同行专家业内评价意见书编号: \_20250856104

### 附件1 浙江工程师学院(浙江大学工程师学院) 同行专家业内评价意见书

姓名: \_\_\_\_\_\_\_ 王凯

**学号:** 22260342

浙江工程师学院(浙江大学工程师学院)制

2025年05月20日

1

### 填表说明

一、本报告中相关的技术或数据如涉及知识产权保护 、军工项目保密等内容,请作脱密处理。

二、请用宋体小四字号撰写本报告,可另行附页或增 加页数,A4纸双面打印。

三、表中所涉及的签名都必须用蓝、黑色墨水笔,亲 笔签名或签字章,不可以打印代替。

四、同行专家业内评价意见书编号由工程师学院填写,编号规则为:年份4位+申报工程师职称专业类别(领域)4 位+流水号3位,共11位。

#### 一、个人申报

(一)基本情况【围绕《浙江工程师学院(浙江大学工程师学院)工程类专业学位研究生工程师职称评审参考指标》,结合该专业类别(领域)工程师职称评审相关标准,举例说明】

1. 对本专业基础理论知识和专业技术知识掌握情况(不少于200字)

对本专业基础理论知识掌握情况:

1. 熟悉化工行业技术需求。尤其是新能源材料回收行业。包括从事工程构思、设计、实现、运作所需的相关数学、自然科学、经济管理等人文与社会科学基础知识。

2. 了解了新能源电池行业知识。包括行业采用的新技术、新流程、新工艺、新方法、新设备、国内外技术前沿发展现状与趋势;行业技术标准、工作流程、政策制度等。对相关原料及产品价格有所了解。

3. 跨专业领域知识(基于复杂工程问题解决的多专业领域交叉知识的学习)

4. 对岗位需求和生产安全性有所了解。通过全过程参观企业实际工程项目建设,包括设计项目建设方案、执行项目计划任务、应对项目建设突发情况、监督项目建设风险管控等,加强 对相关知识了解。

5. 相关设备使用知识足。能综合运用先进仪器设备、专业软件等现代研究工具和研究方法开展研究工作。

6. 工程思维良好。养成了问题导向意识、工程创新意识、技术成果转化意识等

#### 2. 工程实践的经历(不少于200字)

在某新能源材料回收项目中,我负责研究废旧LFP正极粉回收的全流程工艺开发。起初,只 是我自己根据企业需求进行实验。在取得初步路线与方案后,带领小组进行实验。以废旧磷 酸铁锂正极粉为研究对象,以低成本回收锂、铁资源为目标,开发了盐浸-

氧化循环工艺。为低成本高效回收废旧磷酸铁锂正极粉提供理论基础和工业应用参考。研究 了浸出时间、温度、固液比、氯化铁/磷酸铁锂摩尔比对锂浸出率的影响。使用过氧化氢作 为氧化剂、氯化氢作为氯源,氧化再生浸出剂。并探索了过氧化氢浓度、过氧化氢/二价铁 摩尔比对氧化效果的影响。最终在浸出及氧化的优化条件下考察了循环浸出次数对锂浸出率 的影响。结果表明,氯化铁浸出剂在优化条件下单次能浸出99.56%的锂,浸出剂再生率接近 100%,第十次浸出仍保持97.37%的浸出率。通过合适的再浸浸出渣步骤,锂总浸出率可达99.51%

#### 3. 在实际工作中综合运用所学知识解决复杂工程问题的案例(不少于1000字)

新能源汽车行业是我国新兴战略性行业之一,近年来迅速崛起。从政策角度分析,"双碳" 战略持续实施,新能源汽车行业也将持续稳定发展。而对于新能源汽车行业,锂离子型动力 电池是关键部件。其中,磷酸铁锂电池在大型乘用车领域得到了广泛应用,在家用轿车领域 也得到了比亚迪为首车企的研究与应用。但随着不断充放电使用,锂离子电池容量会逐渐衰 减,其使用寿命通常为5~8年。在此背景下,广泛的应用使得未来废旧磷酸铁锂电池量必将 巨大,需要妥善处置,才能将锂资源高效回收,同时避免危害环境。因此,从经济和环保角 度考虑,开发高效废旧磷酸铁锂电池回收利用技术,具有广阔的市场空间和良好的经济社会 效益。

目前废三元、钴酸锂正极粉中含有大量钴、镍、锂元素,回收价值较高,其回收技术也更为 成熟,但废旧磷酸铁锂正极粉中仅锂元素的价值较高,这就要求对废旧磷酸铁锂正极粉的回 收需高效且低成本。随着国内锂盐价格逐年下降,电池回收厂家对废旧磷酸铁锂正极粉进行 处理获得的利润越来越小。传统的废旧磷酸铁锂正极粉回收工艺,多采用无机酸浸,工艺成 熟且浸出率高,但酸浸往往需使用大量酸碱液调节pH值,不利于环保,且成本较高。因此,

3

有必要以铁盐浸出剂为基础,设计对废旧磷酸铁锂正极粉的回收工艺。该工艺要实现较高的选择性锂浸出率,同时降低整体酸碱使用量和废水量。

为实现这一目标,以废旧磷酸铁锂正极粉为研究对象,开发了盐浸-

氧化循环工艺。为低成本高效回收废旧磷酸铁锂正极粉提供理论基础和工业应用参考,主要的研究内容为:

(1) FeCl3盐浸-

氧化循环工艺研究。以废旧磷酸铁锂正极粉为实验对象,利用氯化铁作为浸出剂,研究了浸出时间、温度、固液比、氯化铁/磷酸铁锂摩尔比对锂浸出率的影响。使用过氧化氢作为氧化剂、氯化氢作为氯源,氧化再生浸出剂。并探索了过氧化氢浓度、过氧化氢/二价铁摩尔比对氧化效果的影响。最终在浸出及氧化的优化条件下考察了循环浸出次数对锂浸出率的影响。结果表明,氯化铁浸出剂在优化条件下单次能浸出99.56%的锂,浸出剂再生率接近100%,第十次浸出仍保持97.37%的浸出率。通过合适的再浸浸出渣步骤,锂总浸出率可达99.51%

(2) Fe2(SO4)3盐浸-

氧化循环工艺研究。以废旧磷酸铁锂正极粉为研究对象,硫酸铁为浸出剂,为浸出锂优化了 浸出温度、时间、Fe2(S04)3/LiFeP04摩尔比和固液比等参数。选用过氧化氢和硫酸,氧化 再生浸出剂。并探索了过氧化氢浓度、过氧化氢/二价铁摩尔比对氧化效果的影响。同样在 优化条件下,探究循环浸出次数对锂浸出率的影响。结果表明,硫酸铁浸出剂在优化条件下 单次能浸出97.88%的锂,二价铁氧化率接近100%.第六次浸出仍保持96.58%的浸出率。通过 合适的再浸浸出渣步骤,锂总浸出率可达99.08%。

(3)碳酸锂回收工艺研究。对氯化铁盐浸-

氧化循环、氯化铁高固液比回收路线、硫酸铁盐浸-氧化循环、酸浸、盐浸-

萃取耦合五种工艺进行了经济性估算,对比发现成本最低、循环次数最高工艺为氯化铁盐浸-

氧化循环工艺。以该工艺为基础进行后续产品步骤,实验探究了碳酸钾/锂摩尔比、反应时间、反应温度、洗涤液量等对碳酸锂产品纯度和收率的影响。结合母液和洗涤液处理步骤,优化条件下,碳酸锂总收率达90.05%,纯度为99.64%,实现了废旧磷酸铁锂正极粉的高效低成本回收。最后,对工艺全流程进行经济性分析。

4

下一步,企业可能以上述研究为基础,进行中试实验。

(二)取得的业绩(代表作)【限填3项,须提交证明原件(包括发表的论文、出版的著作、专利 证书、获奖证书、科技项目立项文件或合同、企业证明等)供核实,并提供复印件一份】

1.

公开成果代表作【论文发表、专利成果、软件著作权、标准规范与行业工法制定、著作编写、科技成果获奖、学位论文等】

成果名称	成果类别 [含论文、授权专利(含 发明专利申请)、软件著 作权、标准、工法、著作 、获奖、学位论文等]	发表时间/ 授权或申 请时间等	刊物名称 /专利授权 或申请号等	本人 排名/ 总人 数	备注
盐浸- 氧化循环工艺高效回收 废旧LiFeP04正极粉	一级期刊	2025年01 月02日	高校化学工 程学报	1/5	录用待排 刊

2. 其他代表作【主持或参与的课题研究项目、科技成果应用转化推广、企业技术难题解决方案、自 主研发设计的产品或样机、技术报告、设计图纸、软课题研究报告、可行性研究报告、规划设计方 案、施工或调试报告、工程实验、技术培训教材、推动行业发展中发挥的作用及取得的经济社会效 益等】

(三) 在校期间课程、专	业实践训练及学位论文相关情况			
课程成绩情况	按课程学分核算的平均成绩: 84 分			
专业实践训练时间及考 核情况(具有三年及以上 工作经历的不作要求)	累计时间: 1 年(要求1年及以上) 考核成绩: 84 分			
本人承诺				
个人声明:本人」,特此声明!	二述所填资料均为真实有效,如有虚假,愿承担一切责任			
	申报人签名: 王 凯			

二、日常	表现考核评价及申报材料审核公示结果
日常表现 考核评价	非定向生由德育导师考核评价、定向生由所在工作单位考核评价: ☑优秀 □良好 □合格 □不合格 德育导师/定向生所在工作单位分管领导签字(公章): 705 年5月2日
申报材料 审核公示	<ul> <li>根据评审条件,工程师学院已对申报人员进行材料审核(学位课程成绩、专业实践训练时间及考核、学位论文、代表作等情况),并将符合要求的申报材料在学院网站公示不少于5个工作日,具体公示结果如下:</li> <li>□通过 □不通过(具体原因: )</li> <li>工程师学院教学管理办公室审核签字(公章): 年月日</li> </ul>

# 浙江大学研究生院

W/ 171												
字号: 22260342	姓名:王凯	性别:男		学院:	: 工程师	币学院		专业: 材料与化工			学制: 2	2.5年
毕业时最低应获: 24.	. 0学分	已获得: 2	26.0学	分				入学年月: 2022-09	毕业年月:			
学位证书号:			毕业证书号:					;学位:				
学习时间	课程名称		备注	学分	成绩	课程性质	学习时间	课程名称	备注	学分	成绩	课程性质
2022-2023学年秋季学期	工程技术创新前沿			1.5	87	专业学位课	2022-2023学年秋冬学期	研究生英语		2.0	86	公共学位课
2022-2023学年秋季学期	化学品设计与制造			2.0	92	专业学位课	2022-2023学年春季学期	自然辩证法概论		1.0	84	公共学位课
2022-2023学年秋冬学期	工程伦理			2.0	78	公共学位课	2022-2023学年春季学期	研究生英语基础技能		1.0	79	公共学位课
2022-2023学年秋冬学期	研究生论文写作指导			1.0	78	专业学位课	2022-2023学年春夏学期	优化算法		3.0	79	专业选修课
2022-2023学年冬季学期	化工制造安全与环境			2.0	90	专业选修课	2022-2023学年春夏学期	化学品制造技术进展		2.0	80	专业学位课
2022-2023学年冬季学期	新时代中国特色社会主义理论与领	实践		2.0	92	公共学位课	2022-2023学年春夏学期	高阶工程认知实践		3.0	89	专业学位课
2022-2023学年冬季学期	产业技术发展前沿			1.5	83	专业学位课		硕士生读书报告		2.0	通过	

