

# 废旧锂离子电池回收过程中钙镁渣制备 电池级碳酸锂研究<sup>①</sup>

陈亮<sup>1</sup>, 向长柳<sup>1</sup>, 周曜<sup>1</sup>, 易晓新<sup>1</sup>, 胡泽星<sup>1,2</sup>

(1.金驰能源材料有限公司,湖南长沙410203; 2.湖南长远锂科股份有限公司,湖南长沙410205)

**摘要:**以废旧锂离子电池回收过程中产生的钙镁渣为原料,通过复分解浸出-净化-沉锂-碳化分解工艺制备电池级碳酸锂。结果表明,在 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 用量为理论量的1.1倍、初始pH值1.5、反应时间2.0 h、固液比1:6、反应温度90℃、终点pH值3.5条件下,Li浸出率为98.39%,浸出液中Li质量浓度为18.03 g/L。浸出液通过树脂除氟、碱液除杂、碳酸钠沉锂,制备出纯度为95.11%的粗制碳酸锂。粗制碳酸锂通过碳化-树脂除钙镁-热解工艺制备出质量分数为99.64%的电池级碳酸锂。该工艺锂回收率为95.08%,经济价值高,具有良好的工业应用前景。

**关键词:**废旧锂离子电池; 浸出; 净化; 碳化分解; 电池级碳酸锂; 电池回收; 钙镁渣

中图分类号: X705

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2024.04.022

文章编号: 0253-6099(2024)04-0115-05

## Preparation of Battery-Grade Lithium Carbonate from Calcium-Magnesium Slag in Spent Li-Ion Battery Recycling Process

CHEN Liang<sup>1</sup>, XIANG Changliu<sup>1</sup>, ZHOU Yao<sup>1</sup>, YI Xiaoxin<sup>1</sup>, HU Zexin<sup>1,2</sup>

(1. Gold Shine Energy Material Co., Ltd., Changsha 410203, Hunan, China; 2. Hunan Changyuan Lico Co., Ltd., Changsha 410205, Hunan, China)

**Abstract:** With the calcium-magnesium slag generated in recycling process of spent Li-ion batteries as raw material, battery-grade lithium carbonate was prepared by adopting a process consisting of leaching for decomposition, purification, lithium precipitation and carbonization for decomposition. The results show that with the addition of  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  at 1.1 times of the theory amount, initial pH of 1.5, reaction time of 2.0 h, solid-liquid ratio of 1:6, reaction temperature of 90℃, and final pH of 3.5, the leaching rate of Li can reach 98.39% and the mass concentration of Li in the lixivium is 18.03 g/L. Then, the obtained lixivium is subjected to processes of defluorination with resin, impurity removal with NaOH, and  $Na_2CO_3$  precipitation, and crude lithium carbonate can be obtained with purity of 95.11%. By adopting a process consisting of carbonization, removal of calcium and magnesium with resin, and pyrolysis, a battery-grade lithium carbonate with purity of 99.64% can be prepared. It is shown that by using this processing technique, the lithium recovery rate can reach 95.08%, presenting good prospect in industrial application.

**Key words:** spent Li-ion battery; leaching; purification; carbonization for decomposition; battery-grade lithium carbonate; battery recycling; calcium-magnesium slag

废旧锂离子电池正在进入退役期,若不合理处理,将严重污染环境,同时其有价值组分含量高,极具回收利用价值。目前废旧锂离子电池的资源化回收已成为全球研究热点<sup>[1-3]</sup>。废旧锂离子电池回收过程包含电池拆解和电池粉湿法提取。电池拆解是通过机械物理方

法对废旧电池进行破碎分选,实现电池中各组分分离,得到含正、负极材料的电池粉<sup>[4]</sup>。电池粉湿法提取是将电池粉通过浸出、净化、萃取等湿法冶金过程实现正极材料中镍、钴、锰、锂的回收<sup>[5-6]</sup>。

废旧锂离子电池回收镍、钴、锰过程中,因预处理

① 收稿日期: 2024-03-24

基金项目: 国家重点研发计划(2020YFB1713000); 湖南省十大技术攻关项目(2023GK1070)

