

(12) BREVET D'INVENTION

- (11) N° de publication : **MA 61725 A1** (51) Cl. internationale : **C01B 25/30; C07C 51/41; C07C 51/42; C07C 51/41; H01M 10/54; B09B 3/00; C07C 55/07**
- (43) Date de publication : **30.08.2024**

-
- (21) N° Dépôt : **61725**
- (22) Date de Dépôt : **29.12.2021**
- (30) Données de Priorité : **29.04.2021 CN 202110475141.9**
- (86) Données relatives à la demande internationale selon le PCT: **PCT/CN2021/142585 29.12.2021**
- (71) Demandeur(s) :
- **GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD., No.6, Zhixin Avenue, Leping Town, Sanshui District, Foshan City, Guangdong 528137 (CN)**
 - **HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD., No. 508, East Jinning Road, Hi-Tech Zone Ningxiang Changsha, Hunan 410600 (CN)**
 - **HUNAN BRUNP EV RECYCLING CO., LTD., No. 018 Jinsha East Road, Jinzhou New District Changsha, Hunan 410600 (CN)**
- (72) Inventeur(s) : **LI, Changdong ; RUAN Dingshan ; QIAO, Yanchao ; DUAN, Jinliang ; XIA, Yang**
- (74) Mandataire : **H&H IP LAW**

(54) Titre : **PROCÉDÉ DE RÉCUPÉRATION DE DÉCHETS DE PHOSPHATE DE FER LITHIÉ ET APPLICATION**

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de récupération de déchets de phosphate de fer lithié et une application. Le procédé comprend les étapes suivantes : mélange de déchets de phosphate de fer lithié avec de l'eau pour fabriquer une bouillie, l'ajout d'alcali pour ajuster un pH jusqu'à ce que la suspension soit alcaline, le chauffage pour la réaction, le filtrage et la séparation pour obtenir un résidu de filtration ; dissolution du résidu de filtration dans l'acide, filtration et séparation, prélèvement d'un filtrat, ajout d'une solution contenant un oxalate pour la réaction, vieillissement, filtration et séparation pour obtenir un gâteau de filtration et une liqueur mère de précipitation ; mise du gâteau de filtration sous la forme d'une suspension, lavage et élimination de l'eau libre pour obtenir de l'oxalate ferreux. Un

premier alcali est ajouté pour ajuster le pH, puis l'acide est utilisé pour dissoudre le résidu de filtration, une séparation solide-liquide est effectuée, le résidu de filtration est éliminé, une substance contenant de l'oxalate est ajoutée au filtrat pour chauffer et précipiter pour obtenir un précipité d'oxalate ferreux. Comparé au processus de synthèse d'oxalate ferreux à partir de déchets de phosphate de fer lithié, le processus de synthèse d'oxalate de fer à partir de déchets de phosphate de fer lithié est plus facile à commander, et le taux de récupération de fer est plus élevé, et le taux de récupération de fer peut atteindre 99 %.

ABRÉGÉ

La présente divulgation appartient au domaine technique du recyclage des batteries, et divulgue un procédé de recyclage et l'utilisation de déchets de phosphate de fer et de lithium (LFP). Le procédé comprend les étapes suivantes : le mélange des déchets LFP avec de l'eau pour préparer une suspension ; l'ajustement du pH de la suspension à plus de 7,0 avec un alcali et le chauffage pour réagir ; le filtrage du mélange obtenu pour obtenir un résidu de filtration ; la dissolution du résidu de filtration dans un acide et le filtrage pour obtenir un filtrat ; l'ajout d'une solution contenant de l'oxalate pour réagir, et le vieillissement et le filtrage du mélange résultant pour obtenir un gâteau de filtration et une liqueur mère de précipitation ; et la soumission du gâteau de filtration à la mise en suspension, le lavage et l'élimination de l'eau libre pour obtenir de l'oxalate ferreux. Dans la présente divulgation, un alcali est ajouté pour ajuster le pH, et ensuite un résidu de filtration est dissous dans un acide ; le mélange résultant est soumis à une séparation solide-liquide et un résidu de filtration est éliminé ; et une substance contenant de l'oxalate est ajoutée à un filtrat, et le mélange résultant est chauffé pour précipitation afin d'obtenir un précipité d'oxalate ferreux. Par rapport au processus d'utilisation des déchets LFP pour synthétiser le phosphate de fer, le processus d'utilisation des déchets LFP pour synthétiser l'oxalate ferreux est plus facile à contrôler et a un taux de récupération du fer plus élevé (jusqu'à 99 %).

PROCÉDÉ DE RÉCUPÉRATION DE DÉCHETS DE PHOSPHATE DE FER LITHIÉ ET APPLICATION

DOMAINE TECHNIQUE

[0001] La présente divulgation appartient au domaine technique du recyclage des batteries, et concerne spécifiquement un procédé de recyclage et l'utilisation de déchets de phosphate de fer et de lithium (LFP).

CONTEXTE

[0002] Le LFP est considéré comme le nouveau matériau de cathode le plus prometteur pour les batteries lithium-ion (BLI), qui est sûr et respectueux de l'environnement, et le LFP a une capacité spécifique élevée, une stabilité élevée, et des performances de cycle importantes et peut être largement utilisé dans les domaines des véhicules à énergie nouvelle, des équipements de stockage d'énergie, etc.

[0003] À l'heure actuelle, les procédés de préparation de LFP comprennent principalement la réaction en phase solide à haute température, la synthèse assistée par micro-ondes, la synthèse hydrothermale, le processus sol-gel, la coprécipitation, etc. Une source de fer est une matière première clé pour la préparation d'un matériau cathode LFP, et l'oxalate ferreux est l'une des sources de fer les plus courantes pour la synthèse du LFP. L'utilisation d'oxalate ferreux en tant que source de fer a les avantages suivants : (1) un sel d'acide n'a pas tendance à introduire de phase diverse durant la synthèse d'un matériau de cathode ; (2) le matériau de cathode LFP synthétisé à partir d'oxalate ferreux a une cristallinité élevée et une force de liaison importante, ce qui aide à stabiliser la structure d'ossature d'un échantillon ; et (3) l'oxalate ferreux est décomposé pour générer un gaz durant le processus de réaction, ce qui peut entraver la croissance et l'agglomération des grains cristallins.

