

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C01B 25/26 (2006.01)
H01M 4/58 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910105335.9

[43] 公开日 2009年7月15日

[11] 公开号 CN 101481104A

[22] 申请日 2009.2.11

[21] 申请号 200910105335.9

[71] 申请人 刘世琦

地址 518000 广东省深圳市福田区新闻路侨
福大厦 2216

[72] 发明人 刘世琦

权利要求书 3 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

利用酸洗废液生产高纯电池级正磷酸铁的方法

[57] 摘要

本发明是一种利用酸洗废液生产高纯电池级正磷酸铁的方法，包括以下步骤：在反应槽内加入铁片或铁屑，倒入酸洗废液；过滤得到纯净的亚铁盐溶液；在催化反应釜中加入纯净的亚铁盐溶液，加入氧化剂发生放热反应；溶解磷酸盐并将其搅拌得到初级正磷酸铁浆料；分离初级正磷酸铁浆料得到初级正磷酸铁滤饼；将滤饼溶解并搅拌，得到初级正磷酸铁混合溶液；在保温反应釜中加热保温并搅拌，直至颜色变为粉红色；将混合溶液全部输入保温反应釜中，保温搅拌一定时间；分离料浆中的正磷酸铁，得到正磷酸铁成品。其有益效果是：利用工业酸洗废液作为本发明所涉及生产方法的原材料，利用工业废料的循环利用，实现了循环经济和绿色经济的进一步发展，大大降低了生产成本。

1. 一种利用酸洗废液生产高纯电池级正磷酸铁的方法，该方法包括以下步骤：

(a)、在反应槽内加入铁片或铁屑，倒入酸洗废液，将其加热到 $95 \pm 5^\circ\text{C}$ ，得到亚铁盐溶液，控制其反应后的余酸量 $\leq 1\%$ ， $\text{PH} \geq 3.5$ ；

(b)、将亚铁盐溶液通过一组过滤器，充分过滤其金属杂质和非金属杂质，去除金属单质，使其得到纯净的亚铁盐溶液；

(c)、在催化反应釜中加入纯净的亚铁盐溶液，调整 PH 后，加入氧化剂，使其发生放热反应，控制其温度为 $50 \pm 5^\circ\text{C}$ ， $\text{PH} \leq 4$ ；

(d)、溶解磷酸盐并将其加入到催化反应釜中并强力搅拌，调整 PH 值，控制其温度为 $50 \pm 5^\circ\text{C}$ ， $\text{PH} \leq 4$ ，得到初级正磷酸铁浆料；

(e)、分离初级正磷酸铁浆料中的正磷酸铁和母液，得到初级正磷酸铁滤饼；

(f)、在转化反应釜中加入磷酸 (H_3PO_4) 水溶液，将初级正磷酸铁滤饼投入到转化反应釜中溶解并搅拌，得到初级正磷酸铁混合溶液；

(g)、取上述初级正磷酸铁混合溶液的一部分输送到保温反应釜中加热升温至 $75 \pm 5^\circ\text{C}$ ，保温并搅拌一定的时间，直至颜色变为粉红色；

(h) 将其余混合溶液全部输入到以上保温反应釜中，保温并搅拌一定的时间，直至全部物料的颜色变为粉红色，即可得到正磷酸铁料浆；

(i) 分离料浆中的正磷酸铁，然后经漂洗、干燥和粉碎工序得到正磷酸铁成品。

2. 根据权利要求 1 所述的利用酸洗废液生产高纯电池级正磷酸铁的方法，其特征在于所述的步骤 (a) 和 (b) 中的亚铁盐包括硫酸亚铁，硝酸亚铁和氯

化亚铁。

3. 根据权利要求 1 所述的利用酸洗废液生产高纯电池级正磷酸铁的方法，其特征在于所述的步骤（c）中的氧化剂为工业级或分析纯级的双氧水、次氯酸钠、次氯酸钾、氯酸钠、氯酸钾。

