氧化剂混合的投料方式，

制浆过程中几乎没有气泡产生，降低了制浆的难度，有效缩短制浆所需的时长，且有效提升了所述回收方法的操作安全性。

(2) 本发明通过合理设计回收方法的步骤，实现了铁、磷和锂的分别回收，并且可分别制备出的锂盐、铁化合物和磷化合物等产品，均可返回磷酸铁锂及其前驱体的合成或者其他制药、肥料或水处理领域使用，实现磷酸铁锂电池产业链的物料循环，提升了所述回收方法的经济效益，也缓解了废旧磷酸铁锂对环境的压力。

根据本发明的一些实施例，所述磷酸铁锂的来源包括磷酸铁锂电池、磷酸铁锂粉料残次产品和磷酸铁锂正极浆料残次产品中的至少一种。

根据本发明的一些实施例，所述氧化剂的添加持续所述混合浸出整个过程。由此，可保证在所述混合浸出整个过程中，体系均具有氧化性，且氧化剂含量适中，不至于产生大量的气泡而引发安全问题。

进一步的，所述氧化剂保持匀速添加。

由此，所述氧化剂添加至所述混合浸出体系的液面上，产生的气泡可快速逸出体系，提升了混合浸出的安全性；同时氧化剂按照上述方法添加，单位时间内产生的气泡量少，进一步提升了混合浸出的安全性和稳定性；最后上述添加方法可提升所述氧化剂的利用率，节约了成本，提升所述回收方法的经济性。

根据本发明的一些实施例，所述酸溶液中的酸包括硫酸、硝酸和盐酸中的至少一种。

根据本发明的一些实施例，所述酸溶液中的酸与所述磷酸铁锂中的锂的摩尔比为(0.5~3):1。

根据本发明的一些优选的实施例，所述酸溶液中的酸与所述磷酸铁锂中的锂的摩尔比为(0.6~1):1。

研究发现，若高出上述摩尔比后，随酸物质的量的提升，铁和磷的浸出率也提升，低于上述范围时，随酸物质的量的提升，锂的浸出率提升，铁和磷的浸出率几乎没有变化。因此在上述摩尔比中，一方面，酸的物质的量足够低，以充分避免铁、磷等元素的浸出，由此提升了所述沉锂所得锂盐的纯度；另一方面，酸的物质的量足够高，以将磷酸铁锂中的锂充分浸出，提升了锂的浸出率同时没有增加其中的杂质；最后一方面，上述酸的物质的量还可均衡所述制备方法的成本。

根据本发明的一些实施例，所述制浆的液固比为(3~6):1。

优选地，所述液固比指液体的体积（单位 mL）与固体的质量（单位 g）之比。

根据本发明的一些优选的实施例，所述制浆的液固比为(3.5~4.5):1。

在上述液固比范围内，所得浆料的粘度适中，由此可为锂离子的浸出、迁移；以及酸溶

液中酸的转移、扩散，提供了良好的粘度环境，提升了锂的浸出率。

同时，在维持酸溶液中的酸和磷酸铁锂中的锂的摩尔比的前提下，上述固液比还可保持酸溶液的浓度，以使其可快速、充分地将磷酸铁锂中的锂浸出；

综上，在上述液固比范围内，可提升磷酸铁锂中的锂的浸出率，还可提升所述浸出液中的锂的浓度。由此，可简化沉锂过程，在所述沉锂之前无需进一步蒸发浓缩。

根据本发明的一些实施例，所述氧化剂包括过氧化氢、氯酸钠和氯酸钾中的至少一种。

根据本发明的一些实施例，所述氧化剂与所述磷酸铁锂中锂的摩尔比为(1~4):1。

根据本发明的一些实施例，所述氧化剂与所述磷酸铁锂中锂的摩尔比为(1.1~1.6):1。

所述氧化剂能将铁从二价转化至三价，有利于磷酸铁析出物的形成，从而使磷酸铁锂的结构在酸溶液中更容易分解，因此氧化剂对锂的浸出有明显的促进作用，通过氧化剂控制氧化还原电位可以最大限度减少铁的浸出，且反应过程中会存在氧化剂分解的状况，因此氧化剂的用量应尽量过量，但考虑氧化剂加入量越大，后期反应激烈易产生大量泡沫溢出的危害以及生产成本的节约，氧化剂用量控制在上述比例范围内最优。

