

废旧磷酸铁锂正极粉锂的选择性浸出工艺研究

王威, 柳林, 刘红召, 王洪亮, 曹耀华, 马驰

(中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所, 国家非金属矿资源综合利用工程技术研究中心, 自然资源部多金属矿综合利用评价重点实验室, 河南省黄金资源综合利用重点实验室, 河南 郑州 450006)

摘要: 这是一篇冶金工程领域的论文。以废旧磷酸铁锂电池正极粉为对象, 开展了以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 作为氧化剂, 并添加低浓度乙酸作为浸出剂选择性浸锂的研究, 考查了 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 加入量、乙酸浓度、浸出温度、浸出液固比和浸出时间等对锂选择性浸出影响。在乙酸浓度 0.3 mol/L、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 加入量为理论量的 1.1 倍, 浸出液固比 10 mL/g、室温浸出 2 h 条件下, 锂、铁、磷的浸出率分别为 98.05%、4.49% 和 2.46%。

关键词: 冶金工程; 磷酸铁锂电池; 选择性浸锂; 过硫酸钠; 乙酸

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.05.010

中图分类号: TD985; TF843 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2023) 05-0053-05

近年来, 基于能源可持续发展及安全的迫切需求, 新能源汽车成为战略性新兴产业, 市场高速增长^[1]。新能源汽车销售量快速增长, 促使动力电池的需求量大幅度增长, 据统计, 全球新能源汽车用动力电池 2020 年出货量达到 158.2 GWh, 预计到 2025 年对动力电池的需求量将达至 919.4 GWh。随着新能源汽车产销量的持续增长, 动力电池的报废量将会逐年增加, 预计到 2025 年, 我国锂离子电池报废量将达到 35 万 t^[2]。磷酸铁锂动力电池具有比能量高、循环寿命长、安全性能好等优点, 被广泛使用在各种电动汽车上^[3-5]。目前, 磷酸铁锂电池在动力电池中占有的市场份额较大, 这也意味着未来报废的动力电池中磷酸铁锂电池是重要组成部分^[6]。因此, 对废旧磷酸铁锂动力电池进行安全有效的资源化回收处理, 逐渐受到人们的关注。

针对废旧磷酸铁锂电池的处理, 主要是针对正极材料磷酸铁锂 (LiFePO_4 , LFP) 中 Li 资源的回收^[7-11]。Jialiang Zhang 等对过硫酸钠从磷酸铁锂中锂的选择性浸出进行研究, 认为过硫酸钠可以把磷酸铁锂中的 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , Fe^{3+} 与 PO_4^{3-} 形成磷

酸铁沉淀, 以实现锂的选择性浸出^[7]。李昊昱等研究了过硫酸钠-硫酸体系选择性浸出 Li 的工艺, 在 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 与 Li 的摩尔比为 0.45, 硫酸浓度为 0.30 mol/L, 60 °C 下浸出 1.5 h, 锂的浸出率为 97.53%, 铁和磷的浸出率分别为 1.39% 和 2.58%^[8]。Yongxia Yang 等研究了乙酸-双氧水体系对磷酸铁锂正极材料中锂的选择性浸出, 在乙酸浓度 0.8 mol/L, 双氧水加入量为 6 vol%, 浸出液固比为 120 g/L, 50 °C 下浸出 30 min, 锂的浸出率达到 95.05%^[9]。

本文采用过硫酸钠-乙酸体系选择性浸出废旧磷酸铁锂正极材料中的锂元素, 为磷酸铁锂正极材料综合回收提供新方法。

1 原料及实验方法

1.1 实验原料

实验原料是废旧磷酸铁锂动力电池正极粉 (由某循环科技有限公司提供), 磷酸铁锂正极粉 X 射线荧光光谱全元素分析结果见表 1, 由表 1 可以看出, 本实验所用磷酸铁锂正极粉主要化学组分为铁和磷。对磷酸铁锂正极粉进行了 X 衍射

收稿日期: 2022-09-26

基金项目: 中国地质调查局地质大调查项目 (DD20221698)

