

废旧三元电池黑粉选择性提锂工艺研究

肖鹏, 杨会, 钟灵强, 黄心荣, 黄一峰, 叶兴龙, 冯芝勇

(赣州寒锐新能源科技有限公司, 江西赣州 341100)

[摘要] 针对常规废旧三元锂电池黑粉回收利用工艺存在的工艺流程长、酸消耗大、锂回收率低等问题,结合生产实际情况,研究了一种还原焙烧-两段酸浸串联提锂工艺。通过碳热还原焙烧预处理实现正极黑粉中锂离子的结构转化,并分段控制溶液 pH 值进行两段稀酸浸出,过程无需额外添加除杂剂,实现了锂与钴、镍、锰杂质元素的高效分离。采用单因素法探究了还原焙烧过程中焙烧温度、焙烧时间、炭质还原剂用量及酸浸过程液固比、浸出时间、浸出温度、硫酸浓度等参数对提锂效果的影响。结果表明,炭质还原剂配比用量 15%、焙烧温度 600 °C、焙烧时间 100 min,浸出液固比 6 mL/g、浸出时间 120 min、浸出温度 70 °C、硫酸浓度 1 mol/L 的条件下,锂浸出率为 97.23%,钴、镍、锰金属浸出率均低于 0.6%。该工艺制备的沉锂前液再采用碳酸钠沉锂,锂的直收率为 88.61%。

[关键词] 废旧锂离子电池; 黑粉; 还原焙烧; 选择性提锂; 硫酸浸出

[中图分类号] X705

[文献标志码] A

[文章编号] 2097-2423(2025)03-0035-06

DOI:10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2025.03.006

0 引言

近年来,在“双碳”背景及政策导向下,新能源汽车得到飞速发展和推广,特别是锂离子动力电池,因具有高能量密度、宽工作温度、长循环寿命等优点,已广泛应用于各类高低端电动汽车制造,预计到 2025 年,全球锂电池市场预计将达到 999.8 亿美元^[1]。据研究,锂离子动力电池经过周期性循环充放电后,电池内部结构逐渐发生不可逆的改变,锂离子扩散通道受堵,当电池组容量衰减至 80% 后,被视为达到其生命周期终点,电池失效报废。随着新能源汽车报废电池规模逐年增加,废旧锂离子电池的有效回收成为锂电池行业可持续发展的关键。

一方面,废旧锂电池含有丰富的锂、镍、钴和锰等金属资源,被称为“城市矿山”,例如废旧三元型

锂离子电池中普遍含有 Co(5%~10%)、Ni(10%~20%)、Mn(7%~15%)、Li(2%~6%) 等有价元素^[2],其平均含量已然高于自然原生矿石中的金属品位,资源属性极强;另一方面,废旧锂电池中的正负极材料、电解质、隔膜和黏结剂等组分对环境有较大的污染性^[3-4],电解质如六氟磷酸锂(LiPF₆)、二甲基碳酸酯(EMC)、碳酸二乙酯(DEC)等,隔膜如聚乙烯(PE)、偏氟乙烯(VDF)等,黏结剂如聚偏氟乙烯(PVDF)等,若处置不当,容易造成氟化物、有机物、粉尘及重金属等各类污染问题,对人体健康和环境危害很大。因此,从环境保护和经济利益的角度,废旧锂电池的回收利用尤为重要,不仅可以节约资源,保护生态环境,而且存在较高的经济、社会价值,对促进锂电池产业的绿色循环发展具有重要意义。

锂作为锂离子电池中最为关键的金属之一,是自然界中标准电极电势最低的金属元素,被称为天生的电池金属,具有“白色石油”的美誉^[5]。据统计,我国锂资源储量约占全球锂资源储量的 6%,其中约 85% 分布于盐湖卤水中^[6],且大部分盐湖卤水为高镁锂比卤水,锂和镁分离难度大,提锂成本高,而从废旧锂离子电池中回收锂难度相对较低,这已成为保障锂资源市场循环的重要途径。目前,从废旧锂电池中回收锂的工业方法主要分为湿法和火法提炼工艺。湿法工艺^[7]是指先将经过预处理的正极活性材料中的镍、钴、锂等金属元素溶解到酸或碱

[收稿日期] 2024-10-29

[基金项目] 赣州市科技计划资助项目(2023PNS26993)。

[作者简介] 肖鹏(1990—),男,江西赣州人,硕士,工程师,主要从事钴、镍、锂金属的冶炼和三元前驱体制备研究工作。

[引用格式] 肖鹏,杨会,钟灵强,等. 废旧三元电池黑粉选择性提锂工艺研究[J]. 绿色矿冶,2025,41(3):35-40.