根据本发明的一些实施例，所述混合浸出的温度为 30~90℃。

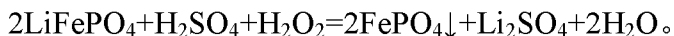
根据本发明的一些实施例，所述混合浸出的温度为 30~45℃。

根据本发明的一些实施例，所述混合浸出的时长为 2~6h。

根据本发明的一些实施例，所述混合浸出的时长为 4~5h。

由此既可控制铁、磷浸出率维持在尽可能低的水平，又可保证锂的浸出。

当所述酸溶液中的酸包括所述硫酸，所述氧化剂包括所述过氧化氢时，所述混合浸出发生的反应包括：



根据本发明的一些实施例，所述沉锂所用沉淀剂包括可溶性磷酸盐和可溶性碳酸盐中的至少一种。

根据本发明的一些实施例，所述可溶性磷酸盐包括磷酸钠和磷酸钾中的至少一种。

根据本发明的一些实施例，所述可溶性碳酸盐包括碳酸钠和碳酸钾中的至少一种。

根据本发明的一些实施例，所述沉锂中，所述沉淀剂和所述浸出液中的锂离子的摩尔比为(1~5):1。

根据本发明的一些优选的实施例，所述沉锂中，所述沉淀剂和所述浸出液中的锂离子的摩尔比为(1.5~1.6):1。

根据本发明的一些实施例，所述沉锂的操作温度为 70℃~95℃。

根据本发明的一些优选的实施例，所述沉锂的操作温度为 85℃~90℃。

根据本发明的一些实施例，所述沉锂的操作时长为 1~6h。

根据本发明的一些实施例，所述沉锂的操作时长约为 4h。

根据本发明的一些实施例，所述酸性还原浸出包括酸溶所述浸出渣后添加还原剂。

根据本发明的一些实施例，所述酸溶的时长为 2~3h，由此所述浸出渣和酸充分反应；在上述酸溶的时长范围内，磷和铁的浸出率较高。

根据本发明的一些实施例，所述还原剂可分 n 次添加，其中 $n \geq 2$ ，且为正整数，例如可以是 2、3、4、5 和 6。由此，可避免一次添加过量还原剂时剧烈反应导致反应混合物溢出反应容器；而且这种加入形式及加入时间对于进一步增进所述浸出渣的溶解效果最好，最终的浸出渣中磷、铁的溶解率可达 99%，溶解率越高越有利于后续对于磷、铁元素的分离回收，保证其浓度及回收率。

根据本发明的一些实施例，所述酸性还原浸出所用酸中的氢离子和所述浸出渣中的铁的摩尔比为(1~4):1。

根据本发明的一些实施例，所述酸性还原浸出所用酸中的氢离子和所述浸出渣中的铁的摩尔比为(1.5~2):1。

根据本发明的一些实施例，所述酸性还原浸出所用酸中的氢离子的浓度为 1~10mol/L。

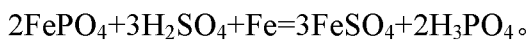
根据本发明的一些优选的实施例，所述酸性还原浸出所用酸中的氢离子的浓度为 4~5mol/L。