作者简介: 王威 (1983-), 男, 副研究员, 主要从事矿产综合利用研究工作。

通信作者: 马驰 (1981-), 男, 高级工程师, 主要从事矿石工艺矿物学研究。

分析 (XRD 图谱见图 1), 结果显示磷酸铁锂含量占 96.83%、磷酸铝占 0.54%, 磷酸钠/磷酸镁含量占 1.9%, 可以看出本实验所用磷酸铁锂正极粉主要矿物组成为磷酸铁锂。

表 1 磷酸铁锂正极粉光谱半定量分析/%
Table 1 Semi-quantitative analysis results of lithium iron phosphate cathode powder

F	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Fe ₂ O ₃	NiO
1.18	0.058	0.048	0.523	0.096	46.0	0.092	51.6	0.011

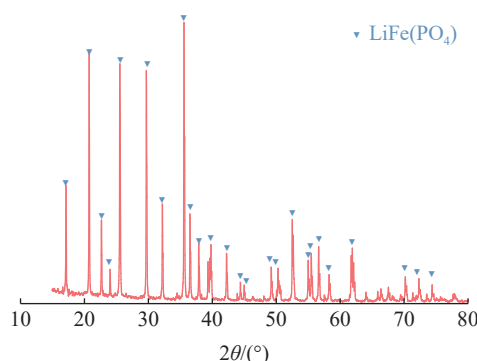


图 1 锂电池磷酸铁锂正极粉 XRD

Fig.1 XRD pattern of lithium iron phosphate cathode powder

为进一步测定锂、铁、磷、铝的含量, 对磷酸铁锂正极粉主要元素进行了化学组分分析, 分析结果见表 2。

表 2 磷酸铁锂正极粉主要化学元素含量/%
Table 2 Main chemical contents of lithium iron phosphate cathode powder

Li	Fe	P	Al
3.88	34.21	18.13	0.33

实验的主要试剂过硫酸钠和乙酸 (含量 30%) 为分析纯。

1.2 实验方法

称取 5 g 磷酸铁锂动力电池正极粉置于由一定浓度的过硫酸钠和乙酸组成的浸出液中, 控制浸出液与正极粉的液固体积质量比, 在设定温度下搅拌浸出, 最后过滤以实现液固分离。

测定浸出渣中锂、铁、磷的含量, 根据公式 (1) 计算锂、铁、磷的浸出率。

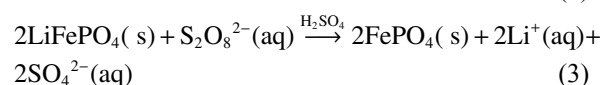
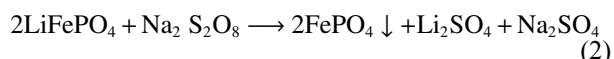
$$E\% = \left(1 - \frac{W_{\text{渣}} \times A_{\text{渣}}}{W_{\text{料}} \times A_{\text{料}}}\right) \times 100\% \quad (1)$$

式中: $E\%$ 为锂、铁、磷的浸出率; $W_{\text{料}}$ 为浸出实验原料加入质量; $A_{\text{料}}$ 为原料中锂、铁、磷的百分含量; $W_{\text{渣}}$ 为浸出实验浸出渣的质量; $A_{\text{渣}}$ 为浸出渣

中锂、铁、磷的百分含量。

2 实验结果与讨论

Jiali Zhang 等认为过硫酸钠可以把磷酸铁锂中的 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , Fe^{3+} 与 PO_4^{3-} 形成磷酸铁沉淀, 以实现锂的选择性浸出, 反应机理见公式 (2) [7]。李昊昱等研究了过硫酸钠-硫酸体系选择性浸出 Li 的工艺, 认为过硫酸钠-硫酸体系选择性浸锂按照公式 (3) 进行反应, 其中, 硫酸可以提高锂的浸出率和降低成本 [8], 但是过量硫酸的加入会导致磷和铁浸出率的增加。为减小过量硫酸加入带来的铁和磷的过度浸出, 本文采用酸性比硫酸弱的有机酸乙酸代替硫酸进行过硫酸钠-乙酸体系选择性浸出 Li 的工艺研究。



