

# 退役三元材料资源化利用研究新进展

费子桐<sup>1</sup>, 杨 轩<sup>1</sup>, 董 鹏<sup>1</sup>, 孟 奇<sup>1</sup>, 张明宇<sup>2</sup>

(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院 锂离子电池及材料制备技术国家地方联合工程实验室, 云南 昆明 650093;

2. 云南省能源研究院有限公司, 云南 昆明 650599)

**[摘 要]** 新能源车的发展是“双碳”达成的重要举措,三元锂离子电池作为新能源车重要动力源,其产销量逐年增加。随之退役三元锂离子电池产也会爆发式产生,退役三元锂离子电池回收利用具有资源、环境、经济等多重效益。为此,本文介绍近几年来退役三元锂离子电池资源化利用的研究进展,包括退役三元电池预处理和退役三元材料回收利用技术,其中,退役三元材料资源化利用包括火法冶金、湿法冶金、直接再生等方面,分析了各工艺优势与不足,并展望了退役三元材料资源化利用未来发展方向。

**[关键词]** 退役三元材料;资源化;直接再生;湿法冶金

**[中图分类号]** TF803.2

**[文献标志码]** B

**[文章编号]** 1003-8884(2021)04-0026-07

**DOI:**10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2021.04.006

## 0 前言

锂离子电池因其振实密度大、稳定性优良、容量高等优点,成为了现今新能源汽车动力电池的主流储能器件。三元锂离子电池在经过长时间的循环使用之后不可避免的会走到“生命的尽头”。锂离子电池的使用寿命约为5~8年,大量的锂离子电池预计将在2019年迎来大批量退役。然而,这只是开始,随着绿色电动交通工具的生产和推广废旧的锂离子电池的数量将大量增加。如图1所示,预计到2050年,废旧的锂离子电池的数量将呈指数增长,产生的废旧动力电池将突破1500万件。电动汽车制造商指出,当能量或功率密度降至其原始值的

70%~80%时,电池便已不适合在汽车中继续使用。

从电池结构的角度来看,电池故障乃至报废的主要原因可以从正极、负极、电解质和隔膜四个方面来说明。概述这些报废机制的示意图如图2所示。对于锂离子电池的正极和负极,常见的失效有电极材料的结构的坍塌和颗粒开裂、集流体受到腐蚀与粘合剂分解、正极材料中的过渡金属的溶解、负极材料表面的固态电解质(SEI膜)的过度生长和其导致的电池内部系统中的Li元素的匮乏、树枝状晶体在负极处过度聚集所引起的电池的短路或爆炸。对于电解质来讲,长期使用的电池中电解质因副反应所导致的分解和变质。而隔膜则因为长循环过程中老化、被刺穿和堵塞,使得电池的性能迅速下降。

而废旧的锂离子电池中负极的碳材与石墨会造成相当程度的粉尘污染,电解质所含的如六氟磷酸锂(LiPF<sub>6</sub>)若与水反应会生成HF<sup>2</sup>,污染大气严重损害人类健康。其化学反应方程如式(1.1)所示。



正极材料往往由高价值的重金属构成(Ni、Co、Mn等),随意丢弃会造成严重的环境污染且违背资源节约的政策。大量废旧的锂离子电池和生产电池所需的原材料的可获得性低,严重威胁工业生产,因此,研究废旧三元锂离子电池资源化回收技术具有重要意义和实用价值。

**[收稿日期]** 2021-02-22

**[作者简介]** 费子桐(1997-),女,甘肃金昌人,大学本科,研究方向为废旧锂离子电池的回收与利用。

**[通讯作者]** 孟奇(1989-),男,博士,讲师,研究方向为锂离子电池材料及回收利用。E-mail:mengqi315117@126.com

**[基金项目]** 国家自然科学基金(52004116);国家重点研发计划项目(2019YFC1803501);云南省应用基础研究计划(201901U070053);云南省教育厅科学研究基金项目(2020J0070);昆明理工大学高层次人才引进科研启动项目(20190015)。

