退役三元锂离子电池正极材料的磷酸浸出及其动力学研究①

唐星星[1]，程圣远[2]，胡亚敏[1]
（1.浙江工贸职业技术学院光电制造学院，浙江 温州 325003；2.浙江重氏环境资源有限公司，浙江 温州 325036）

摘　要：采用磷酸-亚硫酸铵浸出体系从退役三元锂离子电池正极材料中浸出镍、钴、锰等有价金属元素，考察磷酸浓度、一水亚硫酸铵质量浓度、反应温度、反应时间等因素对有价金属元素复合浸出率的影响。结果表明，在磷酸浓度 0.8 mol/L、一水亚硫酸铵质量浓度 25 g/L、反应温度 70 ℃、反应时间 90 min 条件下，有价金属元素复合浸出率达 95.2%。对酸浸过程进行了未反应收缩核模型拟合，结果显示，浸出过程受表面化学反应控制。

关键词：废旧锂离子电池；正极材料；磷酸；亚硫酸铵；浸出；镍；钴；锰
中图分类号：TF803.2　　**文献标志码**：A　　doi：10.3969/j.issn.0253-6099.2026.01.026
文章编号：0253-6099(2026)01-0159-04

Phosphoric Acid Leaching of Cathode Materials from Spent Ternary Li-ion Batteries and Its Dynamics Research

TANG Xingxing[1], CHENG Shengyuan[2], HU Yamin[1]
(1.*School of Optoelectronic Manufacturing, Zhejiang Industry & Trade Vocational College, Wenzhou* 325003, *Zhejiang, China*; 2.*Zhejiang Ricosmos Enviroment Resource Co., Ltd., Wenzhou* 325036, *Zhejiang, China*)

Abstract: A phosphoric acid - ammonium sulfite leaching system was employed to leach valuable metal elements such as nickel, cobalt and manganese from cathode materials of spent ternary lithium-ion batteries. The effects of phosphoric acid concentration, concentration of ammonium sulfite monohydrate, temperature and time of reaction on the total leaching rate of valuable metals were investigated. It is found that with phosphoric acid at the concentration of 0.8 mol/L, ammonium sulfite monohydrate at the concentration of 25 g/L, reaction at 70 ℃ for 90 min can result in the total leaching rate of valuable metals up to 95.2%. After the acid leaching process is kinetically fitted using the shrinking unreacted core model, it is shown that the leaching process is controlled by surface chemical reaction.

Key words: spent lithium-ion battery; cathode material; phosphoric acid; ammonium sulfite; leaching; nickel; cobalt; manganese

随着新能源产业迅猛发展，锂离子电池循环利用产业也步入高速增长期。我国 2024 年共回收废旧锂离子电池 65.4 万 t，同比增长 5%，其中 37.2%为三元锂离子电池及废料。预计至 2030 年，废旧锂离子电池回收量将达 424.6 万 t[1]。废旧锂离子电池正极材料富含锂、镍、钴、锰等多种有价金属元素，品位较高。对废旧锂离子电池正极材料回收利用可减少因其不当处理带来的环境污染等问题，具有经济、环境和社会效益。

湿法冶金是当前企业回收正极材料广泛采用的方法[2]，该方法主要利用无机酸[3-4]、有机酸[5-6]或微生物[7]，浸出正极材料中的有价金属元素，然后通过除杂、净化、结晶等操作分离各种有价金属元素，实现有价金属元素的梯次利用。以硫酸、盐酸、硝酸等无机酸为浸出剂，以钠盐（如亚硫酸钠）作为还原剂，浸出正极材料中有价金属元素时，反应体系腐蚀性强，会产生大量含钠废水及有害气体。而磷酸是一种常见的中强酸，具有腐蚀性低、有害气体产生量少的特点；以亚硫酸铵为还原剂，后续废水处理环节可实现铵盐回收利用及水的闭路循环回用，具有一定的环境效益，且 NH_4^+ 对镍、钴等元素具有一定的络合作用，可促进有价金属元

① **收稿日期**：2025-08-16
作者简介：唐星星（1986—），男，湖北荆州人，硕士，副教授，主要研究方向为有色金属、功能材料。E-mail：tangxx86@163.com

