



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115947323 A

(43) 申请公布日 2023.04.11

(21) 申请号 202211638999.3

(22) 申请日 2022.12.20

(71) 申请人 锂源(深圳)科学仪器有限公司

地址 518122 广东省深圳市坪山区龙田街
道老坑社区规划一路贝特瑞科技厂区
1栋B401

(72) 发明人 张岩岩 岳海峰 王曼 郭欢

王杰 范浩

(51) Int. Cl.

C01B 25/37 (2006.01)

C01B 25/30 (2006.01)

H01M 10/54 (2006.01)

C22B 26/12 (2006.01)

C22B 7/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

废旧磷酸铁锂提锂及制备磷酸铁的方法

(57) 摘要

本发明提供一种废旧磷酸铁锂提锂及制备磷酸铁的方法,包括如下步骤:S1、将废旧磷酸铁锂电池粉料在有氧气条件下于400~600℃煅烧2~10h;S2、将煅烧后的磷酸铁锂粉料加入无机酸和氧化剂,在30~60℃温度下,搅拌反应0.5~3h形成混合浆料,所述磷酸铁锂:所述无机酸:所述氧化剂的摩尔比为2:(0.5~1.5):(0.5~2.5);S3、将所述混合浆料过滤,滤液用于提锂,滤渣用于制备磷酸铁;S4、向滤渣中加入除铜剂,在30~60℃温度下,循环研磨反应0.5~3h,得到磷酸铁浆料,所述除铜剂为氨水和铵盐的混合物,所述混合物中铵根离子与铜的摩尔比为3~6:1;S5、将所述磷酸铁浆料过滤,得到磷酸铁滤渣,将所述磷酸铁滤渣水洗,陈化、烘干、煅烧得到电池级磷酸铁。

1. 一种废旧磷酸铁锂提锂及制备磷酸铁的方法,其特征在于,包括如下步骤:
 - S1、将废旧磷酸铁锂电池粉料在有氧气条件下于400~600℃煅烧2~10h;
 - S2、将煅烧后的磷酸铁锂粉料加入无机酸和氧化剂,在30~60℃温度下,搅拌反应0.5~3h形成混合浆料,所述磷酸铁锂:所述无机酸:所述氧化剂的摩尔比为2:(0.5~1.5):(0.5~2.5);
 - S3、将所述混合浆料过滤,滤液用于提锂,滤渣用于制备磷酸铁;
 - S4、向滤渣中加入除铜剂,在30~60℃温度下,循环研磨反应0.5~3h,得到磷酸铁浆料,所述除铜剂为氨水和铵盐的混合物,所述混合物中铵根离子与铜的摩尔比为3~6:1;
 - S5、将所述磷酸铁浆料过滤,得到磷酸铁滤渣,将所述磷酸铁滤渣水洗,陈化、烘干、煅烧得到电池级磷酸铁。
2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述步骤S2中,所述无机酸为硫酸、盐酸、硝酸中的一种或多种,所述氧化剂为双氧水或硫代硫酸钠。
3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述步骤S3中的所述滤液在提锂过程中,向所述滤液加入磷酸盐,制备磷酸锂。
4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述步骤S4中,所述铵盐为碳酸铵、硫酸铵、硫酸铵、氯化铵、磷酸铵、硝酸铵中的一种或多种。
5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述步骤S4中,所述研磨为球磨或砂磨。
6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述步骤S4中,所述铵根离子与氨水的摩尔比为2:3。
7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述步骤S5中,煅烧温度为500-800℃,煅烧时间为2-8h。

废旧磷酸铁锂提锂及制备磷酸铁的方法

技术领域

[0001] 本发明属于新能源锂离子电池回收技术领域,具体涉及一种废旧磷酸铁锂提锂及制备磷酸铁的方法。

背景技术

[0002] 随着新能源汽车产业的迅速发展,锂离子电池的产量大幅增加,其代表是磷酸铁锂(LiFePO₄)电池,当电池寿命终止时,势必会产生大量废旧锂离子电池,若处理不当会对环境造成负面影响,若能回收利用,不但能解决环境污染的问题,还能产生经济效益。因此,LiFePO₄锂离子电池的回收具有极大的实用和经济价值。

[0003] 目前,回收废旧LiFePO₄锂离子电池的方法主要是将LiFePO₄锂离子电池中的不同元素分离回收,最后得到电池级磷酸铁,此过程涉及杂质铜的去除。

[0004] CN110112481B公开一种废旧磷酸铁锂电池循环利用制备磷酸铁锂正极材料的方法,通过在酸浸液中加入碱性物质调整pH为0~3后加入硫化剂除杂质铜。CN114655969A也用到了酸浸液加入硫化剂将除铜的方案。

[0005] CN111009660A公开一种由废旧磷酸铁锂电池制备磷酸铁锂正极材料的方法,将废旧磷酸铁锂电池浸酸,过滤滤渣后,直接向浸酸液中加入铁粉置换去除铜。

[0006] CN111646447B公开一种从磷酸铁锂电池提锂后的铁磷渣中回收磷酸铁的方法,先将磷酸铁锂电池提锂后的铁磷渣与水混合调浆后,与酸反应,固液分离后,获得含铁磷离子的浸出液,再经过加铁置换除铜。