XIAO Peng, YANG Hui, ZHONG Lingqiang, et al. Study on selective lithium extraction from spent ternary battery black powder[J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2025, 41(3): 35-40.

溶液中,然后再通过萃取法、沉淀法、电化学沉积法和其他方法从溶液中选择性地分离有价金属,或者直接合成新正极材料的前驱体,实现有价金属循环再生。该方法具有金属回收率高、操作条件温和、易实现规模连续化生产等优点,已成为国内锂离子电池回收企业主流技术,但存在工艺流程长、废水量大,锂回收率低(仅为60%~70%)的缺点。火法工艺^[8-9]是将废旧锂离子电池组拆卸成单独的电池,投入高温炉中,塑料、有机溶剂和石墨等组成被燃烧释放热量,镍、钴、锂等金属元素被还原成合金或金属,其他元素进入炉渣或烟气。该工艺具有原料适用性强、流程短、操作简单、处理规模大等优点,在国外Umicore、嘉能可、Inmetco等国外相关企业得到了广泛的应用,但采用火法工艺无法有效回收电池中的锂,并存在能耗高、废气污染大等问题,国内鲜有企业使用。为了提高锂的回收率,相关选择性回收锂成为研究热点,普遍采用浓硫酸、硫酸盐、氯盐等物质作为还原剂与废旧锂电池正极材料混合均匀后,在一定温度下还原焙烧后进行水浸,达到选择性提锂目的^[10-12]。该方法在应用时却可能存在水量大、水处理成本高、锂盐杂质含量高、锂铝化合物不溶于水等问题。因此,需要开发一种高效清洁选择性回收锂的方法,在提高锂回收率的同时兼顾企业生产成本、环保等问题。

基于此,本文选取废旧三元锂离子电池正极黑粉为研究对象,采用还原焙烧-两段酸浸串联提锂工艺,过程无需额外添加除杂剂,选择性提取废旧三元电池正极黑粉中的锂,系统研究了还原焙烧预处理过程中还原剂用量、焙烧温度和焙烧时间,酸浸过程中液固比、浸出温度、浸出时间等条件对提锂效果的影响。研究成果可为行业相关废旧锂电池资源化处理技术领域提供参考借鉴。

1 实验

1.1 实验原料及仪器

实验所用黑粉原料取自江西某锂电池回收企业,外观呈黑褐色,平均粒径为0.074 mm左右。取样后进行消解,并采用电感耦合等离子体发射质谱仪进行分析,主要化学成分见表1。

表1 废旧锂离子电池正极黑粉主要化学成分 %

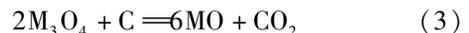
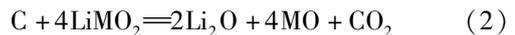
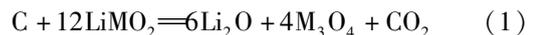
成分	Co	Ni	Mn	Li	C
含量	7.33	31.51	14.94	8.02	1.52

实验所用的试剂硫酸为工业纯,水为去离子水。

实验仪器包括:METTLER TOLEDO分析天平、DHG-9425A干燥箱、JJ-6A水浴锅、SXL-1200C马弗炉、iCAP Qnova电感耦合等离子体发射质谱仪等。