2.1 过硫酸钠加入量影响实验

固定乙酸浓度 0.2 mol/L、浸出液固比 10 mL/g、室温浸出 2 h 条件下, 研究过硫酸钠加入量对锂、铁、磷浸出率的影响, 实验结果见图 2。由图 2 可以看出, 在实验条件范围内, 随着过硫酸钠加入量的增加, 锂的浸出率呈整体提高的趋势, 但当过硫酸钠加入量高于与锂的理论加入量后, 锂的浸出率增加较缓慢。需要指出的是, 当过硫酸钠加入量小于与锂的理论加入量时, 铁的浸出率随过硫酸钠加入量增加而降低, 可能是过硫酸钠加入量低, 对 Fe^{2+} 氧化不充分, 部分铁以硫酸亚铁形式溶解到溶液中。磷的浸出率随过硫酸钠加入量的增加呈整体升高趋势。

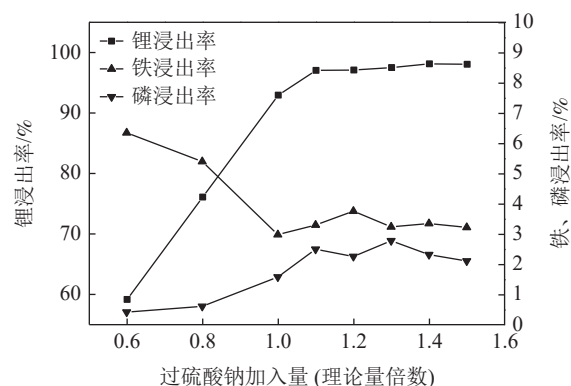


图 2 过硫酸钠加入量对锂、铁、磷浸出率的影响
Fig.2 Effect of sodium persulfate addition on leaching rate of lithium, iron and phosphorus

2.2 乙酸加入量影响实验

固定过硫酸钠加入量为理论加入量 1.1 倍、浸出液固比 10 mL/g、室温浸出 2 h 条件下, 研究乙酸加入量对锂、铁、磷浸出率的影响, 实验结果见图 3。由图 3 可以看出, 在实验条件范围内, 锂的浸出率随乙酸加入量的增加呈整体升高的趋势, 而乙酸加入量对铁、磷的浸出率影响不大。

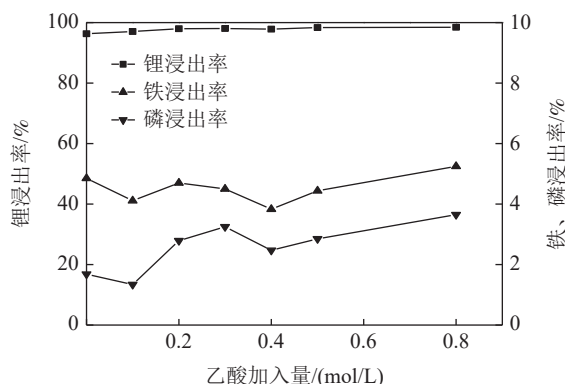


图3 乙酸加入量对锂、铁、磷浸出率的影响
Fig.3 Effect of acetic acid addition on leaching rate of lithium, iron and phosphorus

2.3 浸出液固比影响实验

固定过硫酸钠加入量为理论加入量 1.1 倍、乙酸浓度为 0.2 mol/L、室温浸出 2 h 条件下, 研究浸出液固比对锂、铁、磷浸出率的影响, 实验结果见图 4。由图 4 可以看出, 当浸出液固比由 5 mL/g 增加到 10 mL/g, 锂的浸出率明显增加, 而当浸出液固比大于 10 mL/g 后, 锂的浸出率随浸出液固比增加变化不大。在浸出液固比小于 15 mL/g 时, 铁和磷的浸出率随浸出液固比增加变化不大, 而当浸出液固比由大于 15 mL/g 时, 铁和磷的浸出率随浸出液固比增加呈升高趋势。

