

废  $\text{LiFePO}_4$  含锂浸出液低碳深度除杂技术及机理章小明<sup>1,2</sup>, 陈建安<sup>1</sup>, 邓莘彦<sup>1</sup>, 徐振华<sup>1</sup>, 王 馨<sup>1,2</sup>, 黄国勇<sup>1</sup>

(1. 中国石油大学(北京)新能源与材料学院, 重质油全国重点实验室, 北京 102249;

2. 江西赣锋锂业集团股份有限公司, 江西 新余 338000)

**摘 要:** 退役  $\text{LiFePO}_4$  电池拆解得到的正极粉一般通过酸浸进行回收, 但酸浸后还含有大量杂质, 需再次进行除杂才能回收利用。本工作采用废  $\text{LiFePO}_4$  含锂浸出液, 通过还原除铜、中和除铁铝磷、碱化除镍钴锰、树脂除钙和吸附除氟, 进行杂质的去除, 得到可进行沉锂的净化液。结果表明: 铁粉加入量为理论量的 1.1 倍, 铜回收率达到 99.95%。在最优实验条件下, 用  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  可将 Fe、Al、P 大部分除去, 去除率分别为 86.11%、70.75%和 99.27%。同时, 贵重金属 Ni、Co、Mn 损失低于 5%。采用纯碱除杂, Ni、Co、Mn、Cu 和 Al 等金属几乎沉淀完全, 沉淀率均达 99.5%以上, 可以除到 5 mg/L 以下。50 °C 下 HP4040 树脂对 Ca 的单级吸附达 91.6%以上。以廉价的  $\beta$  锂辉石为原料, 制备的 MgO 修饰  $\beta$  锂辉石可进行除氟, 对 F 的单次吸附率可达 85.8%以上, 为开发低成本深度除氟材料提供一条路径。

**关键词:** 分离与提纯; 吸附分离; 回收率; 吸附动力学; 吸附热力学

中图分类号: X705; TM912; TQ131 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)08-2088-12

网络出版时间: 2025-03-26



锂离子电池(LIBs)因为比能量高、自放电率低和绿色环保等优点而广泛应用于电动汽车<sup>[1-3]</sup>。随着电动汽车的快速发展, 废旧锂离子电池的数量逐年攀升<sup>[4]</sup>。据预测, 到 2030 年, 将有 100~120 GWh 的电动汽车电池逐渐退役<sup>[5]</sup>。在各类锂离子电池中, 磷酸铁锂( $\text{LiFePO}_4$ , LFP)电池因为安全性好和价格低而快速发展<sup>[6]</sup>, 据统计, 到 2021 年, 国内 LFP 电池占汽车总安装量的 51.7%<sup>[7-8]</sup>。磷酸铁锂电池的使用寿命一般为 5~8 年<sup>[9-10]</sup>。因此, 每年都有大量的退役电池需要妥善处理, 否则不仅会造成环境污染, 还会造成资源浪费<sup>[11-14]</sup>。对于退役的 LFP 电池, 梯次利用是首选, 但对于无法梯次利用的电池, 拆解后提取锂盐是唯一选择<sup>[15]</sup>。

退役 LFP 电池经拆解得到废正极粉, LFP 正极废料来源的复杂性决定了酸浸后溶液中成分的复杂性, 特别是在预处理过程中 LFP 废料可能混有负极材料, 还可能伴有少量的镍钴锰<sup>[16]</sup>。因此 LFP 废正

极材料经过浸出得到的酸浸液中除磷酸铁锂特征杂质 Fe、Al、 $\text{PO}_4^{3-}$  之外, 通常还伴有少量的 Cu、Ni、Co、Mn 以及 F 等杂质元素<sup>[17-19]</sup>。一方面, 从产品的纯度考虑, 这些杂质元素如果不去除可能导致碳酸锂质量劣化, 影响后续处理<sup>[20-22]</sup>; 另一方面, 从回收价值考虑, Cu、Ni、Co 等元素具有较高的价值, 需要考虑金属的有价回收, 进一步提高全流程的经济性<sup>[23]</sup>。从浸出液中回收铜的方法一般有 2 种: 一种是采用萃取分离的方法得到硫酸铜溶液, 再经过电解方法得到阴极铜, 该技术优点是铜的纯度高, 缺点是流程长, 设备投入大。置换法回收铜也是湿法冶炼常用的技术, 在浸出液中加入还原铁粉置换反应得到海绵铜, 该技术优点是流程简单, 易操作, 缺点是海绵铜的附加值相对较低<sup>[24]</sup>。镍、钴、锰氢氧化物均有较小的溶度积常数, 通过加入液碱或纯碱就以沉淀的形式分离出来, 从而以镍钴锰的富集物进行收集回收。氟化钙、磷酸钙在也具有较小的

收稿日期: 2024-12-31。 修订日期: 2025-01-31。

基金项目: 国家自然科学基金项目(52274307); 国家重点研发计划(2021YFC2901100); 中国石油大学科学基金(2462021QNX2010); 重质油全国重点实验室(HON-KFKT2022-10)。

第一作者: 章小明(1984—), 男, 博士研究生。

通信作者: 王 馨(1997—), 女, 博士研究生;

黄国勇(1983—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-12-31. Revised date: 2025-01-31.

First author: ZHANG Xiaoming (1984—), male, Doctoral Candidate.

E-mail: Zxm998866@163.com

Correspondent author: WANG Xin (1997—), female, Doctoral Candidate.

HUANG Guoyong (1983—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: WX841780383@163.com; huanggy@cup.edu.cn

溶度积常数，氟和磷酸根的初步分离可以引入钙离子形成氟化钙、磷酸钙沉淀，再采用树脂或吸附剂对钙和氟进行深度分离除杂<sup>[25]</sup>。

本工作以 LFP 酸浸液为原料，设计研究了还原铁粉置换回收海绵铜，氢氧化钙中和除杂，氢氧化钠碱化沉淀回收镍、钴，树脂除钙，吸附剂除氟等工艺手段，最后将得到的净化液，通过纯碱沉锂制备纯度极高的碳酸锂产品。深度研究了氢氧化钙中和除杂过程中 Fe、Al、Ni、Co、Mn、Cu、F 和 P 元素的分配情况，为从浸出液中回收 Ni、Co、Mn、Cu 等有价值金属提供理论支持，验证了该工艺的可行性。对典型的难以分离除杂的元素 F、Ca 等进行了不同树脂除杂的研究，筛选出适合本体系的树脂类型。并针对目前吸附剂价格昂贵(含有稀土贵金属)等问题，提出了新型的工艺手段，以廉价的微粉  $\beta$  锂辉石为主材，制备了活性氧化镁修饰微粉  $\beta$  锂辉石除氟剂，并对其除氟热力学、动力学行为进行了研究，该工艺具有经济性，且环境友好。

## 1 实验

### 1.1 材料

所用试剂均为分析纯。七水硫酸镁( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 99.0%)，尿素( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ , 99.0%)和氢氧化钙( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , 99.0%)，购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司；碳酸钠( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 99.0%)，氢氧化钠( $\text{NaOH}$ , 25%，质量分数)和盐酸(38%)，购于国药集团化学试剂有限公司。此外，市售树脂包括蓝晓 LSC500、海普 HP4040 和蓝深 LS-1000。

磷酸铁磷废料是通过退役磷酸铁锂电池经放电、全破碎、热解、筛分而得到的含正极材料的废料(简称电池废料)，此电池废料成分含有大量的石墨负极，还含有 Al、Cu 等金属杂质，其主要成分如表 1 所示。将电池废料通过酸浸工艺(所用酸为  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )得到浸出液<sup>[26]</sup>，其浸出液成分如表 2 所示，因 LFP 电池在预处理的破碎工艺流程中可能混有三元锂电池，所以浸出液中含有少量 Ni、Co、Mn 杂质。

MgO 修饰  $\beta$  锂辉石合成方法：以尿素和七水硫酸镁为原料，经过溶解、100 °C 反应、抽滤、洗涤和烘干后得到。

### 1.2 步骤

本工作内容主要包括还原除铜、中和除杂、碱化除杂、树脂除钙以及吸附除氟等，具体实验流程如图 1 所示。

表 1 LFP 电池废料成分

Table 1 Spent LFP battery composition

| Element                       | w/%   |
|-------------------------------|-------|
| Li                            | 3.35  |
| Fe                            | 26.70 |
| $\text{PO}_4^{3-}$            | 45.29 |
| Al                            | 1.27  |
| Ti                            | 0.18  |
| Cu                            | 1.70  |
| Graphite                      | 0.10  |
| Acid and insoluble substances | 21.10 |

w is mass fraction.

