

TBP为萃取剂分离废磷酸铁锂电池中金属锂的研究

王艺博, 阮久莉, 郭玉文*, 姚扬, 李妍林

(中国环境科学研究院, 国家环境保护生态工业重点实验室, 北京 100012)

摘要: LiFePO₄/C 粉末盐酸浸出液中主要离子为 Li⁺、Fe³⁺ 与少量的 Cl⁻, 符合 TBP 萃取 Li⁺ 必须存在过渡族金属离子与 Cl⁻ 的理论。探究了 TBP 萃取 Li⁺ 的机制以及氯离子供给剂、Fe³⁺/Li⁺ 摩尔比、Cl⁻ 浓度与 Li⁺ 浓度对萃取的影响, 得到 Li⁺ 最佳萃取分离条件。结果表明, 以 FeCl₃+AlCl₃ 为氯离子供给剂, 模拟配制酸浸出液中 Li⁺ 是以 [LiFeCl₄]_nTBP 的络合形式被萃取; TBP 萃取 Li⁺ 的最佳条件为: 溶液中 Fe³⁺/Li⁺ 摩尔比为 1.5、Cl⁻ 浓度为 5 mol/L, Li⁺ 质量浓度为 1 g/L; 当相比 (O/A) 为 0.5 时, 在最佳条件下 TBP 对 LiFePO₄/C 粉末盐酸浸出液中 Li⁺ 的二级萃取率达到 92% 以上, 以 6 mol/L 盐酸为反萃剂三级反萃后 Li⁺ 反萃率约为 93%, 反萃后有机相中 Fe³⁺ 等杂质质量分数低于 1%。该方法使废旧磷酸铁锂电池中的锂分离率达到 83% 以上, 实现废旧磷酸铁锂电池中金属锂资源再生的目的。

关键词: 废旧磷酸铁锂电池; TBP; 金属锂; 萃取

中图分类号: X5

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)07-0185-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.07.038

Separation of lithium metal from spent lithium iron phosphate batteries with TBP as extractant

WANG Yi-bo, RUAN Jiu-li, GUO Yu-wen*, YAO Yang, LI Yan-lin

(State Environmental Protection Key Laboratory of Eco-Industry, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract: To recover lithium metal from cathode active material LiFePO₄/C powder in spent lithium iron phosphate batteries, main ions in the hydrochloric acid leaching solution of LiFePO₄/C powder are Li⁺, Fe³⁺ and a small amount of Cl⁻, which accords with the theoretical basis that there must be transition metal ions and Cl⁻ when TBP extracts Li⁺. The mechanism for TBP to extract Li⁺, and the influences of chloride iron supply agent, Fe³⁺/Li⁺ molar ration, Cl⁻ concentration and Li⁺ concentration on extraction are explored, and the optimal extraction separation conditions for Li⁺ are obtained. Study results show that using FeCl₃+AlCl₃ as chloride ion supplier, Li⁺ in the simulated acid leaching solution is extracted in the complex form of [LiFeCl₄]_nTBP. The optimal extraction conditions for TBP to extract Li⁺ are as follows: the molar ratio of Fe³⁺/Li⁺ in the solution is 1.5, Cl⁻ concentration is 5 mol·L⁻¹, the mass concentration of Li⁺ is 1 g·L⁻¹. When the ratio of organic phase and aqueous phase (O/A) is 0.5, under the optimal conditions, the secondary extraction rate of Li⁺ in LiFePO₄/C powder hydrochloride acid leaching solution by TBP exceeds 92%; Stripping rate of Li⁺ is around 93% after three-stage of stripping with 6 mol·L⁻¹ hydrochloride acid as stripping agent, and the mass fraction of impurities such as Fe³⁺ in the organic phase is less than 1% after stripping. This method enables the separation rate of lithium from spent lithium iron phosphate battery to exceed 83%, achieving the regeneration of lithium resources in spent lithium iron phosphate batteries.

Key words: spent lithium iron phosphate batteries; TBP; lithium metal; extraction

2020 年我国新能源汽车的产销量需突破 200 万辆, 到 2025 年新能源汽车占汽车产销量的 25% 以上^[1-4]。磷酸铁锂电池与三元电池作为新能源汽车的主要储能器件, 其报废量随着新能源汽车使用量的不断攀升而激增。根据相关研究预测, 2020 年我国动力电池报废量为 50 万 t, 2025 年将达到为 130 万 t 以上^[5-7]。

