

退役高镍锂电池的硫酸化焙烧—熟化酸浸 综合回收工艺研究

黄燕婷¹, 石鹏飞², 曲鑫¹, 常娣², 张馨月¹, 胡芳¹

(1. 南华大学 资源环境与安全工程学院, 湖南 衡阳 421001;

2. 中南大学 冶金与环境学院, 湖南 长沙 410083)

摘要:为综合回收退役高镍三元锂电池中有价组分,研究了采用硫酸化焙烧—水浸工艺选择性提锂,水浸渣再经熟化浸出—除杂—共沉淀工艺制备镍钴锰氢氧化物。结果表明:硫酸化焙烧最佳条件为 $n(\text{H}_2\text{SO}_4):n(\text{Li})=1.4:1$ 、焙烧温度 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 、焙烧时间 1 h 、焙烧水浸后, Li 浸出率可达 94.36% , Mn 浸出率为 11.03% , Ni、Co 几乎不浸出;水浸渣在酸矿比 1.74 、熟化温度 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 、熟化时间 120 min 、液固体积质量比 $7.5/1\text{ mL/g}$ 条件下熟化酸浸, Li、Ni、Co、Mn、Cu、Fe 和 Al 浸出率分别为 97.86% 、 89.16% 、 95.09% 、 100% 、 63.6% 、 99.71% 和 56.76% ;酸浸液在 $\text{pH}=3.38$ 、沉淀温度 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 、沉淀时间 60 min 最佳条件下进行水解沉淀除杂,溶液中 Fe、Al、Cu 沉淀率可达 100% 、 98.07% 和 82.51% ;除杂后液调整 pH 后进行共沉淀可形成镍钴锰氢氧化物,在 $\text{pH}=9.44$ 、共沉淀温度 $55\text{ }^\circ\text{C}$ 、共沉淀时间 120 min 最佳条件下, Ni、Co、Mn 沉淀率可达 99.6% 、 100% 和 98.72% 。

关键词:退役高镍锂电池;硫酸化焙烧;熟化;共沉淀;综合回收

中图分类号:TF803.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-2617(2024)06-0630-10

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2024.06.006

锂电池因具有重量轻、能量密度高、循环性能好等特点^[1-2],在新能源汽车等电子产品中占据核心地位。近年来,随着新能源汽车进入快速发展期,锂电池作为核心的动力电池,其需求呈现出爆发式增长,预计到 2030 年需求量将增至 $1\ 293\text{ GWh}$ ^[3]。其中,镍钴锰等三元锂电池正极材料具有高效率、大容量、长寿命等优势成为锂电池的关键材料。三元正极材料按照镍、钴、锰的配比不同,可细分为 NCM523、NCM622、NCM811 及更高镍含量的正极材料^[4]。随着锂电池的广泛应用和更新换代,大量退役锂电池的回收问题逐渐凸显。锂电池寿命一般为 $3\sim 5$ 年,预计到 2025 年退役量将达 75 万 t ^[5]。这些退役锂电池如未经妥善处理,不仅造成资源浪费,还会带来环境污染问题^[6]。退役三元锂电池正极材料的主要金属元素组成为:

Li $2\%\sim 5\%$ 、Ni $5\%\sim 12\%$ 、Co $5\%\sim 20\%$ 、Mn $7\%\sim 10\%$,远高于矿石^[7-9]。因此,回收退役锂电池正极材料中的有价金属,对于缓解我国对关键能源金属资源的供需矛盾,促进经济发展,保护生态环境具有重要意义^[10]。

目前,废旧锂电池的回收工艺主要分为火法、湿法和火法-湿法联合工艺^[11-12]。传统火法工艺简单高效、锂回收率高,但能耗大、产物大多为合金^[13];湿法工艺通常采用无机酸浸出有价金属,具有工艺成熟、成本低、操作简单等优点,但存在锂直收率低、回收过程长、试剂消耗高等问题^[14-15];火法-湿法联合工艺可弥补传统火法和湿法回收工艺的不足,大幅提高锂回收率。火法-湿法联合工艺中,研究较多的是硫酸化焙烧—水浸工艺。该法是通过向退役锂电池正极材料添加助

收稿日期:2024-04-29

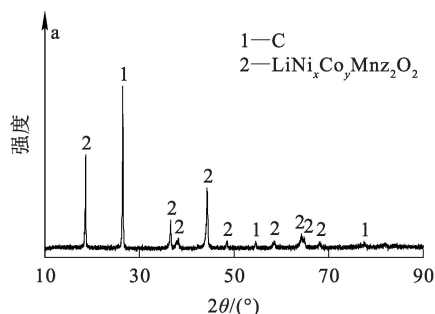
基金项目:国家自然科学基金青年基金资助项目(52204363)。

第一作者简介:黄燕婷(1998—),女,硕士研究生,主要研究方向为矿产资源综合利用。

通信作者简介:胡芳(1985—),女,博士,副教授,主要研究方向为湿法冶金及资源综合利用。E-mail:uschufang@usc.edu.cn。

剂,如硫酸钠^[16]、硫酸氢钠^[17]、硫酸铵^[18]等,并进行焙烧,使其中锂元素转化为水溶性锂盐,再通过常温水浸使得锂被选择性浸出,而镍、钴、锰过渡金属元素转化为难溶性金属或低价态氧化物赋存于水浸渣中^[19],从而达到高效优先提取锂的目的。要实现退役锂电池的高值化利用,除了锂之外,还应回收水浸渣中同样具有极高的经济价值的镍、钴、锰等金属^[20-21]。

试验以某退役高镍三元锂电池经机械分选后所得黑粉为原料,研究了采用硫酸化焙烧—水浸法选择性提锂;再对水浸渣进行熟化浸出,酸浸液净化除杂后经共沉淀后制备镍钴锰氢氧化物,以期综合回收退役高镍锂电池中的有价金属提供一种有效途径。