表 2 LFP 电池废料酸浸液中金属元素含量

Table 2 Metal element content in acid leach solution of spent LFP battery

| Element | Content/( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) |
|---------|--------------------------------------------|
| Li      | 8.60                                       |
| Fe      | 0.08                                       |
| P       | 1.63                                       |
| Al      | 1.99                                       |
| Ti      | 0.000 4                                    |
| Ca      | 0.072                                      |
| Ni      | 0.66                                       |
| Co      | 0.63                                       |
| Cu      | 2.59                                       |
| Mn      | 1.76                                       |

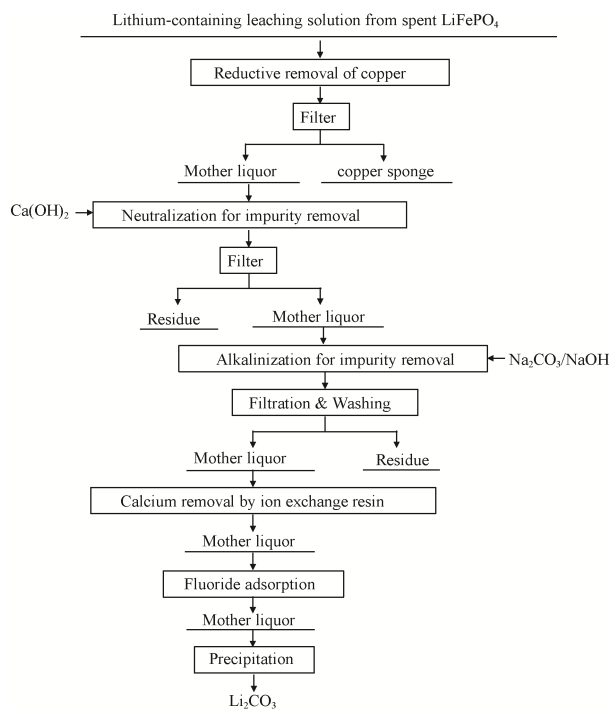


图 1 酸浸液净化除杂流程

Fig. 1 Acid leaching solution purification and decontamination process

树脂除钙实验：选择 3 款除钙树脂(LSC500 树脂、HP4040 树脂、LS-1000 树脂)进行穿透实验，探究此体系下各树脂对 Ca 的饱和吸附容量。除钙前液 pH=12~14，将原液以 5 BV/h 流速持续过柱吸附，每 10 BV 清液混合测量一次钙浓度。持续监测清液钙镁离子浓度，当清液综合钙离子达到 5 mg/L 时，测算此时吸附容量，得到合格吸附容量。继续加入原液，持续吸附至清液钙离子浓度与进料浓度相同，停止实验，计算此时吸附容量，得到特定工况下的饱和吸附容量。

吸附剂除氟实验：以江西某冶炼厂微粉  $\beta$  锂辉石为主材，七水硫酸镁、尿素等为辅料，经过震荡、高温反应、煅烧后得到 MgO 修饰  $\beta$  锂辉石吸附材料。

### 1.3 计算方法

1) 沉淀率/回收率的计算见式(1):

$$\chi_A = \frac{m \times \omega_A}{C_A \times V} \times 100\% \quad (1)$$

式中： $m$  为渣的质量，g； $\omega_A$  为渣中 A 元素的残留质量分数，%； $C_A$  为 A 元素的质量浓度，g/L； $V$  为溶液体积，L。

2) 海绵铜的纯度的测量计算方法按照国标 YS/T521 粗铜化学分析方法，铜含量的测定按照碘量法，计算见式(2):

$$W_{\text{cu}} = \frac{C \times V \times 63.55 \times 10^{-3}}{m_0 \times r} \times 100\% \quad (2)$$

式中： $C$  为  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液实际浓度，mol/L； $V$  为消耗的体积，mL；63.55 为铜的摩尔质量，g/mol； $m_0$  为试料的质量，g； $r$  为试液分取比。

3) 等温吸附模型

① Langmuir 等温吸附模型

方程式可表达为式(3):

$$Q_m = \frac{Q_m C_e}{K_d + C_e} \quad (3)$$

整理后得式(4):

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_m} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (4)$$

式中： $C_e$  为溶液中吸附质的平衡浓度，mg/L； $Q_e$  是吸附平衡时，每克吸附剂所吸附的质量，mg/g； $Q_m$  为单分子层最大吸附量，mg/g； $K_L$  为吸附常数，L/mg。

预测吸附是否容易进行，可以根据平衡参数  $R_L$  来进行判定，见式(5)。 $R_L$  是一个无量纲常数，被称为平衡参数或分离因子。

$$R_L = \frac{1}{1 + (K_L C_0)} \quad (5)$$

式中： $R_L$  值代表吸附剂的吸附性质，等于 1 时为线性吸附；大于 1 时不利于吸附；在 0~1 之间利于吸附，约等于 0 时吸附是不可逆的。

② Freundlich 吸附等温模型

Freundlich 模型的函数表达式为式(6):

$$Q_e = k_f C_e^n \quad (6)$$

两边同时取对数得式(7):

$$\ln Q_e = \ln k_f + n \ln C_e \quad (7)$$

式中： $k_f$  为吸附等温常数，mg/g； $n$  为吸附强度。 $k_f$  和  $n$  是模型参数，可由  $\ln Q_e - \ln C_e$  作图线性拟合获得，反映了体系的吸附特性。

4) 吸附热力学

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad (8)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (9)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (10)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (11)$$

式中： $\Delta S^0$  为吸附过程中的熵变，J/(mol·K)； $\Delta H^0$  为吸附过程中的焓变，J/mol； $K_d$  是分配系数，mL/g； $T$  是绝对温度，K； $R$  是气体常数，8.314 J/(mol·K)；以  $K_d$  对  $1/T$  线性作图，斜率和截距分别为  $\Delta H^0$  和  $\Delta S^0$ 。如果温度改变而焓变基本不变，则这些关系是有效的。

5) 吸附动力学

吸附动力学是研究树脂对钙吸附的重要组成部分，其涉及的内容主要有以下几个方面：①吸附的机理；②吸附的控制步骤有哪些；③如何理论推导吸附的数学模型；④如何验证模型的正确性。

①准一级动力学方程

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (12)$$

式中： $Q_t$  为钙离子的  $t$  时刻吸附量； $Q_e$  为钙离子的平衡吸附量； $k_1$  为吸附过程中的吸附平衡常数， $\text{min}^{-1}$ 。

令  $F = Q_t / Q_e$  ( $F$  为交换率)，整理可以得到式(13):

$$-\ln(1 - F) = k_1 t \quad (13)$$

②准二级动力学方程

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (14)$$

式中： $k_2$  为准二级动力学方程的平衡常数，g/(mg·min)； $Q_t$  为  $t$  时刻的金属离子吸附量，mg/g。

## 1.4 表征测试仪器

X 射线衍射(XRD, D/Mac-3C 型, 日本 Rigaku) 分析获得材料的结晶度、晶胞体积、晶粒大小等信息, 测试范围为  $10^\circ \sim 70^\circ$ 。扫描电子显微镜(SEM, Quanta-430 型, 美国 FEI)观察样品的表面形态、微观形貌、结构组成等方面的信息。电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, AVIO 200 型)测量溶液中离子浓度。比表面积测试仪(麦克 ASAP2460 型, 美国)用于材料比表面积测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 化学除杂

2.1.1 还原除铜 在酸浸液 pH 值为 2.56、反应温度为  $40^\circ\text{C}$ 、反应时间 1.5 h、还原铁粉粒度小于 200 目的条件下, 探究了不同还原铁粉加入量对铜离子的回收率以及海绵铜纯度的影响, 实验结果如图 2 所示。