说明: 1. 研究生课程按三种方法计分: 百分制,两级制(通过、不通过),五级制(优、良、中、

及格、不及格)。

2. 备注中"\*"表示重修课程。

学院成绩校核章: 成绩校核人:张梦依 打印日期:2025-06-03



### 证 明

王凯 侯晓静 何朝军 吴可君 何潮洪撰写的论文"盐浸-氧化 循环工艺高效回收废旧LiFePO4正极粉"已被本刊录用。

特此证明。



文章编号:

#### 盐浸-氧化循环工艺高效回收废旧 LiFePO4 正极粉

王 凯<sup>1,2</sup>, 侯晓静<sup>1,2</sup>, 何朝军<sup>3</sup>, 吴可君<sup>1,2</sup>, 何潮洪<sup>1,2</sup>

(1. 浙江省化工高效制造技术重点实验室, 浙江大学 化学工程与生物工程学院, 浙江 杭州 310058;

2. 浙江大学衢州研究院, 浙江 衢州 324000;

3. 杭州启臻科技有限公司, 浙江 杭州 311300)

摘 要:为实现废旧磷酸铁锂电池(LFP)正极粉的高效低成本回收,通过盐浸-氧化循环工艺,回收废旧 LFP 正极粉。以 FeCl<sub>3</sub> 为浸 出剂。再通过 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化使浸出液中的 FeCl<sub>2</sub>变回 FeCl<sub>3</sub>,实现浸出剂的再生。在优化条件下,第一次浸出的 Li 浸出率可达 99.56%, 再生循环十次后仍保持 97.37%的浸出率。浸出后的残渣是 FePO<sub>4</sub>粗品。最终的浸出液通过 KOH 沉淀法除去其中的 Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>和 Al<sup>3+</sup> 可得到较纯的 LiCl 溶液,Li<sup>+</sup>浓度达 4.00 mol •L<sup>-1</sup>。经过对盐浸-氧化循环、酸浸选择性提锂和盐浸-萃取耦合三种方法的经济性估算, 发现盐浸-氧化循环工艺的耗水量更低、成本更低,具有较好的工业化应用前景。

关键词:磷酸铁锂;浸出;氧化循环;浸出剂再生;经济性分析
 中图分类号:TQ465.92
 文献标志码:A
 DOI: 10.3969/j.issn.1003-9015.

## Efficient recovery of spent LiFePO4 cathode powder using salt leaching-oxidation cycle process

WANG Kai<sup>1,2</sup>, HOU Xiao-jing<sup>1,2</sup>, He Chao-jun<sup>3</sup>, WU Ke-jun<sup>1,2</sup>, HE Chao-hong<sup>1,2</sup>
(1. Zhejiang Provincial Key Laboratory of Advanced Chemical Engineering Manufacture Technology, College of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China;
2. Institute of Zhejiang University-Quzhou, Quzhou 324000, China;

3. Hangzhou Qizhen Technology Co., Ltd, Hangzhou 311300, China)

**Abstract:** In order to realize the efficient and low-cost recycling of spent LFP cathode powder, the spent LFP cathode powder was recovered through the salt leaching-oxidation cycle process. FeCl<sub>3</sub> was used as the leaching agent, and the FeCl<sub>2</sub> in the leaching solution was oxidized back to FeCl<sub>3</sub> using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, enabling the regeneration of the leaching agent. Under optimized conditions, the leaching efficiency of Li reached 99.56% in the first leaching cycle and remained at 97.37% after ten cycles. The residue was crude FePO<sub>4</sub>. The purer LiCl solution was obtained by adding KOH to precipitate Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, and Al<sup>3+</sup> in the final leaching solution, and the concentration of Li<sup>+</sup> was 4.80 mol·L<sup>-1</sup>. Economic evaluations of three methods, i.e., salt leaching-oxidation cycle, selective lithium extraction by acid leaching, and coupled salt leaching-extraction, revealed that the salt leaching-oxidation cycle process consumes less water and incurs lower costs, making it highly promising for industrial application. **Key words:** LiFePO<sub>4</sub>; leaching; oxidation cycle; regeneration; economic analysis

#### 1 前 言

随着"双碳"战略实施,新能源汽车产业快速发展<sup>[1-3]</sup>。磷酸铁锂(LFP)电池是新能源汽车中广泛应用的动力电池,使用寿命通常为5~8年,这意味着很快将迎来磷酸铁锂电池退役潮<sup>[4] [5]</sup>。,若不能对其妥善处置,不仅浪费大量的锂资源,还会给环境带来危害。因此,开发废旧LFP回收利用技术,具有广阔的市场空间和良好的经济社会效益,已成为当前研究的热点之一<sup>[6-8]</sup>。目前国内外废旧LFP的回收方法主要有火法再生<sup>[9-11]</sup>、湿法再生<sup>[12-14]</sup>、电化学法<sup>[15,16]</sup>和湿法冶金<sup>[17-27]</sup>四种。其中,湿法冶金是通过合适的浸出剂对电池中的锂浸出和分离后制备后续的锂产品。根据浸出剂种类,又可分为酸浸、碱浸、盐浸、低共熔溶剂浸等。目前较成熟的LFP回收利用技术多采用无机酸浸法<sup>[17-19,23]</sup>,如盐酸<sup>[17]</sup>、硫酸<sup>[18-21]</sup>、磷酸<sup>[22]</sup>。