1.2 工艺原理

首先废旧锂离子电池正极黑粉与炭质还原剂在高温下进行还原焙烧预处理,使材料层状结构发生变化,将锂转化成可溶性锂,镍、钴、锰等金属则形成金属氧化物或金属单质。然后采用稀硫酸水溶液浸出还原焙烧物,控制pH值为5~7,过滤分离获得一段浸出渣;将富含锂的一段浸出液添加定量还原焙烧物进行二段回调浸出,控制pH值为10~12,使得溶液内的镍、钴、锰等重金属离子进入二段浸出渣富集,获得杂质浓度低的富锂二段浸出液;为了进一步提高锂的回收率,二段浸出渣可使用稀酸洗涤,产出的洗涤液返回调浆工序。该工艺过程中可能发生的化学反应见式(1)~(5)。该工艺的流程如图1所示。



公式(1)~(5)中,M代表镍、钴和锰等金属。

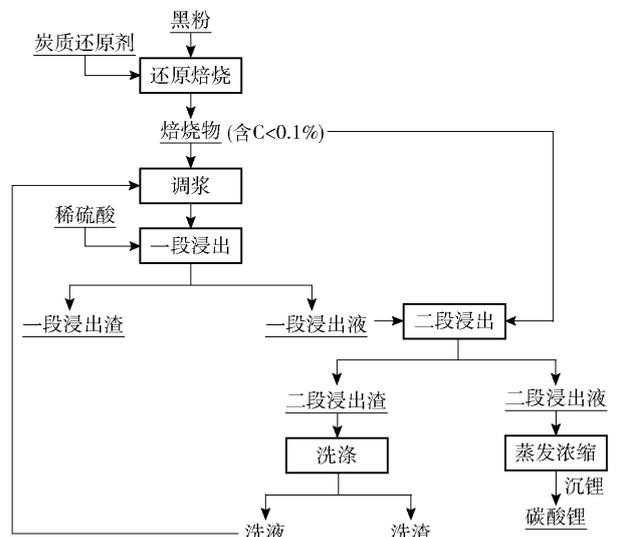


图1 主要工艺技术路线

1.3 实验方法与步骤

将定量的废旧锂离子电池正极黑粉与炭质还原剂按比例混合均匀后装入坩埚,在设定温度和时间下于马弗炉中进行还原焙烧,开展单因素实验,分别

探究不同炭质还原剂用量、焙烧温度及焙烧时间条件对还原焙烧过程影响,然后将焙烧产物微溶解于稀硫酸中,并确定最佳酸浸工艺条件;浸出后进行固液分离,并将固体残渣用去离子水洗涤,检测滤液中各金属离子浓度,根据式(7)计算各金属离子浸出率。

$$\eta = \frac{C_i \times V}{m \times w_i} \quad (7)$$

式(7)中, η 为金属浸出率,%; C_i 代表浸出液中金属离子浓度,g/L; V 代表浸出液体积,L; m 代表正极黑粉质量,g; w_i 代表正极黑粉中金属质量分数,%。

2 实验结果和讨论

2.1 还原焙烧工艺条件优化

2.1.1 炭质还原剂用量的影响

在焙烧温度 600 °C,焙烧时间 120 min,硫酸浓度 2 mol/L,液固比 6 mL/g,浸出时间 60 min,浸出温度 80 °C 的条件下,研究炭质还原剂用量(5%、10%、15%、20%、25%)对锂浸出率的影响,结果如图 2 所示。

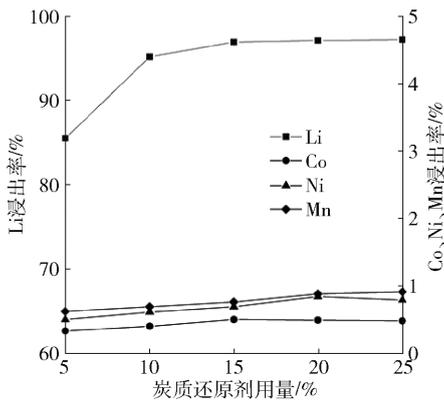


图2 不同炭质还原剂用量对金属浸出率的影响

由图 2 可知,随着炭质还原剂用量的增加,锂的浸出率呈现先上升后逐渐趋于平稳的趋势。还原剂用量不足时,Li 难以完全转变为 Li_2CO_3 , 锂浸出率较低;当还原剂用量达到 15% 时,锂浸出率基本达到最高值;继续提高还原剂用量,锂的浸出率变化较小,说明此时锂转化完全。此外,由于焙烧最终产物主要为 Li_2CO_3 、Co、Ni 和 MnO ,在欠量稀硫酸浸出过程中,需要严格控制溶液 pH 值范围,使焙烧物中锂盐优先进入溶液,而镍、钴、锰元素少量溶解,大部分进入渣富集,进而达到锂与镍、钴、锰分离的目的。因此,综合考虑,炭质还原剂用量选择为 15%。

