



文章栏目: 固体废物处理与资源化

DOI 10.12030/j.cjee.201812129 中图分类号 X705 文献标识码 A

郑莹, 凌海, 莫文婷, 等. 废旧镍钴锰酸锂电池正极材料闭环回收[J]. 环境工程学报, 2019, 13(5): 1157-1164.

ZHENG Ying, LING Hai, MO Wenting, et al. Closed-loop recovery of anode materials for spent nickel-cobalt manganese lithium battery[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(5): 1157-1164.

废旧镍钴锰酸锂电池正极材料闭环回收

郑莹¹, 凌海¹, 莫文婷¹, 周钦文², 高迎龙², 蒋永议², 刘建文^{2,*}

1. 武昌首义学院城市建设学院, 武汉 430064

2. 湖北大学化学化工学院, 武汉 430062

第一作者: 郑莹(1982—), 女, 硕士, 副教授。研究方向: 废旧锂离子电池资源化回收技术。E-mail: hustwb_ying@126.com

*通信作者: 刘建文(1982—), 男, 博士, 副教授。研究方向: 新能源材料及材料回收。E-mail: jianwen@hubu.edu.cn

摘要 提出了一种闭环回收废旧镍钴锰酸锂电池正极活性物质的方法。采用 H_2SO_4 为浸出剂, H_2O_2 为还原剂, 浸出回收4种金属离子。结果表明: 硫酸浓度为 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应温度为 70°C , 反应时间为25 min, 反应固液比为20:1 (g:L), 过氧化氢体积分数为1%时, 金属镍、钴、锰和锂的浸出率分别为96.8%、96.2%、93.8%和99.1%; 动力学分析显示, Ni、Co、Mn、Li浸出反应表观活化能分别为51.75、44.90、46.77和36.08 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 属于化学反应控制。分离浸出滤液中Ni、Co、Mn离子后, 制备 Li_2CO_3 终端产品, 其XRD图谱显示产品成分较纯, 可用于制备锂离子电池正极材料的前驱体。该工艺可实现废旧镍钴锰酸锂电池正极材料回收较高的经济和环境效益。

关键词 废旧镍钴锰酸锂; 闭环回收; 浸出; 化学沉淀; 碳酸锂

锂离子电池以其容量高、比能量密度大、工作电压高、自放电小、循环性能好等优点, 广泛应用于消费电池市场, 并占据电动汽车领域动力电池市场的主要份额。工信部统计显示, 2017年, 我国动力锂离子电池的出货量达39.12 GWh^[1], 我国已成为锂离子电池的生产和消费大国。随着锂离子电池用量的急剧增加, 废旧锂离子电池的处置问题也日益凸显。据测算, 到2020年, 动力锂离子电池的需求量将达125 GWh, 报废量将达32.2 GWh, 约 $50 \times 10^4 \text{ t}$ 。以废旧镍钴锰酸锂(NCM)电池为例, 其有价金属的组成为35.52% Co、11.85% Ni、6.28% Li和8.15% Mn, 其中金属Co和Li的含量高于原矿^[2], 这些金属国内储藏量少且消费量大。废旧锂离子电池若未经妥善处置直接进入环境, 不仅造成有价金属资源的浪费^[3], 同时产生重金属污染, 对人类健康造成威胁。

目前, 废旧锂离子电池的处理主要围绕正极材料中有价金属的回收开展, 主要方法有火法^[4-5]、湿法浸出^[6-11]和生物浸出^[12]。据文献报道, 湿法浸出具有回收率高、金属纯度高、能耗低等优势^[13]。湿法浸出可利用无机酸^[14-15]、有机酸^[16-17]及碱^[18]作为浸出剂。CHEN等^[19]创新性地使用二甲基乙二醇胺选择性回收金属镍, 并用草酸铵和碳酸钠沉淀金属钴和锂; PAGNANELLI等^[20]利用硫酸和葡萄糖浸出体系从废旧锂离子电池正极材料中回收96%的Co和86%的Li; MESHRAM等^[21]利用混合酸(硫酸和硝酸)和葡萄糖浸出体系, 最佳浸出工艺条件下可浸出93.2%的Li、90.52%的Co、82.8%的Ni和77.7%的Mn; LI等^[9]提出使用琥珀酸和过氧化氢体系, 可浸出100%的Co和96%的Li。虽然关于废旧锂离子电池中有价

收稿日期: 2018-12-18; 录用日期: 2019-02-19

基金项目: 湖北省自然科学基金一般面上项目(2018CFB785)

