

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2024.08.005

绿矾硫酸化焙烧—水浸工艺从三元正极废料中同步回收有价金属

陈菁, 李拓夫

(矿冶科技集团有限公司, 北京 100160)

摘要:针对湿法回收强酸浸出工艺高昂的过程成本和超额的环境负荷问题,通过添加绿矾硫酸化焙烧—水浸工艺实现无酸耗提取废旧三元正极材料中的有价金属,考察了焙烧条件和浸出因素对锂、镍、钴和锰浸出行为的影响。结果表明,在焙烧温度 600 ℃、绿矾添加量 10.5 g/g、焙烧时间 180 min、浸出温度 45 ℃、液固比 5 mL/g、浸出时间 120 min 的最佳工艺条件下,锂、镍、钴和锰的浸出率分别达到 99.64%、96.17%、95.49% 和 98.17%。

关键词:三元正极废料;无酸耗;硫酸化焙烧;水浸出;绿矾

中图分类号:TF826⁺.3;TF803.2

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2024)08-0042-06

Simultaneous Recovery of Valuable Metals from Spent Ternary Cathode Materials via Copperas Sulfation Roasting - Water Leaching Process

CHEN Jing, LI Tuofu

(BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China)

Abstract: Address to higher cost and excessive environmental load of the hydrometallurgical strong acid leaching process, an acid-free extraction of valuable metals from spent ternary cathode materials was proposed via sulfation roasting with copperas followed by water leaching process. The effects of roasting conditions and leaching factors on leaching behavior of Li, Ni, Co, and Mn from spent cathode materials were investigated. The results show that the leaching rate of Li, Ni, Co, and Mn is 99.64%, 96.17%, 95.49% and 98.17%, respectively under the optimum conditions including roasting temperature of 600 ℃, mass ratio of copperas/spent-NCM of 10.5 g/g, roasting time of 180 min, water leaching temperature of 45 ℃, liquid-solid ratio of 5 mL/g, and leaching time of 120 min.

Key words: spent ternary cathode materials; acid-free; sulfation roasting; water leaching; copperas

锂离子电池(LIBs)因其能效高、自放电率低、储能寿命长等优点而广泛应用于储能系统、电动汽车(EV)和便携式电子设备^[1]。锂离子电池的寿命仅为五年左右,当电池性能下降时,将不可避免地产生大量报废电池,预计到 2030 年全球废锂离子电池的报废总量将超过 1 100 万 t^[2-6]。废锂离子电池还有丰富的有价金属(Li、Ni、Co、Mn 等)和多种有毒污染物,其潜在价值高于原生矿石,是优秀的“城市

生大量报废电池,预计到 2030 年全球废锂离子电池的报废总量将超过 1 100 万 t^[2-6]。废锂离子电池还有丰富的有价金属(Li、Ni、Co、Mn 等)和多种有毒污染物,其潜在价值高于原生矿石,是优秀的“城市

收稿日期:2024-02-27

基金项目:矿冶科技集团有限公司青年科技创新基金资助项目(04-2339);矿冶科技集团有限公司科研基金重点项目(02-2138)

作者简介:陈菁(1989-),女,博士,高级工程师

矿山”,若处理不当会对环境造成巨大危害和造成资源浪费^[7-8]。因此,为了减少对环境的负面影响,以及保护废锂离子电池的宝贵资源,对其进行资源化绿色回收也一直以来是研究领域的焦点。

目前工业上普遍采用湿法冶金技术处理废旧三元正极材料,需要消耗大量的腐蚀性强酸(如硫酸、盐酸、硝酸等)浸出剂,对设备抗腐蚀压力大,同时产生大量的酸性废水,废水处理难度大,增加环境压力^[9-12]。在浸出过程中还需加入昂贵且热稳定性差的还原剂(如 H_2O_2 、 Na_2SO_3 、 NaHSO_4 等)将过渡金属由高价态转化为低价态来提高浸出率,必将导致还原剂的大剂量消耗和二次污染的产生,经济效益大打折扣^[13-18]。