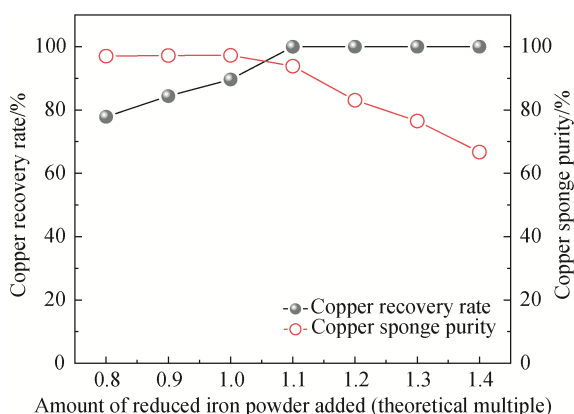
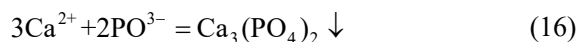


图 2 还原铁粉加入量对 Cu 回收率及海绵铜纯度的影响  
Fig. 2 Effect of the addition of reduced iron powder on recovery of Cu and purity of copper sponge

由图 2 可见, 随着还原铁粉加入量的增加, 酸浸液中的 Cu 回收率随之提升, 当还原铁粉的加入量为理论量 1.1 倍时, 酸浸液中的 Cu 回收率达到峰值(99.95%), 除 Cu 母液中 Cu 离子降至  $0.002\text{ g/L}$  以下。进一步提高还原铁粉用量, 回收率变化不大, 表明当用量为理论用量的 1.1 倍时, 铁粉置换铜的反应已基本完成, 但是海绵铜纯度随着还原铁粉加入量的增加先保持不变后逐渐下降, 当还原铁粉加入量达到理论量 1.1 倍后, 海绵铜的纯度由 95.02% 开始逐渐降低, 也侧面说明置换反应完成, 还原铁粉使用过量, 残留在海绵铜中导致海绵铜的纯度下降。为了保证较高的铜回收率及产品纯度, 本实验最适宜的铁粉加入量为理论量的 1.1 倍, 回收率达

到 99.95%, 海绵铜纯度为 95.02%。

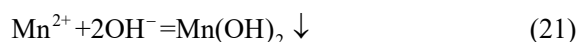
2.1.2 中和除铁铝磷 中和除杂反应中涉及的反应方程式见式(15)~式(18):



除铜母液是一个多阳离子和多阴离子的复杂体系, 以  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  为沉淀剂, 主要研究 Li、Ni、Co、Mn、Fe、Al 等阳离子及  $\text{F}^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  (以 P 计) 等阴离子在不同条件下的沉淀率情况。根据图 3a 可见, 随着  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的加入, 溶液的 pH 值呈逐渐上升的趋势。由图 3b 可见, 当  $\text{pH} < 4$  时或  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  用量未达到理论量的 1.7 倍时, Ni、Co、Mn 沉淀率均低于 10%,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  用量为理论量的 1.7 倍时, Fe、Al、P 的去除率分别为 86.11%、70.65%、99.25%, 去除率较高, 在保证有价金属 Ni、Co 和 Mn 低去除率的条件下, 将绝大部分 Fe、Al、P 排出系统。由图 3c 可见, 反应时间越长, Li、Ni、Co 和 Mn 的除杂率变化不大, 维持在 8% 以下; P 和 Fe 的去除率随反应时间变化不大, 平均去除率分别为 99.29% 和 84.22%; 在 30 min 时 F 和 Al 的去除率最高, 为 85.55% 和 70.72%。综上, 应选择的最合适的反应时间为 30 min。由图 3d 可见, 温度升高时, Li、Ni、Co 和 Mn 损失先降低后趋于稳定,  $30^\circ\text{C}$  Al 的去除率为 70.75%, P 和 Fe 的去除率随反应温度升高稍有下降, 变化不大, 平均去除率分别为 99.27% 和 86.11%。综合考虑, 本实验反应温度为  $30^\circ\text{C}$ 。

综上所述, 除铜母液中和除杂最佳反应温度为  $30^\circ\text{C}$ , 终点  $\text{pH}=4$ 、反应时间为 30 min。此条件下杂质元素 Fe、Al、P 可以获得较大除去; 同时, 贵重金属 Ni、Co、Mn 损失较小。

2.1.3 碱化除镍钴锰 碱化除杂反应中涉及的反应方程式见式(19)~式(21):



为了回收中和除杂母液中的有价金属 Ni、Co、Mn 和 Cu, 需要进一步提高溶液 pH 值, 使其生成沉淀以达到分离和回收的目的。本实验分别研究了加入  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{NaOH}$  对中和除杂母液进行碱化除杂过程中各元素去除率的影响, 实验结果如图 4 所示。在相同的终点 pH 值( $\text{pH}=12$ )条件下, Ni、

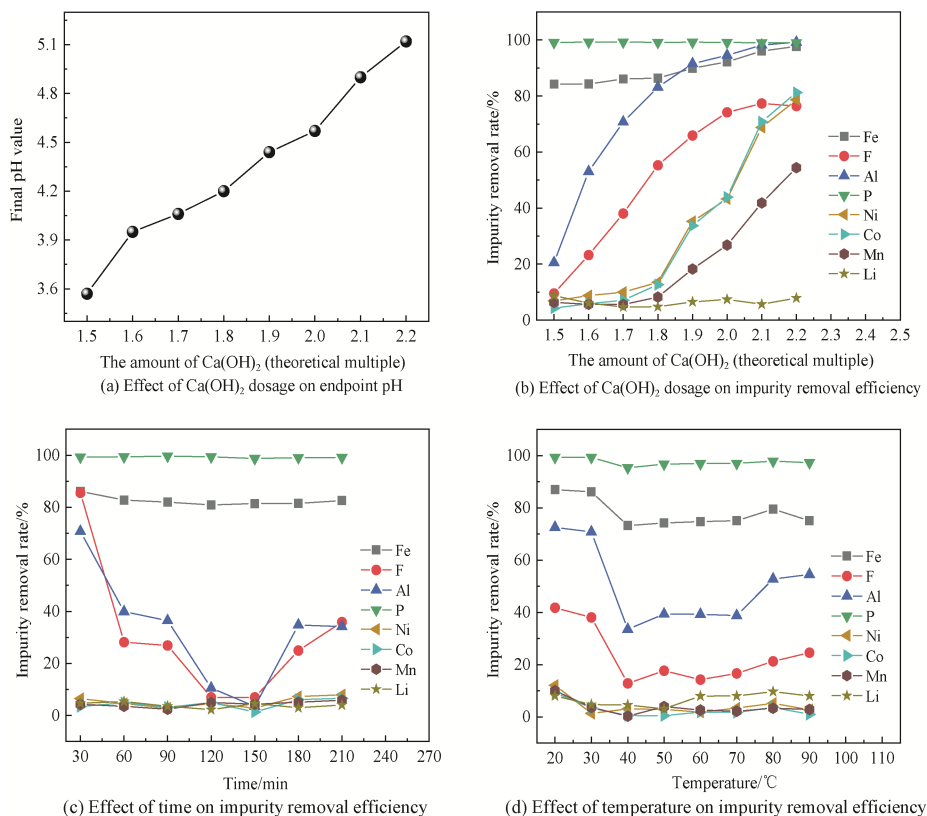


图3 不同  $\text{Ca(OH)}_2$  用量对母液终点 pH 值和各元素去除率的影响, 反应时间和温度对各元素去除率的影响

Fig. 3 Effects of different  $\text{Ca(OH)}_2$  dosages on endpoint pH value of mother liquor and removal rates of various elements, and influence of reaction time and temperature on the removal rates of each element

