

# 废旧镍钴锰电池浸出液中镍钴锰元素选择性回收 工艺研究<sup>①</sup>

杨凯, 朱成平, 李捷, 李航, 武姣娜, 方钊

(西安建筑科技大学 冶金工程学院, 陕西 西安 710055)

**摘要:** 研究了废旧锂离子电池浸出液中金属离子的分离回收工艺, 通过硫化物选择性沉淀实现了浸出液中镍、钴离子与锰离子的高效分离与回收。研究了 pH 值、硫化钠加入系数、沉淀温度、沉淀时间对镍、钴、锰离子沉淀率的影响。结果表明, 在沉淀温度 25 °C、硫化钠加入系数 1.5、pH 值 5.0、沉淀时间 6 min 条件下, 镍、钴、锰、铝离子沉淀率分别为 99.73%、100%、2.77%、1.24%; 正交实验结果表明, 各因素对镍离子沉淀率影响的主次顺序为: 硫化钠加入系数 > pH 值 > 沉淀温度 > 沉淀时间; 对钴离子沉淀率影响的主次顺序为: 硫化钠加入系数 > 沉淀温度 > pH 值 > 沉淀时间。在沉淀温度 70 °C、硫化钠加入系数 2.5、pH 值 6.0、沉淀时间 12 min 条件下, 锰、铝离子沉淀率分别为 99.77%、6.86%。

**关键词:** 废旧锂离子电池; 选择性回收; 硫化钠; 沉淀法; 镍; 钴; 锰

中图分类号: TF111

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2023.05.029

文章编号: 0253-6099(2023)05-0127-05

## Selective Recovery of Nickel, Cobalt and Manganese in Leaching Solution of Spent Lithium-Ion Batteries

YANG Kai, ZHU Chengping, LI Jie, LI Hang, WU Jiaona, FANG Zhao

(School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, Shaanxi, China)

**Abstract:** Based on the technique for separation and recovery of metal ions in the leaching solution of spent lithium-ion batteries, nickel and cobalt ions were efficiently separated from manganese ions in leaching solution by selective precipitation of sulfide. The effects of pH value, addition coefficient of sodium sulfide, temperature and time for precipitation on the precipitation rates of nickel, cobalt and manganese ions were systematically investigated. The results show that the precipitation rates of nickel, cobalt, manganese and aluminum ions are 99.73%, 100%, 2.77% and 1.24%, respectively, after 6 min-precipitation at 25 °C with the addition of sodium sulfide at a coefficient of 1.5 and pH of 5.0. An orthogonal experiment shows that factors of addition coefficient of sodium sulfide, pH value, precipitation temperature and precipitation time have influence on the precipitation rates of nickel ions in a descending order, while the various factors of addition coefficient of sodium sulfide, precipitation temperature, pH value and precipitation time also have influence on the precipitation rates of cobalt ions in a descending order. It is found that the precipitation rates of manganese and aluminum can reach 99.77% and 6.86%, respectively, after a 12 min-precipitation at 70 °C with addition of sodium sulfide at a coefficient of 2.5 and pH of 6.0.

**Key words:** spent lithium-ion batteries; selective recovery; sodium sulfide; precipitation technique; nickel; cobalt; manganese

近年来,锂离子电池报废量呈井喷式增长,从经济价值、环境保护等多重背景下考虑,回收利用废旧锂离子电池已刻不容缓<sup>[1-4]</sup>。前期研究中,笔者所在课题组

对废旧锂离子电池正极材料进行了高效浸出,而有效分离回收浸出液中有价金属成为目前亟待解决的问题。通常情况下,浸出液中有价金属离子的分离方法

① 收稿日期: 2023-05-16

作者简介: 杨凯(1994—),男,陕西咸阳人,博士(后),主要研究方向为冶金固废资源化及动力电池回收。

通信作者: 方钊(1982—),男,陕西渭南人,博士,教授,主要研究方向为冶金废弃物资源化及新能源材料。

主要有沉淀法与萃取法<sup>[5]</sup>,其中沉淀法投资少、操作简单,产生的废水和残渣少<sup>[6]</sup>。用于沉淀镍离子的丁二酮肟或用于氧化锰离子的氧化剂,沉淀效率高、选择性好,但成本高<sup>[7-10]</sup>;碳酸盐、NaOH、草酸盐等沉淀剂多用于共沉淀镍钴锰,选择性不好<sup>[11-12]</sup>。硫化物沉淀法具有沉淀物溶解度低、选择性金属去除潜力大、反应速度快、沉降性能好等优点<sup>[13-15]</sup>。为此,本文采用硫化物沉淀法对浸出液中镍、钴、锰离子进行选择性沉淀回收。通过单因素实验与正交实验,研究了镍、钴、锰离子选择性沉淀回收过程中各因素对沉淀效果的影响。

