

废旧锂离子电池拆解铝渣回收工艺研究

周游^{1,2}, 李长东^{1,2,3,4}, 陈怀兴^{1,2}, 阮丁山^{1,2}, 王皓^{3,4}, 宁培超^{1,2}

1. 广东邦普循环科技有限公司, 广东 佛山 528137;
2. 广东省电池循环利用企业重点实验室, 广东 佛山 528137;
3. 宜昌邦普循环科技有限公司, 湖北 宜昌 443005;
4. 宜昌市电池循环利用与绿色低碳重点实验室, 湖北 宜昌 443005)

[摘要] 废旧锂离子电池拆解中,正极片粉剥离后余下的铝渣含有 Al、Li、Fe 等有价金属。本文基于熔盐法和真空冶金基本原理,进行铝渣常规回收工艺(熔盐法)和真空蒸馏的对比实验,研究铝渣回收冶炼气氛、温度、时间、添加剂用量等条件对再生铝品位和直收率的影响,并探讨金属 Li 的回收途径。结果表明:常压回收方法中,在熔炼温度 850 °C、熔炼时间 60 min 和 CaF₂ 添加量为 3% 条件下,再生铝 Al 品位达到 98.54%,直收率为 68.43%,金属 Li 与熔剂反应并经过水洗后进入卤水中;真空蒸馏方法中,在熔炼温度 1 050 °C 和熔炼时间 3 h 条件下,再生铝 Al 品位为 99.55%,直收率为 85.50%,金属 Li 大部分在真空作用下挥发进入烟气中。常压回收工艺优点在于能耗低、成本低、设备简单;缺点在于流程长、需要添加熔剂、再生铝品位和直收率较低;而真空回收工艺的优点在于流程短、无其他熔剂、铝品位和直收率较高;缺点为能耗高、成本高、设备要求高。

[关键词] 铝箔;再生铝;真空冶金;熔盐法

[中图分类号] TF821; TF135

[文献标志码] A

[文章编号] 2097-2423(2025)01-0025-06

DOI: 10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2025.01.004

0 引言

铝及其合金是具有优良性能的第二大类金属材料,是航空、建筑、汽车三大重要工业领域的重要材料。铝不仅具有强度高、密度小、耐腐蚀、高导电性和导热性等优良的物化特性,还是一种可高效循环利用的绿色金属^[1],可以通过废铝熔炼生产再

生铝。

铝箔是废旧锂离子电池正极片的重要组成部分,而铝渣是极片粉剥离后余下的铝箔,其中含有 Al、Li、Fe 等有价金属。在电池结构中,正极极片粉和铝集流体通过粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)粘结^[2]。在电池正极材料回收的预处理阶段,通常采用破碎-打粉-筛分等物理分选方式将铝箔与极片粉分离^[3]。这一方法技术设备简单、成本较低,然而,物理分选方法难以有效去除聚偏氟乙烯(PVDF),导致铝箔仍粘附部分极片粉,从而使锂元素回收率偏低。由于铝箔中夹杂的极片粉回收难度较大,目前铝渣的处理方式多为库存堆积后外售,但铝渣因铝品位低,销售价格低廉且用途有限,主要用于磨粉后生产烟花爆竹等。这一处理方式不仅导致部分极片粉或锂资源的损失,还难以利用铝渣的潜在价值。

定向循环(DRT, Directional Recycling Technologies)技术是一种让产品、原料物质微观粒子结构重构并互逆的循环利用方法。铝渣回收是电池回收 DRT 技术中的关键一环。未来全球每年的电池报废量将高达数百万吨,电池回收 DRT 技术的研究意义重大,同时,对废旧锂离子电池拆解铝渣回收工艺

[收稿日期] 2024-11-13

[基金项目] 广东省电池循环利用企业重点实验室项目(2021B1212050002)。

[作者简介] 周游(1982—),男,湖北随州人,硕士,工程师,主要从事废旧锂离子电池回收。

[通信作者] 李长东(1972—),男,广东邦普循环科技有限公司创始人,中南大学校外博导,主要从事电池回收技术、电池关键材料研发及管理。

[引用格式] 周游,李长东,陈怀兴,等.废旧锂离子电池拆解铝渣回收工艺研究[J].绿色矿冶,2025,41(1):25-30.

