

引文格式:沈青峰.含铁固体废弃物制备电池级磷酸铁试验研究[J].中国有色冶金,2025,54(5):105-113.

SHEN Qingfeng. Preparation of battery-grade ferric phosphate from iron-bearing solid waste[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025, 54(5):105-113.

含铁固体废弃物制备电池级磷酸铁试验研究

沈青峰^{1,2}

(1. 厦门紫金新能源新材料科技有限公司, 福建 厦门 361101;

2. 低品位难处理黄金资源综合利用国家重点实验室, 福建 上杭 364200)

[摘 要] 磷酸铁锂电池在新能源汽车行业和储能行业的市场占比较大,廉价铁资源有助于降低磷酸铁生产成本,稳固市场占比。本文以矿山含铁固废、冶炼厂副产物硫酸和二氧化硫气体为原料,采用还原酸浸-除杂-合成磷酸铁的工艺路线制备了高附加值的电池级磷酸铁产品。研究内容考察了各工艺参数的影响,并用试验合成的磷酸铁样品制备了磷酸铁锂正极材料,而且对所制备材料进行了性能测试,得到以下主要结论。还原酸浸工序中,在硫酸浓度 10 g/L、液固比 4:1 (L/kg)、温度 75 ℃、SO₂ 气体(流量 80 mL/min)用量为 2 倍理论用量、反应 30 min 的条件下,酸浸液中铁浓度 29.3 g/L,二氧化硫利用率 45.72%,铁浸出率达到 81.21%;石灰乳对 Al 和 Cu 去除效果较好,在石灰乳中和 pH 值至 5.0 时,Al 浓度从 191 mg/L 降到 3.79 mg/L,Cu 浓度从 8.60 mg/L 降低到低于检测限;在磷酸浓度 0.03 mol/L、陈化时间 2 h 的条件下,磷酸铁铁磷比约 0.97,且物化指标满足 HG/T 4701—2021 电池用磷酸铁标准;推测无定型磷酸铁陈化机理为:在磷酸和加热的共同作用下,无定型磷酸铁逐渐溶解,同时,被磷酸铁包裹的硫酸根离子被大量释放到溶液中,使得料浆中铁离子、磷酸根离子的浓度逐渐升高,达到过饱和后会缓慢再结晶形成小颗粒 FePO₄·2H₂O 晶体,结晶过程会对铁磷比例进行调整,向理论值 1:1 调整。制备的磷酸铁锂正极材料在 0.1C 倍率下进行充放电性能测试,首次放电比容量达 160.02 mAh/g,库伦效率高 99.42%;1 C 倍率下循环 200 次后放电比容量达到 147.2 mAh/g,容量保持率 99.73%,循环性能优良。

[关键词] 含铁固废;副产物硫酸;还原酸浸;磷酸铁;磷酸铁锂;陈化机理;充放电性能

[中图分类号] TM912; X758 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)05-0105-09

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.05.011

磷酸铁锂电池具有原料资源丰富、价格便宜、环境友好、热稳定性好、安全性高等优点,在新能源汽车行业和储能行业占比快速提升,并成为市场主流^[1-3]。磷酸铁是高温固相法合成磷酸铁锂最主要的铁源,其化学成分、晶体结构、粒度、形貌等物化性能很大程度上影响着磷酸铁锂的综合性能^[4]。合成电池级磷酸铁所需的七水合硫酸亚铁(俗称绿矾)主要来源于钛白粉生产企业(占比达到 85% 以上),寻找新的廉价铁源,丰富原料来源的多样性,可保障磷酸铁生产的原料供应稳定。

除了绿矾已用于大规模生产磷酸铁外,研发人员还开发了各种含铁废渣合成磷酸铁的技术路线。陈通等^[5]以金属部件表面磷化过程中产生的磷化渣为原料,采用两步法得到粗制 FePO₄,再经水热重结晶得到亚微米-微米级前驱体 FePO₄。苏建宇等^[6]以炼钢厂的硫酸铁废渣为原料,先用水溶解除去不溶物后,再经过一步法合成电池级超微细磷酸铁。谭仕荣等^[7]以铁矿为铁源,通过控制较高的硝酸浓度和水热温度,一步法合成磷酸铁前驱体。冯克敏等^[8]以硫铁矿烧渣为原料,经过高温焙烧、硫酸溶解、净化除杂、沉淀法合成电池级磷酸铁;郭纪岐等^[9]采用硝酸溶解黄磷副产物磷铁渣后,通过共沉淀法得到水合磷酸铁,最后高温煅烧脱水得到无水磷酸铁。

[收稿日期] 2025-03-30 [修订日期] 2025-05-05

[录用日期] 2025-05-10 [出版日期] 2025-10-01

[第一作者] 沈青峰(1984—),男,硕士,工程师,主要研究方向为废水、废渣综合利用及新能源新材料制备技术开发。

福建某铜矿山每年要处理大量含铁含铜的酸性废水,会产生含铁 10% 左右的固体废弃物约 150 多万 t,堆存在尾矿库不仅占用大量土地,而且造成铜、铁、锌等金属资源浪费。另外,下游铜精矿火法冶炼过程会产生大量二氧化硫气体,只是用来合成廉价硫酸产品,附加值低。本文以矿山含铁固废、冶炼厂副产物硫酸和二氧化硫气体为原料,合成高附加值的电池级磷酸铁产品,实现含铁固废与冶炼副产品的高效协同综合利用,达到良好的经济效益和环境效益。