金属的浸出回收报道较多,但针对浸出过程和动力学方面的研究稍显不足,以致浸出机理尚不清楚。CHEN等^[15]研究磷酸和过氧化氢体系的浸出动力学,并建立反应动力学模型;GOLMOHAMMADZADEH等^[22]研究在不同有机酸条件下金属钴的浸出由表层扩散控制;MESHRAM等^[23]发现,金属锂和钴的浸出动力学遵循对数率方程,其浸出属于化学反应控制。

研究发现,硫酸浸出率高、稳定、廉价。本研究为减少回收过程的二次环境污染,提出对废旧镍钴锰酸锂电池正极材料进行闭环回收,采用硫酸和过氧化氢体系,浸出废旧正极活性材料,通过浸出单因素实验研究,总结了浸出规律;通过浸出动力学研究,揭示了浸出机理,最后将浸出滤液利用化学沉淀法制备氢氧化镍钴锰和碳酸锂,以实现废旧锂离子电池正极材料的高效、绿色、经济回收。

1 实验部分

1.1 样品与试剂

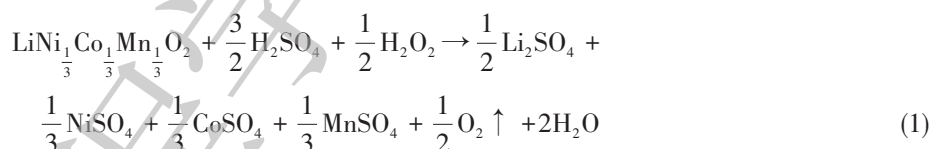
废旧镍钴锰酸锂电池取自湖北诺邦化学有限公司,采用化学分析的方法,测定正极活性物质中的化学成分。正极活性物质为镍钴锰酸锂,其中含锂6.58%、镍17.63%、钴18.01%和锰16.42%。

首先,将废旧镍钴锰酸锂电池进行放电,后破碎、拆解,获得正极片、负极片、隔膜和外壳等。将正极片放入磷酸三乙酯中浸泡40 min后,正极活性物质镍钴锰酸锂与集流体分离,后过滤并干燥镍钴锰酸锂,完成样品制备。

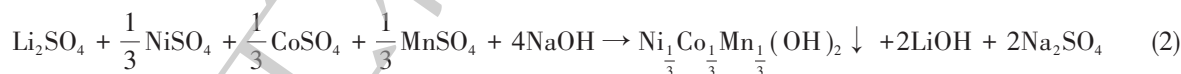
实验中所用的化学试剂均为分析纯,并采用蒸馏水配制溶液。

1.2 实验原理

浸出剂为 H_2SO_4 ,还原剂为 H_2O_2 ,镍钴锰酸锂与浸出剂、还原剂反应的化学方程式见式(1)。采用电感耦合等离子体光谱仪(ICP-OES)测定浸出滤液中各种金属离子的浓度,进而通过式(4)计算各种金属离子的浸出率。



先用NaOH将过滤后浸出液中的镍、钴、锰3种金属离子共同沉淀,后用无水 Na_2CO_3 沉淀剩余滤液中的锂离子,反应方程式见式(2)和式(3)。测定残余溶液中锂离子浓度,计算金属锂的回收率。



$$\eta = \frac{CV}{m} \times 100\% \quad (4)$$

式中: η 为金属的浸出率,%; C 为金属离子的质量浓度, $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; V 为滤液体积,mL; m 为5 g镍钴锰酸锂粉末中各金属的理论质量,g。

1.3 实验方法

浸出实验采用水浴加热,机械搅拌,首先在三口烧瓶中加入适量的 H_2SO_4 和 H_2O_2 ,后将准确称量5 g废旧镍钴锰酸锂正极粉末倒入。反应过程中,定时用移液器进行取样,每次移取1 mL浸出液,将其过滤后定容,测定其中4种金属离子的浓度,并计算其浸出率。

将上步收集的滤液用移液管移出50 mL于烧杯中,用NaOH调节pH至11,在一定水浴温度下,反应后抽滤分离沉淀和滤液,测定滤液中镍、钴、锰离子浓度,计算分离率。在分离镍、钴、锰离子后的滤液中加入适量无水 Na_2CO_3 制备终端产品 Li_2CO_3 ,测定剩余溶液中锂离子浓度,计算其回收率。

2 结果与讨论

2.1 浸出规律

在 H_2SO_4 和 H_2O_2 浸出废旧镍钴锰酸锂过程中,主要考虑 H_2SO_4 浓度、固液比(废旧镍钴锰酸锂质量与浸出液体积比)、温度、 H_2O_2 剂量、反应时间对金属锂、镍、钴和锰浸出率的影响规律。

