基于硫酸化焙烧-碱浸工艺的废旧锂电池综合利用技术研究*

杨晓霞[1],陈瑞山[1],符敏[1],胡勇基[1],陈谌[2,3]

(1.兰州金川新材料科技股份有限公司, 甘肃 金昌市 737100;
2.长沙矿山研究院有限责任公司, 湖南 长沙 410012;
3.国家金属采矿工程技术研究中心, 湖南 长沙 410012)

摘要:为解决传统工艺锂钠分离困难、产品纯度低的难题,以废旧锂电池回收的电池黑粉料为原料,开展了"硫酸化焙烧-碱浸"提锂工艺的中试研究,并创新性地引入双极膜电渗析技术。中试研究表明,在优化工艺条件(黑粉料与浓酸体积比1∶0.65,540 ℃焙烧3.5 h)下,锂浸出率稳定在99.38%以上,且黑粉料中99.65%的氟进入烟气,浸出液含氟量极低。碱浸后所得镍钴锰渣经二段逆流酸浸,镍、钴、锰的浸出率均大于99.2%,可实现高效回收。针对碱浸液钠含量高的问题,采用双极膜电渗析技术将纯净硫酸锂溶液转化为氢氧根浓度为1.38 mol/L的氢氧化锂溶液和氢离子浓度为1.48 mol/L的稀硫酸。氢氧化锂溶液经纳滤纯化及蒸发结晶,可制备出满足电池级质量要求的氢氧化锂产品。该工艺简洁高效,全流程锂总回收率约为97.9%,经初步成本核算,使用此工艺制备吨锂的总加工成本约为9.41万元,兼具技术可行性与经济竞争力,为废旧锂电池资源化综合利用提供了新思路。

关键词:废旧锂电池;硫酸化焙烧;碱浸;双极膜电渗析;氢氧化锂;资源回收

中图分类号:TD98;X705 **文献标识码**:A **文章编号**:1005-2763(2026)09-0319-09

Study on Comprehensive Utilization Technology of Spent Lithium Batteries Based on Sulfation Roasting-Alkali Leaching Process

Yang Xiaoxia[1], *Chen Ruishan*[1], *Fu Min*[1], *Hu Yongji*[1], *Chen Chen*[2,3]

(1.Lanzhou Jinchuan Advanced Materials Technology Co., Ltd., Jinchang, Gansu 737100, China;
2.Changsha Institute of Mining Research Co., Ltd., Changsha, Hunan 410012, China;
3.National Engineering Research Center for Metal Mining, Changsha, Hunan 410012, China)

Abstract: To solve the problems of difficult lithium-sodium separation and low product purity in conventional processes, a pilot study on lithium extraction from spent lithium battery black mass was carried out using the sulfation roasting-alkali leaching process, with the innovative introduction of bipolar membrane electrodialysis technology. The pilot study showed that under optimized process conditions (a volume ratio of black mass to concentrated sulfuric acid of 1∶0.65 and roasting at 540 ℃ for 3.5 h), the lithium leaching rate was stably above 99.38%, and 99.65% of the fluorine in the black mass entered the flue gas, resulting in an extremely low fluorine content in the leachate. The nickel-cobalt-manganese residue obtained after alkali leaching was subjected to two-stage countercurrent acid leaching, and the leaching rates of nickel, cobalt, and manganese all exceeded 99.2%, enabling efficient recovery. To address the high sodium content in the alkali leachate, bipolar membrane electrodialysis was employed to convert the purified lithium sulfate solution into a lithium hydroxide solution with a hydroxide ion concentration of 1.38 mol/L and dilute sulfuric acid with a hydrogen ion concentration of 1.48 mol/L. The lithium hydroxide solution was further purified by nanofiltration and evaporation crystallization to prepare a lithium hydroxide product that met battery-grade quality requirements. The process is simple and efficient, with an overall lithium recovery of approximately 97.9%. Preliminary cost estimation shows that the total processing cost per ton of lithium produced by this process is approximately 94 100 yuan, demonstrating both technical feasibility and economic competitiveness and providing a new approach for the comprehensive resource utilization of spent lithium batteries.

Key words: Spent lithium battery, Sulfation roasting, Alkali leaching, Bipolar membrane electrodialysis, Lithium hydroxide, Resource recovery

---

* **收稿日期**:2026-02-27

基金项目:国家重点研发计划项目(2024YFC2910002)

作者简介:杨晓霞(1971—),女,甘肃平凉人,高级工程师,长期从事镍钴铜等湿法冶金工艺技术研究与产业化工作。E-mail:yangxiaoxia@jnmc.com

通信作者:胡勇基(1995—),男,陕西安康人,工程师,主要从事钴新材料产品研发及钴金属冶炼方面的工作。E-mail:1323844475@qq.com

0 引言

在全球能源转型与“双碳”战略目标的驱动下,新能源汽车产业迎来了爆发式增长[1]。作为新能源汽车核心部件的动力电池,以锂电池为主,其服役寿命通常为3～5 a。据行业预测,中国自2023年起将迎来动力电池退役高峰期,至2030年,退役量有望达到数百万吨的规模[2-3]。而矿山运输车辆、井下作业设备及储能系统配套的锂电池,因长期处于高负荷、高粉尘、强振动的恶劣工况,服役寿命进一步缩短至2～3 a,且退役电池往往呈现分散性强、运输成本高、易受污染的显著特征。这些退役电池若处置不当,不仅会因其含有的重金属(如镍、钴、锰)和有机电解质对环境构成严重威胁,还严重影响着锂离子电池产业的可持续发展[4-9]。

