

废旧电池提锂磷铁尾渣浸出过程杂质元素溶解规律研究^①

宋传京, 雷炳宏, 杨文博, 孙大力

(深圳星河环境股份有限公司, 广东 深圳 440303)

摘要: 以废旧磷酸铁锂电池正极粉提锂后的磷铁尾渣为原料, 以硫酸为浸出剂, 选择性浸出去除杂质。结果表明, 在硫酸浓度 0.32 mol/L、液固比 5 mL/g、浸出温度 80 °C、浸出时间 2 h 条件下, 通过 4 级循环浸出, 杂质元素铜、锰、铝、钙、钠、镁总浸出率分别达到 70.81%、68.33%、65.57%、68.03%、67.85%、64.28%, 磷、铁总浸出率分别为 2.52%、2.24%, 磷铁尾渣中的主要杂质元素被有效浸出, 磷、铁元素则保留下来以进行后续资源利用。

关键词: 废旧磷酸铁锂电池; 磷铁尾渣; 选择性浸出; 杂质元素; 除杂

中图分类号: X705; TF111

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2025.05.035

文章编号: 0253-6099(2025)05-0198-04

Dissolution of Elemental Impurities During Leaching of Phosphorus-Iron Waste After Lithium Extraction from Spent Batteries

SONG Chuanjing, LEI Binghong, YANG Wenbo, SUN Dali

(Shenzhen Stariver Environmental Co., Ltd., Shenzhen 440303, Guangdong, China)

Abstract: For phosphorus-iron waste left after lithium extraction from cathode powder of spent lithium iron phosphate (LFP) batteries, a selective leaching with sulfuric acid was adopted to remove impurities therein. The results indicate that after a 4-stage leaching at 80 °C for 2 h, with a sulfuric acid at a concentration of 0.32 mol/L and a liquid-to-solid ratio of 5 mL/g, the total leaching rates of elemental impurities, including Cu, Mn, Al, Ca, Na and Mg reach 70.81%, 68.33%, 65.57%, 68.03%, 67.85% and 64.28%, respectively, and the total leaching rates of P and Fe are only 2.52% and 2.24%, respectively. It is concluded that the main elemental impurities can be effectively leached out from such phosphorus-iron waste, with elements of P and Fe left for subsequent resource utilization.

Key words: spent lithium iron phosphate battery; phosphorus-iron waste; selective leaching; elemental impurity; impurity removal

随着全球能源转型升级, 为实现“双碳”目标和经济可持续发展, 新能源汽车产业快速增长, 随之产生了大量退役动力电池^[1-3]。磷酸铁锂电池热安全性较好, 市场占比较高, 广泛应用于多种车型, 但长期使用后性能会下降, 继续使用可能会产生安全隐患, 必须报废处理。磷酸铁锂废旧电池将成为未来报废电池的主要来源^[4-7]。现有研究多聚焦于从废旧磷酸铁锂电池中回收锂元素^[8-9], 由此产生的磷铁尾渣因杂质元素种类多, 没有得到有效利用^[10-11]。开发高效简便、成本低的除杂工艺, 对磷铁尾渣的回收具有重大意义。现有磷铁尾渣处理工艺多为高浓度无机酸浸出^[12-13], 在高效浸出磷、铁的同时也会溶出其余杂质元素, 造成酸耗大、除杂成本高等问题^[14-15]。本文提出多级循环选择

性浸出除杂工艺, 可为磷铁尾渣的高效回收处理提供参考。

1 实验

1.1 实验材料

实验原料为某电池回收企业提锂后的磷铁尾渣, 经球磨、干燥处理后, 进行了干基磷铁尾渣化学成分分析, 结果见表 1。

表 1 磷铁尾渣主要化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of phosphorus-iron waste %

Fe	P	Cu	Mn	Al	Ca	Na	Mg
23.45	11.25	0.2	0.125	0.68	1.28	0.47	0.059

① 收稿日期: 2025-03-15

作者简介: 宋传京(1982—), 男, 广西浦北人, 硕士, 高级工程师, 主要从事固废资源利用研究。E-mail: songchuanjing@starivere.com.cn