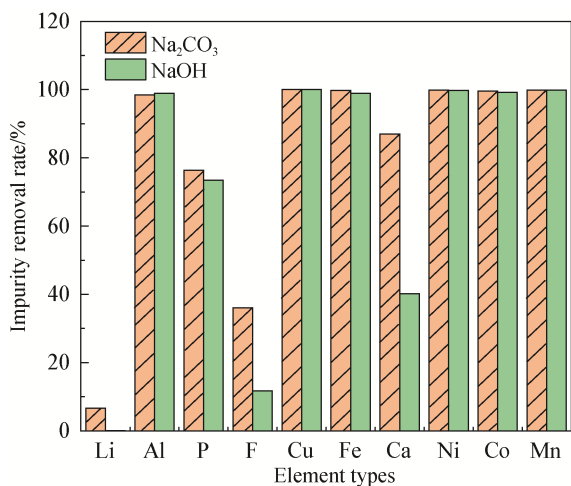


图4 不同物质碱化除杂对各元素去除率的影响

Fig. 4 Effect of alkaline decontamination of different substances on removal rate of each element

Co、Mn、Cu 和 Al 等金属几乎沉淀完全, 沉淀率均达 99.5%以上。与 NaOH 相比, 采用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  调节 pH 值对 Ca、F 的去除效果更佳, 可降低后续深度除 Ca、除 F 的成本; 但对 Li 的回收造成不利, 主要是由于  $\text{CO}_3^{2-}$  的引入, 可以和  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  形成溶解

度低的  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 。但是经过  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  除杂后的渣可以重新利用值酸浸液中调节 pH 值, Li 能进一步回收, Ca 可用于进一步除 F。故综合考虑, 采用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  碱化除杂效果更佳。

## 2.2 深度除钙

碱化除杂母液中 F 和 Ca 含量均约为 0.05 g/L, 为保证后续的碳酸锂产品品质, 需对硫酸锂溶液进行深度除 Ca、除 F。

2.2.1 吸附容量的测定 螯合树脂除钙技术相对比较成熟, 选择 3 款市售树脂(LSC500、HP4040、LS-1000)作为本次实验对象。氨基膦酸螯合树脂是一种苯乙烯和二乙烯苯交联的具有弱酸性氨基膦酸活性基团的大孔结构螯合树脂, 这种化学结构有利于与金属离子形成螯合物。由图 5 可以发现 LSC500 的饱和吸附容量明显低于其他 2 种, 这可能是由其有机分子结构不同导致的。钙离子在低浓度(<0.04 g/L)情况下, HP4040 表现优异; 钙离子在较高浓度下, LS-1000 表现更优, 为了实现对钙离子较低浓度的吸附, 后续实验中选择 HP4040 作为除钙树脂。

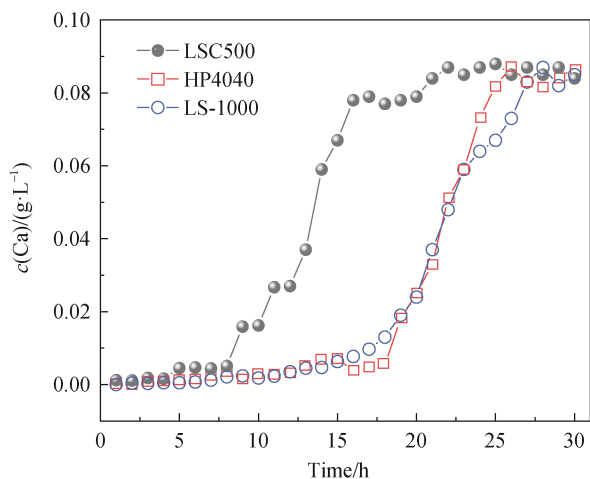


图 5 不同树脂对钙离子的吸附过程

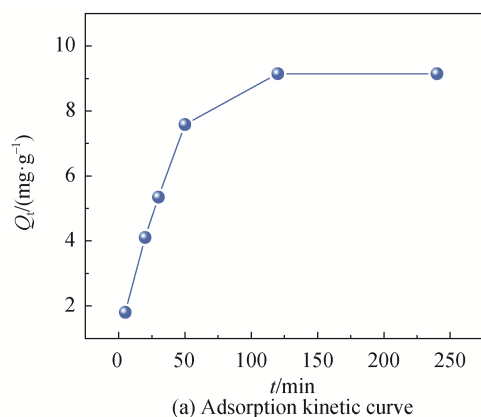
Fig. 5 Adsorption process of calcium ions on different resins

2.2.2 HP4040 树脂除钙的动力学交换曲线 如图 6a 所示, 在吸附在前 60 min 内钙吸附反应迅速发

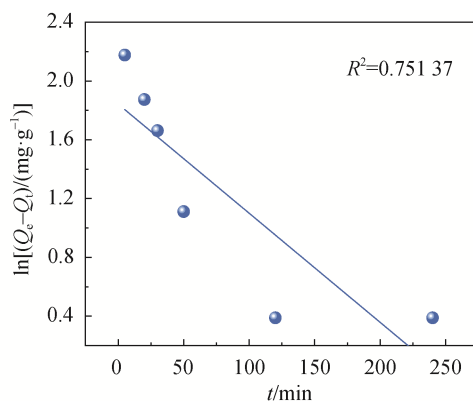
生, 这表明开始阶段树脂对钙的吸附能力较强, 之后吸附容量缓慢增加至 120 min 趋于平衡, 树脂接近饱和和吸附容量, 交换趋于平衡。初始吸附速率很快, 可能是因为初始金属离子浓度较高, 并且树脂表面可用的吸附位点较多; 随着时间的延长, 溶液中离子浓度降低, 树脂表面的离子还没有完全从表面扩散到内部, 所以吸附速率逐渐降低。

2.2.3 HP4040 树脂除钙交换控制步骤的确定 为进一步确定树脂的作用机理, 通过动力学方程研究  $\text{Ca}^{2+}$  的吸附过程, 见图 6b 和图 6c。图 6c 的拟合效果更好, 说明该吸附过程更符合准二级动力学模型。

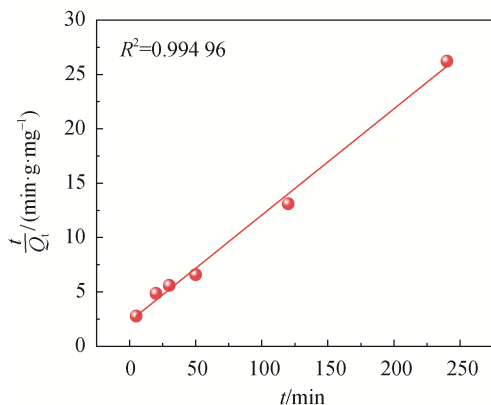
2.2.4 树脂除钙的吸附等温线 从图 6d 可以看出, 温度降低时, 平衡吸附量也降低。平衡浓度降低, 平衡吸附量也随之降低。HP4040 对钙离子的吸附随着金属离子初始浓度的降低而减小, 这是由驱动力, 即浓度梯度的增加导致的。



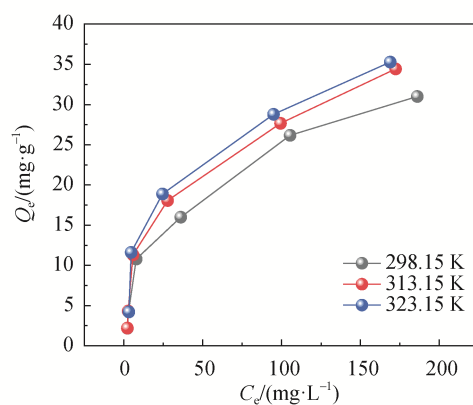
(a) Adsorption kinetic curve



(b) Pseudo-first-order reaction kinetic equation fit



(c) Pseudo-second-order reaction kinetic equation fit



(d) Adsorption isotherm line

图 6 HP4040 树脂吸附动力学曲线、准一级反应动力学方程拟合、准二级反应动力学方程拟合、吸附等温线

Fig. 6 Adsorption kinetic curve pseudo-first-order reaction kinetic equation fit, pseudo-second-order reaction kinetic equation fit and adsorption isotherm line of HP4040 resin

2.2.5 树脂除钙等温方程的线性拟合 图 7a 为树脂吸附钙离子的 Freundlich 模型线性拟合, 在 298.15 K 时相关系数  $R^2$  为 0.96。其他两个温度条件

下,  $R^2$  仅为 0.88 和 0.86, 结合表 3, 说明树脂吸附钙离子不符合 Freundlich 模型。从图 7b 可以看到拟合相关系数  $R^2$  均在 0.98 左右, 效果更好。这表明