1 试验原料及方法

1.1 原料

试验原料为湖南株洲某电池回收公司的退役高镍三元锂电池经机械破碎—热解—物理分选后所得电池黑粉。电池粉末样品经王水溶解后,用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定主要化学成分,结果见表 1;再用 X 射线(XRD)和扫描电子显微镜(SEM-EDS)分析物相组成和微观形貌及微区分布特征,结果如图 1 所示。

表 1 原料的主要化学成分 %

Li	Ni	Co	Mn	Cu	Fe	Al	C
3.90	31.14	7.29	9.79	0.96	1.68	3.68	27.8

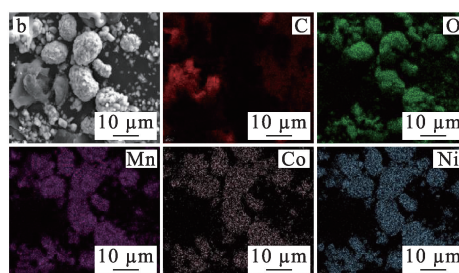


图 1 原料的 XRD 图谱(a)及 SEM-EDS 照片(b)

1.2 试剂与仪器

试验试剂:浓硫酸、氧化钙、氢氧化钠、氨水,分析纯,西陇科学股份有限公司。

主要仪器:低温箱式电阻炉,KSL-1200X,合肥科晶材料技术有限公司;磁力搅拌器,HJ-4,金坛实验仪器商城;集热式恒温磁力搅拌器,DF101S,巩义市予华仪器有限责任公司;真空抽滤机,L400-P3,巩义市予华仪器有限责任公司;电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES),SPECTRO BLUE,德国斯派克分析仪器公司;X 射线衍射仪(XRD),Empyrean 2,荷兰帕纳科公司;扫描电子显微镜(SEM),MIRA3 LUM,泰思肯(中国)有限公司。

1.3 试验方法

硫酸化焙烧—水浸:将 98%硫酸与电池粉末样品按一定比例混合后置于刚玉坩埚中,再将刚玉坩埚放置马弗炉中,在设定浓硫酸与锂的物质的量比($n(\text{H}_2\text{SO}_4) : n(\text{Li}) = 0.9 \sim 1.6$)、焙烧温

度(400~700 °C)、焙烧时间(0.5~2 h)条件下进行焙烧;焙烧后,自然冷却,加入纯水,并放在水浴锅中机械搅拌反应 2 h;经固液分离后,量取浸出液体积,水浸渣烘干称重,计算有价组分焙烧—水浸率 δ_1 :

$$\delta_1 = \frac{\rho_{\text{BI}} V_1}{m \omega_B} \times 100\% \quad (1)$$

式中: ρ_{BI} —水浸液中金属离子质量浓度, g/L; V_1 —水浸液体积, L; m —电池粉末质量, g; ω_B —电池粉末中各金属元素质量分数, %。

水浸渣熟化酸浸:用纯水润湿水浸渣样品粉末,加入一定量浓硫酸搅拌均匀,用保鲜膜密封;将样品烧杯置于油浴锅中并在预设温度下恒温熟化一定时间,再加入纯水,在磁力搅拌器中搅拌浸出一定时间;浆料固液分离后得酸浸液,之后对酸浸液进行净化除杂(Cu、Fe、Al)处理,得到纯度较高的 Li、Ni、Co、Mn 沉淀后液,制备镍钴锰氢氧化物材料。计算有价组分的酸浸出率 δ_2 、沉淀率

γ_1 、共沉淀率 γ_2 。计算公式见式(2)~(4):

$$\delta_2 = \frac{\rho_{B2} V_2}{m_1 \omega_{B1}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: ρ_{B2} —酸浸液中金属离子质量浓度, g/L;
 V_2 —酸浸液体积, L; m_1 —水浸渣质量, g; ω_{B1} —水浸渣中各金属元素质量分数, %。

$$\gamma_1 = (1 - \frac{\rho_{B3} V_3}{\rho_{B2} V_2}) \times 100\% \quad (3)$$

式中: ρ_{B3} —沉淀除杂后液中金属离子质量浓度, g/L; V_3 —沉淀除杂后液体积, L。

$$\gamma_2 = (1 - \frac{\rho_{B4} V_4}{\rho_{B3} V_3}) \times 100\% \quad (4)$$

式中: ρ_{B4} —共沉淀后液中金属离子质量浓度, g/L; V_4 —共沉淀后液体积, L。

2 试验结果与讨论

2.1 硫酸化焙烧—水浸选择性提锂

2.1.1 浓硫酸与锂的物质的量比对选择性提锂的影响

在焙烧温度为 600 °C、焙烧 1 h 条件下,考察浓硫酸与锂的物质的量比 $n(\text{H}_2\text{SO}_4) : n(\text{Li})$ 对锂的水浸率及水浸渣中锂质量分数的影响,试验结果如图 2 所示。

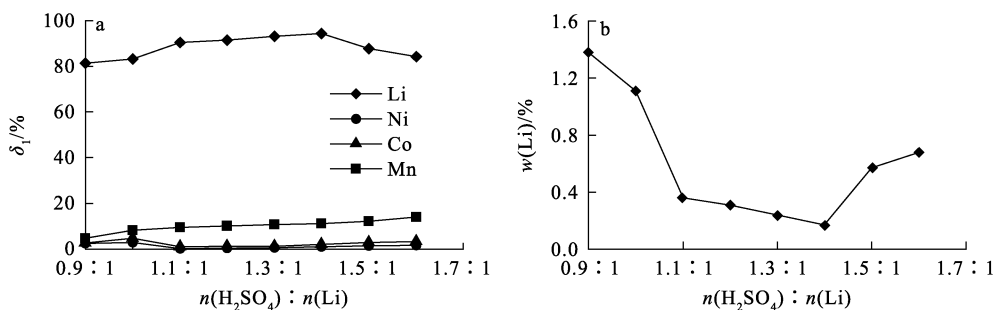


图 2 $n(\text{H}_2\text{SO}_4) : n(\text{Li})$ 对锂的水浸率(a)及水浸渣中锂质量分数的影响(b)

