

引文格式:孙坤,罗勇迎,高鹏然,等. 磷铁渣预除铝试验研究[J]. 中国有色冶金,2025,54(4):77-84.

SUN Kun, LUO Yongying, GAO Pengran, et al. Experimental study on pre-removal of aluminum from iron phosphate slag [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025,54(4):77-84.

磷铁渣预除铝试验研究

孙 坤, 罗勇迎, 高鹏然, 沈青峰, 蓝碧波, 林 鑫

(厦门紫金新能源新材料科技有限公司, 福建 厦门 361000)

[摘 要] 退役磷酸铁锂电池在选择性提锂后形成磷铁渣,在回收该渣中磷铁时,普遍存在除铝难度大、除铝成本高等问题,本文采用硫酸与水合硫酸铁混合药剂对磷铁渣进行预除铝,考察了各参数对除铝效果的影响,并对除铝机理进行了分析,给出可以减少磷铁损失的综合工艺流程。试验采用的预除铝方法在技术上可行且效果显著,在硫酸浓度 0.3 mol/L、水合硫酸铁与磷铁渣的质量比 20%、反应温度 95 ℃、反应时间 1 h 的条件下,一次铝去除率可达 91.90%;采用氢氧化钠调节除铝后液 pH 值的方法可沉淀出粗磷酸铁(铝含量高,再返回预除铝工序),此综合工艺流程除铝基本不损失磷铁,一次除铝效率为 84% 左右;混合药剂在除铝的同时还可以去除磷铁渣中 Cu、Li 等杂质,磷铁渣中 Cu、Li 含量分别由 0.095% 和 0.056% 降至 0.008 9% 和 0.001 2%;除铝后磷铁渣中的部分氢氧化铁被晶型磷酸铁包裹,难以直接通过陈化来有效调整铁磷比,需用酸溶解后再合成。本试验综合工艺除铝成本低、效果好、操作简单,且可以有效避免磷铁损失,所得最终除杂液(废水)亦可通过简单处理后返回使用,环境影响小,工业化优势明显。

[关键词] 退役磷酸铁锂电池; 磷铁渣; 预除铝; 硫酸; 水合硫酸铁; 铁磷比; 磷铁损失

[中图分类号] TF125.1; TF803.2+5 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)04-0077-08

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.04.008

0 引言

磷酸铁锂电池凭借其市场优势,需求量与日俱增,而伴随着退役数量的逐年攀升,退役磷酸铁锂电池的回收需求也极为迫切^[1-2]。目前,退役磷酸铁锂电池的回收工艺虽然很多,但湿法回收工艺因其原料适应性强、产品纯度高、能耗低等优势^[3-5],成为了当前的主流回收工艺^[6-8]。目前退役磷酸铁锂电池粉中常混有铝粉,采用湿法工艺回收磷酸铁和碳酸锂时,铝的存在影响了回收产品的品质^[9]。目前除铝有两种方式,一种是在提锂前除铝^[10-12],另一种则是在提锂后除铝。在提锂前除铝目前尚无低成本高效的方法,效果较好的则是采用氢氧化钠溶液进行除铝,但是该法不仅酸碱耗量大、锂损失量较

大,而且产生高盐废水,工业化应用受限^[13-15]。在提锂后除铝则包含两种情况:当采用全浸出工艺回收废旧磷酸铁锂时,则要考虑从含大量 Fe^{2+} 、 PO_4^{3-} 、 Li^+ 等溶液中除铝,此时除铝难度不是很大;当采用选择性提锂工艺时,则需要考虑从含锂溶液中除铝和从磷铁渣(选择性提锂渣)中除铝,此时除铝较困难。从目前行业发展现状来看,选择性提锂工艺工业化应用较普遍^[16-17],但是得到的磷铁渣回收制备磷酸铁时难以进行深度除铝(因为三价铝和三价铁性质相近),导致得到的磷酸铁产品中铝杂质含量显著超标^[18-19]。

目前针对磷铁渣除铝有两种思路:一种是在磷铁渣浸出前除铝^[20-21],另一种是在磷铁渣浸出后除铝^[22]。然而,在磷铁渣浸出后得到的浸出液含有大量 Fe^{3+} ,若此时进行深度除铝难度很大,一种可行的方法是将 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} 后再进行除铝,但是该方法需要将大量的 Fe^{3+} 先还原后氧化,导致处理成本很高。因此,对磷铁渣在浸出前进行预先除铝的

[收稿日期] 2024-12-09 [修订日期] 2025-01-16

[录用日期] 2025-01-21 [出版日期] 2025-08-01

[第一作者] 孙坤(1990—),湖北黄冈人,硕士,从事废旧锂电池回收方面的研究工作。

思路更符合绿色冶金理念。

黄铿齐等^[9]开展了无机酸体系浸出磷铁渣除铝的研究,发现在硝酸体系中,当酸浓度为 0.2 mol·L⁻¹、液固比为 10:1、浸出温度为 70 ℃、浸出时间为 8.0 h 时,Al、Fe 的浸出率分别为 96.3% 和 3.92%,其认为硝酸酸浸法可扩大磷酸铁与铝的浸出率差异,实现铝的选择性溶出,达到深度除铝的目的。陈涛^[23]将磷酸铁锂电池提锂后的磷铁渣与氟盐混合,进行焙烧后得到含铝、铜氟化物的焙烧渣,再将焙烧渣与水混合,在一定 pH 值条件下进行浸出反应,固液分离,得到含铝、铜络合物的浸出液和除杂后的磷铁渣。尽管现有的除铝工艺较为成熟,但难以简单高效地深度除铝,处理成本较高,不利于规模化生产。