1 试验部分

1.1 试验原料与试剂

1)原料。试验用到的含铁固体废弃物取自福建某铜矿废水处理车间,主要化学成分见表 1,其组成主要是氢氧化铁和硫酸钙,还有少量的铝、铜、锌等杂质。

表 1 含铁固体废弃物主要成分分析结果(质量比)

Table 1 Composition analysis results of iron-bearing solid waste (mass percent) %

成分	Fe	Ca	SO ₃	Al	Cu	Zn	Mn	Pb
含量	15.81	15.61	31.22	0.21	0.013	0.018	<0.01	<0.01

2)试验药剂。试验用到的试剂包括:硫酸,AR,西化;SO₂气体,99.9%,林德气体;磷酸二氢铵,AR,西化;氨水,AR,西化;磷酸,AR,国药;双氧水,AR,国药;碳酸锂,AR,西化;二氧化钛,AR,西化;无水葡萄糖,AR,西化;聚乙二醇 6 000,CP,西化;导电炭黑 super P, 电池级, 广东烛光; N-甲基吡咯烷酮(NMP),AR,国药;聚偏氟乙烯(PVDF), 电池级, 广东烛光。

1.2 试验与分析设备

1)试验设备。试验用到的设备包括 HH-1 恒温水浴锅、DZF-6050 真空干燥箱、JJ3000 型电子天平、SHZ-D(Ⅲ)循环水式真空泵、洛阳鲁威窑炉 KSS-13XB 箱式炉、长沙米淇立式研磨机 XYQM-2L、河南成仪 1 200 ℃ 双温区管式炉、合肥科晶 MSK-E110 电动扣式电池封口机、深圳科晶 MSK-T10 手动切片机、MIKROUNA Supper 手套箱等。

2)分析仪器。用到的仪器包括梅特勒托利多 FE22-Standard 台式 pH 计、荷兰 Panalytical X'Pert

PRO X 射线衍射仪、Mastersizer 3000 激光粒度仪、深圳新威一体式恒温试验箱 MIHW-200-160CH 等。

1.3 试验方法

含铁固体废弃物合成电池级磷酸铁试验工艺流程如图 1 所示。

1)制备富铁酸浸液。将含铁固体废弃物加水 and 硫酸调浆,加热并通入二氧化硫气体进行还原浸出;过滤,向滤液中通入氮气吹脱未反应的二氧化硫,之后加入石灰调碱除杂,过滤后得到富铁酸浸液。

2)电池级磷酸铁合成。按物质的量比 Fe: P: H₂O₂ = 1: 1. 05: 0. 6 向富铁溶液中加入磷酸一铵和双氧水,然后用氨水控制反应终点 pH 值约 1. 8 ~ 2. 0 合成无定型磷酸铁沉淀;沉淀经过洗涤、90 ℃ 陈化转型、105 ℃ 烘干、700 ℃ 焙烧脱结晶水、球磨粉碎后,得到电池级磷酸铁产品^[10-12]。

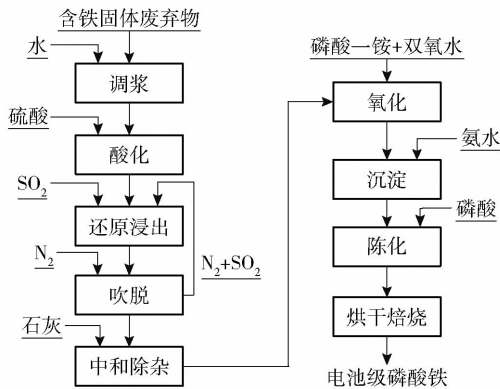


图 1 含铁固体废弃物合成电池级磷酸铁工艺流程

Fig. 1 Process flow diagram of synthesis of battery grade iron phosphate from iron-bearing solid waste

3)磷酸铁锂合成。将电池级磷酸铁、碳酸锂、葡萄糖和二氧化钛按质量比 1: 1. 02: 0. 04: 0. 04 称量,加水调浆,在行星球磨机中球磨,所得料浆进行喷雾干燥、碳热还原焙烧后得到磷酸铁锂正极材料。

4)扣式电池制作。按质量比 8: 1: 1 称量磷酸铁锂(LFP)、导电炭黑和聚偏氟乙烯,滴加适量 N-甲基吡咯烷酮搅拌均匀,再经过涂布、烘干、裁切、称量,组装成 2032 型钮扣式电池。

5)充放电性能测试。先用 0. 1C (1C = 170 mAh/g) 恒流充电至截止电压 3. 8 V,再恒压充电至截止电流 10 mA,最后用 0. 1C 恒流放电至截止电压 2. 5 V。用 1C 电流密度测试材料的循环稳定性。

2 分析与讨论

2.1 富铁酸浸液制备试验

配制 10 g/L 硫酸溶液,按液固比 4:1 (L/kg) 比

例加入含铁固体废弃物,搅拌均匀;料浆升温至 75 ℃后,按理论用量 2 倍通入 SO₂ 气体(流量 80 mL/min,通气结束后密封),反应一段时间取样分析,试验结果见表 2。

表 2 反应时间对富铁酸浸液成分的影响

Table 2 Effect of reaction time on the composition of Fe-rich leaching solution

反应时间/min	浸出液成分/(mg·L ⁻¹)						SO ₂ 利用率/	渣计铁浸出率/
	pH 值	总 Fe *	Al	Ca	Cu	Zn	%	%
30	3.41	29.1	182	810	8.60	14.25	45.72	81.21
60	3.43	29.2	186	795	8.70	14.45	46.55	82.70
90	3.40	29.3	191	815	8.65	14.70	46.73	83.35

