

从废旧磷酸铁锂中选择性提锂制备碳酸锂的工艺研究^①

刘孟杰¹, 范广新^{1,2}, 尹金佩¹, 张红波², 张玉浩²

(1.河南理工大学 材料科学与工程学院,河南 焦作 454000; 2.河南福鑫能源环保有限公司,河南 焦作 454000)

摘要:以盐酸为浸出剂、NaClO₃为氧化剂,从废旧磷酸铁锂正极材料中选择性浸出锂,考察了盐酸用量、固液比和反应时间等参数对锂浸出率的影响。结果表明,在盐酸用量为理论用量的1.0倍、固液比1:3、反应时间3 h条件下,锂平均浸出率可达99.33%;向浸出液中依次加入氢氧化镁、氢氧化钠可有效去除P、Al和Fe等杂质元素;在95℃下向除杂后溶液中加入无水碳酸钠可制备出Li₂CO₃,经水洗去除NaCl后,Li₂CO₃主含量可达99.62%,符合工业级碳酸锂行业标准。

关键词:废旧磷酸铁锂电池;正极材料;磷酸铁锂;锂;回收;碳酸锂

中图分类号:TF111

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2023.03.024

文章编号:0253-6099(2023)03-0106-04

Selective Recovery of Lithium from Waste Lithium Iron Phosphate for Preparation of Lithium Carbonate

LIU Mengjie¹, FAN Guangxin^{1,2}, YIN Jinpei¹, ZHANG Hongbo², ZHANG Yuhao²

(1.School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, Henan, China; 2.Henan Fuxin Energy Environmental Protection Co Ltd, Jiaozuo 454000, Henan, China)

Abstract: In an experiment, with hydrochloric acid as leaching agent and NaClO₃ as oxidizing agent, lithium was selectively leached from cathode material of spent lithium iron phosphate battery, and the effects of factors, including dosage of hydrochloric acid, solid-liquid ratio and reaction time, on the lithium leaching rate were investigated. It is shown that with an addition of hydrochloric acid at an amount of 1.0 time theoretical value, solid-liquid ratio of 1:3 and reaction time of 3 h, the average lithium leaching rate can reach 99.33% by using this process. After that, magnesium hydroxide and sodium hydroxide were added into the raffinate in turn to remove impurities of P, Al and Fe. And then, the obtained solution was used to prepare Li₂CO₃ at 95℃ by adding anhydrous sodium carbonate. After water washing to remove NaCl, a high purity Li₂CO₃(99.62%) can be obtained, which meets the industrial standard for industrial-grade lithium carbonate.

Key words: spent lithium iron phosphate battery; cathode material; lithium iron phosphate; lithium; recovery; lithium carbonate

随着新能源汽车产销量的激增,动力锂离子电池出货量大幅增长^[1],随之而来的电池报废量逐年上升^[2]。磷酸铁锂电池因具有比能量高、循环寿命长、安全性好等优点^[3-5],在动力锂电池中占比已达70%以上^[6]。

锂作为一种重要的战略元素,在过去的几年里需求量急剧增长,加之供应有限,锂化合物价格飞速上涨^[7-9]。为了缓解锂的供应危机和保护环境,非常有必

要对废旧磷酸铁锂电池进行资源化回收利用^[10-14]。

目前回收磷酸铁锂的方法中,湿法选择性浸出锂因具有酸耗量低、流程短、锂浸出率高等优点而被重视。本文舍弃该法常用的硫酸-双氧水体系^[15],改用盐酸-氯酸钠体系。相比于氧化剂H₂O₂,氯酸钠更容易运输与储存,在工业应用中优势明显,氯酸钠中含有氯元素,配合盐酸进行提锂,可以避免采用其他酸所引入的阴离子基团。

① 收稿日期:2022-11-27

基金项目:国家自然科学基金重点项目(U1804135,51671080);河南省科技创新人才计划(194200510019)