素浸出。因此,本文提出磷酸-亚硫酸铵浸出体系,开展退役三元锂离子电池正极材料湿法回收研究。

1 实验部分

1.1 实验原料与设备

实验所用原料为退役三元锂离子电池正极粉料(“黑粉”),取自国内从事废旧锂离子电池回收的某龙头企业,原料主要成分见表 1。从表 1 可知,该材料主要含镍、钴、锰、铝等有价金属元素,其中镍含量较高,达 36.3%。图 1 为黑粉的 XRD 图谱,所含物相主要为 $LiNiO_2$相及单质碳。原料实物及其 SEM 图谱见图 2。

表 1 原料主要成分(质量分数)

Table 1 Main components of raw material %

Ni	Co	Mn	Al	Cu
36.3	8.4	8.8	6.9	1.8

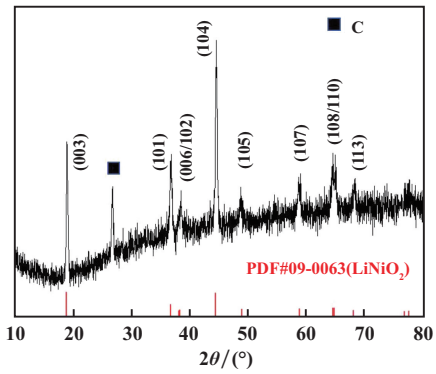


图 1 原料 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of raw material

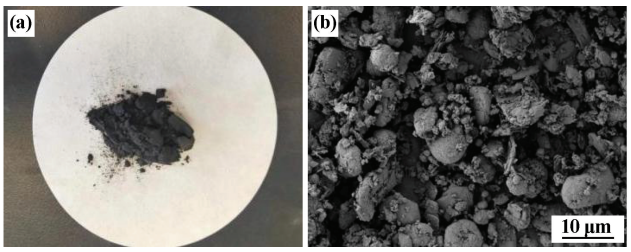


图 2 原料实物及其 SEM 图谱

Fig. 2 Raw material and its SEM image

实验试剂包括磷酸、一水亚硫酸铵等,均为分析纯。

实验设备包括 DXY-2LD 型电动搅拌水浴锅、GZX-9023MBE 型真空干燥箱、SHZ-D(Ⅲ)型循环水真空泵、YP3002B 型电子分析天平等。

1.2 实验原理与方法

实验原理:采用磷酸-亚硫酸铵浸出体系,磷酸通过分步解离提供 H^+,H^+与正极材料中的金属氧化物(如 Ni—O、Co—O、Mn—O 键)发生质子化反应,破坏层状晶体结构。

亚硫酸铵在浸出体系中解离产生 SO_3^{2-},SO_3^{2-}具有较强还原性,可将正极材料中高价有价金属离子还原为低价态,从而实现正极材料中有价金属元素的选择性浸出。反应见式(1)~(2)。

$$2Co^{3+} + SO_3^{2-} + H_2O = 2Co^{2+} + SO_4^{2-} + 2H^+ \quad (1)$$

$$2Ni^{3+} + SO_3^{2-} + H_2O = 2Ni^{2+} + SO_4^{2-} + 2H^+ \quad (2)$$

实验方法:在烧杯中加入一定量黑粉、水、磷酸及一水亚硫酸铵,根据黑粉有价金属品位及后续净化等工艺要求确定固液比为 20 g/L。控制水浴温度,机械搅拌一定时间,反应完成后,采用真空抽滤、洗涤、干燥。三元锂离子电池的核心金属包含锂、镍、钴、锰,其中镍、钴、锰作为同周期过渡金属元素,在浸出体系中呈现趋同的化学行为特征[8]。基于此,本文采用正极材料活性物质整体溶出效率表征有价金属元素复合浸出参数[9]。考察各反应参数对有价金属元素复合浸出率的影响。有价金属元素复合浸出率计算公式为:

$$n = \frac{m_1 - m_3}{m_1 - m_2} \times 100\% \quad (3)$$

式中:n 为有价金属元素复合浸出率,%;m_1为加入的废旧正极材料中有价金属质量,g;m_2为经王水溶解后渣中剩余的有价金属质量,g;m_3为加入一定的磷酸和一水亚硫酸铵反应后渣中剩余的有价金属质量,g。