由图 2(a)看出:随 $n(\text{H}_2\text{SO}_4) : n(\text{Li})$ 增大, Li 的水浸率呈先升高后降低趋势,在 $n(\text{H}_2\text{SO}_4) : n(\text{Li})$ 增至 1.4 : 1 时, Li 的水浸率达最大,为 94.36%; 而随 $n(\text{H}_2\text{SO}_4) : n(\text{Li})$ 增大, Ni、Co 水浸率先小幅升高后降低, Mn 的水浸率则呈小幅升高趋势,最大不超过 20%。由图 2(b)看出:随 $n(\text{H}_2\text{SO}_4) : n(\text{Li})$ 增大,水浸渣中 Li 质量分数先减小后增大,在 $n(\text{H}_2\text{SO}_4) : n(\text{Li})$ 为 1.4 : 1 时最低,这与图 2(a)

的锂浸出率变化趋势一致,说明此时 Li 分离效果最佳。因此,确定最佳 $n(\text{H}_2\text{SO}_4) : n(\text{Li})$ 为 1.4 : 1。

2.1.2 焙烧温度对选择性提锂的影响

在 $n(\text{H}_2\text{SO}_4) : n(\text{Li}) = 1.4 : 1$ 、焙烧时间 1 h 条件下,考察焙烧温度对锂的水浸率及水浸渣中锂质量分数的影响,试验结果如图 3 所示。

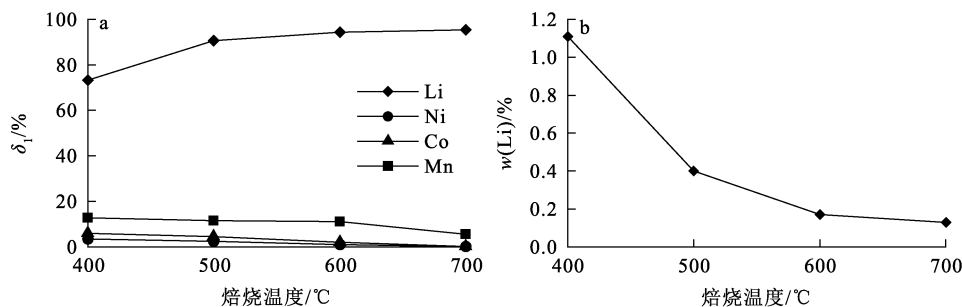


图 3 焙烧温度对锂的水浸率(a)及水浸渣中锂质量分数的影响(b)

由图 3(a)看出:Li 的水浸率随焙烧温度升高而升高,并在温度升至 600 °C 时达 94.36%,之后

继续升高温度, Li 的水浸率变化不明显, Ni、Co、Mn 的水浸率随焙烧温度升高逐渐降低。由图

3(b)看出:水浸渣中锂质量分数随焙烧温度升高而降低。综合考虑锂的选择性及能耗等因素,确定最佳焙烧温度为 600 °C。

2.1.3 焙烧时间对选择性提锂的影响

在 $n(\text{H}_2\text{SO}_4) : n(\text{Li}) = 1.4 : 1$ 、焙烧温度 600 °C 条件下,考察焙烧时间对锂的水浸率及水

浸渣中锂质量分数的影响,试验结果如图 4 所示。由图 4(a)看出:随焙烧时间延长,Li 的水浸率先升高后缓慢降低,焙烧 1 h 时,Li 的水浸率达最大,为 94.36%。由图 4(b)看出:水浸渣中锂质量分数随焙烧时间延长先减小后增大,焙烧 1 h 时,Li 质量分数达最小。因此,确定最佳焙烧时间为 1 h。

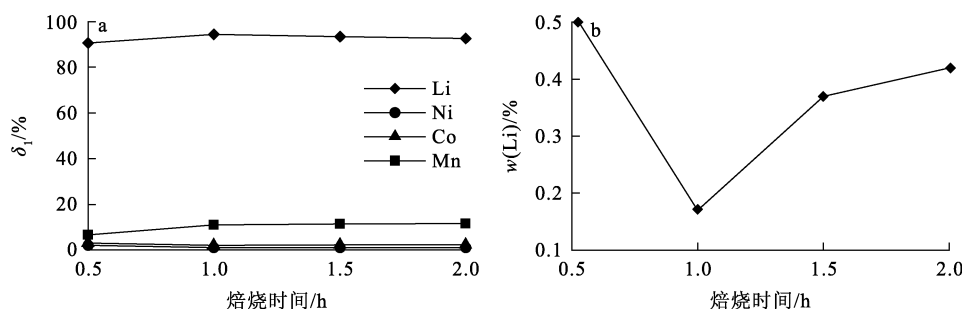


图 4 焙烧时间对锂浸出率(a)及水浸渣中锂质量分数的影响(b)

2.1.4 焙烧产物及水浸渣表征

电池粉末在 $n(\text{H}_2\text{SO}_4) : n(\text{Li}) = 1.4 : 1$ 、焙烧温度 600 °C、焙烧时间 1 h 条件下的焙烧产物及水浸渣的 XRD 及 SEM 形貌表征结果如图 5 所示。由图 5(a)看出:电池粉末中有价金属经硫酸化焙烧后,Li 转化为 Li_2SO_4 , Ni、Co、Mn 由高价态转化为低价态,主要以 CoO 、 CoNiO_2 、 $(\text{NiO})_{0.75}(\text{MnO})_{0.25}$ 等氧化物形式存在;水浸后,

Li 盐基本溶于水溶液中,Ni、Co、Mn 仍以氧化物形式留在水浸渣中,从而实现了 Li 元素的优先提取。对比图 5(b)和(c)看出:电池粉末的焙烧产物水浸前后的微观形貌发生了显著变化,原本呈现立体块状结构的材料,在水浸后,其表面变得更加蓬松,且分解出无规则的细小块状结构。这种形貌的变化可能是由于 Li 盐溶解后,材料的内部结构发生了变化,导致了表面的分解和松散。