根据本发明的一些实施例，所述酸性还原浸出所用酸为硫酸。

根据本发明的一些实施例，所述酸性还原浸出所用还原剂包括铁粉、草酸和焦亚硫酸钠中的至少一种。

根据本发明的一些优选的实施例，所述酸性还原浸出所用还原剂选自铁粉；由此不会在所述液相组分中引入新的杂质，提升了所述铁化合物以及磷化合物的纯度。

当所述还原剂选自所述铁粉，所述酸性还原浸出所用酸为硫酸时，所述酸性还原浸出发生的反应包括：



根据本发明的一些实施例，所述还原剂与所述浸出渣中铁的摩尔比为(1~4):1。

根据本发明的一些实施例，所述酸性还原浸出的温度为 35~85℃。

根据本发明的一些实施例，所述酸性还原浸出的时长为 3~6h。包括酸溶的时长、添加所述还原剂的时长、以及添加所述还原剂后的反应时长。

根据本发明的一些实施例，所述液相组分中包括亚铁离子、磷酸根、磷酸氢根和磷酸二氢根。优选的，还包括所述酸性还原浸出所用酸的酸根离子。

根据本发明的一些实施例，所述萃取体系还包括煤油。

根据本发明的一些实施例，所述煤油占所述萃取体系的体积比为 20%~40%。

由此，较高浓度的 TBP 可尽可能的提升磷的萃取率，降低铁的萃取损失。由此可将磷和铁充分分离。

根据本发明的一些实施例，所述煤油占所述萃取体系的比例为 25%~40%。

根据本发明的一些实施例，所述萃取体系和所述液相组分的体积比为(1~3):1。

根据本发明的一些实施例，所述萃取体系和所述液相组分的体积比为(2~3):1。

根据本发明的一些实施例，所述萃取包括依次进行的混合、静置和分液。

进一步的，所述萃取用混合的时长为 10~120min；优选的，所述萃取用混合的时长为 50~70min；

进一步的，所述萃取用静置的时长为 30~120min；优选的，所述萃取用静置的时长为 30~40min。

根据本发明的一些实施例，所述回收方法还包括在分离所述铁化合物前对所述水相除杂。

根据本发明的一些实施例，所述除杂的方法包括除铜和除铝中的至少一种。

根据本发明的一些实施例，所述除铜的方法包括添加铁粉。

进一步的，所述除铜中，铁粉和水相中铜的摩尔比为(1.0~2.0):1。

进一步的，所述除铜中，铁粉和水相中铜的摩尔比为(1.0~1.1):1。

根据本发明的一些实施例，所述除铝的方法包括调节所述水相的 pH 至 4.5~5.0。

若所述水相中同时含有铜杂质和铝杂质，则所述除杂包括依次进行的除铜和除铝。

根据本发明的一些实施例，分离所述铁化合物的方法包括蒸发结晶。

根据本发明的一些实施例，所述铁化合物包括所述酸性还原浸出所用酸的酸根离子和二价铁结合形成的亚铁盐。

进一步的，当酸性还原浸出所用酸为硫酸时，所述铁化合物包括硫酸亚铁。

根据本发明的一些实施例，所述反萃所用反萃剂包括水。优选的，所述水的电导率在 0.2~20 μ S/cm 之间，即通常所说的纯水、超纯水和去离子水均可适用。

根据本发明的一些实施例，所述反萃中，所述有机相和反萃剂的体积比为(4.5~5.5):1。

根据本发明的一些实施例，所述反萃中，所述有机相和反萃剂的体积比约为 5:1。

根据本发明的一些实施例，所述反萃相中含有磷酸。

根据本发明的一些实施例，所述磷化合物包括磷酸。

根据本发明的一些实施例，所述磷化合物的分离方法包括蒸发浓缩。

进一步的，所述反萃后剩余的有机液体，可重复用作所述萃取体系。

根据本发明的一些实施例，所述反萃包括依次进行的震荡、静置和分液。

进一步的，所述反萃用震荡的时长为 10~60min。

进一步的，所述反萃用静置的时长为 60~120min。

本发明的其它特征和优点将在随后的说明书中阐述，并且，部分地从说明书中变得显而易见，或者通过实施本发明而了解。

附图说明

本发明的上述和/或附加的方面和优点从结合下面附图对实施例的描述中将变得明显和容易理解，其中：

图 1 是本发明实施例中回收方法的流程示意图。

具体实施方式

下面详细描述本发明的实施例，所述实施例的示例在附图中示出，其中自始至终相同或类似的标号表示相同或类似的元件或具有相同或类似功能的元件。下面通过参考附图描述的实施例是示例性的，仅用于解释本发明，而不能理解为对本发明的限制。

若无特殊说明，具体实施方式中的磷酸铁锂的主要成分如下（按质量百分数计）：Fe:32.18%，P:18.64%，Li:4.2%，Cu:0.4%，Al:0.3%，C:3.42%，余量为氧和未测试杂质。

实施例 1

本实施例实施了一种磷酸铁锂的回收方法，具体流程图如图 1 所示，具体步骤为：

S1. 提锂：将磷酸铁锂和硫酸水溶液混合制浆，其中制浆过程中的固液比为 4:1，硫酸水溶液中的硫酸与磷酸铁锂中锂的摩尔比为 0.6:1；制浆所需时间为 0.5h（混合至均质）；

制浆结束后，维持温度 50℃，4h 反应时间内持续滴加过氧化氢；过氧化氢与磷酸铁锂中锂的摩尔比为 1.1:1；

过氧化氢添加完成后进行过滤（压滤），得到浸出液和浸出渣。

S2. 沉锂：按浸出液中锂含量的 1.5 倍摩尔量的比例加入碳酸钠溶液，在 85℃下进行反应 4h，过滤得到碳酸锂固体。

S3. 酸性还原浸出：将步骤 S1 所得浸出渣与 H^+ 浓度为 5mol/L 的硫酸溶液混合，其中硫酸溶液中的氢离子的物质的量是浸出渣中铁的物质的量的 1.5 倍；之后在 50℃下、搅拌反应 2h（转速 300~500rpm，搅拌的作用是混合，在该搅拌转速范围内不会对结果产生明显影响）；

之后，分多批次加入还原铁粉（铁粉和浸出渣中铁的摩尔比为 1.2:1，30min 添加一批，共分 4 批进行添加），继续搅拌反应 3h 后进行过滤，得到含亚铁离子、硫酸根离子和磷酸根、