作者简介: 陈亮(1985—),男,湖南衡阳人,硕士,高级工程师,主要研究方向为湿法冶金及废旧电池回收。E-mail: liangcsuc@163.com

时正极粉与集流体分离不彻底以及收集存储运输过程造成的污染,在湿法提取镍、钴、锰时需除去溶液中的铜、铁、铝、钙、镁等杂质离子。目前,除钙镁的方法有溶剂萃取法和化学沉淀法<sup>[7-8]</sup>。溶剂萃取法采用 P204 萃取脱除 Ca、Zn、Mn、Cu 等杂质, P204 萃余液采用 P507 分离镍、钴、镁,生产得到电池级硫酸镍、硫酸钴产品<sup>[9-10]</sup>。萃取法除钙镁的问题主要有:采用 P204 萃取脱除钙、P507 萃取分离镁的工艺,需将镍、钴、锰单独分离,分别产出硫酸锰、硫酸钴和硫酸镍,工艺流程长,生产成本低,回收率低,且 P204 萃取过程产生的含锰溶液在制备硫酸锰过程中仍需采用氟化物除钙。化学沉淀法采用氟化物与钙、镁离子生成难溶氟化钙、氟化镁沉淀,过滤除去钙、镁<sup>[11-12]</sup>。该工艺无需将镍、钴、锰单独分离回收,具有工艺流程短、投资及生产成本低等优点,但除钙镁过程中金属锂会以氟化锂形式进入钙镁渣中,造成金属锂的损失,如不加以回收会导致较大经济损失<sup>[13-14]</sup>。

基于上述问题,本文提出采用“复分解浸出-净化-沉锂-碳化分解”工艺回收钙镁渣中锂。系统探究了  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  用量、初始 pH 值、反应时间、固液比、反应温度、终点 pH 值对浸出过程中锂浸出率的影响,并在此基础上开展浸出液净化、沉锂、碳化分解研究,成功制备出符合行业标准的电池级碳酸锂。

## 1 试验

### 1.1 试验原料及仪器

试验所用原料为某电池回收厂产生的钙镁渣,其主要化学成分见表 1,其 XRD 图谱见图 1。由图 1 可知,钙镁渣主要物相为锂及其他金属氟化物。

表 1 钙镁渣主要化学成分(质量分数) %

Ni	Co	Mn	Li	Ca	Mg	Fe	Al	水分
4.78	0.55	0.98	18.66	0.62	2.29	0.01	0.45	28.75

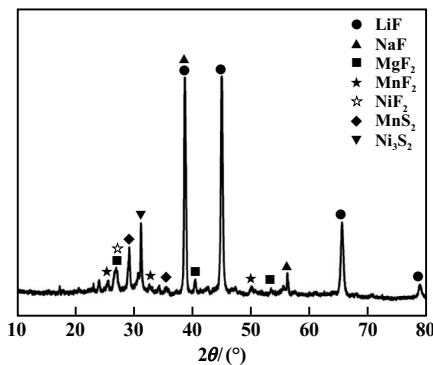


图 1 钙镁渣 XRD 图谱

复分解浸出的辅料为浓硫酸、七水硫酸镁、石灰石,净化的辅料为树脂 Hp3500、液碱,沉锂的辅料为碳酸钠,碳化分解过程的辅料为树脂 Hp4040、 $CO_2$  气体。所用辅料均为工业纯。

试验仪器包括电动搅拌器、恒温磁力搅拌器、循环水式真空泵、高压反应釜、树脂吸附柱、真空干燥箱、pH 计、精密电子天平等。

### 1.2 试验方法

试验工艺流程如图 2 所示。钙镁渣与纯水按一定比例制浆后采用硫酸、硫酸镁进行复分解浸出,浸出液采用树脂 Hp3500 除氟,除氟液加入液碱调节 pH 值至 10~11 净化除杂,镍、钴、锰、钙、镁进入渣相与锂分离。分离后的含锂净化液加入碳酸钠溶液沉锂,得到粗制碳酸锂和含锂母液,含锂母液采用蒸发浓缩或萃取富集的方式返回沉锂工序制备碳酸锂。粗制碳酸锂通过碳化-树脂除钙镁-热解工艺制备出符合行业标准的电池级碳酸锂。