钙离子可能被吸附在树脂的非均匀表面活性位点上, 随着温度的升高,  $k_f$  值减小, 树脂对钙的亲和

力逐渐减小。 $n > 1$ , 表明吸附质分子之间有强相互作用。整体来说, 该树脂符合 Langmuir 模型。

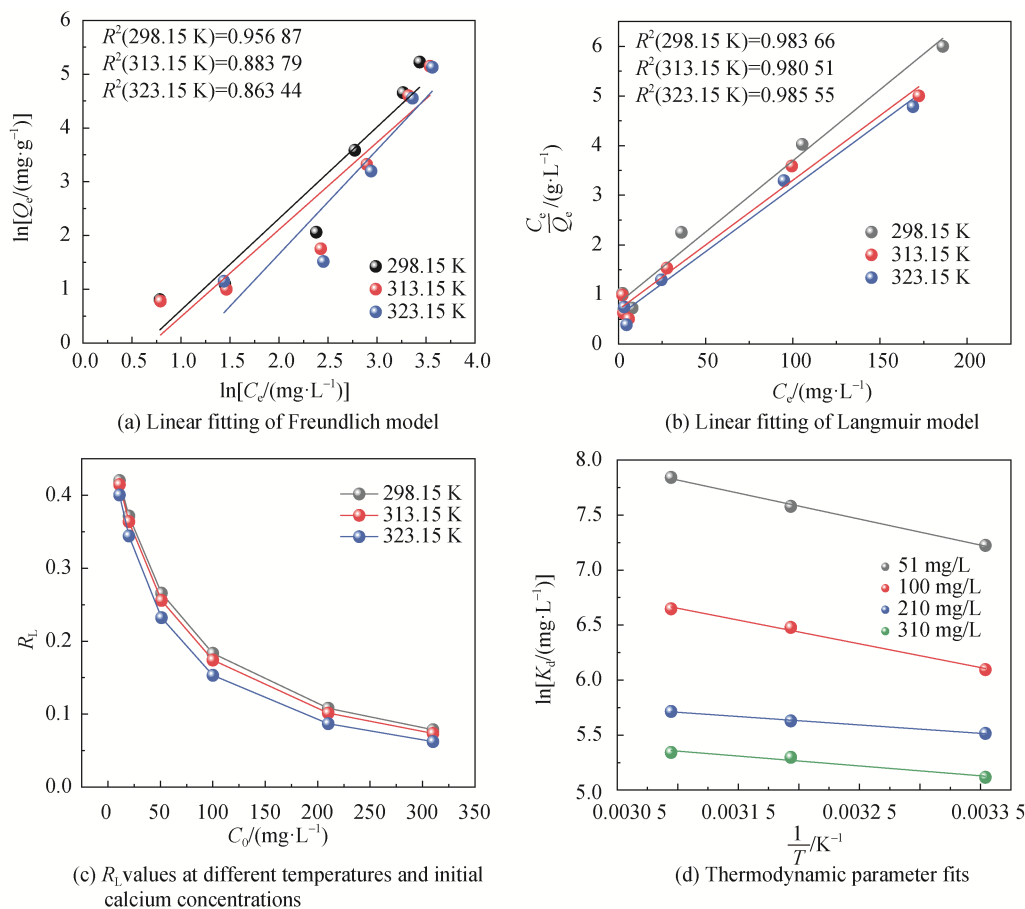


图7 树脂吸附钙离子 Freundlich 模型线性拟合, Langmuir 模型线性拟合, 在不同温度下不同初始钙浓度下的  $R_L$  值和热力学参数拟合

Fig. 7 Resin adsorption of calcium ions linear fitting of Freundlich model, linear fitting of Langmuir model,  $R_L$  values at different temperatures and initial calcium concentrations, thermodynamic parameter fits

如表 4 所示, 根据计算所得的  $Q_m$  值可以看出, 随着温度的升高,  $Q_m$  值逐渐变大, 即单分子层吸附量逐渐增大, 进一步验证了此树脂对钙离子的吸附为放热反应。拟合的相关系数  $R^2$  为 0.98, 拟合效果较好, 说明吸附过程符合 Langmuir 模型。溶液中钙离子浓度为 0.05 g/L 时, HP4040 树脂对钙的单分子层最大吸附量为 38.63 mg/g, 对 Ca 的单级吸附达 91.6% 以上。

如 7c 所示, 随着含钙溶液初始浓度的增加,  $R_L$  值逐渐降低, 说明吸附过程较为容易。总体来看,  $R_L$  值为 0~1, 说明吸附反应是非线性吸附。而  $R_L$  值并不为 0, 也说明了该吸附反应可逆。

**2.2.6 树脂除钙的热力学参数** 根据热力学的计算公式, 以  $\ln K_d - 1/T$  作图, 得到图 7d。根据拟合的结果可计算得各热力学参数。如表 5 所示, 温度升

高时,  $\Delta G^0$  数值有所下降, 揭示了温度的提高可以促进吸附。同时, 负值表明该吸附过程是可行且自发的。 $\Delta H^0$  是正值也表明离子交换是反吸热的。这与吸附等温模型得到的结果一致。 $\Delta S^0$  是正值, 反映了树脂与钙离子之间的亲和力。总之, 温度影响钙离子在树脂上的吸附过程, 温度越高, 提供了更多的能量, 从而提高了吸附率, 增大了吸附量。

### 2.3 深度除氟

**2.3.1 吸附剂化学成分分析以及比表面分析** 为了确定合成过程中对吸附剂成分的改变, 分别对处理前的  $\beta$  锂辉石、盐酸活化处理后的  $\beta$  锂辉石、MgO 修饰  $\beta$  锂辉石(合成方法见 1.1 小节)进行化学成分分析以及比表面分析, 数据如表 6 所示。

**2.3.2 吸附剂的晶体结构** 为了确定晶体结构在实验过程中的改变, 分别对吸附剂进行 XRD 测试。

表 3 HP4040 树脂对钙离子吸附 Freundlich 模型线性拟合结果

| Table 3 Results of linear fitting of Freundlich model for calcium ion adsorption by HP4040 resin |                            |                                     |      |       |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|-------------------------------------|------|-------|
| $T/\text{K}$                                                                                     | Fitting formula            | $K_f/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ | $n$  | $R^2$ |
| 298.15                                                                                           | $\ln Q_e=1.70\ln C_e-1.09$ | 0.34                                | 1.70 | 0.96  |
| 313.15                                                                                           | $\ln Q_e=1.62\ln C_e-1.13$ | 0.32                                | 1.62 | 0.88  |
| 323.15                                                                                           | $\ln Q_e=1.94\ln C_e-2.22$ | 0.11                                | 1.71 | 0.86  |

表 4 HP4040 树脂对钙离子吸附 Langmuir 模型线性拟合结果

| Table 4 Results of linear fitting of Langmuir model for calcium adsorption by HP4040 resin |                          |                                     |                                     |       |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------|
| $T/\text{K}$                                                                               | Fitting formula          | $Q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ | $K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$ | $R^2$ |
| 298.15                                                                                     | $C_e/Q_e=0.029C_e+0.83$  | 34.89                               | 0.034                               | 0.98  |
| 313.15                                                                                     | $C_e/Q_e=0.0261C_e+0.70$ | 38.37                               | 0.037                               | 0.98  |
| 323.15                                                                                     | $C_e/Q_e=0.026C_e+0.57$  | 38.63                               | 0.045                               | 0.98  |

表 5 HP4040 树脂对钙离子吸附的热力学参数拟合结果

| Table 5 Results of fitting thermodynamic parameters for calcium ion adsorption by HP4040 resin |        |        |        |        |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| $C_0/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$                                                            | 51     | 100    | 210    | 310    |
| $\Delta H^0/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$                                                   | 19.65  | 17.92  | 6.36   | 7.45   |
| $\Delta S^0/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$                                 | 0.12   | 0.11   | 0.07   | 0.07   |
| $\Delta G^0(298.15\text{K})/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$                                   | -17.89 | -15.13 | -13.66 | -12.70 |
| $\Delta G^0(313.15\text{K})/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$                                   | -19.78 | -16.80 | -14.67 | -13.72 |
| $\Delta G^0(323.15\text{K})/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$                                   | -21.04 | -17.91 | -15.34 | -14.40 |

