

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2023.04.013

废旧三元动力电池正极材料中 有价元素提取技术进展

周文隽¹, 蒋训雄^{1,2}

(1. 北京矿冶研究总院, 北京 100160; 2. 矿冶科技集团有限公司, 北京 100160)

摘要:随着新能源汽车产业的发展,汽车动力电池产量快速增长,动力电池报废量也逐年增加。为实现废旧动力电池中有价元素的循环利用,降低废弃物对环境的污染,缓解锂、钴资源供需不平衡矛盾,废旧动力电池资源化迫在眉睫。三元正极材料是废旧动力电池中最具有回收价值的成分,综述了废旧三元动力电池正极材料的湿法提取技术、火法—湿法联合提取技术以及其他提取技术的进展,分析比较了各种技术的优势与不足,并对废旧三元动力电池正极材料中有价元素提取技术未来的发展方向进行展望。

关键词:动力电池;三元正极材料;湿法冶金;进展

中图分类号:X758 文献标志码:A 文章编号:1007-7545(2023)04-0096-09

Progress in Extraction Technology of Valuable Elements from Cathode Materials of Waste Ternary Power Batteries

ZHOU Wen-jun¹, JIANG Xun-xiong^{1,2}

(1. Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy, Beijing 100160, China;

2. BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China)

Abstract: With the development of the new energy vehicles industry, the output of vehicles power batteries is growing rapidly, and the amount of discarded power battery is also increasing year by year. In order to realize the recycling of valuable elements in spent power batteries, reduce the pollution of waste to environment and alleviate the contradiction between supply and demand of lithium and cobalt resources, the recycling of spent power batteries is extremely urgent. Ternary cathode material is the most valuable recycling component in the spent vehicles power batteries. The technological progress of hydrometallurgy, combined pyrometallurgy and hydrometallurgy extraction technology, and other extraction technologies of waste ternary power battery cathode materials were summarized. The advantages and disadvantages of various technologies were analyzed. The research direction of the extraction technology of valuable elements from the cathode materials of waste ternary power battery was prospected.

Key words: power battery; ternary cathode material; hydrometallurgy; progress

1991年第一款商用锂离子电池进入市场,自此,锂离子电池在手机数码设备、新能源汽车、储能

电站等领域应用日益广泛,日新月异^[1-2]。近年来,得益于国家政策的扶持,电动汽车的市场占有率逐

收稿日期:2022-12-28

基金项目:矿冶科技集团有限公司基金资助项目(02-19JYYJ-1)

作者简介:周文隽(1996-),男,硕士研究生;通信作者:蒋训雄(1965-),男,教授级高级工程师

年上升^[3]。自2014年开始,我国电动汽车成规模进入市场,2018年开始出现大批量退役动力电池。2020年时,我国动力锂电池的报废量超过20万t;到2025年,报废量将达到131万t^[4]。动力锂电池主要分为三元动力电池与磷酸铁锂动力电池,在2018—2020年间,三元正极材料装车量均超过磷酸铁锂正极^[5-6],庞大数量的三元动力电池被装配进电动车内,随之也产生了大量的报废动力电池,带来巨大的回收压力^[7]和新的机遇。

废旧三元动力电池由石墨负极材料、正极材料镍钴锰酸锂、隔膜、电解液例如六氟磷酸锂及电池外壳包装组成,其中重金属元素、电解质、有机废料等有毒有害成分如得不到妥善处置,将会对生态环境造成巨大危害。废旧三元动力电池正极材料中的有价元素主要是锂、镍、钴、锰,正极废料中元素丰度高于原矿,是优秀的“城市矿山”,不同类型动力电池中有价元素含量如表1^[8]所示。

表1 不同类型动力电池中有价元素含量

Table 1 Contents of valuable elements in different types of power batteries /%

动力电池	锂	钴	镍	锰
NCM111	2.45	6.87	6.82	6.41
NCM523	2.82	4.75	11.78	6.65
NCM622	3.01	5.07	15.09	4.73
NCM811	3.29	2.78	22.03	2.59

锂的生产主要有两个途径,盐湖提锂和矿石提锂。虽然国内有较丰富的盐湖资源,但国内盐湖普遍存在高镁锂比、卤水成分复杂、品位低等特点,暂时未能进行大规模产业化生产。矿石提锂有能耗高、成本高和尾矿处理难等几个技术难点,国内锂矿开采提炼技术存在不足,导致目前锂产品供应市场主要被智利SQM公司、美国FMC公司及德国CHemetall公司垄断^[9]。同时国内钴资源极度依赖进口、资源匮乏,钴矿产品进口量逐年递增,钴已经成为对外依存度最高的有色金属,供需矛盾显著,十分不利于我国钴产业的健康发展。

如果能实现废旧三元动力电池中有价资源的有效回收,不仅可以避免环境污染,同时创造出相当显著的经济价值^[10],还能从中得到稀缺的镍、钴、锂金属资源作为从矿石提炼金属的有力补充,缓解国内相关供给紧张情况^[11]。基于此,本文主要综述废旧三元动力电池正极材料及含钴3C电池正极材料回收的各种工艺的现状,对各种工艺做出介绍与比较。

1 废旧三元动力电池正极材料有价元素提取技术现状

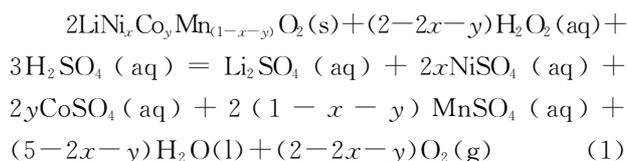
目前废旧三元动力电池的处理流程为电池预处理、有价金属提取、有价金属分离回收等几个步骤。动力电池预处理是经过电池放电、拆解、分选等步骤将正极材料与电池包装、外壳分离,实现正极活性物质充分分离,为后段处理回收做好准备。根据正极材料中有价金属提取与分离步骤使用的处理方法分为湿法提取、火法—湿法联合提取技术。