部分研究通过酸与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 合理的摩尔比设计实现了选择性提锂,例如,李等<sup>[23]</sup>研究了 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HCl+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 选 择性浸出体系中,不同条件对 LFP 中 Li 浸出率的影响。在最优条件下,HCl+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系对 Li 浸出率可达 99.17%,同时 LFP 中的 Fe 和 P 以 FePO<sub>4</sub>形式高效回收。但是,该浸出过程需要加入过量 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 作氧化剂, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 用量为理论用量的 4.6 倍。给浸出过程带来一定的安全风险,同时也提高了回收成本。因此,开发一 种不需要额外氧化剂来实现选择性提锂的浸出系统尤为重要。Yang 等<sup>[24]</sup>在这一背景下,发现 NaOH 在浸 出过程中,可发挥浸出剂和氧化剂的双重作用。最优条件下 Li 浸出率达 98.2%,但固液比只有 20 g·L<sup>-1</sup>, 且消耗碱量大,成本较高,不利于工业化。

盐浸法,如 Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>和 FeCl<sub>3</sub>盐浸<sup>[25-27]</sup>,解决了酸浸浸出时需额外加入氧化剂和碱浸固液比较低等问题。Niu<sup>[25]</sup>等使用 FeCl<sub>3</sub>作为浸出剂,浸出纯磷酸铁锂,在固液比 200 g·L<sup>-1</sup>条件下对 Li 浸出率可达 99%。 后续使用磷酸三丁酯(TBP)萃取剂高效分离锂、铁,使用 6mol·L<sup>-1</sup>HCl 反萃锂,制得富锂溶液。盐浸-萃取 耦合的方法,较高效制得了可用于产品步骤的氯化锂溶液。但需要分别萃取、反萃锂和铁,工艺复杂,且 萃取剂 TBP 成本较高。Dai<sup>[27]</sup>等在盐浸后,通过沉淀除铁,再加酸溶解的方式回收浸出剂。但浸出液中 Li 浓度较低,且钠盐或钾盐大量残留在浸出液中,增大了后续产品步骤难度。同时碱用量较大,导致成本较 高。总之,当前的多数盐浸工艺未能实现浸出剂的低成本高效循环,难工业化。

因此本文拟采用 FeCl<sub>3</sub> 浸出-氧化循环方法浸出废旧 LFP 正极粉。首先,使用 FeCl<sub>3</sub> 浸出,废 LFP 正极粉转化为富含 LiCl、FeCl<sub>2</sub> 的浸出液和 FePO<sub>4</sub> 浸出渣。然后,将得到的浸出液中的 FeCl<sub>2</sub> 通过 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化 再生为 FeCl<sub>3</sub> 后,作为浸出剂再次循环浸出 LFP 正极粉。该浸出-氧化循环方法将克服目前盐浸法工艺复杂、成本高等缺点,具有较好的工业化开发前景。

#### 2 实验(材料与方法)

#### 2.1 实验材料与仪器

#### 2.1.1 实验材料

废旧 LFP 正极粉购自安徽巡鹰新能源科技有限公司,经检测含量如表 1 所示。FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O(AR)购自上海麦克林生化科技有限公司;浓盐酸(36~38 v%)及过氧化氢(30 v%)均购自国药集团化学试剂有限公司;氢氧化钾(AR)及硝酸(65 wt%)均购自西陇科学股份有限公司;各元素标准溶液(1000 ug·L<sup>-1</sup>)均购自上海麦克林生化科技有限公司。实验室用水为去离子水。

#### 2.2 分析方法

采用火焰原子吸收光谱仪(FAAS, Thermo Fisher)检测 Li、Fe,电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS, Perkinelmer) 测 Al 元素含量。通过紫外分光光度计(UV,上海仪电)检测

表 I 发旧 LFP 止极粉各金属兀素含重					
Table 1 Content of various metal elements of spent					
LFP cathode powder					
Element	Li	Fe	Р	Al	С
Content/wt.%	4.19	33.42	17.99	0.19	6.15

Fe<sup>2+</sup>在浸出液和氧化液中的浓度。浸出渣通过 X 射线衍射(XRD)进行表征。

#### 2.3 实验方法

废旧 LFP 正极粉回收流程需经过第一次浸出、氧化浓缩、第二到第 N 次浸出、浸出渣再浸、沉淀除 杂等步骤,其流程如图 1 所示。

(1) 第一次浸出

将新鲜配制的 FeCl<sub>3</sub> 溶液和废旧 LFP 正极粉按一定固液比加入烧瓶中,在一定条件下使用机械搅拌装置进行搅拌浸出。浸出过程主要发生的反应方程式为:

$$\text{LiFePO}_4 + \text{Fe}^{3+} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Li}^+ + \text{FePO}_4 \downarrow \tag{1}$$

$$3Fe^{3+}+A1 \longrightarrow 3Fe^{2+}+Al^{3+}$$

浸出后通过减压抽滤分离固液两相,少量多次洗涤后,得浸出液和浸出渣。浸出液转移至容量瓶中定 容待测,浸出渣转移至烘箱中于 100°C下干燥 6h。实验研究 FeCl<sub>3</sub>/LFP 正极粉摩尔比 (0.95~1.31,以 LFP 正极粉中 Li 的摩尔量为基准)、固液比(200~700 g·L<sup>-1</sup>)、浸出温度(25~70°C)和浸出时间(5~30 min)对浸出效 率的影响,得到优化条件后进行循环浸出,进入步骤(2)。