ZHOU You, LI Changdong, CHEN Huaixing, et al. Research on recycling technology of aluminum slag from spent lithium-ion batteries[J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2025, 41(1): 25-30.

的研究也意义重大。

本文基于熔盐法和真空冶金基本原理,以废旧锂离子电池拆解铝渣为研究对象,利用化学分析检测各产物的组分,再通过物相分析产物特征和有价金属走势,并开展不同铝渣回收工艺实验,并进行对比,为电池回收行业中铝渣处理提供参考。

1 实验材料与研究方法

1.1 铝渣原料、试剂与设备

铝渣的元素分析数据见表 1,该铝渣来自广东邦普循环科技有限公司。由表 1 可以看出,样品的主要成分为 Al (76.66%),磷酸铁锂废粉占 20% 左右。

表 1 铝渣原料主要成分 %

成分	Al	P	Fe	Li	Cu	Na	可溶性 F	其他
含量	76.66	4.18	7.80	1.00	0.03	0.09	0.02	余量

铝渣 XRD 图谱如图 1 所示。从图 1 可以看到,该样品主要为 Al 单质晶体结构,其次还有部分 LiFePO_4 晶体结构。

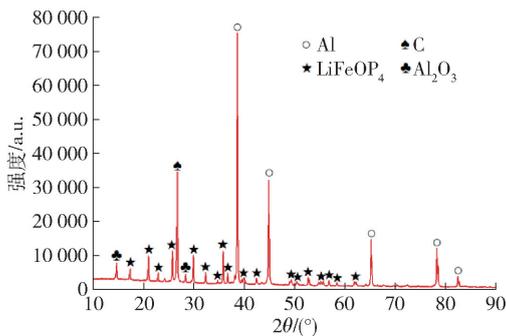


图 1 铝渣 XRD 图谱

实验试剂主要有氯化钠、氯化钾、氟化钙等。

实验设备主要有气氛炉(可真空,配备机械泵和分子扩散泵)、马弗炉、搅拌器、烘箱等。

1.2 实验原理及方法

1.2.1 常压回收原理及方法

常压回收铝渣工艺为熔盐法,流程如图 2 所示。

该工艺先将烘干铝渣压块造粒后放入坩埚中,辅以熔剂进行熔炼,由于密度迥异,铝块会和熔盐自然分层,再将熔渣进行水洗,产生含锂卤水和铝灰,同时还有少量的铝粒回收。

因铝渣的比表面积非常大,若熔化时直接将散状的铝渣加入坩锅中熔化,则铝渣会氧化严重,大幅降低铝的回收率,所以通常将铝渣压实、造粒后进

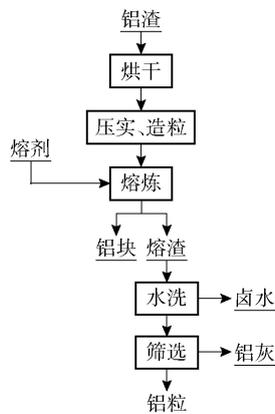


图 2 铝渣常压回收工艺流程图

行熔炼,而且压实和造粒能够减少熔剂加入量。熔剂基础组元为等摩尔 $\text{NaCl}-\text{KCl}$ 。由 $\text{NaCl}-\text{KCl}$ 二元相图(图 3)可知,等摩尔 $\text{NaCl}-\text{KCl}$ 在 657°C 时形成低熔点共晶熔剂,可降低熔剂熔点,再通过添加氟化物熔剂溶解氧化膜。 $\text{NaCl}-\text{KCl}$ 是铝合金熔剂中最常见的基本组成,主要起覆盖剂作用,而在氯盐混合物中加入少量氟盐,主要起清渣作用,同时,氯盐又能增强清渣剂吸附氧化夹杂的能力^[4-5]。熔炼之后的熔渣需要进行水洗,主要是为了判断 Li、Fe、P 的走势,以便进一步回收有价金属。