2 湿法提取技术

湿法冶金是废旧电池提取有价金属使用最多的途径,相比于火法冶金,其能耗低、有价金属回收率高。湿法提取技术是使用无机酸、有机酸或碱性试剂将有价金属从废旧锂电池正极材料中浸出到溶液中,添加还原剂促进浸出过程,然后通过有机试剂萃取、不同金属分步沉淀、电化学沉积等方法分离有价金属Ni、Co、Mn、Li等,达到后续回收再利用的目的。

2.1 无机酸浸出法

酸浸法具有浸出过程速率快,浸出效率高、能耗低等特点,在三元正极材料有价元素提取过程中应用广泛。对于经过预处理的正极材料,主要是采用盐酸、硫酸、硝酸或者磷酸等浸出试剂进行浸出。其中盐酸浸出效果最佳,但盐酸易挥发,同硝酸一样易产生有毒气体造成环境污染,工业上多采用价格低廉、性质稳定的硫酸作为浸出试剂。由于正极材料中Ni、Co高价化合物不易溶于酸中,在浸出体系中加入还原剂例如H₂SO₃、H₂O₂、NH₂OH等将Ni³⁺、Co³⁺转化为低价离子可以显著提高浸出的效率。H₂O₂还原性强,对反应促进效果明显且用量少,产物绿色环保,在其中使用最为广泛。目前,使用H₂SO₄+H₂O₂体系浸出金属离子,再使用有机溶剂萃取回收的工艺已实现商用,H₂SO₄+H₂O₂体系浸出三元正极材料的过程主要发生如下反应:



但由于H₂O₂价格高,且在运输和储存过程存在的安全隐患,以及使用H₂O₂导致回收体系用水失衡,产生较多的工艺用水无法完全导回系统,废水处理量大,研究者也在积极探索其他更适宜的外源还原剂。

HE等^[12]研究了一种从废 NCM111 型锂离子电池中回收锂、镍、钴和锰的环保浸出工艺。研究了 H₂SO₄ 浓度、温度、H₂O₂ 浓度、搅拌速度和固液比等对从 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 中浸出 Ni、Co、Li 和 Mn 的影响,得到最优工艺参数。在 H₂SO₄ 浓度 1 mol/L、1% H₂O₂、固液比 40 g/L、浸出温度 40 ℃、浸出时间 60 min、搅拌速度 400 r/min 的最优条件下, Li、Ni、Co 和 Mn 的浸出率均超过 99%。

VIECELI 等^[13]使用 1.25 mol/L 硫酸,选用浓度为 0.1 mol/L 的 Na₂S₂O₅ 作为还原剂浸出三元正极材料,在浸出温度 60 ℃条件下,固液比 222 g/L 时,有价金属浸出率均高于 90%。

WANG 等^[14]使用盐酸浸出三元正极材料,在盐酸浓度 4 mol/L、固液比 20 g/L、反应温度 80 ℃的体系下反应 60 min, Ni、Co、Mn 的浸出率都超过 99%。使用 KMnO₄ 试剂与 Mn 进行选择反应,使 Mn 以 MnO₂ 形式回收。其次,用二甲基乙脒对浸出液中的 Ni 进行选择提取回收。第三步,在浸出液中加入 1 mol/L NaOH 溶液控制 pH = 11 使 Co(OH)₂ 选择性沉淀。最后,在浸出液中加入饱和 Na₂CO₃ 溶液沉淀出 Li₂CO₃。

杨永强等^[15]研究盐酸-水合肼体系浸出电池级钴酸锂,使用水合肼作为还原剂,在盐酸浓度 0.9 mol/L、水合肼加入量/钴酸锂加入量 6.25 g : 10 g, 浸出温度 70 ℃, 浸出 30 min 条件下, 钴和锂的浸出率分别为 95% 和 99%。

JOULIÉ 等^[16]研究了一种从废锂离子电池 NCA 正极材料中回收有价值金属的湿法冶金工艺。探究了酸类型 (H₂SO₄、HNO₃ 和 HCl)、酸浓度 (1~4 mol/L)、浸出时间 (3~18 h) 和浸出温度 (25~90 ℃) 等参数对浸出效果的影响。结果得出,盐酸具有较高的浸出效果,在盐酸浓度 4 mol/L、浸出时间 18 h、浸出温度 90 ℃、固液比 50 g/L 的最佳条件下,所有有价金属都被浸出。

CHEN 等^[17]使用磷酸处理钴酸锂正极材料,发现磷酸起到了浸出剂和沉淀剂的作用, Li⁺、Co²⁺ 与 PO₄³⁻ 反应转化为沉淀,在过量磷酸作用下, Li₃PO₄ 和 Co₃(PO₄)₂ 又会重新溶解为磷酸二氢化合物。从试验结果发现 Li₃PO₄ 较 Co₃(PO₄)₂ 更易溶解,在反应温度 40 ℃、反应时间 60 min、0.7 mol/L H₃PO₄、添加 4% H₂O₂、固液比 50 g/L 的最佳浸出条件下,可以将 Li⁺ 保留在溶液中,将 99% 以上的 Co 以 Co₃(PO₄)₂ 沉淀的形式回收。

2.2 有机酸浸出法

相比于无机酸,有机酸也可以作为浸出剂。目前研究较多的有机酸有柠檬酸、苹果酸^[18]、乙酸、琥珀酸等。有机酸对于设备仪器腐蚀性较弱,具有生物降解特性,对环境的危害较小,适合循环利用^[19]。部分有机酸,例如抗坏血酸^[20] 具有还原性,可以在浸出过程中部分替代还原剂还原高价金属离子,同时,一些有机酸具有可以和金属离子结合的结构,充当沉淀剂^[21] 或螯合剂,在浸出过程与金属离子结合降低浸出体系中金属离子的浓度推动反应正向进行。