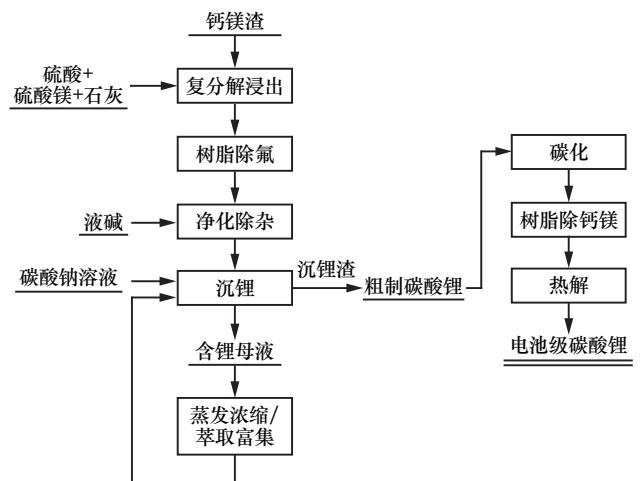


图 2 钙镁渣制备电池级碳酸锂工艺流程

采用电感耦合等离子体发射光谱仪(Thermo, iCAP7200)分析液相和固相中 Ni、Co、Mn、Li 等元素含量,采用氟离子选择电极(雷磁, PHS-3C)分析液相中 F 含量,采用酸碱滴定法分析碳酸锂纯度,采用 X 射线衍射仪(XRD, SmartLab3KW)分析物相组成,采用激光粒度仪(HL2020-L)分析碳酸锂粒度。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 复分解浸出条件试验

#### 2.1.1 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 用量对锂浸出率的影响

取钙镁渣 100 g,按固液比 1:5 加纯水调浆,加入  $H_2SO_4$  调节初始 pH = 1.5,加入不同用量的  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ,在 90 °C 下搅拌反应 1 h,探究  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  用

量(钙镁渣中镍、钴、锰、锂全部浸出所需理论用量的倍数)对Li浸出率的影响,结果如图3所示。由图3可知,当 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 用量从1.0倍增至1.1倍,Li浸出率由94.82%上升至97.51%;此后进一步增大 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 用量,Li浸出率轻微下降,这可能是因为过量的硫酸镁产生大量固相产物包裹反应物,阻碍了产物的扩散,影响了浸出率<sup>[15]</sup>。综合考虑,选择 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 用量为理论用量的1.1倍。

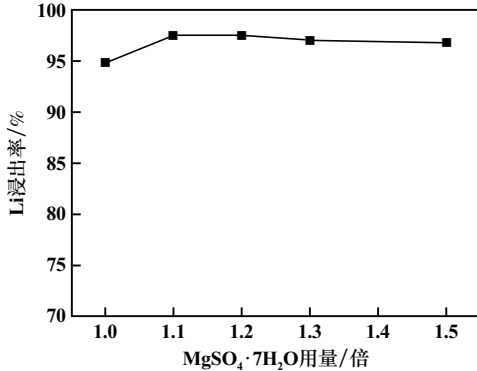


图3  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 用量对Li浸出率的影响

#### 2.1.2 初始pH值对锂浸出率的影响

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 用量为理论用量1.1倍,其他条件不变,通过 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 调节溶液初始pH值,初始pH值对Li浸出率的影响如图4所示。由图4可知,随着初始pH值增大,Li浸出率先升高后降低。初始pH=1.5时,Li浸出率最高,为97.51%。因此,选择初始pH值为1.5。

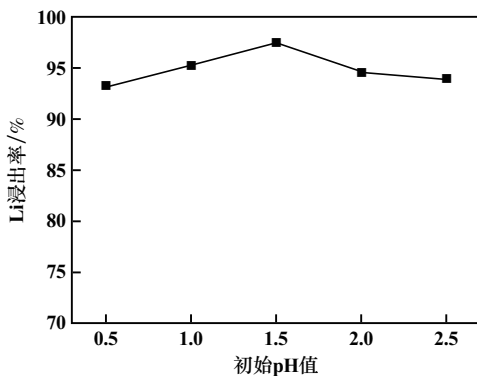


图4 初始pH值对Li浸出率的影响

#### 2.1.3 反应时间对锂浸出率的影响

初始pH=1.5,其他条件不变,反应时间对Li浸出率的影响如图5所示。由图5可知,反应时间由0.5 h延长至1.0 h,Li浸出率由86.2%上升至97.51%;继续延长反应时间至2.0 h,Li浸出率上升至98.12%;之后再延长反应时间,Li浸出率趋于平稳。综合考虑,选择反应时间2.0 h。