注: * 组分单位为 g/L。

从表 2 可以看出,反应 30 ~ 90 min,浸出液成分基本没太大变化,SO₂ 利用率和渣计铁浸出率随反应时间延长效果提高也不明显。当反应时间定为 30 min 时,二氧化硫利用率约 45.72%,渣计铁浸出率约 81.21%。

2.2 酸浸液中和除杂试验

溶液中杂质离子 Ca²⁺、Al³⁺、Zn²⁺、Cu²⁺ 的浓度较高,会造成后续合成的磷酸铁杂质超标,因此,需要优先对浸出液进行杂质离子去除作业。往酸浸液中加入石灰乳调节 pH 值,考察不同 pH 值对浸出液杂质含量的影响,试验结果见表 3。

表 3 不同 pH 值下除杂后液成分分析结果

Table 3 Analysis results of element content in solution after purifing at different pH

pH 值	吨渣 CaO 用量/ (kg·t ⁻¹)	除杂后液成分/(mg·L ⁻¹)				
		总 Fe *	Al	Ca	Cu	Zn
3.41	—	29.3	191	810	8.60	14.70
4.5	21.0	28.6	28.65	745	<0.10	14.15
5.0	29.0	28.0	3.79	755	<0.10	13.05
5.5	58.5	27.8	2.47	770	<0.10	11.30

注: * 组分单位为 g/L。

从表 3 可以看出,调整料浆 pH 值从 3.41 提高到 5.0 后,Al 浓度从 191 mg/L 降到 3.79 mg/L,Cu 浓度从 8.60 mg/L 降低低于检测限。再增加石灰用量提高 pH 值到 5.5 时,溶液中杂质浓度并未有明显降低,因此净化除杂只需调整 pH 值到 5.0 即可。

2.3 磷酸铁的陈化转型试验

将含铁净化液和磷酸二氢铵、双氧水混合后,利

用氨水控制体系 pH 值,得到米黄色无定型磷酸铁沉淀(铁 29.06%、磷 16.98%、铁磷比 0.947、硫 1.56%、粒度 D50 23.17 μm)。然后,将沉淀洗涤,在一定的磷酸浓度、反应温度下陈化转型,得到淡粉色或白色的二水合磷酸铁^[13-14]。其中,关于沉淀法合成磷酸铁的文献资料很多,但对陈化转型的反应机理均未做深入分析,因此对该部分进行重点分析。

2.3.1 磷酸浓度对陈化转型的影响

试验结果见表 4,产品形貌见图 2。其中,转型时间是料浆颜色从淡黄色变成白色或淡粉色所用时间。

表 4 陈化转型过程和无水磷酸铁成分分析

Table 4 Aging transition process and composition analysis of anhydrous ferric phosphate

磷酸浓度/ (mol·L ⁻¹)	料浆初 始 pH 值	转型时 间/min	陈化渣(焙烧后)			
			Fe/%	P/%	Fe:P	D50/μm
进料	—	—	29.06 *	16.98 *	0.947	23.17 *
0.3	1.38	28	35.91	20.99	0.947	3.124
0.2	1.47	40	35.93	21.10	0.943	3.506
0.1	1.65	70	36.28	21.01	0.956	2.998
0.05	1.80	110	36.27	20.89	0.961	2.850
0.03	1.75	133	36.30	20.64	0.974	2.753
0.01	1.92	225	36.79	20.69	0.984	2.685

注: * 为未经过焙烧脱水的数值

由表 4 和图 2 可以看出,随着陈化磷酸浓度的降低,转型时间从 28 min 逐渐延长到 225 min;而磷酸铁产品铁含量逐渐增加,使得铁磷比从 0.947 提高到 0.984。说明控制陈化磷酸浓度可以调节磷酸

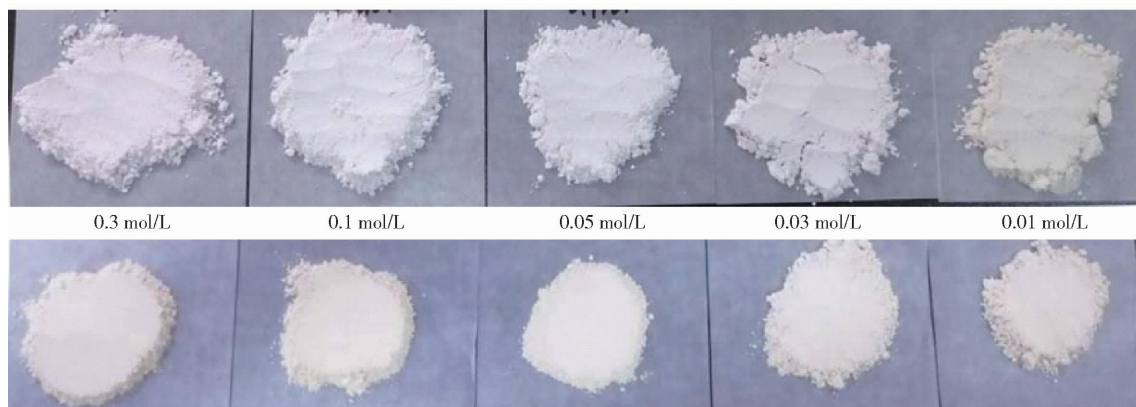


图2 陈化渣焙烧前(上图)后(下图)性状对比

Fig. 2 Comparison of properties of aged slag before and after roasting

铁的铁磷比。

陈化渣焙烧前(此时样品为二水合磷酸铁,图2上),随磷酸浓度的降低,样品颜色从淡粉色逐渐变浅至白色或灰白色,其中磷酸浓度 0.01 mol/L 的产品为白色偏黄。对样品的硫含量进行分析,发现磷酸浓度高于 0.03 mol/L 时,样品中硫含量低于 0.01% 检测限,而浓度 0.01 mol/L 时,样品硫含量还有 0.016%,说明此磷酸浓度下转型不彻底。经过 700 °C 焙烧变成无水磷酸铁时,所有样品的颜色都转变成淡黄色,且硫含量均低于检测限 0.01%,说明二水合磷酸铁中残留的硫,可通过高温焙烧脱除。

