



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 121790574 A

(43) 申请公布日 2026. 04. 03

(21) 申请号 202511903922.8

(22) 申请日 2025.12.17

(71) 申请人 大连融科储能集团股份有限公司  
地址 116450 辽宁省大连市花园口经济区  
迎春街20-10号

(72) 发明人 孟昭扬 陈嘉诺 张健 王庆林  
宋明明 李菲菲 乌志颖 范博涵  
王谭君

(51) Int. Cl.

H01M 10/54 (2006.01)

H01M 8/18 (2006.01)

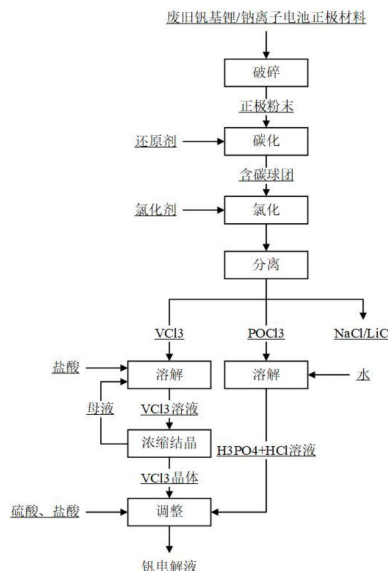
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

一种废旧钒基电池正极材料制备钒电解液的方法

(57) 摘要

本发明提供一种废旧钒基电池正极材料制备钒电解液的方法,包括:破碎废旧钒基锂离子/钠离子电池正极材料得正极粉末;与还原剂混合造粒,惰性气氛煅烧得含碳球团;破碎研磨后进行氯化反应;气态产物分步冷凝分离得三氯氧磷、三氯化钒和残渣,所述残渣包括氯化锂和/或氯化钠,可回收利用;三氯氧磷溶于水得磷酸与盐酸混合液,三氯化钒溶于盐酸或母液得溶液;浓缩结晶分离得三氯化钒晶体和母液,母液循环使用;晶体溶于酸液,补加盐酸和/或硫酸,电解调整后得钒电解液。该方法能将废旧钒基锂/钠离子电池正极材料中的钒、磷元素回收,转化为钒电解液,且回收流程短,回收过程能耗成本低。



1. 一种废旧钒基电池正极材料制备钒电解液的方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1、将废旧钒基电池正极材料破碎,得到正极粉末;所述废旧钒基电池正极材料包括废旧钒基锂离子电池正极材料和/或废旧钒基钠离子电池正极材料;

步骤2、将正极粉末与还原剂混合、造粒,置于惰性气氛下煅烧,得到含碳球团;

步骤3、将含碳球团冷却后进行破碎研磨,随后进行氯化反应;

步骤4、将氯化反应产生的气态产物进行分步冷凝、分离,分别得到三氯氧磷、三氯化钒和残渣,所述残渣包括氯化锂和/或氯化钠;

步骤5、将三氯氧磷溶于水得到磷酸和盐酸混合溶液,将三氯化钒溶于盐酸溶液中或母液中得到三氯化钒溶液;

步骤6、三氯化钒溶液经过浓缩富集、冷却结晶、分离后得到三氯化钒晶体和结晶母液,晶体用于制备钒电解液,母液循环使用;

步骤7、将所述三氯化钒晶体溶于磷酸和盐酸混合溶液中,补加盐酸和/或硫酸,经电解调整后得到钒电解液。

2. 根据权利要求1所述废旧钒基电池正极材料制备钒电解液的方法,其特征在于,步骤2所述还原剂为柠檬酸、草酸、酒石酸、苹果酸、葡萄糖、果糖和抗坏血酸中的一种或多种。

3. 根据权利要求1所述废旧钒基电池正极材料制备钒电解液的方法,其特征在于,步骤2所述混合方式为:将还原剂加水溶解后与正极粉末混合均匀;

和/或,所述正极粉末与还原剂混合比例为:正极材料中磷含量与还原剂中碳含量的摩尔比为1:1.2~3.0。

4. 根据权利要求1所述废旧钒基电池正极材料制备钒电解液的方法,其特征在于,步骤2所述煅烧温度为500~1000℃,煅烧时间为2.0~10.0h。

5. 根据权利要求1所述废旧钒基电池正极材料制备钒电解液的方法,其特征在于,步骤3所述氯化反应前,将含碳球团破碎研磨至粒径为25~100 $\mu\text{m}$ 的微米级颗粒。