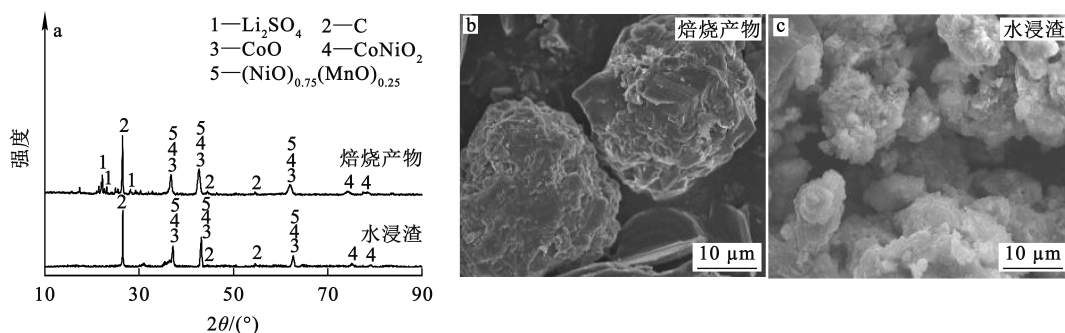


图 5 焙烧产物及水浸渣的 XRD 图谱(a)及 SEM 照片(b,c)

前期研究结果表明,水浸温度、水浸时间、液固体积质量比等条件对有价值组分浸出行为影响不大^[22],水浸液主要含 Li,其次为 Mn,提锂后液可通过进一步净化除杂回收 Li、Mn^[23]。

2.2 水浸渣熟化酸浸

2.2.1 熟化温度对有价值金属酸浸的影响

在酸矿比(浓硫酸与水浸渣质量比,下同)1.74、

液固体积质量比 7.5 mL/1 g、熟化时间 120 min 条件下,考察熟化温度对水浸渣中有价金属酸浸的影响,试验结果如图 6 所示。可以看出:随熟化温度升高,各金属浸出率先快速升高后趋于平缓,在熟化温度升至 120 °C 时,Li、Ni、Co、Mn、Cu、Fe、Al 浸出率分别达 97.86%、89.16%、95.09%、100%、63.6%、99.71%、56.76%;继续升高温度,

各金属浸出率已无明显变化。这是由于随温度升高,分子之间的化学碰撞概率增加,有价金属能更多地暴露在硫酸体系中,从而提高浸出率。综合考虑能耗和浸出率,确定最佳熟化温度为 120 ℃。

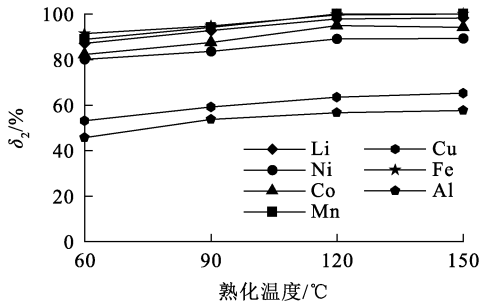


图 6 熟化温度对水浸渣中有价金属酸浸的影响

2.2.2 酸矿比对有价金属酸浸的影响

在熟化温度 120 ℃、液固体积质量比 7.5 mL/1 g、熟化时间 120 min 条件下,考察酸矿比对水浸渣中有价金属酸浸的影响,试验结果如图 7 所示。

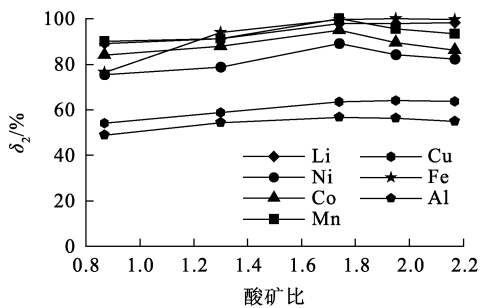


图 7 酸矿比对水浸渣中有价金属酸浸的影响

由图 7 看出:随酸矿比增大, Li、Cu、Fe、Al 浸出率逐步升高, Ni、Co、Mn 先快速升高后缓慢下降;酸矿比为 0.87 时, Li、Ni、Co、Mn、Cu、Fe、Al 浸出率分别为 89.13%、75.45%、83.99%、90.17%、54.2%、76.41%、48.89%, 此时因浓硫酸用量不足,导致浸出反应不完全,各金属浸出率均较低;随酸矿比增大,熟化反应进行越来越充分,各金属浸出率都明显升高,在酸矿比增至 1.74 时基本都达最大;之后继续增大酸矿比, Ni、Co、Mn 浸出率逐渐降低。综合考虑,确定最佳酸矿比为 1.74。

2.2.3 液固体积质量比对有价金属酸浸的影响

在熟化温度 120 ℃、酸矿比 1.74、熟化时间 120 min 条件下,考察液固体积质量比对水浸渣中有价金属酸浸的影响,试验结果如图 8 所示。

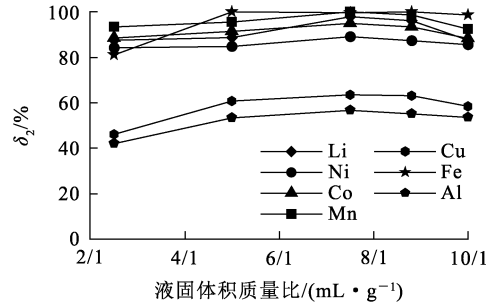


图 8 液固体积质量比对水浸渣中有价金属酸浸的影响

由图 8 看出:随液固体积质量比增大,各金属浸出率先升高后降低,在液固体积质量比为 7.5 mL/1 g 时基本都达到最大;继续增大液固体积质量比,金属浸出率都呈下降趋势,这是由于溶液酸浓度过低,导致各金属离子无法浸出完全。因此,确定最佳液固体积质量比为 7.5 mL/1 g。