作者简介:刘孟杰(1997—),男,河南焦作人,硕士研究生,主要研究方向为废旧磷酸铁锂电池回收。

通信作者:范广新(1970—),男,河南洛阳人,副教授,主要从事功能材料、晶体结构等方面研究工作。

1 实验

1.1 实验原料

实验所用废旧磷酸铁锂正极粉末从市场上回收得到,主要成分见表1。

表1 废旧磷酸铁锂正极粉末主要成分(质量分数) %

Fe	Li	P	Al
27.8	3.5	18.2	0.1

主要试剂包括盐酸、氯酸钠、氢氧化钠、氢氧化镁和无水碳酸钠等,均为分析纯。

1.2 实验方法

实验主要分为锂离子浸出、含锂溶液除杂以及制备碳酸锂的沉锂过程,工艺流程如图1所示。

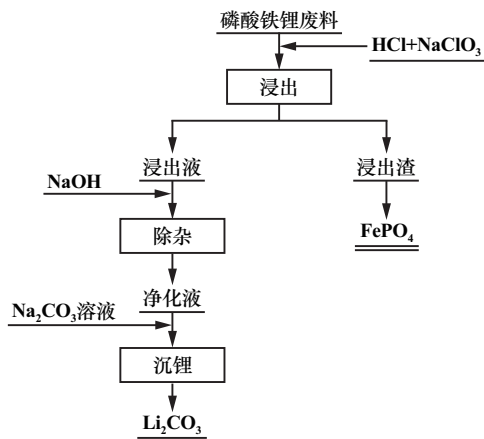
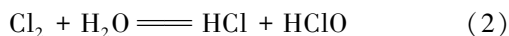
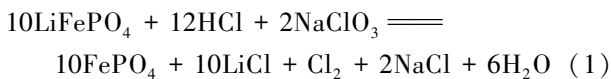


图1 磷酸铁锂废料中锂、铁、磷回收工艺流程

磷酸铁锂废料在HCl和氯酸钠的共同作用下浸出Li,该过程会发生与LiFePO₄充电过程类似的相变,通过氯酸钠的氧化作用将LiFePO₄中的二价铁氧化成磷酸铁中的三价铁,产物仍保持橄榄石型结构,从而达到选择性浸出锂的目的,系列反应式如下:



浸出过程在250 mL三颈烧瓶中进行,称取148 g磷酸铁锂废料于烧瓶中,加入0.15 mol NaClO₃和一定体积的水,放置在恒温水浴锅内,进行磁力搅拌。待温度达到设定值时,缓慢向溶液中加入盐酸,反应完成后,经过滤得到含锂离子的滤液(以下统称为浸出液),得到的滤渣以下统称为浸出渣。浸出渣用纯水洗涤1~2次,在真空干燥箱中60 °C干燥24 h,分析渣中各元素含量;并计算各元素浸出率:

$$\eta = \frac{cv}{\omega m} \times 100\% \quad (3)$$

式中 η 为元素浸出率,%; c 为元素质量浓度,mg/L; v 为浸出液体积,L; ω 为反应原料中元素的质量分数,%; m 为反应原料的质量,g。

除杂在500 mL烧杯中进行,将浸出液置于烧杯中,加入氢氧化镁,反应时间30 min,再向滤液中加入氢氧化钠溶液调节pH值至13,反应时间30 min,过滤;除杂后的含锂滤液加入无水碳酸钠进行沉锂反应,反应温度95 °C,反应时间30 min,过滤,得到Li₂CO₃。

1.3 实验表征

采用电感耦合等离子体光谱发射仪(PerkinElmer-Avio200型)对浸出渣和碳酸锂产品进行元素组成分析。采用日本理学的X射线衍射仪(Smart-lab型)对固体进行物相表征。