[0004] Avec l'utilisation croissante des batteries et la réalisation progressive de l'industrialisation des véhicules électriques, la demande d'oxalate ferreux augmentera, et la quantité de batteries LFP mises au rebut augmentera également. Un procédé de recyclage de LFP existant comprend : la dissolution d'une cathode de batterie LFP dans un alcali, le filtrage du mélange résultant pour obtenir un résidu de filtration, et la dissolution du résidu de filtration dans une liqueur acide mélangé, de sorte que le fer existe sous la forme d'un précipité de phosphate de fer et est séparé des impuretés telles que le noir de carbone et une solution contenant du lithium ; et l'ajout d'une solution de carbonate de sodium saturée à 95 °C à la solution contenant du lithium pour précipitation afin d'obtenir du carbonate de lithium. Le procédé de recyclage susmentionné ne parvient pas à obtenir un recyclage efficace et à haute valeur ajoutée des déchets LFP, et a les inconvénients d'étapes de traitement compliquées et excessives, d'une consommation importante de réactifs et d'un coût élevé.

[0005] Par conséquent, de manière à résoudre les problèmes existant dans le traitement des déchets de batteries, il existe un besoin urgent de développer un nouveau procédé de traitement de

déchets de batteries.

RÉSUMÉ

[0006] La présente divulgation vise à résoudre au moins un des problèmes techniques existant dans l'art de la technique. Compte tenu de cela, la présente divulgation fournit un procédé de recyclage et l'utilisation de déchets LFP. Le procédé peut non seulement fournir une source de fer pour la synthèse du LFP, mais également soulager la pression du traitement des déchets de batteries, ce qui permet d'atteindre l'objectif de recyclage et de récupération des ressources et est d'une grande importance pratique pour la production industrielle.

[0007] Pour atteindre l'objectif susmentionnés, la présente divulgation adopte les solutions techniques suivantes :

[0008] la présente divulgation fournit un procédé de recyclage de déchets de phosphate de fer et de lithium (LFP), comprenant les étapes suivantes :

[0009] (1) le mélange les déchets LFP avec de l'eau pour préparer une suspension ; l'ajustement du pH de la suspension à plus de 7,0 avec un alcali et le chauffage pour réagir ; et le filtrage du mélange résultant pour obtenir un résidu de filtration ;

[0010] (2) la dissolution du résidu de filtration dans un acide et le filtrage pour obtenir un filtrat ; et l'ajout d'une solution contenant de l'oxalate pour réagir, et le vieillissement et le filtrage du mélange résultant pour obtenir un gâteau de filtration et une liqueur mère de précipitation ; et

[0011] (3) la soumission du gâteau de filtration à une mise en suspension, un lavage et une élimination de l'eau libre pour obtenir de l'oxalate ferreux.

[0012] De préférence, l'étape (2) peut en outre comprendre l'ajout d'un agent précipitant à la liqueur mère de précipitation pour la précipitation afin d'obtenir du phosphate dihydrogène de lithium ; et l'agent précipitant peut être un germe cristallin de phosphate dihydrogène de lithium.

[0013] Après que le germe cristallin est ajouté, une évaporation peut être réalisée pour augmenter le rendement en phosphate dihydrogène de lithium.

[0014] Plus préférablement, avant que la liqueur mère de précipitation ne soit soumise à une précipitation, cela peut en outre comprendre l'élimination des impuretés de la liqueur mère de précipitation d'aide d'une résine échangeuse d'ions.

[0015] De préférence, à l'étape (1), le rapport solide/liquide des déchets LFP à l'eau peut être 1:(1-8) g/ml.

[0016] De préférence, à l'étape (1), l'alcali peut être au moins un alcali parmi le groupe constitué de l'hydroxyde de sodium, de l'ammoniaque, et du carbonate de sodium ; et le pH peut être ajusté entre 8,0 et 12,5.

[0017] De préférence, à l'étape (1), le chauffage peut être réalisé entre 25 °C et 80 °C pendant 30 min à 360 min.

[0018] De préférence, à l'étape (2), l'acide peut être un acide inorganique ; et l'acide inorganique peut être au moins un acide parmi le groupe constitué de l'acide sulfurique, de l'acide chlorhydrique, de l'acide nitrique et de l'acide phosphorique. Plus préférablement, l'acide inorganique peut être l'acide sulfurique ou l'acide phosphorique.

[0019] À l'étape (2), l'acide peut avoir une concentration en H^+ de préférence de 0,5 mol/L à 18 mol/L et plus préférablement de 2 mol/L à 10 mol/L.

[0020] De préférence, à l'étape (2), la solution contenant de l'oxalate peut être préparée comme suit : la dissolution d'une substance contenant de l'oxalate dans de l'eau, l'ajout d'un tensioactif et l'agitation.

[0021] Plus préférablement, la substance contenant de l'oxalate peut être au moins une substance parmi le groupe constitué de l'acide oxalique, de l'oxalate de sodium, de l'oxalate d'ammonium, et de l'oxalate de potassium.

[0022] À l'étape (2), la solution contenant de l'oxalate peut avoir une concentration en oxalate de préférence de 5 % à 50 % et plus préférablement de 5 % à 20 %.

[0023] Le tensioactif peut de préférence être un ou deux parmi le groupe constitué de l'éthanol et de la 1-méthyl-2-pyrrolidinone (NMP), et peut être plus préférablement de l'éthanol.

[0024] Le rapport massique du tensioactif à la substance contenant de l'oxalate peut être de préférence (0,05-1):1 et plus préférablement (0,1-0,8):1.

