

从废旧锂电池正极材料中回收镍钴锰锂的研究

王变李国

(中冶瑞木新能源科技有限公司, 河北唐山 063205)

[摘要] 提出一种新型的从废旧锂电池正极材料中回收镍、钴、锰、锂的工艺。采用两次碳热还原-湿法浸出工艺回收正极材料中的镍、钴、锰以及锂金属,并对正极材料中有价金属的回收机理及工艺进行研究。结果表明,采用两次碳热还原工艺优先提取锂金属,在焙烧温度 650 °C、掺碳量 8%、水浸时间 2 h、热解温度 95 °C、热解时间 4 h 的最佳条件下,锂回收率能达到 88.7%,制备的产品碳酸锂纯度为 98.84%;采用湿法浸出工艺回收镍、钴、锰有价金属,在高酸浸出工序双氧水加入量为理论量的 1.2 倍,浸出温度 60 °C,浸出时间 2 h,溶液 pH 值 1.5,除铁铝工序温度 90 °C、反应时间 2 h,溶液 pH 值 3.5 的最佳条件下,镍、钴和锰回收率分别达到 99.4%、99.5%、98.9%。

[关键词] 废旧锂电池;正极材料;碳热还原;湿法浸出;回收

[中图分类号] TF803.3

[文献标志码] A

[文章编号] 2097-2423(2024)04-0024-08

DOI: 10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2024.04.005

0 前言

锂离子电池具有能量密度高、使用寿命长、自放电率低的优点,广泛应用于电脑、手机、电动汽车的动力电源^[1-2]。近年来,锂离子电池的使用量逐年增高,但由于其使用寿命有限,废弃的锂电池数量急剧增加^[3]。我国 2022 年累计电池退役量约为 27.7 万 t,到 2025 年预计累积退役量将超 80.25 万 t,随着未来锂电池退役量的指数级增长,预计到 2030 年,我国电池退役水平为 237.3 万 t。

报废的锂离子电池含有大量的钴、锂、镍、锰等有价金属,如果对废旧电池随意处置或丢弃,一方面会造成镍、钴等有价金属的大量浪费,另一方面也有可能对环境 and 人类健康产生不可估量的危害^[4-6]。若可以将废旧锂电池中的镍、钴等有价金属进行高效无害化资源回收,不仅能够回收大量的

有价金属,产生较高的经济和资源效益,也能够一定程度上减轻或避免对生态环境和人类健康的危害^[7]。

目前,废旧锂电池正极材料的回收方法主要包括湿法冶金和火法冶金。Umicore 公司、ToxcoInc 公司等企业均使用过高温火法冶金工艺处理报废的锂电池,虽然该工艺能够有效回收大部分有价金属,但是正极材料中的锂大部分进入冶炼渣中,导致锂回收率很低^[8-9],同时火法工艺存在能耗高,易产生废气、废渣等二次污染等缺点。因此,湿法冶金工艺成为业内研究的热点。MESHRAM P 等^[9]以硫酸为浸出剂,亚硫酸钠为还原剂,在一定温度下浸出正极活性材料,锂的浸出率较高,能够达到 96.7% 左右,但锂和镍、钴、锰等有价金属较难分离,导致锂回收率难以控制,同时后续分离镍、钴、锰所使用的化学沉淀法也存在流程长、有价金属回收率低等缺点。施丽华^[10]使用亚硫酸钠/焦亚硫酸钠作为还原剂进行优化浸出反应,但浸出过程中加入的硫最终以硫酸钠溶液存在于系统中,加大了系统外排硫酸钠的负担。

当前浸出方案仍然主要以硫酸作为浸出剂,以双氧水作为还原剂,得到的浸出液经过除杂净化、萃取分离回收其中的镍、钴、锰,然后从萃余液中回收锂,产出碳酸锂产品^[11-12]。虽然这种工艺较为成熟,但该回收体系存在流程长、有价金属回收率低等缺点^[13-15]。基于此,本文拟采用两次碳热还原-湿法浸出工艺对废旧锂电池正极材料中的镍、钴、锰、锂等有价金属进行回收。先使用两次碳热还原工艺

[收稿日期] 2024-02-06

[基金项目] 中冶非钢领域重大研发项目——废旧三元动力电池短流程回收工艺中试研发。

[作者简介] 王变(1993—),女,安徽合肥人,工程师,硕士,主要从事废旧动力电池回收利用技术研发工作。

[引用格式] 王变,李国.从废旧锂电池正极材料中回收镍钴锰锂的研究[J].绿色矿冶,2024,40(4):24-31.