2.1.1 H_2SO_4 浓度的影响

控制浸出温度 $80\text{ }^\circ\text{C}$,反应时间 30 min ,固液比 $20:1\text{ (g:L)}$,过氧化氢 1% ,探究硫酸浓度对金属锂、镍、钴和锰浸出率的影响,研究结果如图1所示。由图1可知,随着硫酸浓度的增加,4种金属的浸出率均有提高。在浓度从 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 过程中,4种金属的浸出率增长较快;当硫酸浓度增加到 $1.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 后,浸出率的增长趋于平缓。随着硫酸浓度的增加,电离产生 H^+ 的量随之增加,浸出反应是4种金属与 H^+ 的反应,反应在固-液相界面进行。 H^+ 浓度会随着反应的进行而降低,硫酸中的 H^+ 就会向固-液界面扩散,补充 H^+ 的消耗,因此,增加硫酸的浓度可以提高 H^+ 的供应量。而当界面处的 H^+ 浓度增加到一定时,反应速率也达到上限,故在硫酸浓度达到 $1.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 后浸出率便不再有明显变化。因此,选择硫酸的最佳浓度为 $1.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

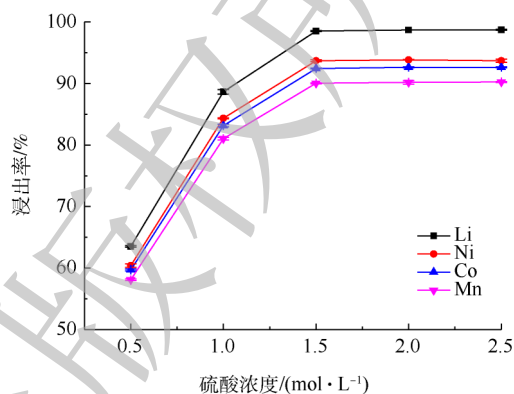


图1 硫酸浓度对金属浸出率的影响

Fig. 1 Effect of H_2SO_4 concentration on metals leaching rate

2.1.2 固液比的影响

控制反应温度 $80\text{ }^\circ\text{C}$,反应时间 30 min ,硫酸浓度 $1.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,过氧化氢 1% ,探究反应固液比对金属锂、镍、钴和锰浸出率的影响规律,研究结果如图2所示。结果表明,固液比在 $(10\sim 20):1\text{ (g:L)}$ 范围内,镍、钴、锰的浸出率基本趋于一致,且浸出率均在 90% 以上。当固液比超过 $20:1\text{ (g:L)}$ 时,各金属的浸出率开始显著下降,这可能是由于较低的固液比可增加废旧镍钴锰酸锂粉末与浸出液的接触面积,从而有利于金属的浸出。综合考虑金属的浸出率、浸出剂浓度的增大和经济性等因素,选择最佳固液比为 $20:1\text{ (g:L)}$ 。

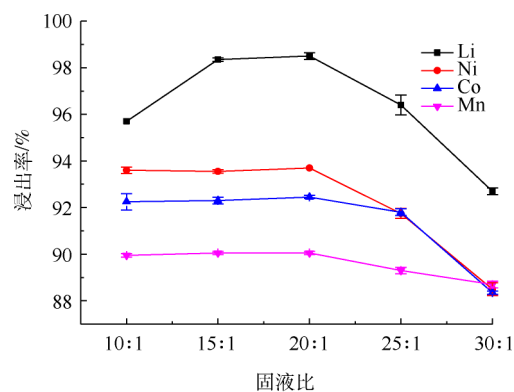


图2 固液比对金属浸出率的影响

Fig. 2 Effect of solid-liquid ratio on metals leaching rate

2.1.3 反应温度的影响

控制反应时间 30 min ,硫酸浓度 $1.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,固液比 $20:1\text{ (g:L)}$,过氧化氢 1% ,探究反应温度对金属锂、镍、钴和锰浸出率的影响,研究结果如图3所示。由图3可知,反应温度在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 时,4种金属的浸出率均低于 70% ;温度从 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 升至 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 时,浸出率增幅较大;在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 时,金属锂、镍、钴和锰的浸出率最大,分别为 99.1% 、 96.7% 、 96.1% 、 93.6% 。由此可见,4种金属浸出率与反应温度有显著影响,均随温度的升高而增大,特别在低温阶段更加明显。现象的主要原因在于金属的浸出过程是吸热过程,增加温度会促进浸出反应。当温度超过 $70\text{ }^\circ\text{C}$,浸出率反而开始下降,可能由于过氧化氢的分解,损失部分还原剂,导致钴和锰浸出率的下降。综上所述,选择最佳反应温度为 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 。