本文以废旧磷酸铁锂正极粉选择性提锂后的磷

铁渣为原料,考察硫酸浓度、水合硫酸铁用量、反应温度、反应时间等参数对磷铁渣预先除铝的影响,并对除铝机理进行了分析,同时提出一种磷铁渣预先除铝工艺流程来减少除铝时磷铁的损失。此外,该方法在除铝时还可去除磷铁渣中铜、锂等杂质,可为磷铁渣的深度除铝和精细化制备提供理论和技术支撑。

1 原料性质

试验原料为磷铁渣(选择性提锂渣),由江西某电池回收厂将废旧铁锂电池正极粉经选择性提锂处理后所得,其主要化学成分见表 1,XRD 分析结果见图 1。从表 1 可以看出,该磷铁渣主要成分是 P 和 Fe,主要杂质为 Al 和 C。从图 1 可以看出,该磷铁渣中磷酸铁晶型为(Fe、Mn)PO₄晶型。

表 1 磷铁渣成分分析结果(质量分数)

Table 1 Composition analysis results of iron phosphate slag (mass percent)									%
元素	Al	Cu	P	Fe	Ni	Co	Mn	C	Li
含量	1.58	0.095	16.34	30.28	<0.002	<0.002	0.008	3.81	0.056

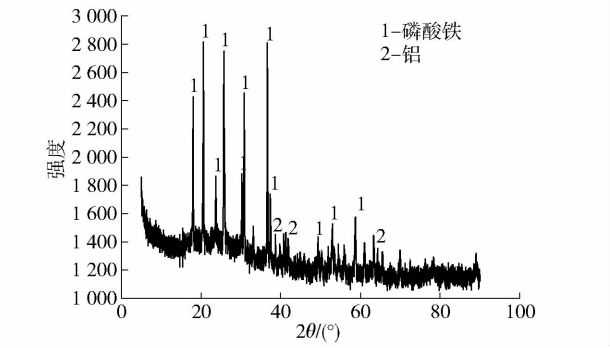


图 1 磷铁渣 XRD 分析结果

Fig.1 XRD patterns of iron phosphate slag

2 试验介绍

2.1 试验设备及药剂

试验设备主要有 HWCL-5 型集热式恒温磁力搅拌浴、GZX9246MBE 型电热恒温鼓风干燥箱、XY2000-2CF 型电子天平、梅特勒 FiveEasy Plus FE28 型 pH 计、电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)、D/Max-2000 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)等。

化学药剂主要有 98% 硫酸、水合硫酸铁(分子

式为 Fe₂(SO₄)₃·xH₂O,Fe 含量为 21%~23%)、氢氧化钠、85% 磷酸,试剂均为分析纯,试验用水均为去离子水。

2.2 试验方法及原理

2.2.1 除铝方法

根据不同的试验条件,配制一定浓度的硫酸溶液,并加入一定量的水合硫酸铁搅拌至溶解;然后将溶液预热至设定温度,接着按液固比 4:1 (mL/g)加入一定量的磷铁渣,在搅拌条件下进行除铝反应;反应一定时间后,固液分离,得到除铝后液和除铝后渣(除铝后磷铁渣)。采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定除铝后磷铁渣中铝的含量。同时,采用式(1)计算渣损失率。

渣损失率=(磷铁渣质量-除铝后渣质量)/
磷铁渣质量×100%

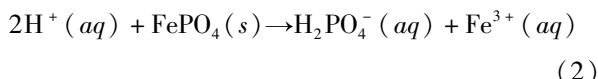
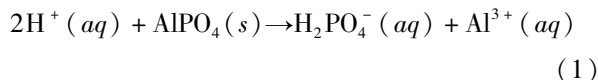
(1)

2.2.2 除铝原理

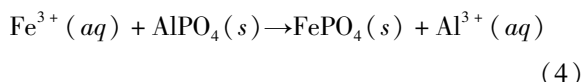
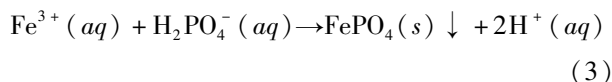
采用硫酸和硫酸铁混合药剂作为除铝剂,硫酸的酸性使磷铁渣中部分磷酸铁和磷酸铝溶解,生成了磷酸二氢铁(或铝)和磷酸氢铁(或铝),然后使用硫酸铁增加溶液中铁铝比,促使溶液中磷酸根与铁离子结合生成磷酸铁,进而将大部分铝离子留在溶