2.1.2 焙烧温度的影响

控制炭质还原剂用量 15%,焙烧时间 120 min,硫酸浓度 2 mol/L,液固比 6 mL/g,浸出时间 60 min,浸出温度 80 °C,研究焙烧温度(550 °C、600 °C、650 °C、700 °C、750 °C)对锂浸出效率的影响,结果如图 3 所示。

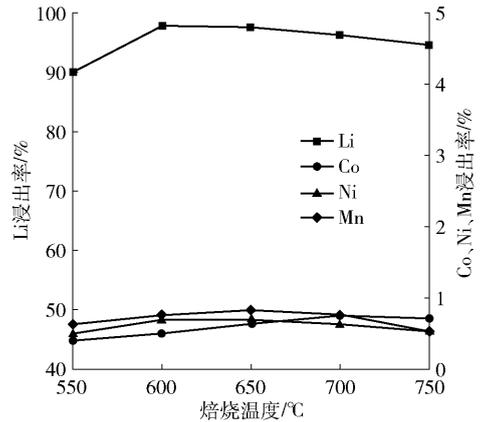


图3 不同焙烧温度对金属浸出率的影响

由图 3 可知,随着焙烧温度的增加,锂浸出率呈现先上升后下降的变化趋势。由于正极材料晶体结构为稳定八面体,如果焙烧温度低,锂难以从晶格中释放;焙烧温度过高,又会导致炉内焙烧物料出现烧结现象,锂的浸出率降低。此外,温度越高,物料中的锂元素也越容易与黑粉中的铝发生反应,生成不溶性的 LiAlO_2 ,使得部分 Li 进入渣而损失^[13]。因此,焙烧反应温度不宜过高,综合考虑选择为 600 °C。

2.1.3 焙烧时间的影响

控制炭质还原剂用量 15%,焙烧温度 600 °C,硫酸浓度 2 mol/L,液固比 6 mL/g,浸出时间 60 min,浸出温度 80 °C,研究焙烧时间(60 min、80 min、100 min、120 min、140 min)对锂浸出率的影响,结果如图 4 所示。

由图 4 可知,随着焙烧时间的增加,锂浸出率呈现先上升再下降的变化趋势。当焙烧时间较短时,部分物料的晶体结构未被充分破坏,锂释放不完全,导致锂浸出率低;当焙烧时间过长,炉内部分物料亦可能发生结块,且部分碳酸锂产物会与低价态金属氧化物结合,导致部分锂离子难以浸出^[14]。综合考虑回收率及效率,焙烧时间选择为 100 min。

通过单因素变量焙烧条件实验,确认了此黑粉最优还原焙烧工艺条件为:炭质还原剂配比用量 15%、焙烧温度 600 °C、焙烧时间 100 min,在此条件

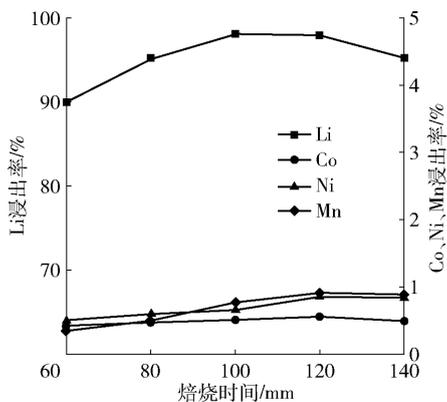


图4 不同焙烧时间对金属浸出率的影响

下,锂浸出率为98.07%,钴、镍、锰金属浸出率均低于1%。

2.2 一段酸浸提锂工艺条件优化

2.2.1 液固比的影响

将优化还原焙烧工艺条件后的焙烧产物进行浸出,在硫酸浓度2 mol/L,浸出时间60 min,浸出温度80 ℃的条件下,研究不同液固比(5 mL/g、6 mL/g、7 mL/g、8 mL/g、10 mL/g)对锂浸出率的影响,结果如图5所示。