分析样品的 XRD 变化情况(图3)发现,陈化磷酸浓度低到 0.03 mol/L 和 0.01 mol/L 后,陈化渣(焙烧前)除了含有二水合磷酸铁,还可能含有水合碱式磷酸铁铵^[4]。但经过 700 °C 焙烧后,所有样品均只有无水磷酸铁的衍射峰,说明水合碱式磷酸铁铵通过高温热解可得到无水磷酸铁。

当磷酸浓度为 0.05 mol/L 时,合成的磷酸铁的铁磷比只有 0.961,刚刚达到磷酸铁产品行业标准要求,考虑到试验误差和检测误差都可能导致铁磷含量发生波动而导致铁磷比低于 0.96,因此,为保证产品的铁磷比高于 0.96,选择陈化磷酸浓度为 0.03 mol/L。

2.3.2 陈化时间对转型的影响

图4是陈化不同时间所得滤液成分变化情况。随着陈化反应进行,滤液的 pH 值逐渐降低,铁浓度先升高后降低,而磷浓度先降低后升高,硫酸根浓度则逐渐升高。陈化时间从 1.5 h 延长到 2 h 时,溶液

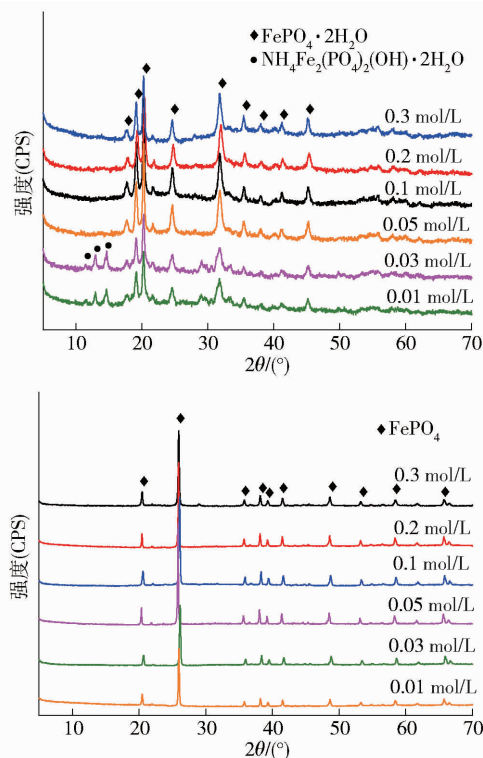


图3 陈化渣焙烧前(左图)后(右图)的 XRD 分析结果

Fig. 3 XRD analysis results of aged slag before and after roasting

成分出现显著变化,其中 pH 值从 1.6 降到 1.18,铁浓度从 0.32 g/L 降到 0.033 g/L,而磷浓度从 0.65 g/L 升到 1.16 g/L,硫酸根浓度从 8.64 g/L 升到 10.94 g/L。之后延长陈化时间,溶液各成分变化较小,基本稳定。

图5是陈化不同时间点滤渣的颜色变化。陈化

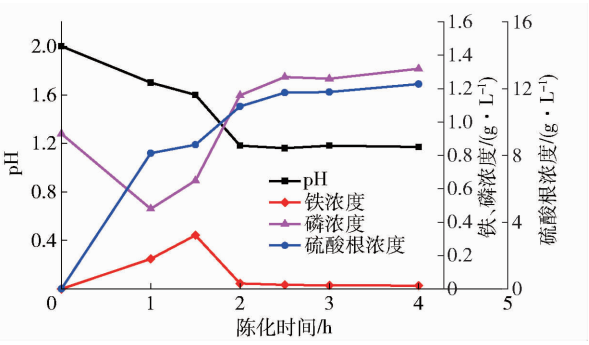


图 4 陈化过程溶液成分分析结果

Fig. 4 Analysis of solution composition in aging process

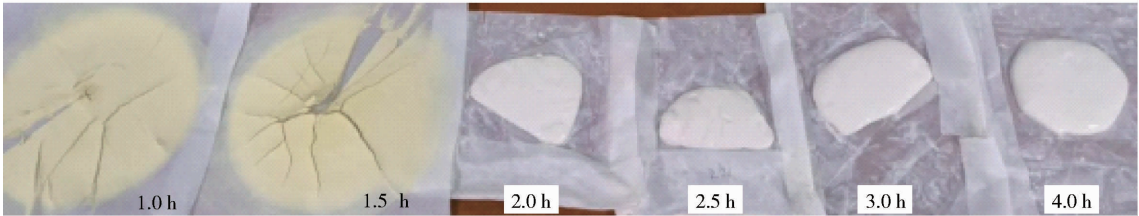


图 5 陈化渣形貌随陈化时间的变化情况

Fig. 5 The morphology of aged slag with time

XRD 分析结果。脱水焙烧前,当陈化时间低于 2 h 时,滤渣为无定型态;时间 2 h 之后,滤渣转变为二水合磷酸铁晶型。所有滤渣经过 700 ℃脱水焙烧后都变成无水磷酸铁晶型。