磷酸氢根和磷酸二氢根离子的液相组分。

S4. 分离磷和铁：使用 TPB（60%）+煤油（40%）（体积比）作为萃取剂并按照相比 2:1（体积比）与步骤 S3 所得液相组分混合，搅拌 60min 后静置 30min，然后进行分液，得到有机相和水相。

S5. 分离铁化合物：测试水相中铜杂质的含量，并向水相中加入和铜物质的量相等的还原铁粉，并调节 pH 值到 4.5~5.0 进行除杂，搅拌 2h 后进行过滤，将滤液经过蒸发结晶得到硫酸亚铁。

S6. 分离磷化合物：向步骤 S4 所得有机相中加入去离子水进行反萃（有机相和反萃剂的体积比为 5:1），经 60min 搅拌和 60min 静置后分液得到的水相为稀磷酸，再经蒸发浓缩得到浓磷酸，得到的有机相可以返回用作萃取剂。

实施例 2

本实施例实施了一种磷酸铁锂的回收方法，具体流程图如图 1 所示，具体步骤为：

S1. 提锂：将磷酸铁锂和盐酸水溶液混合制浆，其中制浆过程中的固液比为 3.5:1，硫酸水溶液中的硫酸与磷酸铁锂中锂的摩尔比为 0.75:1；

制浆结束后，维持温度 40°C，4.5h 反应时间内持续滴加过氧化氢；过氧化氢与磷酸铁锂中锂的摩尔比为 1.2:1；

过氧化氢添加完成后进行过滤，得到浸出液和浸出渣。

S2. 沉锂：按浸出液中锂含量的 1.6 倍摩尔量的比例加入碳酸钠溶液，在 90°C 下进行反应 4h，过滤得到碳酸锂固体。

S3. 酸性还原浸出：将步骤 S1 所得浸出渣与 H^+ 浓度为 4mol/L 的硫酸溶液混合，其中硫酸溶液中的氢离子的物质的量，是浸出渣中铁的物质的量的 2 倍；之后在 55°C 下、搅拌反应 3h（转速 300~500rpm，搅拌的作用是混合，在该搅拌转速范围内不会对结果产生明显影响）；

之后，分多批次加入还原铁粉（铁粉和浸出渣中铁的摩尔比为 1.1:1，30min 添加一批，共分 6 批进行添加），继续搅拌反应 3h 后进行过滤，得到含亚铁离子、硫酸根离子和磷酸根、磷酸氢根和磷酸二氢根离子的液相组分。

S4. 分离磷和铁：使用 TPB（70%）+煤油（30%）（体积比）作为萃取剂并按照相比 3:1（体积比）与步骤 S3 所得液相组分混合，搅拌 60min 后静置 30min，然后进行分液，得到有机相和水相。

S5. 分离铁化合物：测试水相中铜杂质的含量，并向水相中加入铜物质的量 1.1 倍的还原铁粉，并调节 pH 值到 4.5~5.0 进行除杂，搅拌 2h 后进行过滤，将滤液经过蒸发结晶得到硫酸亚铁。

S6. 分离磷化合物：向步骤 S4 所得有机相中加入去离子水进行反萃（有机相和反萃剂的体积比为 5:1），经 60min 搅拌和 60min 静置后分液得到的水相为稀磷酸，再经蒸发浓缩得到浓磷酸，得到的有机相可以返回用作萃取剂。

实施例 3

本实施例实施了一种磷酸铁锂的回收方法，具体流程图如图 1 所示，具体步骤为：

S1. 提锂：将磷酸铁锂和硫酸水溶液混合制浆，其中制浆过程中的固液比为 5:1，硫酸水溶液中的硫酸与磷酸铁锂中锂的摩尔比为 1:1；

制浆结束后，维持温度 55°C，5h 反应时间内持续滴加过氧化氢；过氧化氢与磷酸铁锂中锂的摩尔比为 1.6:1；

过氧化氢添加完成后进行过滤，得到浸出液和浸出渣。

S2. 沉锂：按浸出液中锂含量的 1.5 倍摩尔量的比例加入碳酸钠溶液，在 85°C 下进行反应 4h，过滤得到碳酸锂固体。

S3. 酸性还原浸出：将步骤 S1 所得浸出渣与 H^+ 浓度为 4mol/L 的硫酸溶液混合，其中硫酸溶液中的氢离子的物质的量，是浸出渣中铁的物质的量的 2 倍；之后在 55°C 下、搅拌反应 2h（转速 300~500rpm，搅拌的作用是混合，在该搅拌转速范围内不会对结果产生明显影响）；

