

钛白废酸制备高性能磷酸铁锂的工艺试验

左珂, 徐彦*

成都大学机械工程学院, 四川 成都

收稿日期: 2026年1月2日; 录用日期: 2026年1月26日; 发布日期: 2026年2月5日

摘要

2025上半年钛白粉产量已达到230.50万吨, 以硫酸法为主制备钛白粉过程中会产生大量废酸。钛白废酸中除含有大量有价元素Fe外, 还含有Ti, Al, Cr等杂质。钛白废酸的处理不当, 不仅会造成环境污染, 更不利于经济的可持续发展。随着新能源的迅速发展, 对锂离子电池的需求日益增多, 磷酸铁锂正极材料凭借着其低成本高性能的特点在锂电池中占据一席之地。针对这一特点, 本工艺开发一条以钛白废酸为铁源, 制备电池级磷酸铁用于合成高性能磷酸铁锂的工艺回收路线。工作中通过沉淀法从高杂的钛白废酸中回收铁, 再经过烧结得到电池级无水磷酸铁, 最后通过固相法合成磷酸铁锂正极材料。通过元素测试(ICP)说明磷酸纯化法的必要性, 扫描电子显微镜(SEM)和X衍射线的分析验证合成工艺的结构可行性, 电化学结果为该材料在1 C克的容量为152.3 mA·h·g⁻¹, 在500圈循环后, 容量保持率为98.1%, 进一步验证该材料商业化的可行性。

关键词

钛白废酸, 磷酸铁, 锂离子电池, 磷酸铁锂

Process Experiment on Preparing High-Performance Lithium Iron Phosphate from Titanium Dioxide Waste Acid

Ke Zuo, Yan Xu*

College of Mechanical Engineering, Chengdu University, Chengdu Sichuan

Received: January 2, 2026; accepted: January 26, 2026; published: February 5, 2026

Abstract

In the first half of 2025, the titanium dioxide production reached 2.305 million tons, with the sulfate

*通讯作者。

process being the primary method for its production, which generates substantial amounts of waste acid. In addition to valuable elements like iron (Fe), the titanium dioxide waste acid also contains impurities, such as titanium (Ti), aluminum (Al), and chromium (Cr). Improper disposal of titanium dioxide waste acid not only causes environmental pollution but also hinders sustainable economic development. With the rapid advancement of new energy technologies, the demand for lithium-ion batteries has been increasing. Lithium iron phosphate (LFP) cathode materials have secured a prominent position in lithium batteries due to their low cost and high performance. Leveraging these advantages, this process develops a recycling route using titanium dioxide waste acid as an iron source to produce battery-grade iron phosphate for synthesizing high-performance lithium iron phosphate. The iron was recovered from highly impure titanium dioxide waste acid via precipitation, followed by sintering to obtain battery-grade anhydrous iron phosphate. Finally, the lithium iron phosphate cathode material was synthesized through a solid-phase method. Elemental testing (ICP) demonstrated the necessity of phosphate purification, while scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction analyses confirmed the structural feasibility of the synthesis process. Electrochemical results showed that the material delivered a capacity of $152.3 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ at 1 C and maintained a capacity retention rate of 98.1% after 500 cycles, further validating its commercial viability.

Keywords

Titanium White Waste Acid, Iron Phosphate, Lithium-Ion Battery, Lithium Iron Phosphate

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

钛白废酸是钛白粉生产过程中产生的高浓度酸性废液、富含大量有价元素 Fe 和少量杂质元素 Ti, Al, Cr 等。每生产一吨的钛白粉会产生质量分数为 20% 的废酸接近 10 吨, 如此大量堆积的废酸对环境 and 资源造成巨大影响[1]。(1) 废酸的堆积占用大量土地资源, 不仅增加投资成本, 还容易造成土地的污染、植被的破坏。(2) 废酸中存在大量的有价元素 Fe, 不能对其进行回收利用, 更是经济的损失、能源的浪费。(3) 废酸中含有大量酸性成分, 储存不当会直接造成水土流失, 对整个生态环境造成巨大的破坏[2]。因此如何实现钛白废酸的综合回收利用具有重大研究意义。