2.1.4 H_2O_2 剂量的影响

控制反应温度 $70\text{ }^\circ\text{C}$ ，反应时间 30 min ，硫酸浓度 $1.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，固液比 $20:1(\text{g:L})$ ，探究过氧化氢剂量对金属锂、镍、钴和锰浸出率的影响，研究结果如图4所示。由图4可知，不加入过氧化氢时，锂、镍、钴和锰的浸出率分别为 99.1% 、 33.2% 、 30.7% 、 30.2% ；当加入 1% 过氧化氢时，锂、镍、钴和锰的浸出率分别为 99.1% 、 96.7% 、 96.1% 、 93.6% ，过氧化氢的剂量对4种金属的浸出率影响显著。由于过氧化氢在浸出体系中充当还原剂，可将难以浸出的 Co^{3+} 和 Mn^{4+} 还原为易浸出的 Co^{2+} 和 Mn^{2+} ， Co^{2+} 和 Mn^{2+} 浸出过程中 $\text{Co}-\text{O}$ 键和 $\text{Mn}-\text{O}$ 键破坏，从而使得镍钴锰酸锂结构坍塌，金属镍和锂也更易浸出。当过氧化氢体积分数增至 $1.5\sim 2.5\%$ 时，各金属的浸出率趋于平缓，因此，选择最佳过氧化氢剂量为 1% 。

2.1.5 反应时间的影响

控制反应温度 $70\text{ }^\circ\text{C}$ ，硫酸浓度 $1.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，固液比 $20:1(\text{g:L})$ ，过氧化氢 1% 的条件下，探究反应时间对金属锂、镍、钴和锰浸出率的影响，研究结果如图5所示。反应时间 $5\sim 10\text{ min}$ 内，4种金属浸出率增加较快， 25 min 时金属锂、镍、钴和锰的浸出率最高，分别为 99.1% 、 96.8% 、 96.2% 和 93.8% 。后随着反应时间的延长，浸出率基本维持不变。因此，选择最佳浸出时间为 25 min 。

2.2 浸出动力学

根据以上单因素实验结果，归纳浸出规律，为更加深入解释浸出反应的限速原因，需探究浸出反应动力学和反应活化能，以揭示其浸出机理。根据相关文献报道^[16]，阿夫拉米方程(式(5))已在金属、陶瓷和高分子的结晶动力学研究当中被证明是正确且已被普遍应用。

$$-\ln(1-X) = kt^n \quad (5)$$

式中： X 为被结晶物体的体积分数； k 为结晶速率常数； t 为结晶时间， min ； n 为反映结晶特性的参数。

金属的浸出过程可以认为是结晶过程的逆过程，因此阿夫拉米方程也能够成功地解释一些金属在固-液相反应中的浸出动力学过程。由阿夫拉米方程的自然对数形式(式(6))可知， $\ln(-\ln(1-X))$ 与 $\ln t$ 呈线性关系，将不同温度下浸出率随反应时间变化的实验数据带入公式，以 $\ln(-\ln(1-X))$ 为纵坐标， $\ln t$ 为横坐标做线性回归图。图6中一系列直线的斜率为锂、镍、钴和锰在不同反应温度条件下浸出反应的特性参数 n ，截距则是浸出速率的自然对数 $\ln k$ 。具体结果如图6和表1所示。