LI 等^[22]使用乳酸浸出三元正极材料,选用乳酸浓度 1.5 mol/L,固液比 20 g/L,浸出温度 70 ℃, H₂O₂ 含量 0.5%, 反应时间 20 min 的条件下,镍、钴、锂、锰的浸出率分别为 98.2%、98.9%、97.7%、98.4%。滤液用溶胶-凝胶法再生成 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 正极材料,再生正极材料性能良好。HE 等^[23]利用酒石酸处理三元正极废料,固液比 17 g/L,添加 4% H₂O₂,酒石酸浓度 2 mol/L,反应温度 70 ℃,浸出 30 min 后, Li、Co、Ni 和 Mn 的浸出效率分别为 99.07%、98.64%、99.31% 和 99.31%。LI 等^[24]借助柠檬酸具有的较强的酸度和络合性能,将其用于酸浸出废旧钴酸锂离子电池正极,用 1.25 mol/L 柠檬酸、添加 1% 体积分数的 H₂O₂, 反应体系固液比 20 g/L, 搅拌强度 300 r/min, 物料在 90 ℃ 下浸出 30 min, Co 和 Li 的浸出率达 90% 以上, Li 的浸出率接近 100%。

彭腾等^[25]以柠檬酸作浸出剂,添加还原剂 H₂O₂ 从钴酸锂正极材料中浸出钴,1.25 mol/L 柠檬酸,4.9 mol/L H₂O₂、在温度 80 ℃、固液比 118 g/L 条件下浸出电池正极材料 70 min, 浸出率达到 94.84%。ZHUANG 等^[26]使用柠檬酸作为还原剂,用磷酸浸出 LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ 正极材料。在 0.2 mol/L H₃PO₄、0.4 mol/L C₆H₈O₇、时间 30 min、温度 90 ℃、固液比 20 g/L 的条件下,最终 Ni、Li、Co 和 Mn 的浸出率分别为 93.38%、100%、91.63%、92.00%。

2.3 氨浸出法

氨可以与 Co²⁺、Ni²⁺ 进行络合反应,通过形成络合物 Co(NH₃)₆²⁺、Ni(NH₃)₆²⁺ 实现有价金属 Co、Ni 与杂质金属分离, Mn 和 Al 基本不进入浸出液中(式 2)。建立 NH₃/NH₄⁺ 缓冲体系,可以稳定反应体系的 pH,维持氨络合物的稳定性。



为了提高氨浸出废旧锂电正极材料的效率,还

使用还原剂例如 H_2O_2 和 Na_2SO_3 将高价态钴、镍还原为 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 。郑晓洪^[27]进行了基于氨-铵盐体系选择性浸出动力电池正极粉末机理的研究,解释了浸出过程的机理:在 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 溶解过程中,还原反应造成 $\text{Me}-\text{O}-\text{Me}$ 键断裂,正极材料层状结构破坏, Li^+ 被释放进入浸出液中, Ni 、 Co 、 Mn 在还原剂还原作用下转化为 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 进入溶液,然后与溶液中氨成分结合形成络合物,最终不稳定络合物 $\text{Mn}(\text{NH}_3)_i^{2+}$ 再与 SO_3^{2-} 结合生成 $(\text{NH}_3)_i\text{Mn}(\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 沉淀。研究得到了氨-硫酸铵浸出体系最佳工艺,在氨水浓度 4 mol/L, $(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ 浓度 1.5 mol/L, Na_2SO_3 浓度 0.5 mol/L, 固液比 10 g/L, 反应温度 80 °C, 浸出时间 300 min, 搅拌速率 500 r/min 条件下, Li 、 Ni 、 Co 和 Mn 的浸出率分别为 95.3%、89.8%、80.7% 和 4.3%。

王皓等^[28]以氨水为浸出剂浸出钴酸锂正极粉末,在氨水浓度 4 mol/L, 硫酸铵浓度 1.5 mol/L, H_2O_2 加入量 5%, 固液比 10 g/L 的条件下 Li 、 Co 的浸出率分别为 96% 和 82%。QI 等^[29]用氨水处理废旧钴酸锂电池,添加 Na_2SO_3 作为还原剂,在 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度 120 g/L, NH_4HCO_3 浓度 75 g/L, $n(\text{Na}_2\text{SO}_3)/n(\text{Co})=2$, 浸出时间 240 min, 浸出温度控制 80 °C 的条件下, Co 、 Li 的浸出率达到最高值,分别为 91.16% 和 97.57%。

氨浸法在浸出阶段可以选择性分离 Mn 、 Al , 但仍存在氨氮废水处理困难、污染大的问题。

3 火法—湿法联合提取技术

3.1 高温熔炼法

通过一种废旧锂离子电池混合碳质还原剂在高温下进行热还原、热分解、烧结等过程将其中的金属熔炼成合金,再从合金中浸出分离回收有价金属的方法。该方法主要分三步:1)在废锂离子电池中加入造渣剂与还原剂,在 1 000 °C 以上高温下将有价金属熔炼成合金;2)从合金中浸取 Ni 、 Co 、 Cu 等有价金属;3)从炉渣中利用湿法工艺回收 Li 、 Al 、 Mn 等有价金属。高温熔炼法具有回收流程短,工艺简单,适用于多种锂离子电池,原料无需预处理,有效利用电池外壳、负极石墨、电池隔膜塑料的还原性和化学反应热的优点,但不足在于回收产品纯度不高、能耗高、易产生有害气体、熔炼过程炉渣机械夹杂造成有价金属损失。

袁文辉等^[30]使用 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 炉渣配以焦炭还原熔炼钴酸锂电池,得到 $\text{Co}-\text{Cu}-\text{Fe}$ 合金, Co 、