2.2.4 熟化时间对有价金属酸浸的影响

在熟化温度 120 ℃、酸矿比 1.74、液固体积质量比 7.5 mL/1 g 条件下,考察熟化时间对水浸渣中有价金属酸浸的影响,试验结果如图 9 所示。

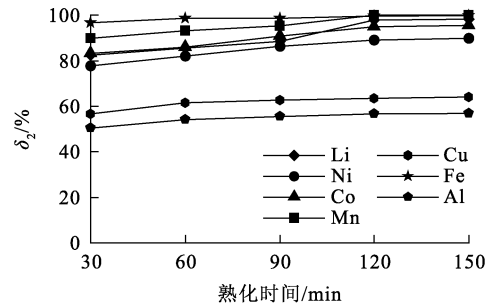


图 9 熟化时间对水浸渣中有价金属酸浸的影响

由图 9 看出:熟化 30 min 时, Li、Co、Mn、Fe 浸出率均达 80% 以上, Ni、Cu、Al 仅为 77.86%、56.6%、50.5%;随熟化时间延长,各金属浸出率逐步升高,这是因为随熟化反应时间延长,反应进行地更加充分,使各金属浸出率明显升高;熟化 120 min 时,各金属浸出率基本都达到稳定状态,继续延长熟化时间,已无明显变化。因此,确定最佳熟化时间为 120 min。

2.2.5 酸浸渣的表征

将水浸渣在熟化温度 120 °C、酸矿比 1.74、液固体积质量比 7.5/1 mL/g、熟化时间 120 min 条件下酸浸,所得酸浸渣的 XRD 物相表征结果如图 10 所示。可以看出:酸浸渣与水浸渣相比,C 峰增强,NiO、CoO 峰变弱,Mn 物相峰消失,说明 Mn 金属被浸出完全,Ni、Co 绝大部分被浸出。

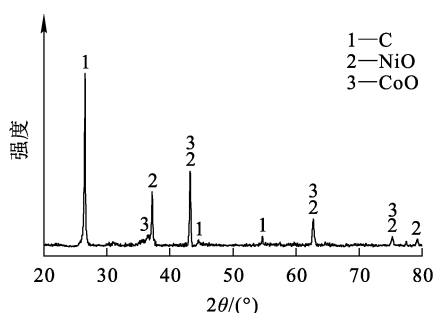


图 10 熟化酸浸渣的 XRD 图谱

2.3 酸浸液的净化除杂

2.3.1 溶液平衡 pH 对有价值金属沉淀的影响

采用沉淀法对熟化后酸浸液进行净化除杂试验。按一定质量体积比,将 CaO 与纯水混合搅拌均匀,制备 300 g/L CaO 悬浊液,并作为沉淀剂。在沉淀温度 60 °C、沉淀时间 60 min 条件下,考察溶液平衡 pH 对酸浸液中有价金属离子沉淀的影响,试验结果如图 11 所示。

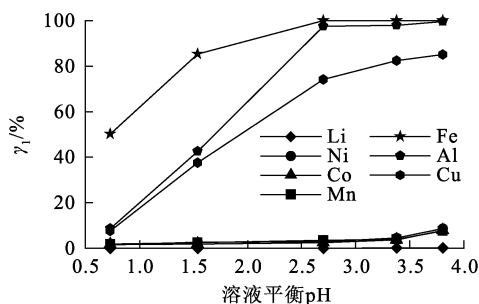


图 11 溶液平衡 pH 对酸浸液中有价金属沉淀的影响

由图 11 看出:在溶液平衡 pH 考察范围内,随 pH 升高,溶液中杂质 Fe、Al、Cu 沉淀率升高,在溶液平衡 pH 升至 2.7 时,Fe、Al 沉淀率基本达最大,分别为 100%、97.51%,Cu 沉淀率为 74.21%,pH

升至 3.38 时,Cu 沉淀率进一步升至 82.51%,Fe、Al、Cu 沉淀率基本无明显变化;Li 沉淀率随 pH 升高变化不大;Ni、Co、Mn 沉淀率随 pH 升高逐渐升高,在 pH 升至 3.81 时,沉淀率分别达 8.73%、7.88%、7.54%。综合考虑,确定净化除杂最佳溶液平衡 pH 为 3.38。

2.3.2 沉淀温度对有价值金属沉淀的影响

在溶液平衡 pH=3.38、沉淀时间 60 min 条件下,考察沉淀温度对酸浸液中有价金属离子沉淀的影响,试验结果如图 12 所示。

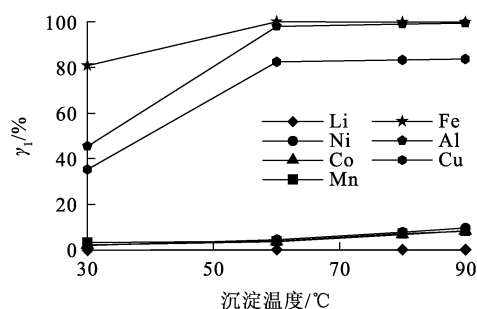


图 12 沉淀温度对酸浸液中有价金属离子沉淀的影响

由图 12 看出:随沉淀温度升高,杂质 Fe、Al、Cu 沉淀率快速升高,在温度升至 60 °C 时,分别达 100%、98.07%、82.51%;继续升高温度,杂质 Fe、Al、Cu 沉淀率基本无变化,而 Li、Ni、Co、Mn 沉淀率有相对明显升高趋势。综合考虑,确定最佳沉淀温度为 60 °C。

2.3.3 沉淀时间对有价值金属沉淀的影响

在溶液平衡 pH=3.38、沉淀温度 60 °C 条件下,考察沉淀时间对酸浸液中有价金属离子沉淀的影响,试验结果如图 13 所示。

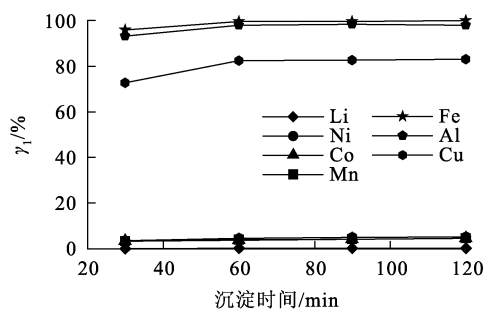


图 13 沉淀时间对酸浸液中有价金属离子沉淀的影响

由图 13 看出:溶液中 Fe、Al、Cu 沉淀率随沉淀时间延长先升高,反应进行至 60 min 时,基本达最大,继续延长,无明显变化;而 Li、Ni、Co、Mn 沉淀率随沉淀时间延长变化不明显。综合考虑,确定最佳沉淀时间为 60 min。