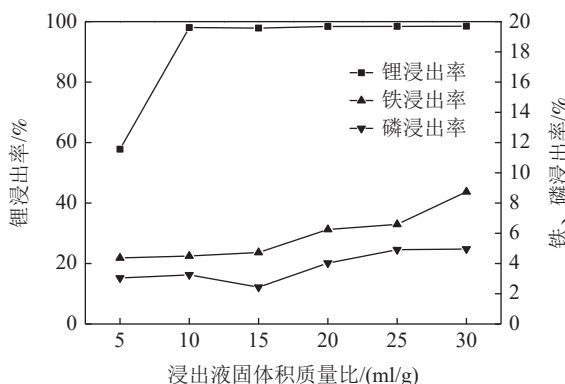


图4 浸出液固比对锂、铁、磷浸出率的影响
Fig.4 Effect of leaching liquid solid ratio on leaching rate of lithium, iron and phosphorus

2.4 浸出时间影响实验

固定过硫酸钠加入量为理论加入量 1.1 倍、浸出液固比 10 mL/g、乙酸浓度为 0.2 mol/L、室温浸出条件下, 研究浸出时间对锂、铁、磷浸出率的影响, 实验结果见图 5。由图 5 可以看出, 锂的浸出率随浸出时间增加呈整体升高趋势, 当浸出时间超过 2 h 后, 锂的浸出率达到平衡。而铁和磷的浸出率随浸出时间的增加呈整体降低的趋势, 同样, 在浸出时间超过 2 h 后, 铁和磷的浸出率变化不大。原因可能是, 浸出时间短, 过硫酸根对 Fe^{2+} 氧化不充分, 部分铁以硫酸亚铁形式溶解到溶液中, 导致铁和磷浸出率相对较高。

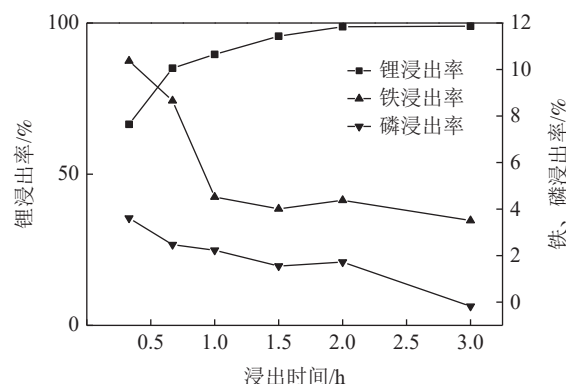


图5 浸出时间对锂、铁、磷浸出率的影响
Fig.5 Effect of leaching time on leaching rate of lithium, iron and phosphorus

2.5 浸出温度影响实验

固定过硫酸钠加入量为理论加入量 1.1 倍、浸出液固比 10 mL/g、乙酸浓度为 0.2 mol/L、浸出 2 h, 研究浸出温度对锂、铁、磷浸出率的影响, 实验结果见图 6。由图 6 可以看出, 浸出温度对锂、铁和磷的浸出率影响均不大。

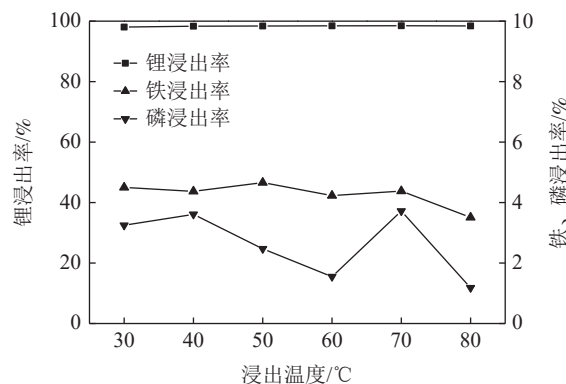


图6 浸出温度对锂、铁、磷浸出率的影响
Fig.6 Effect of leaching temperature on leaching rate of lithium, iron and phosphorus