表 5 陈化渣成分和粒度分析结果

Table 5 Analysis of aged slag composition and particle size

陈化 时间/h	焙烧后				焙烧前	
	Fe/%	P/%	Fe: P	S/%	S/%	粒度 D50/ μm
进料	—	—	—	—	1.56	23.17
1.0	35.83	21.00	0.944	<0.01	0.07	17.98
1.5	35.88	20.86	0.952	<0.01	0.09	18.14
2.0	36.32	20.76	0.968	<0.01	<0.01	2.13
2.5	36.42	20.80	0.969	<0.01	<0.01	1.94
3.0	36.22	20.56	0.975	<0.01	<0.01	1.75
4.0	36.33	20.70	0.972	<0.01	<0.01	1.70

根据试验结果并结合文献[15]推测陈化转型机理:初始无定型磷酸铁的铁磷比为 0.947,铁低于磷;在磷酸和加热的共同作用下,无定型磷酸铁逐渐溶解,使得料浆中出现较高浓度的铁离子;同时,被

1 h 和 1.5 h 时,滤渣颜色仍然为米黄色(为无定型磷酸铁颜色);陈化 2 h 时,滤渣颜色变成白色;继续延长至 4 h,滤渣仍然呈现白色。

从表 5 滤渣(焙烧前)成分上看,初始无定型磷酸铁硫含量高达 1.56%,粒度 D50 23.17 μm ;陈化 1 h 和 1.5 h 的硫含量降到 0.07% 和 0.09%,粒度 17.98 μm 和 18.14 μm ;陈化 2 h 的硫含量降低到低于检测限 0.01%,粒度降到 2.13 μm ;继续延长陈化时间,硫含量均不变,但粒度有略微降低。铁含量随陈化时间延长略有增加,而磷含量则随时间略有降低,总体上铁磷比随陈化时间略有提高。

图 6 是陈化不同时间的滤渣在焙烧脱水前后的

磷酸铁包裹的硫酸根离子被大量释放到溶液中,使得溶液中硫酸根离子急剧升高,并导致溶液 pH 值降低。随着料浆中铁离子、磷酸根离子浓度升高,过饱和后会缓慢再结晶形成小颗粒的 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体;结晶过程会对铁磷比例进行调整,往理论值 1:1 调整,同时过量的磷会残留在溶液中,使得溶液中磷浓度超过初始磷浓度,而结晶得到的 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 铁磷比也逐渐升高到 0.972。

当陈化 2 h 时,再结晶基本完成,料浆颜色从淡黄色变成白色,晶体结构从无定型转变成晶型,颗粒从粗无定型磷酸铁转变成新生成的细小 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。同时,无定型磷酸铁溶解后,包裹的硫酸根被释放到溶液中,使得新生成的 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中检测不到硫元素。转型完成后再延长陈化时间,因溶解再结晶反应过程已经结束,所以磷酸铁产品成分和溶液成分变化较小。

试验最终得到的无水磷酸铁产品详细成分见表 6,与 HG/T 4701—2021 电池用磷酸铁标准相比,合成的磷酸铁各项理化指标均满足要求。图 7 所示为产品的扫描电镜图,磷酸铁颗粒为类球形形貌,粒度主要在 1~2 μm 之间,颗粒聚集在一起成片、成团。

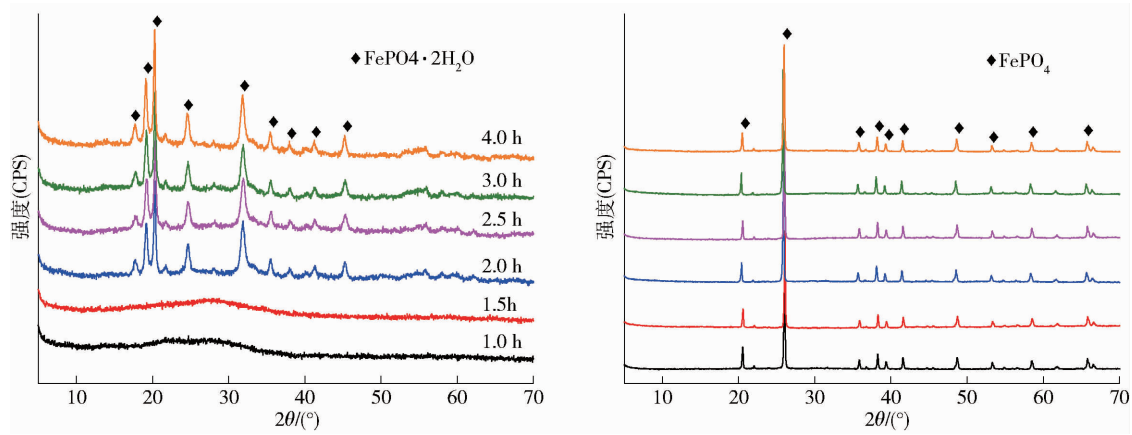


图 6 不同陈化时间所得渣在焙烧前(左图)后(右图)的 XRD 分析结果
Fig. 6 XRD analysis of slag with different aging time before and after roasting

表 6 合成的磷酸铁理化性质分析结果

Table 6 Analysis of physical and chemical properties of synthesized iron phosphate

分析项	试验样品	行业标准 *	分析项	试验样品	行业标准 *
Fe/%	36.35	35.7 ~ 36.7	Na/ppm	41.6	≤200
P/%	20.74	20.0 ~ 21.1	K/ppm	15.8	≤200
Fe:P	0.970	0.96 ~ 1.0	Cu/ppm	1.8	≤30
Ca/ppm **	39.4	≤100	Zn/ppm	11.2	≤150
Al/ppm	21.1	≤500	Ni/ppm	0.7	—
Mn/ppm	15.3	≤1 000	振实密度/(g·cm ⁻³)	0.84	≥0.6
Cr/ppm	12.7	未作要求	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	4.2	3 ~ 16
Mg/ppm	12.2	≤600	粒度 D50/μm	1.68	1 ~ 9