2.3.4 沉淀渣的表征

酸浸液在溶液平衡 pH=3.38、温度 60 °C 条件下沉淀 60 min,沉淀渣的 XRD 物相分析结果如图 14 所示。

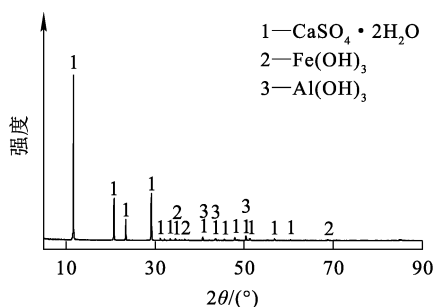


图 14 沉淀渣的 XRD 图谱

由图 14 看出:沉淀渣主要成分为CaSO₄·2H₂O、Fe(OH)₃、Al(OH)₃,说明酸浸液中的杂质 Fe、Al、Cu 得到了有效去除。

除杂后液中各金属离子质量浓度见表 2。可以看出:与除杂前相比,溶液中 Fe、Al、Cu 基本被沉淀进入渣相中,达到净化效果。

Li	Ni	Co	Mn	Cu	Fe	Al
0.19	21.8	5.43	8.24	0.12	0.000 3	0.01

2.4 镍钴锰的共沉淀

因净化除杂后液中仍含有少量铁、铝、铜等杂质,因此重复沉淀除杂工序进行深度除杂,深度除杂后液再采用共沉淀法制备高纯镍钴锰氢氧化物^[24]。共沉淀试验以 NH₃·H₂O 为配合剂、NaOH 为沉淀剂,净化除杂后液中的 Ni、Co、Mn 会与氨络合形成金属氨络离子,金属氨络离子再与氢氧根离子生成氢氧化物沉淀。

2.4.1 溶液平衡 pH 对有价金属共沉淀的影响

加入 0.15 mol NH₃·H₂O 和 NaOH 调节除杂后液 pH。在共沉淀温度 55 °C、共沉淀时间 120 min 条件下,考察溶液平衡 pH 对溶液

中 Ni、Co、Mn 共沉淀的影响,试验结果如图 15 所示,镍钴锰氢氧化物的 SEM 照片如图 16 所示。

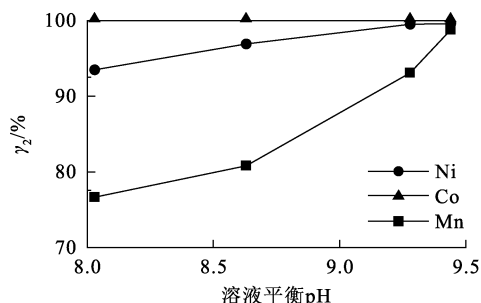


图 15 溶液平衡 pH 对 Ni、Co、Mn 沉淀率的影响

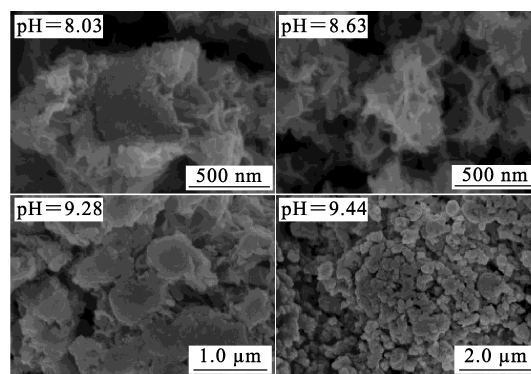


图 16 镍钴锰氢氧化物的 SEM 照片

由图 15 看出:净化除杂后液平衡 pH 为 8.03 时,溶液中 Co 沉淀率几乎达 100%,Ni 浸出率为 93.46%,Mn 仅为 76.68%;随 pH 升高,Mn 沉淀率明显升高,Ni、Co 较为稳定;pH 升至 9.44 时,Ni、Co、Mn 沉淀率分别达 99.61%、100%、98.72%。由图 16 看出:净化除杂后液平衡 pH 为 8.03 时,镍钴锰氢氧化物呈清晰的片层状结构,晶核尚未形成;随 pH 增大,颗粒不断形成和长大;pH 升至 9.44 时,镍钴锰氢氧化物为大小均匀的类球形颗粒,颗粒球形度较高,致密性较强,形貌基本稳定,说明此时镍钴锰基本沉淀完全,这与图 15 结论一致。因此,确定最佳溶液平衡 pH 为 9.44。

2.4.2 共沉淀温度对有价金属共沉淀的影响

在净化除杂后液平衡 pH=9.44、共沉淀时间 120 min 条件下,考察共沉淀温度对溶液中 Ni、Co、Mn 沉淀的影响,试验结果如图 17 所示,镍钴锰氢氧化物的 SEM 照片如图 18 所示。

由图 17 看出:共沉淀温度对 Ni、Co、Mn 沉淀率的影响较小,温度为 35 °C 时,沉淀率已分别达 45% 以上。由图 18 看出:温度为 35 °C 时,镍钴锰氢氧化物形貌呈不规则块状,未观察到明显颗粒;温度升至 45 °C 时,颗粒逐渐形成和生长;温度升至 55 °C 时,呈清晰的类球形颗粒,数量较多且粒径均匀,说明共沉淀反应基本完成;温度继续升至 65 °C 时,颗粒之间相互团聚,颗粒类球状形貌消失。因此,共沉淀温度为 55 °C。