目前废动力电池回收处理研究多针对三元电池, 采用湿法冶金技术回收其中有价金属^[8-11]。回收废磷酸铁锂电池中金属锂的研究相对较少, 目前现有技术主要为化学沉淀法与固相再生法^[12-14]。化学沉淀法主要的工艺流程为: 调节正极活性材料 LiFePO₄/C 粉末酸浸出液的 pH, 使其中的 Fe³⁺ 与其他杂质金属离子以沉淀的形式去除, 从而达到分离

收稿日期: 2020-08-29; 修回日期: 2021-05-16

作者简介: 王艺博(1993-), 女, 硕士, 工程师, 主要从事固废资源化研究, 17781480363@163.com; 郭玉文(1967-), 男, 博士, 研究员, 主要从事固体废物资源化研究, 通讯联系人, guoyuwen@craes.org.cn。

回收金属锂的目的。Wang 等^[15]用盐酸对经过球磨以及 600℃ 焙烧后的 LiFePO_4/C 粉末进行酸浸,之后向含有 Fe^{3+} 与 Li^+ 的酸浸出液添加 6 mol/L 的氨水,在 pH 为 2 时 Fe^{3+} 以 FePO_4 的形式沉淀,继续添加氨水同时添加 Na_3PO_4 在 pH 达到 7 后 Li^+ 以 Li_3PO_4 的形式沉淀。Zheng 等^[16]用 H_2SO_4 酸浸经过高温处理的 LiFePO_4/C 粉末,向所得到的酸浸出液中逐滴添加氨水,当 pH 为 2 时出现 FePO_4 沉淀,最后添加饱和 NaCO_3 以回收金属锂。利用化学沉淀法回收废磷酸铁锂电池中金属锂, Fe^{3+} 等杂质金属的去除率一般小于 95%,且在沉淀除杂过程中会造成 Li^+ 的损失,严重影响所得到的锂产品纯度,同时也大大减小了金属锂的回收率。高温固相再生法主要工艺为向经过高温焙烧所得的 LiFePO_4/C 粉末中补充添加相应的组成元素,通过热还原以及球磨等技术制备得到磷酸铁锂电池正极材料前驱体,其中 Li_2CO_3 、 FeSO_4 等为最常见的锂源与铁源。Song 等^[17]将新 LiFePO_4 材料与回收所得到的废磷酸锂电池正极活性材料按质量比 3:7 进行混合,在 700℃ 下高温焙烧 8 h 得到再生材料,再生材料的电容可以达到 144 $\text{mA} \cdot \text{h}/\text{g}$ 。Li 等^[18]向经过球磨的废 LiFePO_4/C 粉末中添加 Li_2CO_3 作为补充锂源,在 650℃ 的温度下于 Ar/H_2 混合气体中反应 1 h,得到的再生 LiFePO_4/C 粉末首次放电电容可以达到 147 $\text{mA} \cdot \text{h}/\text{g}$ 。高温固相再生技术工艺原理简单,但因不同的磷酸铁锂电池中主要组成元素含量具有差异性,所以很难保证合成材料的性能。

利用可以高效分离提取目标金属离子的溶剂萃取法,以磷酸三丁酯(TBP)为萃取剂^[19-21],分离回收废磷酸铁锂电池中 LiFePO_4/C 粉末盐酸浸出液中 Li^+ 。以 Fe^{3+} 作为协萃离子时,对 Li^+ 进行促协同萃取时效果最佳^[22-25]。笔者利用磷酸铁锂电池正极材料 LiFePO_4/C 主要组成元素中含有铁、锂,在盐酸酸浸出溶液中会同时含有 Fe^{3+} 、 Li^+ 以及 Cl^- ,具备 TBP 萃取溶液中 Li^+ 的条件特点,对其中的锂进行萃取/反萃回收。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

实验中所使用的电池为施耐尔公司生产 3.2 V 磷酸铁锂动力电池(型号:32650),其正极活性材料 LiFePO_4/C 中主要的金属质量分数如表 1 所示。

表 1 磷酸铁锂电池正极活性材料中各金属质量分数

序号	1	2	3	4	5	6	7
金属种类	锂	铁	钠	锰	锡	锌	镍
质量分数/%	5	34	0.07	0.02	0.01	0.009	0.005

实验中所使用的其他试剂情况如表 2 所示。

表 2 实验试剂

化学式	纯度/%	级别	生产厂家
$\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	>97	AR	国药集团化学试剂有限公司
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	>98	AR	国药集团化学试剂有限公司
TBP	≥98.5	AR	国药集团化学试剂有限公司
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	>99	AR	天津市津科精细化工研究所
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	>97	AR	天津市津科精细化工研究所
煤油	—	CP	天马(克拉玛依)石油有限公司