综合考虑过硫酸钠加入量、乙酸浓度、浸出液固比、浸出时间和浸出温度等条件实验结果,选择在 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 加入量为理论量的 1.1 倍、乙酸浓度 0.3 mol/L、液固体积质量比 10 mL/g、室温下浸出 2 h 为较佳过硫酸钠-乙酸浸出体系浸出条件。

2.6 较佳条件验证实验

根据实验确定的较佳浸出实验条件: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 加入量为理论量的 1.1 倍、乙酸浓度 0.3 mol/L、浸出液固比 10 mL/g、室温下浸出 2 h, 进行锂、铁和磷的浸出验证实验, 实验结果见表 3。由表 3 中实验结果可以看出, 在较佳实验条件下, 锂、铁、磷的浸出率分别为 98.05%、4.49% 和 2.46%。浸出液中锂、铁、磷的浓度分别为 3.78、1.53 和 0.43 g/L, 为后续锂的分离纯化奠定了基础。

表 3 较佳条件验证实验结果
Table 3 Validation test results under optimal conditions

实验次数	浸出率/%			浸出液中含量/(g/L)		
	Li	Fe	P	Li	Fe	P
1	98.02	4.50	2.47	3.79	1.54	0.43
2	98.27	4.63	2.52	3.81	1.57	0.44
3	98.05	4.31	2.44	3.80	1.45	0.43
4	97.84	4.52	2.42	3.70	1.55	0.43
平均值	98.05	4.49	2.46	3.78	1.53	0.43

3 结 论

以废旧磷酸铁锂电池正极粉为对象, 开展了以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为氧化剂, 并添加低浓度乙酸作为浸出剂选择性浸锂的研究, 考查了 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 加入量、乙酸浓度、浸出温度、浸出液固比和浸出时间等对锂选择性浸出影响, 确定了过硫酸钠-乙酸体系选择性浸出锂的较佳实验条件: 乙酸浓度 0.3 mol/L、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 加入量为理论量的 1.1 倍, 浸出液固比 10 mL/g、室温浸出 2 h, 在较佳实验条件下, 锂、铁、磷的浸出率分别为 98.05%、4.49% 和 2.46%, 浸出液中锂、铁、磷的浓度分别为 3.78、1.53 和 0.43 g/L。

参考文献:

[1] Castro F D, Vaccari M, Cutaia L. Valorization of resources from end-of-life lithium-ion batteries: A review[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2021, 1:1-

44.

[2] 郑鸿帅. 废旧锂离子电池正极材料分离回收锂的研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2021.

ZHENG H S. Study on separation and recovery of lithium from spent lithium-ion battery cathode materials[D]. Beijing: University of the Chinese Academy of Sciences, 2021.

[3] 李波, 张莉莉, 洪秋阳, 等. 废弃锂电池电极材料中有价金属的赋存状态[J]. 矿产综合利用, 2022(1):200-204.

LI B, ZHANG L L, HONG Q Y, et al. Study on the occurrence state of valuable metals in waste lithium battery electrode material[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2022(1):200-204.

[4] 杨芳, 吴正斌, 徐亚威, 等. 废旧动力磷酸铁锂电池资源化回收技术研究进展[J]. 有色金属 (冶炼部分), 2017, 12(12):53-56.

YANG F, WU Z B, XU Y W, et al. Progress of recycling of spent lithium iron phosphate batteries[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2017, 12(12):53-56.

[5] 郑莹, 刘禹, 董超, 等. 废旧磷酸铁锂电池回收研究进展[J]. 电源技术, 2014, 38(6):1172-1175.

ZHENG Y, LIU Y, DONG C, et al. Research status of spent lithium iron phosphate battery recycling[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2014, 38(6):1172-1175.

[6] 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.

WU D Y, LIU Z Q, RAO S, et al. Research progress in recycling technology of cathode materials for spent lithium iron phosphate batteries [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(10): 70-78.