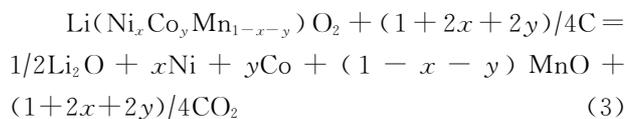
Cu 、 Fe 、 Ni 的回收率分别为 58.7%、39.0%、97.7%、96.5%。任国兴等^[31]使用高温熔炼法处理高锰型废旧锂离子电池,采用 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ 渣系,造渣剂与电池料的质量比为 2,造渣剂中 $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0.75$, MgO 含量 5%,在 1 450 °C 下熔炼 15 min, Co 、 Ni 、 Cu 回收率分别为 96.03%、96.42%、93.40%, Mn 、 Li 进入炉渣中。任国兴等^[32]还利用废锂离子电池外壳的铝成分,仅添加铜渣作为造渣剂,开发了一种基于 $\text{FeO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 渣系从废旧铝壳锂离子电池中回收贵金属的新型熔炼还原工艺,在造渣剂与电池质量比为 4,反应温度 1 500 °C,反应时间 30 min 条件下, Co 、 Ni 、 Cu 的回收率分别为 98.83%、98.39%、93.57%。

3.2 还原焙烧法

还原焙烧法是将正极材料还原焙烧、硝化焙烧或者硫酸化焙烧,使得正极材料中有价元素转化为更便于选择性浸出的形式,然后使用湿法浸出工艺绿色高效回收有价金属。

3.2.1 碳还原焙烧—水浸法

将三元正极废料与碳质还原剂混合后进行焙烧,使三元正极材料中 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y})\text{O}_2$ 分解^[33-34],部分分解产物被碳质还原剂还原,使正极材料中 Ni 、 Co 、 Mn 被还原成单质金属或者对应的低价态氧化物,而 Li 转化为可溶于水的 Li_2CO_3 或 Li_2O ,再通过水浸选择性浸出 Li ,其他有价金属均留存在渣中,在后续步骤回收。该方法有价金属回收率高、操作简单,但由于锂以 Li_2CO_3 形式回收,而 Li_2CO_3 在水中溶解度不高,为促进 Li^+ 进入溶液,需要采用低固液比浸出,浸出液 Li^+ 浓度不高。焙烧反应过程反应式为:



针对三元正极材料的还原相转化体系,严康等^[35]绘制了 500~750 °C 下 $\text{Li}-\text{M}-\text{C}-\text{O}$ 系 ($\text{M}=\text{Ni}$ 、 Co 、 Mn) 热力学稳定区域图,结果表明,650 °C 下 Li_2CO_3 最为稳定,焙烧温度高于 700 °C 后, Li_2CO_3 从固相转变为液相,可能导致物料烧结,从而改变各金属及其低价氧化物的结合形态,进而对锂的回收造成不利影响。代云等^[36]研究碳热还原过程和水浸过程的反应条件对锂浸出的影响,在焙烧温度 650 °C、还原时间 100 min、水浸温度 25 °C、水浸固液比 83 g/L、搅拌速度 100 r/min、水浸时间 120 min

的条件下,锂的浸出率达到 91.6%。

王海等^[37]在正极材料与石墨粉质量比 7:3、焙烧时间 60 min、焙烧温度 1 050 °C、水浸时间 30 min、水浸固液比 100 g/L 的条件下,锂浸出率达到 93.47%。邓超群等^[38]进行废三元锂电池碳热还原焙烧热解研究,采用碳热焙烧—水浸法,直接以废三元锂离子电池正负极片为原料,不预先分离电池集流体金属箔片,添加焦粉控制混合物料碳含量为 27.33%,经过 650 °C 下焙烧 2.5 h 后,Li 的水浸出率达到 83.17%。LIU 等^[39]利用焦炭还原焙烧镍钴锰酸锂正极材料,在焙烧温度 650 °C、焦炭用量 10%、焙烧时间 30 min 的条件下,用蒸馏水选择性浸出 Li,浸出率为 93.67%,水浸渣用硫酸处理,Ni、Co、Mn 的浸出率分别为 93.33%、98.08% 和 98.68%。

3.2.2 碳还原焙烧—碳酸化水浸法

HU 等^[40]采用褐煤为碳质还原剂在 650 °C 下进行还原焙烧,由于焙烧产物 Li_2CO_3 在水中溶解度有限,选择碳酸化水浸法提高浸出液锂的浓度,如反应式(5)与图 1 所示,在水浸体系中持续通入 CO_2 ,将 Li_2CO_3 转化为溶解度更大的 LiHCO_3 ,Ni、Co、Mn 几乎不进入浸出液中,达到了选择性回收 Li 的目的。对浸出渣用硫酸浸出、溶剂萃取分离回收 Ni、Co、Mn,当 Li 的浸出率达到 84.7% 时,Co、Mn、Ni 的浸出率均大于 99%。

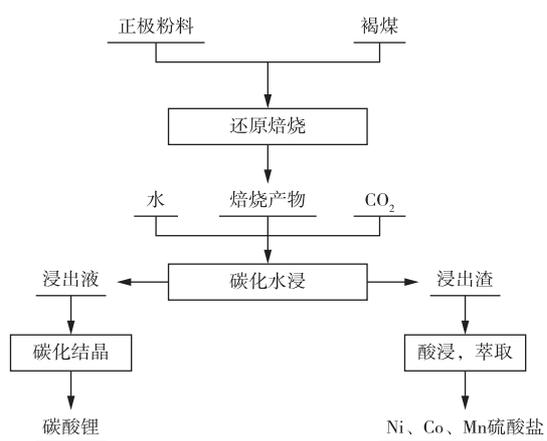
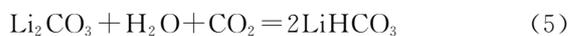


图 1 碳还原焙烧—碳酸化水浸法示意图

Fig. 1 Schematic diagram of carbon reduction roasting and carbonation water leaching method