6. 根据权利要求1所述废旧钒基电池正极材料制备钒电解液的方法,其特征在于,步骤3所述氯化反应的温度为200~1000℃,反应的时间为60~300min。

7. 根据权利要求1所述废旧钒基电池正极材料制备钒电解液的方法,其特征在于,步骤3所述氯化反应的气体中氯气的体积占比为40~100%。

8. 根据权利要求1所述废旧钒基电池正极材料制备钒电解液的方法,其特征在于,步骤4所述分步冷凝、分离的第一段冷凝温度为200~300℃,冷凝时间为10~30min,回收三氯化钒,第二段冷凝温度为40~60℃,冷凝时间为10~30min,回收三氯氧磷。

9. 根据权利要求1所述废旧钒基电池正极材料制备钒电解液的方法,其特征在于,步骤6所述浓缩富集采用蒸发浓缩和/或膜浓缩;

和/或,步骤6所述浓缩后钒浓度 $V=3.0\sim 4.0\text{mol/L}$ ;

和/或,步骤6所述冷却结晶温度为-20~-5℃,结晶时间为1.0~6.0h。

10. 一种权利要求1-9任意一项所述废旧钒基电池正极材料制备钒电解液的方法在钒基二次电池正极材料回收领域的应用。

## 一种废旧钒基电池正极材料制备钒电解液的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及废旧正极材料资源化再利用技术,尤其涉及一种废旧钒基电池正极材料制备钒电解液的方法。

### 背景技术

[0002] 锂离子二次电池作为新一代的可充电式高能电池,具有高能量、安全性能好、使用寿命长、低污染、无记忆效应和低自放电等优点,广泛应用于手机、数码相机、笔记本电脑、仪器仪表、电动汽车等众多领域。与锂离子电池因锂资源稀缺性带来的较高生产成本等不足相比较,钠离子电池具有与锂离子电池相似制造工艺的同时兼有原料丰富、生产成本低等优势,在储能和低速电动车等领域具有广阔的应用前景。在锂离子和钠离子二次电池的整个构成中,正极材料占据着非常重要的地位,其性能的优劣直接决定了最终产品的性能,而且其价格也是直接影响到锂离子和钠离子二次电池的成本。目前市场化应用的锂离子和钠离子二次电池的正极材料主要包括钴酸锂(钠)、锰酸锂(钠)、镍酸锂(钠)、磷酸铁锂(钠)、镍钴锰酸锂(钠)和磷酸钒锂(钠)等。

[0003] 锂离子和钠离子电池的规模化推广同样会带来激增的退役数量和回收难题,进行其正极材料的资源化回收具有重要的社会意义和研究意义。其中废旧磷酸钒锂(钠)正极材料中含有大量的钒,具有非常高的回收价值,但具有一定的毒性,若不加处置而随意堆置,不仅造成资源的浪费,又对自然环境和人们的生活健康带来危害;除钒外,废旧磷酸钒锂(钠)正极材料中的磷资源同样具有重要的回收价值,磷是制造电池正极材料的关键元素之一,同时也是农业肥料的重要成分,废旧电池中的磷可造成磷污染,当磷进入水体时,会导致水体富营养化,破坏水生生态平衡,这时就需要对废旧磷酸钒锂(钠)正极材料进行回收。

[0004] 全钒液流电池是目前技术上最为成熟的液流电池,也是一种非常具有发展前景的绿色环保储能电池。自问世以来在国际国内受到广泛关注并得到快速发展,可作为大厦、机场、程控交换站备用电源,可作为太阳能等清洁发电系统的配套储能装置,为潜艇、远洋轮船提供电力以及用于电网调峰等。钒电解液不仅是电池的离子导体,同时也是电池活性物质的储存介质,是全钒液流电池的关键材料之一。