2 实验结果与讨论

2.1 磷酸浓度

一水亚硫酸铵质量浓度 30 g/L、反应温度 70 ℃、反应时间 90 min 条件下,考察了磷酸浓度对有价金属元素复合浸出率的影响,结果如图 3 所示。由图 3 可知,磷酸-亚硫酸铵浸出体系中,有价金属元素复合浸出率在一定范围内与磷酸浓度呈正相关。磷酸浓度在 0.8 mol/L 以下时,有价金属元素复合浸出率随磷酸浓

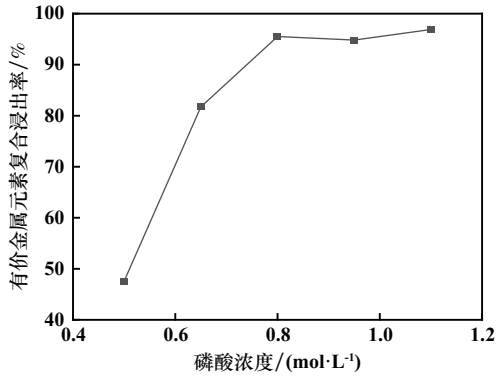


图 3 磷酸浓度对有价金属元素复合浸出率的影响

Fig. 3 Effect of phosphoric acid concentration on total leaching rate

度增加而增大,这可能是由于该反应为固液接触反应,酸浓度增加致使固液界面浓度梯度增加,促使反应物的扩散和反应的进一步进行[10]。基于浸出率效能与试剂成本的综合评估,适宜的磷酸浓度为 0.8 mol/L,在此浓度下,既能保证较高的有价金属元素复合浸出率,又能维持较低的辅料消耗,而进一步提高酸浓度不仅对有价金属元素复合浸出率提升有限,还会增加废液处理的难度和成本。

2.2　一水亚硫酸铵质量浓度

磷酸浓度 0.8 mol/L,其他条件不变,考察了一水亚硫酸铵质量浓度对有价金属元素复合浸出率的影响,结果见图 4。由图 4 可知,磷酸-亚硫酸铵体系中,有价金属元素复合浸出率在一定范围内与一水亚硫酸铵质量浓度呈正相关。当一水亚硫酸铵质量浓度低于 25 g/L 时,有价金属元素复合浸出率随一水亚硫酸铵质量浓度增加而升高;一水亚硫酸铵质量浓度继续增加,有价金属元素复合浸出率提升幅度较小。确定一水亚硫酸铵适宜质量浓度为 25 g/L。

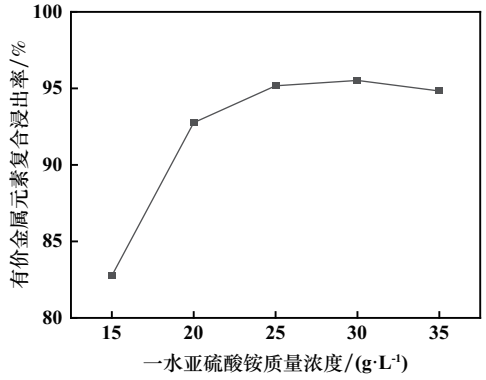


图 4　一水亚硫酸铵质量浓度对有价金属元素复合浸出率的影响

Fig. 4　Effect of concentration of ammonium sulfite monohydrate on total leaching rate

2.3　反应温度

一水亚硫酸铵质量浓度 25 g/L,其他条件不变,考察了反应温度对有价金属元素复合浸出率的影响,结果如图 5 所示。从图 5 可以看出,反应温度低于 70 ℃时,有价金属元素复合浸出率随着反应温度不断升高而提升,黑粉浸出反应为吸热反应,升高温度有利于反应的正向进行,从而提高了有价金属元素复合浸出率,反应温度超过 70 ℃后,有价金属元素复合浸出率变化不大。基于此,适宜的反应温度为 70 ℃。