WANG Bian, LI Guo. Study on the recovery of nickel, cobalt, manganese and lithium from spent lithium battery cathode materials[J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2024, 40(4): 24-31.

处理正极材料,改变正极材料中锂、镍、钴、锰的浸出效果,优先实现锂的高效以及选择性提取,大幅提高正极材料的锂回收率;再采用湿法水浸工艺回收提锂后的水浸渣中的镍、钴、锰,并考察了焙烧温度、掺碳量对锂回收率的影响,以及高酸浸出工序双氧水加入量、溶液 pH 值,除铁铝工序溶液 pH 值对镍、钴、锰有价金属回收率的影响,得到最佳工艺条件,为废旧锂电池的综合回收提供参考。

1 实验

1.1 原料与试剂

实验所用原料废旧锂电池正极材料来自合肥国

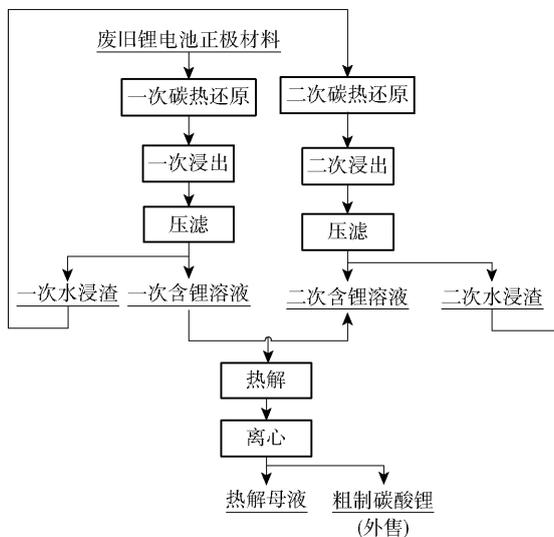


图1 实验流程图

1.2 实验与方法

1.2.1 提锂

对废旧锂电池正极材料采用两次碳热还原工艺实现锂的优先提取,具体包括以下步骤。

1) 一次碳热还原:称 300 g 的废旧锂电池正极材料置于烧杯中,加入 1 L 水和一定量的活性炭搅拌 30 min 后过滤,滤渣放入刚玉坩埚中,将其一并放置在已经设置好焙烧温度的回转管式炉中进行还原焙烧,将管式炉密封好,并通入氮气,以 2 °C/min 的速度将物料加热至目标温度,达到预设的焙烧温度后焙烧反应 2 h,反应完成后将炉子冷却至室温,取出坩埚中的一次焙烧料。

2) 一次水浸:在球磨罐中加入 200 mL 水,将一次焙烧料倒入球磨罐,将其放入球磨机中球磨 2 h,球磨后的物料倒入烧杯中,按照液固比 10:1 补加水后通入二氧化碳,水浸反应 2 h,过滤得到一次水浸

轩高科动力能源有限公司,主要化学成分见表 1。实验使用的氮气为工业氮气,纯度大于 95%。

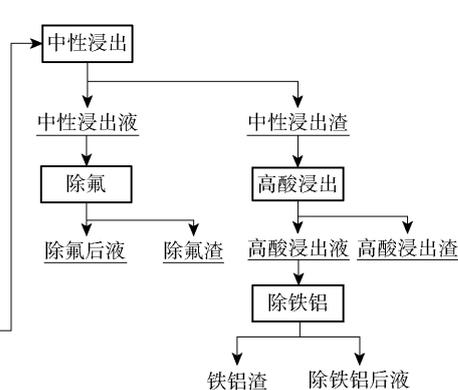
实验中使用的试剂为浓硫酸、双氧水、碳粉、氢氟酸、碳酸钠、碳酸镧、氟化钠、生石灰。除氢氟酸为分析纯外,其他均为工业纯。

表 1 实验所用废旧锂电池正极材料的主要化学成分

元素	Ni	Co	Mn	Li	C
含量	41.32	9.96	6.40	6.79	7.10

1.2 实验流程

实验流程如图 1 所示。



渣和一次含锂溶液。

3) 二次碳热还原:将一次水浸渣置于烧杯中,加入 1 L 水和一定量的活性炭搅拌 30 min 后过滤,滤渣放到刚玉坩埚中,将其一并放置在已经设置好焙烧温度的回转管式炉中进行还原焙烧,将管式炉密封好,并通入氮气,以 2 °C/min 的速度将物料加热至目标温度,达到预设的反应温度后焙烧反应 2 h,反应完成后将炉子冷却至室温,取出坩埚中的二次焙烧料。