针对上述传统湿法冶金存在的发展瓶颈问题,本文联合硫酸化焙烧和水浸实现无酸耗提取废旧三元正极材料中的有价金属,利用绿矾($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)受热分解产生的 Fe^{2+} 和 SO_2 的还原特性,在废旧电池三元正极材料中掺入绿矾,经马弗炉焙烧后水浸得到富锂、镍、钴和锰的硫酸盐溶液^[19-21]。绿矾是钛铁矿用硫酸盐法制造钛白粉时排放的固体废弃物,主要成分为 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,每生产 1 t 钛白粉副产绿矾达 3.5~4.0 t^[22],合理利用绿矾焙烧回收废旧三元材料中的有价金属,避免了还原剂额外消耗的同时为固体废弃物的协同利用提供了新思路。采用单因素试验研究了绿矾添加量、焙烧温度、焙烧时间和水浸温度、液固比、时间 6 个因素对锂、镍、钴和锰浸出率的影响,得出最佳工艺条件。

1 试验

1.1 原料与试剂

试验所用废旧三元正极材料(spent-NCM)为某企业提供,其中 Li、Ni、Co 和 Mn 含量分别为 7.17%、30.88%、9.73% 和 16.48%^[23]。试验中所用绿矾为分析纯七水合硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)。

1.2 试验过程及方法

称取 5 g 干燥的 spent-NCM 粉末,按一定质量比与绿矾在研钵中混合均匀后铺入刚玉坩埚中,置于马弗炉中在设定温度和时间下进行焙烧,焙烧后料经充分破碎研磨后放置于烧杯中,按一定液固比与纯水混合后,放置于设定温度的水浴锅中进行水浸,水浸结束后固液分离,得到富 Li、Ni、Co 和 Mn 的浸出液以及富铁浸出渣。

1.3 浸出率计算

浸出率计算公式:

$$\eta_i = \left(1 - \frac{m_R w_{R_i}}{m_0 w_i}\right) \times 100\% \quad (1)$$

式中, i 为金属元素(Li、Ni、Co 和 Mn); η_i 为金属元素 i 的浸出率(%); m_R 和 m_0 分别为浸出渣和焙砂中元素 i 的质量(g); w_{R_i} 和 w_i 分别为浸出渣和焙砂中元素 i 的质量分数(%)。

2 结果与讨论

2.1 硫酸化焙烧反应条件优化探索

2.1.1 绿矾添加量对有价金属浸出率的影响

控制焙烧温度 650 °C、焙烧时间 180 min,以及水浸温度 85 °C、液固比 50 mL/g、时间 3 h 不变,考察绿矾添加量(以 F/N 表示,即焙烧料中绿矾与 spent-NCM 的质量比,单位为 g/g)对有价金属相转化浸出率的影响,不同绿矾添加量的焙烧浸出结果和相应焙烧产物以及水浸渣的 XRD 谱分别如图 1 和图 2 所示。结果表明,当不额外添加绿矾焙烧时(F/N=0),Li 的浸出率仅为 6.14%,而其他金属(Ni、Co 和 Mn)完全不浸出。从 XRD 图谱中可观察到,在不添加焙烧剂的情况下,焙烧产物和水浸渣仍是三元材料结构,说明仅高温焙烧不足以破坏三元材料的结构。随着绿矾添加量的增加,锂的浸出率快速增大,当绿矾添加量为 F/N=1 时,Li 的浸出率可达到 71.02%,而 Ni、Co 和 Mn 几乎不浸出;当绿矾添加量增大为 F/N=1.5 时,Li 的浸出率即可达到最佳值,Ni、Co 和 Mn 的浸出率分别为 7.20%、7.34% 和 12.11%,说明三元正极材料中处于最外层的 Li 优先参与反应;在绿矾添加量为 F/N=10.5 时,Li、Ni、Co 和 Mn 的浸出率趋于稳定,继续添加绿矾有价金属的浸出效果不变,因此,优选绿矾添加量为 F/N=10.5。图 2 中焙烧产物的 XRD 图谱显示,当绿矾添加量仅为 F/N=1 时,焙烧后三元结构被破坏和分解,伴随着水溶性化合物 $\text{Li}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2$ 的生成,同时 NiFe_2O_4 和 MnCo_2O_4 衍射峰出现,再一次证明处于最外层的 Li 优先于其它金属硫酸化。随着绿矾添加量的增大, $\text{Li}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2$ 、 CoSO_4 和 MnSO_4 衍射峰开始出现并逐渐加强,同时 MnCo_2O_4 衍射峰优先于 NiFe_2O_4 消失,表明 Ni 相比于其它金属较难参与硫酸化反应,对应镍的浸出曲线较为平缓。绿矾经过焙烧转化为不溶于水的 Fe_2O_3 富集于浸出渣中,铁元素可轻松与有价金属分离,避免了杂质元素进入到浸出液中。