[0005] 目前,国内外已对废旧钒基锂/钠离子电池正极材料进行了系列研究,如专利CN115417392A公开了一种磷酸钒钠正极材料的回收方法,先将正极材料的溶液与强碱混合,得到含V和P的金属离子溶液;然后将除Fe以外的其他M离子以氢氧化物的形式沉淀后除去,再将 $\text{PO}_4^{3-}$ 与铁离子络合,得到磷酸铁沉淀和含V的溶液;最后将含V的溶液浓缩结晶,得到钒酸钠产品,该专利可有效回收磷酸钒钠正极材料中的钒和磷元素。专利CN115341098A公开了一种从废旧钠离子电池中回收钒的方法,先对磷酸钒钠正极材料进行氧化焙烧,然后对焙烧产物进行酸浸、过滤、调节pH值、沉钒,最后煅烧得到五氧化二钒,该专利可有效回收磷酸钒钠正极材料中的钒元素。专利CN 119059505A公开了一种废旧磷酸钒钠电池正极材料的高价值回收方法,首先在惰性气氛保护条件下,将废旧磷酸钒钠电池正极材料溶解于酸性缓冲溶液中,过滤,得到含有Na、V、P的滤液;然后向滤液中加入氧化剂和络合剂,在

搅拌和惰性气氛保护条件下,进行加热回流反应,反应结束将沉淀物进行洗涤和干燥,得到层状磷酸氧钒钠正极材料,该专利可有效回收磷酸钒酸钠正极材料中的钒、磷和钠元素。专利CN118910430A公开了一种工业级从废旧磷酸钒钠正极材料中回收钒和磷的方法,首先对废弃钠离子电池进行放电处理使其放电完全,经拆解、回收得到磷酸钒钠材料;然后将磷酸钒钠材料加至草酸水溶液中进行酸浸处理,得到磷酸钒钠酸浸溶液,经氯化镁溶液除磷、氯化铵沉钒,得到偏钒酸铵沉淀;最后将偏钒酸铵氧化煅烧得到五氧化二钒,该专利本可有效回收磷酸氧钒钠正极材料中的钒元素。专利CN108773847A公开了一种回收废旧磷酸钒锂的方法,首先将废旧磷酸钒锂氧化煅烧后加水混合得到第一浆料,并向第一浆料中加入钙盐并过滤得到含锂化合物的溶液、含钒和磷酸钙的滤渣;然后向含钒和磷酸钙的滤渣中加水制成第二浆料,并加入碳酸钠或氢氧化钠,调节pH值,过滤得正钒酸钠溶液和磷酸钙滤渣;最后将正钒酸钠溶液浓缩结晶得到正钒酸钠晶体,该专利可有效回收磷酸钒锂正极材料中的钒和锂元素。

[0006] 以上专利针对废旧钒基锂/钠离子电池正极材料的回收流程复杂,回收过程能耗成本高,且均侧重于将废旧钒基锂/钠离子电池正极材料中钒的回收制备钒酸盐及钒氧化物。因此,如何将废旧钒基锂/钠离子电池正极材料回收,并简化回收流程,降低能耗及回收成本,是本领域研究人员面临的技术难题。

## 发明内容

[0007] 本发明的目的在于,针对上述废旧钒基锂/钠离子电池正极材料的回收流程复杂,回收过程能耗成本高的问题,提出一种废旧钒基电池正极材料制备钒电解液的方法,该方法能将废旧钒基锂/钠离子电池正极材料中的钒、磷元素回收,转化为钒电解液,且回收流程短,回收过程能耗成本低。本发明显著提升了废旧钒基锂/钠离子电池正极材料资源的再利用价值,实现了资源的高效再利用和环境保护的双重目标。

[0008] 需要注意的是,在本发明中,除非另有规定,涉及组成限定和描述的“包括”的具体含义,既包含了开放式的“包括”、“包含”等及其类似含义,也包含了封闭式的“由…组成”、“由…构成”等及其类似含义。

[0009] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案是:一种废旧钒基电池正极材料制备钒电解液的方法,包括以下步骤:

[0010] 步骤1、破碎,将废旧钒基电池正极材料破碎,得到正极粉末;所述废旧钒基电池正极材料包括废旧钒基锂离子电池正极材料和/或废旧钒基钠离子电池正极材料;

[0011] 步骤2、碳化,将正极粉末与还原剂混合、造粒,置于惰性气氛下煅烧,得到含碳球团;

[0012] 步骤3、氯化,将含碳球团冷却后进行破碎研磨,随后进行氯化反应;