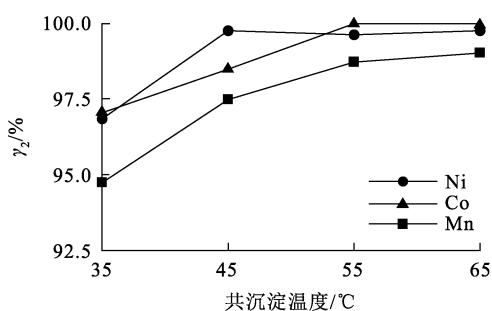


图 17 共沉淀温度对 Ni、Co、Mn 沉淀率的影响

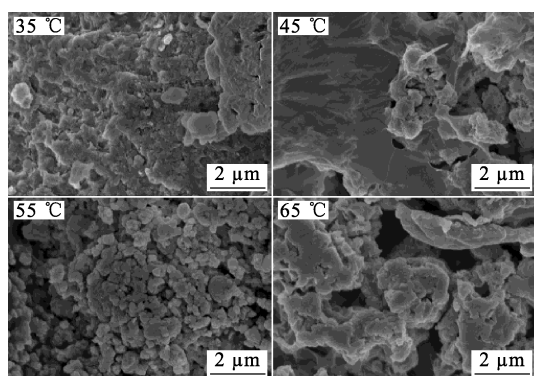


图 18 镍钴锰氢氧化物的 SEM 照片

在净化除杂后液平衡 pH=9.44、温度 55 °C 条件下共沉淀 120 min 的镍钴锰氢氧化物材料的主要元素质量分数见表 3。可以看出:采用硫酸化焙烧—熟化浸出—净化除杂—共沉淀工艺可实现退役高镍锂电池中 Li 的高效浸出及杂质元素 Fe、Al、Cu 的深度脱除,从而获得高质量的镍钴锰氢氧化物材料。

表 3 镍钴锰氢氧化物材料的主要元素质量分数 %

Li	Ni	Co	Mn	Cu	Fe	Al
0.000 5	27.60	8.03	9.32	0.08	0.001	0.015

3 结论

研究了用硫酸化焙烧—水浸工艺从退役高镍三元锂电池黑粉中选择性提锂,水浸渣再经熟化浸出—除杂—共沉淀工艺综合回收镍钴锰氢氧化物,结论如下:

1) 电池黑粉在浓硫酸与锂物质的量比 1.4 : 1、温度 600 °C 条件下焙烧 1 h 后,再将焙烧产物在常温水浸, Li 浸出率达 94.36%, Mn 浸出率为 11.03%, Ni 和 Co 浸出率极低,可忽略不计。

2) 水浸渣熟化浸出效果优于直接酸浸,在酸矿比为 1.74、液固体积质量比为 7.5 mL/1 g、熟化温度 120 °C、熟化 120 min 条件下,各金属酸浸率分别为 Li 97.86%、Ni 89.16%、Co 95.09%、Mn 100%、Cu 63.6%、Fe 99.71%、Al 56.76%。

3) 酸浸液在平衡 pH=3.38、沉淀温度 60 °C、沉淀时间 60 min 条件下进行水解沉淀除杂,能以氢氧化物形式去除 Fe、Al 和 Cu,沉淀率分别为 100%、98.07% 和 82.51%。净化除杂后液在 pH=9.44、共沉淀温度 55 °C 条件下共沉淀 120 min, Ni、Co、Mn 沉淀率达 99.6%、100% 和 98.72%, 所得镍钴锰氢氧化物杂质含量低,颗粒粒径均匀。

退役高镍三元锂电池黑粉经硫酸化焙烧熟化浸出后获得的酸浸液经除杂、共沉淀可实现退役锂电池有价金属短流程再生,该法具有经济可行、操作简单等优点。但镍钴锰共沉淀过程仍有待进一步深入研究,以获得满足 NCM811 正极材料前驱体要求的镍钴锰产品。

参考文献:

- [1] ZHENG Y D, LIU Y T, HOU J H, et al. Unraveling the nature of sulfide ions in hydrometallurgical recycling of NCM622 cathode material[J]. Energy Storage Materials, 2024, 65. DOI: 10.1016/j.ensm.2023.103128.
- [2] 杨卉芑, 柳林, 丁国峰. 全球锂矿资源现状及发展趋势[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(5): 26-40.
- [3] PINEGAR H, SMITH R Y. Recycling of end-of-life lithium ion batteries: Part I commercial processes[J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2019, 5(3): 402-416.
- [4] 谭显艳, 高旭光, 张志平. NCM811 正极材料的高能量密度体系软包电池评价[J]. 电源技术, 2023, 47(3): 294-297.
- [5] 胡国琛, 胡年香, 伍继君, 等. 锂离子电池正极材料中有价金属回收研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(11): 3320-3343.
- [6] 郝涛, 张英杰, 董鹏, 等. 废旧三元动力电池正极材料回收