ZHANG 等^[41]通过碳还原焙烧处理三元正极材料,使用碳酸化水浸法选择性提取了 85% 以上的 Li,最后用硫酸浸出残渣中的 Co、Ni、Mn,酸浸过程硫酸用量为理论值的 1.15 倍,浸出温度 55 °C,浸出

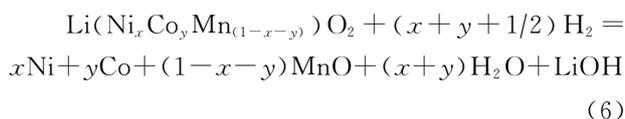
时间 2.5 h 的条件下,超过 98% 的 Ni、Mn 被浸出,Co 浸出率达到 96% 以上。

3.2.3 还原焙烧—碱浸法

WANG 等^[42]利用正极材料中的铝箔在焙烧过程中还原 LiCoO_2 ,在 600 °C 下焙烧 60 min,还原产物是 Li_2O 、 CoO 和 LiAlO_2 。然后使用 NaOH 浸出焙砂,将 Li_2O 与 LiAlO_2 选择性浸出到碱溶液中,Li、Al 的浸出率分别为 93.67% 和 95.59%。碱浸渣经过硫酸处理后,Co 可被完全浸出。

3.2.4 氢还原焙烧—水浸法

郭苗苗等^[43]采取高温氢还原和湿法冶金联合技术回收报废三元动力电池正极材料中镍、钴、锰、锂。如反应式(6)所示,经过 450 °C 下氢还原焙烧 3 h 的正极材料原有的层状镍钴锰酸锂结构分解,锂迁移到材料表面,变成 LiOH 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及少量的 Li_2CO_3 ,镍、钴、锰分别被转化为 Ni、Co、 MnO 。



氢还原焙烧产物经过水浸、酸洗、沉淀过程后,锂的浸出率达到 97.5%,得到纯度 99.5% 的 Li_2CO_3 ,水浸渣用硫酸酸浸后,镍、钴、锰的浸出率分别达到 96.88%、97.23%、99.78%。

廖财斌等^[44]研究了三元正极废料中杂质对氢还原焙烧—水浸提锂工艺的影响,发现三元正极废料中含有的 F、P、Al 杂质会显著影响锂的浸出率,在氢还原焙烧过程中,杂质会与锂结合生成水溶性差的 LiF 、 Li_3PO_4 和 LiAlO_2 ,导致锂浸出率的降低。纯三元正极粉较佳焙烧条件为:焙烧温度 500 °C、焙烧时间 30 min、氢气流量 100 mL/min,此条件下所得焙烧料在浸出固液比 100 g/L、温度 90 °C、时间 120 min 条件下浸出,锂浸出率为 98.71%。含杂三元正极废粉较佳焙烧条件为:焙烧温度 500 °C、焙烧时间 90 min、氢气流量 100 mL/min,此条件下所得焙烧料在相同条件下水浸时,锂浸出率为 84.74%。

刘诚等^[45]使用氢还原焙烧—水浸法处理三元正极废料,在氢气流量 3 L/h,焙烧温度 500 °C 条件下氢还原 1 h,然后以固液比 200 g/L,浸出温度 80 °C 条件水浸焙砂 40 min,锂的浸出率可以达到 95.8%。

李钊镔等^[46]以 NCA 型正极材料为原料,比较碳还原焙烧工艺与氢还原焙烧工艺选择性提锂的效果,碳还原焙烧工艺采用碳化水浸法浸出焙砂中的 Li,在碳含量为 15.0%、温度 700 °C、焙烧时间 90 min 的条件下,Li、Ni、Co、Al 的提取率分别为 97.8%、

0.45%、0.36%、0.75%；采用氢还原焙烧选择性提锂工艺处理 NCA 物料，转型温度较低，在相同焙烧时间下，焙烧温度 500 °C、氢气流速 300 mL/min 的条件下，通过水浸 Li 提取率在 98% 以上，Al 的提取率在 10%，Ni、Co 提取率均小于 0.5%。比较得出，碳还原焙烧温度显著高于氢还原的焙烧温度，两种还原焙烧过程需要的时间相同，氢还原过程中 Li、Al 难以一次性分离。

氢还原焙烧工艺锂回收率高，不产生碳排放，符合碳中和保护环境理念，是环境友好的绿色冶金技术。

3.2.5 硝化焙烧—水浸法

PENG 等^[47]先使用硝酸硝化三元锂离子电池正极破碎片，然后将硝化物焙烧处理，在 100~250 °C 温度范围内，锂硝酸盐稳定性强于其余金属硝酸盐，镍、钴、锰等金属硝酸盐在焙烧过程均分解为对应金属氧化物。再通过水浸选择性浸出可溶于水的锂硝酸盐，浸出率超过 93%，实现选择性提锂。此法焙烧过程温度低，水浸工艺操作简单，节约了成本，可以实现优先选择性提锂，但焙烧过程中硝酸盐的分解易产生酸性气体，容易造成环境污染。

3.2.6 硫酸化焙烧—水浸法

通过控制三元正极材料硫酸化焙烧条件，可以进行选择性硫酸化，使 Li 选择性地转化为溶解度高的 Li_2SO_4 ，而镍、钴、锰形成不溶于水的氧化物，从而通过水浸提锂。

CHENG 等^[48]使用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 作为硫酸化试剂，添加进三元正极材料中，在 650 °C 下焙烧，镍钴锰酸锂完全转化为 Li_2SO_4 、 NiO 、 Co_3O_4 和 LiMn_2O_4 。经过焙烧 2.5 h 后，焙砂常温水浸 0.5 h，锂浸出率超过 90%。张贤等^[49]利用碳质还原剂、浓硫酸在 100~300 °C 条件下将三元正极材料粉末反应熟化，将其中有价元素转化为硫酸盐，用水浸出回收，在硫酸熟化温度 250 °C，熟化时间 30 min，浓硫酸与正极黑粉用量比 0.97 mL/g 条件下，Co、Mn、Ni 的浸出率均超过 96%。