## 1 实验

### 1.1 实验原料

实验所用废旧锂离子电池型号为力神 18650SK,对其进行放电、拆卸得到正极片,将正极片在乙酸与抗坏血酸溶液中进行电解浸出,得到本实验所用的浸出液。表 1 为废旧锂离子电池正极片浸出液金属离子成分。

Ni	Co	Mn	Li	Al
3.66	1.41	2.02	0.60	0.097

实验所用化学试剂包括九水硫化钠、氢氧化钠、盐酸等,均为分析纯。

### 1.2 实验设备

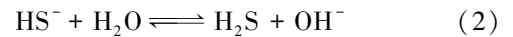
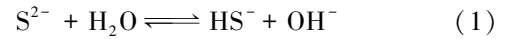
实验设备包括:烧杯、移液管、量筒、容量瓶等玻璃仪器(天津天科玻璃制品有限公司);PHS-3C 型 pH 计(上海仪电科学仪器股份有限公司);SHZ-D 型循环水真空泵(巩义市宏华仪器工贸有限公司);DF-101S 型恒温水浴锅(北京市永光明医疗仪器有限公司);Optima 7300 DV 型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 Perkin Elmer)。

### 1.3 实验方法

在烧杯中加入一定量浸出液,并将烧杯放入已设定温度的恒温水浴锅中。待烧杯中溶液温度达到设定温度后,用 pH 计测定溶液 pH 值,并加入一定量的盐酸或氢氧化钠调节 pH 值。pH 值调节至设定值后,加入一定量硫化钠(加入量以硫化钠加入系数(硫化钠用量与理论用量之比)表示),进行沉镍、钴离子沉淀反应,反应一定时间后,过滤。滤液继续调节 pH 值,加入硫化钠,进行沉锰离子沉淀反应,反应一定时间后,过滤,完成镍、钴、锰离子的选择性沉淀回收。

## 1.4 实验原理

废旧锂离子电池浸出液中富含镍、钴、锰离子, NiS、CoS 溶度积分别为  $1 \times 10^{-25.70}$ 、 $1 \times 10^{-25.52}$ ,远小于 MnS 的溶度积  $1 \times 10^{-12.60}$ ,因此硫化钠沉淀法具备选择性沉淀回收镍钴锰离子的潜力<sup>[16]</sup>。硫化钠与溶液中金属的反应原理<sup>[17]</sup>为:



## 2 结果与讨论

### 2.1 工艺条件对镍、钴离子沉淀率的影响

#### 2.1.1 pH 值

设定硫化钠加入系数 1.5、沉淀温度 25 ℃、沉淀时间 20 min,溶液 pH 值对浸出液中金属离子沉淀率的影响见图 1。由图 1 可知,pH 值对金属离子沉淀率的影响较大,pH 值由 1.0 增加至 2.0 时,镍、钴离子沉淀率大幅增加;pH 值由 2.0 上升至 5.0 时,镍、钴离子沉淀率增长速度变缓;pH 值从 5.0 增加到 6.0 时,镍、钴离子沉淀率无明显变化。由式(2)、式(3)可知,pH 值上升,抑制了  $\text{S}^{2-}$  的水解,溶液中游离  $\text{S}^{2-}$  增多更有利于沉淀进行<sup>[18]</sup>。pH 值由 1.0 增加至 5.0 时,铝离子沉淀率由 2.17% 缓慢增加至 4.50%。pH 值在 1.0~5.0 范围内,锰离子沉淀率在 4.74%~5.78% 之间波动;pH 值由 5.0 升至 6.0 时,锰离子沉淀率迅速由 5.56% 增加至 87.18%。结果表明,pH=5.0 时,镍、钴离子与锰、铝离子沉淀分离效果好,故选择 pH=5.0 进行后续实验。