[7] ZHANG J L, HU J T, LIU Y B, et al. Sustainable and facile method for the selective recovery of lithium from cathode scrap of spent LiFePO_4 batteries[J]. ACS Sustainable Chem. Eng. 2019, 7(6): 5626-5631.

[8] LI H Y, YE H, SUN M C, et al. Process for recycle of spent lithium iron phosphate battery via a selective leaching-precipitation method[J]. J. Cent. South Univ. 2020, 27: 3239-3248.

[9] YANG Y X, MENG X Q, CAO H B, et al. Selective recovery of lithium from spent lithium iron phosphate batteries: a sustainable process[J]. Green Chemistry, 2018, 20:3121-3133.

[10] 阿来拉姑, 张聪聪, 贺凯, 等. 机械化学活化对磷酸铁锂电池中锂选择性浸出特性的影响[J]. 环境工程学报, 2020, 41(11):3136-3146.

ALAI L G, ZHANG C C, HE K, et al. Effect of mechanochemical activation on the selective leaching properties of lithium from LiFePO_4 batteries[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 41(11):3136-

3146.

[11] 徐正震, 梁精龙, 李慧, 等. 废旧锂电池正极材料中有价金属的回收工艺研究进展[J]. 矿产综合利用, 2022(4):119-142.

XU Z Z, LIANG J L, LI H, et al. Research progress of recovery process of valuable metals in cathode materials of waste lithium batteries[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2022(4):119-142.

Selective Leaching Process of Waste Lithium Iron Phosphate Cathode Powder

Wang Wei, Liu Lin, Liu Hongzhao, Wang Hongliang, Cao Yaohua, Ma Chi

(Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, China National Engineering Research Center for Utilization of Industrial Minerals, Key Laboratory for Polymetallic Ores' Evaluation and Utilization, MNR, Comprehensive Utilization Key Laboratory of Gold Resource in Henan Province, Zhengzhou, Henan, China)

Abstract: This is an essay in the field of metallurgical engineering. Using waste lithium iron phosphate battery cathode powder as raw material, a study on lithium selective leaching with $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ as oxidant and low concentration acetic acid as leaching agent was carried out. The effects of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ addition, acetic acid concentration, leaching temperature, leaching liquid-solid ratio and leaching time on selective leaching of lithium were investigated. At the conditions of acetic acid concentration of 0.3 mol/L, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ addition of 1.1 times the theoretical amount, L/S ratio of 10 mL /g and room temperature leaching for 2 h, the leaching rates of lithium, iron and phosphorus were 98.05%, 4.49% and 2.46% respectively.

Keywords: Metallurgical engineering; Lithium iron phosphate batteries; Lithium selective leaching; Sodium persulfate; Acetic acid

(上接第 52 页)

Effect of Rare Earth Tailing on Properties of Recycled Aggregate Concrete

Jing Kaiyu¹, Wang Keqiang²

(1.Chifeng University, Chifeng, Inner Mongolia, China; 2.Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Zhengzhou, Henan, China)

Abstract: This is an essay in the field of ceramics and composites. In order to improve the utilization rate of rare earth tailings, this study designed and prepared C30 recycled aggregate concrete with rare earth tailings as fine aggregate. The influence of tailing sand content on workability, mechanical properties and durability of recycled aggregate concrete was studied. The results show that C30 and C40 concrete can be prepared by using rare earth tailing sand as fine aggregate to meet the requirements of the standard. With the increase of tailing sand content, the workability of concrete decreases, but the workability of concrete using tailing sand as fine aggregate can meet the requirements of use. With the increase of tailing sand content, the micro-pore structure of concrete becomes densified and the compressive strength is improved. When tailing sand content is 100%, the 28 d compressive strength of concrete is increased by 34.9%. The addition of tailing sand improves the frost resistance and carbonation resistance of concrete.

Keywords: Ceramics and composites; Rare earth tailing; Recycled aggregate concrete; Workability; Mechanical properties; Durability