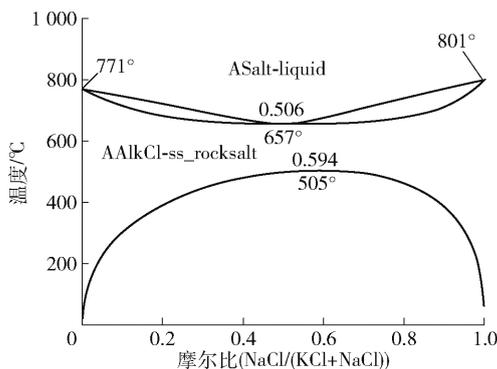


图 3 $\text{NaCl}-\text{KCl}$ 二元相图

1.2.2 真空回收原理及方法

真空回收铝渣工艺流程如图 4 所示。

真空分离纯化法主要是基于各金属之间沸点和饱和蒸气压的差异,以物理反应的形式实现铝和其他金属元素的分离并富集。铝渣中主要金属组元的沸点如下: $\text{Li}(1340^\circ\text{C}) < \text{Al}(2520^\circ\text{C}) < \text{Fe}(2862^\circ\text{C})$ 。Al 及其他金属蒸气压和温度的关系如图 5 所示。从图 5 中可看出,在蒸气压 $10^{-2} \sim 10$ Pa,蒸馏温度 $900 \sim 1200^\circ\text{C}$ 范围内, $P_{\text{Al}} > P_{\text{Fe}}$,因此,真空蒸馏并不能从金属 Al 中直接分离 Fe 单质。铝渣表面有氧化膜阻隔,在真空度为 10 Pa、温度 950°C 的条件下,氧

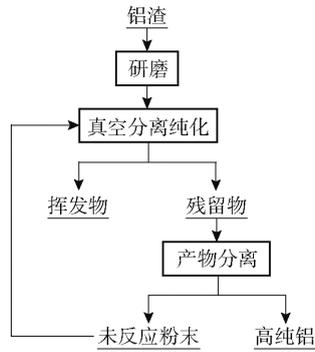
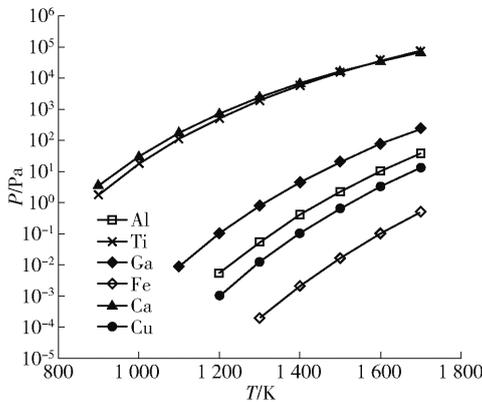


图4 铝渣真空回收工艺流程图

化膜开始破裂粉化,铝滴开始聚合长大,铝液受真空精炼效果向外排气、排非金属夹杂^[6-7]。最终铝渣经过真空冶炼后,Li元素率先挥发进入气相,而Fe元素会以杂质形式排出铝液进入渣相。

图5 Al及其他金属元素的饱和蒸气压和温度的关系
铝直收率按照式(1)计算:

$$\varepsilon = (m_1/m_0) \times 100\% \quad (1)$$

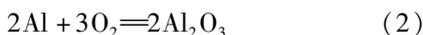
式中, ε 为Al直收率; m_1 为Al金属直收量; m_0 为原料中Al金属含量。

2 结果及讨论

2.1 常压回收工艺

2.1.1 反应气氛对再生铝收率的影响

在不添加熔剂的情况下对铝渣进行空气和氮气气氛的焙烧实验,结果表明不论是在空气气氛还是氮气气氛下,铝单质都会被氧化,铝收率为零。过程可能发生的反应见式(2)~(3)。



由此可见,由于Al单质极其活泼,因此需要加入熔剂混合氯盐充当覆盖剂,或者是在无氧化性气氛下进行熔炼,防止铝单质与气相接触而发生反应。以下常压实验加入了覆盖剂(CaF₂),气氛选择弱空