目前, 钛白废酸的处理主要涉及酸液中和、蒸发浓缩、元素综合回收利用、沉淀制备副产品等。其中通过酸碱中和的方法, 将废酸作为酸性调节剂用于工业废水的 pH 中和处理, 实现“以废制废”。但此方法面临运输成本较高和酸液储存不便等问题, 不符合可持续发展方向。单纯通过废液蒸发结晶的方法可直接得到七水硫酸亚铁的产品, 但该方法存在回收率较低(50%), 且杂质元素含量过高的问题[3]。随着新能源的迅速发展, 磷酸铁锂的需求量增长迅速, 利用钛白废酸中的铁作为铁源用于制备磷酸铁锂的方法是元素综合回收利用中的重要一环[4]。

如何将其中有价元素循环利用是目前研究的方向[5], 以钛白废酸为铁源制备高性能磷酸铁锂, 凭借着低成本的优势, 更能够满足《“十四五”新型储能发展实施方案》关于安全和成本的要求, 而高安全、低成本、可持续也是全世界关于新型锂离子电池的发展趋势[6]。为实现钛白废酸的回收和利用, 减少废酸的污染, 本工艺首先以钛白废酸为铁源, 先加入一定量氧化剂, 选用磷酸盐和 pH 缓冲剂调节酸液 pH, 经沉淀工艺后得到粗制磷酸铁, 实现铁元素与其他杂质元素的精准分离。再通过两步酸化纯化[7]的方法

得到电池级磷酸铁。最后, 通过固相合成[8]和高温烧结[9]的方法, 得到商业级磷酸铁锂正极材料。

2. 实验部分

2.1. 实验试剂

磷酸氢二铵 $((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4)$ 购于成都金山化学试剂有限公司。磷酸 (H_3PO_4) , 氨水 $(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})$, 过氧化氢 (H_2O_2) 均购于成都市科隆化学品有限公司, 碳酸锂 (Li_2CO_3) , 葡萄糖(GLU), 乙醇 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})$, 聚乙二醇 6000 (PEG-6000)均购于阿拉丁科技有限公司。商用级磷酸铁锂(LFP)购于浙江华友钴业股份有限公司, 去离子水由实验室制备。

2.2. 材料的制备

2.2.1. 电池级磷酸铁的制备

(1) 沉淀: 原材料选用钛白废酸作为铁源, 先加入 H_2O_2 (作为氧化剂), 将铁离子全部氧化为三价。选用一定质量分数的磷酸氢二铵[10]作为磷源, 适量氨水来调节酸液 pH 至 1.2, 经固液分离后去除杂质元素钛, 我们再通过调节 pH = 1.85, 二次固液分离后得到粗制磷酸铁, 达到对铁离子的选择性沉淀的目的。

(2) 磷酸纯化: 选用 10%磷酸溶液对二水磷酸铁在 85°C 下进行酸煮, 1 h 后进行固液分离。

(3) 硫酸纯化: 用 10%硫酸溶液对经酸煮后的磷酸铁进行溶解, 选用氨水溶液调 pH 至 1.85 进行二次纯化。

(4) 固相烧结: 放入管式炉通入 N_2 , 600°C 烧结 3 h, 得到电池级无水磷酸铁。

2.2.2. 磷酸铁锂正极材料合成

选用上述制备的无水磷酸铁, 按照无水磷酸铁: 碳酸锂: 葡萄糖: 聚乙二醇 6000 = 1.0:0.25:0.05:0.05 的质量比, 混入乙醇溶液在球磨机中以 400 r/min 的转速球磨 10 h, 均匀混合得到磷酸铁锂混合物, 将磷酸铁锂混合物放入 100°C 烘箱干燥 2 h, 转至管式炉通入 N_2 , 300°C 烧结 3 h, 700°C 烧结 10 h, 冷却至室温, 将材料进行研磨至粉末状。

2.2.3. 极片的制备及电池组装

将磷酸铁锂、乙炔黑和 PVDF 按照 8:1:1 的质量比进行研磨, 待充分混合后装入 5 ml 离心管中, 加入适量的 NMP 进行搅浆工序。利用涂布机, 选用合适刮刀, 将浆料涂布在铝箔上。放入 80°C 真空烘箱中干燥 8 h。烘干后, 将极片切为 12 mm 的圆片正极。