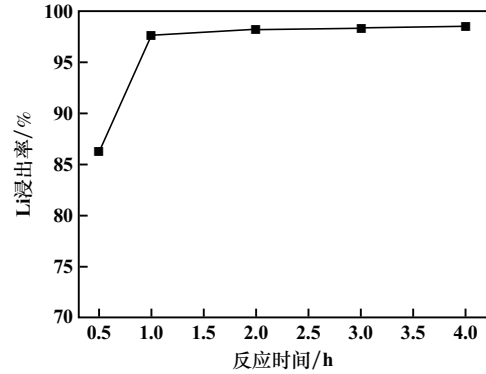


图5 反应时间对Li浸出率的影响

#### 2.1.4 固液比对锂浸出率的影响

反应时间2.0 h,其他条件不变,固液比对Li浸出率及浸出液中Li质量浓度的影响如图6所示。由图6可知,随着钙镁渣与纯水固液比降低,Li浸出率先升高后趋于稳定。固液比由1:4降至1:6,Li浸出率由96.37%上升至98.46%,这是因为降低固液比,溶液体积增加,有助于锂离子的扩散,同时增加了锂与液体的接触面积,有利于加快浸出反应<sup>[16]</sup>;继续降低固液比,Li浸出率增加不明显。随着固液比降低,Li质量浓度呈下降趋势,固液比1:6时,浸出液中Li质量浓度为17.98 g/L。综合考虑Li浸出率和Li质量浓度,选择固液比1:6。

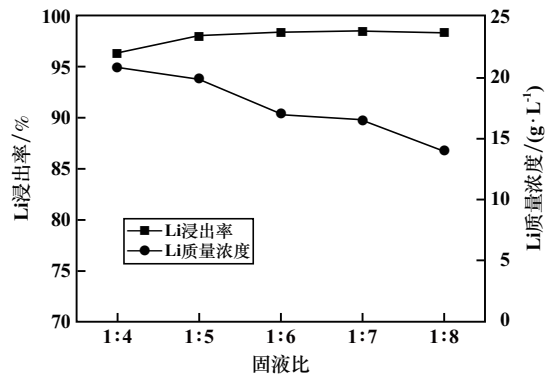


图6 固液比对Li浸出率及浸出液中Li质量浓度的影响

#### 2.1.5 反应温度对锂浸出率的影响

固液比1:6,其他条件不变,反应温度对Li浸出率的影响如图7所示。由图7可知,反应温度对Li浸出率有较大影响,随着反应温度升高,Li浸出率先逐渐增大后趋于稳定。反应温度升高,化学反应所需活化能降低,反应速率提高,因此浸出率快速增加,反应温度90℃时,Li浸出率最高,为98.46%;之后再提高反应温度,Li浸出率变化不大。因此,选择反应温度90℃。

#### 2.1.6 终点pH值对锂浸出率的影响

钙镁渣浸出反应中F元素会进入溶液。为降低浸出液中氟质量浓度,采用石灰调节终点pH值来

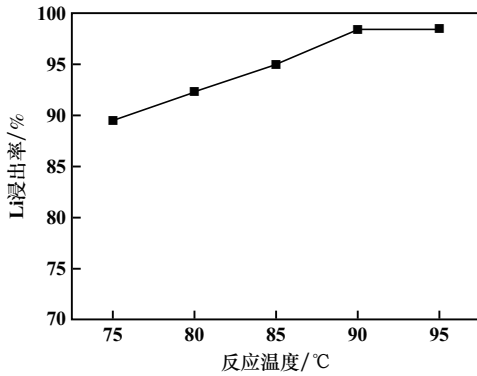


图7 反应温度对Li浸出率的影响

除氟。反应温度 90 °C,其他条件不变,反应终点 pH 值对 Li 浸出率的影响如图 8 所示。由图 8 可知,随着终点 pH 值增加,Li 浸出率呈现降低趋势。终点 pH 值为 3.5 时,Li 浸出率最高,为 98.34%,此时,浸出液中氟质量浓度较低,为 190 mg/L,较低的氟质量浓度便于后续树脂除氟。综合考虑,选择终点 pH 值为 3.5。