4. 根据权利要求 1 所述的利用酸洗废液生产高纯电池级正磷酸铁的方法，其特征在于所述步骤（d）中的磷酸盐为工业级磷酸盐或食品级磷酸盐，磷酸盐包含结晶水或无水的磷酸三钠（ Na_3PO_4 ）、磷酸氢二氨（ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ）或磷酸二氢氨 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 。

5. 根据权利要求 1 所述的利用酸洗废液生产高纯电池级正磷酸铁的方法，其特征在于所述的步骤（f）中的磷酸包括工业级磷酸和分析纯磷酸。

6. 根据权利要求 1 所述的利用酸洗废液生产高纯电池级正磷酸铁的方法，其特征在于所述的所述步骤（a）和（b）中的亚铁盐溶液制作方法是：

1) 将含有亚铁离子的酸洗废液加入废铁片或废铁屑并加热到 $95 \pm 5^\circ\text{C}$ 反应消耗掉多余的酸，控制余酸量 $\leq 1\%$ ， $\text{PH} \geq 3.5$ ，得到亚铁溶液；

2) 将亚铁溶液通过一组 Y 型过滤器或精密过滤器和磁过滤器，充分过滤其金属杂质和非金属杂质，去除铁屑，得到纯净的亚铁盐溶液，取其澄清液作为生产草酸亚铁的亚铁盐溶液。

7、. 根据权利要求 1 所述的利用酸洗废液生产高纯电池级正磷酸铁的方法，其特征在于所述的步骤（g）和（h）中的转化为两步转化，第一步转化是取初级正磷酸铁混合溶液的一部分输送到保温反应釜中加热升温至 $75 \pm 5^\circ\text{C}$ ，保温并搅拌一定的时间，直至颜色变为粉红色；第二步转化是将其余混合溶液全部输入到以上保温反应釜中，保温并搅拌一定的时间，直至全部物料的颜色变为

粉红色，得到正磷酸铁料浆。

8、根据权利要求 1 所述的利用酸洗废液生产高纯电池级正磷酸铁的方法，其特征在于所述的步骤（a）和（b）中的亚铁盐溶液的浓度为 50—800mg/l。

利用酸洗废液生产高纯电池级正磷酸铁的方法

技术领域

本发明涉及到一种正磷酸铁的生产方法，尤其涉及到一种利用废酸洗液生产高纯电池级正磷酸铁的方法。

背景技术

正磷酸铁 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，主要成份为 FePO_4 ，现有的正磷酸铁的生产工艺一般是用磷酸盐直接和亚铁盐溶液发生反应生成正磷酸铁，其所得产品粒径粗大，而且粒径分布极不均匀，总铁含量低， $\text{Fe} < 28\%$ ，一般只有 22—26%，此外现有的工业生产除油除锈时会大量产生酸洗废液，对人类赖以生存的环境造成了严重的污染。

基于上述原因，本发明人研制了本发明一种“利用废酸洗液生产高纯电池级正磷酸铁的方法”。

发明内容

本发明针对上述现有技术的不足所要解决的技术问题是：提供一种超微细、高纯度、电池级正磷酸铁的生产方法，它得到的 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 成品纯度高，粒子细小而且均匀，晶型结构合理。

本发明解决其技术问题所采用的技术方案是：

一种利用酸洗废液生产高纯电池级正磷酸铁的方法，该方法包括以下步骤：

(a)、在反应槽内加入铁片或铁屑，倒入酸洗废液，将其加热到 $95 \pm 5^\circ\text{C}$ ，

得到亚铁盐溶液，控制其反应后的余酸量 $\leq 1\%$ ， $\text{PH} \geq 3.5$ ；

(b)、将亚铁盐溶液通过一组过滤器，充分过滤其金属杂质和非金属杂质，去除金属单质，使其得到纯净的亚铁盐溶液；

(c)、在催化反应釜中加入纯净的亚铁盐溶液，调整PH后，加入氧化剂，使其发生放热反应，控制其温度为 $50 \pm 5^\circ\text{C}$ ， $\text{PH} \leq 4$ ；

(d)、溶解磷酸盐并将其加入到催化反应釜中并强力搅拌，调整PH值，控制其温度为 $50 \pm 5^\circ\text{C}$ ， $\text{PH} \leq 4$ ，得到初级正磷酸铁浆料；