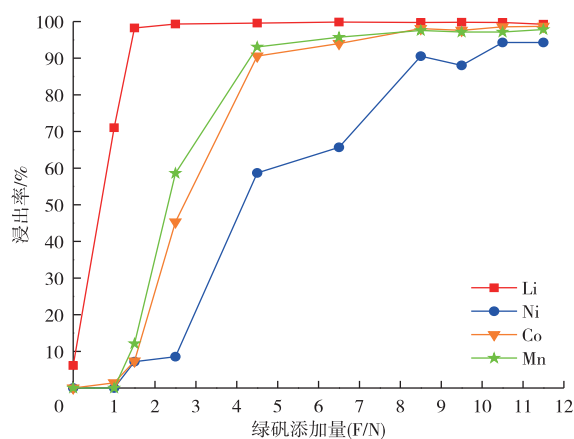


图1 绿矾添加量对有价值金属浸出率的影响

Fig. 1 Effects of copperas dosage on leaching efficiency of valuable metals

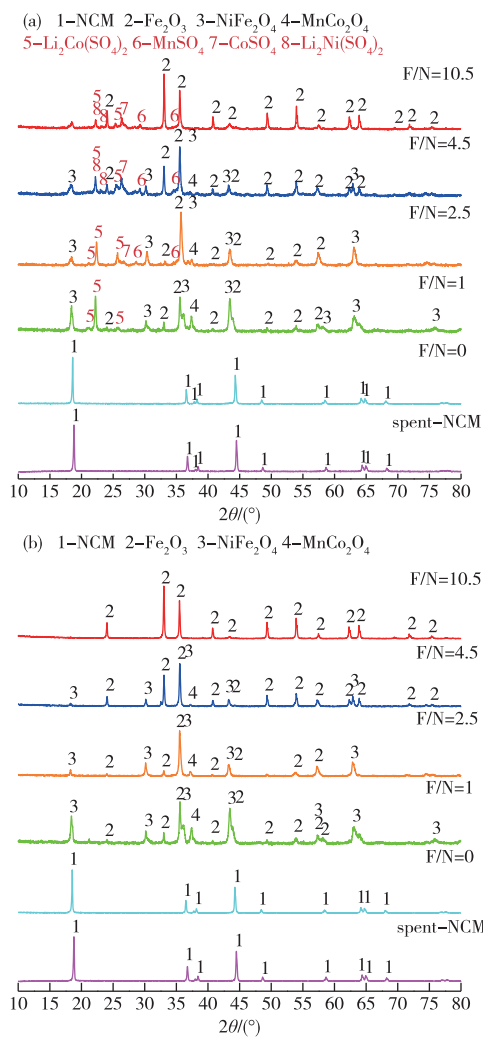


图2 不同绿矾含量下焙烧产物(a)和水浸渣(b)的XRD谱

Fig. 2 XRD patterns of roasting products (a) and leaching residues (b) obtained at different copperas dosage