(2) 氧化浓缩

向所得浸出液加入适量盐酸(36~38 v%)以补充氯源。再缓缓加入一定量 10 v% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,持续搅拌氧化 20 min,使 Fe<sup>2+</sup>转化为 Fe<sup>3+</sup>,得到氧化液,即再生浸出剂。再生浸出剂中除 FeCl<sub>3</sub>外,还含有随循环不断累积的 LiCl。在 80°C、0.1 MPa(真空)下,将再生浸出剂通过旋蒸浓缩至一定体积以保持再生浸出剂中的水量不随循环次数而变化。浓缩后再生浸出剂进入步骤(3),直至第 N 次再生浸出剂,进入步骤(4)。

(3) 第二到第 N 次浸出

将(2)所得再生浸出剂和废旧 LFP 正极粉按(1)中所得最优条件进行浸出,浸出及固液分离过程同(1),所得第二到第 N 次浸出液,返回步骤(2)。

(4) 再浸浸出渣

取适量所得再生浸出剂,保持 FeCl<sub>3</sub>/Li 摩尔比与(1)中优化条件相同,在浸出温度 40℃、浸出时间 30 min 条件下再浸浸出渣,固液分离后得最终浸出液和浸出渣,最终浸出液进入步骤(5)。

(5) 沉淀除杂

将(4)中所得最终浸出液,加入适量 KOH 以除去浸出液中 Al、Fe 杂质,得到富锂溶液。





第一次浸出的锂浸出率 X、循环过程第 N 次(N 为大于 1 的整数)浸出的锂浸出率  $X_N$ 、铁沉淀率  $E_F$  和 铝沉淀率  $E_A$  按下列公式计算:

$$X = \frac{m_{\rm l}}{m_{\rm L}} \times 100\% \tag{3}$$

$$X_{N} = \frac{m_{N} - m_{N-1}}{m_{I}} \times 100\%$$
(4)

$$E_{\rm F} = (1 - \frac{m_{\rm CF}}{m_{\rm F}}) \times 100\%$$
 (5)

$$E_{\rm A} = (1 - \frac{m_{\rm CA}}{m_{\rm A}}) \times 100\%$$
 (6)

其中, m1是第一次浸出液中锂的质量, kg; mL是单批 LFP 中锂的质量, kg; mN是第 N 次浸出液中

锂的质量, kg; *m*<sub>N-1</sub> 是第 *N*-1 次浸出液中锂的质量, kg; *m*<sub>CF</sub> 是沉后液中铁的质量, kg; *m*<sub>F</sub> 是浸出液中铁的质量, kg; *m*<sub>CA</sub> 是沉后液中铝的质量, kg; *m*<sub>A</sub> 是浸出液中铝的质量, kg。

#### 3 结果与讨论

#### 3.1 浸出研究

#### 3.1.1 FeCl<sub>3</sub>/LFP 正极粉摩尔比对锂浸出率的影响

图 2 给出了 FeCl<sub>3</sub>/LFP 正极粉摩尔比的影响。在固液比 600 g·L<sup>-1</sup>,浸出温度 40℃,浸出时间 30 min 条件下,Li 的浸出率随 FeCl<sub>3</sub>/LFP 正极粉摩尔比的增大而提高。摩尔比为 1.26 时,Li 浸出率达 99.56%,更高的摩尔比有利于反应的充分进行,但同时成本更高。故综合考虑,选择摩尔比为 1.26。



3.1.2 浸出温度对锂浸出率的影响

图 3 揭示了在固液比 600 g·L<sup>-1</sup>, FeCl<sub>3</sub>/LFP 正极粉摩尔比为 1.26, 浸出时间 30 min 条件下浸出温度的 影响。从 25℃至 40℃时,Li 浸出率从 99.20%略微提升至 99.56%,从 40℃至 60℃时,Li 浸出率基本不 变。70℃时,浸出率下降,结合实验现象,烧瓶内壁有少量红褐色沉淀附着。分析原因为 70℃时温度过 高,加速 Fe<sup>3+</sup>的水解反应,导致少量 Fe (OH)<sub>3</sub> 沉淀析出,使浸出率略降至 99.20%。总之,浸出温度对浸 出率影响不大,40℃即可达到较高浸出率。而温度越高能耗越高,故选取合适浸出温度为 40℃。 3.1.3 浸出时间对锂浸出率的影响

图 4 反映了在固液比 600 g·L<sup>-1</sup>, FeCl<sub>3</sub>/LFP 正极粉摩尔比为 1.26, 浸出温度 40℃条件下浸出时间的影 响。浸出 20 min 时即浸出完全, Li 浸出率达到 99.56%, 后续提升浸出时间, 浸出率几乎不变。为确保工 业浸出完全, 选择足够的浸出时间为 30 min。