4) 二次水浸:将二次焙烧料置于球磨罐中加入 200 mL 水,并放入球磨机中球磨 2 h,球磨后的物料倒入烧杯中,按照液固比 10:1 补加水后将烧杯放置于 40 °C 的恒温水浴锅中,水浸反应 2 h 后过滤,得到二次水浸渣和二次含锂溶液。

5) 热解:将一次含锂溶液和二次含锂溶液进行热解,热解温度为 95 °C,热解时间为 4 h,热解完成

后进行过滤,量取热解母液体积,烘干碳酸锂,通过对热解母液、碳酸锂进行 ICP 分析,计算 Li 的回收率。锂的回收率计算见式(1)。

锂回收率(%) =

$$[m_1 \times 6.94 \times 2 / (M_1 + CV) / (m_2 \times w)] \times 100\% \quad (1)$$

式中, M_1 为碳酸锂分子量; m_1 为回收得到的碳酸锂重量; V 为热解母液的体积; C 为热解母液中锂元素离子浓度; m_2 为黑粉重量; w 为黑粉中锂重量百分含量。

1.2.2 回收镍、钴、锰

采用湿法浸出工艺对二次水浸渣中的镍、钴、锰有价金属进行回收,具体包括以下步骤。

1) 中性浸出:将二次水浸渣分成两份,将其中的一份二次水浸渣置于烧杯中,先加硫酸、氢氟酸和双氧水调节 pH 值至 1.5,再加入另外一份二次水浸渣调节 pH 值至 4.0,然后加入浓度 2.2 g/L 的氟化钠固体和不超过 2 g/L 钠的碳酸钠溶液,使 pH 值维持在 5.0 ~ 5.5,并于 90 °C 条件下反应 2 h,过滤得到中性浸出液和中性浸出渣。

2) 除氟:向中性浸出液中加入理论量的 75% 的碳酸镧,在 95 °C 温度下反应 2 h,过滤得到除氟后液和除氟渣,除氟渣进行洗涤、烘干,除氟后液返回现有系统并制备三元前驱体,实现镍、钴、锰的资源化回收。

3) 高酸浸出:将中性浸出渣置于烧杯中,加入硫酸和一定量的双氧水调节 pH 值,在 60 °C 条件下反应 2 h 后进行过滤,得到高酸浸出液和高酸浸出渣,高酸浸出渣进行洗涤、烘干。

4) 除铁、铝:向高酸浸出液中加入 10% 的石灰乳调节 pH 值,在 90 °C 条件下反应 2 h 后过滤,得到除铁铝后液和铁铝渣,铁铝渣进行洗涤、烘干,除铁铝后液返回现有系统并制备三元前驱体,实现镍、钴、锰的资源化回收。

通过对除氟渣、高酸浸出渣、铁铝渣进行 ICP 分析,计算 Ni、Co、Mn 的回收率。Ni、Co、Mn 的回收率计算见式(2)。

回收率(%) =

$$[1 - (m_1 w_1 + m_2 w_2 + m_3 w_3) / (m \times w)] \times 100\%$$

(2)

式中, m_1 为除氟渣的重量; w_1 为除氟渣中镍、钴或锰的重量百分含量; m_2 为高酸浸出渣的重量; w_2 为高酸浸出渣中镍、钴或锰的重量百分含量; m_3 为铁铝渣的重量; w_3 为铁铝渣中镍、钴或锰的重量百分含

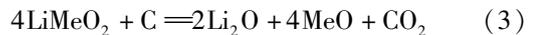
量; m 为黑粉重量; w 为黑粉中镍、钴或锰的重量百分含量。

1.3 反应原理

1.3.1 碳热还原提锂原理

实际碳热还原过程较为复杂,存在多种不同的还原反应,并生成不同的还原产物,焙烧过程中条件的选择对实验结果至关重要。采用 LOMBARDO 等^[16]研究的方法分析碳热还原过程。其研究表明,在温度 400 ~ 750 °C 条件下,氧化镍、氧化钴、二氧化锰等物质被还原所发生的反应 ΔG 小于零,说明其还原反应具有自发性。严康等^[17]使用 Fact-sage 软件绘制热力学稳定区域图,显示不同温度下 Li-Co-C-O 系、Li-Ni-C-O 系、Li-Mn-C-O 系的热力学机理,结果表明当温度低于 650 °C 时,焙烧温度升高有利于碳酸锂的生成;当焙烧温度超过 650 °C 时,碳酸锂的稳定区域面积逐渐缩小,焙烧温度继续升高会在一定程度上抑制碳酸锂的生成;当温度达到 750 °C 时,碳酸锂从固相状态转变为液相状态,说明碳酸锂在此状态下可能存在烧结现象,从而改变碳酸锂和镍、钴、锰的结合形态,进而影响 Li 的浸出率。LOMBARDO 与严康等的研究结果相吻合,证明碳热还原提锂在原理上是可行的。