注: * 为 HG/T 4701—2021 电池用磷酸铁标准; ** ppm 表示质量比,10⁻⁶。

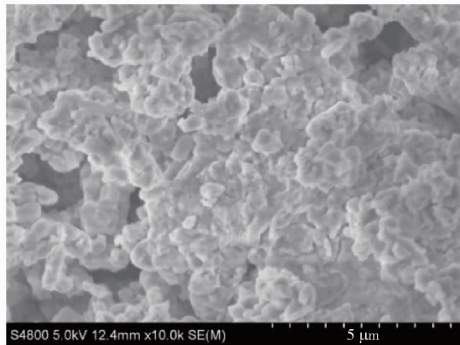


图 7 磷酸铁的 SEM 分析结果
Fig. 7 SEM analysis of iron phosphate

2.4 磷酸铁锂正极材料的电化学性能

图 8 和图 9 是用该 FePO₄ 合成的磷酸铁锂的 XRD 和 SEM 分析结果,所得磷酸铁锂产品未发现杂质相,粒度在 1 ~ 20 μm 之间,平均粒径 D50 约 4.56 μm。图 10 是合成的磷酸铁锂 0.1C 时首次充

放电曲线:电池在 3.4 V 有很平坦的放电平台,50% 容量时电压压差仅 0.05 V 左右,差值较小,说明该材料的极化小、可逆性好。首次充电比容量为 158.59 mAh/g,放电比容量为 158.15 mAh/g,库伦效率高达 99.72%。图 11 是合成磷酸铁锂 1C 时的循环曲线:首次放电比容量 147.6 mAh/g,经过 200 次循环后比容量仍有 147.2 mAh/g,容量保持率达到 99.73%,表现出较好的循环稳定性。

3 结论

本研究以矿山含铁固废、冶炼厂副产物硫酸和二氧化硫气体为原料,采用还原酸浸-除杂-合成磷酸铁的工艺路线制备了高附加值的电池级磷酸铁产品,考察了各工艺参数的影响,并采用试验合成的磷酸铁样品制备了磷酸铁锂正极材料,进行充放电性能测试,得到以下主要结论:

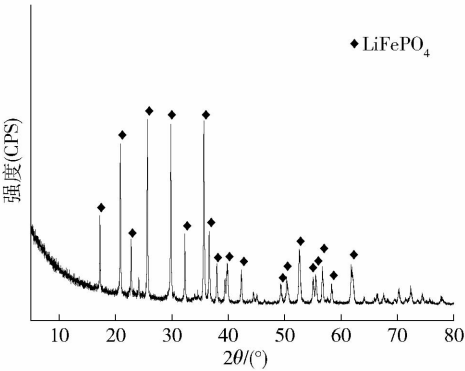


图 8 磷酸铁锂 XRD 图

Fig. 8 The XRD pattern of LiFePO₄

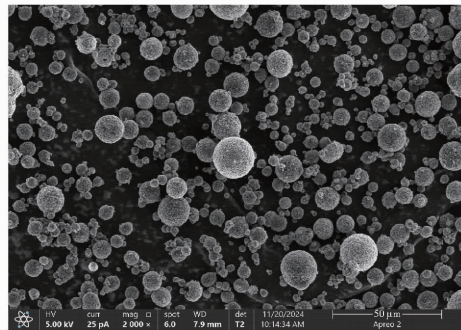


图 9 磷酸铁锂 SEM 图

Fig. 9 The SEM image of LiFePO₄

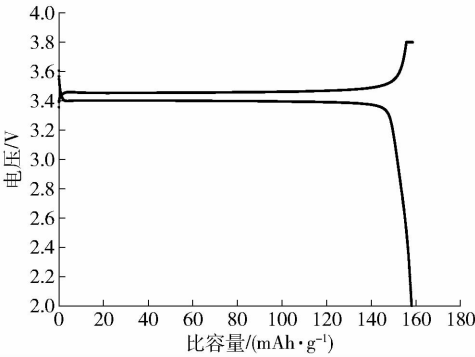


图 10 首次充放电曲线

Fig. 10 The initial charge and discharge curve

1) 还原酸浸工序中,在硫酸浓度 10 g/L、液固比 4:1 (L/kg)、温度 75 ℃、SO₂ 气体(流量 80 mL/min)用量为 2 倍理论用量的条件下,反应时间达到 30 min 以上时,浸出液成分变化不大;反应 30 min 的酸浸液中 铁 浓 度 29.3 g/L,二 氧 化 硫 利 用 率 45.72%,铁 浸 出 率 达 到 81.21%。

2) 除杂工序采用石灰乳(CaO),石灰乳对 Al 和

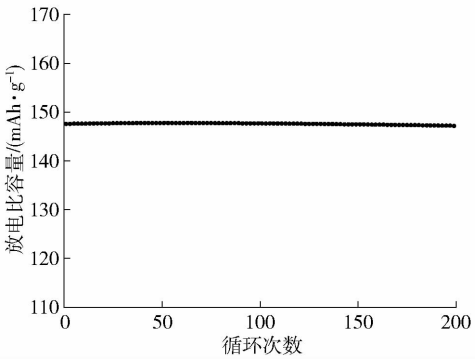


图 11 1C 循环曲线

Fig. 11 Cyclic curve at 1C

Cu 去除效果较好,在石灰乳中和 pH 值至 5.0 时,Al 浓度从 191 mg/L 降到 3.79 mg/L,Cu 浓度从 8.60 mg/L 降到低于检测限;再增加石灰乳用量,溶液中杂质浓度未有明显降低。