表 6 吸附剂化学成分分析以及比表面积分析

| Table 6 Adsorbent chemical composition analysis and specific surface analysis |                   |                   |                   |                   |                   |                  |                                             |
|-------------------------------------------------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|---------------------------------------------|
| Adsorbent                                                                     | $x(\text{Li})/\%$ | $x(\text{Al})/\%$ | $x(\text{Fe})/\%$ | $x(\text{Ca})/\%$ | $x(\text{Mg})/\%$ | $x(\text{F})/\%$ | $\text{BET}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$ |
| $\beta$ -spodumene                                                            | 1.46              | 8.88              | 3.07              | 2.06              | 3.60              | 0.120            | 0.93                                        |
| Acid washing activation with 5% HCl                                           | 1.41              | 9.38              | 2.84              | 1.69              | 2.99              | 0.076            | 3.30                                        |
| MgO-modified $\beta$ -spodumene                                               | 1.36              | 8.82              | 2.79              | 1.04              | 8.15              | 0.071            | 12.80                                       |

$x$  is mole fraction. BET is BET surface area.

如图 8 所示, 处理前的  $\beta$  锂辉石、盐酸活化处理后的  $\beta$  锂辉石、MgO 修饰  $\beta$  锂辉石的峰值几乎没有变化, 说明活化和修饰并不改变吸附剂的相组成。

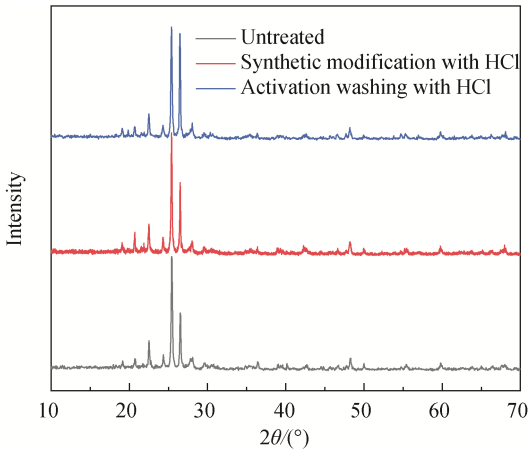


图 8 未处理锂辉石和处理后锂辉石的 XRD 谱  
Fig. 8 XRD spectra of untreated and treated lithium pyroxene

2.3.3 吸附剂外观形貌 为了确定微观形貌在实验过程的改变, 分别对处理前的  $\beta$  锂辉石、盐酸活化处理后的  $\beta$  锂辉石、MgO 修饰  $\beta$  锂辉石进行 SEM 测试, 表征结果如图 9 所示。上述比表面积测试中,  $\beta$  锂辉石经盐酸活化后比表面积有大幅提高, 可以解释为 MgO 修饰  $\beta$  锂辉石在原颗粒上均匀分布有氧化镁颗粒, 形成粗糙的凸起, 从而比表面积进一步增加, 有可能提高吸附剂的吸附性能。

2.3.4 吸附剂的动力学分析 由图 10a 可见, 氟初始浓度为 0.052 g/L 时, MgO 修饰  $\beta$  锂辉石(以下简称吸附剂)对 F 的单次吸附率可达 85.8%以上。为了进一步确定合成的作用机理, 在本研究中, 分别用准一级和准二级动力学方程来描述 F 的吸附过程。从图 10b 和图 10c 可以看出, 相较于准一级动力学方程拟合, 准二级动力学拟合的  $R^2$  更接近于 1, 所以氟的吸附过程更符合准二级动力学模型, 表明

F<sup>-</sup>与合成的MgO修饰 $\beta$ 锂辉石之间可能发生以化学吸附为主导的吸附反应<sup>[27–28]</sup>。综合以上分析,该吸附过程可能是化学吸附为主导,同时受吸附颗粒内部和外部扩散影响。

**2.3.5 吸附剂的热力学分析** 如图 11a 所示,从等温吸附曲线上看,吸附剂的吸附量随着原液中氟浓度的增加而增加,其吸附量呈先快后慢的增长趋势。如图 11b 和图 11c 所示,除氟剂对于氟的吸附

作用更符合 Langmuir 模型,说明该除氟剂更倾向于单分子层吸附。

废  $\text{LiFePO}_4$  含锂浸出液经还原除铜、中和铁铝磷、碱化除镍钴锰、树脂除钙、吸附除氟后得到的溶液中 Li 含量为 8.55 g/L,回收率达 99%以上。除氟后的净化液通过调节 pH 值,加入计算量的 25% 纯碱溶液进行沉锂,反应温度维持在 90 °C,浆料经过滤、洗涤、烘干制得碳酸锂。

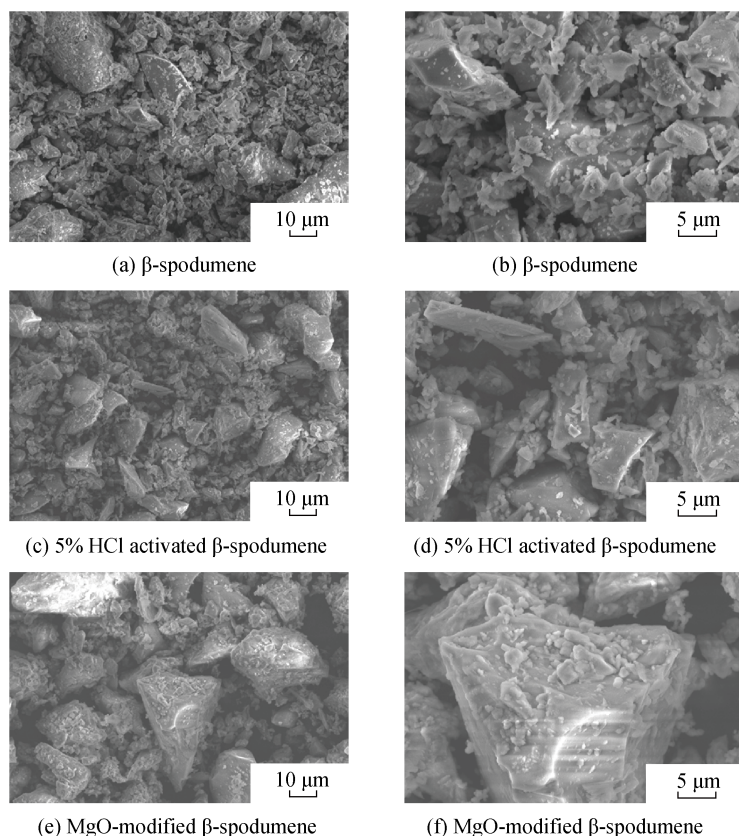


图 9  $\beta$  锂辉石、5% 盐酸活化  $\beta$  锂辉石和氧化镁改性  $\beta$  锂辉石的 SEM 照片

Fig. 9 SEM images of  $\beta$ -spodumene, 5% HCl activated  $\beta$ -spodumene and MgO-modified  $\beta$ -spodumene

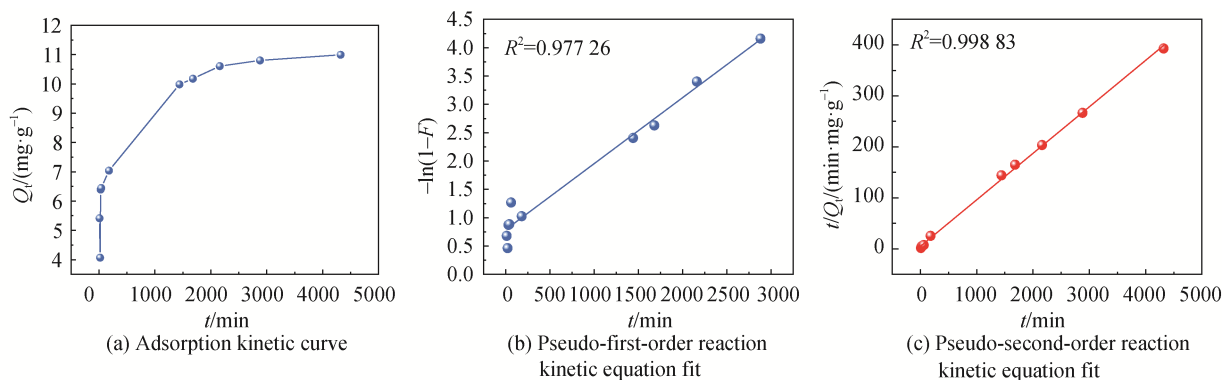


图 10 吸附剂对氟离子的吸附动力学曲线、准一级反应动力学方程拟合和准二级反应动力学方程拟合曲线

Fig. 10 Adsorption kinetic curves of adsorbent for fluoride ions, pseudo-first-order reaction kinetic equation fit and pseudo-second-order reaction kinetic equation fit