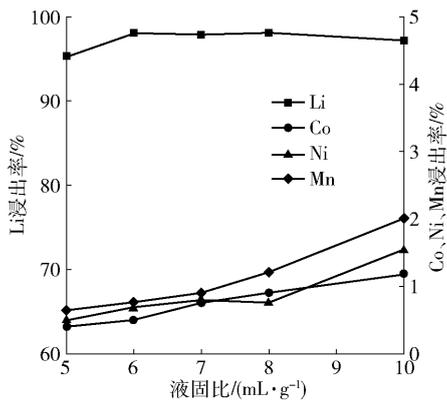


图5 不同液固比对金属浸出率的影响

由图5可知,提高液固比,使固相颗粒与液相之间的接触面积增大,促进了正向反应进行,锂浸出率呈现先上升再趋于平衡趋势,焙烧产物中的钴、镍、锰金属浸出率则逐渐提高。相比直接水浸,还原焙烧产生的可溶性锂化合物、钴镍锰金属及其化合物,更容易与稀酸水溶液反应,因此系统耗水量少。但如果液固比过高,会增加钴、镍、锰在液相中的溶解率,不利于后续除杂。综合考虑,本实验选取的液固比为6 mL/g。

2.2.2 浸出时间的影响

控制液固比为6 mL/g,硫酸浓度2 mol/L,浸出温度80 ℃,研究不同浸出反应时间(60 min、90 min、

120 min、150 min、180 min)对锂浸出率的影响,结果如图6所示。

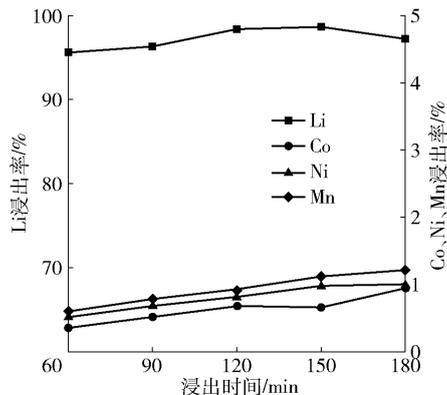


图6 不同浸出时间对金属浸出率的影响

由图6可知,随着浸出时间的延长,锂的浸出率呈现先升高后降低趋势,而钴、镍、锰的浸出率则持续提高。当浸出时间较短时,焙烧产物中的可溶性锂溶出不充分;当反应时间过长,焙烧时配入的炭质还原剂残余颗粒可能会吸附溶液里的Li离子,导致其浸出率降低,同时镍、钴、锰溶解反应越充分。因此,综合考虑浸出反应时间选择为120 min。

2.2.3 浸出温度的影响

控制液固比为6 mL/g,浸出时间120 min,硫酸浓度2 mol/L,研究不同浸出温度(50 ℃、60 ℃、70 ℃、80 ℃、90 ℃)对锂浸出率的影响,结果如图7所示。

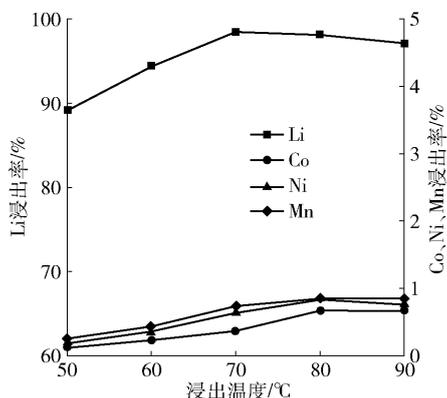


图7 不同浸出温度对金属浸出率的影响

由图7可知,随着浸出温度升高,锂的浸出率呈先升高后降低的变化趋势。温度升高,使得浸出化学反应所需的活化能降低,金属离子反应速率和扩散速度加快,有利于反应正向进行。温度升至70 ℃后,金属浸出率的变化较为平缓,锂浸出率出现轻微下降,而钴、镍、锰的浸出率缓慢增加。综合考虑,选择浸出温度以70 ℃为宜。