3) 电池用磷酸铁的合成包括制备无定型磷酸铁和陈化转型为二水合磷酸铁两个步骤。将含铁净化液和磷酸二氢铵、双氧水混合后,利用氨水控制体系 pH 值在 1.8~2.0,得到米黄色无定型磷酸铁沉淀;在磷酸浓度 0.03 mol/L、陈化时间 2 h 的条件下,磷酸铁铁磷比约 0.97,其它物化指标均满足 HG/T 4701—2021 电池用磷酸铁标准。

4) 根据试验结果及现有研究推测陈化机理:初始无定型磷酸铁的铁磷比为 0.947,在磷酸和加热的共同作用下,无定型磷酸铁逐渐溶解,同时,被磷酸铁包裹的硫酸根离子被大量释放到溶液中;料浆中铁离子、磷酸根离子的浓度逐渐升高,过饱和后会缓慢再结晶形成小颗粒 FePO₄·2H₂O 晶体,结晶过程会对铁磷比进行调整,向理论值 1:1 调整。

5) 用该磷酸铁制备的磷酸铁锂正极材料在 0.1C 倍率下进行充放电性能测试,首次放电比容量达 160.02 mAh/g,库伦效率高达 99.42%;1C 倍率下循环 200 次后放电比容量达到 147.2 mAh/g,容量保持率 99.73%,循环性能优良。

[参考文献]

[1] HU Guorong, XIE Xiaoming, PENG Zhongdong, et al. Novel synthesis of FePO₄·2H₂O nanoparticles as a precursor of LiFePO₄/C cathode material for lithium ion batteries by microreaction technology [J]. Solid State Ionics, 2019 (340): 115014–115020.

[2] PENG J W, HONG X T, ZHOU Q X, et al. Novel synthesis of 3D mesoporous FePO₄ from Electroflocculation of iron filings as a

- precursor of high-performance LiFePO_4/C cathode for lithium ion batteries[J]. ACS Omega, 2023, 8(14): 12707–12715.
- [3] CHEN Yongming, SHI Pengfei, CHANG Di, et al. Selective extraction of valuable metals from spent EV power batteries using sulfation roasting and two stage leaching process[J]. Separation and Purification Technology, 2021(258): 118078–118087.
- [4] 冯志昊, 唐涛, 应皆荣. 氧化沉淀-陈化晶化法制备 $\text{NH}_4\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及 LiFePO_4 [J]. 电源技术, 2020, 44(12): 1722–1724.
- FENG Zhihao, TANG Tao, YING Jierong. Preparation of $\text{NH}_4\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ via oxidizing precipitation followed aging crystallization and LiFePO_4 [J]. Chinese Journal of Power Sources, 2020, 44(12): 1722–1724.
- [5] 陈通, 申韬艺, 吴敏昌, 等. 磷化渣制备磷酸铁锂及其性能研究[J]. 电源技术, 2021, 45(10): 1237–1239.
- CHEN Tong, SHEN Taoyi, WU Minchang, et al. Study on preparation and performance of lithium iron phosphate material from phosphating slag [J]. Chinese Journal of Power Sources, 2021, 45(10): 1237–1239.
- [6] 苏建宇, 陈文利. 硫酸铁废料制备磷酸铁的初步探究[J]. 化工时刊, 2020, 34(8): 1–3.
- SU Jianyu, CHEN Wenli. Preliminary study on preparation of ferric phosphate from ferri sulfate waste [J]. Chemical Industry Times, 2020, 34(8): 1–3.
- [7] 谭仕荣, 閻硕, 董阳阳. 铁矿一步水热法制备磷酸铁前驱体的工艺探究[J]. 中国资源综合利用, 2024, 42(9): 15–19.
- TAN Shirong, YIN Shuo, DONG Yangyang. Exploration of the process for preparing iron phosphate precursor by one step hydrothermal method reom iron ore [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2024, 42(9): 15–19.
- [8] 冯克敏, 谭义凤, 何兵兵, 等. 硫铁矿烧渣制备电池级磷酸铁工艺研究[J]. 化工矿物与加工, 2024(8): 34–37.
- FENG Kemin, TAN Yifeng, HE Bingbing, et al. Study on the process of preparing battery-grade iron phosphate from pyrite slag [J]. Industrial Minerals & Processing, 2024(8): 34–37.
- [9] 郭纪岐, 秦安瑞, 姚耀春, 等. 黄磷副产磷铁渣制备电池级磷酸铁[J]. 有色金属工程, 2023, 13(8): 9–15.
- GUO Jiqi, QIN Anrui, YAO Yaochun, et al. Preparation of battery grade iron phosphate from yellow phosphorus by-product iron phosphide slag [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2023, 13(8): 9–15.
- [10] 邓志敢, 樊光, 郑宇, 等. 用硫酸-二氧化硫体系从锌浸出渣中还原浸出有价金属[J]. 湿法冶金, 2020, 39(2): 104–109.
- DENG Zhigan, FAN Guang, ZHENG Yu, et al. Reduction leaching of valuable metals from zinc leaching residue using sulphuric acid- SO_2 system[J]. Hydrometallurgy of China, 2020, 39(2): 104–109.
- [11] 李立平, 李煜乾. 不同晶体类型磷酸铁的制备及电化学性能的研究进展[J]. 化工技术与开发, 2022, 51(8): 27–32.
- LI Liping, LI Yuqian. Research process on preparation and electrochemical properties of several crystal forms of iron phosphate[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2022, 51(8): 27–32.
- [12] 吴松, 王海涛, 黎金澄. 电池级无水磷酸铁制备方法研究[J]. 生态产业科学与磷氟工程, 2024, 39(9): 17–21.
- WU Song, WANG Haitao, LI Jincheng. Production process of battery grade anhydrous iron phosphate[J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2024, 39(9): 17–21.
- [13] 董虹, 叶红齐, 韩凯, 等. 前驱体制备工艺条件对 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 LiFePO_4 性能的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2014, 45(3): 695–702.
- DONG Hong, YE Hongqi, HAN Kai, et al. Effect of precursor preparation condition on $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and performance of LiFePO_4 [J]. Journal of Central South University, 2014, 45(3): 695–702.
- [14] JIANG D P, ZHANG X J, ZHAO T, et al. An improved synthesis of iron phosphate as a precursor to synthesize lithium iron phosphate[J]. Bull Mat Sci, 2020, 43(1): 49–55.
- [15] 李立平, 李煜乾. 二水磷酸铁结晶过程的晶型可控研究[J]. 广州化学, 2024, 49(4): 42–46.
- LI Liping, LI Yuqian. Crystal form controlled in crystallization processes of $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [J]. Guangzhou Chemistry, 2024, 49(4): 42–46.