选用上述磷酸铁锂及商业级磷酸铁锂为正极组成扣式半电池(CR2032), 选用电解液成分为 1MLiPF₆ in EC/DEC = 1:1 10wt %FEC, 电池隔膜采用直径为 18 mm 的聚丙烯隔膜圆片, 以 18 mm 的金属锂片为负极, 电池在充满氩气的手套箱内进行组装(水分和氧气含量均低于 1 ppm)。

3. 结果与讨论

3.1. 元素含量分析

首先对 a- $\text{FePO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 进行 ICP 测试。结果如表 1 所示, a- $\text{FePO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的铁含量为 30.81 wt.%, 磷含量为 15.49 wt.%, 铁磷比高达 1.11 (表 2)。同时, 还带有部分杂质金属如 Al 含量为 0.233 wt.%, Cr、Ni 和 Mg 含量分别为 0.011 wt.%, 0.002 wt.% 和 0.040 wt.%。由于杂质元素的存在和铁磷的失衡会直接导致 a- $\text{FePO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 出现结构问题[11], 进一步影响 LiFePO_4 的性能。本实验先通过磷酸纯化的方法得到 b- $\text{FePO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和进一步硫酸纯化的方法得到 c- $\text{FePO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。如表 2 所示, b- $\text{FePO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的铁磷比从 1.10 优化到 1.02, 但是其中杂质含量基本没有减少(表 1), 为解决杂质元素的过多的问题, 本实验又通过硫酸

纯化的方法，将 $\text{b-FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 完全溶解在一定浓度的硫酸溶液中，再加入碱性溶液使其重新结晶通过对 pH 的精准调控，完成对杂质元素的去除，得到 $\text{c-FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。表 1 和表 2 表明， $\text{c-FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中的杂质含量基本被去除，并且铁磷比也基本维持不变，从而实现了磷酸铁的纯度和元素比例的优化。此外，为了验证两步纯化的必要性，直接对 $\text{a-FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 进行硫酸纯化工艺得到 $\text{d-FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。结果表明， $\text{d-FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中的杂质同样得到去除，但铁磷比为 1.09，元素比例仍然失衡。综上所述，元素比例优化工艺通过简单的加热搅拌反应，使得铁离子和磷酸根离子在溶液中重新配位，铁磷比更趋近于平衡。此外，硫酸纯化工艺阻碍了杂质在低 pH 值下的二次沉淀，通过固液分离达到除杂目的。

Table 1. ICP results of a, b, c, d- $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
表 1. a, b, c, d- $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 ICP 结果

	元素	Fe	P	Al	Cr	Ni	Mg
a- $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	含量(wt.%)	30.81	15.49	0.233	0.011	0.002	0.040
b- $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	含量(wt.%)	30.32	16.44	0.221	0.011	0.002	0.038
c- $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	含量(wt.%)	30.13	16.34	0.032	0.001	0.000	0.001
d- $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	含量(wt.%)	30.39	15.42	0.037	0.009	0.000	0.001

Table 2. Iron-to-phosphorus ratio of a, b, c, d- $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
表 2. a, b, c, d- $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的铁磷元素比例

	a- $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	b- $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	c- $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	d- $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Fe/P	1.10	1.02	1.01	1.09

3.2. 物相分析

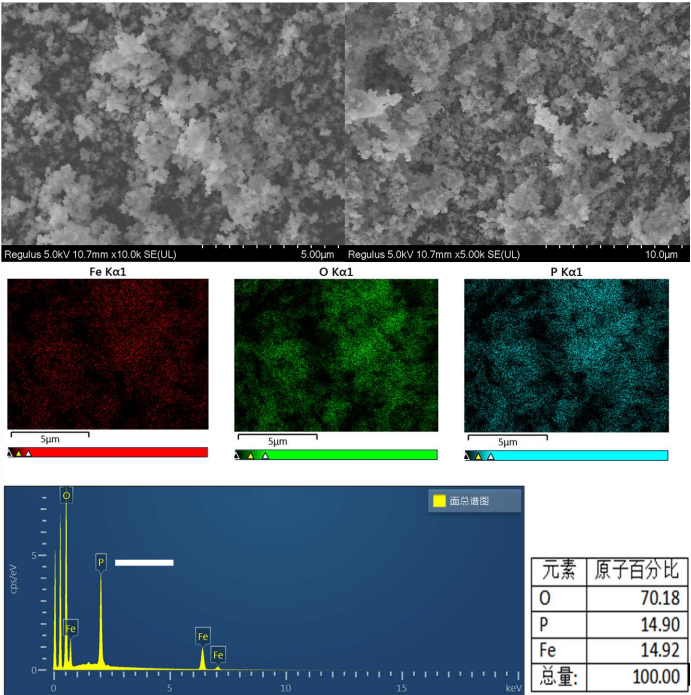


Figure 1. SEM image of c-FePO_4 and corresponding EDS spectra and quantitative analysis of Fe, O, and P
图 1. c-FePO_4 的 SEM 图及对应的 Fe、O、P 的 EDS 图谱及定量分析