气气氛,防止铝过度烧损。

2.1.2 熔炼温度对再生铝收率的影响

在熔炼时间60 min、CaF₂添加量3%条件下,考察不同熔炼温度对再生铝品位和收率的影响,实验结果如图6所示。

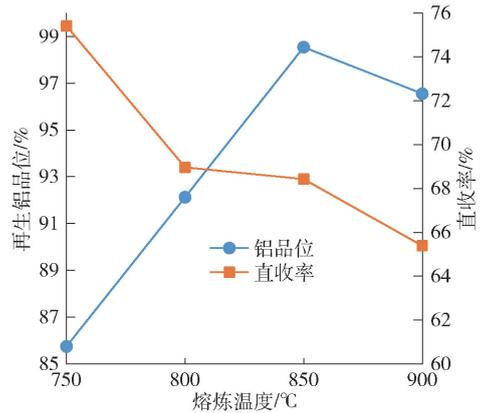


图6 再生铝品位、直收率与熔炼温度的关系曲线

由图6可知,提高熔炼温度可以提升再生铝品位,但直收率下降。当熔炼温度低于850℃时,随着温度提高,铝品位上升明显,直收率略有下降。原因在于,温度升高,铝水流动性好,夹杂的熔渣迅速下沉,使熔池中渣-金分离效果相对较好,铝品位上升明显。虽然大部分铝可以通过沉降分离富集,但是由于渣量较大,熔渣黏度比较大,部分铝依旧夹杂在熔渣之中,未能及时向渣-金界面扩散,使得铝直收率偏低。当熔炼温度高于850℃时,熔渣中的铁开始向渣-金界面扩散,与铝互溶,形成铝-铁合金,导致铝品位下降;另外,随着温度升高,铝烧损加剧,导致直收率进一步下跌。故适宜的熔炼温度应为850℃。

2.1.3 熔炼时间对再生铝收率的影响

在熔炼温度850℃、CaF₂添加量3%条件下,考察不同熔炼时间对再生铝品位和直收率的影响,实验结果如图7所示。

由图7可知,当熔炼时间从30 min增至60 min时,铝品位和直收率迅速提升。这是由于熔炼时间为30 min时,部分铝滴未能充分聚合成大颗粒或大块铝,反应不完全;当熔炼时间为60 min时,铝滴聚合长大并沉降分离良好,反应完成。当熔炼时间从60 min增至120 min时,铝品位和直收率没有明显变化。因此,选择熔炼时间60 min为最佳条件。

2.1.4 氟化钙添加量对再生铝收率的影响

在熔炼温度850℃、熔炼时间60 min条件下,考察不同CaF₂添加量对再生铝品位和直收率的影响,实验结果如图8所示。

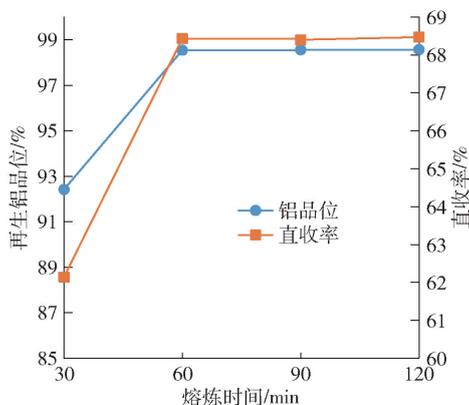
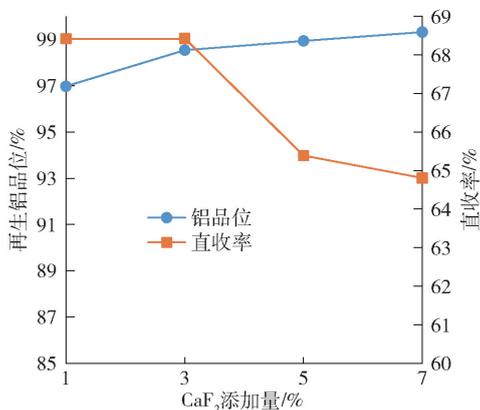