之后，分多批次加入还原铁粉（铁粉和浸出渣中铁的摩尔比为 1.1:1，45min 添加一批，共分 4 批进行添加），继续搅拌反应 3h 后进行过滤，得到含亚铁离子、硫酸根离子和磷酸根、磷酸氢根和磷酸二氢根离子的液相组分。

S4. 分离磷和铁：使用 TPB（75%）+煤油（25%）（体积比）作为萃取剂并按照相比 2.5:1（体积比）与步骤 S3 所得液相组分混合，搅拌 60min，然后静置 30min 后进行分液，得到有机相和水相。

S5. 分离铁化合物：测试水相中铜杂质的含量，并向水相中加入铜物质的量 1.1 倍的还原铁粉，并调节 pH 值到 4.5~5.0 进行除杂，搅拌 2h 后进行过滤，将滤液经过蒸发结晶得到硫酸亚铁。

S6. 分离磷化合物：向步骤 S4 所得有机相中加入去离子水进行反萃（有机相和反萃剂的体积比为 5:1），经 60min 搅拌和 60min 静置后分液得到的水相为稀磷酸，再经蒸发浓缩得到浓磷酸，得到的有机相可以返回用作萃取剂。

对比例 1

本对比例实施例了一种磷酸铁锂的回收方法，具体步骤与实施例 1 的区别在于：

步骤 S1 中，先以约 4:1 的液固比将磷酸铁锂和水混合制浆，本对比例中，制浆所需时间为 1h；之后控制温度为 50°C（设定温度），再向其中加入硫酸水溶液（市售 98%浓硫酸，同

上所述此时所需浓硫酸为 0.395m³) 和与实施例 1 等量的双氧水, 硫酸水溶液和双氧水的投加时间 (即浸出反应时间) 为 6h, 反应结束后固液分离。

测试例

本测试例的第一方面测试了实施例 1 和对比例 1 的过程所需时长以及浸出率; 其中浸出率是步骤 S1 所得浸出液中的锂、磷和铁, 与磷酸铁锂中对应组分的比例; 其中各成分的含量的测试方法为 ICP-OES。测试结果如表 1 所示。其中表 1 中压滤时长为步骤 S1 固液分离所需的压滤时长。

表 1 实施例 1 和对比例 1 的过程参数和结果

	磷酸铁锂量 (t)	LFP 投料时长 (h)	制浆时长 (h)	压滤时长 (h)
实施例 1	4	0.5	0.5	1
对比例 1	4	0.5	1	1
	酸/氧化剂投料时长 (h)	步骤 S1 所需时长 (h)	设定温度 (°C)	实际最高温度 (°C)
实施例 1	4	6	50	75~80
对比例 1	6	8.5	50	90~95
	Fe 浸出率 (%)	P 浸出率 (%)	Li 浸出率 (%)	
实施例 1	0.0012	0.0908	99.21	
对比例 1	2.1132	3.3250	95.37	

根据表 1 结果可知, 虽然对比例 1 和实施例 1 相比的区别仅在于制浆过程中采用液相组分不同, 以及酸溶液的添加时机; 但是与实施例 1 相比, 对比例 1 提供的制浆方法不仅增长了操作时长, 还增加了提锂过程中铁和磷的浸出率, 最重要的是还降低了锂的浸出率。

同时, 反应过程中还注意到对比例 1 中由于后续同时加入硫酸和双氧水, 硫酸的稀释放热以及其与双氧水与物料的反应放热使得温度急剧升高, 因此双氧水后期分解速率加快, 会导致反应槽内起泡具有冒槽风险, 因此不得不降低流速进行控制, 这就导致了反应时间的延长, 每槽每天仅能完成不到 3 次浸出。

此外, 对比例 1 中较高的温度会导致双氧水的分解失效, 需要额外投加双氧水, 或者降低锂的浸出率。

综上可知, 本发明提供的回收方法, 通过调整制浆的方法, 具体的是制浆过程中物料的投加顺序, 可显著提升对应回收方法的操作性、经济性、锂的浸出率和最终所得锂盐的纯度。

本测试例的第二方面, 测试了实施例 1~3 所得浸出液、液相组分、碳酸锂和硫酸亚铁进行了成分分析 (采用方法为 ICP-OES), 计算了产品 (碳酸锂和硫酸亚铁) 中的杂质含量、