为了进一步研究合成材料 $c\text{-FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的结构特点, 利用电镜(SEM)对其进行观察, $c\text{-FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 经过磷酸化酸煮和硫酸法纯化后, 具有极好的磷铁比(表 2), 得益于磷酸酸煮过程为其提供了良好的结晶环境[12], 随后硫酸对其纯化更是进一步的完成除杂目的, 使得 $c\text{-FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的颗粒呈结晶性、球形、均匀分布, 具有较高的纳米化程度(图 1)。再通过扫描电镜下 C-FePO_4 的能量色散 X 射线(EDS)元素映射显示材料中 Fe, P, O 元素分布均匀, 通过面总谱图的定量分析进一步说明两步纯化法对 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 材料合成的重要性[13]。

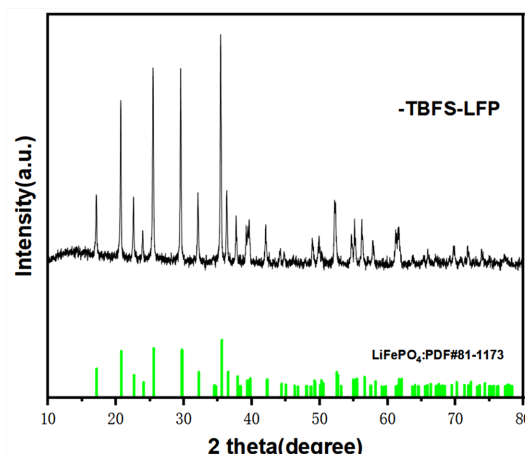


Figure 2. XRD pattern of TBFS-LFP
图 2. TBFS-LFP 的 XRD 图

用 X 射线衍射(XRD)表征了用 $c\text{-FP}$ 制备的 TBFS-LFP 样品的结构。TBFS-LFP 的 XRD 谱图(图 2)显示出清晰的 Bragg 衍射峰[14], 对应于具有 Pnma 空间基团的 LiFePO_4 的标准正交结构(PDF 81-1173), 未观察到有杂质峰, 进一步表明实验制备方法的可行性。

3.3. 电化学性能

如图 3 所示, TBFS-LFP 电池在 $0.1\text{ C}/1\text{ C}$ 下的首次充电/放电比容量分别为 $160.3/161.2$ 和 $150.7/152.3\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。计算得到的 TBFS-LFP 的首次充放电效率分别为 99.23%和 99.45%因此 TBFS-LFP 满足 98%首次充放电效率的预期目标(如表 3)。