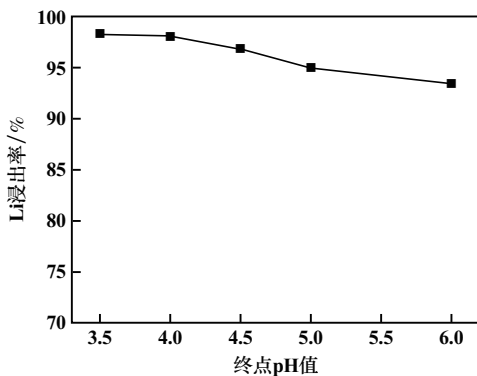


图8 终点 pH 值对 Li 浸出率的影响

### 2.1.7 复分解浸出综合试验

通过上述单因素实验,确定钙镁渣复分解浸出工艺优化参数为: $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  用量为理论用量的 1.1 倍、初始 pH=1.5、反应时间 2.0 h、固液比 1:6、反应温度 90 °C、终点 pH=3.5,在此基础上开展了复分解浸出综合试验,优化条件下 Li 浸出率为 98.39%。浸出液化学成分如表 2 所示。由表 2 可知,浸出液中 Li 质量浓度为 18.03 g/L,有效回收了钙镁渣中锂,但浸出液中 F、Ni、Co、Mn、Ca、Mg 等杂质质量浓度依然较高。

表2 浸出液化学成分(质量浓度) mg/L

Ni	Co	Mn	Li	Ca	Mg	F
4 900	590	960	18 030	530	1 460	178

### 2.2 净化除杂

为降低浸出液中杂质质量浓度,采用树脂 Hp3500

除氟,除氟液采用液碱除 Ni、Co、Mn、Ca、Mg 等杂质。将浸出液通入树脂 Hp3500 进行除氟处理,取除氟后溶液加热至 60~70 °C,加入液碱调节 pH 值至 10~11,反应 2 h 后过滤得到净化液,净化液化学成分如表 3 所示。由表 3 可知,浸出液通过树脂除氟和液碱除杂后杂质质量浓度明显降低,F、Ni、Co、Mn 去除率分别达到 99.53%、99.82%、99.86%、99.94%,而 Ca 去除率仅 27.92%,这是由于钙的氢氧化物溶解度较大,除钙效果不好。

表3 净化液化学成分(质量浓度) mg/L

Li	Ni	Co	Mn	Ca	Mg	F
17 130.00	8.79	0.81	0.54	382.00	79.20	0.90

### 2.3 碳酸钠沉锂

硫酸锂与碳酸钠的反应是吸热反应,且  $Li_2CO_3$  溶解度随温度升高而降低,故高温有利于沉锂反应<sup>[17]</sup>。在 95 °C、碳酸钠溶液用量为理论量的 1.1 倍、反应时间 2 h 条件下沉锂,反应结束后过滤,用 95 °C 去离子水洗涤 2 次,所得碳酸锂化学成分如表 4 所示。其中 ND 表示未检出(下同)。由表 4 可知, $Li_2CO_3$  质量分数为 95.11%,Al、Cu、Zn、K、Si 质量分数非常低,但 Ca、Mg、Na、S 等杂质质量分数较高,所得碳酸锂仅为粗制碳酸锂。所得母液锂质量浓度为 2 570 mg/L,采用蒸发浓缩或萃取富集的方式提高溶液中锂质量浓度,返回用于制备粗制碳酸锂。

表4 碳酸锂化学成分(质量分数) %

$Li_2CO_3$	Ni	Co	Mn	Ca	Mg	Al
95.110	0.072	0.068	0.027	0.902	0.031	0.003
Fe	Cu	Zn	Na	K	S	Si
0.022	ND	ND	1.353	ND	2.503	ND

### 2.4 电池级碳酸锂制备

碳化分解法可有效提高碳酸锂质量分数,降低 Na、S 质量分数,但难以除去 Ca、Mg 等元素<sup>[18-19]</sup>。选用碳化-树脂除钙镁-热解工艺,可有效去除粗制碳酸锂中 Ca、Mg、Na、S 等杂质,得到电池级碳酸锂。在固液比 1:20、 $CO_2$  气体流速 5 L/min、碳化温度 25 °C、搅拌转速 200 r/min、碳化时间 1 h 条件下进行碳化反应,碳化后的溶液经树脂 Hp4040 深度除钙镁,得到碳化净化液;将碳化净化液于 90 °C 水浴中热解 1.5 h,热水洗涤过滤后烘干,得到碳酸锂产品。碳化、树脂除钙镁溶液化学成分如表 5 所示,碳化分解后碳酸锂化学成分以及行业标准要求如表 6 所示。由表 5 可知,树脂除钙镁