主含量和综合回收率；其中综合回收率是产品和磷酸铁锂对应元素的比例。测试结果如表 2 所示。

表 2 实施例 1~3 的结果

		实施例 1				实施例 2				实施例 3			
		碳酸锂		硫酸亚铁		碳酸锂		硫酸亚铁		碳酸锂		硫酸亚铁	
杂质元素 μg/g		Na	253	Na	50	Na	240	Na	49	Na	259	Na	50
		Ca	120	Ca	20	Ca	115	Ca	25	Ca	121	Ca	24
		Mg	12	Mg	ND	Mg	14	Mg	ND	Mg	12	Mg	ND
		Fe	2.6	Cu	ND	Fe	2.7	Cu	ND	Fe	2.4	Cu	ND
		P	20	Al	ND	P	22	Al	ND	P	24	Al	ND
		Cu	ND	Zn	0.8	Cu	ND	Zn	0.8	Cu	ND	Zn	0.9
		Al	3.1	Ni	1.6	Al	3.3	Ni	1.5	Al	3.4	Ni	16
		Zn	0.2	Co	ND	Zn	0.2	Co	ND	Zn	0.2	Co	ND
		Ni	1.1	Mn	5.2	Ni	1.1	Mn	5.1	Ni	1.3	Mn	5.6
		Co	0.3	Li	28	Co	0.5	Li	25	Co	0.4	Li	26
		Mn	2.1	Ti	0.2	Mn	22	Ti	0.3	Mn	2.2	Ti	0.3
		S	560	/	/	S	566	/	/	S	553	/	/
主含量 %	Li ₂ CO ₃	99.23				99.22				99.25			
	Fe	19.8				19.7				19.8			
综合回收率 %	Fe	91.33				91.02				90.98			
	P	93.16				92.24				92.35			
	Li	97.37				97.82				98.01			

表 2 中 ND 表示没有检验出，含量低于检测限；“/”表示没有进行检测。

由表 2 数据，本发明提供的回收方法对磷酸铁锂废料中主要的铁、磷和锂等元素在具有高选择性回收的同时还具备高回收率。另外，回收得到的产物纯度较高、杂质含量低可返回磷酸铁锂及其前驱体的合成或者其他制药、废料或水处理领域使用，实现磷酸铁锂电池产业链的物料循环，具有良好的环保和经济效益。

上面结合附图对本发明实施例作了详细说明，但本发明不限于上述实施例，在所属技术领域普通技术人员所具备的知识范围内，还可以在不脱离本发明宗旨的前提下作出各种变化。

权 利 要 求 书

1. 一种磷酸铁锂的回收方法，其特征在于，所述回收方法包括以下步骤：
将所述磷酸铁锂和酸溶液混合制浆，并将所得浆料和氧化剂混合浸出，收集浸出液和浸出渣；
从所述浸出液中沉锂；
对所述浸出渣进行酸性还原浸出，得液相组分；
萃取所述液相组分，得水相和有机相，所述萃取所用萃取体系包括 TBP；
从所述水相中分离铁化合物；
反萃所述有机相，并从所得反萃相中分离磷化合物。
2. 根据权利要求 1 所述的回收方法，其特征在于，所述酸溶液中的酸与所述磷酸铁锂中的锂的摩尔比为 $(0.5\sim 3):1$ 。
3. 根据权利要求 1 所述的回收方法，其特征在于，所述制浆的液固比为 $(3\sim 6):1$ 。
4. 根据权利要求 1 所述的回收方法，其特征在于，所述氧化剂与所述磷酸铁锂中锂的摩尔比为 $(1\sim 4):1$ 。
5. 根据权利要求 1 所述的回收方法，其特征在于，所述混合浸出的温度为 $30\sim 90^{\circ}\text{C}$ ；优选地，所述混合浸出的时长为 $2\sim 6\text{h}$ 。
6. 根据权利要求 1~5 任一项所述的回收方法，其特征在于，所述酸性还原浸出包括酸溶所述浸出渣后添加还原剂。
7. 根据权利要求 6 所述的回收方法，其特征在于，所述还原剂与所述浸出渣中铁的摩尔比为 $(1\sim 4):1$ 。
8. 根据权利要求 1~5 任一项所述的回收方法，其特征在于，所述萃取体系还包括煤油。
9. 根据权利要求 1~5 任一项所述的回收方法，其特征在于，所述回收方法还包括在分离所述铁化合物前对所述水相除杂。
10. 根据权利要求 1~5 任一项所述的回收方法，其特征在于，所述反萃所用反萃剂包括水。