[0007] 但是,目前的除铜技术基本是在浸酸环境下进行,容易造成铁的损失,使得磷酸铁的收回不完全。

发明内容

[0008] 为此,本发明提供一种无需浸酸环境除铜的废旧磷酸铁锂提锂及制备磷酸铁的方法,减少除铜过程中,铁磷的损失,提高回收率。

[0009] 本发明提供的一种废旧磷酸铁锂提锂及制备磷酸铁的方法,包括如下步骤:S1、将废旧磷酸铁锂电池粉料在有氧气条件下于400~600℃煅烧2~10h;S2、将煅烧后的磷酸铁锂粉料加入无机酸和氧化剂,在30~60℃温度下,搅拌反应0.5~3h形成混合浆料,所述磷酸铁锂:所述无机酸:所述氧化剂的摩尔比为2:(0.5~1.5):(0.5~2.5);S3、将所述混合浆料过滤,滤液用于提锂,滤渣用于制备磷酸铁;S4、向滤渣中加入除铜剂,在30~60℃温度下,循环研磨反应0.5~3h,得到磷酸铁浆料,所述除铜剂为氨水和铵盐的混合物,所述混合物中铵根离子与铜的摩尔比为3~6:1;S5、将所述磷酸铁浆料过滤,得到磷酸铁滤渣,将所述磷酸铁滤渣水洗,陈化、烘干、煅烧得到电池级磷酸铁。

[0010] 优选地,所述步骤S2中,所述无机酸为硫酸、盐酸、硝酸中的一种或多种,所述氧化剂为双氧水或硫代硫酸钠。

[0011] 优选地,所述步骤S3中的所述滤液在提锂过程中,向所述滤液加入磷酸盐,制备磷

酸锂。

[0012] 优选地,所述步骤S4中,所述铵盐为碳酸铵、硫酸铵、硫酸铵、氯化铵、磷酸铵、硝酸铵中的一种或多种。

[0013] 优选地,所述步骤S4中,所述研磨为球磨或砂磨。

[0014] 优选地,所述步骤S4中,所述铵根离子与氨水的摩尔比为2:3。

[0015] 优选地,所述步骤S5中,煅烧温度为500-800℃,煅烧时间为2-8h。

[0016] 本发明提供的废旧磷酸铁锂提锂及制备磷酸铁的方法具有如下有益效果:1、提锂过程控制酸和氧化剂的用量,可以确保锂的完全浸出,同时避免其它金属尤其是铁的浸出,以免损失铁和影响提锂纯度,提高锂、磷酸铁的回收率。2、在提锂后滤渣中直接除铜,而非浸酸环境下进行,进一步避免除铜过程中铁的损失。3、除铜过程中,循环研磨,使反应更快更充分,提升除铜效果。4、回收工艺流程简单、生产成本低、环境友好。

具体实施方式

[0017] 下面通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。基于本申请中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性的劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本申请保护的范围。

[0018] 本发明提供的本发明提供的一种废旧磷酸铁锂提锂及制备磷酸铁的方法,包括步骤S1~S5。

[0019] S1、将废旧磷酸铁锂电池粉料在有氧气条件下于400~600℃煅烧2~10h,从而除去包覆碳、导电剂等。可将废旧磷酸铁锂电池粉料在空气环境下煅烧。

[0020] S2、将煅烧后的磷酸铁锂粉料加入无机酸和氧化剂,在30~60℃温度下,搅拌反应0.5~3h形成混合浆料,所述磷酸铁锂:所述无机酸:所述氧化剂的摩尔比为2:(0.5~1.5):(0.5~2.5)。

[0021] 所述无机酸为硫酸、盐酸、硝酸中的一种或多种,所述氧化剂为双氧水或硫代硫酸钠。

[0022] S3、将所述混合浆料过滤,滤液用于提锂,滤渣用于制备磷酸铁。

[0023] 所述滤液在提锂过程中,向所述滤液加入磷酸盐,制备磷酸锂。

[0024] S4、向滤渣中加入除铜剂,在30~60℃温度下,循环研磨反应0.5~3h,得到磷酸铁浆料,所述除铜剂为氨水和铵盐的混合物,所述混合物中铵根离子与铜的摩尔比为3~6:1。

[0025] 所述除铜剂中的所述铵盐为碳酸铵、硫酸铵、硫酸铵、氯化铵、磷酸铵、硝酸铵中的一种或多种。所述研磨为球磨或砂磨。所述铵根离子与氨水的摩尔比为2:3。最佳地,铵盐选用硫酸铵,硫酸铵与氨水的摩尔比为1:3。

[0026] S5、将所述磷酸铁浆料过滤,得到磷酸铁滤渣,将所述磷酸铁滤渣水洗,陈化、烘干、煅烧得到电池级磷酸铁。该电池级磷酸铁可用于制备磷酸铁锂正极材料的前驱体。煅烧温度为500-800℃,煅烧时间为2-8h。

[0027] 本发明提供的方法制得的磷酸铁各项指标结果见表1,从表1中可以看出,本发明实施例制得的磷酸铁中,Cu含量为1ppm,其比表、中值粒径D50、振实密度及含水量均达到了电池级。

[0028] 表1

| 项 目 (ppm) | Fe (%) | P (%) | Mg | Mn | S | K | Na | Ca | Cu |
|--------------|-----------|-------|----|----|-------|--|--------|-----------------------|------|
| [0029] | 36.6 | 20.8 | 56 | 20 | 9 | 7 | 121 | 32 | 1 |
| 结果 | Zn | Al | Ni | Co | Fe/P | 比 表 /m ² ·cm ⁻³ | D50/μm | TD/g·cm ⁻³ | 水分% |
| | 12 | 25 | 3 | 20 | 0.976 | 8.94 | 3.65 | 0.78 | 0.32 |

[0030] 申请人声明,本发明通过上述实施例来说明本发明的详细方法,但本发明并不局限于上述详细方法,即不意味着本发明必须依赖上述详细方法才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。