实验试剂为分析纯硫酸(98%)。实验用水为去离子水。实验仪器包括集热式恒温加热水浴锅、真空抽滤机、pH 计等。

1.2 实验原理及方法

磷铁尾渣中的磷和铁主要赋存于磷酸铁(FePO_4)中,基于金属杂质与 FePO_4 在无机酸/有机酸中存在浸出动力学差异,采用多级循环选择性浸出除杂工艺处理磷铁尾渣,使杂质元素进入液相、磷酸铁基本保留在固相,从而达到金属杂质与磷铁组分高效分离的目的。通过低浓度的酸浸可将大部分金属杂质转移至酸浸液中,同时较低浓度的酸性体系一定程度上可以抑制 FePO_4 的溶出。

浸出实验在集热式恒温加热水浴锅中进行,每次称取 50 g 磷铁尾渣,根据不同设定条件,向烧杯中加入适量硫酸和去离子水,待溶液达到设定温度,调整搅拌速度,然后向烧杯中快速加入磷铁尾渣,达到设定的浸出时间后,用真空抽滤机进行固液分离,采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)分析浸出液中各元素浓度,并计算浸出率。

2 实验结果与讨论

2.1 硫酸浓度对浸出效果的影响

浸出温度 80 °C、液固比 5 mL/g、浸出时间 2 h 条件下,硫酸浓度对各元素浸出率的影响如图 1 所示。随着酸度提高(pH 值降低),杂质元素及磷、铁浸出率呈上升趋势。pH 值 0.5 时,磷、铁浸出率分别为 0.53%、0.45%,而杂质元素浸出率较高;pH 值 0 时,磷、铁浸出率分别为 2.16%、2.32%。酸度增强, H^+ 浓度升高,会促进 FePO_4 分解,增加磷、铁损失。适宜的 pH 值为 0.5,此时硫酸浓度为 0.32 mol/L。

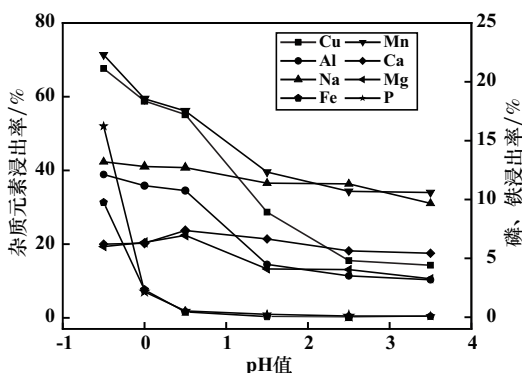


图 1 硫酸浓度(pH 值)对浸出率的影响

Fig.1 Effect of sulfuric acid concentration (pH) on leaching rates

2.2 液固比对杂质元素及磷、铁浸出率的影响

硫酸浓度 0.32 mol/L,其他条件不变,液固比对各

元素浸出率的影响如图 2 所示。提高液固比,有利于杂质溶出。液固比 5 mL/g 时,杂质元素铜、钠、铝、钙、镁浸出率趋于稳定,元素锰、磷、铁浸出率依然增加;液固比 6 mL/g 时,磷、铁浸出率分别为 0.93%、0.83%。继续增大液固比,不仅硫酸消耗量增加,也会使磷、铁损失加大。综合考虑,选择液固比 5 mL/g。

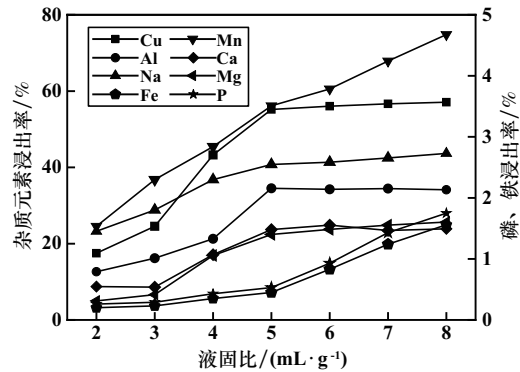


图 2 液固比对浸出率的影响

Fig.2 Effect of liquid-solid ratio on leaching rates

2.3 浸出温度对杂质元素及磷、铁浸出率的影响

液固比 5 mL/g,其他条件不变,浸出温度对各元素浸出率的影响如图 3 所示。反应温度 90 °C 时,由于温度较高,分子反应活性大,反应速率加快,铜、锰、铝、钙、钠、镁浸出率分别为 57.35%、58.93%、37.25%、26.75%、43.87%、25.34%,磷、铁浸出率分别为 0.67%、0.56%。但过高的反应温度会增加反应能耗,同时不利于后续磷、铁的回收。综合考虑,确定浸出温度为 80 °C。