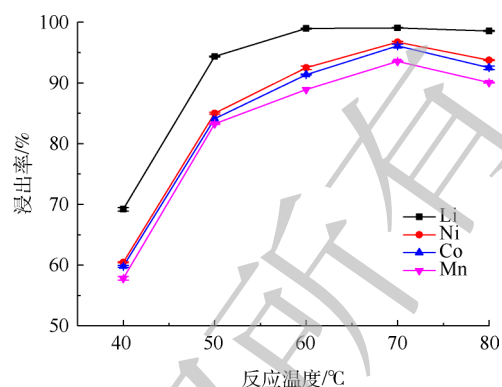


图3 反应温度对金属浸出率的影响

Fig. 3 Effect of temperature on metals leaching rate

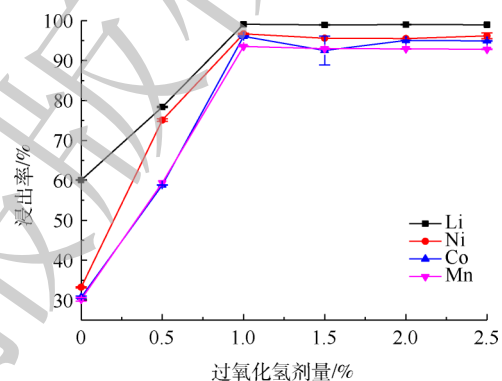


图4 过氧化氢剂量对金属浸出率的影响

Fig. 4 Effect of hydrogen peroxide amount on metals leaching rate

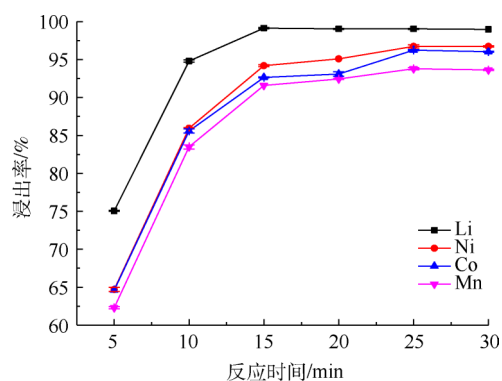
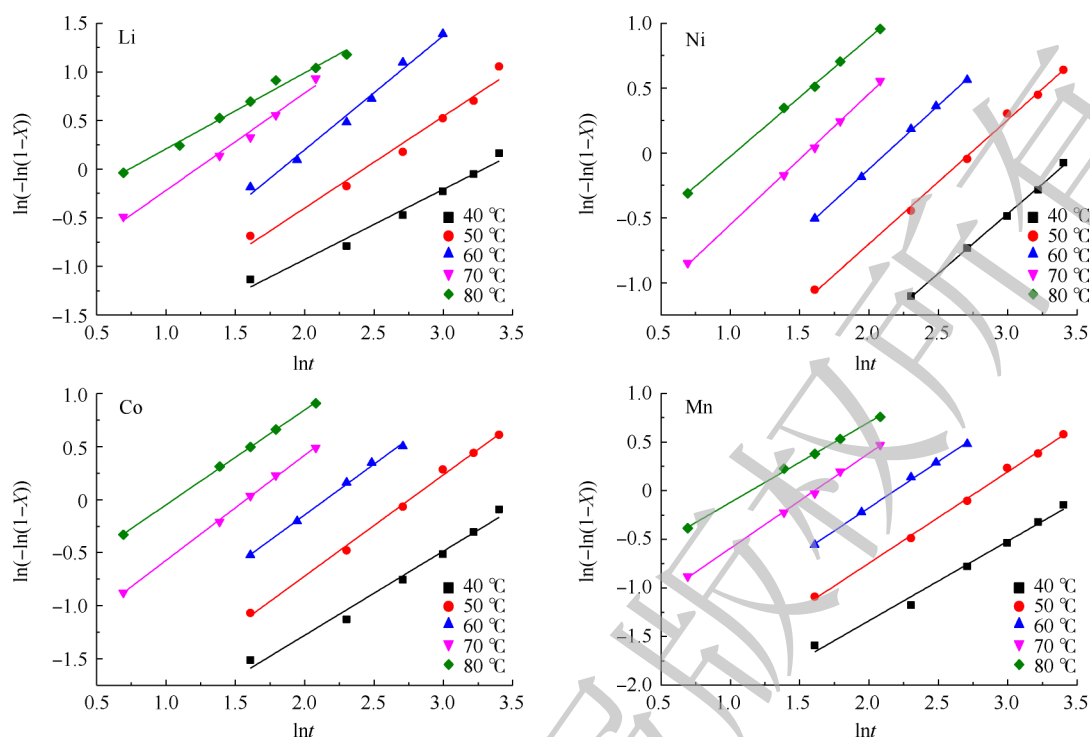


图5 反应时间对金属浸出率的影响

Fig. 5 Effect of reaction time on metals leaching rate

图6 4种金属在不同温度下 $\ln(-\ln(1-X))$ 与 $\ln t$ 的关系Fig. 6 Plots of $\ln(-\ln(1-X))$ vs. $\ln t$ under different reaction temperatures for four metals

$$\ln(-\ln(1-X)) = \ln k + n \ln t \quad (6)$$

由图6和表1可知,当采用阿夫拉米方程对正极材料中锂、镍、钴和锰在不同反应温度下的浸出动力学进行线性拟合时,在40~80℃范围内, $\ln(-\ln(1-X))$ 与 $\ln t$ 均呈很强的线性关系,且几乎所有直线的 R^2 都大于0.99,说明采用阿夫拉米方程进行线性回归时的拟合度非常高。

化学反应的速率常数与温度的关系可以用阿伦尼乌斯方程式(7)表示。

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (7)$$

式中: k 为温度 T 时反应的速率常数; A 为指前因子; E_a 为反应的表观活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 为摩尔气体常数($R=8.3145 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$); T 为反应的热力学温度,K。