(e)、分离初级正磷酸铁浆料中的正磷酸铁和母液，得到初级正磷酸铁滤饼；

(f)、在转化反应釜中加入磷酸(H_3PO_4)水溶液，将初级正磷酸铁滤饼投入到转化反应釜中溶解并搅拌，得到初级正磷酸铁混合溶液；

(g)、取上述初级正磷酸铁混合溶液的一部分输送到保温反应釜中加热升温至 $75 \pm 5^\circ\text{C}$ ，保温并搅拌一定的时间，直至颜色变为粉红色；

(h) 将其余混合溶液全部输入到以上保温反应釜中，保温并搅拌一定的时间，直至全部物料的颜色变为粉红色，即可得到正磷酸铁料浆；

(i) 分离料浆中的正磷酸铁，然后经漂洗、干燥和粉碎工序得到正磷酸铁成品。

所述的步骤(a)和(b)中的亚铁盐包括硫酸亚铁，硝酸亚铁和氯化亚铁。

所述的步骤(c)中的氧化剂为工业级或分析纯级的双氧水、次氯酸钠、次氯酸钾、氯酸钠、氯酸钾。

所述步骤(d)中的磷酸盐为工业级磷酸盐或食品级磷酸盐，磷酸盐包含结晶水或无水的磷酸三钠(Na_3PO_4)、磷酸氢二氨($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)或磷酸二氢氨 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 。

所述的步骤（f）中的磷酸包括工业级磷酸和分析纯磷酸。

所述的所述步骤（a）和（b）中的亚铁盐溶液制作方法是：

1) 将含有亚铁离子的酸洗废液加入废铁片或废铁屑并加热到 $95 \pm 5^\circ\text{C}$ 反应消耗掉多余的酸，控制余酸量 $\leq 1\%$ ， $\text{PH} \geq 3.5$ ，得到亚铁溶液；

2) 将亚铁溶液通过一组 Y 型过滤器或精密过滤器和磁过滤器，充分过滤其金属杂质和非金属杂质，去除铁屑，得到纯净的亚铁盐溶液，取其澄清液作为生产草酸亚铁的亚铁盐溶液。

所述的步骤（g）和（h）中的转化为两步转化，第一步转化是取初级正磷酸铁混合溶液的一部分输送到保温反应釜中加热升温至 $75 \pm 5^\circ\text{C}$ ，保温并搅拌一定的时间，直至颜色变为粉红色；第二步转化是将其余混合溶液全部输入到以上保温反应釜中，保温并搅拌一定的时间，直至全部物料的颜色变为粉红色，得到正磷酸铁料浆。

所述的步骤（a）和（b）中的亚铁盐溶液的浓度为 $50-800\text{mg/l}$ 。

本发明涉及的正磷酸铁的生产方法包括催化[又叫“氧化”]、转化[亦称“老化”]、分离和后处理四大步骤，其中氧化反应为在催化反应釜中加入亚铁盐溶液，加入氧化剂，使其发生放热反应，将溶解的磷酸盐溶液加入到催化反应釜中，滴加纯碱溶液或氨调整反应溶液的 PH 值，并强力搅拌后分离母液，其简写反应式为 $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ 。 $\text{Fe}^{3+} + \text{PO}_4^{3-} = \text{FePO}_4$ 。

转化亦称老化，本发明采用两步转化法，即将氧化过程中所得的初级正磷酸铁滤饼加入到磷酸（ H_3PO_4 ）溶液中制成混合溶液，取其一部输入到保温反应釜中搅拌并保温一定时间，待其变成粉红色后再将其余混合溶液全部输入到保温反应釜中搅拌并保温，直到物料全部变成粉红色为止，之后分离浆料中的母

液，漂洗干燥，粉碎后即可得正磷酸铁（ $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）成品。上述方法得到的正磷酸铁，粒径细小均匀，纯度高，是制造锂电池正极材料的理想原料。