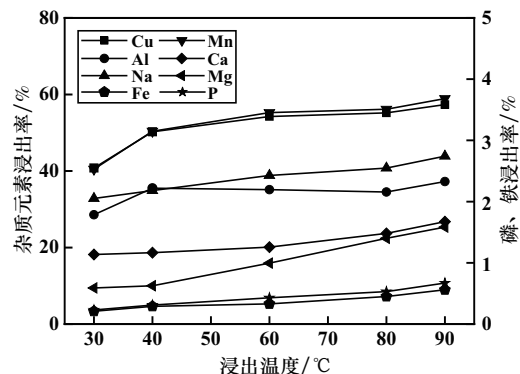


图 3 反应温度对浸出率的影响

Fig.3 Effect of leaching temperature on leaching rates

2.4 浸出时间对杂质元素及磷、铁浸出率的影响

浸出温度 80 °C,其他条件不变,浸出时间对各元素浸出率的影响如图 4 所示。随着浸出时间延长,杂质浸出率先逐渐增加后趋于稳定,磷、铁浸出率缓慢增加。反应时间 2 h 时,铜、锰、铝、钙、钠、镁浸出率分别为 55.18%、56.14%、34.52%、23.7%、40.76%、22.41%,

磷、铁浸出率分别为 0.53%、0.45%。延长反应时间虽然能提高传质效率,但会增加能耗与时间成本,适宜的浸出时间为 2 h。

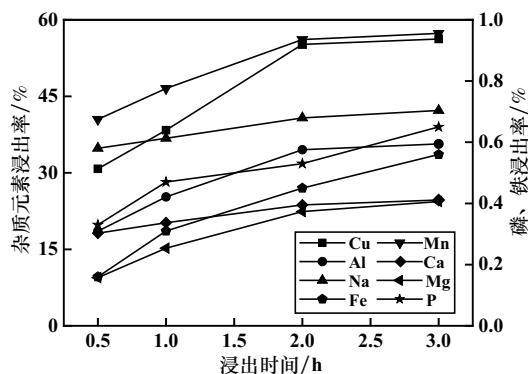


图4 浸出时间对浸出率的影响

Fig. 4 Effect of leaching time on leaching rates

2.5 多级循环浸出

通过单因素实验,确定优化条件为:硫酸浓度 0.32 mol/L、液固比 5 mL/g、浸出温度 80 ℃、浸出时间 2 h,此条件下杂质元素铜、锰、铝、钙、钠、镁浸出率分别为 55.18%、56.14%、34.52%、23.7%、40.76%、22.41%,磷、铁浸出率分别为 0.53%、0.45%。

进一步开展多级循环浸出实验,结果见表 2。随着循环级数增加,杂质总浸出率逐步提高,但每级溶出量递减;第 4 级循环浸出时,杂质元素铜、锰、铝、钙、钠、镁浸出率分别为 2.17%、0.99%、5.44%、7.62%、3.67%、13.19%,磷、铁浸出率分别为 0.62%、0.58%;经 4 级循环浸出后,杂质元素铜、锰、铝、钙、钠、镁总浸出率分别为 70.81%、68.33%、65.57%、68.03%、67.85%、64.28%,磷、铁总浸出率分别为 2.52%、2.24%。

表 2 循环级数对浸出率的影响

Table 2 Effect of number of stage on leaching rates

循环级数	浸出率/%							
	Cu	Mn	Al	Ca	Na	Mg	Fe	P
1	55.18	56.14	34.52	23.70	40.76	22.41	0.45	0.53
2	8.62	8.30	15.00	19.89	19.34	15.12	0.62	0.67
3	4.84	2.90	10.61	16.82	4.08	13.56	0.59	0.70
4	2.17	0.99	5.44	7.62	3.67	13.19	0.58	0.62
合计	70.81	68.33	65.57	68.03	67.85	64.28	2.24	2.52