后溶液中 Ca 质量浓度从 7.36 mg/L 降至 1.18 mg/L, Co、Mn、Mg、S 质量浓度降至 ND, 除杂效果明显。由表 6 可知, 制备的  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  质量分数达到 99.64%, Na、Mg、Ca、S、Fe、Cu 等杂质质量分数均满足 YS/T 582—2013<sup>[2]</sup> 电池级碳酸锂控制要求。磁性异物质量分数为  $49 \times 10^{-6}$  (Fe  $38 \times 10^{-6}$ 、Zn ND、Cr  $4 \times 10^{-6}$ 、Ni  $7 \times 10^{-6}$ ), 满足 YS/T 582—2013 电池级碳酸锂磁性异物质量分数不大于  $3\,000 \times 10^{-6}$  的要求。

表 5 碳化、树脂除钙镁溶液化学成分(质量浓度) mg/L

溶液种类	Al	Ni	Co	Mn	Ca	Fe
碳化净化液	ND	0.48	1.88	1.14	7.36	ND
树脂除钙镁溶液	ND	0.16	ND	ND	1.18	ND

溶液种类	Mg	Cu	Li	Na	S
碳化净化液	0.38	ND	9 167.00	9.22	40.70
树脂除钙镁溶液	ND	ND	8 728.00	8.20	ND

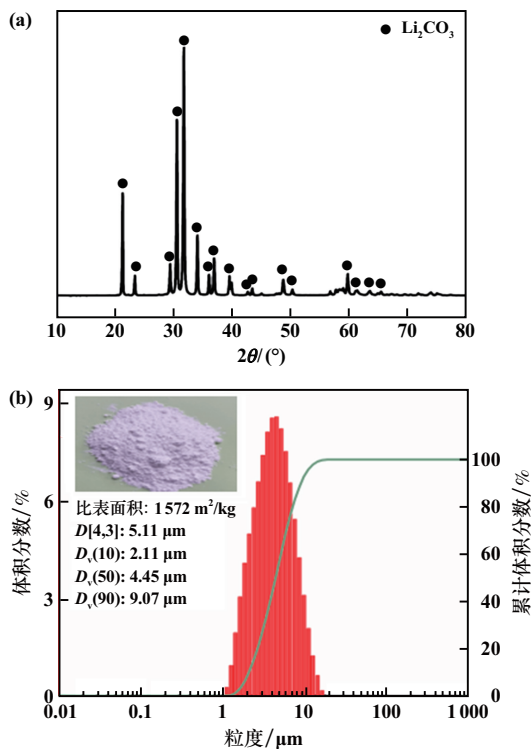
表 6 碳化分解后碳酸锂化学成分及行业标准(质量分数) %

项目	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	Na	K	Mg	Ca	Fe	Zn
样品	99.640 0	0.020 6	0.000 5	0.000 1	0.000 8	0.000 1	0.000 1
YS/T 582—2013	$\geq 99.50$	$\leq 0.025$	$\leq 0.001$	$\leq 0.008$	$\leq 0.005$	$\leq 0.001$	$\leq 0.000 3$

项目	Cu	Si	Al	Mn	Ni	$\text{Cl}^-$	S
样品	0.000 1	0.000 3	ND	ND	ND	—	0.002 8
YS/T 582—2013	$\leq 0.000 3$	$\leq 0.003$	$\leq 0.001$	$\leq 0.000 3$	$\leq 0.001$	$\leq 0.003$	$\leq 0.026 6$

电池级碳酸锂产品的 XRD 图谱、外观与粒度分布见图 9。由图 9 可知, 碳酸锂样品 XRD 图谱中没有出



(a) XRD; (b) 外观与粒度分布

图 9 电池级碳酸锂产品的 XRD 图谱、外观与粒度分布

现杂峰, 说明物相组成为单一相  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , 峰形较窄较高, 形成晶粒的结晶度高; 碳酸锂比表面积  $1\,572 \text{ m}^2/\text{kg}$ , 体积平均粒径  $D[4,3]$  为  $5.11 \mu\text{m}$ , 粒度  $D_v(10)$ 、 $D_v(50)$  和  $D_v(90)$  分别为  $2.11 \mu\text{m}$ 、 $4.45 \mu\text{m}$  和  $9.07 \mu\text{m}$ 。