对式(7)两边取对数,得到式(8)。

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (8)$$

由式(8)可知, $\ln k$ 与 $1/T$ 呈线性关系,该直线的斜率为 $-E_a/R$ 。故根据不同反应温度下的速率常数,可计算反应活化能。

将表1中各金属在不同反应温度下的浸出速率常数的自然对数 $\ln k$ 为纵坐标,以 $1000/T$ 为横坐标

表1 采用阿夫拉米方程计算出的浸出动力学参数

Table 1 Kinetic leaching parameters calculated using the Avrami equation

$T/^\circ\text{C}$	Li			Ni		
	n	$\ln k$	R^2	n	$\ln k$	R^2
40	0.721 4	-2.372 0	0.990 2	0.920 4	-3.230 3	0.999 1
50	0.942 3	-2.284 6	0.990 4	0.956 3	-2.613 6	0.998 7
60	1.172 3	-2.145 1	0.994 4	0.980 9	-2.085 6	0.999 8
70	1.001 4	-1.220 5	0.994 9	1.008 5	-1.560 7	0.999 5
80	0.782 0	-0.574 1	0.994 7	0.914 2	-0.940 8	0.999 5
$T/^\circ\text{C}$	Co			Mn		
	n	$\ln k$	R^2	n	$\ln k$	R^2
40	0.792 8	-2.863 7	0.992 1	0.817 8	-2.973 0	0.995 0
50	0.953 8	-2.628 0	0.998 4	0.938 7	-2.622 8	0.998 9
60	0.956 3	-2.056 4	0.998 6	0.949 5	-2.074 6	0.999 2
70	0.991 9	-1.564 5	0.999 7	0.977 4	-1.570 3	0.999 4
80	0.894 9	0.943 8	0.999 8	0.825 2	-0.946 5	0.999 3

作图, 所得直线的斜率即为 $-E_a/R$, 进而计算4种金属浸出的反应活化能, 结果如图7所示。

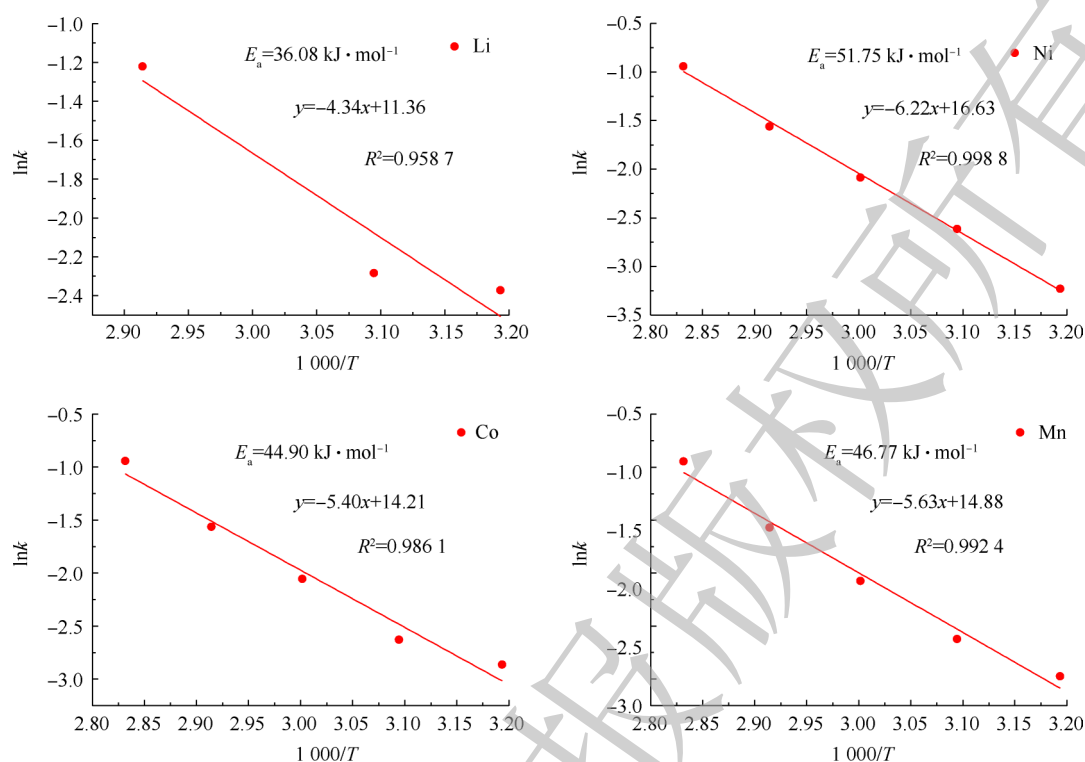


图7 正极材料中各金属浸出反应的阿伦尼乌斯曲线

Fig. 7 Arrhenius plots for four metals leaching from the anode materials

由图7可知, 锂、镍、钴和锰浸出过程中的反应活化能分别为36.08、51.75、44.90和46.77 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 故金属的浸出反应是由表面化学反应控制。这一结论也与上面浸出率随反应温度的影响所得的结论一致。