液中,从而达到除铝的效果。

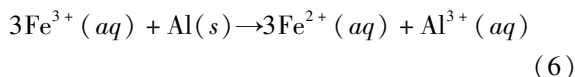
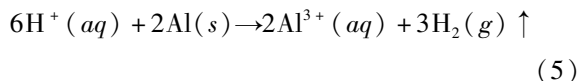
磷铁渣除铝时,加入硫酸后发生的主要反应见式(1)(2)。



由于 FePO_4 的 $K_{\text{sp}} = 1.3 \times 10^{-22}$ 小于 AlPO_4 的 $K_{\text{sp}} = 6.3 \times 10^{-19}$,所以磷酸铁比磷酸铝更难溶,此时加入水合硫酸铁后发生的主要反应见式(3)(4)。



此外,若是磷铁渣中含有少量单质铝,加入硫酸和水合硫酸铁会发生反应(5)(6)。



总之,通过硫酸和水合硫酸铁的协同作用,磷铁渣中铝大部分以 Al^{3+} 形式进入溶液中,而磷铁渣中磷绝大部分以磷酸铁固体形式存在。

3 试验结果与讨论

3.1 条件试验

3.1.1 硫酸浓度试验

在反应温度 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、水合硫酸铁用量 0 g 、反应时间 2 h 的条件下,考察硫酸浓度对除铝效果的影响,结果如图 2 所示。

从图 2 可以看出,随着硫酸浓度的增加,磷铁渣中的含铝物质(铝单质、磷酸铝等)与硫酸反应更加充分,尤其是铝单质与硫酸的反应;同时,硫酸浓度增加也会溶解更多的磷酸铁。所以除杂后磷铁渣中 Al 含量逐渐降低,渣损失率逐渐增大。综合考虑,选定硫酸浓度为 0.3 mol/L 。

3.1.2 水合硫酸铁用量试验

在反应温度 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、硫酸浓度 0.3 mol/L 、反应时间 2 h 的条件下,考察水合硫酸铁用量对除铝效果的影响,结果如图 3 所示。图 3 中水合硫酸铁质量比为水合硫酸铁与磷铁渣的质量百分比。

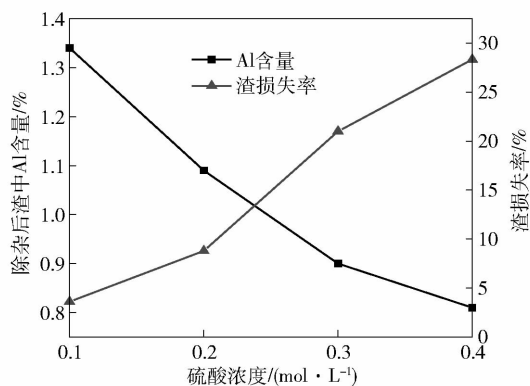


图 2 不同硫酸浓度下的除铝效果

Fig. 2 Aluminum removal effect under different sulfuric acid concentrations

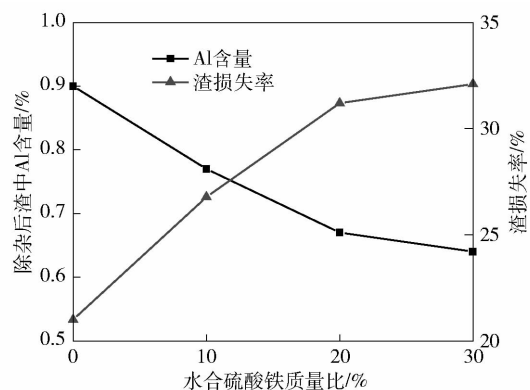


图 3 不同水合硫酸铁用量下的除铝效果

Fig. 3 The aluminum removal effect under different dosages of hydrated iron sulfate

从图 3 可以看出,水合硫酸铁用量的增加,会显著加剧硫酸铁和磷铁渣中的含铝物质(铝单质、磷酸铝等)反应,同时硫酸铁水解程度也随着增加,产生的氢离子也会与磷铁渣中的含铝物质(铝单质、磷酸铝等)反应,进而使磷铁渣中铝含量显著降低;但随着硫酸铁的量进一步增加,由于磷铁渣中大部分的含铝物质(铝单质、磷酸铝等)已参与反应进入溶液中,导致此时除铝效果不太明显。因此,随着水合硫酸铁用量的增加,除杂后磷铁渣中 Al 含量先显著降低,然后缓慢降低。另外,随着水合硫酸铁用量的增加,硫酸铁水解程度也随着增加,导致溶液 pH 值显著降低,此时磷铁渣中磷酸铁溶解明显;但随着硫酸铁用量进一步增加,由 pH 值变化引起的磷酸铁溶解逐渐减弱,因此,渣损失率先显著增加,然后缓慢增加。综合考虑除铝效果和渣损失率(磷铁损