[0025] Durant le processus de réaction en phase liquide, dans des conditions spéciales de pH et de composition de solution, un complexe d'oxalate compliqué se formera. D'une part, l'ajout d'un tensioactif peut contrôler le degré d'hydrolyse (DH) de l'acide oxalique, affectant ainsi la concentration en ions oxalate dans une solution. D'autre part, l'ajout d'un tensioactif peut améliorer l'énergie de surface de certains plans cristallins sur la surface d'un matériau, régulant ainsi la pureté, la taille de particules et la morphologie du matériau. Par conséquent, l'ajout d'un tensioactif dans une proportion appropriée peut donner à l'oxalate ferreux synthétisé une cristallinité élevée, une stabilité de réseau élevée, une dispersion de particules uniforme, un aspect régulier et aucune impureté évidente attachée à la surface.

[0026] Un rapport molaire de Fe^{2+} dans le filtrat à $C_2O_4^{2-}$ dans la solution contenant de l'oxalate peut être de préférence de 1:(1-2,0) et plus préférablement de 1:(1-1,3).

[0027] À l'étape (2), la réaction peut être réalisée à une température de préférence de 20 °C à 150 °C et plus préférablement de 25 °C et 80 °C ; et la réaction peut être réalisée de préférence pendant 10 min à 360 min et plus préférablement pendant 10 min à 120 min.

[0028] À l'étape (2), le vieillissement peut être réalisé de préférence pendant 0,5 h à 24 h et plus préférablement pendant 1 h à 10 h. La solution contenant de l'oxalate est ajoutée en continu à la solution de fer ; et après que la solution contenant de l'oxalate est complètement ajoutée, l'agitation est arrêtée, et le vieillissement est réalisé pendant un certain temps. La température de réaction et le

temps de vieillissement ont un grand impact sur la qualité de l'oxalate ferreux. La température de réaction affectera l'énergie d'activation de diffusion d'une réaction ionique et affectera donc la vitesse de réaction chimique et la vitesse de croissance du noyau cristallin, régulant ainsi la morphologie et la pureté du matériau. Dans le processus de préparation d'un matériau, le vieillissement peut favoriser la croissance de grains cristallins et l'apparition d'une nucléation secondaire. Le processus de vieillissement est un processus où la forme cristalline devient régulière. Le temps de vieillissement trop long entraînera le craquage des grains cristallins et détruira la morphologie des grains cristallins. Un temps de vieillissement trop court résultera en une mauvaise cristallinité des grains cristallins et rendra impossible de contrôler efficacement la morphologie des particules.

[0029] De préférence, à l'étape (3), l'élimination de l'eau libre peut être réalisée entre 30 °C et 100 °C.

[0030] De préférence, le gâteau de filtration peut être lavé jusqu'à neutralité et ensuite soumis à une élimination de l'eau libre, et une température de séchage ne doit pas être trop élevée, sinon l'eau cristalline dans l'oxalate ferreux préparé sera éliminée.

[0031] La présente divulgation fournit également l'utilisation du procédé de recyclage décrit ci-dessus dans la préparation d'une cathode LFP, d'un revêtement ou d'une céramique.

[0032] Par rapport à l'art de la technique, la présente divulgation a les effets bénéfiques suivants.

[0033] 1. Dans la présente divulgation, un alcali est ajouté pour ajuster le pH, et ensuite un résidu de filtration est dissous dans un acide ; le mélange résultant est soumis à une séparation solide-liquide et un résidu de filtration (résidu de graphite) est éliminé ; et une substance contenant de l'oxalate est ajoutée à un filtrat, et le mélange résultant est chauffé pour précipitation afin d'obtenir un précipité d'oxalate ferreux (fer récupéré). Par rapport au processus d'utilisation des déchets LFP pour synthétiser le phosphate de fer, le processus d'utilisation des déchets LFP pour synthétiser l'oxalate ferreux est plus facile à contrôler et a un taux de récupération du fer plus élevé (jusqu'à 99 %). L'oxalate ferreux préparé par le procédé de la présente divulgation peut être utilisé en tant que source de fer pour la préparation de matériaux de cathode LFP, et peut également être utilisé en tant que matière première chimique en tant que colorant pour revêtements, céramiques et similaires.

[0034] 2. Dans le procédé de la présente divulgation, la liqueur mère de précipitation est soumise à l'élimination des impuretés et à une précipitation pour obtenir du phosphate dihydrogène de lithium (récupération du lithium et du phosphore). Le phosphate dihydrogène de lithium préparé par le procédé est une matière première importante pour la préparation d'un matériau de cathode d'une batterie de puissance LFP, et peut également être utilisé en tant que source de phosphore et source de lithium pour la préparation du LFP.

[0035] 3. Le procédé de recyclage des déchets LFP fourni par la présente divulgation peut non seulement fournir une source de fer pour la synthèse du LFP, mais également soulager la pression du traitement des déchets de batteries. Dans le procédé, le fer présent dans les déchets LFP est utilisé

pour former de l'oxalate ferreux, et le lithium et le phosphore sont utilisés pour synthétiser du phosphate dihydrogène de lithium, ce qui permet un recyclage efficace et à haute valeur ajoutée des déchets LFP et est d'une grande importance pratique pour la production industrielle.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

[0036] La figure 1 est une image en microscopie électronique à balayage (MEB) de l'oxalate ferreux préparé dans l'exemple 1 de la présente divulgation, avec un grossissement de 5000 ;

[0037] La figure 2 est une image MEB de l'oxalate ferreux préparé dans l'exemple 1 de la présente divulgation avec un grossissement de 50 000 ;

[0038] La figure 3 est une image MEB du phosphate dihydrogène de lithium préparé dans l'exemple 1 de la présente divulgation, avec un grossissement de 1000 ;

[0039] La figure 4 est une image MEB du phosphate dihydrogène de lithium préparé dans l'exemple 1 de la présente divulgation, avec un grossissement de 5000 ;

[0040] La figure 5 est un modèle de diffractométrie de rayons X (DRX) d'oxalate ferreux préparé dans l'exemple 1 de la présente divulgation ; et

[0041] La figure 6 est un modèle XRD de phosphate dihydrogène de lithium préparé dans l'exemple 1 de la présente divulgation.