2.3 终端产品制备

本研究采用NaOH为沉淀剂, 共沉淀法使镍、钴、锰3种离子共同沉淀下来。根据这3种金属元素的氢氧化物开始及结束沉淀的pH, 先将pH调到11左右, 在NaOH浓度 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应温度 50°C , 反应45 min, 3种金属离子与锂离子分离率最佳达99%。

在分离镍、钴和锰离子后的滤液中加入适量的无水 Na_2CO_3 , 在锂离子浓度为 $35 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 90°C , 反应40 min条件下, 锂离子的回收率最佳可达95.31%。对化学沉淀法制备的终端产品 Li_2CO_3 进行X射线衍射分析见图8。图8中制备的 Li_2CO_3 其峰值与标准卡片吻合度较高, 说明纯度较高, 可以作为锂离子电池正极材料的前驱体使用。

3 结论

1) 采用硫酸作为浸出剂, 以过氧化氢为还原剂浸出废旧镍钴锰酸锂电池正极活性物质。当硫酸浓度为 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应温度为 70°C , 反应时间为25 min, 反应固液比为20:1(g:L), 过氧化氢剂量为1%时, 金属镍、

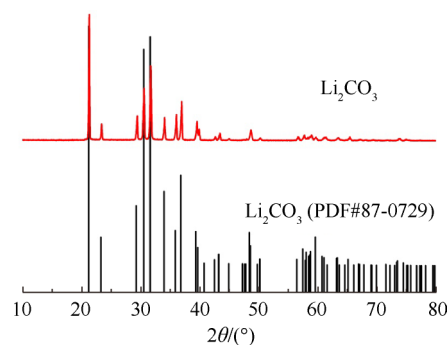


图8 终端产品 Li_2CO_3 XRD图谱与标准卡片的对比
Fig. 8 Comparison of XRD pattern of end products lithium carbonate with its standard card

钴、锰和锂的浸出率分别为96.8%、96.2%、93.8%和99.1%。

2) 通过浸出反应动力学分析得出: 硫酸浸出反应中镍、钴、锰以及锂的表现活化能分别为51.75、44.90、46.77和36.08 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 硫酸、过氧化氢体系下镍钴锰酸锂的浸出属于化学反应控制。

3) 浸出滤液用氢氧化钠调节pH至11, 反应温度为50 $^{\circ}\text{C}$, 反应45 min, 镍、钴、锰离子分离率均可以达到99%; 后在锂离子浓度为35 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 温度90 $^{\circ}\text{C}$, 反应40 min时锂离子的回收率最佳, 可达到95.31%。终端产品为氢氧化镍钴锰和碳酸锂, 可实现废旧镍钴锰酸锂电池正极材料的闭环高效、绿色、经济回收。

参 考 文 献

- [1] 赛迪智库. 2017年动力电池出货量突破60 GWh[EB/OL]. (2018-03-20) [2018-12-16]. <http://www.china-nengyuan.com/news/122296.html>.
- [2] ZHANG X, XIE Y, LIN X, et al. An overview on the processes and technologies for recycling cathodic active materials from spent lithium-ion batteries[J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2013, 15(4): 420-430.
- [3] AL-THYABAT S, NAKAMURA T, SHIBATA E, et al. Adaptation of minerals processing operations for lithium-ion(LIBs) and nickel metal hydride (NiMH) batteries recycling: Critical review[J]. *Minerals Engineering*, 2013, 45: 4-17.
- [4] SENCANSKI J, BAJUK-BOGDANOVIC D, MAJSTOROVIC D, et al. The synthesis of $\text{Li}(\text{Co-Mn-Ni})\text{O}_2$ cathode material from spent-Li ion batteries and the proof of its functionality in aqueous lithium and sodium electrolytic solutions[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 342: 690-703.
- [5] YANG Y, XU S, HE Y. Lithium recycling and cathode material regeneration from acid leach liquor of spent lithium-ion battery via facile co-extraction and co-precipitation processes[J]. *Waste Management*, 2017, 64: 219-227.
- [6] ZENG X, LI J, LIU L. Solving spent lithium-ion battery problems in China: Opportunities and challenges[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 52: 1759-1767.
- [7] HE L P, SUN S Y, SONG X F, et al. Recovery of cathode materials and Al from spent lithium-ion batteries by ultrasonic cleaning[J]. *Waste Management*, 2015, 46: 523-528.
- [8] CHEN X, FAN B, XU L, et al. An atom-economic process for the recovery of high value-added metals from spent lithium-ion batteries[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 112: 3562-3570.
- [9] LI L, QU W, ZHANG X, et al. Succinic acid-based leaching system: A sustainable process for recovery of valuable metals from spent Li-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 282: 544-551.
- [10] SUN L, QIU K. Vacuum pyrolysis and hydrometallurgical process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 194: 378-384.
- [11] ZENG G, DENG X, LUO S, et al. A copper-catalyzed bioleaching process for enhancement of cobalt dissolution from spent lithium-ion batteries[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 199: 164-169.
- [12] XIN Y, GUO X, CHEN S, et al. Bioleaching of valuable metals Li, Co, Ni and Mn from spent electric vehicle Li-ion batteries for the purpose of recovery[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 116: 249-258.
- [13] ZHENG X, ZHU Z, LIN X, et al. A mini-review on metal recycling from spent lithium ion batteries[J]. *Engineering*, 2018, 4: 361-370.
- [14] CHEN X, GUO C, MA H, et al. Organic reductants based leaching: A sustainable process for the recovery of valuable metals from spent lithium ion batteries[J]. *Waste Management*, 2018, 75: 459-468.
- [15] CHEN X, MA H, LUO C, et al. Recovery of valuable metals from waste cathode materials of spent lithium-ion batteries using