以固相计算, 整个电池级碳酸锂制备工艺中锂回收率为 95.08%。

### 3 结 论

1) 钙镁渣复分解浸出工艺优化条件为:  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  用量为理论用量的 1.1 倍、初始 pH 值 1.5、反应时间 2.0 h、固液比 1:6、反应温度  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 、终点 pH 值 3.5, 在此条件下 Li 浸出率为 98.39%, 浸出液中 Li 质量浓度为  $18.03 \text{ g/L}$ 。

2) 采用树脂除氟和液碱净化除杂, F、Ni、Co、Mn 去除效果好, 去除率分别为 99.53%、99.82%、99.86%、99.94%。采用碳酸钠溶液沉锂, 碳酸锂质量分数为 95.11%, 所得产物为粗制碳酸锂。

3) 通过碳化-树脂除钙镁-热解工艺制备的碳酸锂质量分数达到 99.64%, 杂质和磁性物质量分数低, 各项指标符合电池级碳酸锂要求。该工艺锂回收率为 95.08%, 具有回收率高、经济价值高、环境友好等优点, 工业应用前景广。

### 参考文献:

- [1] WANG W, ZHANG Y, ZHANG L, et al. Cleaner recycling of cathode material by in-situ thermite reduction[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 249: 119340.
- [2] SHI P, YANG S, WU G, et al. Efficient separation and recovery of lithium and manganese from spent lithium-ion batteries powder leaching solution[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 309: 123063.
- [3] 陈亮, 向长柳, 周曜, 等. 除氟剂 NY-Z02 在高盐含氟废水中除氟应用研究[J]. 矿冶工程, 2023, 43(4): 110-114.
- [4] 穆德颖, 刘铸, 金珊, 等. 废旧锂离子电池正极材料及电解液的全过程回收及再利用[J]. 化学进展, 2020, 32(7): 16-19.
- [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] 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.
- [7] 沈清, 孙丰芝, 刘洋. 2-乙基己基磷酸单脂萃取分离镍钴镁试验研究[J]. 无机盐工业, 2000, 32(6): 33-34.
- [8] 何婷婷, 钱磊, 崔静贤, 等. 氟化法深度脱除工业硫酸锰中钙镁的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(7): 4-8.
- [9] 卿家林, 张贵清, 曾理, 等. P204/4PC 协同萃取分离镍钴与镁钙的研究[J]. 矿冶工程, 2021, 41(1): 101-105.
- [10] 刘洪刚, 朱国才. 溶剂萃取法脱除锰矿浸出液中钙镁的研究[J]. 中国锰业, 2008, 26(1): 34-37.

(下转第 125 页)