DESCRIPTION DÉTAILLÉE

[0042] Les concepts et les effets techniques de la présente divulgation sont décrits clairement et complètement ci-dessous, en conjonction avec des exemples, afin de permettre que les objectifs, caractéristiques et effets de la présente divulgation soient pleinement compris. Apparemment, les exemples décrits ne sont que quelques-uns plutôt que tous les exemples de la présente divulgation. Tous les autres exemples obtenus par l'homme du métier sur la base des exemples de la présente divulgation sans effort créatif doivent relever de la portée de protection de la présente divulgation.

[0043] Exemple 1

[0044] Un procédé de recyclage des déchets LFP a été fourni dans cet exemple, comprenant les étapes suivantes :

[0045] (1) les déchets LFP et de l'eau ont été mélangés à un rapport solide/liquide de 5:1 et mis en suspension, un liquide d'hydroxyde de sodium avec une fraction massique de 30 % a été ajouté pour ajuster le pH à 8,2, et la suspension résultante a été chauffée à 60 °C pendant 120 minutes pour réagir ; et après que la réaction a été achevée, le mélange résultant a été filtré pour obtenir un résidu de filtration ;

[0046] (2) le résidu de filtration a été lavé, séché, et ensuite ajouté à une solution d'acide sulfurique à 2 mol/L ; et le mélange résultant a été agité et mis à réagir à 80 °C pendant 3 h, et ensuite soumis à une séparation liquide-solide, et le filtrat résultant (solution de fer) a été retenu ;

[0047] (3) de l'acide oxalique a été ajouté à de l'eau désionisée pour préparer une solution à 10 % d'acide oxalique, et 10 % d'éthanol ont été ajoutés en tant que tensioactif pour dissoudre l'acide oxalique ;

[0048] (4) selon un rapport molaire $\text{Fe}^{2+} : \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ de 1:1,3, la solution d'acide oxalique a été ajoutée en continu à la solution de fer pendant 2 h à 70 °C sous agitation ; après que la solution d'acide oxalique a été complètement ajoutée, l'agitation a été arrêtée et le vieillissement a été réalisé à 70 °C pendant 5 h ; et le mélange résultant a été soumis à une séparation liquide-solide pour obtenir un gâteau de filtration et une liqueur mère de précipitation ;

[0049] (5) le gâteau de filtration obtenu a été lavé avec de l'eau désionisée jusqu'à neutralité, et ensuite soumis à l'élimination de l'eau libre pour obtenir de l'oxalate ferreux jaune ; et

[0050] (6) un germe cristallin de phosphate dihydrogène de lithium a été ajouté à la liqueur mère de précipitation obtenue pour la précipitation afin d'obtenir du phosphate dihydrogène de lithium.

[0051] Exemple 2

[0052] Un procédé de recyclage des déchets LFP a été fourni dans cet exemple, comprenant les étapes suivantes :

[0053] (1) les déchets LFP et de l'eau ont été mélangés à un rapport solide/liquide de 3:1 et mis en suspension, un liquide d'hydroxyde de sodium avec une fraction massique de 30 % a été ajouté pour ajuster le pH à 8,5, et la suspension résultante a été chauffée à 55 °C pendant 150 minutes pour réagir ; et après que la réaction a été achevée, le mélange résultant a été filtré pour obtenir un résidu de filtration ;

[0054] (2) le résidu de filtration a été lavé, séché, et ensuite ajouté à une solution d'acide sulfurique à 2 mol/L ; et le mélange résultant a été agité et mis à réagir à 80 °C pendant 3 h, et ensuite soumis à une séparation liquide-solide, et le filtrat résultant (solution de fer) a été retenu ;

[0055] (3) de l'acide oxalique a été ajouté à de l'eau désionisée pour préparer une solution à 10 % d'acide oxalique, et 10 % d'éthanol ont été ajoutés en tant que tensioactif pour dissoudre l'acide oxalique ;

[0056] (4) selon un rapport molaire $\text{Fe}^{2+} : \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ de 1:1,3, la solution d'acide oxalique a été ajoutée en continu à la solution de fer pendant 2 h à 80 °C sous agitation ; après que la solution d'acide oxalique a été complètement ajoutée, l'agitation a été arrêtée et le vieillissement a été réalisé à 80 °C pendant 6 h ; et le mélange résultant a été soumis à une séparation liquide-solide pour obtenir un gâteau de filtration et une liqueur mère de précipitation ;

[0057] (5) le gâteau de filtration obtenu a été lavé avec de l'eau désionisée jusqu'à neutralité, et ensuite soumis à l'élimination de l'eau libre pour obtenir de l'oxalate ferreux jaune ; et

[0058] (6) un germe cristallin de phosphate dihydrogène de lithium a été ajouté à la liqueur mère de précipitation obtenue pour la précipitation afin d'obtenir du phosphate dihydrogène de lithium.

[0059] Exemple 3

[0060] Un procédé de recyclage des déchets LFP a été fourni dans cet exemple, comprenant les étapes suivantes :

[0061] (1) les déchets LFP et de l'eau ont été mélangés à un rapport solide/liquide de 5:1 et mis en suspension, un liquide d'hydroxyde de sodium avec une fraction massique de 20 % a été ajouté pour ajuster le pH à 8,4, et la suspension résultante a été chauffée à 65 °C pendant 150 minutes pour réagir ; et après que la réaction a été achevée, le mélange résultant a été filtré pour obtenir un résidu de filtration ;

[0062] (2) le résidu de filtration a été lavé, séché, et ensuite ajouté à une solution d'acide sulfurique à 2 mol/L ; et le mélange résultant a été agité et mis à réagir à 80 °C pendant 3 h, et ensuite soumis à une séparation liquide-solide, et le filtrat résultant (solution de fer) a été retenu ;

[0063] (3) de l'acide oxalique a été ajouté à de l'eau désionisée pour préparer une solution à 20 % d'acide oxalique, et 10 % d'éthanol ont été ajoutés en tant que tensioactif pour dissoudre l'acide oxalique ;

[0064] (4) selon un rapport molaire $\text{Fe}^{2+} : \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ de 1:1,2, la solution d'acide oxalique a été ajoutée en continu à la solution de fer pendant 2 h à 75 °C sous agitation ; après que la solution d'acide oxalique a été complètement ajoutée, l'agitation a été arrêtée et le vieillissement a été réalisé à 75 °C pendant 5 h ; et le mélange résultant a été soumis à une séparation liquide-solide pour obtenir un gâteau de filtration et une liqueur mère de précipitation ;

[0065] (5) le gâteau de filtration obtenu a été lavé avec de l'eau désionisée jusqu'à neutralité, et ensuite soumis à l'élimination de l'eau libre pour obtenir de l'oxalate ferreux jaune ; et

[0066] (6) un germe cristallin de phosphate dihydrogène de lithium a été ajouté à la liqueur mère de précipitation obtenue pour la précipitation afin d'obtenir du phosphate dihydrogène de lithium.