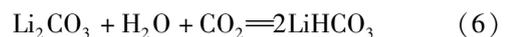
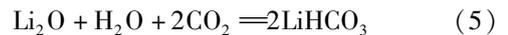
废旧锂电池正极材料中镍、钴、锰、锂主要是以 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ (简化为 LiMeO_2) 化合物形式存在,将废旧锂电池正极材料进行碳热还原,会产生镍、钴、锰的低价氧化物、碳酸锂等,可能发生的反应见式(3) ~ (4)。



其中,Me 为 Ni、Co、Mn 及其混合物。



一次水浸和二次水浸的反应原理见式(5) ~ (6)。



一次含锂溶液和二次含锂溶液热解的反应原理见式(7)。



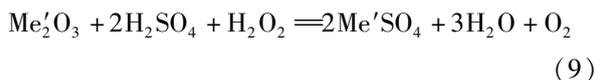
1.3.2 湿法浸出回收镍、钴、锰原理

二次水浸渣采用湿法浸出工艺回收镍、钴、锰有价金属,中性浸出工序采用硫酸、双氧水浸出,原因主要是二价的有价金属镍、钴、锰和大部分二价杂质离子(如钙、镁、铜等)易溶于硫酸中,而三价的镍、钴、锰较难直接溶出,需向系统中加入还原剂才能提

高其浸出效果,因此,实验通过加入硫酸和双氧水,能更好地从二次水浸渣中浸出镍、钴、锰。中性浸出的主要化学反应式(8)~(9)。

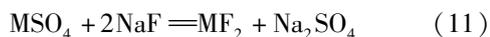
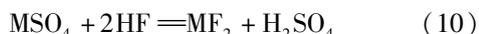


其中,Me表示镍、钴、钙、镁等二价金属离子。



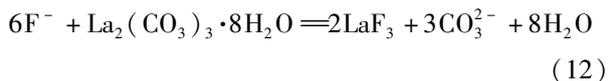
其中,Me'表示锰、铝或铁等三价金属离子。

中性浸出工序还加入氢氟酸、氟化钠和碳酸钠,其目的主要是除杂。二次水浸渣含有钙、镁等杂质,氟化镁和氟化钙为难溶物,其溶度积(K_{sp})分别只有 5.13×10^{-11} 和 2.7×10^{-11} ,因此通过形成氟化镁、氟化钙可除去溶液中的钙和镁。现有工艺一般使用氟化钠除钙、镁,如果单独使用氟化钠,则中性浸出液中钠含量能达到10 g/L以上,远远超出制备三元前驱体要求的所用硫酸盐溶液中钠含量小于6 g/L的标准。因此,在前期酸浸时先加入氢氟酸,之后再使用少量的氟化钠进行除钙、镁。氢氟酸一方面可以提供氟离子,与钙、镁离子进行反应生成氟化镁和氟化钙;另一方面还可以在酸浸过程中部分代替硫酸;同时采用氢氟酸不会引入钠等杂质离子。而使用氟化钠时,将pH控制在4~6,其除钙、镁效果佳;若直接加入碱液调节pH,其引入的钠含量超过6 g/L。因此,本文先用水浸渣调节溶液pH值至3~4,再加入碳酸钠调节pH值为4~6,保证中性浸出液中钠含量低于6 g/L。其反应原理见式(10)~(11)。



其中,M为钙或镁金属离子。

高酸浸出工序产生的高酸浸出液中含有 F^- ,因此,除氟工序中采用碳酸镧除氟,反应原理见式(12)。



2 结果与讨论

2.1 碳热还原焙烧温度对锂回收率的影响

以碳粉为还原剂,在氮气还原焙烧体系下,考察焙烧温度对废旧锂电池正极材料锂回收率的影响,其结果如图2所示。

由图2可看出,焙烧温度对于锂回收率有明显的影响。随着焙烧温度的增加,锂回收率呈现先增加后降低的趋势。当焙烧温度从500℃升高到650℃

时,锂回收率从70.8%增加到88.7%;继续升高温度至700℃时,锂回收率降低到83.5%。原因主要是焙烧过程中,焙烧温度越高,正极材料中的 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ 发生氧化还原反应而分解转型的能力越强;当焙烧温度较低时,锂还原程度较低;随着焙烧温度的不断升高,物料转型更加完全,锂回收率也逐渐提高;但焙烧温度过高时,焙烧产物过分还原碳酸锂,会产生一定的烧结现象,并与其他低价金属氧化物或单质结合而产生变化,导致锂回收率降低。与Li不同,Ni、Co、Mn的损失率在考察的温度范围内无明显变化,维持在0.1%以下。主要是因为还原焙烧过程中,镍、钴、锰等有价金属转化成不溶于水的金属单质或者氧化物。综上所述,选择两次碳热还原的最佳焙烧温度为650℃,此时具有较高的锂回收率,且制备的碳酸锂纯度可以达到98.84%。