- Waste Management, 2019, 85:529-537.
- [17] NATARAJAN S, BORICHA A B, BAJAJ H C. Recovery of value-added products from cathode and anode material of spent lithium-ion batteries[J]. Waste Management, 2018, 77:455-465.
- [18] ZHOU M, LI B, LI J, et al. Pyrometallurgical technology in the recycling of a spent lithium ion battery: evolution and the challenge[J]. ACS ES & T Eng, 2021(1):1369-1382.
- [19] YI C, YANG Y, ZHANG T, et al. A green and facile approach for regeneration of graphite from spent lithium ion battery[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 277:123585.
- [20] WANG F, ZHANG T, HE Y, et al. Recovery of valuable materials from spent lithium-ion batteries by mechanical separation and thermal treatment[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 185:646-652.
- [21] ZHANG Z, ZHU X, HOU H, et al. Regeneration and utilization of graphite from the spent lithium-ion batteries by modified low-temperature sulfuric acid roasting[J]. Waste Management, 2020, 150:30-38.
- [22] XING B, ZHANG C, CAO Y, et al. Preparation of synthetic graphite from bituminous coal as anode materials for high performance lithium-ion batteries[J]. Fuel Processing Technology, 2018, 172:162-171.
- [23] 童东革, 赖琼钰, 吉晓洋. 废锂离子电池正极材料钴酸锂的回收[J]. 化工学报, 2005(10):1967-1970.
- [24] MA Y, TANG J, WANALDI R, et al. A promising selective recovery process of valuable metals from spent lithium ion batteries via reduction roasting and ammonia leaching[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 402:123491.
- [25] TANG Y, XIE H, ZHANG B, et al. Recovery and regeneration of LiCoO<sub>2</sub>-based spent lithium-ion batteries by a carbothermic reduction vacuum pyrolysis approach: controlling the recovery of CoO or Co[J]. Waste Management, 2019, 97:140-148.
- [26] YU H, DAI H, ZHU Y, et al. Mechanistic insights into the lattice reconfiguration of the anode graphite recycled from spent high-power lithium-ion batteries[J]. J Power Sources, 2021, 48:229159.
- [27] FAN W, ZHANG J, MA R, et al. Regeneration of graphite anode from spent lithium-ion batteries via microwave calcination[J]. J Electroanal Chem, 2022, 908:116087.
- [28] LIU K, YANG S, LUO L, et al. From spent graphite to recycle graphite anode for high-performance lithium ion batteries and sodium ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2020, 356:136856.
- [29] WAKAMATSU T, NUMATA Y. Flotation of graphite[J]. Minerals Engineering, 1991(4):975-982.
- [30] 张西华, 龙立芬, 姚沛帆, 等. 废锂离子电池石墨负极材料利用处理技术研究进展[J]. 储能科学与技术, 2022, 11(10):3076-3089.
- [31] YU J, HE Y, GE Z, et al. A promising physical method for recovery of LiCoO<sub>2</sub> and graphite from spent lithium-ion batteries: Grinding flotation[J]. Separation and Purification Technology, 2017, 190:45-52.
- [32] LIU J, WANG H, HU T, et al. Recovery of LiCoO<sub>2</sub> and graphite from spent lithium-ion batteries by cryogenic grinding and froth flotation[J]. Minerals Engineering, 2020, 148:106223.
- [33] HE Y, ZHANG T, WANG F, et al. Recovery of LiCoO<sub>2</sub> and graphite from spent lithium-ion batteries by Fenton reagent-assisted flotation[J]. J Clean Prod, 2016, 143:319-325.
- [34] Abdollahifar M, Doose S, Cavers H, et al. Graphite recycling from end-of-life lithium-ion batteries: Processes and applications[J]. Advanced Materials Technologies, 2023, 8(2):2200368.
- [35] CAO N, ZHANG Y, CHEN L, et al. An innovative approach to recover anode from spent lithium-ion battery[J]. Journal of Power Sources, 2021, 483:229163.
- [36] MA Z, ZHUANG Y, DENG Y, et al. From spent graphite to amorphous sp<sup>2</sup>+sp<sup>3</sup> carbon-coated sp<sup>2</sup> graphite for high-performance lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2018, 376:91-99.
- [37] ROTHERMEL S, EVERTZ M, KASNATSCHEEW J, et al. Graphite recycling from spent lithium-ion batteries[J]. Chem Sus Chem, 2016(9):3473-3484.
- [38] 诸向东. 废锂离子电池炭负极清洁再生的基础理论与应用研究[D]. 长沙:中南大学, 2022.
- 引用本文: 赵朝显, 肖劲, 诸向东, 等. 废锂离子电池石墨负极综合回收利用研究进展[J]. 矿冶工程, 2024, 44(4):120-125.

(上接第119页)

- [11] BOURGET C, JAKOVLJEVIC B, NUCCIARONE D. CYANEX® 301 binary extractant systems in cobalt/nickel recovery from acidic sulphate solutions[J]. Hydrometallurgy, 2005, 77(3/4):203-218.
- [12] 吴晓莉. 粗硫酸镍的提纯工艺研究[J]. 铜业工程, 2018(5):52-56.
- [13] 何婷婷, 钱磊, 崔静贤, 等. 氟化法深度脱除工业硫酸锰中钙镁的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(7):1-4.
- [14] 梅晶, 叶华, 李发增. 电池级硫酸锰的制备研究[J]. 中国锰业, 2014, 32(2):20-24.
- [15] 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.
- [16] 廖春发. 从含铝锂钴废料中回收氧化钴工艺研究[J]. 江西理工大学学报, 1999, 20(3):181-185.
- [17] 周有池, 王林生, 刘帆, 等. 从含锂废渣中回收制备碳酸锂的工艺研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2017, 45(4):6-9.
- [18] 郭贤慧, 王永勤, 王建萍, 等. 碳化分解法制备电池级碳酸锂的工艺研究[J]. 无机盐工业, 2019, 51(1):3-7.
- [19] 赵泉峰, 吴鉴, 姚耀春. 碳化分解法制备电池级碳酸锂的研究[J]. 材料导报, 2014, 28(10):4-7.
- 引用本文: 陈亮, 向长柳, 周曜, 等. 废旧锂离子电池回收过程中钙镁渣制备电池级碳酸锂研究[J]. 矿冶工程, 2024, 44(4):115-119.