#### 3.1.4 固液比对锂浸出率的影响

在 FeCl<sub>3</sub>/LFP 正极粉摩尔比为 1.26,浸出温度 40℃,浸出时间 30 min 条件下,实验考察了固液比对 Li 浸出率的影响。如图 5 所示,固液比从 200 g·L<sup>-1</sup> 增加到 600 g·L<sup>-1</sup>, Li 浸出率从 99.91%略降至 99.56%。 700 g·L<sup>-1</sup>时料液为浆料状,传质速率大幅下降,浸出率显著降低。高固液比下单次浸出 Li<sup>+</sup>浓度更高,但 物料浓稠,固液分离难度大,同时, Fe<sup>3+</sup>浓度高,即多次循环后 Li/Fe 摩尔比低,不利于后续步骤。故综 合考虑选取固液比为 200 g·L<sup>-1</sup>。

#### 3.2 氧化及循环浸出工艺研究

#### 3.2.1 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>摩尔比对 Fe<sup>2+</sup>氧化率的影响

图 6(a)给出了 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Li<sup>+</sup>摩尔比对 Fe<sup>2+</sup>氧化率的影响,所用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度为 10 v%。由图可知,Fe<sup>2+</sup>的氧化 率随 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>摩尔比的增大先增大后趋于不变。摩尔比为 0.6 时,氧化率接近 100%。氧化过程反应方程 式为:

 $2Fe^{2+}H_2O_2+2H^+ \longrightarrow 2Fe^{3+}+2H_2O$  (7)

根据式中化学计量比可知,当H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>摩尔比为0.5时,理论上氧化完全,但实际氧化率只有94.5%。这可能是由于氧化过程中H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>发生分解存在一定损耗,因此实际所需的摩尔比应略大于化学计量比,综合考虑选择H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>摩尔比为0.6,为理论用量的1.2倍,显著低于酸浸<sup>[23]</sup>中的4.6倍。



#### 3.2.2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度对 Fe<sup>2+</sup>氧化率的影响

图 6(b)是在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>摩尔比为 0.6, 室温,氧化时间 20 min 条件下,考察 Fe<sup>2+</sup>的氧化率随 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度 的变化。在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度从 2 v%提高至 30 v%过程中,Fe<sup>2+</sup>的氧化率均接近 100%,由此可见 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度对 Fe<sup>2+</sup>

氧化率影响不大。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度过低时,加入液量大,溶液 中Li<sup>+</sup>浓度降低,导致后续步骤成本提高。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度过 高时,危险性较大。故综合考虑选取适宜的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度 为10v%。

#### 3.2.3 循环浸出及浸出渣再浸

图 7 揭示了循环浸出次数对 Li<sup>+</sup>浸出率的影响。随着循 环浸出次数增多,Li<sup>+</sup>浸出率略有下降。循环浸出第 10 次时,Li<sup>+</sup>浸出率为 97.37%,10 次浸出的总浸出率为 98.25%。为提高 Li<sup>+</sup>总浸出率,将 10 次浸出产生的浸 出渣按次数分为一二三四、五六七、八九十共三批。 使用第 10 次浸出后浸出液氧化后的氧化液,在 40°C,30 min 条件下,对上述三批浸出渣进行连续浸 出,即中途无需再次氧化。最终 Li 总浸出率达



99.51%。浸出液中 Li+浓度较高,为 4.80 mol·L<sup>-1</sup>。

#### 3.3 沉淀除杂

取循环最后的浸出液在室温下进行沉淀反应,反应 时间为1h(摩尔比2.7条件下,30min时即沉淀完全,为 确保工业上沉淀完全,选定沉淀反应时间为1h)。实验探 究KOH/Fe 摩尔比对Fe离子、Al<sup>3+</sup>沉淀率的影响,结果 如图8所示。从实验结果可知,KOH/Fe摩尔比对Al<sup>3+</sup>沉 淀率影响较小,而对Fe离子沉淀率影响较大。在摩尔比 为2.4时,Al<sup>3+</sup>沉淀率即接近100%,而摩尔比增至2.7时, Fe离子沉淀率接近100%,说明在该体系下Al<sup>3+</sup>比Fe离 子更容易沉淀。但需要注意的是,随着摩尔比的增大,沉 淀中夹带的Li<sup>+</sup>也增多,这可能是由于LiOH析出被 Fe(OH)<sub>3</sub>沉淀夹带。因此,为保证Fe离子和Al<sup>3+</sup>的高沉 淀率,同时减少Li<sup>+</sup>的夹带率,综合考虑选取KOH/Fe摩 尔比为2.7。沉淀后溶液中Fe、Al质量浓度均低于10<sup>-6</sup> kg·m<sup>-3</sup>。



图 8 KOH/Fe 摩尔比对 Fe、Al 沉淀率及 Li 夹带率的影响 Fig.8 Precipitation rate of Fe/Al and entrainment rate of Li

#### 3.4 浸出渣提纯及表征

通过盐浸-氧化循环工艺,在上述优化条件下,得到的浸出渣是粗品磷酸铁(含碳)。如图 9 是浸出渣成 分的 XRD 和 SEM 表征<sup>[28,29]</sup>结果。从 XRD 来看,其主峰与纯磷酸铁(PDF#37-0478)相匹配,且基本无杂质 峰出现。证明在盐浸-氧化循环工艺后,LFP 中的锂几乎被完全浸出,LFP 正极粉转化为副产品磷酸铁。 这与锂总浸出率 99.51%的结果相符。





图 9 浸出渣 FePO<sub>4</sub>(优化条件下)的 XRD 和 SEM Fig.9 XRD and SEM of residue FePO<sub>4</sub>