2.1.2 焙烧温度对有价值金属浸出率的影响

在绿矾添加量为 $F/N=10.5$ 、焙烧时间 180 min, 以及水浸温度 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、液固比 50 mL/g 、时间 3 h 的固定条件下,考察了焙烧温度对 Li、Ni、Co 和 Mn 浸出率的影响以及物相转变规律,不同焙烧温度下的浸出率结果和相应焙烧产物及水浸渣的 XRD 图谱分别如图 3 和图 4 所示。焙烧温度对 Ni、Co 和 Mn 的浸出率影响明显,在 $500\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时浸出率明显增大,在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时达到最大峰值, $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后 Ni、Co 和 Mn 的浸出率明显下降。XRD 结果表明,浸出率下降的原因是温度过高导致了 NiFe_2O_4 和 MnCo_2O_4 相的生成。与其它有价值金属相比, Li 的浸出率在较低的温度达到最佳值($550\text{ }^{\circ}\text{C}$),温度继续升高, Li 的浸出率趋于平稳并保持在 99% 以上。综合考虑,较优焙烧温度以 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为宜,此时 Li、Ni、Co 和 Mn 浸出率分别为 99.73%、96.37%、98.62% 和 98.98%。

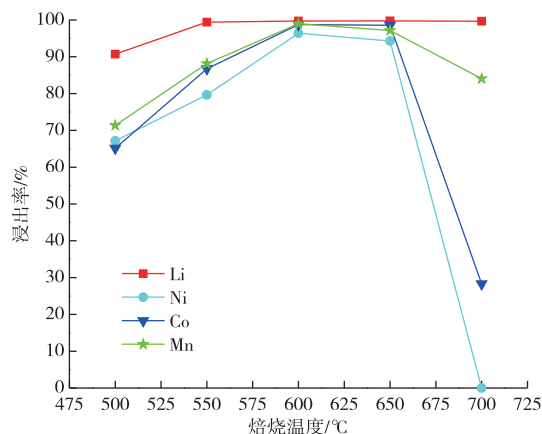


图3 焙烧温度对有价值金属浸出率的影响

Fig. 3 Effects of roasting temperature on leaching efficiency of valuable metals

2.1.3 焙烧时间对有价值金属浸出率的影响

按绿矾添加量 $F/N=10.5$ 与 spent-NCM 混合后,在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下焙烧不同时间(30、60、90、120、180 min),然后再将焙烧产物在 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浸 180 min 后抽滤,有价值金属和铁浸出率结果如图 5 所示。结果表明,在不同保温时间下 Li 的浸出率无明显变化,混合物料仅在焙烧 30 min 后 Li 的浸出率达到了 99.06%,表明 NCM 中的 Li 硫酸化的反应较快,此时 Ni、Co 和 Mn 的浸出率分别为 51.98%、60.96% 和 64.66%。随着保温时间的延长, Fe 的浸出率呈下降趋势,说明随着焙烧时间的增加, FeSO_4 反应逐渐完全; Ni、Co 和 Mn 的浸出率呈现上升趋势,在 180 min 时,浸出率均接近 100%,分别为 99.73%、96.37%、

98.62%和 98.98%。综合考虑时间成本等因素,硫酸化焙烧最佳保温时间为 180 min。

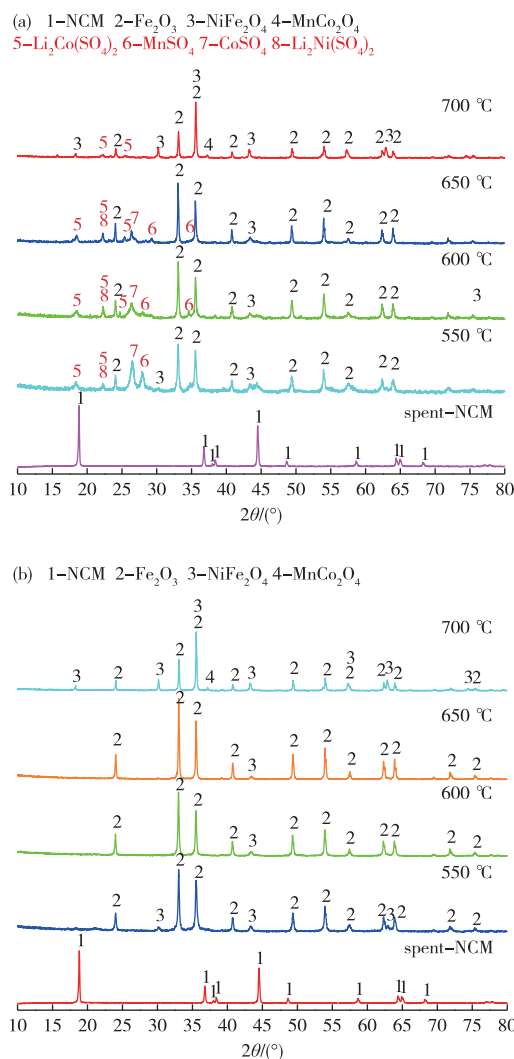


图 4 不同焙烧温度下焙烧产物(a)和水浸渣(b)的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of roasting products (a) and leaching residues (b) obtained at different roasting temperature