2 实验结果与讨论

2.1 浸出实验

2.1.1 盐酸用量对各元素浸出率的影响

由反应式(1)可知,锂元素完全从正极材料中脱出,盐酸的理论用量(物质的量比)应为LiFePO₄的1.2倍,但由于该体系较为复杂,反应中生成的HCl(式(2))会再次参与反应(式(1)),因此需要对盐酸实际用量进行优化。控制HCl加入量分别为理论用量的0.6倍、0.8倍、1.0倍、1.2倍,固液比1:4,搅拌速度300 r/min,浸出时间6 h,研究了盐酸用量对各元素浸出率的影响,结果如图2所示。盐酸加入量为理论用量的0.6倍时,Li浸出率87.66%,Fe和P浸出率分别为0.07%和0.09%,表明以氯酸钠为氧化剂,使用盐酸可以较好地实现从LiFePO₄中选择性浸出Li;当盐酸用量增加到理论用量的1.0倍时,Li浸出率提高到91.39%,Fe和P浸出率分别为0.51%和0.53%;当盐酸用量从理论用量的1.0倍增加到1.2倍时,Li浸出率基本维持不变,而Fe和P浸出率都增加到3.28%左右。这是因为

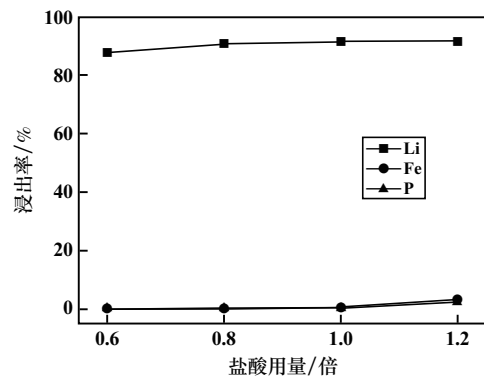


图2 盐酸用量对各元素浸出率的影响

HCl 过量,反应生成的 FePO_4 会与溶液中过量的 H^+ 发生反应而溶解,使浸出液中 Fe 和 P 含量提高,影响最终制备的 Li_2CO_3 纯度。

图 3 为不同盐酸用量下浸出渣 XRD 图谱。可以看出,盐酸用量为理论用量的 0.8 倍时,浸出渣为 FePO_4 和 LiFePO_4 的混合物,仍有部分 Li 未被浸出;盐酸用量增加到理论用量的 1.0 和 1.2 倍时, LiFePO_4 衍射峰消失,且其衍射峰均与 FePO_4 (PDF#15-2332) 标准卡片吻合,表明 Li 已从 LiFePO_4 中全部浸出,同时未破坏 FePO_4 的结构。盐酸用量继续增加会使浸出液中的 Fe 和 P 浓度快速增加。因此,本实验盐酸用量选取理论用量的 1.0 倍。