[0013] 步骤4、分离,将氯化反应产生的气态产物进行分步冷凝、分离,分别得到三氯氧磷( $\text{POCl}_3$ )、三氯化钒( $\text{VCl}_3$ )和残渣,所述残渣主要包括氯化锂( $\text{LiCl}$ )和/或氯化钠( $\text{NaCl}$ ),可回收利用;当所述废旧钒基电池正极材料为废旧钒基锂离子电池正极材料时,得到氯化锂( $\text{LiCl}$ ),当所述废旧钒基电池正极材料为废旧钒基钠离子电池正极材料时,得到氯化钠( $\text{NaCl}$ ),当同时含有两种电池正极材料时,得到氯化锂( $\text{LiCl}$ )和氯化钠( $\text{NaCl}$ );

[0014] 步骤5、溶解,将三氯氧磷 $\text{POCl}_3$ 溶于水得到磷酸 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 和盐酸 $\text{HCl}$ 混合溶液,将三氯

化钒 $\text{VC1}_3$ 溶于盐酸溶液或(步骤6所得)母液中得到三氯化钒 $\text{VC1}_3$ 溶液;

[0015] 步骤6、浓缩结晶,三氯化钒 $\text{VC1}_3$ 溶液经过浓缩富集、冷却结晶、分离后得到三氯化钒 $\text{VC1}_3$ 晶体和结晶母液,晶体用于制备钒电解液,母液循环使用;

[0016] 步骤7、调整,将所述三氯化钒 $\text{VC1}_3$ 晶体溶于(步骤5所得)磷酸 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 和盐酸 $\text{HCl}$ 混合溶液中,补加盐酸和/或硫酸,经电解调整后得到钒电解液。

[0017] 进一步地,步骤1所述废旧钒基锂离子电池正极材料为磷酸钒锂( $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ),所述废旧钒基钠离子电池正极材料为磷酸钒钠( $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ )。

[0018] 进一步地,步骤2所述还原剂为柠檬酸、草酸、酒石酸、苹果酸、葡萄糖、果糖和抗坏血酸中的一种或多种。

[0019] 进一步地,步骤2所述混合方式为:将还原剂加水溶解后与正极粉末混合均匀,加水量没有特别限制,能溶解还原剂,且可实现造粒即可。

[0020] 进一步地,步骤2所述正极粉末与还原剂混合比例为:正极材料中磷含量与还原剂中碳含量的摩尔比为1:1.2~3.0。

[0021] 进一步地,步骤2所述正极粉末与还原剂混合比例为:正极材料中磷含量与还原剂中碳含量的摩尔比优选为1:2~3.0。

[0022] 进一步地,步骤2所述煅烧温度为500~1000℃,煅烧时间为2.0~10.0h。

[0023] 进一步地,步骤2所述煅烧温度优选为600~900℃,煅烧时间优选为3.0~6.0h。

[0024] 进一步地,步骤2所述惰性气氛为氮气和/或氩气。

[0025] 进一步地,步骤3所述氯化反应前,将含碳球团破碎研磨至粒径为25~100 $\mu\text{m}$ 的微米级颗粒。

[0026] 进一步地,微米级颗粒的粒度优选为50~80 $\mu\text{m}$ 。

[0027] 进一步地,步骤3所述氯化反应采用固定床或流化床。

[0028] 进一步地,步骤3所述氯化反应的温度为200~1000℃,反应的时间为60~300min。

[0029] 进一步地,步骤3所述氯化反应的温度优选为400~900℃,氯化反应的时间优选为90~200min。

[0030] 进一步地,步骤3所述氯化反应的所需要的氯气用量的计算公式为 $m_{(\text{Cl}_2)} = 7.88(3M_{(\text{Na/Li})} + 2M_{(\text{V})} + 3M_{(\text{P})}) (\text{g})$ ,其中 $M_{(\text{Na/Li})}$ 为含碳球团中Na或Li的摩尔量, $M_{(\text{V})}$ 为含碳球团中V的摩尔量, $M_{(\text{P})}$ 为含碳球团中P的摩尔量,氯化反应的气体组成为纯度99.9%(体积分数)以上的氯气与纯度99.9%(体积分数)以上的氮气和/或氩气,氯化反应的气体中氯气的体积占比为40~100%。