[0067] Exemple 4

[0068] Un procédé de recyclage des déchets LFP a été fourni dans cet exemple, comprenant les étapes suivantes :

[0069] (1) les déchets LFP et de l'eau ont été mélangés à un rapport solide/liquide de 5:1 et mis en suspension, un liquide d'hydroxyde de sodium avec une fraction massique de 10 % a été ajouté pour ajuster le pH à 9,0, et la suspension résultante a été chauffée à 70 °C pendant 180 minutes pour réagir ; et après que la réaction a été achevée, le mélange résultant a été filtré pour obtenir un résidu de filtration ;

[0070] (2) le résidu de filtration a été lavé, séché, et ensuite ajouté à une solution d'acide sulfurique à 2 mol/L ; et le mélange résultant a été agité et mis à réagir à 80 °C pendant 3 h, et ensuite soumis à une séparation liquide-solide, et le filtrat résultant (solution de fer) a été retenu ;

[0071] (3) de l'acide oxalique a été ajouté à de l'eau désionisée pour préparer une solution à 10 % d'acide oxalique, et 10 % d'éthanol ont été ajoutés en tant que tensioactif pour dissoudre l'acide oxalique ;

[0072] (4) selon un rapport molaire $Fe^{2+} : C_2O_4^{2-}$ de 1:1,3, la solution d'acide oxalique a été ajoutée en continu à la solution de fer pendant 1 h à 60 °C sous agitation ; après que la solution d'acide oxalique a été complètement ajoutée, l'agitation a été arrêtée et le vieillissement a été réalisé à 60 °C pendant 7 h ; et le mélange résultant a été soumis à une séparation liquide-solide pour obtenir un gâteau de filtration et une liqueur mère de précipitation ;

[0073] (5) le gâteau de filtration obtenu a été lavé avec de l'eau désionisée jusqu'à neutralité, et ensuite soumis à l'élimination de l'eau libre pour obtenir de l'oxalate ferreux jaune ; et

[0074] (6) un germe cristallin de phosphate dihydrogène de lithium a été ajouté à la liqueur mère de précipitation obtenue pour la précipitation afin d'obtenir du phosphate dihydrogène de lithium.

[0075] **Exemple comparatif 1**

[0076] Un procédé de recyclage de déchets LFP a été fourni dans cet exemple comparatif, comprenant les étapes suivantes :

[0077] (1) les déchets LFP et de l'eau ont été mélangés à un rapport solide/liquide de 5:1 et mis en suspension, un liquide d'hydroxyde de sodium avec une fraction massique de 30 % a été ajouté pour ajuster le pH, et la suspension résultante a été chauffée et mise à réagir pendant un temps spécifié ; et après que la réaction a été achevée, le mélange résultant a été filtré pour obtenir un résidu de filtration ;

[0078] (2) le résidu de filtration a été lavé, séché, et ensuite ajouté à une solution acide mixte 2 mol/L d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique ; et le mélange résultant a été agité et mis à réagir à 80 °C pendant 3 h et ensuite soumis à une séparation liquide-solide pour obtenir du phosphate de fer et un filtrat ; et

[0079] (3) du carbonate de sodium saturé à 95 °C a été ajouté au filtrat obtenu, de sorte que le lithium a été précipité sous la forme d'un solide carbonate de lithium ; et le résidu de filtration a été ajouté à de l'acide chlorhydrique (le fer a été dissous dans la solution sous la forme d'ions, réalisant ainsi la séparation du fer des impuretés solides), le mélange résultant a été agité à 50 °C pendant 6 h et ensuite filtré pour obtenir un filtrat, et le pH du filtrat a été ajusté avec NaOH + ammoniacque pour obtenir de l'hydroxyde de fer.

[0080] **Comparaison des résultats :**

[0081] (1) Les taux de récupération de fer à partir des déchets LFP dans les exemples 1 à 2 ont été comparés à ceux de l'exemple comparatif 1, séparément.

[0082] Tableau 1 Taux de récupération du fer

	Exemple 1	Exemple 2	Exemple comparatif 1
Taux de récupération du fer (%)	99,02	99,10	98,30

[0083] On constate à partir du tableau 1 que, par rapport au processus d'utilisation de déchets LFP

pour synthétiser du phosphate de fer, le processus d'utilisation de déchets LFP pour synthétiser de l'oxalate ferreux est plus facile à contrôler et a un taux de récupération du fer plus élevé.

[0084] Tableau 2 Phosphate dihydrogène de lithium

	Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3
Taux de récupération du phosphore (%)	96,73	97,56	96,98
Taux de récupération du lithium (%)	96,92	97,79	97,12

[0085] On constate à partir des données du tableau 2 que, durant le processus d'ajout d'un agent précipitant à la liqueur mère de précipitation obtenue après que le fer ait été précipité pour la précipitation afin d'obtenir du phosphate dihydrogène de lithium dans la présente divulgation, les taux de récupération du phosphore et du lithium sont tous deux supérieurs à 95 %, ce qui indique un effet de récupération important.