2.2 水浸反应条件优化探索

在最优焙烧条件下:绿矾添加量 $F/N=10.5$ 、温度 600 °C、焙烧保温时间 180 min,通过控制水浸过程中的水浸温度、液固比和时间优化水浸反应条件。

2.2.1 水浸温度对有价值金属浸出率的影响

固定水浸液固比 50 mL/g 和时间 180 min 的情况下,考察不同浸出温度对 Li、Ni、Co 和 Mn 浸出率的影响,结果见图 6。由图 6 可知,浸出温度对 Li 的浸出率无明显影响,从常温 25 °C 至 85 °C 温度区间内,锂浸出率均保持在 99% 以上;随着浸出温度的

升高, Ni、Co 和 Mn 的浸出率表现出先升高后保持不变的变化趋势,在 45 °C 时达到最优值。因此,选择 45 °C 为适宜的浸出温度,此时 Li、Ni、Co 和 Mn 和浸出率分别为 99.67%、95.91%、98.75% 和 98.95%。

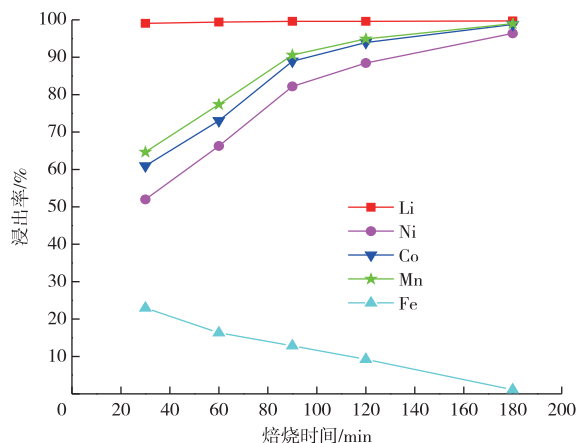


图 5 焙烧时间对有价值金属及铁浸出率的影响
Fig. 5 Effects of roasting time on leaching efficiency of valuable metals and Fe

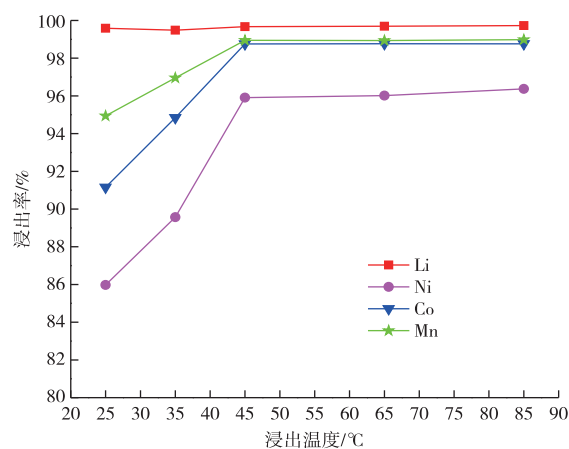


图 6 水浸温度对有价值金属浸出率的影响
Fig. 6 Effects of leaching temperature on leaching efficiency of valuable metals

2.2.2 水浸液固比对有价值金属浸出率的影响

固定水浸温度 45 °C、时间 180 min 的条件下,液固比对 Li、Ni、Co 和 Mn 浸出率的影响结果如图 7 所示。由图 7 可知,随着液固比由 3 mL/g 增大至 5 mL/g 时,有价值金属浸出率明显升高,其中对 Li 的浸出率效果作用最为明显。持续增大液固比,有价值金属的浸出率趋于平缓,同时引入水量增加,浸出液中金属浓度降低,增加了后续的回收成本和废水处理成本。综合考虑,选择最佳浸出液固比为 5 mL/g。