失率),选定水合硫酸铁质量比为20%。

3.1.3 反应温度试验

在硫酸浓度 0.3 mol/L、水合硫酸铁质量比 20%、反应时间 2 h 的条件下,考察反应温度对除铝效果的影响,结果如图 4 所示。

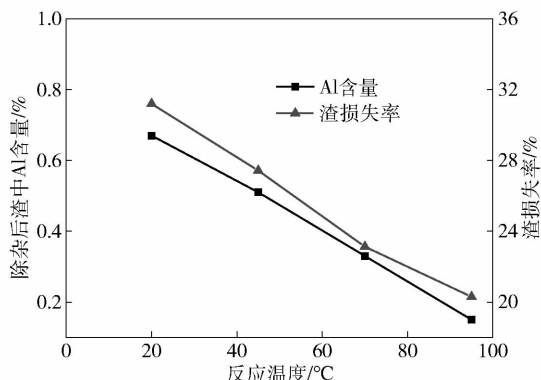


图4 不同反应温度下的除铝效果

Fig. 4 Aluminum removal effect at different reaction temperatures

从图 4 可以看出,随着反应温度的升高,磷铁渣中含铝物质(铝单质、磷酸铝等)与硫酸、硫酸铁等反应更彻底,磷铁渣中 Al 含量逐渐降低;随着反应温度的升高,推测溶液中的 Fe^{3+} 与 PO_4^{3-} 可以更快反应生成磷酸铁沉淀而接近反应平衡点,故渣损失率也逐渐降低,故选定反应温度为 95 °C。

3.1.4 反应时间试验

在硫酸浓度 0.3 mol/L、水合硫酸铁质量比 20%、反应温度 95 °C 的条件下,考察反应时间对除铝效果的影响,结果如图 5 所示。

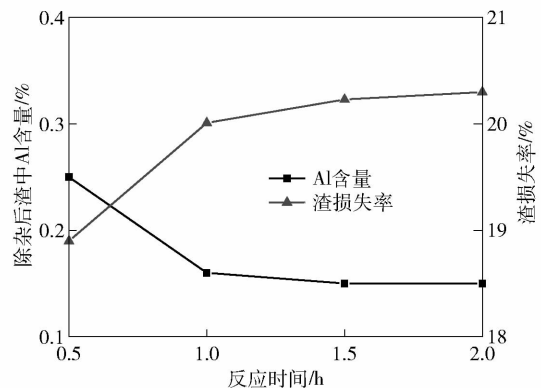


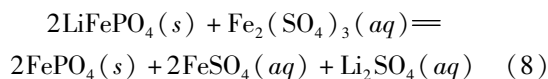
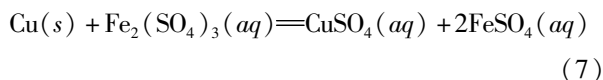
图5 不同反应时间下的除铝效果

Fig. 5 Aluminum removal effect under different reaction times

从图 5 可以看出,随着反应时间的延长,除杂后磷铁渣中 Al 含量先显著降低,然后变化趋缓;渣损失率先显著增大,然后变化趋缓。综合考虑生产效率因素,选定反应时间为 1 h。

综上所述,采用硫酸与硫酸铁混合药剂去除磷铁渣中铝在技术上可行且效果显著,在硫酸浓度 0.3 mol/L、水合硫酸铁质量比 20%、反应温度 95 °C、反应时间 1 h 的条件下,铝去除率可达 91.90%。

此外,该混合药剂不仅除铝效果显著,还可去除磷铁渣中 Cu、Li 等杂质,相关反应见式(7)(8)。



经过除铝处理,磷铁渣中 Cu、Li 含量分别由 0.095% 和 0.056% 降至 0.008 9% 和 0.001 2%。

3.2 工艺流程的选定及验证试验

3.2.1 预除铝工艺流程

从上述研究可以得出,采用硫酸与硫酸铁混合药剂预先去除磷铁渣中铝时,可显著降低渣中铝含量(铝去除率约 91.90%);该除铝效果虽然较黄铿齐等^[9]处理铝含量 0.17% 磷铁渣时的除铝效果(铝去除率约 96.3%)略差,但是该方法具有废水量少、除铝效率高、除铝药剂更环保等优势。

实际应用中,该方法存在磷铁损失较大的问题(渣损失率约 20%),采用氢氧化钠调节除杂后液的 pH 值使溶液中磷酸铁进行沉淀,此磷酸铁中含有较多铝杂质(粗磷酸铁),需返回除铝工艺进行除杂处理。改进后的工艺较大程度减少了磷铁损失,具有可行性,工艺流程如图 6 所示。

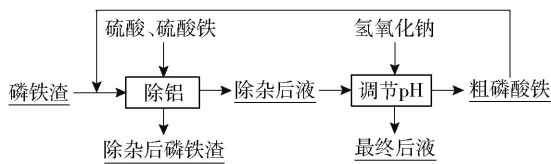


图6 磷铁渣预先除铝工艺流程

Fig. 6 Process flow of pre aluminum removal from phosphorus iron slag

3.2.2 验证试验

验证试验过程如下:将 30 g 水合硫酸铁加入到 600 mL 稀硫酸(浓度为 0.3 mol/L)中进行溶解,然后将 150 g 磷铁渣加入其中并开始搅拌,在 95 °C 下

反应 1 h 后过滤,得到除杂后磷铁渣和除杂后液,再向除杂后液中加入氢氧化钠调节溶液 pH 至 2.10,在常温下继续反应 0.5 h 后过滤,得到最终后液和粗磷酸铁;相关分析结果见表 2、表 3。