[0086] La figure 1 et la figure 2 montrent des images MEB d'oxalate ferreux préparé dans l'exemple 1 de la présente divulgation. On constate à partir de la figure 1 et de la figure 2 que l'oxalate ferreux synthétisé a une structure en blocs avec une surface lisse, une distribution de particules uniforme, et une taille de particules de 8 μm à 10 μm . La figure 3 et la figure 4 montre des images MEB du phosphate dihydrogène de lithium préparé à partir de la liqueur mère de précipitation dans l'exemple 1 de la présente divulgation. On constate à partir de la figure 3 que le phosphate dihydrogène de lithium a des structures en forme d'aiguilles et de bâtonnets, et on constate à partir de la figure 4 que les structures en forme d'aiguille et en forme de bâtonnet dans le phosphate dihydrogène de lithium sont entrelacées les unes avec les autres et ont une surface lisse.

[0087] La figure 5 montre un modèle XRD d'oxalate ferreux préparé dans l'exemple 1 de la présente divulgation. On constate à partir de la figure 5 que les pics caractéristiques du modèle XRD de l'oxalate ferreux préparé correspondent respectivement à ceux du spectre de la carte standard (23-0293) ; et les pics de diffraction sont nets, les pics caractéristiques sont évidents et il n'y a pas de pics d'impuretés, ce qui indique qu'un oxalate ferreux à haute cristallinité est obtenu. La figure 6 est un modèle XRD de phosphate dihydrogène de lithium préparé dans l'exemple 1 de la présente divulgation. À travers une analyse comparative et une revue de la littérature, on peut savoir que la phase cristalline du matériau est formée, que les pics caractéristiques sont évidents et que le groupe spatial est Pna21, ce qui indique que le phosphate dihydrogène de lithium préparé a une cristallinité importante et une pureté élevée.

[0088] Les exemples de la présente divulgation sont décrits en détail en référence aux dessins qui l'accompagnent, mais la présente divulgation n'est pas limitée aux exemples susmentionnés. Dans le cadre des connaissances que possèdent par l'homme du métier, diverses modifications peuvent

également être apportées sans s'écarter de l'objectif de la présente divulgation. De plus, les exemples de la présente divulgation ou les caractéristiques dans les exemples peuvent être combinés les uns avec les autres dans une situation non conflictuelle.

REVENDEICATIONS :

1. Procédé de recyclage de déchets de phosphate de fer lithium (LFP), comprenant les étapes suivantes :

(1) le mélange des déchets LFP avec de l'eau pour préparer une suspension ; l'ajustement du pH de la suspension à plus de 7,0 avec un alcali et le chauffage pour réagir ; et le filtrage du mélange résultant pour obtenir un résidu de filtration ;

(2) la dissolution du résidu de filtration dans un acide et le filtrage pour obtenir un filtrat ; et l'ajout d'une solution contenant de l'oxalate pour permettre une réaction, et le vieillissement et le filtrage du mélange résultant pour obtenir un gâteau de filtration et une liqueur mère de précipitation ; et

(3) la soumission du gâteau de filtration à une mise en suspension, un lavage et une élimination de l'eau libre pour obtenir de l'oxalate ferreux.

2. Procédé de recyclage selon la revendication 1, dans lequel l'étape (2) comprend en outre l'ajout d'un agent précipitant à la liqueur mère de précipitation pour la précipitation afin d'obtenir du phosphate dihydrogène de lithium ; et l'agent précipitant est un germe cristallin de phosphate dihydrogène de lithium.

3. Procédé de recyclage selon la revendication 1, dans lequel à l'étape (1), les principaux composants des déchets LFP sont LiFePO_4 et C.

4. Procédé de recyclage selon la revendication 1, dans lequel à l'étape (1), l'alcali est au moins un alcali parmi le groupe constitué de l'hydroxyde de sodium, de l'ammoniaque, et du carbonate de sodium ; et le pH est ajusté entre 8,0 et 12,5.

5. Procédé de recyclage selon la revendication 1, dans lequel à l'étape (2), l'acide est un acide inorganique ; et l'acide inorganique est au moins un acide parmi le groupe constitué de l'acide sulfurique, de l'acide chlorhydrique, de l'acide nitrique, et de l'acide phosphorique.

6. Procédé de recyclage selon la revendication 1, dans lequel à l'étape (2), la solution contenant de l'oxalate est préparée comme suit : la dissolution d'une substance contenant de l'oxalate dans de l'eau, l'ajout d'un tensioactif, et l'agitation.

7. Procédé de recyclage selon la revendication 6, dans lequel la substance contenant de

l'oxalate est au moins une substance parmi le groupe constitué de l'acide oxalique, de l'oxalate de sodium, de l'oxalate d'ammonium et de l'oxalate de potassium.

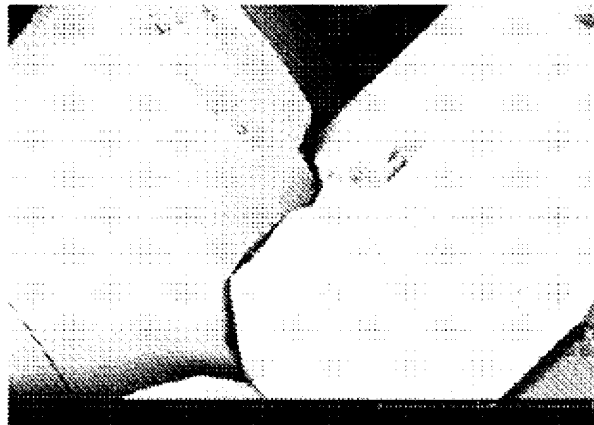
8. Procédé de recyclage selon la revendication 6, dans lequel le tensioactif est un ou deux parmi le groupe constitué de l'éthanol et de la 1-méthyl-2-pyrrolidinone (NMP).

9. Procédé de recyclage selon la revendication 1, dans lequel à l'étape (2), la réaction est réalisée entre 20 °C et 150 °C pendant 10 min à 360 min ; et le vieillissement est réalisé pendant 0,5 h à 24 h.

10. Utilisation du procédé de recyclage selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 dans la préparation d'une cathode LFP, d'un revêtement, ou d'une céramique.