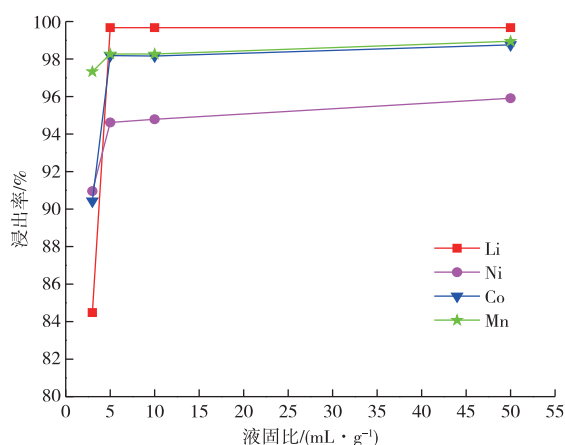


图7 液固比对有价金属浸出率的影响

Fig. 7 Effects of liquid-solid ratio on leaching efficiency of valuable metals

2.2.3 水浸时间对有价金属浸出率的影响

固定水浸温度 45 ℃、液固比 3 mL/g 的条件下,考察浸出时间对 Li、Ni、Co 和 Mn 浸出率的影响,结果见图 8。由图 8 可知,浸出 15 min 时, Li 的浸出率就达到了 98.75%,而 Ni、Co 和 Mn 的浸出率随着反应时间的延长逐渐增大,在 120 min 后保持恒定。因此,确定最佳浸出时间为 120 min。

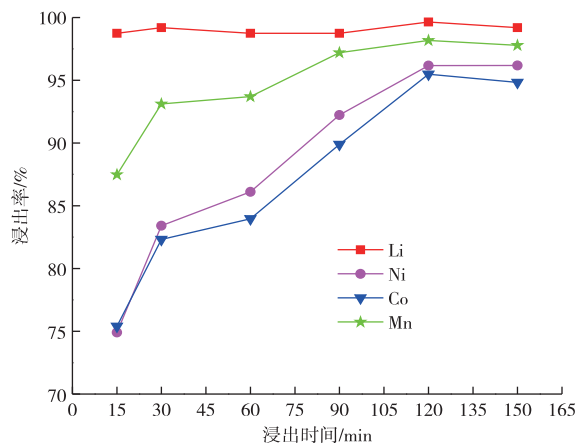


图8 浸出时间对有价金属浸出率的影响

Fig. 8 Effects of leaching time on leaching efficiency of valuable metals

3 结论

1)在正极材料硫酸化焙烧过程中, Li、Ni、Co 和 Mn 的浸出率随着提高绿矾添加量、延长焙烧时间而增大;温度对有价金属的浸出率有显著影响,在焙烧温度小于 600 ℃范围内,浸出率与温度呈正相关,当温度升高至 700 ℃时, Ni、Co 和 Mn 的浸出率大幅下降, Li 的浸出率保持不变。硫酸化焙烧的最佳工艺

条件为:焙烧温度 600 ℃、绿矾添加量 F/N=10.5、焙烧时间 180 min。经过硫酸化焙烧后,三元正极材料中的有价金属转化成水溶性的 $\text{Li}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{Li}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2$ 、 CoSO_4 和 MnSO_4 ,绿矾转化成不溶于水的 Fe_2O_3 ,达到了有价金属与铁元素分离的目的。

2)在焙烧后料水浸过程中, Li、Ni、Co 和 Mn 的浸出率随着提高浸出温度、增大液固比、延长浸出时间而增大。水浸最佳工艺条件为:浸出温度 45 ℃、液固比 5 mL/g、浸出时间 120 min。