表 2 最终后液分析结果(质量分数)

Table 2 Analysis results offinal liquid (mass percent)							%
元素	Al	Cu	P	Fe	S	Li	Na
含量	0.370	0.024 7	0.002 1	1.057	2.132	0.015 6	2.831

从表 2 中可以看出,最终后液的主要成分为 Na^+ 、 SO_4^{2-} 和 Fe^{3+} ,其次含有部分 Al^{3+} ,另含少量 Cu^{2+} 、 PO_4^{3-} 和 Li^+ 。

表 3 渣样分析结果

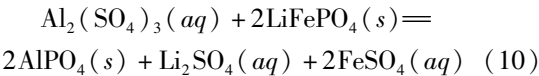
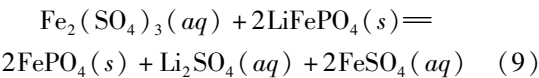
Table 3 Analysis results of slag samples				
分析样	质量/g	Al 含量	Li 含量	Cu 含量
		(质量百分 比)/%	(质量百分 比)/%	(质量百分 比)/%
磷铁渣	150.0	1.58	0.056	0.095
除杂后磷铁渣	120.5	0.15	0.001 2	0.008 9
粗磷酸铁	29.4	0.69	—	—

从表 3 中可以看出,磷铁渣质量约等于除杂后磷铁渣和粗磷酸铁的质量之和,说明利用该工艺进行除铝,磷铁损失量很小。另外,根据表 3 中结果可以核算,经过上述工艺处理,磷铁渣中约 84%(质量百分比)的铝可从最终除杂液中排出。

3.2.2 最终后液的处理

采用上述磷铁渣预先除铝工艺流程对磷铁渣进行除铝,虽然解决了磷铁损失问题,但是还需考虑到最终除杂液的处理。通过试验发现,最终除杂液中主要成分为硫酸铁,另含有部分硫酸钠和少量硫酸铝,鉴于相关经验分析,可能的处理方法有以下三种。

1)直接作为废旧铁锂电池粉选择性提锂浸出剂,浸出反应见式(9)。但是此时会发生副反应(10),使得浸出所得磷铁渣中铝不断增加。



2)将最终后液中 Fe^{3+} 进行还原处理,然后用碱

调节 pH 值至 3.2~3.5 进行除铝;将除铝后液再进行氧化,此时所得溶液成分主要为硫酸铁,可作为废旧铁锂电池粉选择性提锂浸出剂;也可调节除铝后液中铁含量并添加一定量硫酸,返回作为磷铁渣除铝药剂。

3)将最终后液进行萃取处理,分离除 Fe^{3+} ,可作为废旧铁锂电池粉选择性提锂浸出剂;也可在最终后液中加入一定量硫酸,作为磷铁渣除铝药剂。但是,此方法产出废水,需要处理。

综合分析,方法 2)更具有可行性,建议将最终后液中 Fe^{3+} 采用低价还原剂(如 SO_2 等)进行还原,然后用氢氧化钠调节 pH 值至 3.2~3.5 进行除铝(生成氢氧化铝沉淀),再在除铝后液中加入低价氧化剂(如空气或氧气等)进行氧化,此时所得溶液成分主要为硫酸铁,调节其中铁含量并添加一定量硫酸后,可返回作为磷铁渣除铝药剂继续使用。但是,随着返回次数的增多,最终后液中硫酸钠含量不断增大,需采用冷冻结晶方法脱除硫酸钠。

4 产品性质及经济效益分析

4.1 产品性质

通过试验方法所得到的磷酸铁中铁磷比为 1.09,不符合二水磷酸铁标准要求。为验证所得除杂后磷铁渣能否通过陈化来调整铁磷比,进而得到磷铁比合格的除杂后磷铁渣(便于后续得到合成的磷酸铁产品),开展了如下试验。将 100 g 除铝磷铁渣加入至 300 mL 浓度 0.05 mol/L 的稀磷酸溶液中并进行搅拌,于 95 ℃ 下反应 2 h 进行陈化,试验结果见表 4 和图 7。

表 4 陈化前后磷铁渣性质

Table 4 Properties of phosphorus iron slag before and after aging			
分析样	P 含量 (质量比)/%	Fe 含量 (质量比)/%	铁磷比 (物质的量比)
除杂后磷铁渣	16.17	31.83	1.09
陈化后磷铁渣	16.76	31.48	1.04
二水磷酸铁标准	16.2~17.2	28.5~30.0	0.96~1.02