**[引用格式]** 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.

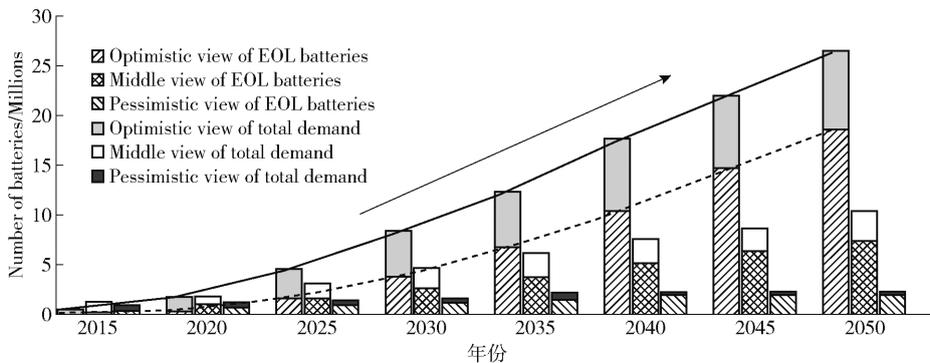


图1 2015—2050年动力电池的总需求量与退役动力电池逐年退役量预测<sup>[1]</sup>

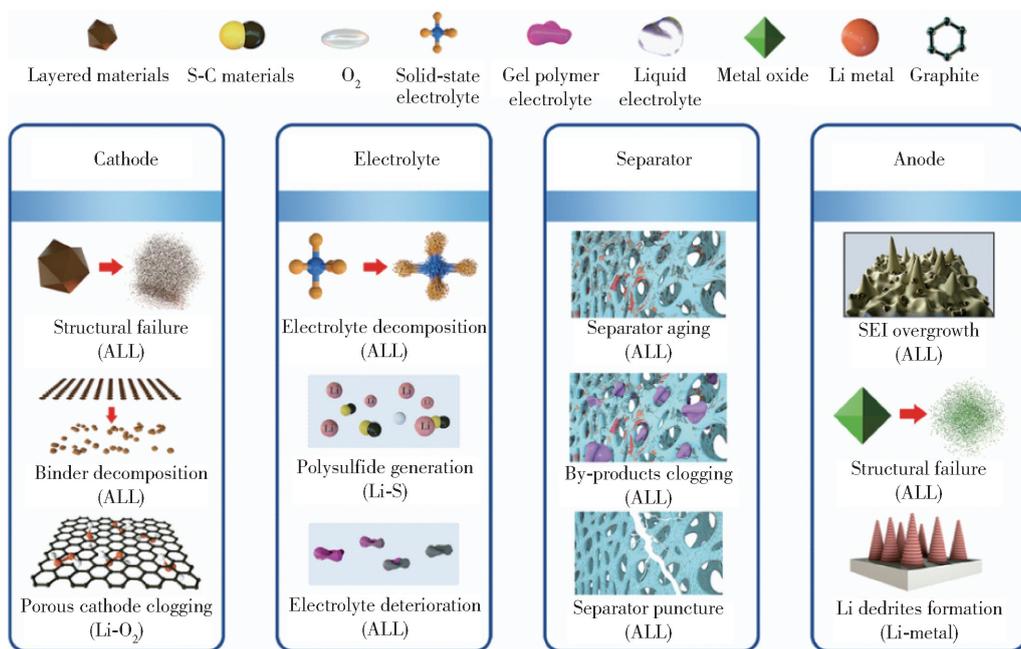


图2 电池的失效机制示意图<sup>[3]</sup>

## 1 废旧三元锂离子电池回收研究现状

### 1.1 废旧三元锂离子电池预处理

在对废旧三元锂离子电池进行后续回收工序之前,首先需要对其进行预处理。预处理一般包括放电、拆解、富集活性物质几个步骤。放电处理是将废旧锂离子电池置于 NaCl 溶液中将其剩余电能释放掉,放完电之后进行电池拆解,电池拆解可分为手工拆解和机械拆解<sup>[4]</sup>。手工拆解精细度高,可准确分选出正极、负极、隔膜和外壳等电池组件。机械拆解效率高,可同时处理大批量废旧电池,但分离精细度低,往往需要后续的浮选<sup>[5]</sup>、磁选<sup>[6]</sup>操作才能得到纯度较高的产品。

前两步操作完成后,需要对电极片上的活性物

质进行富集。由于正极材料一般是用粘结剂将其与集流体(Al 箔)粘接在一起,故要将正极材料与集流体分离开必须处理掉粘结剂。有机粘结剂可在高温下热解<sup>[7]</sup>,将电极片放入箱式炉中煅烧即可实现正极材料从电极片分离,在没有结合力的情况下,正极材料脱落从而得到有效富集。然而这种方法易产生废气造成二次污染,故应妥善处理。为了避免产生废气,也可以采用另一种富集方法,可用 NaOH 溶解 Al 箔<sup>[8]</sup>或者 N-甲基吡咯烷酮溶解有机粘结剂<sup>[9]</sup>,从而将正极材料从电极片中分离出来。整个溶解过程可采用超声波强化技术加速解离过程。

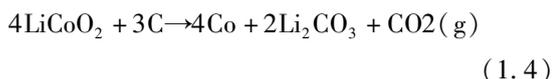
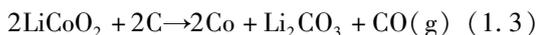
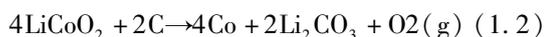