1.2 实验方法

1.2.1 TBP 萃取配制的模拟酸浸出液中 Li^+ 机制研究

分别以 2、4、6 mol/L 以及 8 mol/L 的盐酸与 H_2O_2 (盐酸与 H_2O_2 的体积比为 7:3)为酸浸出剂,酸浸废磷酸铁锂电池正极 LiFePO_4/C 粉末,得到酸浸出液中离子组成。酸浸时间为 2 h,固液比为 1:10, H_2O_2 逐滴加入,反应结束后用循环式多用真空仪(SHZ-III, Shanghai)进行固液分离,抽滤过程中使用蒸馏水洗涤,得到的酸浸出液定容至 50 mL。按实验所得的酸浸出液中各离子浓度,用相应的化学药品配制模拟酸浸出液,分别以 FeCl_3 、 $\text{FeCl}_3 + \text{MgCl}_2$ 与 $\text{FeCl}_3 + \text{AlCl}_3$ 为氯离子供给剂,补充添加 TBP 萃取 Li^+ 所需的氯离子浓度(6 mol/L)。使用体积分数为 60%的 TBP(以煤油稀释)对其中 Li^+ 进行萃取,所有萃取实验在 150 mL 三角瓶及台式恒温振荡反应器(THZ-D, Pei, Shanghai)中反应 30 min,转速为 200 r/min。反应结束后将液体置于 150 mL 分液漏斗中静置 10 min,得到上层萃取有机相与下层萃余水相。

1.2.2 TBP 萃取/反萃模拟酸浸出液中 Li^+ 最佳条件研究

改变 FeCl_3 、 AlCl_3 、 LiCl 添加量,调节模拟酸浸出液中 $\text{Fe}^{3+}/\text{Li}^+$ 摩尔比、 Li^+ 浓度以及 Cl^- 浓度,用体积分数为 60%的 TBP(以煤油稀释)对其中的 Li^+ 进行萃取,从而得到 TBP 萃取模拟配制酸浸出液中 Li^+ 最佳条件,所有萃取实验操作步骤与 2.2.1 中相同。

反萃取实验分别用 4、6、8、10 mol/L 的盐酸对

萃取有机相中 Li^+ 进行反萃,以得到最佳的反萃剂。反萃取实验用 150 mL 三角瓶在台式恒温振荡反应器 (THZ-D, Pei, Shanghai) 中进行,反应时间为 30 min,转速为 200 r/min。反应结束后将液体置于 150 mL 分液漏斗中静置 10 min,得到上层反萃余有机相与下层反萃水相。

1.2.3 废磷酸铁锂电池中金属锂的萃取分离研究

手工拆解剥去电池金属外壳得到废磷酸铁锂电池正极,用物理机械方法使正极活性材料与集流体铝箔分离,将得到的正极活性材料研磨过筛(100目),得到磷酸铁锂正极活性材料 LiFePO_4/C 粉末。用盐酸与 H_2O_2 作为酸浸出体系对得到的 LiFePO_4/C 粉末酸浸,酸浸出实验在 100 mL 烧杯中进行,时间为 2 h,固液比为 1:10, H_2O_2 逐滴加入,反应结束后用循环式多用真空仪 (SHZ-III, Shanghai) 固液分离,抽滤过程中使用蒸馏水洗涤,得到的酸浸出液定容至 50 mL。

调控酸浸出液中的 Fe^{3+} 与 Cl^- 浓度,使其浓度达到 1.2.2 所得到的最佳萃取条件。用体积分数为 60% 的 TBP 对 LiFePO_4/C 盐酸浸出液中 Li^+ 进行萃取,设定萃取相比 (O/A) 分别为 0.5、1、1.5、2。用 1.2.2 得到的最佳反萃剂对有机相中的 Li^+ 进行反萃。其中萃取与反萃取实验过程与 1.2.2 中相同。

1.3 分析方法

利用高分辨拉曼光谱仪 (LabRAM HR Evolution) 对萃取有机相物进行定性表征,测试条件:532 nm 激光器,10 倍物镜,100% 功率;扫描时间为 60 s,累加次数 1 次。

利用原子吸收光谱仪 (Z-2000-AAS, HITACHI, Tokyo, Japan) 对水相中 Li^+ 、 Fe^{3+} 浓度进行测定;水相中 Al^{3+} 浓度用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-OES-6300, Thermo Fisher Scientific, America) 进行测定;利用离子质谱仪 (ICS-1000) 对水相中 Cl^- 浓度进行测定;有机相中的所有金属阳离子浓度均依据物料衡算得到;溶液中 Li^+ 萃取率计算式为:

$$E_{(\text{Li})} = (C_{\text{org}}/C_{\text{aq}}) \times 100\% \quad (1)$$

其中: C_{org} 为反应平衡后有机相中锂离子浓度; C_{aq} 为反应前水相中锂离子浓度。

2 结果与讨论

2.1 萃取机制分析

在固液比为 1:10 条件下,用不同浓度盐酸酸浸正极活性材料 LiFePO_4/C 粉末 2 h,所得酸浸出液中

主要离子浓度如图 1 所示。从图 1 中可以看出,在不同浓度盐酸以及在不同盐酸与过氧化氢体积比酸浸所得的浸出液中均含有一定量的 Fe^{3+} 、 Li^+ ,具备形成络合阴离子 $[\text{FeCl}_4]^-$ 的离子条件。