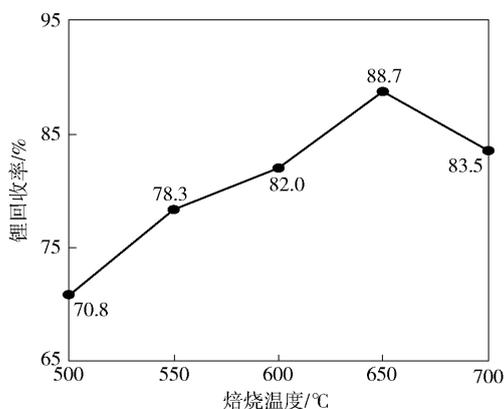


图2 不同焙烧温度的锂回收率

2.2 碳热还原掺碳量对锂回收率的影响

在焙烧温度为650℃、焙烧时间为2h的条件下,考察不同掺碳量对废旧锂电池正极材料中锂回收率的影响,其结果如图3所示。

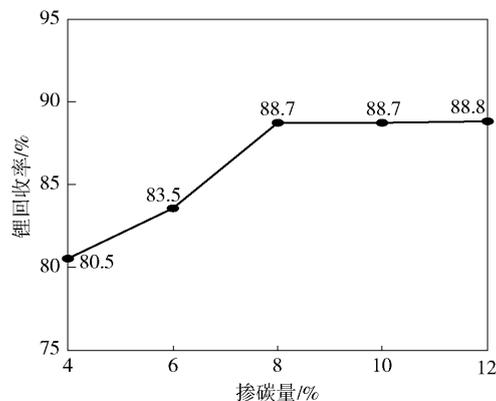


图3 不同掺碳量的锂回收率

由图3可看出,掺碳量对锂回收率有较大的影响。随着掺碳量的增加,锂回收率呈现先增加后趋于平缓的变化趋势;当掺碳量从4%增加到8%时,锂回收率从82.5%增加到88.7%;当继续提高掺碳量时,锂回收率的变动幅度很小;在掺碳量达到10%时,锂回收率为88.8%。原因可能是在碳还原焙烧体系下,随着掺碳量的增加,Li还原程度逐渐升高,还原焙烧反应更加充分,锂回收率也逐渐增加;当掺碳量继续增加时,还原反应基本完成,继续提高掺碳量对还原反应影响很小,锂回收率也基本不发生变化。在整个掺碳量变化范围