2.4　反应时间

反应温度 70 ℃,其他条件不变,考察了反应时间对有价金属元素复合浸出率的影响,结果如图 6 所示。

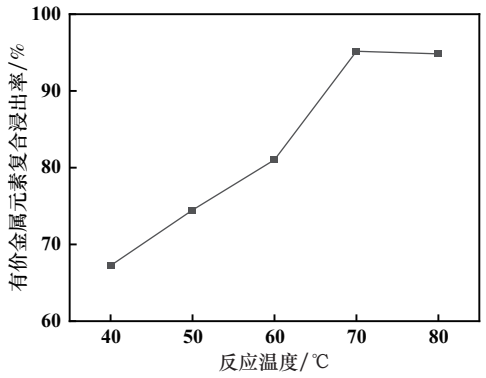


图 5　反应温度对有价金属元素复合浸出率的影响

Fig. 5　Effect of reaction temperature on total leaching rate

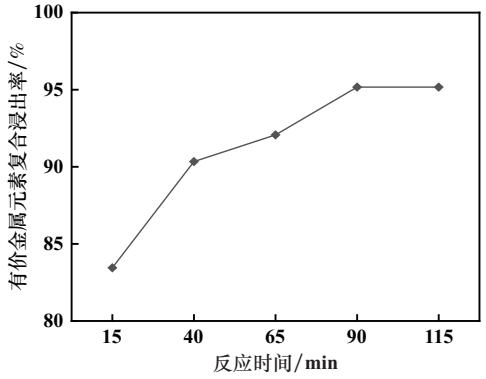


图 6　反应时间对有价金属元素复合浸出率的影响

Fig. 6　Effect of reaction time on total leaching rate

从图 6 可以看出,反应时间 90 min 以内,有价金属元素复合浸出率随着反应时间延长不断增加;反应时间超过 90 min 后有价金属元素复合浸出率趋于平稳,变化不大。从化学反应角度分析可知,延长反应时间,反应物分子碰撞机会增加,反应向生成金属离子的方向进行得更彻底。从传质与接触角度分析可知,原料与试剂的接触、扩散需要时间,短时间内,试剂可能仅与原料表面部分反应,内部有价金属元素未充分浸出,延长反应时间可使试剂渗透更深,原料内部有价金属元素也参与反应,从而提高有价金属元素复合浸出率。适宜的反应时间为 90 min,此时有价金属元素复合浸出率为 95.2%。

3　浸出动力学

浸出反应属于固液反应,采用未反应收缩核模型[11]研究反应浸出动力学。当表面化学反应为控制步骤时,方程式如下:

$$1-(1-X)^{\frac{1}{3}}=kt \tag{4}$$

式中:X 为金属浸出率,%;t 为反应时间,min;k 为化学反应速率常数,min^{-1}。

将不同时间的实验数据代入式(4),并进行线性拟合,结果如图7所示。可以看出,曲线的拟合系数约为0.97,说明浸出过程符合采用未反应收缩核模型的基本假设,浸出过程受表面化学反应控制。

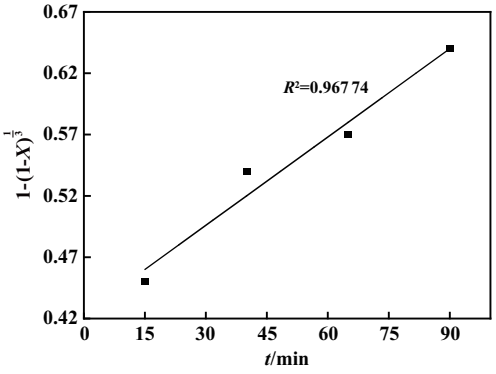


图7 70 ℃下 $1-(1-X)^{\frac{1}{3}}$ 与 t 的关系

Fig. 7 Relationship between $1-(1-X)^{\frac{1}{3}}$ and t at 70 ℃

4 结论

1) 通过单因素实验确定了磷酸-亚硫酸铵浸出体系浸出退役三元锂离子电池正极材料的适宜工艺条件为:磷酸浓度0.8 mol/L、一水亚硫酸铵质量浓度25 g/L、反应温度70 ℃、反应时间90 min。在此条件下,有价金属元素复合浸出率达95.2%,浸出效果显著。

2) 浸出过程符合未反应收缩核模型,受表面化学反应所控制。

参考文献(References):

[1] 中国电池产业研究院,EV Tank,伊维经济研究院. 中国废旧锂离子电池回收拆解与梯次利用行业发展白皮书(2025年)[R]. 北京:2025.
China Battery Industry Research Institute, EV Tank, Evie Economic Research Institute. White paper on the development of China's waste lithium ion battery recycling, disassembly, and tiered utilization industry (2025)[R]. Beijing: 2025.