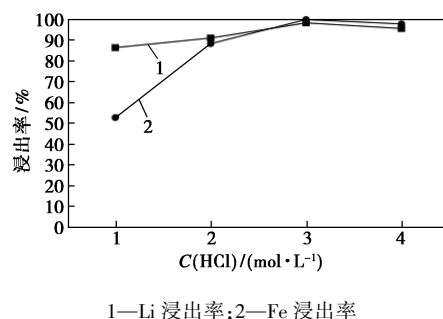


图 1 主要金属离子酸浸出率

由于酸浸出液中 Cl^- 浓度较低,为使溶液中可以形成 $[\text{FeCl}_4]^-$,以金属氯盐作为氯离子供给剂添加补充 TBP 萃取 Li^+ 所需的 Cl^- 。为得到最佳的氯离子供给剂,在保证萃取体系中有协催金属离子 Fe^{3+} 的前提下,分别采用 FeCl_3 、 $\text{FeCl}_3 + \text{MgCl}_2$ 以及 $\text{FeCl}_3 + \text{AlCl}_3$ 作为氯离子供给剂向配制的模拟酸浸出溶液中提供 6 mol/L 的 Cl^- ,不同氯离子供给剂对萃取率的影响如表 3 所示。由表 3 中可以看出,当相比 (O/A) 为 1,以 $\text{FeCl}_3 + \text{AlCl}_3$ 为氯离子供给剂, TBP 对模拟配酸浸出液中 Li^+ 的萃取率达 98% 以上,相较于其他 2 种氯离子供给剂效果最佳。这是由于在萃取的过程中加入易溶于水但本身不被萃取的金属无机盐后,溶液会发生盐析作用,使溶液中的自由水分子质量减小,导致被萃取目标离子在水相中的相对浓度增加,有效提高目标金属离子的萃取率。金属无机盐的盐析作用强弱与其中金属在溶液中的电荷数以及离子半径密切相关。金属离子价态越高,对目标金属离子的水化层影响越大,使其越易脱水,盐析作用越强^[26-28]。由于 Al^{3+} 的离子价数高于 Mg^{2+} 且离子半径小于 Fe^{3+} ,所以在三者中 Al^{3+} 具有最强的盐析效应,因此选用 FeCl_3 与 AlCl_3 为氯离子供给剂。

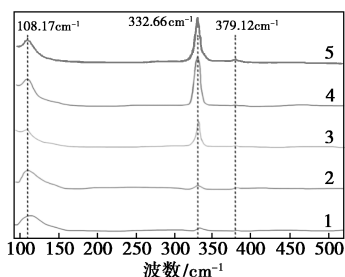
表 3 不同氯离子供给剂对萃取率的影响

序号	氯离子供给剂	萃取率/%
1	FeCl_3	67.4
2	$\text{FeCl}_3 + \text{MgCl}_2$	82.5
3	$\text{FeCl}_3 + \text{AlCl}_3$	98.3

以 $\text{FeCl}_3 + \text{AlCl}_3$ 为氯离子供给剂,固定配制模拟酸浸出液中 $\text{Fe}^{3+}/\text{Li}^+$ 摩尔比为 1.5,改变其中 Li^+ 浓

度,利用拉曼光谱仪分析 TBP 萃取 Li^+ 后的有机相,结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出,在 108.17 、 332.66 cm^{-1} 与 379.12 cm^{-1} 依次出现 $[\text{FeCl}_4]^-$ 特征峰^[29-30],因此,由 $\text{FeCl}_3+\text{AlCl}_3$ 为氯离子供给剂,使用 TBP 对配制的模拟酸浸出液中 Li^+ 进行萃取后,有机相中存在络合阴离子 $[\text{FeCl}_4]^-$ 。将拉曼光谱中的波峰数据进行拟合得出其波峰面积,如图 3 所示。从图 3 中可以看出,络合阴离子 $[\text{FeCl}_4]^-$ 特征峰的面积随着 Li^+ 质量浓度的变化而不同,且将不同的峰面积进行线性拟合后,可以得出其线性一次方程:

$$y = 189.2x + 509.1 \quad (2)$$



1—0.05 g/L;2—0.5 g/L;3—1.0 g/L;4—1.5 g/L;5—2 g/L

图 2 萃取有机相拉曼光谱图

由式(2)可以证明有机相中的络合阴离子 $[\text{FeCl}_4]^-$ 的含量随着溶液中 Li^+ 质量浓度的增加而增加,呈现正相关性,因此,在此萃取体系中, Li^+ 是以 $[\text{LiFeCl}_4] \cdot n\text{TBP}$ 的形式萃取,具体过程如下:

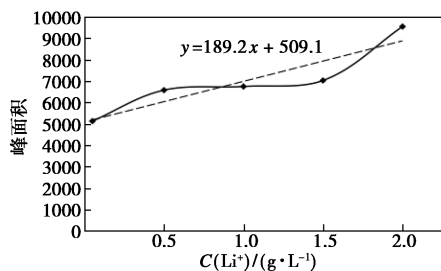
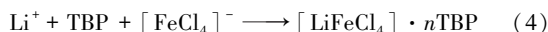
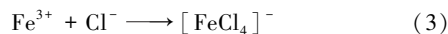


图 3 波峰面积与 Li^+ 质量浓度的关系

2.2 TBP 萃取 Li^+ 的最佳条件研究

2.2.1 $\text{Fe}^{3+}/\text{Li}^+$ 摩尔比对萃取率的影响

当 $\text{FeCl}_3+\text{AlCl}_3$ 作为氯离子供给剂向模拟配制的酸浸出液中提供 6 mol/L 的氯离子时,不同 $\text{Fe}^{3+}/\text{Li}^+$ 摩尔比对萃取率的影响如图 4 所示。由图 4 中可以看出,当 $\text{Fe}^{3+}/\text{Li}^+$ 摩尔比在 $1.0\sim 3.0$ 之间时, Li^+ 的萃取率都在 90% 以上;在 $\text{Fe}^{3+}/\text{Li}^+$ 摩尔比为 1.5 时,萃取效果最佳达到 98% 以上;当 $\text{Fe}^{3+}/\text{Li}^+$ 摩尔比大于 1.5 后 Li^+ 的萃取率略有下降,这是由于此

时溶液体系中存在有过量的 Fe^{3+} ,与溶液中的 Li^+ 产生竞争关系,从而降低了 Li^+ 的萃取率。

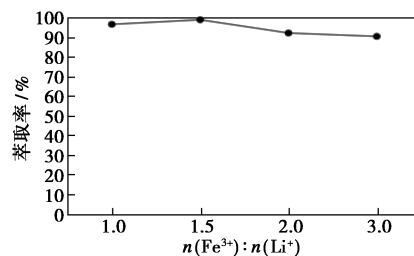
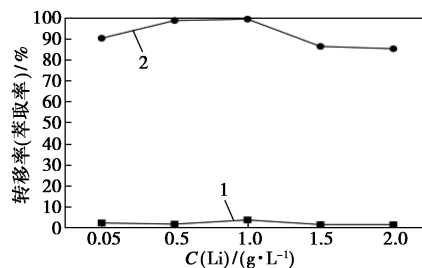


图 4 $\text{Fe}^{3+}/\text{Li}^+$ 摩尔比对萃取率的影响

2.2.2 Li^+ 质量浓度对萃取率的影响

为使萃取体系适用废磷酸铁锂电池中金属锂的回收,在由 $\text{FeCl}_3+\text{AlCl}_3$ 提供 6 mol/L 的氯离子且保证 $\text{Fe}^{3+}/\text{Li}^+$ 摩尔比为 1.5 时,使用萃取剂对不同质量浓度的 Li^+ 进行萃取,实验结果如图 5 所示。由图 5 中可以看出,当 Li^+ 质量浓度在 $0.05\sim 2\text{ g/L}$ 之间时其萃取率都在 85% 以上,满足萃取的基本要求,且 Li^+ 质量浓度为 1 g/L 时萃取率达到 99% 以上。同时,在萃取过程中 Al^{3+} 并不会伴随 Li^+ 同步转移进入有机相中,减少了有机相中的杂质离子。



1—Al 的转移率;2—Li 的萃取率

图 5 Li^+ 质量浓度对萃取率的影响

2.2.3 Cl^- 浓度对萃取率的影响

由于同离子效应在溶液中需要有过量的 Cl^- ,以保证 TBP 对溶液中 Li^+ 的萃取率。当 $\text{Fe}^{3+}/\text{Li}^+$ 摩尔比为 1.5 时, Cl^- 浓度对萃取率的影响如图 6 所示。由图 6 中可以看出,当 Cl^- 浓度不足 2 mol/L 时, Li^+ 萃取率不足 10% ;其后随着 Cl^- 浓度的增大萃