#### 3.5 经济性估算

为初步考察本文盐浸-氧化循环方法的经济可行性,以 1.0 t 废旧 LFP 正极粉为基准,对盐浸-氧化循环、酸浸选择性提锂<sup>[23]</sup>、盐浸-萃取耦合<sup>[25]</sup>三种方法,在各自优化条件下进行主要物料的经济估算。比较三种方法经济性时,主要对浸出-除杂两步进行经济估算。各物料参考价格主要数据来源为生意社网站(https://www.100ppi.com/ppi/),工业用水价格来源为杭州市人民政府网站(https://www.hangzhou.gov.cn/)所发布《杭州市物价局关于调整杭州市区非居民生活用水价格的通知》。

如表 2 所示,盐浸-萃取耦合法中,无需使用碱,即可实现铁、锂分离,但因反萃时盐酸用量较大且 用水量较大,导致成本较高,处理 1.0 t LFP 单耗成本约 1 966.36 CNY;酸浸选择性提锂法,HCl 用量较 少,但需要使用过量的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 确保浸出过程的强氧化性,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 及用水量较大,导致成本较高,单耗约 1 616.29 CNY;本文使用的盐浸-氧化循环法,酸、碱和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 用量均较少,浸出剂可不断再生循环,几乎无 损耗,整体单耗较低,约1158.77 CNY。且工业用水量也最小,意味着后续实际生产中处理废水花费最低。同时,该经济性分析中未包括浓缩时蒸发水的能耗,根据工业用水量可知盐浸-氧化循环法的能耗小于其他两种方法。值得注意的是,盐浸-萃取耦合法实现了全流程无需加入碱液且H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>使用量最低,在环

Table 2         Comparison of economic estimates							
	Unit price (CNY·t <sup>-1</sup> )	Salt leaching-oxidation cycle	Hydrochloric acid leaching <sup>[23]</sup>	Coupling technics of isomorphic substitution leaching and solvent extraction <sup>[25]</sup>			
HCl	320	0.83t	0.63t	1.78t			
$H_2O_2$	730	0.45t	1.80t	0.34t			
FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	3 200	Ot	Ot	0.01t			
KOH	6 900	0.08t	0.01t	Ot			
$H_2O$	2.65	4.78t	11.96t	28.89t			
TBP	26 000	Ot	Ot	0.04t			
Cost/CNY	/	1 158.77	1 616.29	1 966.36			

LI. 2	C	·····
	表2	经济估算对比

保且高效的基础上,降低其萃取反萃工段使用酸量和水量仍具有较高研究价值。

#### 4 结论

本文主要研究了 FeCl3 盐浸-氧化循环方法在废旧 LFP 回收过程中的应用。

(1) 在固液比 200 g·L<sup>-1</sup>、FeCl<sub>3</sub>/LFP 正极粉摩尔比 1.26、40℃和 30 min 的浸出条件下, Li 浸出率达 99.56%, 得到浸出渣粗品 FePO<sub>4</sub>。

(2) 通过氧化循环工艺,在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度 10 v%, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>摩尔比 0.6 条件下实现了浸出剂高效再生。单 批浸出剂循环使用十次后,进一步通过 KOH 沉淀去除其中杂质 Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>和 Al<sup>3+</sup>后,可制得较纯净的 LiCl 溶液(Li<sup>+</sup>浓度 4.80 mol·L<sup>-1</sup>),降低了后续 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>产品步骤的能耗及整体成本。

(3) 与酸浸选择性提锂、盐浸-萃取耦合法相比,本文提出的盐浸-氧化循环法用水量更低、成本更低, 具有良好的工业化开发前景。

#### 参考文献:

[1] YU W H, GUO Y, SHANG Z, *et al.* A review on comprehensive recycling of spent power lithium-ion battery in China [J]. **eTransportation**, 2022, 11: 100155.

[2] 柏祥涛, 胡易琛, 庄卫东. 退役动力电池中磷酸铁锂的回收再生研究进展 [J]. 稀有金属, 2022, 46(2): 254-264.

BAI X T, HU Y C, ZHUANG W D. Research Progress on Recovery and Regeneration of Lithium Iron Phosphate in Spent Power Batteries [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2022,46(2):254-264.

[3] LIU J H, MENG Z. Innovation Model Analysis of New Energy Vehicles: Taking Toyota, Tesla and BYD as an Example [J]. **Procedia** Engineering, 2017, 174: 965-972.

[4] 靳星, 贾美丽, 杜浩, 等. 废旧磷酸铁锂正极材料回收再生研究进展 [J]. 有色金属工程, 2020, 10(11): 64-72.

JIN X, JIA M L, DU H, *et al.* Research Progress on Recovery of Spent Lithium Iron Phosphate Cathode Materials [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2020, 10(11): 64-72.

[5] WANG W, WU Y F. An overview of recycling and treatment of spent LiFePO<sub>4</sub> batteries in China [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2017, 127: 233-243.

[6] HARPER G, SOMMERVILLE R, KENDRICK E, *et al.* Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles [J]. Nature, 2019, 575(7781): 75-86.

[7] KUMAR J, NEIBER R R, PARK J, *et al.* Recent progress in sustainable recycling of LiFePO<sub>4</sub>-type lithium-ion batteries: Strategies for highly selective lithium recovery [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 431: 133993.

[8] 李棉, 程琍琍, 杨幼明, 等. 锂离子电池回收利用技术研究进展[J]. 稀有金属, 2022, 46(3): 349-366.

LI J, CHENG L L. YANG Y M, *et al.* Development of Technology for Spent Lithium-Ion Batteries Recycling: A Review [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2022, 46(3): 349-366.

[9] WANG L, LI J, ZHOU H, *et al.* Regeneration cathode material mixture from spent lithium iron phosphate batteries [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2018, 29(11): 9283-9290.