2.2.4 硫酸浓度的影响

控制液固比为 6 mL/g, 浸出时间 120 min, 浸出温度 70 °C, 研究不同硫酸浓度(0.5 mol/L、1 mol/L、2 mol/L、3 mol/L、4 mol/L)对锂浸出率的影响, 结果如图 8 所示。

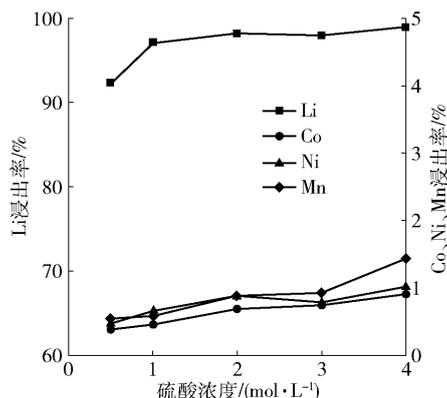


图 8 不同硫酸浓度对金属浸出率的影响

由图 8 可知, 随着硫酸浓度升高, 锂浸出率呈逐渐上升然后趋于平稳的趋势。稍提高硫酸浓度有利于焙烧物 Li 的浸出, 硫酸浓度增大, 溶液里 H^+ 增多, 提高溶液中反应物的碰撞概率, 使化学反应速率加快, 锂浸出率增加。当硫酸浓度大于 1 mol/L 后, 继续增加硫酸用量, 锂的浸出率变化不明显, 但钴、镍、锰的浸出率依然持续增加, 将影响后续除杂过程。因此, 为保证 Li 的浸出率和溶液纯度, 硫酸浓度选择为 1 mol/L。

通过条件优化, 确认了一段酸浸提锂工艺较优浸出工艺条件: 液固比 6 mL/g、浸出时间 120 min、浸出温度 70 °C、硫酸浓度 1 mol/L。在此条件下, 锂浸出率 97.23%, 钴、镍、锰金属的浸出率均低于 0.6%。

2.3 二段回调浸出除杂

在一段酸浸提锂工序后, 往一段浸出液中逐渐加入适量黑粉还原焙烧物, 调节溶液 pH 范围在 10~12, 使得进入溶液的少量 Co、Ni 及 Mn 等离子以沉淀形式析出, 进而提高沉锂前液的纯度, 实验结果见表 2。

表 2 二段浸出液成分对比 g/L

工序	pH	Li	Ni	Co	Mn
一段浸出液	6.15	7.20	0.30	0.055	0.78
二段浸出液	10.44	8.93	0.0095	0.0012	0.0059

2.4 二段浸出液沉锂

通过二段浸出的方法制备的沉锂前液经浓缩后, 其 Li 浓度为 24.6 g/L, Co、Ni 杂质小于 0.01 g/L, Mn

杂质 0.05 g/L。采用常规碳酸钠沉锂方式, 在碳酸钠浓度 25%, 沉锂温度 90 °C, 碳酸钠加入量为理论量的 1.2 倍的条件, 实验结果见表 3。根据表 3 中数据, 母液中残留锂浓度为 1.55 g/L, 计算得到 Li 直收率为 88.61%。

表 3 二段浸出液沉锂结果

沉锂前液/mL	碳酸钠溶液/mL	沉 Li 母液/mL	母液含 CO_3^{2-} / $g \cdot L^{-1}$	母液含 Li^+ / $g \cdot L^{-1}$	Li 直收率/%
500	400	900	45.36	1.55	88.61

3 结论

1) 采用还原焙烧-二段酸浸提锂工艺从废旧三元电池正极黑粉选择性提锂是可行的, 通过控制一段浸出溶液 pH 值为 5~7, 二段回调浸出溶液 pH 值为 10~12, 过程无需额外添加除杂剂, 有效降低生产水负荷, 提高了环保效益, 是一种绿色清洁选择性回收锂的方法。