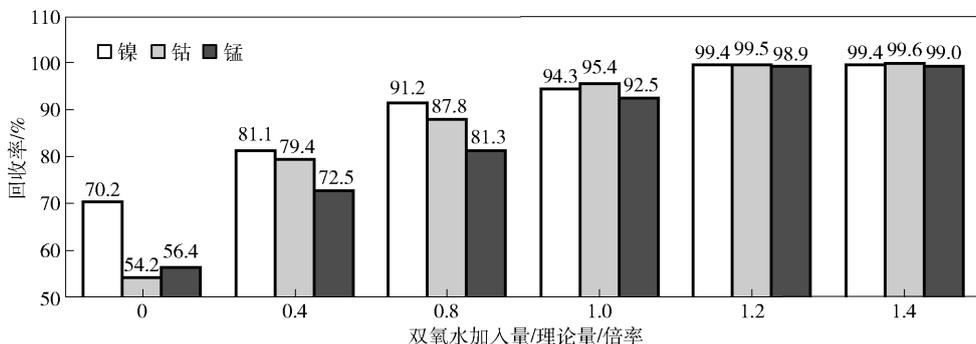


图4 不同双氧水加入量对镍、钴、锰回收率的影响

从图4可以看出,随双氧水加入量的增加,镍、钴和锰的回收率呈现先增加后趋于平缓的趋势。当不添加双氧水时,镍的回收率能达到70.2%,钴、锰的回收率始终低于60%;少量添加双氧水(加入量为理论量的0.4倍时),镍、钴、锰的回收率明显提高,分别为81.1%、79.4%、72.5%,当加入双氧水用量为理论量的1.2倍,镍、钴、锰回收率分别为99.4%、99.5%、98.9%;继续增加双氧水用量,镍、钴、锰回收率基本保持不变。这主要与水浸渣中的活性物质组成有关:水浸渣中镍、钴、锰主要以 Ni^{2+} 、 Co^{3+} 、 Mn^{4+} 形态存在, Co^{3+} 、 Mn^{4+} 难以被硫酸直接浸出;系统中加入还原剂双氧水后,可以将 Co^{3+} 、 Mn^{4+} 还原成 Co^{2+} 和 Mn^{2+} ,被硫酸溶解,提高了钴和锰的回收率; Ni^{2+} 虽然可以直接被硫酸浸出,但不加入双氧水,水浸渣中的 Co^{3+} 、 Mn^{4+} 难以直接被硫酸浸出,导致水浸渣中的镍难以充分接触硫酸,影响镍的回收。当体系中加入双氧水后,钴、锰能够被硫酸溶解,不仅有利于离子的充分扩散,水浸渣中的镍也能够充分接触硫酸,镍的回收率得到提高。综上所述,选择最佳双氧水加入量为理论用量的1.2倍,此时具有较高的镍、钴、锰回收率。

内, Ni 、 Co 和 Mn 的损失率一直保持在0.1%以下,说明选择性分离Li的效果较好。综上所述,选择正极材料最佳掺碳量为8%,此时具有较高的锂回收率,且制备的碳酸锂的纯度可以达到98.84%。

2.3 高酸浸出工序双氧水加入量对镍钴锰回收率的影响

在溶液pH值为1.5、浸出温度为60℃、浸出时间为2h的条件下,考察不同双氧水加入量对废旧锂电池正极材料中镍、钴、锰回收率的影响,结果如图4所示。

2.4 高酸浸出工序溶液pH值对镍钴锰回收率的影响

在双氧水加入量为理论量的1.2倍、浸出温度为60℃、浸出时间为2h的条件下,考察不同溶液pH值对镍、钴、锰回收率的影响,结果如图5示。

由图5可以看出,随着pH值的增加,镍、钴、锰的回收率呈现逐渐降低的趋势。当pH值为1.0~1.5时,镍、钴、锰的回收率均达到99%;当溶液pH值为3.5时,镍、钴、锰回收率分别降低为84.6%、82.4%、80.1%,因此需控制溶液pH在较低的范围,但若pH值太小,硫酸用量过多,不仅成本增加且严重腐蚀设备,同时会产生大量的酸性废水而严重污染生态环境。综上所述,高酸浸出工序选择最佳溶液pH值为1.5,此时具有较高的镍、钴、锰回收率。