[10] ZENG Z, XU P, LI J, *et al.* Large-Scale and Homogenized Strategies of Spent LiFePO<sub>4</sub> Recycling: Reconstruction of Targeted Lattice [J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(6): 2308671.

[11] LIANG Q, YUE H, WANG S, *et al.* Recycling and crystal regeneration of commercial used LiFePO<sub>4</sub> cathode materials [J]. **Electrochimica Acta**, 2020, 330: 135323.

[12] TANG X, WANG R, REN Y, *et al.* Effective regeneration of scrapped LiFePO<sub>4</sub> material from spent lithium-ion batteries [J]. Journal of Materials Science, 2020, 55(27): 13036-13048.

- [13] JING Q, ZHANG J, LIU Y, *et al.* Direct Regeneration of Spent LiFePO<sub>4</sub> Cathode Material by a Green and Efficient One-Step Hydrothermal Method [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(48): 17622-17628.
- [14] YANG Y, LIU Z, ZHANG J, *et al.* Economical and low-carbon regeneration of spent LiFePO<sub>4</sub> materials by hydrothermal relithiation [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 947: 169660.
- [15] BIAN D, SUN Y, LI S, *et al.* A novel process to recycle spent LiFePO<sub>4</sub> for synthesizing LiFePO<sub>4</sub>/C hierarchical microflowers [J]. **Electrochimica Acta**, 2016, 190: 134-140.
- [16] 王子璇. 废磷酸铁锂的电化学处理与再生工艺研究 [D]. 华中科技大学, 2023.
- Wang Z X. Research on electrochemical treatment and regeneration process of spent lithium iron phosphate [D]. Huazhong University of Science & Technology, 2023.
- [17] 盛莉莉,周自圆,陈安琪,等.盐酸-双氧水浸出废旧磷酸铁锂电池正极材料中锂的研究 [J].盐湖研究:1-6.
- SHENG L L, ZHOU Z Y, CHEN A Q, *et al.* Experimental study on leaching of lithium from the cathode materials of spent lithium iron phosphate batteries with hydrochloric acid and hydrogen peroxide [J]. Journal of Salt Lake Research: 1-6.
- [18] ZHANG M, WANG W, JIANG L, *et al.* In-situ oxidation for selective lithium extraction from spent LiFePO<sub>4</sub> cathodes by low acid dosage [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2024, 139: 473-480.
- [19] WU D Y, WANG D X, LIU X Q, *et al.* Selective recovery of lithium from spent lithium iron phosphate batteries using oxidation pressure sulfuric acid leaching system [J]. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, 2022, 32(6): 2071-2079.
- [20] 张津榕, 彭长宏, 林金秀, 等. 废旧磷酸铁锂浸出工艺的优化及宏观动力学 [J]. 化工进展: 1-15.
- ZHANG J R, PENG C H, LIN J X, *et al.* Optimization of leaching conditions and macroscopic kinetics of spent LiFePO<sub>4</sub>/C powder [J]. Chemical Industry and Engineering Progress: 1-15.
- [21] CHEN X, LI S, WU X, *et al.* In-situ recycling of coating materials and Al foils from spent lithium ion batteries by ultrasonic-assisted acid scrubbing [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 258: 120943.
- [22] 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(06): 2353-2361.
- JIANG Y, PENG C H, CHEN W, *et al.* Pilot study on comprehensive recycling of waste lithium iron phosphate powder [J]. CIESC Journal, 2024, 75(06): 2353-2361.
- [23] 李晓辉. 废旧磷酸铁锂正极材料的回收和再生 [D]. 中南大学, 2023.
- LI X H. Recovery and regeneration of spent lithium iron phosphate cathode materials [D]. Central South University, 2023.
- [24] YANG W, LIU X, ZHOU X, *et al.* Mechanism of selective lithium extraction from spent LiFePO<sub>4</sub> cathodes in oxidizing alkaline leaching system [J]. Separation and Purification Technology, 2024, 329: 125237.
- [25] NIU Y, PENG X W, LI J F, *et al.* Recovery of  $Li_2CO_3$  and FePO<sub>4</sub> from spent LiFePO<sub>4</sub> by coupling technics of isomorphic substitution leaching and solvent extraction [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2023, 54: 306-315.
- [26] 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(治炼部分), 2023(12): 32-37.
- LU J Q, HUANG N X, LIU Y Q, *et al.* Selective Extraction of Lithium from Lithium Iron Phosphate Positive Powder [J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2023(12): 32-37.
- [27] DAI Y, XU Z, HUA D, *et al.* Theoretical-molar Fe<sup>3+</sup> recovering lithium from spent LiFePO<sub>4</sub> batteries: an acid-free, efficient, and selective process [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 396: 122707.
- [28] 李紫金. 利用磷铁渣共沉淀法制备电池级磷酸铁的研究 [J]. 化工设计通讯, 2024, 50(5): 12-14.
- LI Z J. Study on the Preparation of Battery Grade Iron Phosphate by Coprecipitation Method of Phosphorus Iron Slag [J]. Chemical Engineering Design Communications, 2024, 50(5): 12-14.
- [29] 刘晨, 钱有军, 刘金云. 硫酸-氨水体系回收磷铁渣制备电池级磷酸铁实验研究 [J]. 中国锰业, 2024, 42(3): 1-4.
- LIU C, QIAN Y J, LIU J Y. An Experimental Study on the Preparation of Battery Grade Iron Phosphate from the Recovery of Phosphorus Iron Slag Using Sulfuric Acid Ammonia Water System [J]. China Manganese Industry, 2024, 42(3): 1-4.