注:二水磷酸铁标准参照 HG/T 4701—2021。

从表 4 可以看出,除杂后磷铁渣中铁含量偏高,原因是在除铝时溶液中铁浓度很高,生成了部分氢氧化铁沉淀。陈化后铁磷比仅略微下降,可见通过

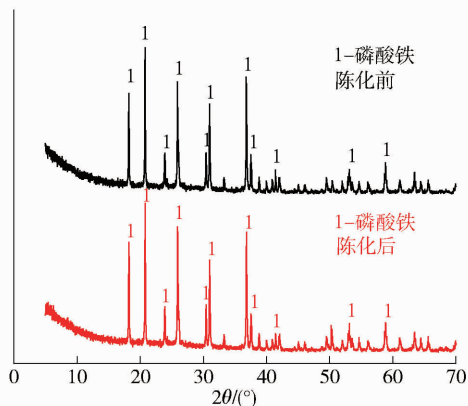


图7 陈化前后 XRD 对比

Fig.7 XRD comparison before and after aging

陈化并不能有效调整铁磷比,可能是除杂后磷铁渣中的部分氢氧化铁被晶型磷酸铁包裹,难以通过陈化将其转化为磷酸铁。因此,为得到铁磷比合格的除杂后磷铁渣,还需将除杂后磷铁渣进行酸溶后再重新合成磷酸铁。

从图7可以看出,陈化前后衍射峰基本相同,均为正交晶系异磷锰铁矿结构(LFP充电时形成),有别于二水或无水磷酸铁的三方晶系。还可以发现,晶型磷酸铁在陈化时晶型未产生变化,不像非晶态磷酸铁的陈化转晶。

4.2 经济效益分析

为便于成本计算,处理最终除杂液时先采用还原铁粉对硫酸铁还原,采用氢氧化钠除铝后再采用双氧水对得到的硫酸亚铁溶液进行氧化,处理后的最终除杂液每用4次需进行1次冷冻结晶处理,析出硫酸钠。除铝工艺经济效益分析见表5,每吨磷铁渣除铝的药剂费用和能源费用为939元。

表5 除铝工艺经济效益分析

Table 5 Economic Benefit Analysis of Aluminum Removal Process

每吨磷铁渣除铝 药剂消耗费用				每吨磷铁渣除铝 能源消耗费用		费用 合计
硫酸	氢氧 化钠	还原 铁粉	双氧水	电加热 消耗	冷冻 消耗	
36 元	373 元	88 元	96 元	286 元	60 元	939 元

综上所述,该磷铁渣预先除铝工艺可在较低成本下取得较好的除铝效果,不仅操作简单,而且可以有效避免磷铁损失,所得最终除杂液(废水)亦可通

过简单的处理后返回使用,环境影响小,工业化优势较明显。另外,虽然该除铝工艺除铝效果较好,但若磷铁渣中铝含量较高时,得到的除铝后磷铁渣有可能铝含量仍然难以满足制备电池级磷酸铁的要求,此时建议按以下两种方式进行处理:一是将除铝后磷铁渣再次进行除铝处理,得到铝含量更低的磷铁渣;二是将除铝后磷铁渣用酸溶解,然后在较低 pH 值条件下(如 $\text{pH} = 1.4 \sim 1.7$)沉淀磷酸铁得到电池级磷酸铁,随后在较高 pH 值条件下(如 $\text{pH} = 1.8 \sim 2.2$)沉淀磷酸铁得到铝杂质较高的磷酸铁,该部分磷酸铁返回除铝工艺进行处理。

5 结论

针对磷铁渣(选择性提锂渣)除铝难度大、除铝成本高等问题,本文采用硫酸与硫酸铁混合药剂进行预除铝试验,考察了各参数对除铝效果的影响,并对除铝机理进行了分析,给出可以减少磷铁损失的综合工艺流程。

1)采用硫酸与硫酸铁混合药剂去除磷铁渣中铝在技术上可行且效果显著,在硫酸浓度 0.3 mol/L 、水和硫酸铁与磷铁渣的质量比 20%、反应温度 95°C 、反应时间 1 h 的条件下,一次铝去除率可达 91.90%。

2)为了减少除铝过程中的磷铁损失,采用氢氧化钠调节除铝后液 pH 值的方法来沉淀磷酸铁(产品为粗磷酸铁,铝含量高),然后将粗磷酸铁再次返回预除铝工序。采用综合工艺流程除铝,可在保证除铝效果的条件下基本不损失磷铁,一次除铝效率为 84% 左右。

3)硫酸与硫酸铁混合药剂在除铝的同时还可以去除磷铁渣中 Cu、Li 等杂质,磷铁渣中 Cu、Li 含量分别由 0.095% 和 0.056% 降至 0.008 9% 和 0.001 2%。

4)除铝后磷铁渣难以直接通过陈化来有效调整铁磷比,可能原因是除铝后磷铁渣中的部分氢氧化铁被晶型磷酸铁包裹。因此,要得到电池级磷酸铁产品,还需将除铝后磷铁渣用酸溶解后再合成。

5)该磷铁渣预先除铝工艺可在较低成本下取得较好的除铝效果,不仅操作简单,而且可以有效避免磷铁损失,所得最终除杂液(废水)亦可通过简单的处理后返回使用,环境影响小,工业化优势明显。

[参考文献]