2.5 除铁铝工序溶液pH值对镍钴锰回收率的影响

在温度为90℃、反应时间为2h的条件下,考察不同溶液pH值对镍、钴、锰回收率的影响,结果如图6和图7所示。

由图6和图7可以看出,随pH值的增加,除铁铝后液中的铁、铝去除率呈现先增大后趋于平缓的

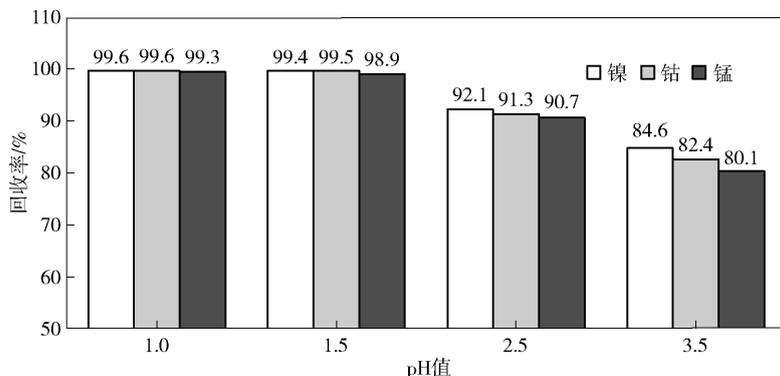


图5 不同溶液 pH 值对镍、钴、锰回收率的影响

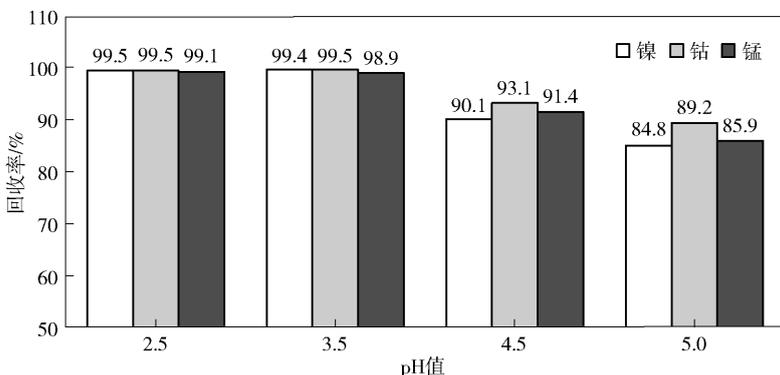


图6 不同溶液 pH 值对镍、钴、锰回收率的影响

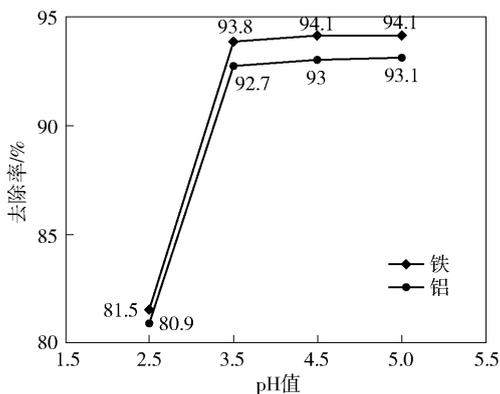


图7 不同溶液 pH 值的铁、铝去除率

趋势,但镍、钴、锰的回收率呈现逐渐降低的趋势。当 pH 值小于 3.5 时,铁、铝去除率达到 92% 以上,镍、钴、锰的回收率均在 99% 左右;当 pH 值升高到 4.5,对除铁、铝的效果影响不明显,但镍、钴、锰的回收率分别降至 90.1%、93.1%、91.4%;pH 值继续升高时,镍、钴、锰的回收率也进一步降低。原因主要是 pH 值的升高可以使 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 水解形成沉淀,从而将铁、铝去除,而镍、钴、锰则基本不发生沉淀,因此收率也较高;但随着 pH 值的继续增大,溶

液中的 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 浓度降低,即使继续增加溶液的 pH 值,铁、铝去除率也不再有较大的变动,但随着溶液 pH 值的不断增大,一方面形成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体氧化物具有多孔结构,导致吸附的主金属元素量增加,另一方面达到 Ni、Co、Mn 的沉淀 pH 值,导致部分 Ni、Co、Mn 形成氢氧化物沉淀,从而造成镍、钴、锰损失增加,降低了镍、钴、锰的回收率。综上所述,除铁铝工序必须严格控制溶液 pH 值,选择最佳 pH 值为 3.5,此时除铁铝后液中的铁、铝去除率高,同时具有较高的镍、钴、锰回收率。

3 结论

1) 采用两次碳热还原-湿法浸出工艺可以实现废旧锂电池正极材料中锂与镍、钴、锰的高效分离,且镍、钴、锰和锂回收率高,是一种较为高效的有价金属回收方法。

2) 两次碳热还原最佳工艺条件为:焙烧温度 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 、掺碳量 8%、水浸时间 2 h、热解温度 $95\text{ }^\circ\text{C}$ 、热解时间 4 h。在该最佳条件下,锂回收率能够达到 88.7%,制备的碳酸锂产品纯度为 98.84%。

3) 湿法浸出的最佳工艺条件为:高酸浸出工序

双氧水加入量为理论量的 1.2 倍,浸出温度 60 ℃,浸出时间 2 h,溶液 pH 值 1.5;除铁铝工序温度 90 ℃、反应时间 2 h,溶液 pH 值 3.5。在该最佳条件下,镍、钴、锰回收率分别达到 99.4%、99.5%、98.9%。

[参考文献]