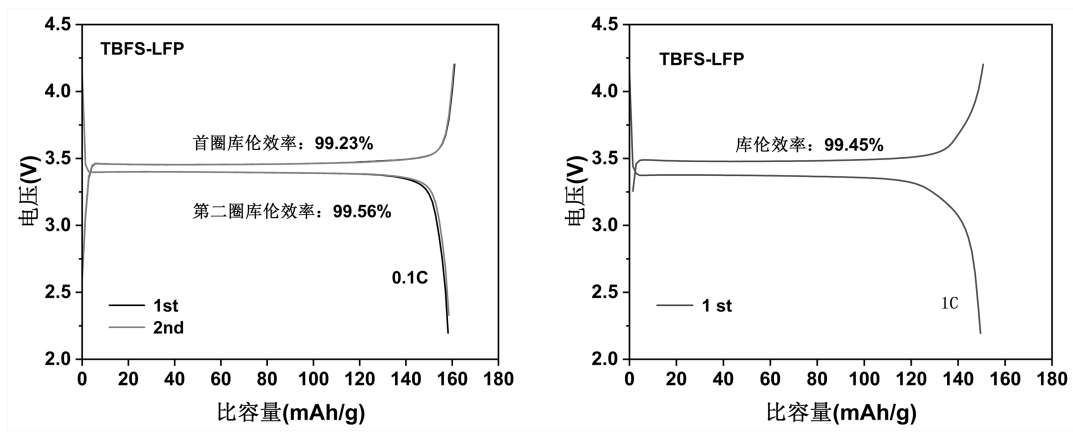
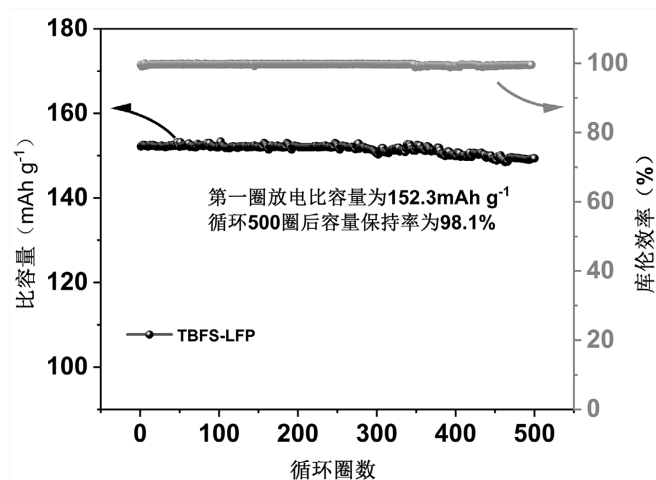


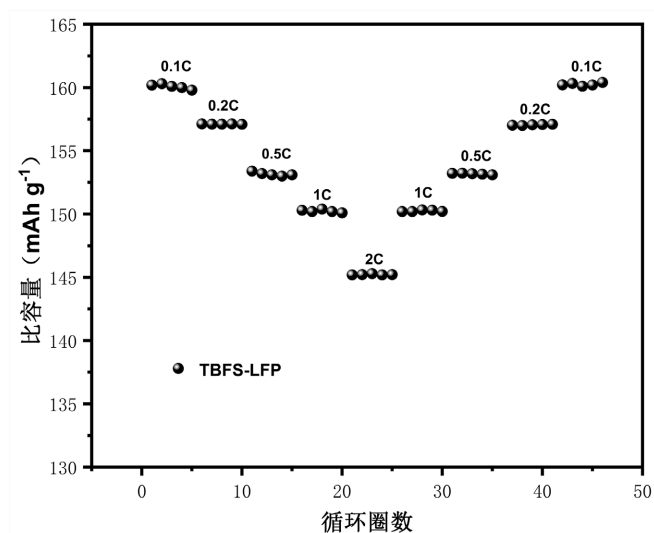
Figure 3. Charge discharge curve of TBFS-LFP at $0.1\text{ C}/1\text{ C}$
图 3. TBFS-LFP 在 $0.1\text{ C}/1\text{ C}$ 下充放电曲线

Table 3. Performance indicators of lithium iron phosphate**表 3.** 磷酸铁锂性能指标

项目	指标
0.1C 克容量, $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	≥ 155
1C 克容量, $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	≥ 150
循环保持率(500 圈)	$\geq 90\%$

**Figure 4.** Cycle performance of TBFS-LFP at 1 C**图 4.** TBFS-LFP 在 1 C 下的循环性能

如图 4 所示, 1 C 下进行的长循环测试结果证明 TBFS-LFP 在 500 次循环后的放电比容量为 $149.4\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率分别为 98.1%。由于 $\text{c-FePO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 较好的纳米化程度, 使得 TBFS-LFP 具有极好的导电性, 从而表现出优良的循环稳定性。