图7 再生铝品位、直收率与熔炼时间的关系曲线

图8 再生铝品位、直收率与CaF₂添加量的关系曲线

由图8可知,当CaF₂添加量为3%时,铝品位为98.54%,直收率为68.43%;随着CaF₂添加量增加,收率略有下降。主要原因是CaF₂添加量过大时,导致熔渣黏度增大,熔渣中残留的铝更难扩散至渣-金界面。从铝品位来看,CaF₂添加量从1%增加至3%时,铝品位略有提升,原因是熔池流动性变好,铝水中的熔渣充分熔化向渣-金界面扩散;而当CaF₂添加量大于3%时,铝品位基本保持不变。因此,选择CaF₂添加量为3%为最佳条件。

2.1.5 再生铝对金属Li回收的影响

对水洗铝灰进行ICP检测,结果见表2。由表2可知,铝灰中Al元素质量分数为12.44%,Fe元素质量分数为7.29%,Fe以Fe₂P形式存在于铝灰中,Li含量较低,说明大部分Li随着熔渣的水洗进入卤水中。

表2 水洗铝灰主要成分

元素	Al	P	Fe	Li	Ca	其他
含量	12.44	3.87	7.29	0.05	7.04	余量

对采用上述最佳条件产生的水洗铝灰做XRD

图谱分析,结果如图9所示。由图9可知,最高峰为Al单质晶体结构,说明铝灰含有大量的细微Al单质未能被回收,而经过水洗后部分细微Al与水反应形成Al(OH)₃晶体结构残留在铝灰中;其次是CaF₂,CaF₂是主要的熔剂,且难溶于水,水洗后残留在铝灰中;铝灰中的Fe则是以Fe₂P晶体结构存在,由磷酸铁经高温分解而来。可能发生的反应方程式见式(4)。

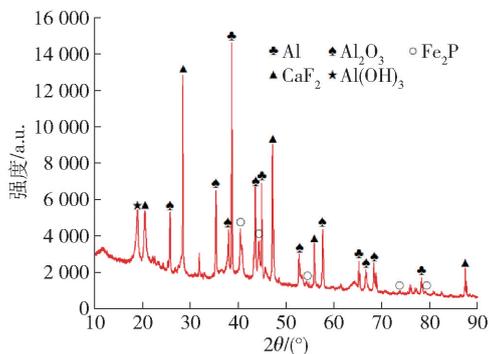


图9 水洗铝灰XRD图谱

2.2 真空回收工艺探索实验

2.2.1 熔炼温度对再生铝的影响

在熔炼时间1h条件下,考察不同熔炼温度对再生铝品位和收率的影响,实验结果如图10所示。

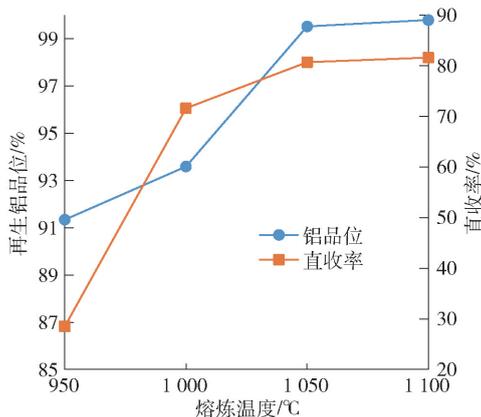


图10 再生铝品位、直收率与熔炼温度的关系曲线

由图10可知,当熔炼温度从900℃逐渐上升至1100℃时,铝品位和直收率均呈现上升趋势。主要原因是当温度超过950℃时,铝渣表面Al₂O₃膜开始出现破裂粉化现象,铝滴开始聚合成大金属铝颗粒,然后聚合成大块状铝。此时,铝液在真空作用下,不断精炼,排出气体和非氧化物夹杂,铝品位和直收率不断上升。而当温度超过1050℃,升高至1100℃时,铝品位从99.52%上升至99.79%,仅上升