从废旧锂电池中高效回收有价金属,特别是锂,已成为保障新能源产业链资源安全、实现绿色循环发展的关键环节。目前,主流的回收技术路线可分为火法冶金和湿法冶金两大类[10]。传统的湿法全浸工艺(如酸浸-萃取/沉淀)流程长、试剂消耗大,且锂作为电化学活性最高的元素,在整个冗长的分离纯化过程中损失严重,全流程回收率往往低于80%[11-12]。相比之下,基于硫酸化焙烧的“优先提锂”火法路线展现出显著优势。Tang等[13]将硫酸铵作为焙烧剂进行火法冶金,回收废旧三元材料,能够达到较高的回收率。李宗润等[14]提出采用黄铁矿硫酸化焙烧-水浸法的高效选择性提锂回收方案,从废旧锂离子电池的三元正极材料中回收锂元素并实现再生利用。该工艺通过将黑粉料与浓硫酸混合焙烧,使锂选择性转化为水溶性的硫酸锂,而镍、钴、锰等则主要转变为难溶氧化物,再通过水或弱碱浸出即可实现锂与其他金属的高效分离,锂回收率可达90%以上[15]。

兰州金川新材料科技股份有限公司作为国内重要的钴生产基地和新能源材料供应商,长期以来致力于二次资源回收技术的研发,前期小试研究已证实,“硫酸化焙烧-碱浸”工艺从电池黑粉料中提锂具有回收率高、选择性好的特点[15]。然而,小试成果迈向工业化仍需经过中试放大这一关键环节,以验证设备适应性、优化工艺参数、评估经济性并识别工程化问题。同时,传统“硫酸化焙烧-碱浸”工艺在获得高锂浸出率的同时,引入了大量钠离子(来自浸出剂氢氧化钠),导致后续锂溶液净化与锂盐产品制备(如碳酸锂)过程中面临严重的锂钠分离难题,直接影响最终产品品位和回收率[16]。

近年来,双极膜电渗析(BMED)作为一种新兴的膜分离技术,在盐溶液转化制酸碱领域展现出独特优势[17-18],其能够在电场作用下,将盐(如硫酸锂)直接解离转化为相应的酸(如硫酸)和碱(如氢氧化锂),转化过程中不会引入新杂质,为从含锂溶液中直接制备高纯氢氧化锂提供了解决方案[19]。

鉴于此,本研究立足于前期小试基础,系统开展了电池黑粉料火法提锂中试研究。研究内容主要包括两方面:一是构建并运行硫酸化焙烧中试平台,系统考察和优化混酸、焙烧、碱浸及烟气处理等关键工序的工艺参数与设备匹配性;二是针对碱浸液特性,引入并验证双极膜电渗析技术制备电池级氢氧化锂的可行性,探索一种清洁、高效、高值化的锂电池回收提锂新工艺,以期为废旧锂电池资源化回收的工业化应用提供坚实的技术支撑与数据参考。

1 材料与方法

1.1 试验原料与试剂

试验所用主要原料为电池黑粉料,为废旧三元锂离子电池经放电、拆解、破碎、分选后得到的正负极材料混合物,其主要化学成分见表1,主要化工试剂见表2。黑粉料中富含镍、钴、锰、锂等有价金属,同时含有一定量的铁、铝、铜等杂质,以及氟、氯等非金属元素。

表1 试验所用电池黑粉料主要化学成分

Table 1 Main chemical compositions of battery black mass used in the test %

黑粉料名称	Ni	Co	Mn	Li	Fe	Al	Cu	Zn	Ca
1#黑粉料	6.48	4.35	10.68	3.52	3.70	1.51	2.58	0.003 7	0.13
2#黑粉料	10.60	3.70	14.58	4.08	1.65	1.50	2.87	0.005 4	0.30
黑粉料名称	Mg	Pb	Si	K	F^-	Cl^-			
1#黑粉料	0.035	0.036 0	0.011	0.021	4.08	0.13			
2#黑粉料	0.042	0.006 1	0.092	0.076	2.08	0.13			

表 2　主要化工试剂

Table 2　Main chemical reagents

序号	名称	型号
1	纯水	—
2	浓硫酸	93%工业硫酸
3	氢氧化钠	AR 分析纯

1.2　试验设备与装置

中试试验的关键设备及用途如下。

(1) 混料系统：容积为 2 m^3 的螺带式混料机，用于黑粉料与硫酸的混合与熟化。

(2) 焙烧系统：利旧改造的钢带式还原炉，最高工作温度为 850 ℃，钢带速度可调，用于硫酸化焙烧工序。

(3) 环保系统：配套玻璃钢材质的一、二级碱液喷淋吸收塔、布袋除尘器及引风机，用于处理焙烧产生的含尘、含氟、含硫氧化物烟气。

(4) 浸出与过滤系统：实验室采用带搅拌的玻璃反应釜及真空抽滤装置。小试及双极膜试验部分主要设备包括马弗炉、电热恒温干燥箱、电动搅拌器、电子天平、双极膜电渗析小试装置(膜堆为 10 对 BP-2/CT-4/AHT 膜)、均相膜电渗析装置、纳滤小试装置、旋转蒸发仪等。