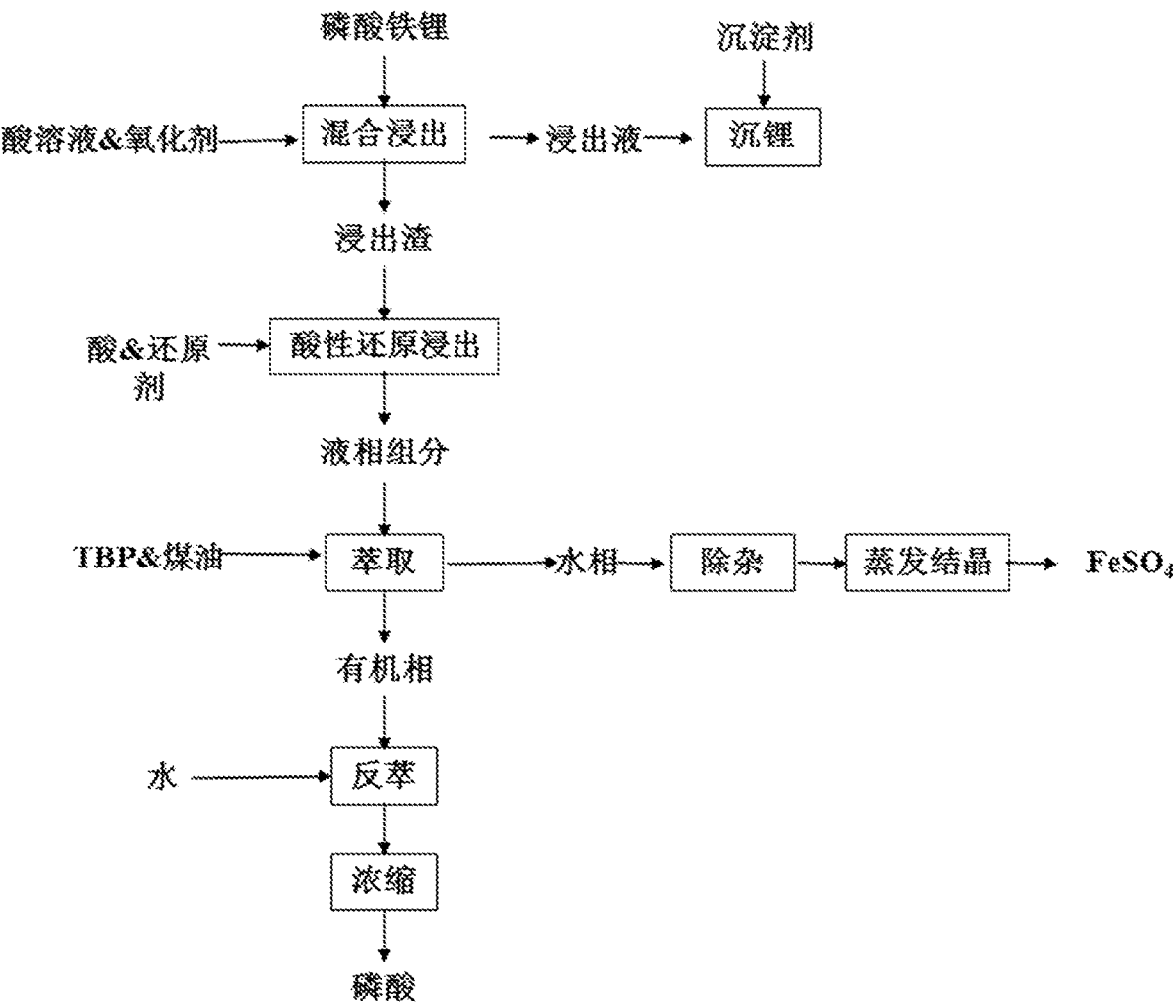


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/117488

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22B 1/00(2006.01)i; C22B 3/38(2006.01)i; C22B 7/00(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

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, WPABS, DWPI, CJFD: tbp, 磷酸, 铁, 锂, 磷酸三丁酯, 萃取, 反萃, 氧化, 双氧水, 过氧化氢, 氯酸钠, 氯酸钾, 硫酸, 硝酸, 盐酸, 碳酸钠, 碳酸钾, 还原, 铁粉, 草酸, 焦亚硫酸钠, 煤油, lithium, iron, phosphate, leach, oxygenation, oxidation, H2O2, chlorate, vitriol, hydrochloric acid, nitric acid, sodium carbonate, deoxidize, oxalic acid, coal oil

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 113912032 A (HUBEI LIBAO NEW MATERIAL TECHNOLOGY DEVELOPMENT CO., LTD.) 11 January 2022 (2022-01-11) description, paragraphs 7-38	1-10
Y	CN 109167118 A (INSTITUTE OF PROCESS ENGINEERING, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 08 January 2019 (2019-01-08) description, paragraphs 54-63, and embodiment 3	1-10
A	CN 114317968 A (SHENZHEN POWER SUPPLY BUREAU CO., LTD.) 12 April 2022 (2022-04-12) entire document	1-10
A	CN 112142077 A (UNIVERSITY OF SCIENCE & TECHNOLOGY BEIJING et al.) 29 December 2020 (2020-12-29) entire document	1-10
A	CN 111924817 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 13 November 2020 (2020-11-13) entire document	1-10
A	CN 113737018 A (JINCHUAN GROUP CO., LTD.) 03 December 2021 (2021-12-03) 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