0.27%；铝收率从80.70%上升至81.60%，仅上升0.90%，收益不高。综合收益来看，1050℃应为最佳温度。

2.2.2 熔炼时间对再生铝的影响

在熔炼温度1050℃条件下，考察不同熔炼时间对再生铝品位和收率的影响，结果如图11所示。

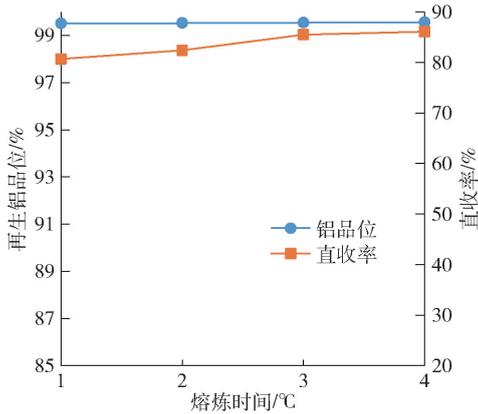


图11 再生铝品位、直收率与熔炼温度的关系曲线

由图11可知，当熔炼时间从1h逐渐上升至4h时，铝品位基本保持不变，铝直收率呈现上升趋势。主要原因是形成的大块状铝不断长大，浸润着未聚合或者夹杂物中的小铝颗粒，使直收率提高；而铝品位基本保持不变，是因为铝液真空精炼1h便可将废金属夹杂物全部排出铝液。当熔炼时间由1h延长至3h时，直收率提升较为明显，为4.8%。而熔炼时间超过3h，增加至4h时，铝收率从85.50%上升至86.10%，仅上升0.6%，收益不高。综合收益来看，3h应为最佳熔炼时间。

2.2.3 再生铝对金属Li回收的影响

对水洗铝灰进行ICP检测，结果见表3。由表3可知，铝灰中Al元素质量分数为44.41%，Fe元素质量分数也比较高，为36.53%，Li含量较低，说明大部分金属Li在真空下被蒸发进入烟气中。

表3 真空铝灰主要成分含量 %

元素	Al	P	Fe	Li	Cu	其他
含量	44.41	6.45	36.53	0.43	0.01	余量

对采用上述最佳条件产生的真空铝灰进行XRD图谱分析，结果如图12所示。由图12可知，最高峰为Al单质晶体结构，表明铝灰中含有细微Al单质未能被回收；其次是 Al_2O_3 ，铝渣表面有致密氧化膜层，在真空作用下被撕裂粉化并排出铝液，并

在铝灰层被富集；Fe元素在铝灰中则是以 Fe_2P 和 Fe_3P 晶体结构存在， Fe_2P 和 Fe_3P 是由磷酸铁锂经高温分解而来，最终残留在铝灰中并且未被Al还原，具体机理还需要进一步研究。

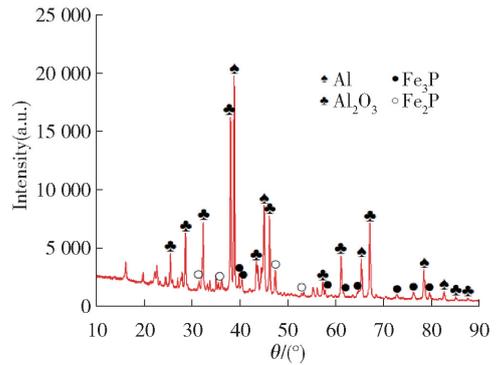


图12 真空铝灰XRD图谱

3 结论与展望

基于以上小试探索，得出以下结论：

1) 常压回收方法中，在熔炼温度850℃、熔炼时间60min和 CaF_2 添加量为3%条件下，再生铝Al品位达到98.54%，直收率为68.43%。常压方法Al直收率偏低，但是大部分金属Li在铝渣清洗过程中进入到液相，便于重新回收利用，提高锂元素回收率。后续尚需研究如何降低铝渣中杂质对Al聚合长大的影响以及提高渣和Al的分离效果。