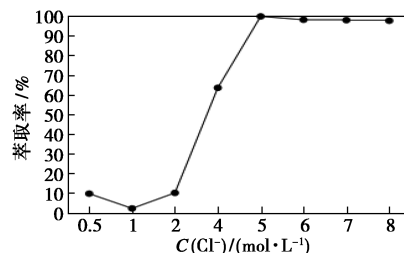
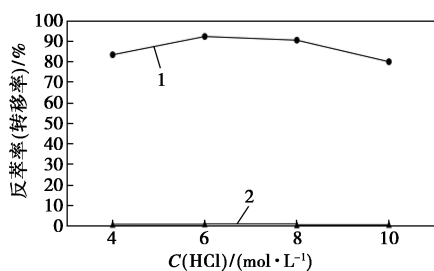


图 6 Cl^- 浓度对萃取率的影响

取率也不断增加,当 Cl^- 浓度为 5 mol/L 时, Li^+ 萃取率提高到 99% ;继续增加 Cl^- 浓度以后, Li^+ 萃取率变化很小,因此,最佳 Cl^- 浓度为 5 mol/L 。

2.3 最佳反萃条件

不同浓度盐酸对有机相中 Li^+ 进行反萃的实验结果如图7所示。由图7中可以看出,用 6 mol/L 的盐酸为反萃剂时,其一次反萃率为 91% ;当盐酸浓度大于 6 mol/L 后, Li^+ 的反萃率有所下降。同时,在使用高浓度盐酸作为反萃剂时,协萃离子 Fe^{3+} 的同步转移率低于 1% ,为得到高纯度锂产品提供保障。



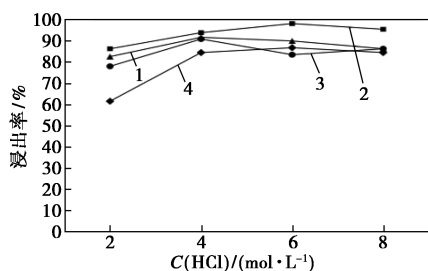
1—Li 反萃率;2—Fe 转移率

图7 不同浓度盐酸反萃取效率

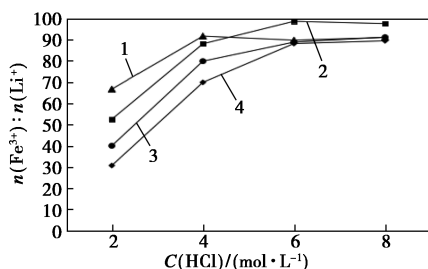
2.4 废磷酸铁锂电池中金属锂分离萃取与反萃

2.4.1 酸浸出

不同浓度盐酸及不同的盐酸与 H_2O_2 体积比下对 LiFePO_4/C 粉末酸的浸出结果如图8所示。由图8中可以看出,盐酸浓度、盐酸与 H_2O_2 体积比均



(a) 不同酸浸出体系中 Li^+ 浸出率



(b) 不同酸浸出体系中 $\text{Fe}^{3+}/\text{Li}^+$ 的摩尔比

1— $V(\text{HCl}):V(\text{H}_2\text{O}_2)=4:1$;2— $V(\text{HCl}):V(\text{H}_2\text{O}_2)=7:3$;

3— $V(\text{HCl}):V(\text{H}_2\text{O}_2)=3:2$;4— $V(\text{HCl}):V(\text{H}_2\text{O}_2)=1$

图8 不同酸浸出体系

对 Li^+ 的酸浸出率造成一定的影响,其中当盐酸与 H_2O_2 的体积比为 $7:3$ 、盐酸浓度为 6 mol/L 时, Li^+ 的浸出率最大达到了 98% ,而此时酸浸出液中 Li^+ 的质量浓度为 1 g/L 左右,为后续取得良好的萃取效果奠定了基础。

用TBP为萃取剂对 Li^+ 进行萃取时, Fe^{3+} 为重要的协萃离子,且应保证 $\text{Fe}^{3+}/\text{Li}^+$ 的摩尔比在一定的范围内才可以达到良好的萃取效果。由图8(b)可以看出,在不同的酸浸出体系下, $\text{Fe}^{3+}/\text{Li}^+$ 的摩尔比有一定的程度的变化,但当盐酸浓度为 6 mol/L 且盐酸与 H_2O_2 的体积比为 $7:3$ 时, $\text{Fe}^{3+}/\text{Li}^+$ 的摩尔比最大,达到 0.87 。基于对废旧锂电池的充分回收利用,在后续研究中用 6 mol/L 的盐酸作为酸浸出液,且保证盐酸与 H_2O_2 的体积比为 $7:3$ 。