相对于现有技术，本发明利用酸洗废液生产高纯电池级正磷酸铁的方法有益效果是：

采用催化及两步转化的方法使其反应充分，反应率大大提高，得到的正磷酸铁成品纯度高，粒径细小均匀。通过本发明的生产方法得到的正磷酸铁总铁含量为 28%--29%以上，粒径 $D_{50} \leq 10\mu\text{m}$ ， $P \geq 16\%$ ，另外利用工业酸洗废液作为本发明所涉及生产方法的原料，利用工业废料的循环利用，实现了循环经济和绿色经济的同步发展，既改善了环境，又大大降低了生产成本。

具体实施方式

下面将结合实施例对本技术方案提供的利用酸洗废液生产高纯电池级正磷酸铁的方法作进一步说明。

本发明是这样实施的：

本发明涉及的正磷酸铁的生产方法包括催化[又叫“氧化”]、转化[亦称“老化”]、分离和后处理四大步骤，其中氧化反应为在催化反应釜中加入亚铁盐溶液，加入氧化剂，使其发生放热反应，将溶解的磷酸盐溶液加入到催化反应釜中，滴加纯碱溶液或氨调整反应溶液的PH值，并强力搅拌后分离母液，其简写反应式为 $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ 。 $\text{Fe}^{3+} + \text{PO}_4^{3-} = \text{FePO}_4$ 。

转化亦称老化，本发明采用两步转化法，即将氧化过程中所得的初级正磷酸铁滤饼加入到磷酸（ H_3PO_4 ）溶液中制成混合溶液，取其一部输入到保温反应釜中搅拌并保温一定时间，待其变成粉红色后再将其余混合溶液全部输入到保

温反应釜中搅拌并保温，直到物料全部变成粉红色为止，之后分离浆料中的母液，漂洗干燥，粉碎后即可得正磷酸铁 ($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 成品。

上述方法得到的正磷酸铁，粒径细小均匀，纯度高，是制造锂电池正极材料的理想原料。

进一步地，本发明正磷酸铁生产过程中，步骤 (a) 和 (b) 中所述的亚铁盐溶液，包括硫酸亚铁，硝酸亚铁，氯化亚铁，其制作方法是：①在反应槽中加入铁片或铁屑，倒入废酸洗液，将其加热到 $95 \pm 5^\circ\text{C}$ ，控制其反应后的余酸量 $\leq 1\%$ ， $\text{PH} \geq 3.5$ ；②将亚铁盐溶液通过一组Y型过滤器或精密过滤器和磁过滤器，充分过滤其金属杂质和非金属杂质，去除金属单质，即可得到纯净的可作为生产正磷酸铁的亚铁盐溶液。

步骤 (c) 中的氧化剂包括工业级和分析纯级的双氧水、次氯酸钠、次氯酸钾或氯酸钠、氯酸钾等等。

步骤 (d) 中所述的磷酸盐包括工业级和食品级，含结晶水或无水的磷酸三钠 (Na_3PO_4)，磷酸氢二氨 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ，磷酸二氢氨 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和其他磷酸盐。

实施例1，正磷酸铁的生产方法：

一种利用酸洗废液生产高纯电池级正磷酸铁的方法，该方法包括以下步骤：

(a)、在反应槽内加入铁片或铁屑，倒入酸洗废液，将其加热到 90°C ，得到亚铁盐溶液，控制其反应后的余酸量 $\leq 1\%$ ， $\text{PH} = 3.5$ ；