[0031] 进一步地,步骤3氯化反应的气体中氯气的体积占比优选为40~80%。

[0032] 进一步地,步骤4所述分步冷凝、分离包括两段,其中第一段冷凝温度为200~300℃,冷凝时间为10~30min,回收三氯化钒 $\text{VC1}_3$ ,第二段冷凝温度为40~60℃,冷凝时间为10~30min,可回收三氯氧磷 $\text{POCl}_3$ 。两段冷凝后过滤得到残渣。

[0033] 进一步地,步骤4中分离得到的氯化锂或氯化钠被回收利用,步骤6中分离得到的结晶母液循环至步骤5用于溶解三氯化钒 $\text{VC1}_3$ 。

[0034] 进一步地,步骤6所述浓缩富集采用蒸发浓缩和/或膜浓缩。

[0035] 进一步地,步骤6所述浓缩后钒浓度 $V = 3.0 \sim 4.0 \text{mol/L}$ 。

[0036] 进一步地,步骤6所述冷却结晶温度为-20~-5℃,结晶时间为1.0~6.0h。

- [0037] 进一步地,步骤6所述冷却结晶温度优选为 $-20\sim 0^{\circ}\text{C}$ ,结晶时间为 $2.0\sim 4.0\text{h}$ 。
- [0038] 本发明的另一个目的还公开了一种废旧钒基电池正极材料制备钒电解液的方法在钒基二次电池正极材料回收领域的应用。
- [0039] 本发明废旧钒基电池正极材料制备钒电解液的方法的基本原理如下:
- [0040] 以葡萄糖作为还原剂为例,其碳化过程的反应如下:
- [0041]  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6\rightarrow 6\text{C}+6\text{H}_2\text{O}$
- [0042] 以磷酸钒钠正极材料为例,氯化过程的反应如下:
- [0043]  $2\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3+18\text{Cl}_2+6\text{C}\rightarrow 4\text{VCl}_3+6\text{NaCl}+6\text{POCl}_3+3\text{CO}_2$
- [0044] 以磷酸钒锂正极材料为例,氯化过程的反应如下:
- [0045]  $2\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3+18\text{Cl}_2+6\text{C}\rightarrow 4\text{VCl}_3+6\text{LiCl}+6\text{POCl}_3+3\text{CO}_2$
- [0046] 溶解过程的反应如下:
- [0047]  $\text{POCl}_3+3\text{H}_2\text{O}\rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4+3\text{HCl}$
- [0048] 本发明一种废旧钒基电池正极材料制备钒电解液的方法与现有技术相比较具有以下优点:
- [0049] 1) 本发明提出了废旧钒基锂/钠离子电池正极材料回收钠、钒、磷、锂等有价元素的新方法,实现了废旧钒基锂/钠离子电池正极材料中有价元素资源的回收利用,有价元素(钒、磷、锂、钠)回收率 $>99\%$ ,有效减少了污染物排放,具有重要的环保和经济价值。
- [0050] 2) 本发明采用氯化工艺将废旧钒基锂/钠离子电池正极材料中的钒、磷、锂、钠等元素以氯化物形式分离出来,通过将 $\text{VCl}_3$ 提纯、溶解调整,可以制备出高纯度钒电解液,显著提升了废旧钒基锂/钠离子电池正极材料资源的再利用价值,实现了资源的高效再利用和环境保护的双重目标。
- [0051] 3) 发明与传统工艺相比,完全避免了铵盐沉钒制备高纯钒氧化物过程,回收流程短,回收过程能耗成本低,工艺成熟度高,易实现产业化。
- [0052] 本发明废旧钒基电池正极材料制备钒电解液的方法在钒基二次电池正极材料回收领域具有良好的应用前景和大规模推广潜力。

## 附图说明

- [0053] 图1为本发明废旧钒基电池正极材料制备钒电解液的方法工艺流程图。

## 具体实施方式

- [0054] 以下,结合实施例对本发明进一步说明。以下所记载的技术特征的说明基于本发明的代表性的实施方案、具体例子而进行,但本发明不限于这些实施方案、具体例子。需要说明的是:
- [0055] 如无特殊声明,本说明书中所使用的单位均为国际标准单位,并且本发明中出现的数值,数值范围,均应当理解为包含了工业生产中所不可避免的系统性误差。
- [0056] 本说明书中,使用“数值A~数值B”表示的数值范围是指包含端点数值A、B的范围。
- [0057] 本说明书中,使用“以上”或“以下”表示的数值范围是指包含本数的数值范围。
- [0058] 本说明书中,使用“可以”表示的含义包括了进行某种处理以及不进行某种处理两方面的含义。