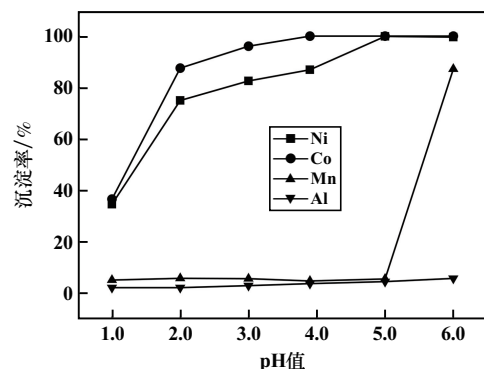


图 1 pH 值对浸出液中金属离子沉淀率的影响

#### 2.1.2 硫化钠加入系数

pH=5.0,其他条件不变,硫化钠加入系数对浸出液中金属离子沉淀率的影响见图 2。由图 2 所示,随着硫化钠加入系数增加,镍、钴离子沉淀率迅速增加,锰、铝离子沉淀率保持在较低水平。当硫化钠加入系数为 0.5 时,镍、钴离子沉淀率分别为 49.08%、75.29%;硫

化钠加入系数增加至 1.0 时,镍、钴离子沉淀率分别为 91.60%、100.00%,此时钴离子沉淀完全,后续钴离子沉淀率无明显变化;硫化钠加入系数由 1.25 增加至 1.5 时,镍离子沉淀率由 98.87% 增加至 99.58%;硫化钠加入系数大于 1.5 后,镍离子沉淀率无明显变化。硫化钠加入系数 1.5 时,锰、铝离子沉淀率分别为 5.74%、4.50%。故选择硫化钠加入系数 1.5 进行后续实验。

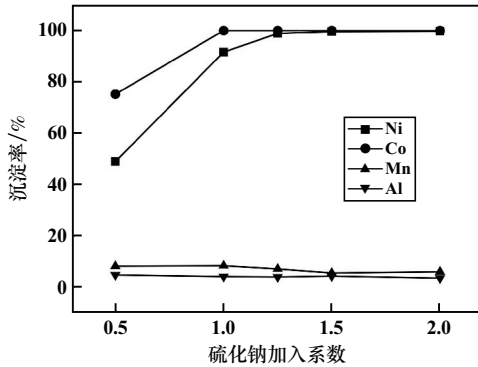


图2 硫化钠加入系数对浸出液中金属离子沉淀率的影响

2.1.3 沉淀温度

硫化钠加入系数 1.5,其他条件不变,沉淀温度对浸出液中金属离子沉淀率的影响见图 3。由图 3 可知,沉淀温度由 25 °C 增加至 80 °C,镍、钴离子沉淀率均高于 99.45%,锰、铝离子沉淀率分别由 5.74%、4.50% 下降至 3.09%、1.24%。考虑到沉淀温度升高会增加处理成本,选择沉淀温度 25 °C。

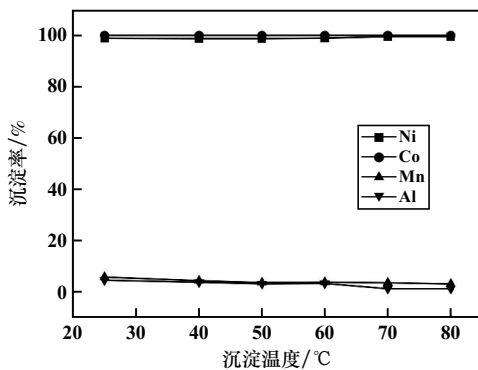


图3 沉淀温度对浸出液中金属离子沉淀率的影响

2.1.4 沉淀时间

沉淀温度 25 °C,其他条件不变,沉淀时间对浸出液中金属离子沉淀率的影响见图 4。由图 4 可知,随着沉淀时间增加,钴离子沉淀率无明显变化,镍离子沉淀率不断增加直至趋于平稳,铝离子沉淀率缓慢增加,锰离子沉淀率在小范围内波动。硫化钠与镍、钴离子反应迅速,在 6 min 时即可反应完全,进一步延长沉淀时间会导致生产成本提高,沉淀时间选择 6 min。

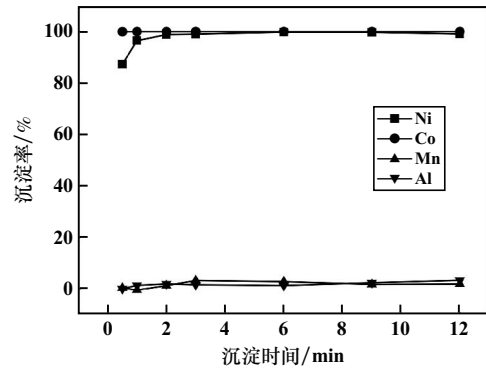


图4 沉淀时间对浸出液中金属离子沉淀率的影响

2.1.5 正交实验

在单因素实验基础上,选择硫化钠加入系数(A)、pH 值(B)、沉淀时间(C)、沉淀温度(D)这 4 个主要影响因素,以镍、钴离子沉淀率为考察指标,进行  $L_9(3^4)$  正交实验,正交实验因素及水平取值见表 2,正交实验结果及分析见表 3。