2) 真空蒸馏方法中，在熔炼温度1050℃和熔炼时间3h条件下，再生铝Al品位为99.55%，直收率为85.50%。真空蒸馏方法的Al品位和直收率都达到较高的水平，说明真空蒸馏是一种有效的方法，可以将铝渣中Al重熔成再生铝，再在烟气中回收大部分金属Li，实现了铝渣的高价值化利用。

3) 常压回收工艺优点在于能耗低、成本低、设备简单；缺点在于流程长、需要添加熔剂、再生铝品位和直收率较低。而真空回收工艺的优点在于流程短、无需其他熔剂、铝品位和直收率较高；缺点为能耗高、成本高、设备要求高。

4) 基于铝渣含有Al单质和Li金属，具有一定价值，综合其回收工艺、安全环保、成本及可持续发展来看，真空冶金更符合绿色矿冶要求。

[参考文献]

- [1] 吕晗. 铝灰高效脱毒提铝转化机理与资源化利用研究[D]. 北京:北京科技大学, 2023.
- [2] FEI H, LEI Z, DIFAN F, et al. Alkali-enhanced polyvi-

- nylidene fluoride cracking to deeply remove aluminum impurities for regeneration of battery-grade lithium iron phosphate [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 24 (3):85–89.
- [3] KIM S, BANG J, YOO J, et al. A comprehensive review on the pretreatment process in lithium-ion battery recycling [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 294: 126329.
- [4] 周巧妹,万里. 废铝屑再生用熔剂及其再生工艺的研究[J]. *热加工工艺*, 2007, 36(1):23–25.
- [5] 王火生,傅高升,孙泽棠,等. 碱金属氟化物润湿和溶解废铝表层氧化膜的行为与机理[J]. *中国有色金属学报*, 2018, 28(6):1182–1190.
- [6] 周丹晨,李斌. 真空精炼对铝合金组织和性能的影响[J]. *特种铸造及有色合金*, 1997(3):20–22.
- [7] 鲍平成. 铝合金液 RH 真空净化的数值与物理模拟[D]. 沈阳:东北大学, 2019.

Research on Recycling Technology of Aluminum Slag from Spent Lithium-ion Batteries

ZHOU You^{1,2}, LI Changdong^{1,2,3,4}, CHEN Huaixing^{1,2}, RUAN Dingshan^{1,2}, WANG Hao^{3,4}, NING Peichao^{1,2}

(1. Guangdong Brup Recycling Technology Co., Ltd., Foshan 528137, China;

2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Battery Recycling Enterprises, Foshan 528137, China;

3. Yichang Brup Recycling Technology Co., Ltd., Yichang 443005, China;

4. Yichang Key Laboratory of Battery Recycling and Green Low Carbon, Yichang 443005, China)

Abstract: In the disassembly of spent lithium-ion batteries, the remaining aluminum slag after the stripping of the cathode sheet powder contains valuable metals such as Al, Li, and Fe. In this paper, based on the basic principles of molten salt method and vacuum metallurgy, the comparative experiments of conventional aluminum slag recovery process (molten salt method) and vacuum distillation were carried out. The effects of smelting atmosphere, temperature, time and additive dosage on the grade and direct yield of recycled aluminum were studied, and the recovery way of metal Li was discussed. The results show that in the atmospheric pressure recovery method, under the conditions of melting temperature 850 °C, melting time 60 min and CaF₂ addition amount 3%, the Al grade of regenerated aluminum reaches 98.54% and the direct recovery rate is 68.43%. The metal Li reacts with the flux and enters the brine after washing. In the vacuum distillation method, under the condition of melting temperature of 1 050 °C and melting time of 3 h, the grade of recycled aluminum Al is 99.55%, and the direct recovery rate is 85.50%. Most of the metal Li volatilizes into the flue gas under vacuum. The advantages of atmospheric pressure recovery process are low energy consumption, low cost and simple equipment, and the disadvantage is that the process is long, the flux needs to be added, the grade of recycled aluminum and the direct recovery rate are low. The advantages of vacuum recovery process are short process, no other flux, high aluminum grade and direct recovery rate, and the disadvantages are high energy consumption, high cost and high equipment requirements.

Key words: aluminum foil; recycled aluminum; vacuum metallurgy; molten salt method