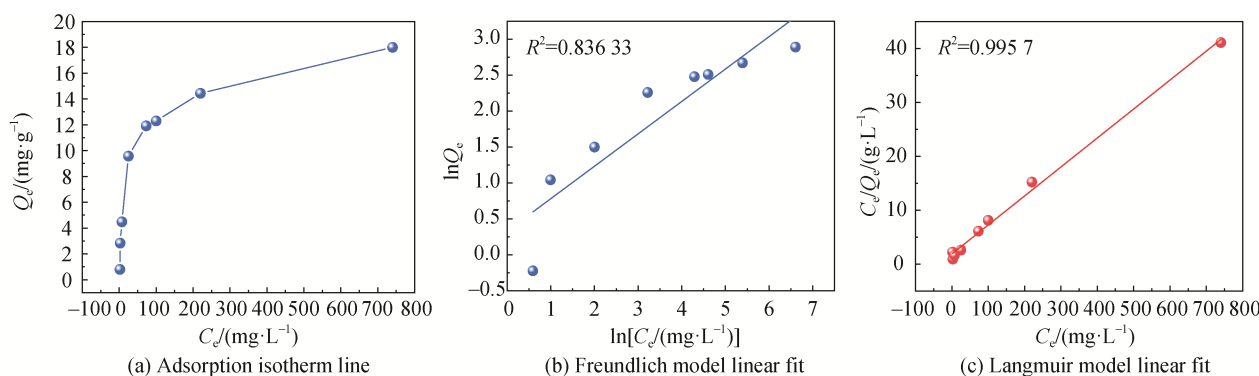


图 11 吸附剂吸附氟离子等温吸附曲线、Freundlich 模型线性拟合和 Langmuir 模型线性拟合曲线

Fig. 11 Adsorption isothermal curves of fluoride ions adsorbed by adsorbent, Freundlich model linear fit and Langmuir model linear fit

### 3 结论

本工作对废  $\text{LiFePO}_4$  含锂浸出液净化除杂工艺开展了系统的研究，主要研究了还原除铜、中和铁铝磷、碱化除镍钴锰、树脂除钙、吸附除氟等内容，酸浸液中 Fe、Al、Cu、Ni、Co、Mn、Ca 和 F 等杂质离子在除杂过程中的分配规律，对酸浸液除杂的全流程进行了实验验证。通过研究得出结论，在铜的还原过程中，最佳的铁粉添加量应为理论值的 1.1 倍，回收率达到 99.95%，海绵铜纯度为 95.02%。中和除铁铝磷时，最佳反应温度为 30 °C、终点 pH=4、反应时间为 30 min，此条件下杂质元素 Fe、Al、P 可大部分除去，同时，贵重金属 Ni、Co、Mn 损失较小。碱化除镍钴锰时，在 pH=12 时，Ni、Co、Mn、Cu 和 Al 等金属几乎沉淀完全，沉淀率均达 99.5% 以上。研究了树脂深度除钙，并比较了市售的 3 款除钙树脂的优劣，最终选择 HP4040 树脂，该树脂对钙的最大吸附容量为 35.28 mg/g，对 Ca 的单级吸附率达 91.6% 以上。同时合成的 MgO 修饰  $\beta$  锂辉石吸附材料对 F 的单次吸附率可达 85.8% 以上，为开发低成本深度除氟材料提供了一条路径。

#### 参考文献:

- [1] YU W H, GUO Y, XU S M, et al. Comprehensive recycling of lithium-ion batteries: Fundamentals, pretreatment, and perspectives[J]. *Energy Storage Mater*, 2023, 54: 172–220.
- [2] FEI Z T, ZHOU S Y, ZHANG Y J, et al. Toward high voltage performance of  $\text{LiCoO}_2$  cathode materials directly regenerated with a bulk and surface synergistic approach from spent lithium-ion batteries[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2022, 10(20): 6853–6862.
- [3] LI G H, REN Z M, LI A L, et al. Highly stable surface and structural origin for lithium-rich layered oxide cathode materials[J]. *Nano Energy*, 2022, 98: 107169.
- [4] TAO H B, YANG Y, XU S M, et al. A lattice defect-inspired leaching strategy toward simultaneous recovery and separation of value metals from spent cathode materials[J]. *Waste Manag*, 2021, 135: 40–46.
- [5] KUMAR J, NEIBER R R, PARK J, et al. Recent progress in sustainable recycling of  $\text{LiFePO}_4$ -type lithium-ion batteries: Strategies for highly selective lithium recovery[J]. *Chem Eng J*, 2022, 431: 133993.
- [6] REN X G, LI Y J, XI X M, et al. High performance  $\text{LiFePO}_4$  nanomaterial obtained by a tavorite-to-olivine phase transition at low-temperature[J]. *Chem Eng J*, 2023, 453: 139611.
- [7] CHEN S P, LV D, CHEN J, et al. Review on defects and modification methods of  $\text{LiFePO}_4$  cathode material for lithium-ion batteries[J]. *Energy Fuels*, 2022, 36(3): 1232–1251.
- [8] SIM G S, NANTHAGOPAL M, SANTHOSHKUMAR P, et al. Biomass-derived nitrogen-doped carbon on  $\text{LiFePO}_4$  material for energy storage applications[J]. *J Alloys Compd*, 2022, 902: 163720.
- [9] BI H J, ZHU H B, ZU L, et al. Eddy current separation for recovering aluminium and lithium-iron phosphate components of spent lithium-iron phosphate batteries[J]. *Waste Manag Res*, 2019, 37(12): 1217–1228.
- [10] YI C X, YANG Y, ZHANG T, et al. A green and facile approach for regeneration of graphite from spent lithium ion battery[J]. *J Clean Prod*, 2020, 277: 123585.
- [11] QIU X J, WANG C Y, XIE L L, et al. Challenges and perspectives towards direct regeneration of spent  $\text{LiFePO}_4$  cathode[J]. *J Power Sources*, 2024, 602: 234365.
- [12] YANG Y P, ZHANG J L, ZHANG H, et al. Simultaneous anodic de-lithiation/cathodic lithium-embedded regeneration method for recycling of spent  $\text{LiFePO}_4$  battery[J]. *Energy Storage Mater*, 2024, 65: 103081.
- [13] XU Y L, ZHANG B C, GE Z F, et al. Direct recovery of degraded  $\text{LiFePO}_4$  cathode via mild chemical relithiation strategy[J]. *Chem Eng J*, 2023, 477: 147201.
- [14] WANG B, YIN Y W, DENG H Y, et al. *In-situ* repair of failed  $\text{LiFePO}_4$  cathode using residual Li- and C-containing impurities from active material separation process[J]. *Chem Eng J*, 2024, 497: 154922.
- [15] DU J W, QING J L, FANG K Y, et al. The priority leaching of lithium from spent  $\text{LiFePO}_4$  cathode without the oxidization[J]. *Resour Conserv Recycl*, 2024, 202: 107374.
- [16] SHAN M H, DANG C Y, MENG K, et al. Recycling of  $\text{LiFePO}_4$  cathode materials: From laboratory scale to industrial production[J]. *Mater Today*, 2024, 73: 130–150.
- [17] 颜群轩, 罗碧云, 陈嘉鑫, 等. 废旧磷酸铁锂电池可持续回收技术