3 结论

1) 采用硫酸浸出提锂磷铁尾渣,选择性去除杂质,优化后的浸出工艺条件为:硫酸浓度 0.32 mol/L、液固比 5 mL/g、浸出温度 80 ℃、浸出时间 2 h。在此条件下磷铁尾渣中杂质元素铜、锰、铝、钙、钠、镁浸出

率分别为 55.18%、56.14%、34.52%、23.7%、40.76%、22.41%,磷、铁浸出率分别为 0.53%、0.45%。

2) 对磷铁尾渣进行 4 级循环浸出,随着循环浸出级数增加,杂质元素及磷、铁总浸出率提高,但各级元素浸出率逐渐降低;第 4 级循环浸出时,杂质元素铜、锰、铝、钙、钠、镁浸出率分别为 2.17%、0.99%、5.44%、7.62%、3.67%、13.19%,磷、铁浸出率分别为 0.62%、0.58%。

3) 磷铁尾渣经过 4 级循环浸出,优化条件下的杂质元素铜、锰、铝、钙、钠、镁总浸出率分别为 70.81%、68.33%、65.57%、68.03%、67.85%、64.28%,磷、铁总浸出率分别为 2.52%、2.24%,说明多级浸出可有效浸出磷铁尾渣中的主要杂质元素,并减少磷、铁的损失,提高磷铁尾渣资源利用率。

参考文献(References):

- [1] 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. A combined process of sulfuric acid curing and water leaching for spent LiFePO₄ cathode material[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2021,41(5):116-120.
- [2] 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. Pilot study on comprehensive recycling of waste lithium iron phosphate powder[J]. CIESC Journal, 2024,75(6):2353-2361.
- [3] 娄阳,黄莉莉,殷晓龙. 电动汽车动力电池可持续发展的透视[J]. 电池, 2025,55(3):565-571.
LOU Yang, HUANG Lili, YIN Xiaolong. Perspectives on the sustainable development of electric vehicle power battery[J]. Battery Bimonthly, 2025,55(3):565-571.
- [4] 盛国臣,陈嘉伟,刘梦瑶,等. 废旧磷酸铁锂电池正负极粉末全浸出工艺与铁、磷回收[J]. 生态产业科学与磷氟工程, 2024,39(7):60-64.
SHENG Guochen, CHEN Jiawei, LIU Mengyao, et al. Total leaching process of positive-negative electrode powder of spent lithium iron phosphate battery and recovery of iron and phosphorus[J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2024,39(7):60-64.
- [5] 马玉华,龚波林. 废旧磷酸铁锂电池中铁、磷浸出过程的优化[J]. 化工环保, 2022,42(4):428-434.
MA Yuhua, GONG Bolin. Optimization of leaching process of iron and phosphorus from spent lithium iron phosphate batteries[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2022,42(4):428-434.
- [6] 马立军,刘立仁. 动力电池回收利用的困境与对策[J]. 电池, 2025,55(4):805-809.
MA Lijun, LIU Liren. Dilemma and strategies for the recycling and utilization of power battery[J]. Battery Bimonthly, 2025,55(4):805-809.