与碳还原焙烧—水浸法比较，硫酸化焙烧—水浸法对锂的回收率更高，但需加入硫酸化试剂且选择性稍差，两种提锂技术各有优劣。

4 其他提取技术

4.1 微生物浸出法

微生物浸出是利用微生物或其代谢产物将正极活性材料中有价金属转化成可溶性盐进入浸出液中。张颢竞等^[50]用氧化亚铁硫杆菌以酸浸—生物

浸出工艺从废旧锂离子电池中回收有价金属，有效减少浸出过程酸耗量，铜、镍、钴浸出率分别达到 99.88%、99.93% 和 99.55%。

微生物浸出法绿色环保，浸出过程污染小，不足之处在于浸出效率低、微生物难以培养，难以满足工业化回收废旧锂离子电池的需求。

4.2 机械活化法

机械活化法分为再生和回收两类，再生是在活化剂的作用下，对三元锂电正极材料进行机械活化预处理，再通过焙烧直接将其再生为新的镍钴锰酸锂材料。机械活化回收是在锂电正极材料中添加共磨剂，一起进行机械活化，在活化过程中镍钴锰酸锂和共磨剂发生物理和化学反应，生成能够被选择性回收的产物，再可通过水浸法分步回收有价金属。

YANG 等^[51]使用 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为共磨剂，与 NCM523 进行机械活化 15 min 后，水浸出渣中的 Li，然后以 Li_2CO_3 形式回收，纯度达到 99.96%。

5 结语与展望

废旧汽车三元动力电池正极材料中有价元素提取回收是近些年的热门，相关技术繁多，其中有些技术已经得到了工业化应用，但是也还有改进空间。

酸浸法不加选择地浸出金属，Ni、Co、Mn、Li、Al、Fe 等金属一齐进入浸出液中，增加了金属分离的难度和成本，酸的耗用量较大，浸出液中有价金属浓度不高。氨浸法氨氮废水的处理存在困难。高温熔炼回收技术处理三元锂离子电池金属损耗大、能耗较高，火法处理的产物只能作为生产流程的中间产物，还需要后续湿法步骤处理分离回收有价金属。还原焙烧回收技术多着眼于 Li 的优先提取回收，Ni、Co、Mn 等金属的回收仍然需要其他湿法工艺的参与。

废旧汽车三元动力电池的回收利用大有前景，有价元素提取技术仍有许多值得改进空间，回收产业应向着减少二次污染、选择性强、提高回收率、低成本方向发展，联合多种回收技术，在国家政策的扶持下，建立完善的废旧汽车动力电池回收体系。

参考文献

- [1] SONG Y F, ZHAO Z W. Recovery of lithium from spent lithium-ion batteries using precipitation and electrodialysis techniques[J]. Separation and Purification Technology, 2018, 206: 335-342.
- [2] 袁小晶, 马哲, 李建武. 中国新能源汽车产业锂资源需求预测及建议[J]. 中国矿业, 2019, 28(8): 61-65.

- YUAN X J, MA Z, LI J W. Forecast and suggestions of lithium resources demand for new energy vehicles in China[J]. *China Mining Magazine*, 2019, 28(8): 61-65.
- [3] 刘泽宇. 我国新能源汽车动力蓄电池回收立法问题研究[D]. 长春: 吉林大学, 2020.
- LIU Z Y. Research on the legislation of new energy vehicle power battery recycling in China[D]. Changchun: Jilin University, 2020.
- [4] 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测算[J]. *环境与可持续发展*, 2019, 44(6): 101-105.
- ZHANG S Y, LI T Y. Forecast and countermeasures of China's new energy vehicle power battery scrap quantity: estimation based on Monte Carlo simulation [J]. *Environment and Sustainable Development*, 2019, 44(6): 101-105.
- [5] 茹阳阳, 吴可仲. 锂电市场生变: 磷酸铁锂出货量反超三元材料[N]. *中国经营报*, 2022-03-28(4).
- RU Y Y, WU K Z. Lithium market changes: ferrous lithium phosphate's shipments surpass ternary materials[N]. *China Business*, 2022-03-28(4).
- [6] 李溯婉. 动力电池变局: 磷酸铁锂凭什么扳回一局[N]. *第一财经日报*, 2021-06-29(3).
- LI S W. Powerbattery change: why did ferrous lithium phosphate pull back a game[N]. *China Business News*, 2021-06-29(3).
- [7] 陈向国. 新能源汽车退役电池安全回收难题仍然待解[J]. *节能与环保*, 2021(5): 22-23.
- CHEN X G. The problem of safe recycling of retired batteries of new energy vehicles remains to be solved[J]. *Energy Saving and Environmental Protection*, 2021(5): 22-23.
- [8] 吴小龙, 王晨麟, 陈曦, 等. 废旧锂离子电池市场规模及回收利用技术[J]. *环境科学与技术*, 2020, 43(增刊2): 179-183.
- WU X L, WANG C L, CHEN X, et al. Market scale and recycling technology of waste lithium-ion batteries[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 43(S2): 179-183.
- [9] 石成龙. 离子液体体系用于盐湖卤水中提取锂的研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2017.
- SHI C L. Study on extraction of lithium from salt lake brine by ionic liquid system[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2017.
- [10] 周和平. 市值超 300 亿元, 废旧电池回收“钱”景看好[J]. *中国石油和化工*, 2019(6): 28.
- ZHOU H P. The market value exceeds 30 billion yuan, and the “money” of waste battery recycling is promising[J]. *China Petroleum and Chemical Industry*, 2019(6): 28.
- [11] 郝涛, 张英杰, 董鹏, 等. 废旧三元动力锂离子电池正极材料回收的研究进展[J]. *硅酸盐通报*, 2018, 37(8): 2450-2456.
- HAO T, ZHANG Y J, DONG P, et al. Review on recycling cathode materials of spent ternary power lithium-ion batteries [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2018, 37(8): 2450-2456.
- [12] HE L P, SUN S Y, SONG X F, et al. Leaching process for recovering valuable metals from the $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode of lithium-ion batteries[J]. *Waste Management*, 2017, 64: 171-181.
- [13] VIECELI N, NOGUEIRA C A, GUIMARÃES C, et al. Hydrometallurgical recycling of lithium-ion batteries by reductive leaching with sodium metabisulphite[J]. *Waste Management*, 2018, 71: 350-361.
- [14] WANG R C, LIN Y C, WU S H. A novel recovery process of metal values from the cathode active materials of the lithium-ion secondary batteries[J]. *Hydrometallurgy*, 2009, 99(3): 194-201.
- [15] 杨永强, 王成彦, 张永禄, 等. 盐酸体系下浸出钴酸锂研究[J]. *矿冶*, 2014, 23(2): 80-83.
- YANG Y Q, WANG C Y, ZHANG Y L, et al. Study on the leaching of LiCoO_2 in HCl solution system[J]. *Mining and Metallurgy*, 2014, 23(2): 80-83.
- [16] JOULIÉ M, LAUCOURNET R, BILLY E. Hydrometallurgical process for the recovery of high value metals from spent lithium nickel cobalt aluminum oxide based lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 247: 551-555.
- [17] CHEN X P, MA H R, LUO C B, 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.
- [18] 朱显峰, 赵瑞瑞, 常毅, 等. 废旧锂离子电池三元正极材料酸浸研究[J]. *电池*, 2017, 47(2): 105-108.
- ZHU X F, ZHAO R R, CHANG Y, et al. Study on the acid leaching of ternary anode materials in spent Li-ion battery[J]. *Battery Bimonthly*, 2017, 47(2): 105-108.
- [19] 李林林, 曹林娟, 麦永雄, 等. 废旧锂离子电池有机酸湿法冶金回收技术研究进展[J]. *储能科学与技术*, 2020, 9(6): 1641-1650.
- LI L L, CAO L J, MAI Y X, et al. Research progress of the organic acid of the hydrometallurgical recovery technology in spent Li ion batteries[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2020, 9(6): 1641-1650.
- [20] LI L, LU J, REN Y, et al. Ascorbic-acid-assisted recovery of cobalt and lithium from spent Li-ion

- batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 218: 21-27.
- [21] ZENG X L, LI J H, SHEN B Y. Novel approach to recover cobalt and lithium from spent lithium-ion battery using oxalic acid[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 295: 112-118.
- [22] LI L, FAN E S, GUAN Y B, 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.
- [23] HE L P, SUN S Y, MU Y Y, et al. Recovery of lithium, nickel, cobalt, and manganese from spent lithium-ion batteries using L-tartaric acid as a leachant[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(1): 714-721.
- [24] LI L, GE J, WU F, et al. Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 176(1/2/3): 288-293.
- [25] 彭腾, 冉雪玲, 杨宁, 等. 采用柠檬酸浸出一电沉积法回收废锂电池中的钴[J]. *湿法冶金*, 2021, 40(3): 196-201.
- PENG T, RAN X L, YANG N, et al. Recovery of cobalt from waste lithium batteries by citric acid leaching - electrodeposition [J]. *Hydrometallurgy of China*, 2021, 40(3): 196-201.
- [26] ZHUANG L Q, SUN C H, ZHOU T, et al. Recovery of valuable metals from $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode materials of spent Li-ion batteries using mild mixed acid as leachant [J]. *Waste Management*, 2019, 85: 175-185.
- [27] 郑晓洪. 基于氨-铵盐体系选择性浸出的动力电池正极废料回收的基础研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2017.
- ZHEN X H. Fundamental study on selective leaching spent lithium-ion batteries cathode scraps based on ammonia-ammonium system[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2017.
- [28] 王皓, 刘勇奇, 王杜, 等. 废旧锂电池正极粉氨性浸出实验研究[J]. *广东化工*, 2020, 47(13): 57-69.
- WANG H, LIU Y Q, WANG D, et al. Experimental study on ammonia leaching of waste lithium battery positive powder [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2020, 47(13): 57-69.
- [29] QI Y P, MENG F S, YI X X, et al. A novel and efficient ammonia leaching method for recycling waste lithium ion batteries[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 251: 119665. DOI:10.1016/j.jclepro.2019.119665.
- [30] 袁文辉, 邱定蕃, 王成彦. 还原熔炼失效锂离子电池制备 Co-Cu-Fe 合金[J]. *材料科学与工艺*, 2010, 18(4): 455-458.
- YUAN W H, QIU D F, WANG C Y. Co-Cu-Fe alloy recycled from spent lithium ion batteries by reducing smelting process[J]. *Materials Science and Technology*, 2010, 18(4): 455-458.
- [31] 任国兴, 潘炳, 谢美求, 等. 含锰废旧聚合物锂离子电池还原熔炼回收有价金属试验研究[J]. *矿冶工程*, 2015, 35(3): 75-78.
- REN G X, PAN B, XIE M Q, et al. Recovery of valuable metals from spent Mn-containing lithium-ion polymer batteries by reduction smelting process [J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2015, 35(3): 75-78.
- [32] 任国兴, 肖松文, 谢美求, 等. 基于 $\text{FeO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 渣型的废旧铝壳锂离子电池还原熔炼回收有价金属[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2017, 27(2): 450-456.
- REN G X, XIAO S W, XIE M Q, et al. Recovery of valuable metals from spent lithium ion batteries by smelting reduction process based on $\text{FeO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ slag system [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2017, 27(2): 450-456.
- [33] 苟海鹏, 裴忠治, 周国治, 等. 火法处理废旧三元锂离子电池工艺研究[J]. *中国有色冶金*, 2019, 48(4): 79-83.
- GOU H P, PEI Z Z, ZHOU G Z, et al. Research on treatment of waste ternary lithium ion batteries by fire process[J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2019, 48(4): 79-83.
- [34] 姜华伟, 刘亚飞, 陈彦彬, 等. 锂离子电池三元正极材料研究及应用进展[J]. *人工晶体学报*, 2018, 47(10): 2205-2211.
- JIANG H W, LIU Y F, CHEN Y B, et al. Research progress on the ternary layered oxide cathode materials of lithium ion battery[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2018, 47(10): 2205-2211.
- [35] 严康, 熊正阳, 刘志楼, 等. 废旧三元锂离子电池正极还原焙烧回收 Li 的研究[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2020, 51(12): 3367-3378.
- YAN K, XIONG Z Y, LIU Z L, et al. Study on recycling Li of waste lithium ion batteries by reduction roasting [J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2020, 51(12): 3367-3378.
- [36] 代云, 邓朝勇, 吴浩. 碳热还原-浸出法回收废旧锂电池中的镍、钴、锰[J]. *矿冶*, 2021, 30(3): 24-29.
- DAI Y, DENG C Y, WU H. Recovery of Ni, Co and Mn from cathode materials of spent lithium ion batteries by carbothermal reduction and leaching