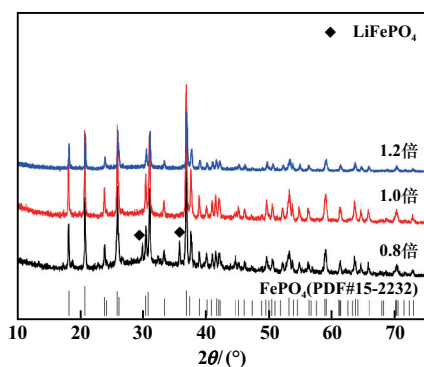


图 3 不同盐酸用量下浸出渣 XRD 图谱

2.1.2 固液比对各元素浸出率的影响

固液比决定浸出过程中反应体系的黏度,而黏度影响固液两相接触效率,进而影响锂的浸出率。在盐酸用量为理论值的 1.0 倍、搅拌速度 300 r/min、浸出时间 6 h 条件下,固液比对各元素浸出率的影响如图 4 所示。当固液比从 1:2 减小到 1:3 时, Li 浸出率由 84.79% 提高到了 95.07%,继续减小固液比至 1:4,浸出液中 Li 含量基本维持不变;而固液比的改变对 Fe 和 P 元素浸出率影响不大,均维持在 1.50% 左右。Li 浸出率随固液比减小而升高的主要原因是该反应为固液非均相反应,固液比较大时,新生成的固相不可避免地包裹在原始的 LiFePO_4 固体颗粒表面,使得这部分固体颗粒与液相无法充分接触,阻碍反应的进行,从而降低 Li 浸出率;其次,在进行过滤时,溶液和沉淀并不能完全分离,滤渣中残存有少量溶液,固液比较大时,溶液饱和度较大,溶液中各离子浓度也较高,此时浸出渣残存的 Li 也会越多,造成 Li 的损失;固液比减小时,上述影响因素逐渐减弱,有利于提高 Li 浸出率,而固液比 1:3 时 Li 浸出率与 1:4 时基本一致,考虑碳酸锂微溶于水,降低水的用量可减少其溶解、提高锂的回收率,故本试验选取固液比为 1:3。

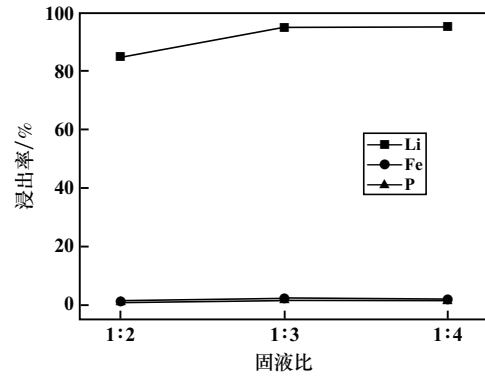


图 4 固液比对各元素浸出率的影响

2.1.3 浸出时间对各元素浸出率的影响

盐酸用量为理论用量的 1.0 倍,搅拌速度 300 r/min、固液比 1:3,浸出时间对各元素浸出率的影响如图 5 所示。反应时间从 2 h 延长至 3 h, Li 浸出率由 92.16% 上升到 99.95%;再延长反应时间, Li 浸出率下降,最终维持在 96.00% 左右。主要原因是在反应初期,溶液酸性较强, LiFePO_4 在 H^+ 作用下快速浸出 Li,使得 Li 浸出率上升;随着浸出时间延长, FePO_4 的溶解导致浸出液中 Fe 和 P 元素质量浓度增加, Li 质量浓度相对减小, Li 浸出率下降。本实验选取浸出时间为 3 h。

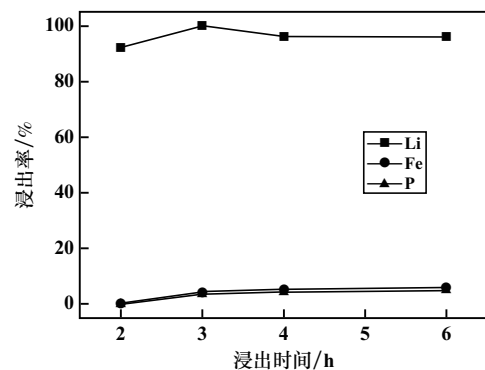


图 5 浸出时间对各元素浸出率的影响

2.1.4 优化条件下磷酸铁锂的浸出效果

根据单因素实验,确定优化浸出条件为:盐酸用量为理论用量的 1.0 倍、固液比 1:3、搅拌速度 300 r/min、浸出时间 3 h,此条件下进行了 3 组重复实验,结果见表 2。Li 平均浸出率为 99.33%,表明优化条件下 Li 的浸出效果较好。

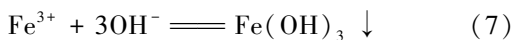
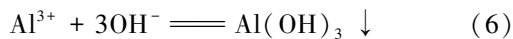
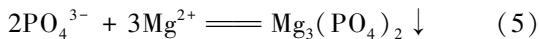
表 2 优化条件下各元素浸出率

序号	Li	Fe	P	%
1	98.86	4.92	4.16	
2	99.71	4.21	3.78	
3	99.43	4.38	3.60	
平均	99.33	4.50	3.85	