1.3　试验方法

1.3.1　硫酸化焙烧-碱浸提锂工艺

(1) 混酸熟化：将计量的电池黑粉料加入混料机，在通风与碱吸收系统开启状态下，缓慢加入一定体积的浓硫酸。控制搅拌速度与时间，使物料混合均匀并充分反应熟化。

(2) 硫酸化焙烧：将熟化后的物料均匀布料于钢带炉上，控制料层厚度、钢带速度(即焙烧时间)及各温区温度进行焙烧。焙烧烟气经收尘、碱吸收后达标排放。

(3) 碱浸提锂：焙烧冷却后的焙砂，采用一定体积浓度的氢氧化钠溶液在一定液固比、温度和时间内进行浸出。浸出后固液分离，得到含锂浸出液(主要成分为硫酸锂、硫酸钠)和富含镍、钴、锰的碱浸渣。

(4) 镍钴锰渣浸出：对碱浸渣进行两段逆流酸浸研究。一段采用常规酸度浸出至 pH＝1.6 左右，二段采用 4.2 mol/L 高浓度硫酸浸出，考察镍、钴、锰的浸出行为。

1.3.2　双极膜电渗析制备氢氧化锂工艺

(1) 硫酸锂溶液制备：取部分焙砂，采用纯水浸出(模拟无钠引入)。浸出液使用电池级氢氧化锂调节 pH＝10.0 左右，沉淀除去镍、钴、锰等杂质离子，过滤后得到相对纯净的硫酸锂溶液，必要时采用螯合树脂进行深度除杂(主要除钙、镁等)。

(2) 双极膜电渗析：将预处理后的硫酸锂溶液作为盐室进料，通入三隔室双极膜电渗析装置。在直流电场作用下，盐室中的 Li^+ 和 SO_4^{2-} 分别透过选择性离子交换膜迁移至碱室和酸室，与双极膜水解离产生的 OH^- 和 H^+ 结合，分别生成氢氧化锂溶液和硫酸溶液。盐室溶液则被淡化。

(3) 溶液后处理：包括浓缩、纯化和结晶。浓缩：对双极膜产出的低浓度氢氧化锂、硫酸及淡盐水分别采用均相膜电渗析进行浓缩，以提高浓度。纯化：采用纳滤膜对氢氧化锂溶液进行处理，截留去除硫酸根等二价及多价离子。结晶：将纯化浓缩后的氢氧化锂溶液进行蒸发结晶，尝试制备电池级单水氢氧化锂产品。

1.3.3　分析与表征

采用电感耦合等离子体发射光谱仪测定溶液及固体样品中金属元素含量。氟离子、氯离子采用离子色谱法或选择性电极法测定。溶液酸碱浓度采用标准酸碱滴定法测定。物料形貌通过数码照相机记录。

2　硫酸化焙烧-碱浸工艺中试研究

2.1　混酸熟化工序优化

混酸效果直接影响后续焙烧均匀性与锂转化率。中试首先对关键参数进行了优化。硫酸用量：考察了黑粉料与浓硫酸体积比(料酸比为 1∶0.5～1∶0.7)对锂浸出率的影响。结果表明，硫酸用量过低(1∶0.5)时，锂浸出率下降至 96.5%；硫酸用量过高(1∶0.7)则导致物料严重结块，出料困难，增加成本。因此确定较佳料酸比为 1∶0.65(即每吨黑粉料消耗浓硫酸约 0.65 m^3)，此时锂浸出率稳定在 98%以上，物料状态相对疏松。搅拌强度与时间：在固定料酸比条件下，提高搅拌机频率(16～24 Hz)有利于硫酸与物料的均匀混合，减少大颗粒，锂浸出率随之提高，确定较佳频率为 24 Hz。混酸时间少于 1 h 时反应剧烈，温度高、烟气大；考察 2 h、3 h、4 h 混酸时间发现，3.5 h 足以保证充分反应，继续延长混酸时间对浸出率提升不明显，故确定 3.5 h 为较佳混酸时间。然而，中试所用混料机为常规螺带式混合机，对于黑粉料这种细粉与黏稠硫酸的混合体系适应性不足，即使优化参数后，出料仍存在部分团聚颗

粒,影响后续焙烧均匀性。因此,后续工业化需针对此物料特性,重新选型或设计高效、强剪切的专用混料设备。

2.2 钢带炉焙烧工序验证

将优化后的混酸熟料进行钢带炉焙烧中试。关键工艺参数:焙烧温度为 540 ℃,物料有效焙烧时间为 3.5 h(对应钢带速度约 5.2 m/h),料层厚度为 45 mm。在此条件下进行了两批次试验,试验结果见表 3。第一批次中,因钢带炉出料口密封不严,有烟气逸散,现场有酸味,对收集的焙砂进行碱浸验证,得出锂平均浸出率为 97.26%。第二批次中,对炉尾进行了密封和集气改造,并加大碱液循环量。改造后现场环境明显改善,无烟气逸散,对应焙砂的锂平均浸出率提升至 98.38%。这一结果证明,有效的烟气密封与收集是保证焙烧效果、提高锂回收率和实现环保达标的关键。焙烧过程稳定,钢带炉作为硫酸化焙烧设备基本可行,但需针对腐蚀性烟气(含 HF、SO_x)对设备材质提出更高要求。