- method[J]. *Mining and Metallurgy*, 2021, 30(3): 24-29.
- [37] 王海,张杰,吴继崇,等.废三元锂电材料还原焙烧提锂试验研究[J]. *广东化工*, 2021, 48(13): 16-17.
WANG H, ZHANG J, WU J C, et al. Experimental study on recovery of lithium from waste ternary lithium battery materials with reduction roasting method[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2021, 48(13): 16-17.
- [38] 邓超群,王海北,刘三平,等.废三元锂电池碳热还原焙烧热解研究[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2021(7): 98-104.
DENG C Q, WANG H B, LIU S P, et al. Study on carbothermal reduction roasting and pyrolysis of waste ternary lithium battery[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2021(7): 98-104.
- [39] LIU P C, XIAO L, TANG Y W, et al. Study on the reduction roasting of spent $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ lithium-ion battery cathode materials [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2019, 136(3): 1323-1332.
- [40] HU J T, ZHANG J L, LI H X, et al. A promising approach for the recovery of high value-added metals from spent lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 351: 192-199.
- [41] ZHANG J L, 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.
- [42] WANG W Q, ZHANG Y C, LIU X G, et al. A simplified process for recovery of Li and Co from spent LiCoO_2 cathode using Al foil as the in situ reductant[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(14): 12222-12230.
- [43] 郭苗苗,席晓丽,张云河,等.报废动力电池镍钴锰酸锂三元正极材料高温氢还原-湿法冶金联用回收有价金属[J]. *中国有色金属学报*, 2020, 30(6): 1415-1426.
GUO M M, XI X L, ZHANG Y H, et al. Recovering valuable metals from waste ternary cathode materials of power battery by combined high temperature hydrogen reduction and hydrometallurgy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2020, 30(6): 1415-1426.
- [44] 廖财斌,任国兴,赵卫夺,等.三元正极材料废粉氢还原—水浸提锂过程典型杂质的影响[J]. *矿冶工程*, 2022, 42(1): 85-89.
LIAO C B, REN G X, ZHAO W D, et al. Effect of typical impurities on recovery of lithium from spent NCM cathode powder with hydrogen reduction roasting and water leaching process[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2022, 42(1): 85-89.
- [45] 刘诚,董爱国,陈宋璇,等.氢还原—水浸工艺回收废旧三元锂离子电池中锂的试验研究[J]. *中国有色冶金*, 2020, 49(4): 69-75.
LIU C, DONG A G, CHEN S X, et al. Experimental study on recovery of lithium from waste ternary lithium ion batteries by hydrogen reduction-water leaching process[J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2020, 49(4): 69-75.
- [46] 李铠镔,刘付朋,马帅兵,等.废旧特斯拉电池 NCA 正极物料选择性焙烧转型提锂[J/OL]. *有色金属科学与工程*: 1-16 [2022-12-08]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/36.1311.TF.20220830.1334.004.html>.
LI K B, LIU F P, MA S B, et al. Selective roasting to transform lithium extraction of waste Tesla battery NCA cathode material[J/OL]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*: 1-16 [2022-12-08]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/36.1311.TF.20220830.1334.004.html>.
- [47] PENG C, LIU F P, WANG Z L, et al. Selective extraction of lithium (Li) and preparation of battery grade lithium carbonate (Li_2CO_3) from spent Li-ion batteries in nitrate system [J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 415: 179-188.
- [48] CHENG Y, ZHANG J L, CAO Z H, et al. Sustainable and facile process for lithium recovery from spent $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ cathode materials via selective sulfation with ammonium sulfate[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(41): 15732-15739.
- [49] 张贤,蒋训雄,赵峰,等.废旧锂电池正极材料低温碳还原熟化过程动力学研究[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2020(5): 31-35.
ZHANG X, JIANG X X, ZHAO F, et al. Study on kinetic of recycling cathode material from lithium-ion batteries by low temperature carbon reduction and acid curing[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2020(5): 31-35.
- [50] 张颢竞,程洁红,朱铨,等.用酸浸—生物浸出工艺从废旧锂离子电池电极材料中回收金属钴铜镍[J]. *湿法冶金*, 2019, 38(1): 22-27.
ZHANG H J, CHENG J H, ZHU C, et al. Recovery of copper, cobalt and nickel from spent lithium ion batteries by a combined process of acid leaching and bioleaching[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2019, 38(1): 22-27.
- [51] YANG Y X, YANG H L, CAO H B, et al. Direct preparation of efficient catalyst for oxygen evolution reaction and high-purity Li_2CO_3 from spent $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ batteries [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 236: 117576. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.07.051.