[2] 李峻,田阳,杨斌,等. 废旧锂离子电池正极材料有价金属回收研究现状[J]. 中国有色金属学报, 2024,34(6):1786-1808.
LI Jun, TIAN Yang, YANG Bin, et al. Research status of valuable metal recovery of cathode materials of spent lithium-ion batteries[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2024, 34(6): 1786-1808.

[3] 欧阳石保,李强,陈若葵,等. 酸浸-浮选法分离废旧锂电池正极片中铝箔和正极物料的研究[J]. 矿冶工程, 2020,40(3):87-90.
OUYANG Shibao, LI Qiang, CHEN Ruokui, et al. Separation of aluminum foil and cathode materials from positive electrode sheet of spent lithium-ion batteries by acid leaching-flotation process[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2020,40(3):87-90.

[4] 孙明藏,叶华,陈武杰,等. 从废旧锂离子电池中回收有价值金属的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2019(3):68-72.
SUN Mingcang, YE Hua, CHEN Wujie, et al. Study on recovering valuable metals from spent lithium-ion batteries[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2019(3):68-72.

[5] 赵瑛,王碧侠,张皓淞,等. 柠檬酸浸出废旧锂离子电池中的镍钴锰[J]. 矿冶工程, 2024,44(5):114-118.
ZHAO Ying, WANG Bixia, ZHANG Haosong, et al. Citric acid leaching of nickel, cobalt and manganese from spent lithium-ion batteries[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2024,44(5): 114-118.

[6] 罗家玲,刘昕烨,刘思怡,等. 有机酸浸法绿色回收废旧磷酸铁锂电池正极金属的研究[J]. 现代化工, 2024,44(11):202-207.
LUO Jialing, LIU Xinye, LIU Siyi, et al. Green recovery of metals from spent lithium iron phosphate cathode by organic acid leaching[J]. Modern Chemical Industry, 2024,44(11):202-207.

[7] YANG Z D, CHEN L D, XU S C, et al. Tailored biolixiviation of spent $LiCoO_2$ cathode batteries for sustainable metal recovery: Effects of consortia adaptation and particle size[J]. Chemical Engineering Science, 2025,302:120858.

[8] 张志伟. 废旧三元锂电池正极材料的回收再利用研究[D]. 太原:太原理工大学, 2023.
ZHANG Zhiwei. Research on recycling and reusing of cathode materials for spent ternary lithium-ion batteries[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2023.

[9] 姚路. 废旧锂离子电池正极材料回收再利用研究[D]. 新乡:河南师范大学, 2016.
YAO Lu. Research on recycling of cathod material from waste lithium ion batteries[D]. Xinxiang: Henan Normal University, 2016.

[10] 刘坤捷,黄魁,董海丽,等. 磷酸-抗坏血酸浸出三元锂电池正极材料[J]. 有色金属(冶炼部分), 2022(11):37-42.
LIU Kunjie, HUANG Kui, DONG Haili, et al. Leaching of cathode materials of waste ternary lithium battery with phosphoric acid-ascorbic acid [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2022(11):37-42.

[11] PINNA E G, DRAJLIN D S, TORO N, et al. Kinetic modeling of the leaching of $LiCoO_2$ with phosphoric acid[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020,9(6):14017-14028.

引用本文:唐星星,程圣远,胡亚敏. 退役三元锂离子电子电池正极材料的磷酸浸出及其动力学研究[J]. 矿冶工程, 2026,46(1):159-162.
TANG Xingxing, CHENG Shengyuan, HU Yamin. Phosphoric acid leaching of cathode materials from spent ternary li-ion batteries and its dynamics research[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2026,46(1):159-162.