表 3 焙砂碱浸试验结果

Table 3 Test results of alkali leaching of calcine

试验批次	试验编号	浸出液体积/L	浸出渣质量/g	焙砂料含锂/%	浸出渣含锂/%	锂浸出率/%	锂平均浸出率/%
炉头料Ⅰ-0416	1#-0416-1	3.8	32	2.40	0.060	98.50	97.26
	1#-0416-2	3.9	36	—	0.092	97.17	
炉尾料Ⅰ-0416	2#-0416-1	3.9	38	2.34	0.120	96.47	
	2#-0416-2	3.9	40	—	0.085	96.90	
炉头料Ⅱ-0510	1#-0510-1	3.9	29	2.38	0.015	99.37	98.38
	1#-0510-2	3.9	27	—	0.030	98.74	
炉尾料Ⅱ-0510	2#-0510-1	4.0	28	2.44	0.006	99.75	
	2#-0510-2	3.8	31	—	0.007	99.64	

2.3 氟元素的走向与控制

黑粉料中含氟 2%～4%(主要来源于电解质 $LiPF_6$),氟的走向关乎设备腐蚀与环境安全。对焙烧及碱浸过程进行氟平衡测算(见表 4),结果显示,硫酸化焙烧过程中,99.65%的氟以气态氟化物(如 HF)形式进入烟气;仅有约 0.35%的氟残留于焙砂中。烟气经二级碱吸收后,氟被有效捕集。碱浸过程中,进入液相的氟约占焙砂含氟量的 42%,其余留在渣中。这表明“硫酸化焙烧+碱吸收”的组合工艺能有效将氟从主工艺线中脱除并集中处理,极大减轻了后续湿法工序的除氟压力和设备腐蚀风险。

表 4 硫酸化焙烧-碱浸过程氟平衡测算

Table 4 Calculation of fluorine balance in sulfation roasting-alkali leaching process

试验过程	投入			产出				氟走向与分布	
	投料类型	投料量/g	氟含量/%	溶液体积/L	溶液中氟含量/(g/L)	渣量/g	渣中氟含量/%	溶液或烟气/%	渣/%
硫酸化焙烧	黑粉料	100	1.280 0	—	—	141	0.004 5	99.65	0.35
碱性浸出	焙砂料	100	0.004 5	7.3	0.000 12	61	0.001 7	42.00	58.00

2.4 碱浸提锂与镍钴锰渣处理

在优化工艺条件(黑粉料与浓硫酸体积比 1∶0.65,540 ℃焙烧 3.5 h)下,焙砂采用 NaOH 溶液碱浸,锂浸出率稳定在 99.38%以上。浸出液中 Ni、Co、Mn 浓度均低于 0.006 g/L,成功实现了锂与主体有价金属的高效分离。对碱浸渣(富含 Ni、Co、Mn)进行浸出探索。常规一段酸浸(终点 pH=1.6)未能将渣中金属完全浸出,Ni、Co、Mn 浸出率分别为 86.5%、84.2%、65.8%。对一段浸出渣进行二段高酸(4.2 mol/L H_2SO_4)强化浸出后,Ni、Co、Mn 的浸出率均超过 99.2%。建议工业上采用多段逆流浸出工艺,将二段高酸浸出液返回一段作为部分浸出剂,既可以提高浸出效率,又能合理利用酸度,降低硫酸消耗。

值得注意的是,所得镍钴锰富集渣在成分与金属品位方面与典型硫化镍矿或红土镍矿湿法冶炼过程中的中间产物相近,可直接作为补充原料纳入现有的镍钴湿法冶金体系,例如在高压酸浸或常压浸出流程中,可用于制备硫酸镍、硫酸钴等电池前驱体材料。这一特点使本工艺尤其适用于大型矿区场景:矿山自有的废旧电动矿卡、铲运机及储能电站等设备所产生的退役锂电池,经本工艺处理后,其中的有价金属能够直接回用于矿区配套的冶金或材料生

产设施，从而构建起从矿山装备、电池使用、就地回收、金属再生到材料再造的内部资源循环链条，显著降低对外部原料的依赖，增强资源保障能力。

2.5　传统沉锂路线瓶颈分析

为评估传统产品化路径，对碱浸液（含 Li、Na）进行了蒸发浓缩-碳酸钠沉锂试验。结果表明，该路线存在以下三方面不足。

（1）锂钠分离困难：蒸发浓缩时，大量硫酸钠优先结晶析出，但其晶体中会夹带包裹硫酸锂溶液，导致锂损失。

（2）产品纯度低：沉锂得到的粗制碳酸锂产品，其 Li_2CO_3 含量仅 78%～88%，Na^+、SO_4^{2-} 等杂质含量超标，未达到粗制碳酸锂标准（通常 Li_2CO_3＞90%）。

（3）锂回收率不彻底：由于碳酸锂在水中存在一定溶解度，沉锂后母液中仍含锂约 3.2 g/L，需循环处理。这些问题根源在于钠离子（来自 NaOH 浸出剂）的引入。因此，开发不引入或能有效分离钠离子的提锂新工艺具有重要意义。