2) 黑粉最优还原焙烧最佳工艺条件为炭质还原剂配比用量 15%、焙烧温度 600 °C、焙烧时间 100 min; 一段酸浸提锂工艺为液固比为 6 mL/g、浸出时间 120 min、浸出温度 70 °C、硫酸浓度 1 mol/L。在该最佳条件下, 锂浸出率达到 97.23%, 钴、镍、锰金属的浸出率均低于 0.6%, 选择性提锂效果较好。

3) 通过该工艺制备的沉锂前液采用碳酸钠沉锂方式, 锂的直收率达到 88.61%。

[参考文献]

- [1] FAN E, LI L, WANG Z, et al. Sustainable recycling technology for li-ion batteries and beyond: challenges and future prospects [J]. Chemical Research, 2020, 120 (14): 7020 - 7063.
- [2] GRATZ E, APELIAN D, ZOU H. A novel method to recycle mixed cathode materials for lithiumion batteries [J]. Green Chemistry, 2013, 15(5): 1183 - 1191.
- [3] 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.
- [4] 费子桐, 杨轩, 董鹏, 等. 退役三元材料资源化利用研究新进展 [J]. 有色设备, 2021, 35(4): 26 - 32.
- [5] 陈海霞, 严红, 孙云龙, 等. 锂资源提取技术研究进展 [J]. 无机盐工业, 2024, 56(1): 9 - 22.
- [6] 周久龙, 树阴雪. 我国盐湖卤水提锂产业化现状及发展建议 [J]. 化工矿物与加工, 2023, 52(1): 57 - 62.

- [7] 余海军,谢英豪,张铜柱. 车用动力电池回收技术进展[J]. 中国有色金属学报,2014,24(2):448-460.
- [8] DUNN J B, GAINES L, BARNES M, et al. Material and energy flows in the materials production, assembly, and end-of-life stages of the automotive lithium-ion battery life cycle[J]. Office of Scientific & Technical Information Technical Reports, 2012.
- [9] 贺理珀,孙淑英,于建国. 退役锂离子电池中有价金属回收研究进展[J]. 化工学报,2018,69(1):327-340.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] HUANG Y, SHAO P, YANG L, et al. Thermochemical-driven crystal phase transfer via chlorination roasting toward the selective extraction of lithium from spent $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ [J]. Resources, Conservation and Recycling,2021,174:105757.
- [13] 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.
- [14] 张帆,刘贵清,王芳,等. 电池废料中有价金属的回收工艺研究[J]. 中国资源综合利用,2024,42(6):1-3.

Study on Selective Lithium Extraction from Spent Ternary Battery Black Powder

XIAO Peng, YANG Hui, ZHONG Lingqiang, HUANG Xinrong, HUANG Yifeng, YE Xinglong, FENG Zhiyong
(Ganzhou Hanrui New Energy Technology Co. Ltd., Ganzhou 341000, China)

Abstract: Aiming at the problems of long process, high acid consumption and low recovery rate of lithium in the conventional recycling process of spent ternary lithium battery black powder, combined with the actual production situation, a series process of reduction roasting-two-stage acid leaching for lithium extraction was studied. The structural transformation of lithium ions in the cathode black powder was realized by carbothermal reduction roasting pretreatment, and then the pH condition of the solution was controlled by stages for two-stage dilute acid leaching. In this process, there is no need to add additional impurity removal agent, which realizes the efficient separation of lithium and cobalt, nickel and manganese impurity elements. The effects of different roasting temperature, roasting time, dosage of carbonaceous reductant, liquid-solid ratio, leaching time, leaching temperature and sulfuric acid concentration during acid leaching on lithium extraction were investigated by single factor method. The results show that the leaching rate of lithium is 97.23% and the leaching rate of cobalt, nickel and manganese is less than 0.6% under the conditions of reducing agent ratio of 15%, sintering temperature of 600 °C, roasting time of 100 min, leaching liquid-solid ratio of 6 mL/g, leaching time of 120 min, leaching temperature of 70 °C, and sulfuric acid concentration of 1 mol/L. The lithium precipitation precursor prepared by this process was further precipitated with sodium carbonate, resulting in a direct lithium yield of 88.61%.

Key words: spent lithium ion battery; black powder; reduction roasting; selective recycle lithium; sulfuric acid leaching