[0059] 本说明书中,使用“任选”或“任选的”表示某些物质、组分、执行步骤、施加条件等因素使用或者不使用。

[0060] 本说明书中,使用“常温”、“室温”时,其温度可以是15-25℃。

[0061] 本说明书中,所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市购获得的常规产品。

[0062] 实施例1

[0063] 本实施例公开了一种废旧钒基锂离子电池正极材料回收制备钒电解液的方法,如图1所示,包括以下步骤:

[0064] 步骤1、破碎

[0065] 将废旧钒基锂离子电池正极材料( $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ )破碎,得到粒度为50~100 $\mu\text{m}$ 的正极粉末,其中 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 含量为98.5%,其余主要是碳质;

[0066] 步骤2、碳化

[0067] 将正极粉末与还原剂水溶液混合,按照正极材料中磷含量与还原剂中碳含量摩尔比为1:2.5混合造粒,平均粒度为10~15mm,置于氮气气氛下850℃煅烧3h,得到含碳球团;

[0068] 步骤3、氯化

[0069] 将含碳球团冷却后进行破碎研磨至50~60 $\mu\text{m}$ ,置于固定床反应器中,按照计算公式通入混合气体(氯气和氮气比例为1:1)进行氯化反应,其中反应温度为750℃,反应时间为150min;

[0070] 步骤4、分离

[0071] 将氯化反应产生的气态挥发组分进行分步冷凝、分离,其中第一段冷凝温度为200℃,冷凝时间为10min,回收得到 $\text{VC1}_3$ ,第二段冷凝温度为50℃,冷凝时间为15min,回收得到 $\text{POCl}_3$ ,冷凝后分离得到的残渣主要是氯化锂( $\text{LiCl}$ )回收利用;

[0072] 步骤5、溶解

[0073] 将得到的 $\text{POCl}_3$ 溶于水后得到 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 和 $\text{HCl}$ 混合溶液,将 $\text{VC1}_3$ 溶于盐酸溶液或母液中得到 $\text{VC1}_3$ 溶液;

[0074] 步骤6、浓缩结晶

[0075]  $\text{VC1}_3$ 溶液经过蒸发浓缩富集得到 $V=3.5\text{mol/L}$ 的钒溶液,并置于-15℃条件下冷却结晶3h后得到 $\text{VC1}_3$ 晶体和结晶母液,晶体用于制备钒电解液,母液返回步骤5循环使用;

[0076] 步骤7、调整

[0077] 按照比例将 $\text{VC1}_3$ 晶体溶于步骤5所得 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 和 $\text{HCl}$ 混合溶液中,补加盐酸、硫酸,经电解调整后得到钒电解液,所述钒电解液成分如表1所示,可见制备的钒电解液杂质含量低、纯度高。

[0078] 表1钒电解液成分

[0079]	成分	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	P	K	Na	Fe	Al	Mo
	含量 (g/L)	200.02	190.44	175.12	1.53	0.0000	0.0000	0.0002	0.0002	0.0001
[0079]	成分	Cr	Mn	Ca	W	Mg	Cu	Li	Co	Ni
	含量 (g/L)	0.0001	0.0002	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0000	0.0000

[0080] 实施例2

[0081] 本实施例公开了一种废旧钒基钠离子电池正极材料回收制备钒电解液的方法,包括以下步骤:

[0082] 步骤1、破碎

[0083] 将废旧钒基钠离子电池正极材料(Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)破碎,得到粒度为50~100μm的正极粉末,其中Na<sub>2</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>含量为98.6%,其余主要是碳质;

[0084] 步骤2、碳化

[0085] 将正极粉末与还原剂水溶液混合,按照正极材料中磷含量与还原剂中碳含量摩尔比为1:2.8混合造粒,平均粒度为10~15mm,置于氩气气氛下900℃煅烧3h,得到含碳球团;