**Figure 5.** The magnification performance of TBFS-LFP**图 5.** TBFS-LFP 的倍率性能

如图 5 所示, TBFS-LFP 在 0.1 C、0.2 C、0.5 C、1 C 和 2 C 下分别提供 160.1、157.8、154.3、150.5、

145.1 mAh·g⁻¹ 的容量。具有极佳的倍率性能, 在各个倍率下, 均释放出较高的电化学比容量, 且恢复到低倍率后, 再次展现出优异的性能。

4. 总结

本工艺以钛白废酸中的铁为铁源, 磷酸氢二铵为磷源, 通过调控 pH 终点的方法, 铁以沉淀物磷酸铁的形式完成与其他杂质元素精准分离, 依次通过磷酸酸煮法优化磷酸铁的磷铁比、硫酸法进一步纯化磷酸铁、闪蒸干燥及煅烧法去除磷酸铁的结晶水的工艺步骤得到电池级无水磷酸铁。并利用制备的电池级磷酸铁前驱体混合锂源和碳源, 固相法制备纳米磷酸铁锂正极材料, 探测其电化学性能。通过对物相表征和电化学分析, 该材料表现为均匀的纳米球状颗粒, 1C 倍率下的放电比容量可达 152.3 mAh·g⁻¹, 循环 500 次后容量保持率高达 98.1%。完全能达到商用锂离子电池的需求[15]。一种适用性极高、环境友好, 高效简单且有望实现工业化的钛白废酸回收制备磷酸铁锂的工艺被开发, 这为钛白废酸更好的回收利用和新能源材料的绿色发展提供了新的工艺路线。

参考文献

- [1] 张威, 韩颖, 薛文波, 等. 钛白废酸资源化处理研究[J]. 山东化工, 2023, 52(21): 260-263.
- [2] 段思雨. 钛白废酸的无害化处理及高值化利用[D]: [硕士学位论文]. 沈阳: 沈阳化工大学, 2023.
- [3] 范兵, 李志广, 李昭, 等. 硫酸法钛白废酸的处理[J]. 河南化工, 2013, 30(Z2): 12-15.
- [4] 邱在容. 钛白废酸中铁制备电池级磷酸铁[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 中南大学, 2024.
- [5] Manthiram, A., Fu, Y. and Su, Y. (2012) Challenges and Prospects of Lithium-Sulfur Batteries. *Accounts of Chemical Research*, **46**, 1125-1134. <https://doi.org/10.1021/ar300179v>
- [6] Li, J. and Ma, Z. (2019) Past and Present of LiFePO₄: From Fundamental Research to Industrial Applications. *Chem*, **5**, 3-6. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2018.12.012>
- [7] Zaghib, K. and Julien, C.M. (2005) Structure and Electrochemistry of FePO₄·2H₂O Hydrate. *Journal of Power Sources*, **142**, 279-284. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.09.042>
- [8] Nien, Y., Carey, J.R. and Chen, J. (2009) Physical and Electrochemical Properties of LiFePO₄/C Composite Cathode Prepared from Various Polymer-Containing Precursors. *Journal of Power Sources*, **193**, 822-827. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.04.013>
- [9] Wu, C., Xu, M., Zhang, C., Ye, L., Zhang, K., Cong, H., et al. (2023) Cost-Effective Recycling of Spent LiMn₂O₄ Cathode via a Chemical Lithiation Strategy. *Energy Storage Materials*, **55**, 154-165. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.11.043>
- [10] Yang, Y., Zhang, J., Zhang, H., Wang, Y., Chen, Y. and Wang, C. (2024) Simultaneous Anodic De-Lithiation/Cathodic Lithium-Embedded Regeneration Method for Recycling of Spent LiFePO₄ Battery. *Energy Storage Materials*, **65**, Article ID: 103081. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2023.103081>
- [11] 王君婷, 查坐统, 万邦隆, 等. 退役磷酸铁锂电池正极材料回收工艺研究现状[J]. 生态产业科学与磷氟工程, 2025, 40(11): 84-92.
- [12] 赵曼, 肖仁贵, 廖霞, 等. 水热法以磷铁制备电池级磷酸铁的研究[J]. 材料导报, 2017, 31(10): 25-31.
- [13] Chen, S., Lv, D., Chen, J., Zhang, Y. and Shi, F. (2022) Review on Defects and Modification Methods of LiFePO₄ Cathode Material for Lithium-Ion Batteries. *Energy & Fuels*, **36**, 1232-1251. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c03757>
- [14] Yang, Z., Dai, Y., Wang, S. and Yu, J. (2016) How to Make Lithium Iron Phosphate Better: A Review Exploring Classical Modification Approaches In-Depth and Proposing Future Optimization Methods. *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 18210-18222. <https://doi.org/10.1039/c6ta05048d>
- [15] Xu, Y., Chung, S., Bloking, J.T., Chiang, Y. and Ching, W.Y. (2004) Electronic Structure and Electrical Conductivity of Undoped LiFePO₄. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **7**, A131. <https://doi.org/10.1149/1.1703470>