- [1] 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. HPilot study on comprehensive recycling of waste lithium iron phosphate powder [J]. Journal of Chemical Engineering, 2024, 75(6): 2353–2361.
- [2] 鲁琦, 何佰玫, 郑明宇, 等. 废磷酸铁锂电池回收制备磷酸锂[J]. 化工矿物与加工, 2023, 52(2): 54–60.
LU Qi, HE Baimei, ZHENG Mingyu, et al. Preparation of lithium phosphate by recycling of spent lithium iron phosphate batteries [J]. Chemical Minerals and Processing, 2023, 52(2): 54–60.
- [3] 王韵珂, 延卫, 万邦隆, 等. 废旧锂电池磷酸铁锂正极材料回收工艺研究进展[J]. 云南化工, 2022, 49(6): 1–6.
WANG Yunke, YAN Wei, WAN Banglong, et al. Progress in recycling technology of lithium iron phosphate cathode materials for spent lithium-ion battery [J]. Yunnan Chemical Technology, 2022, 49(6): 1–6.
- [4] 王华, 王文秀, 张铎, 等. 废旧磷酸铁锂电池回收方法研究[J]. 储能技术, 2023(12): 49–54.
WANG Hua, WANG Wenxiu, ZHANG Duo, et al. Recycling of waste lithium iron phosphate batteries [J]. Energy Storage Technology, 2023(12): 49–54.
- [5] 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. Recycling status and wet recovery process of retired lithium iron phosphate batteries [J]. Guangdong Chemical Industry, 2023, 50(17): 106–108.
- [6] 周弋惟, 陈卓, 徐建涛. 湿法冶金回收废旧锂电池正极材料的研究进展[J]. 化工学报, 2022, 73(1): 85–96.
ZHOU Yiwei, CHEN Zhuo, XU Jianhong. Progress and prospect of recycling spent lithium battery cathode materials by hydrometallurgy [J]. CIESC Journal, 2022, 73(1): 85–96.
- [7] 贺理珀, 孙淑英, 于建国. 退役锂离子电池中有价金属回收研究进展[J]. 化工学报, 2018, 69(1): 327–340.
HE Lipo, SUN Shuying, YU Jianguo. Review on processes and technologies for recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries [J]. CIESC Journal, 2018, 69(1): 327–340.
- [8] 周伟, 符冬菊, 刘伟峰, 等. 废旧磷酸铁锂动力电池回收利用研究进展[J]. 储能科学与技术, 2022, 11(6): 1854–1864.
ZHOU Wei, FU Dongju, LIU Weifeng, et al. Research progress on recycling technology of waste lithium iron phosphate power battery [J]. Energy Storage Science and Technology, 2022, 11(6): 1854–1864.
- [9] 黄铿齐, 李立平, 肖炜彬, 等. 废旧磷酸铁锂正极粉脱锂后的磷铁渣经硝酸浸出除铝的研究[J]. 化工技术与开发, 2023, 4(52): 66–70.
HUANG Kengqi, LI Liping, XIAO Weibin, et al. Study on removal of aluminum from ferrous phosphate slag after lithium removal from waste lithium iron phosphate cathode powder by nitric acid leaching [J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2023, 4(52): 66–70.
- [10] 黄开良, 温武深, 黄乐, 等. 从退役磷酸铁锂电池拆解极粉回收电池级磷酸铁研究[J]. 当代化工研究, 2023(2): 28–30.
HUANG Kailiang, WEN Wushen, HUANG Le, et al. Research on recovery of battery grade iron phosphate from retired lithium iron phosphate battery dismantling pole powder [J]. Modern Chemical Research, 2023(2): 28–30.
- [11] LI H Y, Ye H, SUN M Z, et al. Process for recycle of spent lithium iron phosphate battery via a selective leaching-precipitation method [J]. Journal of Central South University, 2020(27): 3239–3248.
- [12] 黄玲, 王英, 唐仁衡, 等. 一种从废旧磷酸铁锂电池中制备电池级磷酸铁的方法: CN109179358B[P]. 2020–06–09.
HUANG Ling, WANG Ying, TANG Renheng, etc. A method for preparing battery grade iron phosphate from waste lithium iron phosphate batteries: CN109179358B[P]. 2020–06–09.
- [13] 李立平, 黄铿齐. 废旧磷酸铁锂正极材料除铝的研究进展[J]. 广州化学, 2022, 47(4): 1–6.
LI Liping, HUANG Kengqi. Progress in aluminum removal for spent LiFePO₄ cathode [J]. Guangzhou Chemistry, 2022, 47(4): 1–6.
- [14] 张笑笑, 王鸯鸯, 刘媛, 等. 废旧锂离子电池回收处理技术与资源化再生技术进展[J]. 化工进展, 2016, 35(12): 4026–4032.
ZHANG Xiaoxiao, WANG Yangyang, LIU Yuan, et al. Recent progress in disposal and recycling of spent lithium-ion batteries [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2016, 35(12): 4026–4032.
- [15] 刘更好, 周汉章, 唐红辉, 等. 废旧锂离子电池中铝资源回收工艺研究[J]. 电池工业, 2012, 17(1): 17–19.
LIU Genghao, ZHOU Hanzhang, TANG Honghui, et al. Research on the technology of recovering aluminum from spent Li-ion batteries [J]. Chinese Battery Industry, 2012, 17(1): 17–19.
- [16] 罗教生. 退役磷酸铁锂正极材料提锂渣资源化回收工艺[J]. 有色金属(冶炼部分), 2023(11): 122–127.
LUO Jiaosheng. Resource recycling technology of lithium extraction residue of spent lithium iron phosphate anode material [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2023(11): 122–127.
- [17] 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 batter and recover of iron and phosphorus [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2024, 39(7): 60–64.
- [18] 万青珂. 废磷酸铁锂正极粉磷酸法制备磷酸铁工艺研究[D]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院过程工程研究所), 2020.