- 研究进展[J]. 矿冶工程, 2023, 43(4): 174–177.
- YAN Qunxuan, LUO Biyun, CHEN Jiaxin, et al. *Min Metall Eng*, 2023, 43(4): 174–177.
- [18] 赵毅, 孙亮, 李玉虎, 等. 废磷酸铁锂正极粉浸出液中氟的脱除[J]. 江西冶金, 2023, 43(3): 179–185.
- ZHAO Yi, SUN Liang, LI Yuhu, et al. *Jiangxi Metall*, 2023, 43(3): 179–185.
- [19] 李立平, 黄铿齐, 肖炜彬, 等. 废旧磷酸铁锂正极材料除铜的研究进展[J]. 化工技术与开发, 2023, 52(S1): 67–70.
- LI Liping, HUANG Kengqi, XIAO Weibin, et al. *Technol Dev Chem Ind*, 2023, 52(S1): 67–70.
- [20] 江洋, 彭长宏, 陈伟, 等. 废旧磷酸铁锂粉料综合回收中试研究[J]. 化工学报, 2024, 75(6): 2353–2361.
- JIANG Yang, PENG Changhong, CHEN Wei, et al. *CIESC J*, 2024, 75(6): 2353–2361.
- [21] 张津榕, 彭长宏, 林金秀, 等. 废旧磷酸铁锂浸出工艺的优化及宏观动力学[J]. 化工进展, (2024-03-07) [2024-09-02]. <https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2023-1810>.
- ZHANG Jinrong, PENG Changhong, LIN Jinxiu, et al. *Chem Ind Eng Prog*, (2024-03-07) [2024-09-02]. <https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2023-1810>.
- [22] 王青珂, 张洋, 郑诗礼, 等. 废旧磷酸铁锂正极粉磷酸浸出过程的优化及宏观动力学[J]. 化工进展, 2020, 39(6): 2495–2502.
- WAN Qingke, ZHANG Yang, ZHENG Shili, et al. *Chem Ind Eng Prog*, 2020, 39(6): 2495–2502.
- [23] KUMAR R, LIU C J, HA G S, et al. Downstream recovery of Li and value-added metals (Ni, Co, and Mn) from leach liquor of spent lithium-ion batteries using a membrane-integrated hybrid system[J]. *Chem Eng J*, 2022, 447: 137507.
- [24] 吴颖超, 杜进桥, 田杰, 等. 废旧磷酸铁锂正极材料的硫酸熟化-水浸工艺研究[J]. 矿冶工程, 2021, 41(5): 116–120.
- WU Yingchao, DU Jinqiao, TIAN Jie, et al. *Min Metall Eng*, 2021, 41(5): 116–120.
- [25] 王伟, 李海涛, 罗军, 等. 退役磷酸铁锂电池的回收现状和湿法回收工艺介绍[J]. 广东化工, 2023, 50(17): 106–108.
- WANG Wei, LI Haitao, LUO Jun, et al. *Guangdong Chem Ind*, 2023, 50(17): 106–108.
- [26] ZHANG X M, XIE W, ZHOU X L, et al. Study on metal recovery process and kinetics of oxidative leaching from spent  $\text{LiFePO}_4$  Li-batteries[J]. *Chin J Chem Eng*, 2024, 68: 94–102.
- [27] VELARDE L, NABAVI M S, ESCALERA E, et al. Adsorption of heavy metals on natural zeolites: A review[J]. *Chemosphere*, 2023, 328: 138508.
- [28] AKHTAR F, ANDERSSON L, OGUNWUMI S, et al. Structuring adsorbents and catalysts by processing of porous powders[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2014, 34(7): 1643–1666.

## Spent $\text{LiFePO}_4$ Lithium Leach Solution Low Carbon Deep Decontamination Technology and Mechanism

ZHANG Xiaoming<sup>1,2</sup>, CHEN Jianan<sup>1</sup>, DENG Xinyan<sup>1</sup>, XU Zhenhua<sup>1</sup>, WANG Xin<sup>1,2</sup>, HUANG Guoyong<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Heavy Oil, College of New Energy and Materials, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China; 2. Lithium Group Co., Ltd., Xinyu 338000, Jiangxi, China)

### Extended Abstract

**Introduction** The complexity of lithium iron phosphate waste sources dictates the intricate composition of the solution after acid leaching. Particularly during the pretreatment process, lithium iron phosphate waste can become mixed with anode materials and may contain trace amounts of nickel, cobalt, and manganese. Therefore, in addition to the characteristic impurities of lithium iron phosphate, such as iron, aluminum, and phosphate, the acid leach solution obtained from lithium iron phosphate waste through high-pressure oxidation leaching is typically accompanied by small amounts of copper, nickel, cobalt, manganese, fluorine, and other impurity elements. On one hand, regarding product purity, if these impurity elements are not adequately removed, they may lead to the deterioration of lithium carbonate quality, adversely affecting subsequent processing. On the other hand, considering recycling value, metals like copper, nickel, and cobalt have significant market value, necessitating their recovery to improve the economic viability of the entire process.

**Methods** Remove Cu, Fe, Al, P, Ni, Co, Mn and other impurities by chemical method. Removal of calcium impurities by HP4040 resin. The adsorption process of  $\text{Ca}^{2+}$  was correlated using kinetic equations, confirming that the adsorption process of HP4040 resin for calcium removal aligns more closely with a pseudo-second-order kinetic model. This indicates that the adsorption reaction between calcium ions and the resin is predominantly governed by chemical adsorption. Thermodynamic analysis revealed that the adsorption process of calcium ions on the resin conforms to the Langmuir isotherm model. Removal of fluorine impurities by modification of MgO-modified  $\beta$ -spodumene, both pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic equations were employed to describe the adsorption of fluoride ions onto the adsorbent. The fitting results suggest that the fluoride adsorption process largely adheres to the pseudo-second-order kinetic model. Thermodynamic analysis further indicated that the adsorption of fluoride by the defluorination agent aligns better with the Langmuir model, suggesting a preference for monolayer adsorption.

**Results and discussion** The main conclusions of this study are summarized as follows. This research systematically investigates the purification and decontamination processes of waste  $\text{LiFePO}_4$  lithium-containing leach solutions, focusing on the reduction and removal of copper, neutralization of iron, aluminum, and phosphorus, alkalization for nickel, cobalt, and manganese removal,

resin-based calcium removal, and adsorption for fluoride removal. The distribution of impurity ions in the acid leach solution, including Fe, Al, Cu, Ni, Co, Mn, Ca, and F, has been analyzed throughout the decontamination process, and the entire flow of acid leach solution decontamination has been experimentally validated. The findings are as follows: To effectively reduce and remove copper, the optimal addition of iron powder is 1.1 times the theoretical amount, achieving a recovery rate of 99.95% and a copper sponge purity of 95.02%. For neutralization to remove iron, aluminum, and phosphorus, the optimal reaction conditions are a temperature of 30 °C, an endpoint pH value of 4, and a reaction time of 30 min. Under these conditions, the impurity elements Fe, Al, and P are predominantly removed, while the loss of valuable metals like Ni, Co, and Mn is minimal. In the alkalization process for removing Ni, Co, and Mn, precipitation occurs at pH 12, with precipitation rates exceeding 99.5% for all target metals. The resin-based calcium removal process studies and compares the advantages of three commercially available calcium removal resins, ultimately selecting HP4040 resin, which demonstrates a maximum adsorption capacity of 35.28 mg/g for calcium, achieving over 91.6% single-stage calcium adsorption. Meanwhile, the synthesized MgO-modified  $\beta$ -spodumene adsorbent material achieves a single-stage adsorption rate of over 85.8% for fluoride, providing a pathway for developing low-cost deep fluoride removal materials.

**Conclusions** This study systematically investigates the purification and decontamination process for waste  $\text{LiFePO}_4$  lithium leach solutions. After the reduction to remove copper, neutralization to eliminate iron, aluminum, and phosphorus, alkalization for nickel, cobalt, manganese removal, resin-based calcium removal, and adsorption for fluoride removal, the purification of the liquid obtained allows for lithium carbonate recovery.

**Keywords** separation and purification; adsorption separation; recovery rate; adsorption kinetics; adsorption thermodynamics