3　双极膜电渗析制备氢氧化锂工艺研究

为解决钠离子干扰问题，本研究探索了以双极膜电渗析为核心的新型提锂路线。

3.1　工艺原理与流程

在直流电场作用下，置于盐室（S）的硫酸锂（Li_2SO_4）解离出的 Li^+ 和 SO_4^{2-}，分别选择性通过阳膜（C）和阴膜（A），进入碱室（B）和酸室（A）。同时，双极膜（BP）中间层的水分子被解离成 H^+ 和 OH^-，H^+ 进入酸室与 SO_4^{2-} 结合生成 H_2SO_4，OH^- 进入碱室与 Li^+ 结合生成 LiOH，见图 1。整个过程不引入新杂质离子，实现了将盐直接转化为酸和碱的绿色过程。

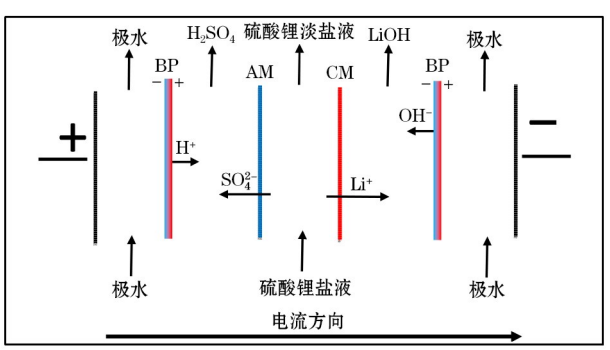


图 1　三隔室双极膜电渗析原理示意

Fig.1　Schematic of the principle of three-compartment bipolar membrane electrodialysis

基于此，本研究构建了“焙砂水浸—LiOH 除杂—双极膜电渗析—溶液精制”的试验流程（见图 2）。该流程用纯水浸出替代碱浸，从源头上避免钠离子引入；用 LiOH 替代 NaOH 进行杂质沉淀，虽消耗 LiOH，但沉淀剂来源于本工艺产品，可实现系统内循环；工艺核心是双极膜电渗析，将纯净的 Li_2SO_4 溶液直接转化为 LiOH 溶液和 H_2SO_4。

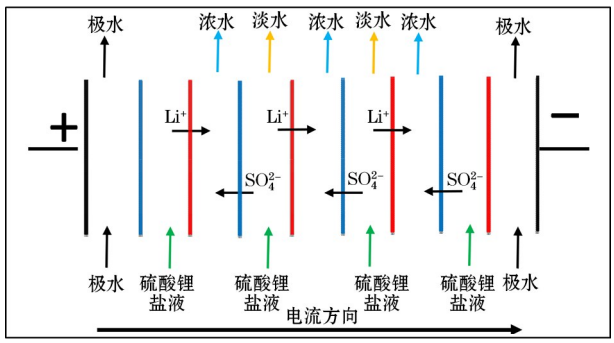


图 2　硫酸锂溶液双极膜电渗析制备氢氧化锂的工艺流程

Fig.2　Process flow of lithium hydroxide preparation from lithium sulfate solution by bipolar membrane electrodialysis

3.2　前置除杂与硫酸锂溶液制备

焙砂经纯水浸出，锂浸出率＞99%，但 Ni、Co、Mn 等也大量溶出。使用电池级 LiOH·H_2O 调节浸出液 pH=10.0，可将 Ni、Co、Mn 浓度降至 1.2 mg/L 以下，得到纯净的硫酸锂溶液。除杂过程中 LiOH 的消耗量约为理论量的 1.15 倍。随后通过螯合树脂深度处理，可将残留的 Ca^{2+} 浓度从 40 mg/L 降至 0.28 mg/L，脱除率＞99%。获得的硫酸锂溶液 Li^+ 浓度约为 20～28 g/L，满足双极膜进料要求。

3.3　双极膜电渗析运行效果

将除杂后硫酸锂溶液进行双极膜电渗析小试。装置运行稳定，平均电压为 23.1 V，电流为 4.2 A。经过约 6 h 运行，成功产出氢氧化锂溶液和稀硫酸。产品浓度：产出的 LiOH 溶液中，OH^- 浓度达到 1.38 mol/L（相当于 LiOH·H_2O 浓度约 57 g/L）；产出的 H_2SO_4 中，H^+ 浓度为 1.48 mol/L。锂走向与分布：约 79% 的锂进入碱室生成 LiOH，约 21% 的锂迁移至酸室，导致产出的稀硫酸中含锂约 0.095 g/L，这是该步骤锂损失的主要途径，损失率约 0.78%。盐室得到淡盐水（Li^+ 浓度降至 2.35 g/L）。能耗分析：经计算，生产 1 t LiOH·H_2O 产品的电耗约为

2 150 kW·h,折合吨锂(金属)加工电耗约为 6 400 kW·h。试验证明,双极膜电渗析技术能够高效、稳定地将硫酸锂溶液转化为氢氧化锂,验证了该技术路线的核心可行性。

3.4 溶液后处理与锂资源循环

为提高整体经济性和锂回收率,对双极膜各股产出液进行了后续处理研究。

(1) 浓缩:采用均相膜电渗析对产出的 LiOH、H_2SO_4 和淡盐水进行浓缩。LiOH 浓度可从 1.38 mol/L 浓缩至 2.89 mol/L;H_2SO_4 从 1.48 mol/L 浓缩至 3.05 mol/L;淡盐水中 Li^+ 浓度可从 2.35 g/L 浓缩至 9.21 g/L。浓缩过程能耗较低(吨物料电耗 12～22 kW·h),经济可行。