- WAN Qingke. Research on the process of preparing iron phosphate from waste lithium iron phosphate positive electrode powder via phosphoric acid method[D]. Beijing: University of the Chinese Academy of Sciences (Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences), 2020.
- [19] 姚家涛, 张勇, 韩培林, 等. 基于磷酸铁锂提锂渣的电池级磷酸铁制备工艺研究[J]. 化工矿物与加工, 2023, 52(9): 1-5.
- YAO Jiatao, ZHANG Yong, HAN Peilin, et al. Study on the technology for preparation of battery grade iron phosphate based on lithium iron phosphate slag [J]. Industrial Minerals & Processing, 2023, 52(9): 1-5.
- [20] 湖南邦普循环科技有限公司, 广东邦普循环科技有限公司. 一种回收磷酸铁锂提锂渣的方法: CN202410306116. 1 [P]. 2024-06-07.
- Hunan Bangpu Recycling Technology Co., Ltd., Guangdong Bangpu Recycling Technology Co., Ltd. A method for recycling lithium iron phosphate extraction slag: CN202410306116. 1 [P]. 2024-06-07.
- [21] 湖南裕能新能源电池材料股份有限公司. 一种含 Al、Cu 杂质磷酸铁混合物的纯化处理方法及系统: CN202210110754. 7 [P]. 2022-04-29.
- Hunan Yuneng New Energy Battery Materials Co., Ltd. Purification method and system for a mixture of phosphorus iron slag containing Al and Cu impurities: CN202210110754. 7 [P]. 2022-04-29.
- [22] 中南大学. 一种提锂后的磷酸铁渣回收制备电池级磷酸铁的方法: CN202311684455. 5 [P]. 2024-02-27.
- Central South University. A method for recovering and preparing battery grade iron phosphate from lithium extracted iron phosphate slag: CN202311684455. 5 [P]. 2024-02-27.
- [23] 湖南裕能新能源电池材料股份有限公司. 磷酸铁锂电池提锂后磷铁渣的除铝、铜杂质的方法: CN202210455763. X [P]. 2022-08-19.
- Hunan Yuneng New Energy Battery Materials Co., Ltd. Method for removing aluminum and copper impurities from phosphate iron slag after lithium extraction in lithium iron phosphate batteries: CN202210455763. X [P]. 2022-08-19.

Experimental study on pre-removal of aluminum from iron phosphate slag

SUN Kun, LUO Yongying, GAO Pengran, SHEN Qingfeng, LAN Bibo, LIN Xin

(Xiamen Zijin New Energy New Material Technology Co., Ltd., Xiamen 361000, China)

Abstract: Spent lithium iron phosphate batteries form phosphorus iron slag after selective lithium extraction. When recovering phosphorus iron from this slag, there are generally problems such as difficulty in removing aluminum and high cost of aluminum removal. This article uses a mixture of sulfuric acid and hydrated iron sulfate to pre remove aluminum from phosphorus iron slag, investigates the influence of various parameters on the aluminum removal effect, analyzes the aluminum removal mechanism, and provides a comprehensive process flow that can reduce phosphorus iron loss. The pre aluminum removal method used in the experiment is technically feasible and effective. Under the conditions of a sulfuric acid concentration of 0.3 mol/L, a mass ratio of hydrated iron sulfate to phosphorus iron slag of 20%, a reaction temperature of 95 °C, and a reaction time of 1 hour, the one-time aluminum removal rate can reach 91.90%; The method of using sodium hydroxide to adjust the pH value of the liquid after aluminum removal can precipitate crude iron phosphate (with high aluminum content, which is then returned to the pre aluminum removal process). This comprehensive process does not lose much iron phosphate during aluminum removal, with a one-time aluminum removal efficiency of about 84%; The mixed agent can remove impurities such as Cu and Li from the phosphorus iron slag while removing aluminum. The content of Cu and Li in the phosphorus iron slag decreased from 0.095% and 0.056% to 0.008 9% and 0.001 2%, respectively; After aluminum removal, some of the iron hydroxide in the phosphorus iron slag is encapsulated by crystalline iron phosphate, making it difficult to effectively adjust the iron phosphorus ratio through aging. It needs to be dissolved in acid before synthesis. The comprehensive process of aluminum removal in this experiment has low cost, good effect, simple operation, and can effectively avoid the loss of phosphorus and iron. The final impurity removal liquid (wastewater) obtained can also be reused after simple treatment, with minimal environmental impact and obvious industrial advantages.

Key words: spent lithium iron phosphate battery; phosphorus iron slag; preremoval of aluminum; sulfuric acid; hydrated iron sulfate; iron phosphorus ratio; phosphorus iron loss