- [7] 潘姝洁,曹珊. 电池回收与二次利用的经济效益评估[J]. 电池, 2025,55(3):582-585.
PAN Shujie, CAO Shan. Economic benefit assessment of battery recycling and secondary utilization[J]. Battery Bimonthly, 2025,55(3):582-585.
- [8] 杨宁. 废旧磷酸铁锂电池回收制备磷酸铁锂材料的试验研究[J]. 中国资源综合利用, 2023,41(12):48-50.
YANG Ning. Experimental study on the preparation of lithium iron phosphate materials by recycling waste lithium iron phosphate batteries[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2023,41(12):48-50.
- [9] 鲁俊雀,黄宁湘,刘勇奇,等. 磷酸铁锂正极粉选择性提锂[J]. 有色金属(冶炼部分), 2023(12):32-37.
LU Junque, HUANG Ningxiang, LIU Yongqi, et al. Selective extraction of lithium from lithium iron phosphate positive powder[J]. Non-ferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2023(12):32-37.
- [10] 刘晓峰,黄自力,肖骁,等. 废旧电池回收过程中磷酸铁渣的提纯[J]. 矿冶工程, 2024,44(2):78-82.
LIU Xiaofeng, HUANG Zili, XIAO Xiao, et al. Purification of iron phosphate waste generated after recycling of spent batteries[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2024,44(2):78-82.
- [11] 刘言. 锂电正极废料湿法回收过程杂质协同脱除的基础研究[D]. 北京:中国科学院大学(中国科学院过程工程研究所), 2021.
LIU Yan. Fundamental research on synergistic removal of impurities in the hydrometallurgy process of spent lithium-ion battery cathodes[D]. Beijing: Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, 2021.
- [12] 李立平,李煜乾,黄铿齐. 废旧磷酸铁锂正极材料金属杂质脱除的研究进展[J]. 化工技术与开发, 2023,52(12):52-55.
LI Liping, LI Yuqian, HUANG Kengqi. Research progress of metal impurity removal for spent LiFePO₄ cathodes[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2023,52(12):52-55.
- [13] 刘庆生,喻修远,肖浩,等. 磷酸铁锂电池废料提锂尾渣的回收及磷酸铁的制备[J]. 稀有金属与硬质合金, 2022,50(4):17-23.
LIU Qingsheng, YU Xiuyuan, XIAO Hao, et al. Recovery of lithium-extracted tailings from lithium iron phosphate battery waste and preparation of iron phosphate[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2022,50(4):17-23.
- [14] 石鹏飞,介亚菲,杨声海,等. 废旧磷酸铁锂电池电极粉中Li和Fe同步浸出动力学研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2024(9):91-101.
SHI Pengfei, JIE Yafei, YANG Shenghai, et al. Study on kinetics of simultaneous leaching of Li and Fe from spent lithium iron phosphate electrode powder[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2024(9):91-101.
- [15] 邓景焜,周康根,吴业惠子,等. 废旧磷酸铁锂正极材料提锂渣再生电池级磷酸铁[J]. 环境工程学报, 2024,18(8):2277-2288.
DENG Jingkun, ZHOU Kanggen, WU Yehuisi, et al. Regeneration of battery-grade iron phosphate from lithium extraction slag of spent lithium iron phosphate cathode material[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2024,18(8):2277-2288.
- 引用本文:宋传京,雷炳宏,杨文博,等. 废旧电池提锂磷铁尾渣浸出过程杂质元素溶解规律研究[J]. 矿冶工程, 2025,45(5):198-201.
SONG Chuanjing, LEI Binghong, YANG Wenbo, et al. Dissolution of elemental impurities during leaching of phosphorus-iron waste after lithium extraction from spent batteries[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2025,45(5):198-201.

《矿冶工程》征订启事

《矿冶工程》(双月刊)由长沙矿冶研究院有限责任公司、中国金属学会主办,面向国内外公开发行人。本刊是中国期刊方阵“双效期刊”、全国中文核心期刊、中国科技核心期刊、CACJ中国应用型核心期刊,是集学术性和技术性于一体的综合性刊物,已被中国知网(CNKI)、万方数据库、重庆维普资讯、长江文库等全文收录,是国外多家知名检索机构的检索对象。

《矿冶工程》读者对象是采矿、选矿、冶金、材料、地质、化工等系统的有关生产人员、院校师生和管理人员。主要栏目为采矿、选矿、冶金、材料、矿冶行业企业管理等,内容新颖,是开拓、激发创造力的良师益友。

《矿冶工程》编辑部承接彩色、黑白及文字广告业务,欢迎各企事业单位来电来函联络。

《矿冶工程》真诚欢迎新、老订户向全国各地邮局订阅本刊,也可直接向编辑部订阅。邮发代号:42—58,大16开,定价20元/册,全年6册共120元。

地 址:湖南省长沙市麓山南路966号
邮 编:410012
电 话:(0731)88657070/88657176/88657173
传 真:(0731)88657186
E-mail:kuangyegongchengzz@163.com

联 系 人:黄小芳
开 户 名 称:矿冶工程杂志(长沙)有限公司
开 户 银 行:工商银行长沙左家垅支行
账 号:1901013009201095502
网 址:http://www.kygczz.com