(2) 纯化:双极膜产出的 LiOH 溶液中常含有少量 SO_4^{2-}(约 0.72 g/L),采用纳滤膜处理可将其浓度有效降至 0.081 g/L 以下,满足电池级产品对硫酸根的要求。

(3) 循环利用:浓缩后的淡盐水(浓 Li_2SO_4)可返回双极膜盐室作为进料。碱浓缩过程产生的淡水(含微量 LiOH)可用于前段焙砂或沉淀渣的洗涤,回收残留锂。酸浓缩后的淡水(含微量 H_2SO_4)可作为镍钴锰渣浸出的补充酸源。蒸发结晶工段产生的冷凝水可作为双极膜系统的工艺补水。通过系统水平衡与锂平衡设计(见图 3),可实现水资源的高度循环和锂的最大化回收,全流程锂总回收率约 97.9%。

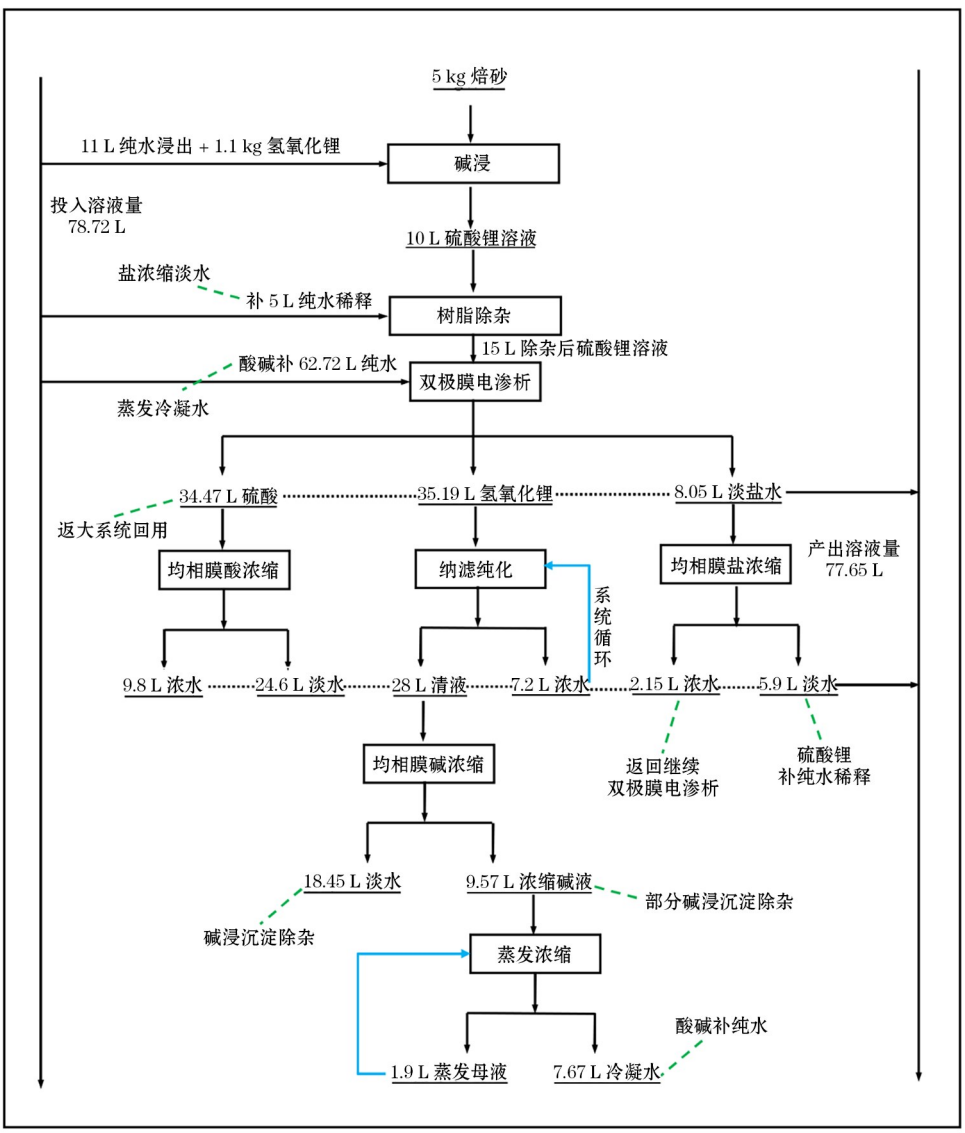


图 3 双极膜电渗析提锂全流程溶液平衡与循环示意

Fig.3 Schematic of solution balance and circulation in the whole process of lithium extraction by bipolar membrane electrodialysis

3.5 电池级氢氧化锂制备尝试与存在问题

将纳滤纯化并浓缩后的 LiOH 溶液进行蒸发结晶小试试验。所得固体产品锂含量高达 25.89%,远超单水氢氧化锂理论锂含量(16.5%),且碳酸根含量高达 4.18%。分析认为,在蒸发结晶及后续干燥过程中,温度控制不当导致产品脱除结晶水,同时产品长时间暴露在空气中,与 CO_2 反应生成了碳酸锂。这表明要获得合格的单水氢氧化锂产品,必须严格控制结晶温度、真空度及产品干燥与储存条件,以防止脱水和碳化。