- mild phosphoric acid[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 326: 77-86.
- [16] LI L, BIAN Y, ZHANG X, et al. Process for recycling mixed-cathode materials from spent lithium-ion batteries and kinetics of leaching[J]. *Waste Management*, 2018, 71: 362-371.
- [17] LI L, FAN E, GUAN Y, et al. Sustainable recovery of cathode materials from spent lithium-ion batteries using lactic acid leaching system[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(6): 5224-5233.
- [18] WANG H, HUANG K, ZHANG Y, et al. Recovery of lithium, nickel, and cobalt from spent lithium-ion battery powders by selective ammonia leaching and an adsorption separation system[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(12): 11489-11495.
- [19] CHEN X, CHEN Y, ZHOU T, et al. Hydrometallurgical recovery of metal values from sulfuric acid leaching liquor of spent lithium-ion batteries[J]. *Waste Management*, 2015, 38(1): 349-356.
- [20] PAGNANELLI F, MOSCARDINI E, ALTIMARI P, et al. Cobalt products from real waste fractions of end of life lithium ion batteries[J]. *Waste Management*, 2016, 51: 214-221.
- [21] MESHRAM P, ABHILASH, PANDEY B D, et al. Acid baking of spent lithium ion batteries for selective recovery of major metals: A two-step process[J]. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, 2016, 43: 117-126.
- [22] GOLMOHAMMADZADEH R, RASHCHI F, VAHIDI E. Recovery of lithium and cobalt from spent lithium-ion batteries using organic acids: Process optimization and kinetic aspects[J]. *Waste Management*, 2017, 64: 244-254.
- [23] MESHRAM P, PANDEY B D, MANKHAND T R. Hydrometallurgical processing of spent lithium ion batteries (LIBs) in the presence of a reducing agent with emphasis on kinetics of leaching[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 281: 418-427.

(本文编辑:王萌萌,郑晓梅,张利田)

Closed-loop recovery of anode materials for spent nickel-cobalt manganate lithium battery

ZHENG Ying¹, LING Hai¹, MO Wenting¹, ZHOU Qinwen², GAO Yinglong², JIANG Yongyi², LIU Jianwen^{2*}

1. College of Urban Construction, Wuchang Shouyi University, Wuhan 430064, China

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China

* Corresponding author, E-mail: jianwen@hubu.edu.cn

Abstract In this study, a closed-loop method for recovering the active material in anode of spent nickel-cobalt manganate lithium battery was proposed, which H_2SO_4 and H_2O_2 were used as leaching agent and the reducing agent, respectively, and four metal ions could be recovered through leaching. The results showed that the leaching rates of nickel, cobalt, manganese and lithium were 96.8%, 96.2%, 93.8% and 99.1%, respectively, at sulfuric acid concentration of $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, reaction temperature of 70°C , reaction time of 25 min, solid-liquid ratio of 20:1(g:L) and H_2O_2 volume ratio of 1%. Kinetic analysis indicated that the apparent activation energies of Ni, Co, Mn and Li leaching were 51.75, 44.90, 46.77 and $36.08 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectively, which could belong to chemical reaction control. The Ni, Co and Mn ions separated from the leachate were used to prepare the Li_2CO_3 terminal product, and its XRD pattern indicated a relatively pure ingredient, which can be used to prepare the precursor of the anode material for lithium ion battery. Through this closed-loop method, the high economic and environmental benefits of recycling nickel-cobalt manganate lithium anode materials can be achieved.

Keywords spent nickel-cobalt manganate lithium; closed-loop recovery; leaching; chemical precipitation; lithium carbonate