2.2 除杂实验

磷酸铁锂电池在制造过程中采用的是铝箔作为正极集流体,而废旧电池进行破碎分离时,正极材料和铝箔很难完全分离,导致回收的正极粉末中不可避免会有少量铝屑存在,经酸浸,铝屑以 Al^{3+} 形式存在于浸出液中。在浸出过程中,尽管对盐酸用量进行了优化,但磷酸铁仍会出现少量溶解,浸出液中有少量 Fe^{3+} 和 PO_4^{3-} ,若不对上述杂质离子进行去除,直接加入碳酸钠进行沉锂反应, CO_3^{2-} 会发生水解而生成 OH^- (式(4)),致使溶液 pH 值升高,此时 Fe^{3+} 和 PO_4^{3-} 会再次生成磷酸铁沉淀; Al^{3+} 也会与 OH^- 反应生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$,随 Li_2CO_3 同时沉淀出来,影响最终 Li_2CO_3 的纯度,因此需对溶液进行 Al、Fe 和 P 元素的除杂处理。

除杂过程分两步,首先向浸出液加入氢氧化镁,溶液中的 PO_4^{3-} 与 Mg^{2+} 反应生成磷酸镁沉淀实现除磷;再加入氢氧化钠溶液,溶液中的 OH^- 与 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 分别结合生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$,从而去除溶液中的 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 。主要反应如下:



经两步除杂,浸出液元素含量如表 3 所示。除杂后铁、磷和铝含量比除杂前明显下降,除杂效果良好。

表 3 浸出液除杂前后元素含量 mg/L

浸出液	Li	Fe	P	Al
除杂前	4 330	678	117	245
除杂后	3 850	0.18	0.17	0.29

2.3 沉锂实验

碳酸锂在水溶液中的溶解度随温度升高而降低(0℃时,溶解度为 1.54 g;100℃时,溶解度降至 0.72 g),故较高的反应温度有利于 Li_2CO_3 的沉淀。沉锂温度设为 95℃,在沉锂过程中,向除杂后的浸出液中加入无水碳酸钠。选择碳酸钠作为沉锂剂是因为 Na^+ 与溶液中的 Cl^- 会反应生成氯化钠,在高温下随 Li_2CO_3 一起析出,而 Li_2CO_3 中的 NaCl 可以通过水洗去除,从水洗前后的 XRD 图谱(图 6)可以很好地证明这一点。

经水洗后 Li_2CO_3 中 Na、P、Fe、Ca 和 Mg 质量分数分别为 0.015%、0.0008%、0.002%、0.002% 和 0.009%, Li_2CO_3 主含量可达 99.62%,各元素含量均符合工业级碳酸锂行业标准,表明采用无水碳酸钠作为沉锂剂,再通过水洗的方式,可制备出纯度较高的 Li_2CO_3 。

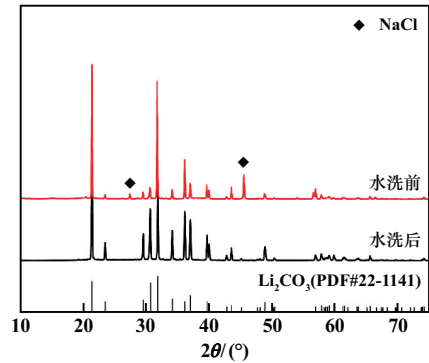


图 6 沉锂所得 Li_2CO_3 水洗前后的 XRD 图谱

3 结 论

1) 采用盐酸作为浸出剂、氯酸钠作为氧化剂,可实现从废旧磷酸铁锂中选择性浸出锂的目的,优化浸出条件为:盐酸用量为理论用量的 1.0 倍、固液比 1:3、浸出时间 3 h,此时 Li 平均浸出率可达 99.33%。

2) 利用化学沉淀法向浸出液中依次加入氢氧化镁和氢氧化钠,可有效去除 Al、Fe 和 P 等杂质元素。

3) 采用无水碳酸钠作为沉锂剂从含锂浸出液中回收得到的 Li_2CO_3 ,经水洗去除 NaCl 后, Li_2CO_3 主含量达 99.62%,符合工业级碳酸锂行业标准。