4 技术经济性初步分析

基于中试和小试数据,对两条工艺路线的加工成本进行了初步估算,见表 5。

表 5 不同工艺路线制备锂盐产品吨锂(金属)加工成本估算对比

Table 5 Comparison of estimated processing costs per ton of lithium (metal) for lithium salt products prepared by different process routes

工艺路线	混酸-焙烧工序/万元	碱浸/水浸除杂/万元	锂溶液转化与精制/万元	环保与渣处理/万元	其他(折旧、人工等)/万元	吨锂估算总成本/万元
硫酸化焙烧—碱浸—碳酸锂路线	5.38	2.20(NaOH 成本)	4.10(沉锂、碳化、净化等成本)	0.00(计入碱吸收成本)	1.00	12.68
硫酸化焙烧—双极膜电渗析—氢氧化锂路线	5.21	1.30(折算为 BMED 制备 LiOH 的电耗)	0.65(BMED 电耗)+0.13(纳滤/蒸发成本)	1.12(洗水蒸发成本)	1.00	9.41
备注	包含硫酸、碱吸收、电耗等	后者使用系统自产 LiOH 除杂	后者流程大幅简化	后者洗水量大,需蒸发	粗略估算	—

分析表明,(1) 传统“碳酸锂”路线成本较高,主要受制于昂贵的碱消耗(浸出与烟气吸收)以及复杂的锂钠分离与产品精制流程。(2) 创新的“双极膜氢氧化锂”路线虽然前端焙烧成本相近,且增加了洗水蒸发成本,但其核心优势在于:①采用系统内循环的 LiOH 替代了外购 NaOH,降低了试剂成本;②双极膜电渗析一步法替代了冗长的沉锂、碳化、除杂等工序,流程极简,运行成本主要体现在电耗上;③直接生产附加值更高的电池级氢氧化锂产品。初步估算显示,新路线吨锂加工成本约为 9.41 万元,展现出更强的成本竞争力。随着双极膜技术规模扩大、效率提升,成本仍有下降空间。

从矿业应用的角度来看,该工艺展现出更为突出的经济优势。矿山废旧锂电池通常集中产生且成分较为均一,有利于简化前端破碎与分选工序,从而降低预处理成本。回收所得的高纯氢氧化锂可直接对接矿区规划中的正极材料项目,而混合溶液则能作为湿法冶炼系统的优质补充原料,在减少原生矿石消耗的同时,减轻了伴生杂质带来的处理负担。在偏远矿区,就地实施电池回收不仅可规避长距离运输危险废物所带来的安全风险与高昂成本,还能将退役电池高效转化为锂、镍、钴等战略金属资源,有效提升矿区产业链的韧性与资源自给能力,综合效益显著。

5 结论与展望

5.1 结论

(1) 本研究成功构建并运行了电池黑粉料硫酸化焙烧中试平台,确定了优化工艺参数:黑粉料与浓硫酸体积比 1∶0.65,540 ℃焙烧 3.5 h。在此优化条件下,锂浸出率稳定在 98.38%以上,99.65%的氟元素以气态形式脱除并经碱吸收处理,镍、钴、锰有效富集于碱浸渣中。该工艺实现了锂的高效选择性提取,具备工业化放大的基本条件。

(2) 针对传统工艺钠离子干扰难题,创新性引入双极膜电渗析技术。试验证明,该技术能稳定地将纯净硫酸锂溶液转化为氢氧化锂(OH^- 浓度 1.38 mol/L)和硫酸(H^+ 浓度 1.48 mol/L),过程清洁,未引入新杂质。结合纳滤纯化,可获得高品质氢氧化锂溶液,为直接制备电池级氢氧化锂产品奠定了技术基础。

(3) 本研究形成了“硫酸化焙烧—水浸除杂—双极膜电渗析—溶液精制”的完整新工艺路线。通过系统内的溶液循环与水平衡设计,实现了锂资源的最大化回收,全流程锂总回收率约 97.9%。

(4) 初步成本分析表明,相较于传统的“碳酸锂”路线,新的“双极膜氢氧化锂”路线因流程简化、试剂成本降低,吨锂加工成本估算约为 9.41 万元,

展现出更优的经济竞争力,且直接产出更高价值的电池级氢氧化锂产品。

(5) 该工艺具备良好的模块化与适应性,可灵活部署于城市再生资源园区或大型矿山基地,特别适用于矿山电动化装备规模化退役后的资源就地化、高值化回收,为矿业领域实现“双碳”目标下的绿色转型与资源安全保障提供了关键技术支撑。

5.2 展望

(1) 中试所用混料机对黑粉料-硫酸体系的混合适应性不足,需选型或定制高效混料设备。双极膜电渗析的长期运行稳定性、膜污染与寿命需在扩大试验中进一步验证。

(2) 蒸发结晶制备单水氢氧化锂的工艺条件(如低温负压结晶、防碳化措施)尚未掌握,需开展专题研究。

(3) 建议建设一条 1 000 t/a 的集成试验线,对“硫酸化焙烧—双极膜电渗析”全流程进行连续稳定运行考核,验证设备选型、工艺衔接、自动控制及实际运行成本,为最终万吨级工业化项目提供精准的设计依据。

参考文献(References):

[1] 冯浩,熊兆钦.“双碳”背景下新能源汽车产业机遇及发展战略思考[J].决策与信息,2022(5):68-76.
Feng Hao, Xiong Zhaoqin. Opportunities and development strategies of new energy vehicle industry under the background of “Double Carbon”[J]. Decision & Information,2022(5):68-76.