2.4.2 萃取/反萃

向 LiFePO_4/C 粉末酸浸出液中补充添加 $\text{FeCl}_3 + \text{AlCl}_3$,使其中的 Cl^- 浓度为 5 mol/L 且 $\text{Fe}^{3+}/\text{Li}^+$ 摩尔比为 1.5 ,相比(O/A)在 $0.5\sim 2$ 之间变化时,TBP对 Li^+ 的萃取情况如图9所示。由图9中可以看出,在不同相比下 Li^+ 的一次萃取率不足 50% ,远低于模拟配制溶液中TBP对 Li^+ 的萃取率,这是由于在 LiFePO_4/C 粉末的酸浸出液中含有 PO_4^{3-} 等一些对 Li^+ 萃取具有干扰的离子。向一次萃取所得的萃余液中再次补充添加 FeCl_3 和 AlCl_3 ,使其中的 Cl^- 浓度再次达到 5 mol/L ,同时 $\text{Fe}^{3+}/\text{Li}^+$ 摩尔比为 1.5 。在二级萃取后可以得到酸浸出液中 Li^+ 总萃取率达到 90% 以上,最佳相比(O/A)为 0.5 ,此时萃取率可以达到 92% 以上。用 6 mol/L 的盐酸为反萃剂,对有机相中的 Li^+ 进行反萃,在经过三级萃取后其反萃率为 93% 。

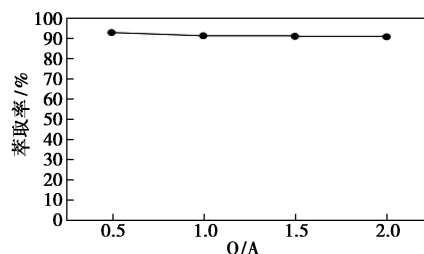


图9 磷酸铁锂电池中 Li^+ 萃取率

3 结论

(1)以 $\text{FeCl}_3 + \text{AlCl}_3$ 为氯离子供给剂补充萃取必要的 Cl^- 后,溶液中 Li^+ 是以 $[\text{LiFeCl}_4] \cdot n\text{TBP}$ 的络合形式被萃取。

(2) 以 TBP 为萃取剂萃取溶液中 Li^+ 的最佳条件为: $\text{Fe}^{3+}/\text{Li}^+$ 的摩尔比为 1.5、 Cl^- 浓度为 5 mol/L。

(3) 通过调控 LiFePO_4/C 粉末盐酸酸浸出液中 Fe^{3+} 、 Li^+ 以及 Cl^- 浓度达到最佳萃取条件, 在相比 (O/A) 为 0.5 时, TBP 对其中 Li^+ 的二级萃取率达到 92% 以上。以 6 mol/L 为反萃剂, 三级反萃后 Li^+ 回收率约为 93%。