[0086] 步骤3、氯化

[0087] 将含碳球团冷却后进行破碎研磨至50~60μm,置于固定床反应器中,按照计算公式通入混合气体(氯气和氮气比例为8:2)进行氯化反应,其中反应温度为800℃,反应时间为120min;

[0088] 步骤4、分离

[0089] 将氯化反应产生的气态挥发组分进行分步冷凝、分离,其中第一段冷凝温度为150℃,冷凝时间为10min,回收得到VC<sub>13</sub>,第二段冷凝温度为40℃,冷凝时间为10min,回收得到POCl<sub>3</sub>,冷凝后分离得到的残渣主要是氯化钠(NaCl)回收利用;

[0090] 步骤5、溶解

[0091] 将得到的POCl<sub>3</sub>溶于水后得到H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>和HCl混合溶液,将VC<sub>13</sub>溶于盐酸溶液中或母液中得到VC<sub>13</sub>溶液;

[0092] 步骤6、浓缩结晶

[0093] VC<sub>13</sub>溶液经过蒸发浓缩富集得到V=3.5mol/L的钒溶液,并置于-20℃条件下冷却结晶2h后得到VC<sub>13</sub>晶体和结晶母液,晶体用于制备钒电解液,母液返回步骤5循环使用;

[0094] 步骤7、调整

[0095] 按照比例将VC<sub>13</sub>晶体溶于步骤5所得H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>和HCl混合溶液中,补加盐酸、硫酸,经电解调整后得到高纯度钒电解液;所述钒电解液成分如表2所示,可见制备的钒电解液杂质含量低、纯度高。

[0096] 表2钒电解液成分

[0097]	成分	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	P	K	Na	Fe	Al	Mo
	含量 (g/L)	210.21	200.49	153.58	1.55	0.0000	0.0008	0.0005	0.0002	0.0001
	成分	Cr	Mn	Ca	W	Mg	Cu	Li	Co	Ni
	含量 (g/L)	0.0000	0.0000	0.0002	0.0000	0.0001	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000

## [0098] 实施例3

[0099] 本实施例公开了一种废旧钒基钠离子电池正极材料回收制备钒电解液的方法,包括以下步骤:

## [0100] 步骤1、破碎

[0101] 将废旧钒基钠离子电池正极材料(Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)破碎,得到粒度为50~100μm的正极粉末,其中Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>含量为98.6%,其余主要是碳质;

## [0102] 步骤2、碳化

[0103] 将正极粉末与还原剂水溶液混合,按照正极材料中磷含量与还原剂中碳含量摩尔比为1:3.0混合造粒,平均粒度为10~15mm,置于氩气气氛下800℃煅烧5h,得到含碳球团;

## [0104] 步骤3、氯化

[0105] 将含碳球团冷却后进行破碎研磨至50~60μm,置于流化床反应器中,按照计算公式通入混合气体(氯气和氮气比例为6:4)进行氯化反应,其中反应温度为850℃,反应时间为90min;

## [0106] 步骤4、分离

[0107] 将氯化反应产生的气态挥发组分进行分步冷凝、分离,其中第一段冷凝温度为200℃,冷凝时间为12min,回收得到VC<sub>l3</sub>,第二段冷凝温度为45℃,冷凝时间为15min,回收得到POCl<sub>3</sub>,冷凝后分离得到的残渣主要是氯化钠(NaCl)回收利用;

## [0108] 步骤5、溶解

[0109] 将得到的POCl<sub>3</sub>溶于水后得到H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>和HCl混合溶液,将VC<sub>l3</sub>溶于盐酸溶液中或母液中得到VC<sub>l3</sub>溶液;

## [0110] 步骤6、浓缩结晶

[0111] VC<sub>l3</sub>溶液经过蒸发浓缩富集得到V=3.5mol/L的钒溶液,并置于-10℃条件下冷却结晶4h后得到VC<sub>l3</sub>晶体和结晶母液,晶体用于制备钒电解液,母液返回步骤5循环使用;

## [0112] 步骤7、调整

[0113] 按照比例将VC<sub>l3</sub>晶体溶于步骤5所得H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>和HCl混合溶液中,补加盐酸、硫酸,经电解调整后得到高纯度钒电解液;所述钒电解液成分如表3所示,可见制备的钒电解液杂质含量低、纯度高。

## [0114] 表3钒电解液成分

[0115]