3)在最佳工艺条件下,锂、镍、钴和锰的浸出率分别为 99.64%、96.17%、95.49%和 98.17%。

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] 况新亮,刘垂祥,熊朋. 锂离子电池产业分析及市场展望[J]. 无机盐工业, 2022, 54(8): 12-19, 32.
KUANG X L, LIU C X, XIONG P. Industry analysis and market prospect of lithium ion battery [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2022, 55(8): 12-19, 32.
- [3] ROY J J, RAROTRA S, KRIKSTOLAITYTE V, et al. Green recycling methods to treat lithium-ion batteries E-waste; a circular approach to sustainability [J]. Advanced Materials, 2022, 34(25): 2103346. DOI: 10.1002/adma.202103346.
- [4] 张永禄,尹飞,揭晓武,等. 碱循环浸出法分离废旧锂离子电池中铝的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(12): 22-26.
ZHANG Y L, YIN F, JIE X W, et al. Study on removal of aluminum from spent lithium-ion batteries by alkali recycling leaching process[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2018(12): 22-26.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] HARPER G, SOMMERVILLE R, KENDRICK E, et al. Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles[J]. *Nature*, 2019, 575(7781):75-86.
- [8] 雷舒雅, 徐睿, 孙伟, 等. 废旧锂离子电池回收利用[J]. *中国有色金属学报*, 2021, 31(11):3303-3319.
- LEI S Y, XU R, SUN W, et al. Recycling of spent lithium-ion battery [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2021, 31(11):3303-3319.
- [9] 徐建兵, 洪侃, 李忠岐, 等. 废旧锂离子动力电池三元正极材料回收研究进展[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2020(1):66-72.
- XU J B, HONG K, LI Z Q, et al. Research progress to recover ternary cathode material from spent lithium ion batteries[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2020(1):66-72.
- [10] 周文隽, 蒋训雄. 废旧三元动力电池正极材料中有价元素提取技术进展[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2023(4):96-104.
- ZHOU W J, JIANG X X. Progress in extraction technology of valuable elements from cathode materials of waste ternary power batteries [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2023(4):96-104.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 杨健, 秦吉涛, 李芳成, 等. 废旧锂离子电池的湿法回收研究进展[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2020, 51(12):3261-3278.
- YANG J, QIN J T, LI F C, et al. Review of hydrometallurgical processes for recycling spent lithium-ion batteries [J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2020, 51(12):3261-3278.
- [14] NAYAKA G, PAI K, SANTHOSH G, et al. Dissolution of cathode active material of spent Li-ion batteries using tartaric acid and ascorbic acid mixture to recover Co[J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 161:54-57.
- [15] ZHENG X H, GAO W F, ZHANG X H, et al. Spent lithium-ion battery recycling: reductive ammonia leaching of metals from cathode scrap by sodium sulphite[J]. *Waste Management*, 2017, 60:680-688.
- [16] 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.
- [17] HE L P, SUN S Y, SONG X, 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.
- [18] 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.
- [19] JIN X, ZHANG P Y, TENG L M, et al. Acid-free extraction of valuable metal elements from spent lithium-ion batteries using waste copperas[J]. *Waste Management*, 2023, 165:189-198.
- [20] HE M Y, ZHANG P Y, DUAN X X, et al. Selective recovery of lithium from spent lithium-ion battery by an emission-free sulfation roasting strategy [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2023, 177:1035-1044.
- [21] HE M Y, ZHANG Y C, ZHANG X G, et al. Sustainable and facile process for Li_2CO_3 and Mn_2O_3 recovery from spent LiMn_2O_4 batteries via selective sulfation with waste copperas [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(3):110222. DOI:10.1016/j.jece.2023.110222.
- [22] 邱在容, 彭长宏, 周康根, 等. 硫酸法钛白铁资源综合利用现状及展望[J/OL]. *有色金属科学与工程*: 1-11 [2024-01-02]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/36.1311.TF.20231206.1057.002.html>.
- QIU Z R, PENG C H, ZHOU K G, et al. Current situation and prospect of comprehensive utilization of titanium white iron resources by sulfuric acid process[J/OL]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*: 1-11 [2024-01-02]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/36.1311.TF.20231206.1057.002.html>.
- [23] 陈菁, 李拓夫. 废旧三元正极材料葡萄糖还原焙烧优先提锂工艺[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2023(5):46-52.
- CHEN J, LI T F. Priority recovery of lithium from spent ternary cathode materials by reduction roasting with glucose[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2023(5):46-52.