- [1] BERTUOL D A, TONIASSO C, JIMENEZ, et al. Application of spouted bed elutriation in the recycling of lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 275: 627–632.
- [2] ZHANG T, HE Y, WANG F, et al. Chemical and process mineralogical characterizations of spent lithium-ion batteries: an approach by multi-analytical techniques[J]. *Waste Management*, 2014, 34(6): 1051–1058.
- [3] CHEN X P, LUO C B, ZHANG J X, et al. Sustainable recovery of metals from spent lithium-ion batteries: a green process[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3(12): 3104–3113.
- [4] 黎华玲,陈永珍,宋文吉,等. 湿法回收退役三元锂离子电池有价金属的研究进展[J]. *化工进展*, 2019, 38(2): 921–932.
- [5] 权朝明,王敏,彭正军,等. 废旧磷酸铁锂电池正极材料回收利用技术研究进展[J]. *绿色矿冶*, 2023, 39(1): 65–74.
- [6] CHEN X P, FAN B L, XU L P, et al. An atom-economic process for the recovery of high value-added metals from spent lithium-ion batteries[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 112: 3562–3570.
- [7] CHEN X, 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.
- [8] 卢小能,邱小英,张金祥,等. 渣金熔分法从钨铁绷超细粉废料中回收稀土和铁的工艺研究[J]. *中国资源综合利用*, 2019, 37(1): 21–25.
- [9] MESHRAM P, PANDEY B D, MANKHAND T R. Hydrometallurgical processing of spent lithium ion batteries in the presence of a reducing agent with emphasis on kinetics of leaching[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 281: 418–427.
- [10] 施丽华. 从废旧三元锂离子电池中回收有价金属的新工艺研究[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2018, 10(1): 77–80, 90.
- [11] 李国,王变,苏华. 硫酸化焙烧法回收废旧三元电池中锂的研究[J]. *绿色矿冶*, 2023, 39(1): 80–84.
- [12] 马明生,尉克俭,裴忠冶,等. 红土镍矿高温矿物相转变及还原机理初探[J]. *中国有色冶金*, 2018, 47(3): 70–75.
- [13] YANG Yue, XU Shengming, HE Yinghe. Lithium recycling and cathode material regeneration from acid leach liquor of spent lithiumion battery via facile co-extraction and co-precipitation processes[J]. *Waste Management*, 2017, 64: 219–227.
- [14] HE L P, SUN S Y, MU Y Y, et al. Recovery of lithium, nickel, cobalt, and manganese from spent lithium-ion batteries using L tartaric acid as a leachant[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(1): 714–721.
- [15] HU Juntao, ZHANG Jialiang, LI Hongxu, et al. A promising approach for the recovery of high value-added metals from spent lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 351: 192–199.
- [16] LOMBARDO G, EBIN B, FOREMAN M R, et al. Chemical transformations in Li-ion battery electrode Materials by carbothermic reduction[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(16): 13668–13679.
- [17] 严康,熊正阳,刘志楼,等. 废旧三元锂离子电池正极还原焙烧回收 Li 的研究[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2020, 51(12): 3367–3378.

Study on the Recovery of Nickel, Cobalt, Manganese and Lithium from Spent Lithium Battery Cathode Materials

WANG Bian, LI Guo

(MCC RAMU New Energy Technology Co., LTD., Tangshan 063205, China)

Abstract: A novel process for the recovery of nickel, cobalt, manganese and lithium from spent lithium battery cathode materials was proposed. Nickel, cobalt, manganese and lithium metals in cathode materials were recovered by two-step carbothermal reduction-hydrometallurgical leaching process, and the re-

covery mechanism and process of valuable metals in cathode materials were studied. The results show that lithium metal is preferentially extracted by two carbothermal reduction processes. Under the optimum conditions of calcination temperature 650 °C, carbon content 8%, water immersion time 2 h, pyrolysis temperature 95 °C and pyrolysis time 4 h, the lithium recovery rate can reach 88.7%, and the purity of lithium carbonate is 98.84%. The valuable metals of nickel, cobalt and manganese were recovered by hydrometallurgical leaching process. The valuable metals of nickel, cobalt and manganese were recovered by wet leaching process. The optimum experimental conditions of high acid leaching process were as follows: the amount of hydrogen peroxide was 1.2 times of the theoretical amount, the leaching temperature was 60 °C, the leaching time was 2 h, and the pH value of the solution was 1.5. The optimum experimental conditions for the iron and aluminum removal process are temperature 90 °C, reaction time 2 h, and solution pH value 3.5. Under the optimum conditions, the yields of nickel, cobalt and manganese were 99.4%, 99.5% and 98.9%, respectively.

Key words: spent lithium batteries; cathode material; carbothermal reduction; hydrometallurgical leaching; recycling

(上接第 23 页)

The traditional vanadium extraction process from vanadium slag are sodium roasting-water leaching process and calcification roasting-acid leaching process. Subsequently, salt-free roasting-acid leaching process, magnesium salt roasting-acid leaching process, manganese salt roasting-acid leaching process and other improved processes were successively developed. The characteristics of these processes are as follows: vanadium slag is first subjected to high temperature oxidation roasting, and then vanadium is extracted by water leaching or acid leaching. The characteristics of new processes such as sub-molten salt method and sulfuric acid oxygen pressure leaching method are that vanadium slag does not need oxidation roasting, and vanadium is directly extracted by acid leaching or alkali leaching under a certain oxygen pressure. By constructing a reasonable and efficient new physical and chemical system of acid leaching or alkali leaching metallurgy, the direct extraction of vanadium, titanium and chromium from vanadium slag by wet leaching process and the comprehensive recovery of valuable elements such as iron and manganese will be the development trend of comprehensive utilization of vanadium slag.

Key words: vanadium slag; sodium roasting; calcification roasting; sub-molten salt; comprehensive utilization