表 2 正交实验因素及水平取值

水平	A	B	C/min	D/°C
1	0.5	3	3	25
2	1.0	4	6	50
3	1.5	5	9	70

极差的大小反映着各因素对指标的重要程度,极差越大说明该因素越重要<sup>[19]</sup>。由表 3 可以看出,  $R_{镍A} > R_{镍B} > R_{镍D} > R_{镍C}$ , 4 种因素对镍离子沉淀率影响的主次顺序为:硫化钠加入系数>pH 值>沉淀温度>沉淀时间,其中  $R_{镍A}$  远大于其他因素,说明硫化钠加入系数为影响镍离子沉淀率的主要因素;镍离子沉淀反应的最佳工艺条件为  $A_3B_3C_2D_3$ 。  $R_{钴A} > R_{钴D} > R_{钴B} > R_{钴C}$ , 4 种因素对钴离子沉淀率影响的主次顺序为:硫化钠加入系数>沉淀温度>pH 值>沉淀时间,钴离子沉淀的最佳工艺条件为  $A_3B_3C_2D_2$ 。由正交实验结果整体分析可得,硫化钠共沉淀镍、钴离子工艺中硫化钠加入系数对沉淀率影响较大,由于硫化物沉淀反应迅速,沉淀时间对镍、钴离子沉淀率的影响较低。在 pH 值与沉淀温度因素中,pH 值对镍离子沉淀率影响更大,钴离子沉淀率则受沉淀温度影响更大。从正交实验结果分析可知,镍、钴离子沉淀反应的工艺条件在硫化钠加入系数、pH 值、沉淀时间因素上的选择是相同的,在沉淀温度因素上,镍离子沉淀反应最佳沉淀温度为 70 °C,钴离子沉淀反应最佳沉淀温度为 50 °C。从单因素实验结果分析可知,沉淀温度对镍、钴离子沉淀反应影响较

小,再结合处理成本,优化后的工艺条件为:硫化钠加入系数 1.5,pH 值 5.0,沉淀时间 6 min,沉淀温度 25 ℃。

表 3 正交实验结果及分析

实验号	因素				镍离子 沉淀率/%	钴离子 沉淀率/%
	A	B	C	D		
1	1	1	1	1	20.44	26.00
2	1	2	2	2	35.58	62.17
3	1	3	3	3	49.59	57.08
4	2	1	2	3	84.30	96.76
5	2	2	3	1	73.27	92.00
6	2	3	1	2	94.92	100.00
7	3	1	3	2	90.68	99.70
8	3	2	1	3	99.18	100.00
9	3	3	2	1	99.10	100.00
$k_{\text{镍}1}$	35.14	65.14	68.51	64.27		
$k_{\text{镍}2}$	84.16	66.28	72.93	73.66		
$k_{\text{镍}3}$	93.32	81.20	71.18	74.69		
$R_{\text{镍}}$	58.18	16.06	4.41	10.42		
$k_{\text{钴}1}$	48.42	74.15	75.33	72.67		
$k_{\text{钴}2}$	96.25	84.72	86.31	87.29		
$k_{\text{钴}3}$	99.90	85.69	82.93	84.61		
$R_{\text{钴}}$	51.48	11.54	10.98	14.62		

## 2.2 工艺条件对锰离子沉淀率的影响

### 2.2.1 pH 值

设定硫化钠加入系数为 2、沉淀温度 25 ℃、沉淀时间 20 min,pH 值对沉镍、钴离子后的滤液中金属离子沉淀率的影响见图 5。由图 5 可知,pH 值由 4.3 增加至 6.0,铝离子沉淀率由 0.50% 增加至 8.50%。pH 值由 4.3 增加至 5.0 时,锰离子沉淀率由 3.02% 缓慢增加至 7.35%;当 pH 值由 5.5 增加至 6.0 时,锰离子沉淀率迅速从 39.94% 至 97.42%;pH 值大于 6.5 时,锰沉淀率无明显增长。后续实验选择 pH 值 6.0。