参考文献:

- [1] XU Z, GAO L, LIU Y, et al. Review-Recent Developments in the Doped LiFePO_4 Cathode Materials for Power Lithium Ion Batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2016,163(13):A2600-A2610.
- [2] Basudev S. Recovery and recycling of lithium: A review[J]. Separation and Purification Technology, 2017,172:388-403.
- [3] SUN Q F, LI X L, ZHANG H Z, et al. Resynthesizing LiFePO_4/C materials from the recycled cathode via a green full-solid route[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020,818(C):537-546.
- [4] 王维宙,宋 洁,李 荐,等.退役磷酸铁锂材料资源化再利用研究进展[J]. 化学工业与工程, 2021,38(6):13-22.
- [5] 伍德佑,刘志强,饶 帅,等.废旧磷酸铁锂电池正极材料回收利用技术的研究进展[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(10):70-78.
- [6] JAI K, XING S, BO L, et al. Selective recovery of Li and FePO_4 from spent LiFePO_4 cathode scraps by organic acids and the properties of the regenerated LiFePO_4 [J]. Waste Management, 2020,113(C):32-40.
- [7] YANG C, ZHANG J L, JING Q K, et al. Recovery and regeneration of LiFePO_4 from spent lithium-ion batteries via a novel pretreatment process[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2021,28(9):1478-1487.
- [8] 周吉奎,刘牡丹,刘 勇,等.硫酸-双氧水浸出废弃磷酸铁锂中锂的实验研究[J]. 矿冶工程, 2020,40(6):79-81.
- [9] XIAO J, LI J, XU Z. Novel Approach for in Situ Recovery of Lithium Carbonate from Spent Lithium Ion Batteries Using Vacuum Metallurgy[J]. Environmental Science & Technology, 2017,51(20):11960-11966.

(下转第 114 页)

技术经济分析中,赤泥原料暂不计成本(不含运输),石灰石、电、水单价分别按 500 元/t、0.5 元/t、3 元/t 计算,赤泥脱硫副产物按一般固体废弃物计不考虑经济效益,石灰石石膏法脱硫副产物石膏按 20 元/t 计,采用赤泥湿法脱硫与石灰石石膏法脱硫技术运行成本对比见表 6。

表 6 赤泥湿法脱硫与石灰石石膏法脱硫运行成本对比

名称	单位	赤泥湿法脱硫	石灰石石膏法脱硫	备注
脱硫剂消耗量	kg/h	988.33	280.69	
脱硫剂单价	元/t	0.00	500.00	
脱硫剂总价	元/h	0.00	0.01	
运行电耗	kW·h	420	550	
电价	元/t	0.50	0.50	
电总价	元/h	210.00	275.00	
水耗	t/h	1.8	1.5	
水价	元/t	3.00	3.00	
水总价	元/h	5.40	4.50	
脱硫副产物	kg/h	1 166.23	421.04	
脱硫副产物单价	元/t	0.00	20.00	
脱硫副产物总价	元/h	0.00	-8.42	效益减冲
合计	元/h	215.40	271.09	

从表 5~6 对比分析可以发现,相同的烟气量及 SO₂ 指标情况下,采用赤泥作为湿法脱硫剂,液气比、运行电耗比石灰石石膏法低,但赤泥用量比石灰石用量大。但赤泥就地取材,因此赤泥脱硫整体运行成本比石灰石石膏法低约 20.05%。

4 结 论

1) 通过赤泥脱硫实验室试验,获得 SO₂ 浓度 5 000 mg/m³ 时赤泥用于烟气湿法脱硫的优化条件为:液固比 9:1、烟气温度 60 ℃、液气比 8.0 L/m³、脱硫过程中保证赤泥料浆 pH>5.6,此时脱硫效率达 99% 以上,烟气 SO₂ 浓度下降至 35 mg/m³ 以下,满足超低