[2] 中国工业节能与清洁生产协会新能源电池回收利用专业委员会.中国新能源电池回收利用产业发展报告(2024)[R].北京:机械工业出版社,2024.
China Industrial Energy Conservation and Cleaner Production Association Recycling and Utilization of New Energy Batteries Committee. Development report of China new energy battery recycling industry (2024)[R]. Beijing: China Machine Press,2024.

[3] 李敬,杜刚,殷娟娟.退役电池回收产业现状及经济性分析[J].化工学报,2020,71(增刊 1):494-500.
Li Jing, Du Gang, Yin Juanjuan. Current situation and economic analysis of waste battery recycling industry[J]. CIESC Journal,2020,71(Suppl.1):494-500.

[4] Lyu W G, Wang Z H, Cao H B, et al. A critical review and analysis on the recycling of spent lithium-ion batteries[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(2): 1504-1521.

[5] Zeng X L, Li J H. Implications for the carrying capacity of lithium reserve in China[J]. Resources, Conservation & Recycling,2013,80:58-63.

[6] Zeng X L, Li J H. On the sustainability of cobalt utilization in China[J]. Resources, Conservation & Recycling, 2015, 104:12-18.

[7] 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.

[8] 钟雪虎,焦芬,刘桐,等.废旧锂离子电池回收工艺概述[J].电池,2018,48(1):63-67.
Zhong Xuehu, Jiao Fen, Liu Tong, et al. Overview of recovery technology for spent Li-ion battery[J]. Battery Bimonthly,2018,48(1):63-67.

[9] Fan E, Li L, Wang Z P, et al. Sustainable recycling technology for Li-ion batteries and beyond: challenges and future prospects[J]. Chemical Reviews, 2020, 120(14): 7020-7063.

[10] 魏润吉,杨思原,刘诚.废旧磷酸铁锂电池中有价元素回收的研究进展[J].矿业研究与开发,2025,45(10):22-32.
Wei Runji, Yang Siyuan, Liu Cheng. Research progress on recovery technology of valuable elements in waste lithium iron phosphate battery[J]. Mining Research and Development,2025,45(10):22-32.

[11] 曹玲.废旧锂离子电池中有价金属的分离与提取技术研究[D].西安:陕西科技大学,2023.
Cao Ling. Study on extraction and recovery of valuable metals from spent lithium ion batteries[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology,2023.

[12] 陈欢,张银亮,谭群英,等.废旧电池回收过程中硫酸镍钴锰溶液除铁铝工艺研究[J].湿法冶金,2018,37(6):482-486.
Chen Huan, Zhang Yinliang, Tan Qunying, et al. Removal of iron and aluminum from nickel-cobalt-manganese sulfate solution during recovery of spent batteries[J]. Hydrometallurgy of China,2018,37(6):482-486.

[13] Tang Y Q, Qu X, Zhang B L, et al. Recycling of spent lithium nickel cobalt manganese oxides via a low-temperature ammonium sulfation roasting approach[J]. Journal of Cleaner Production,2021,279:123633.

[14] 李宗润,钟媛媛,李鹏飞,等.三元锂电池黄铁矿硫酸化焙烧选择性提锂研究[J].中国材料进展,2024,43(6):494-502+466.
Li Zongrun, Zhong Yuanyuan, Li Pengfei, et al. Study on selective lithium extraction from pyrite sulfation roasting in ternary lithium batteries[J]. Materials China,2024,43(6): 494-502+466.

[15] 朱华丽,陈召勇.一种从废锂离子电池材料中回收钴和锂的方法:CN201610533302.4[P].2017-11-10.

[16] 陈玲,章小明,朱志全,等.从废旧锂离子电池回收粗制磷酸锂中提取锂制备电池级碳酸锂工艺探究[J].江西化工,2018(6):94-96.
Chen Ling, Zhang Xiaoming, Zhu Zhiquan, et al. Investigation on the process of extracting lithium from crude lithium phosphate recovered from spent lithium-ion batteries to prepare battery-grade lithium carbonate[J]. Jiangxi Chemical Industry,2018(6):94-96.

[17] 何思佳.双极膜电渗析处理回收废旧锂电池酸浸液研究[D].天津:天津工业大学,2025.
He Sijia. Research on the treatment and recovery of acid leaching solutions from waste lithium batteries by bipolar membrane electrodialysis[D]. Tianjin:Tiangong University,2025.

[18] 王晓燕.基于双极膜电渗析处理锂电池回收浸出液的应用研究[D].天津:天津工业大学,2025.
Wang Xiaoyan. Applied research on the treatment of lithium battery recycling leaching solution based on bipolar membrane electrodialysis[D]. Tianjin:Tiangong University,2025.

[19] 韩业斌,熊岳,杨敬增,等.一种废锂离子电池的处理方法:CN201410818110.9[P].2016-07-20.