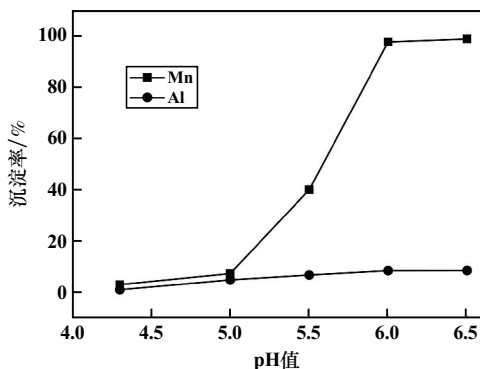


图 5 pH 值对滤液中金属离子沉淀率的影响

### 2.2.2 硫化钠加入系数

pH 值 6.0,其他条件不变,硫化钠加入系数对滤液

中金属离子沉淀率的影响见图 6。由图 6 可以看出,随着硫化钠加入系数增加,铝离子沉淀率变化很小,锰离子沉淀率首先快速提高,硫化钠加入系数 2.5 时,锰离子沉淀率达到了 98.86%;此后再提高硫化钠加入系数,锰离子沉淀率变化不大。选择硫化钠加入系数 2.5 进行后续实验。

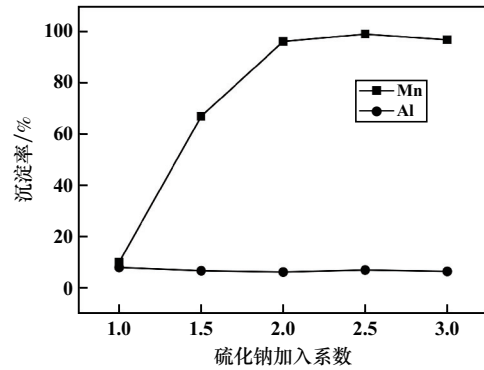


图 6 硫化钠加入系数对滤液中金属离子沉淀率的影响

### 2.2.3 沉淀时间

硫化钠加入系数 2.5,其他条件不变,沉淀时间对滤液中金属离子沉淀率的影响见图 7。由图 7 可知,随着沉淀时间增加,铝离子沉淀率小幅波动,沉淀时间 12 min 时,铝离子沉淀率为 8.11%。随着沉淀时间增加,锰离子沉淀率逐渐升高直至稳定,沉淀时间 12 min 时,锰离子沉淀率达 98.66%。后续实验选择沉淀时间 12 min。

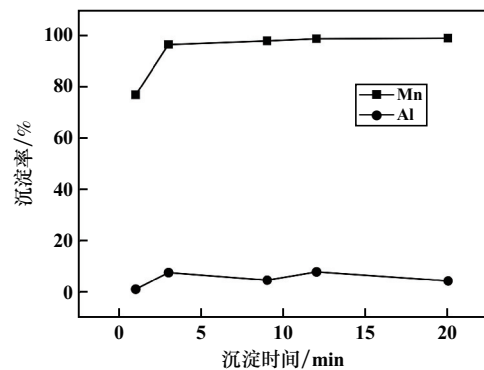


图 7 沉淀时间对滤液中金属离子沉淀率的影响

### 2.2.4 沉淀温度

沉淀时间 12 min,其他条件不变,沉淀温度对滤液中金属离子沉淀率的影响见图 8。由图 8 可以看出,随着沉淀温度升高,铝离子沉淀率在 6.29%~7.71% 之间波动,70 ℃ 时,铝离子沉淀率为 6.86%。锰离子沉淀率随着沉淀温度上升而缓慢增加,沉淀温度由 25 ℃ 增加至 70 ℃ 时,锰离子沉淀率由 98.86% 缓慢增加至 99.77%。综合考虑,沉淀温度选择 70 ℃。

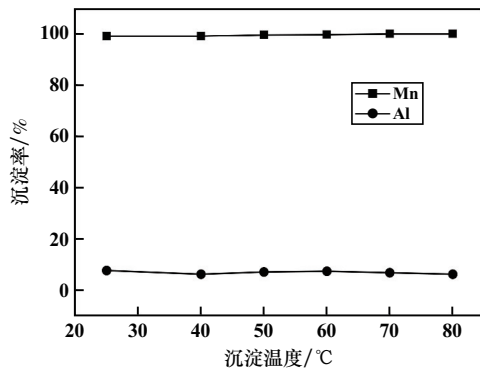


图8 沉淀温度对滤液中金属离子沉淀率的影响

从以上实验可知,锰离子大量沉淀而铝离子大部分保留在溶液中,硫化钠沉淀法实现了锰离子与铝离子的分离。

### 3 结 论

1) 在沉淀温度 25 °C、硫化钠加入系数 1.5、pH 值 5.0、沉淀时间 6 min 条件下,镍、钴离子沉淀率分别为 99.73%、100.00%。正交实验结果表明,各因素对镍离子沉淀率影响的主次顺序为:硫化钠加入系数>pH 值>沉淀温度>沉淀时间,对钴离子沉淀率影响的主次顺序为:硫化钠加入系数>沉淀温度>pH 值>沉淀时间。