排放标准要求。

2) 通过在 75 t/h 燃煤锅炉上进行工业试验,采用赤泥处理低硫烟气,当液气比 2.93 L/m³ 时,SO₂ 浓度从 4 800 mg/m³ 下降到 30 mg/m³ 以下,脱除效率 99.68%;处理高硫烟气时,当液气比 8.89 L/m³ 时,SO₂ 浓度从 10 600 mg/m³ 降到 22 mg/m³ 以下,脱除效率 99.89%。

3) 通过赤泥湿法脱硫与石灰石石膏法脱硫运行成本对比,相同的烟气量及 SO₂ 指标下,赤泥脱硫运行成本比石灰石石膏法低约 20.05%。

参考文献:

- [1] 刘 钦,周新涛,黄 静,等. 赤泥吸附重金属离子性能及其机理研究进展[J]. 化工进展, 2021,40(6):3455-3465.
- [2] 毛 润,张鹏飞,胡超杰,等. 拜耳法赤泥磁化焙烧理论与实践问题探讨[J]. 矿冶工程, 2021,41(6):38-42.
- [3] Kobya M, Oncel M S, Demirbas E, et al. The application of electro-coagulation process for treatment of the red mud dam wastewater from Bayer's process[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2014,2(4):2211-2220.
- [4] 李 彬,张宝华,宁 平,等. 赤泥资源化利用和安全处理现状与展望[J]. 化工进展, 2018,37(2):714-723.
- [5] 张颖异,徐洪军,程相利,等. 高铁型铝土矿和高铁赤泥的综合利用[J]. 矿业研究与开发, 2015,35(6):30-35.
- [6] 于 颖. 基于 5G 互联网的高可靠性采煤机通信系统研究与展望[J]. 智能矿山, 2022,3(4):61-66.
- [7] 李建国,李运姣,曹新龙,等. 天然氧化锰矿烟气脱硫机理研究[J]. 矿冶工程, 2018,38(5):79-83.
- [8] 叶 楠. 拜耳法赤泥活化预处理制备地聚物及形成强度机理研究[D]. 武汉:华中科技大学环境科学与工程学院, 2016.
- [9] 雷小丽,吴幼娥,曾 伟,等. 无机添加剂改性对赤泥脱硫的影响[J]. 环境科学与技术, 2021,44(5):124-131.
- [10] 张腾飞,康泽双,刘中凯,等. 氧化铝厂赤泥制备脱硫剂及其脱硫性能研究[J]. 矿冶工程, 2022,42(2):89-92.

引用本文: 康泽双,田 野,刘中凯,等. 赤泥用于烟气湿法脱硫技术研究及工业试验[J]. 矿冶工程, 2023,43(3):110-114.

(上接第 109 页)

- [10] 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.
- [11] Alexandru S, Jack J, Vi K S. Opportunities to Improve Recycling of Automotive Lithium Ion Batteries[J]. Procedia CIRP, 2015,29(C):752-757.
- [12] FAN E, LI L, ZHANG X, et al. Selective Recovery of Li and Fe from Spent Lithium-Ion Batteries by an Environmentally Friendly Mechanochemical Approach[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018,6(8):11029-11035.
- [13] QIN X, YANG G, CAI F, et al. Recovery and Reuse of Spent LiFe-

PO₄ Batteries[J]. Journal of New Materials For Electrochemical Systems, 2019,22(3):119-124.

- [14] 付中梦,巩勤学,王 杜,等. 从废旧磷酸铁锂正极片中回收铁、锂[J]. 矿冶, 2020,29(5):104-107.
- [15] 姚送送,吴国庆,王 浩,等. 磷酸铁锂电池粉选择性提锂工艺[J]. 电池, 2021,51(5):538-541.

引用本文: 刘孟杰,范广新,尹金佩,等. 从废旧磷酸铁锂中选择性提锂制备碳酸锂的工艺研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(3):106-109.