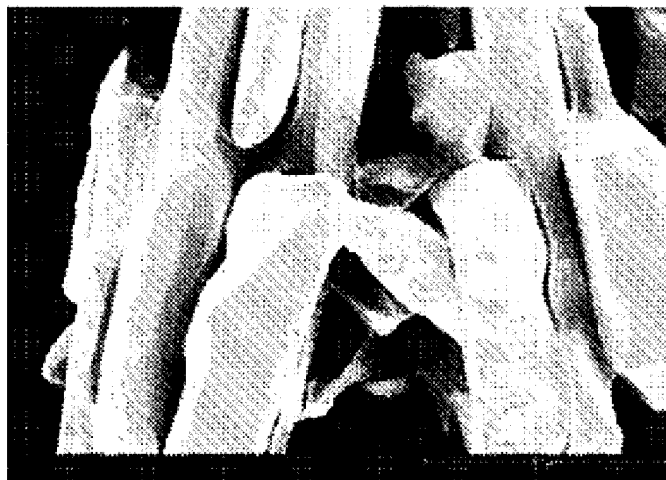
1



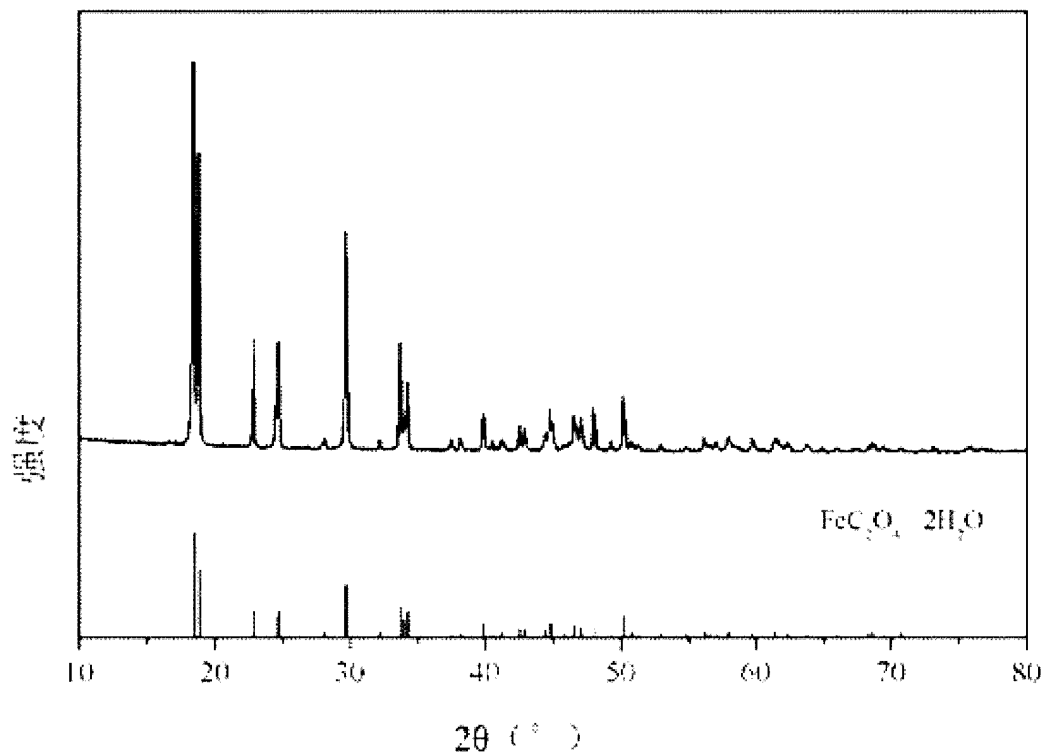
2

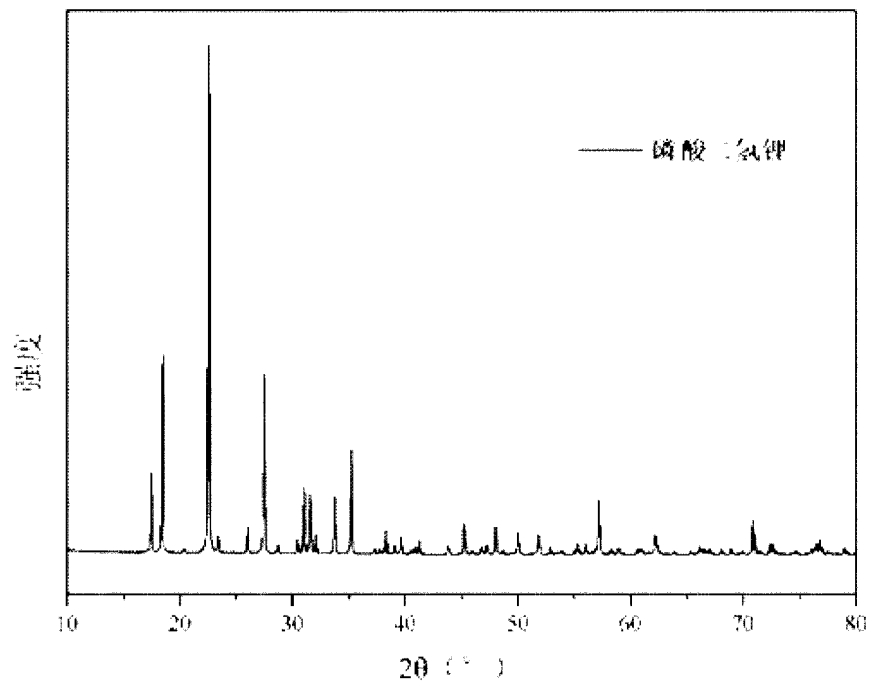


3



4





**RAPPORT DE RECHERCHE
AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE**
(Conformément aux articles 43 et 43.2 de la loi 17-97 relative à la
protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée
par la loi 23-13)

Renseignements relatifs à la demande

N° de la demande : 61725

Date de dépôt : 29/12/2021

Date d'entrée en phase nationale : 26/07/2023

Déposant : GUANGDONG BRUNP
RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD.;
HUNAN BRUNP RECYCLING
TECHNOLOGY CO., LTD. & HUNAN BRUNP
EV RECYCLING CO., LTD.