- 的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(8): 2450-2456.
- [7] 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.
- [8] 张英杰, 宁培超, 杨轩, 等. 废旧三元锂离子电池回收技术研究新进展[J]. 化工进展, 2020, 39(7): 2828-2840.
- [9] LI L, DESHMANE V G, PARANTHAMAN M P, et al. Lithium recovery from aqueous resources and batteries: a brief review [J]. Johnson Matthey Technology Review, 2018, 62(2): 161-176.
- [10] LI X, GAO S, ZHOU F, et al. NaOH-assisted roasting for co-recovery of spent LiFePO₄ and LiCoO₂ batteries [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2024. DOI: 10.1021/acssuschemeng.3c02755.
- [11] TRAN M K, RODRIGUES M T F, KEIKO K T, et al. Deep eutectic solvents for cathode recycling of Li-ion batteries [J]. Nature Energy, 2019, 4(4): 339-345.
- [12] 赵光金, 夏大伟, 胡玉霞, 等. 废旧锂离子电池正极材料有价金属湿法浸出 [J]. 中国有色金属学报, 2023, 33(5): 1611-1624.
- [13] 张宝, 梁祯, 张雁南, 等. 废旧锂离子电池正极材料回收研究进展 [J]. 中国材料进展, 2024, 43(5): 380-391.
- [14] 段金亮, 阮丁山, 陈若葵, 等. 废旧磷酸铁锂电池粉中锂的选择性浸出动力学 [J]. 湿法冶金, 2022, 41(6): 518-522.
- [15] 谭豪, 刘卫, 刘勇奇, 等. 废旧锂电池全链条一体化回收产业中铜铝料的酸浸新工艺研究 [J]. 湿法冶金, 2023, 42(6): 582-588.
- [16] CHANG D, YANG S H, SHI P F, et al. Selective recovery of lithium and efficient leaching of transition metals from spent LiNi_xCo_yMn_zO₂ batteries based on a synergistic roasting process [J]. Chemical Engineering Journal, 2022. DOI: 10.1016/j.cej.2022.137752.
- [17] 陈昱珏, 张梁军, 旷焕, 等. 磷酸铁锂废粉硫酸氢钠焙烧回收工艺研究 [J]. 无机盐工业, 2023, 55(3): 113-117.
- [18] 吴洁. 废旧锂电池正极材料优先回收锂的工艺 [J]. 化学工程, 2023, 51(8): 89-94.
- [19] 曾桂生, 郭琴, 胡长安. 从废弃锂离子电池中回收有价金属的技术 [J]. 湿法冶金, 2008, 27(4): 204-207.
- [20] LIU P C, XIAO L, CHEN Y F, et al. Recovering valuable metals from LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O₂ cathode materials of spent lithium ion batteries via a combination of reduction roasting and stepwise leaching [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 783: 743-752.
- [21] HUANG Z, LIU F, MAKUZA B, et al. Metal reclamation from spent lithium-ion battery cathode materials: directional conversion of metals based on hydrogen reduction [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022(10): 756-765.
- [22] CHEN Y M, SHI P F, CHANG D, et al. Selective extraction of valuable metals from spent EV power batteries using sulfation roasting and two stage leaching process [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 258. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.118078.
- [23] SHI P F, YANG S H, WU G Q, 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. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.123063.
- [24] 王子钰, 王碧侠, 袁文龙, 等. 从废旧锂离子电池中回收镍钴锰试验研究 [J]. 湿法冶金, 2022, 41(5): 427-432.

Comprehensive Recovery of Decommissioned High-Nickel Lithium Battery by Sulphation Roasting—Curing

HUANG Yanting¹, SHI Pengfei², QU Xin¹, CHANG Di², ZHANG Xinyue², HU Fang¹

(1. School of Resource & Environment and Safety Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China;

2. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: In order to comprehensively recover the valuable components from decommissioned high-nickel ternary lithium batteries, lithium was selectively extracted by sulphation roasting and water leaching, and the water leaching residue was then processed by aging leaching, impurity removal and coprecipitation to prepare nickel-cobalt-manganese hydroxide. The results show that the optimum conditions of sulfation roasting are $n(\text{H}_2\text{SO}_4) : n(\text{Li}) = 1.4 : 1$, roasting temperature of 600 °C, roasting time of 1 h, and the water leaching rate of Li, Mn can reach 94.36%, 11.03%, respectively, Ni and Co hardly leaching. Under the conditions of acid-ore ratio of 1.74, curing temperature of 120 °C, curing time of 120 min and liquid volume to solid mass ratio of 7.5 mL/1 g, the aqueous leaching slag is cured and acid leaching. The leaching rates of Li, Ni, Co, Mn, Cu, Fe and Al are 97.86%, 89.16%,

95.09%,100%,63.6%,99.71% and 56.76%, respectively. Under the optimum conditions of pH=3.38,precipitation temperature of 60 °C and precipitation time of 60 min,the precipitation rates of Fe,Al and Cu in the solution can reach 100%,98.07% and 82.51%,respectively. Nickel cobalt manganese hydroxide can be formed by co-precipitation after pH adjustment. Under the optimal conditions of pH=9.44,co-precipitation temperature of 55 °C and co-precipitation time of 120 min,the precipitation rates of Ni,Co and Mn can reach 99.6%,100% and 98.72%,respectively.

Key words: decommissioned high-nickel lithium battery; sulphation roasting; curing; co-precipitation; comprehensive recovery

欢迎订阅 2025 年《铀矿冶》

《铀矿冶》创刊于 1982 年,季刊,中国核学会铀矿冶学会主办,为中国科技核心期刊和原子能技术类的核心期刊。《铀矿冶》是以应用技术为主、兼顾基础理论的综合性科技刊物,主要刊登放射性金属、贵金属、稀土、稀有金属和有色金属等矿石的采矿、选矿、冶金及有关矿山地质、物理探矿、矿山测量、安全防护、分析检测、设备仪表、有机材料、环境保护、自动控制、计算机应用、技术经济分析等方面的科技成果、先进技术、综合述评、工作简报和动态等,可供从事矿冶生产、科研、设计、教学的科技、管理人员及化学、化工、地质等相关专业人员的参阅。

《铀矿冶》为中国科技论文统计源和中文核心期刊,《中国期刊全文数据库》《中文科技期刊数据库》《中国核心期刊(遴选)数据库》《中国学术期刊综合评价数据库》《中国学术期刊检索与评价数据库》收录期刊,《万方数据——数字化期刊群》全文上网期刊,美国《Chemical Abstracts》来源期刊。

《铀矿冶》为大 16 开,2024 年每期 10.00 元,全年 40.00 元,自办发行。欲订者可与编辑部联系。

通信地址:北京市通州区九棵树 145 号《铀矿冶》编辑部

邮政编码:101149

开户银行:工行北京九棵树支行

开户名:核工业北京化工冶金研究院

账号:0200 0498 0900 8800 221(请注明汇款用途)

联系电话:010-51674124

电子信箱:youkuangye@126.com

联系人:吕志新

投稿网址:https://ykyi.cbpt.cnki.net