2) 在沉淀温度 70 °C、硫化钠加入系数 2.5、pH 值 6.0、沉淀时间 12 min 条件下,锰、铝离子沉淀率分别为 99.77%、6.86%。

#### 参考文献:

- [1] WANG W Q, ZHANG Y C, ZHANG L, et al. Cleaner recycling of cathode material by in-situ thermite reduction[J]. Journal of Cleaner Production, 2020,249:119340.
- [2] LIN J, CUI C, ZHANG X, et al. Closed-loop selective recycling process of spent  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$  batteries by thermal-driven conversion[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021,424:127757.
- [3] 牛飞,徐文彬,谭杰,等. 废旧磷酸铁锂电池再生及湿法回收技术研究进展[J]. 矿冶工程, 2022,42(6):146-152.
- [4] 王子钰,王碧侠,李存刚,等. 以废旧 NCM523 型电池正极材料浸出液制备  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  和  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  研究[J]. 矿冶工程, 2022,42(6):157-162.

- [5] 焦芬,史柯,覃文庆,等. 废旧镍钴锰电池回收工艺及污染控制概述[J]. 矿冶工程, 2021,41(5):153-158.
- [6] HE S C, XIANG W, HE W R, et al. Recovery of spent  $\text{LiCoO}_2$  cathode material: thermodynamic analysis and experiments for precipitation and separation of elements[J]. Chemical Engineering Journal, 2022,429:132371.
- [7] Sattar R, Ilyas S, Bhatti H N, et al. Resource recovery of critically-rare metals by hydrometallurgical recycling of spent lithium-ion batteries[J]. Separation and Purification Technology, 2019,209:725-733.
- [8] Dhiman S, Gupta B. Partition studies on cobalt and recycling of valuable metals from waste Li-ion batteries via solvent extraction and chemical precipitation[J]. Journal of Cleaner Production, 2019,225:820-832.
- [9] CHEN X P, ZHOU T. Hydrometallurgical process for the recovery of metal values from spent lithium-ion batteries in citric acid media[J]. Waste Management & Research, 2014,32(11):1083-1093.
- [10] Gerold E, Luidold S, Antrekowitsch H. Selective precipitation of metal oxalates from lithium-ion battery leach solutions[J]. Metals, 2020,10(11):1435.
- [11] 张笑笑,王鸯鸯,刘媛,等. 废旧锂离子电池回收处理技术与资源化再生技术进展[J]. 化工进展, 2016,35(12):4026-4032.
- [12] ZHAO Y L, YUAN X Z, JIANG L B, et al. Regeneration and reutilization of cathode materials from spent lithium-ion batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2020,383:232-239.
- [13] Lewis A E. Review of metal sulphide precipitation[J]. Hydrometallurgy, 2010,104:222-234.
- [14] 钟斌,曾清全. 硫化沉淀法回收镍镁液中的镍[J]. 有色金属科学与工程, 2015,6(2):53-56.
- [15] 李琛,韩俊伟,刘维,等. 硫化沉淀法回收锌浸出液中的铜[J]. 矿冶工程, 2019,39(1):102-105.
- [16] 蒋玲. 废旧三元锂电池酸性浸出液中多金属的选择性沉淀分离[D]. 上海:华东师范大学, 2020.
- [17] 赵盈利,谢洪勇,陈卫东. 硫化钠沉淀法处理含镍废水[J]. 中国粉体技术, 2017,23(4):94-97.
- [18] 王芬. 冶金污泥中镉锌铜铅多步浸出机制及分离过程强化[D]. 武汉:武汉工程大学, 2018.
- [19] 汪梅晨. 微藻去除地下水中铁锰的实验研究[D]. 淮南:安徽理工大学, 2020.

引用本文: 杨凯,朱成平,李捷,等. 废旧镍钴锰电池浸出液中镍钴锰元素选择性回收工艺研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(5):127-131.