Preparation of battery-grade ferric phosphate from iron-bearing solid waste

SHEN Qingfeng^{1,2}

(1. Xiamen Zijin Renewable Energy and Advanced Materials Technology Co., Ltd., Xiamen 361101, China;

2. State Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Low Grade Refractory Gold Ores, Shanghang 364200, China)

Abstract: Lithium iron phosphate batteries have a large market share in the new energy vehicle industry and the energy storage industry. The low cost of iron resources is benifit to reduce the production cost of lithium iron phosphate and maintains its market share. In this paper, high-value battery-grade iron phosphate products were prepared, using iron-containing solid waste from mines, by-product sulfuric acid and sulfur dioxide gas from smelters as raw materials, through a process route of reductive acid leaching-impurity removal-synthesis of iron phosphate. The effects of various process parameters were investigated, and lithium iron phosphate cathode

materials were prepared and tested, using the synthesized iron phosphate sample. The following main conclusions were obtained: in the reductive acid leaching process, when the sulfuric acid concentration was 10 g/L, the liquid-to-solid ratio was 4:1 (L/kg), the temperature was 75 °C, the amount of SO₂ gas (flow rate 80 mL/min) was twice the theoretical amount, and the reaction time was 30 min, the iron concentration in the acid leaching solution was 29.3 g/L, the utilization rate of sulfur dioxide was 45.72%, and the iron leaching rate reached 81.21%. Lime had a good effect on the removal of Al and Cu. When the pH value was neutralized to 5.0 with lime, the Al concentration decreased from 191 mg/L to 3.79 mg/L, and the Cu concentration decreased from 8.60 mg/L to below the detection limit. Under the conditions of phosphoric acid concentration was 0.03 mol/L and aging time was 2 hours, the iron-to-phosphorus ratio of iron phosphate was approximately 0.97, and the physical and chemical indicators met the HG/T 4701—2021 standard for battery-grade iron phosphate. The aging mechanism of amorphous iron phosphate was speculated: under the combined action of phosphoric acid and heating, amorphous iron phosphate gradually dissolved, and at the same time, a large amount of sulfate ions wrapped by iron phosphate were released into the solution, causing the concentrations of iron ions and phosphate ions in the slurry to gradually increase. After reaching supersaturation, small particles of FePO₄·2H₂O crystals would slowly recrystallize, and the crystallization process would adjust the iron-to-phosphorus ratio towards the theoretical value of 1:1. The charge and discharge performance of the lithium iron phosphate cathode material was tested. The initial discharge specific capacity of lithium iron phosphate was 160.02 mAh/g at 0.1C, and the initial coulomb efficiency was 99.42%. After 200 cycles at 1C rate, the discharge specific capacity reached 147.2 mAh/g, and the capacity retention rate was 99.73%, indicating excellent cycling performance.

Key words: iron-bearing solid waste; by-product sulfuric acid; reductive acid leaching; iron phosphate; lithium iron phosphate; aging mechanism; charge and discharge performance



新疆有色集团绿色提锂工业试验线项目投产

近日,新疆有色金属工业(集团)有限责任公司(以下简称“新疆有色集团”)绿色提锂工业试验线项目在新疆维吾尔自治区吐鲁番市托克逊县投产。这标志着新疆在锂盐行业技术创新和转型升级方面再一次取得重大突破,为锂资源高效开发利用提供新的工艺路线。

该公司首次将重介质选别技术运用在锂辉石的选矿生产过程,彻底改变了传统选矿模式,引领了锂辉石选矿技术的重大升级。针对当前锂盐行业现行的硫酸浸出工艺回收率低、成本高、副产品硫酸钠难以消纳等短板,新疆有色集团成功研发出绿色提锂新工艺。

绿色提锂新工艺可直接将含钙工业固废作为生产原料,可实现固废资源化利用,不会产生副产品硫酸钠,产生的二次钙渣可应用于建材生产领域,符合国家绿色低碳发展要求。前期试验数据表明,绿色提锂新工艺的锂回收率较现行工艺至少可提升 5 个百分点,矿产资源可开发价值大幅提高,加工成本预计降低 10%,有效破解行业长期存在的难题,是对传统锂盐生产工艺的颠覆性变革。

(资料来源:中国有色金属报)