(4) 以 TBP 为萃取剂分离废磷酸铁锂电池中金属锂, 其分离率可达到 83% 以上, 且分离后 Fe^{3+} 等杂质质量分数低于 1%。

参考文献

- [1] Tan R, Tangd, Lin B. Policy impact of new energy vehicles promotion on air quality in Chinese cities[J]. *Energy Policy*, 2018, 118:33-40.
- [2] Cai B F, Zhang L X. Urban CO_2 emissions in China: Spatial boundary and performance comparison[J]. *Energy Policy*, 2014, 66 (Complete) :557-567.
- [3] 中华人民共和国中央人民政府网. 国务院关于印发“十三五”国家战略性新兴产业发展规划的通知[EB/OL]. [2016-11-29] <http://www.gov.cn/>
- [4] 中华人民共和国科学技术部网. 工业和信息化部 国家发展改革委 科技部关于印发《汽车产业中长期发展规划》的通知[EB/OL]. [2017-4-6] <http://www.most.gov.cn/>
- [5] 张淑英, 李天钰. 中国新能源汽车动力电池报废量预测与对策建议—基于蒙特卡洛模拟的预测[J]. *环境与可持续发展*, 2019, 44(6) :101-105.
- [6] 宋岷洧, 阮久莉. 基于不同模型的动力电池报废量预测比较[C]. *环境工程 2019 年全国学术年会论文集(下册)*, 2019, 37: 728-731.
- [7] 彭结林, 朱华炳, 何双华. 基于 Stanford 模型的动力电池报废量估算研究[J]. *机械制造与自动化*, 2018, 47(5) :206-209.
- [8] Chen X P, Kang D Z, Cao L, et al. Separation and recovery of valuable metals from spent lithium ion batteries: Simultaneous recovery of Li and Co in a single step[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 210:690-697.
- [9] Zhang J J, Hu J T, Zhang W J, et al. Efficient and economical recovery of lithium, cobalt, nickel, manganese from cathode scrap of spent lithium-ion batteries [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 204:437-446.
- [10] Fan B, Chen X, Zhou T, et al. A sustainable process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries [J]. *Waste Manag Res*, 2016, 34(5) :474-481.
- [11] Huang T, Liu L F, Zhang S W. Recovery of cobalt, lithium, and manganese from the cathode active materials of spent lithium-ion batteries in a bio-electro-hydrometallurgical process[J]. *Hydrometallurgy*, 2019, 188:101-111.
- [12] Chen J, Li Q, Song J, et al. Environmentally friendly recycling and effective repairing of cathode powders from spent LiFePO_4 batteries [J]. *Green Chem*, 2016, 8: C5GC02650D.
- [13] Kim H S, Shin E J. ChemInform abstract: Re-synthesis and electrochemical characteristics of LiFePO_4 cathode materials recycled from scrap electrodes[J]. *Cheminform*, 2013, 34(3) :851-855.
- [14] 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 Chemistry & Engineering*, 2019.
- [15] Wang X, Wang X Y, Zhang R, et al. Hydrothermal preparation and performance of LiFePO_4 , by using Li_3PO_4 , recovered from spent cathode scraps as Li source[J]. *Waste Management*, 2018, 78:208-216.
- [16] Zheng G R J, Zhao L, Wang W H, et al. Optimized Li and Fe recovery from spent lithium-ion batteries via a solution-precipitation method[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(49) :43613-43625.
- [17] Song X, Hu T, Liang C, et al. Direct regeneration of cathode materials from spent lithium iron phosphate batteries using a solid phase sintering method[J]. *RSC Adv*, 2017, 7(8) :4783-4790.
- [18] Li X L, Zhang J, Song D W, et al. Direct regeneration of recycled cathode material mixture from scrapped LiFePO_4 batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 345:78-84.
- [19] Zhou Z Y, Qin W, Liang S K, et al. Recovery of lithium using tributyl phosphate in methyl isobutyl ketone and FeCl_3 [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51 (39) : 12926-12932.
- [20] Wei X, Liang S K, Zhou Z Y, et al. Extraction of lithium from salt lake brine containing borate anion and high concentration of magnesium[J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 166:9-15.
- [21] Gou Z M, Zhu S L. Extraction of lithium from brine containing high concentration of magnesium by tri-n-butyl phosphate dissolved in kerosene[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 1998, 6 (2) :124-129.
- [22] Wei X, Liang S K, Zhou Z Y, et al. Lithium recovery from salt lake brine by counter-current extraction using tributyl phosphate/ FeCl_3 in methyl isobutyl ketone[J]. *Hydrometallurgy*, 2017, 171:27-32.
- [23] 张燕辉, 李丽娟, 李晋峰, 等. 磷酸三丁酯从盐湖卤水中萃取锂的机理研究[J]. *无机盐工业*, 2012, 44(3) :12-15, 24.
- [24] Zhou Z Y, Qin W, Fei W Y, et al. A study on stoichiometry of complexes of tributyl phosphate and methyl isobutyl ketone with lithium in the presence of FeCl_3 [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2012, 20(1) :36-39.
- [25] 石成龙, 贾永忠, 景燕. 离子液体-磷酸三丁酯体系分离盐湖卤水镁锂[J]. *化工学报*, 2015, 66(S1) :253-259.
- [26] Dong H S, Fan Z, Wang B, et al. Hydrate-based reduction of heavy metal ion from aqueous solution [J]. *Energy Procedia*, 2017, 105: 4706-4712.
- [27] Song Y C, Dong H S, Yang L, et al. Hydrate-based heavy metal separation from aqueous solution [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6:21389.
- [28] 杨丹, 徐文艺. $\text{CuCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系和 $\text{FeCl}_3-\text{H}_2\text{O}$ 体系络合物拉曼光谱研究与溶液拉曼定量分析探索[J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, 31(10) :2742-2746.
- [29] Zhou Z Y, Qin W, Chu Y F, et al. Elucidation of the structures of tributyl phosphate/Li complexes in the presence of FeCl_3 via UV-visible, Raman and IR spectroscopy and the method of continuous variation[J]. *Chemical Engineering Science*, 2013, 101(20) :577-585.
- [30] Saleemi A N, Rieley C D, Nagy Z K. Monitoring of the combined cooling and antisolvent crystallisation of mixtures of aminobenzoic acid isomers using ATR-UV/Vis spectroscopy and FBRM [J]. *Chemical Engineering Science*, 2012, 77(none) :122-129. ■