(b)、将亚铁盐溶液通过一组过滤器，充分过滤其金属杂质和非金属杂质，去除金属单质，使其得到纯净的亚铁盐溶液；

(c)、在催化反应釜中加入纯净的亚铁盐溶液，调整 PH 后，加入氧化剂，使其发生放热反应，控制其温度为 45°C ， $\text{PH} = 3.5$ ；

(d)、溶解磷酸盐并将其加入到催化反应釜中并强力搅拌，调整 PH 值，控制其温度为 46℃，PH=3.5，得到初级正磷酸铁浆料；

(e)、分离初级正磷酸铁浆料中的正磷酸铁和母液，得到初级正磷酸铁滤饼；

(f)、在转化反应釜中加入磷酸 (H_3PO_4) 水溶液，将初级正磷酸铁滤饼投入到转化反应釜中溶解并搅拌，得到初级正磷酸铁混合溶液；

(g)、取上述初级正磷酸铁混合溶液的一部分输送到保温反应釜中加热升温至 71℃，保温并搅拌一定的时间，直至颜色变为粉红色；

(h) 将其余混合溶液全部输入到以上保温反应釜中，保温并搅拌一定的时间，直至全部物料的颜色变为粉红色，即可得到正磷酸铁料浆；

(i) 分离料浆中的正磷酸铁，然后经漂洗、干燥和粉碎工序得到正磷酸铁成品。

实施例2，正磷酸铁的生产方法：

一种利用酸洗废液生产高纯电池级正磷酸铁的方法，该方法包括以下步骤：

(a)、在反应槽内加入铁片或铁屑，倒入酸洗废液，将其加热到100℃，得到亚铁盐溶液，控制其反应后的余酸量 $\leq 1\%$ ，PH=4；

(b)、将亚铁盐溶液通过一组过滤器，充分过滤其金属杂质和非金属杂质，去除金属单质，使其得到纯净的亚铁盐溶液；

(c)、在催化反应釜中加入纯净的亚铁盐溶液，调整 PH 后，加入氧化剂，使其发生放热反应，控制其温度为 55℃，PH=4；

(d)、溶解磷酸盐并将其加入到催化反应釜中并强力搅拌，调整 PH 值，控制其温度为 55℃，PH=4，得到初级正磷酸铁浆料；

(e)、分离初级正磷酸铁浆料中的正磷酸铁和母液，得到初级正磷酸铁滤饼；

(f)、在转化反应釜中加入磷酸 (H_3PO_4) 水溶液，将初级正磷酸铁滤饼投入到转化反应釜中溶解并搅拌，得到初级正磷酸铁混合溶液；

(g)、取上述初级正磷酸铁混合溶液的一部分输送到保温反应釜中加热升温至 $80^{\circ}C$ ，保温并搅拌一定的时间，直至颜色变为粉红色；

(h) 将其余混合溶液全部输入到以上保温反应釜中，保温并搅拌一定的时间，直至全部物料的颜色变为粉红色，即可得到正磷酸铁料浆；

(i) 分离料浆中的正磷酸铁，然后经漂洗、干燥和粉碎工序得到正磷酸铁成品。

经检测本发明所涉及的生产方法将得到的产品总铁含量为28%--29%以上，粒径 $D_{50} \leq 10\mu m$ ， $P \geq 16\%$ ，进一步地，利用工业酸洗废液作为本发明所涉及生产方法的原料，利用工业废料的循环利用，实现了循环经济和绿色经济的同步发展，改善了环境，大大降低了生产成本。

在 2000L 带搅拌的反应釜中，加入铁离子浓度为以下表所示的亚铁盐溶液，在搅拌的过程中加入双氧水，将溶解的磷酸盐加入到催化反应釜中，并加入氨调节 PH 值得到正磷酸铁的初级产品，将其滤饼加入到磷酸 (H_3PO_4) 溶液促其进行两步法转化，控制 PH 值，搅拌并保温一定时间变成粉红色后分离，漂洗，干燥，粉碎即可得正磷酸铁 ($FePO_4 \cdot 2H_2O$) 成品。以下是从实施例 1 至实施例 6 的各项反应数值。

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
亚铁盐铁离子浓度 Mg/l	180	200	220	240	260	280
氧化反应后的 PH 值	4.3	4.5	4.4	4.3	4.2	4.5
氧化反应温度	55	52	48	49	53	54
第一次转化后的 PH 值和温度	2/75	2/71	1.8/74	2/78	2.2/79	2/76
第二次转化后的 PH 和温度	1.5/78	1.6/77	1.7/76	1.8/75	1.6/77	1.5/78
保温时间 (h)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

以上所述，仅是本发明利用酸洗废液生产高纯电池级正磷酸铁的方法较佳实施例而已，并非对本发明的技术范围作任何限制，凡是依据本发明的技术实质对以上的实施例所作的任何细微修改、等同变化与修饰，均仍属于本发明技术方案的范围。