Date de priorité: 29/04/2021

Intitulé de l'invention : PROCÉDÉ DE RÉCUPÉRATION DE DÉCHETS DE PHOSPHATE DE
FER LITHIÉ ET APPLICATION

Le présent document est le rapport de recherche avec opinion sur la brevetabilité établi par l'OMPIC conformément aux articles 43 et 43.2, et notifié au déposant conformément à l'article 43.1 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Les documents brevets cités dans le rapport de recherche sont téléchargeables à partir du site <http://worldwide.espacenet.com>, et les documents non brevets sont joints au présent document, s'il y en a lieu.

Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :

Partie 1 : Considérations générales

- Cadre 1 : Base du présent rapport
 Cadre 2 : Priorité
 Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés

Partie 2 : Rapport de recherche

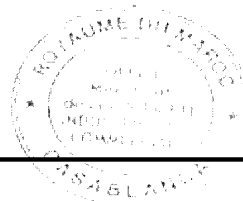
Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité

- Cadre 4 : Remarques de forme et de clarté
 Cadre 5 : Défaut d'unité d'invention
 Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications exclues de la brevetabilité
 Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle

Examineur: Abdelfettah EL KADIRI

Date d'établissement du rapport : 15/08/2024

Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00



Partie 1 : Considérations générales**Cadre 1 : base du présent rapport**

Les pièces suivantes de la demande servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Description
10 Pages
- Revendications
1-10
- Planches de dessin
4 Pages

Partie 2 : Rapport de recherche

Classement de l'objet de la demande :

CIB : C01B25/30 ; C07C51/41 ; C07C51/42 ; C07C55/07 ; H01M10/54

CPC : B09B 2101/16, B09B 3/00, B09B 3/70, C01B 25/30, C01B 25/305, C01D 15/00

Plateformes et bases de données électroniques de recherche :

EPOQUENET, WPI, ScienceDirect, IEEE, ORBIT

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
Y	LI, Li et al., "A facile recovery process for cathodes from spent lithium iron phosphate batteries by using oxalic acid", CSEE JOURNAL OF POWER AND ENERGY SYSTEMS, Vol. {0} 4, No. {0} 2, 21 June 2018 (2018-06-21), ISSN:2096-0042 pages 219-225, abstract, and text, section II, parts A-B, and section III, part A	1-10
Y	CN109022803A • 2018-12-18 • HEFEI GUOXUAN BATTERY MAT CO LTD	1-10

***Catégories spéciales de documents cités :**

-« X » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
-« Y » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
-« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
-« P » documents intercalaires ; Les documents dont la date de publication est située entre la date de dépôt de la demande examinée et la date de priorité revendiquée ou la priorité la plus ancienne s'il y en a plusieurs
-« E » Éventuelles demandes de brevet interférentes. Tout document de brevet ayant une date de dépôt ou de priorité antérieure à la date de dépôt de la demande faisant l'objet de la recherche (et non à la date de priorité), mais publié postérieurement à cette date et dont le contenu constituerait un état de la technique pertinent pour la nouveauté

Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité**Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle**

Nouveauté	Revendications 1-10 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive	Revendications aucune Revendications 1-10	Oui Non
Application Industrielle	Revendications aucune Revendications 1-10	Oui Non

Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci-après seront utilisés dans toute la suite de la procédure

- D1 : "A facile recovery process for cathodes from spent lithium iron phosphate batteries by using oxalic acid",
D2 CN109022803A

1. Nouveauté

Aucun document de l'état de l'art ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques des revendications 1-10. Ainsi l'objet des revendications 1-10 est nouveau conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

2. Activité inventive

Le document D1, considéré comme l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 1, divulgue : l'utilisation de NMP pour séparer un matériau actif d'électrode positive et une feuille d'aluminium d'une batterie au phosphate de fer lithié usagée de type A123-18650, l'imprégnation de ce matériau dans le NMP à 100°C pendant 1 heure, l'utilisation de HCl et de HNO₃ dans un rapport de 3:1 pour extraire la poudre LiFePO₄ usagée de l'anode, et l'utilisation d'une solution d'acide oxalique pour la recherche sur la lixiviation afin d'obtenir la réaction suivante : $12\text{LiFePO}_4(\text{s}) + 6\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{aq.}) \rightarrow 3\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq.}) + 3\text{FeC}_2\text{O}_4(\text{s}) + 4\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq.}) + 3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{aq.})$ réagissant à 80°C pendant 60 min, et effectuant le filtrage et la séparation. -92% du fer peut être efficacement séparé et précipité de LiFePO₄ sous forme de FeC₂O₄·2H₂O, et l'efficacité de lixiviation du Li peut atteindre 98% (résumé, et texte, partie II, A-B et partie III, A).

L'objet de la revendication 1 diffère de D1 par les étapes consistant à mélanger des déchets de phosphate de fer lithié avec de l'eau pour la mise en pâte, à ajouter de l'acide oxalique, puis à vieillir, à mettre en pâte un gâteau de filtre, à laver et à éliminer l'eau libre.

Le problème technique objectif est la fourniture d'une méthode alternative de recyclage des déchets de phosphate de fer-lithium.

Le document D2 divulgue une méthode alternative de recyclage des déchets de phosphate de fer-lithium dans laquelle la poudre de LiFePO_4 et la solution d'acide oxalique 0,1-1,5 mol/L sont mélangées dans un rapport solide-liquide de 10 à 90 g/L et placées dans un réacteur, puis le réacteur est immergé à une température de 40-90 ° C au bain-marie. Après la réaction, la réaction de lixiviation est terminée, après filtration et lavage, un liquide jaune-vert et un résidu noir sont produits, puis le résidu noir est filtré et séché pour obtenir un déchet.

L'homme du métier peut utiliser les enseignements de D1 et D2 combinés pour arriver à l'objet de la revendication 1 sans l'exercice d'une activité inventive.

L'objet de la revendication 1 n'implique pas d'activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Les revendications 2-10 ne contiennent aucune caractéristique qui, en combinaison avec celles de l'une quelconque des revendications à laquelle elle se réfère, définisse un objet satisfaisant aux exigences concernant l'activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

3. Application industrielle

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.