成分	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	P	K	Na	Fe	Al	Mo
含量 (g/L)	180.62	220.85	190.31	1.58	0.0008	0.0026	0.0005	0.0002	0.0001
成分	Cr	Mn	Ca	W	Mg	Cu	Li	Co	Ni
含量 (g/L)	0.0001	0.0000	0.0005	0.0000	0.0006	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

[0116] 最后应说明的是:以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围。

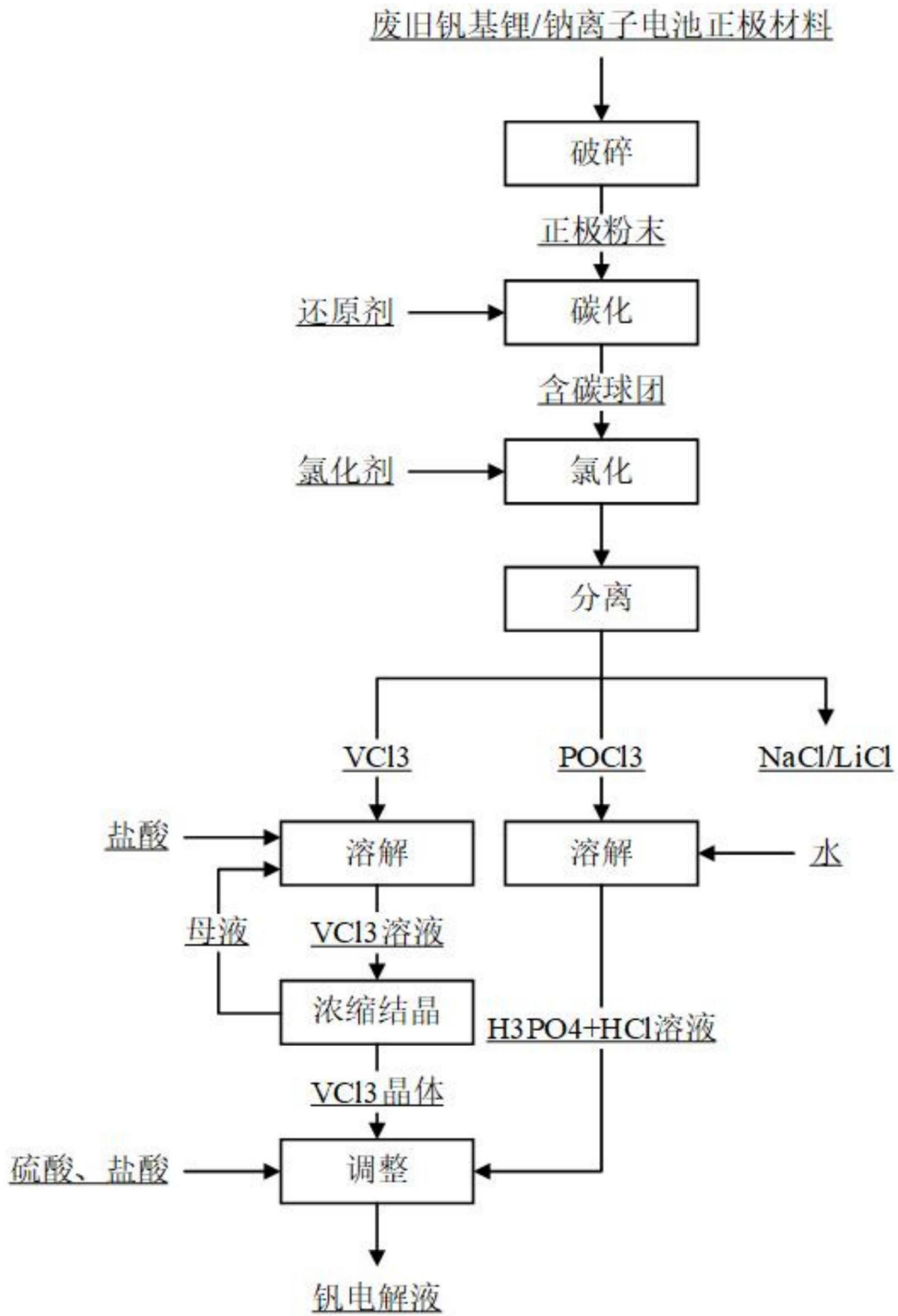


图1