10 November 2022

Date of mailing of the international search report

25 November 2022

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

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/117488**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2019207275 A1 (HYDRO QUEBEC) 04 July 2019 (2019-07-04) entire document	1-10
A	US 2021070622 A1 (OUTOTEC (FINLAND) OY) 11 March 2021 (2021-03-11) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/117488

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	113912032	A	11 January 2022	None			
CN	109167118	A	08 January 2019	None			
CN	114317968	A	12 April 2022	None			
CN	112142077	A	29 December 2020	None			
CN	111924817	A	13 November 2020	None			
CN	113737018	A	03 December 2021	None			
US	2019207275	A1	04 July 2019	CA	3024198	A1	23 November 2017
				WO	2017197528	A1	23 November 2017
				JP	2019517108	A	20 June 2019
				EP	3459138	A1	27 March 2019
				KR	20190009771	A	29 January 2019
				CN	109075407	A	21 December 2018
US	2021070622	A1	11 March 2021	WO	2019220003	A1	21 November 2019
				US	2022185686	A1	16 June 2022
				CN	112272654	A	26 January 2021
				BR	112020023419	A2	17 February 2021
				AU	2019269518	A1	07 January 2021
				EP	3793943	A1	24 March 2021
				CA	3100148	A1	21 November 2019
				WO	2019220004	A1	21 November 2019
				EA	202092628	A1	06 April 2021
				KR	20210010576	A	27 January 2021

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/117488

A. 主题的分类

C22B 1/00(2006.01)i; C22B 3/38(2006.01)i; C22B 7/00(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

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, CNTXT, WPABS, DWPI, CJFD:tbp, 磷酸, 铁, 锂, 磷酸三丁酯, 萃取, 反萃, 氧化, 双氧水, 过氧化氢, 氯酸钠, 氯酸钾, 硫酸, 硝酸, 盐酸, 碳酸钠, 碳酸钾, 还原, 铁粉, 草酸, 焦亚硫酸钠, 煤油, lithium, iron, phosphate, leach, oxygenation, oxidation, H2O2, chlorate, vitriol, hydrochloric acid, nitric acid, sodium carbonate, deoxidize, oxalic acid, coal oil

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
Y	CN 113912032 A (湖北锂宝新材料科技发展有限公司) 2022年1月11日 (2022 - 01 - 11) 说明书7-38段	1-10
Y	CN 109167118 A (中国科学院过程工程研究所) 2019年1月8日 (2019 - 01 - 08) 说明书54-63段实施例3	1-10
A	CN 114317968 A (深圳供电局有限公司) 2022年4月12日 (2022 - 04 - 12) 全文	1-10
A	CN 112142077 A (北京科技大学等) 2020年12月29日 (2020 - 12 - 29) 全文	1-10
A	CN 111924817 A (中南大学) 2020年11月13日 (2020 - 11 - 13) 全文	1-10
A	CN 113737018 A (金川集团股份有限公司) 2021年12月3日 (2021 - 12 - 03) 全文	1-10
A	US 2019207275 A1 (HYDRO QUEBEC) 2019年7月4日 (2019 - 07 - 04) 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

2022年11月10日

国际检索报告邮寄日期

2022年11月25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

刘鹏

电话号码 86-(10)-53962853

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	US 2021070622 A1 (OUTOTEC FINLAND OY) 2021年3月11日 (2021 - 03 - 11) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/117488

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	113912032	A	2022年1月11日	无			
CN	109167118	A	2019年1月8日	无			
CN	114317968	A	2022年4月12日	无			
CN	112142077	A	2020年12月29日	无			
CN	111924817	A	2020年11月13日	无			
CN	113737018	A	2021年12月3日	无			
US	2019207275	A1	2019年7月4日	CA	3024198	A1	2017年11月23日
				WO	2017197528	A1	2017年11月23日
				JP	2019517108	A	2019年6月20日
				EP	3459138	A1	2019年3月27日
				KR	20190009771	A	2019年1月29日
				CN	109075407	A	2018年12月21日
US	2021070622	A1	2021年3月11日	WO	2019220003	A1	2019年11月21日
				US	2022185686	A1	2022年6月16日
				CN	112272654	A	2021年1月26日
				BR	112020023419	A2	2021年2月17日
				AU	2019269518	A1	2021年1月7日
				EP	3793943	A1	2021年3月24日
				CA	3100148	A1	2019年11月21日
				WO	2019220004	A1	2019年11月21日
				EA	202092628	A1	2021年4月6日
				KR	20210010576	A	2021年1月27日