### 1.2 废旧三元正极材料的回收方法

#### 1.2.1 火法冶金回收

火法冶金回收工艺由于其简介以操作的特点,

在锂离子电池回收领域得到了广泛的应用,火法冶金工艺通常要与预处理工艺联合使用。一般来讲,废旧电池被进行预处理步骤之后,电解质与电极被分离,塑料、石墨和金属成分(Al、Cu、Fe等)也被有效分离。之后,再采用高温熔炼的火法冶金法回收镍、钴、铜等有价金属。但在某些情况下,废旧锂离子电池在经过简单的放电处理之后,直接投入熔炼炉煅烧,在这种情况下,塑料、有机物、导电添加剂和石墨等非金属材料可在燃烧过程中辅助将金属成分转化成各种合金。这些合金可利用后续的浸出工艺以分离其各自的盐或金属阳离子。尽管当前绝大多数回收方法的重点在于回收Co和Ni等的高价值金属,但锂的价格的持续增长使锂的回收成为必然的选择。在这种情况下,直接火法熔炼的一个主要缺点是高温熔炼炉中锂的损失<sup>[10]</sup>。

为了解决这个问题,研究人员进行了广泛的探索。Li等<sup>[11]</sup>开发了一种新型环保回收技术,具体包括无氧焙烧和湿式磁选两步以解决废旧锂离子电池引起的问题。首先将废旧钴酸锂电池进行机械破碎,石墨负极与LiCoO<sub>2</sub>正极被富集。然后将其投入管式炉中煅烧,石墨与LiCoO<sub>2</sub>在无氧气氛下发生反应。反应方程式是:



反应过后的残渣是Co、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>和石墨的混合物。然后,根据物理性质的差异,通过湿式磁选法进一步分离煅烧后的残留物。湿式磁选后Co、Li、石墨的回收率分别为95.72%、98.93%和91.05%。

Xiao<sup>[12]</sup>等提出了一种联合的方法来处理废旧锰酸锂电池(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)。首先通过机械分离得到石墨和LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的混合电极材料,然后,在密闭的真空条件下,将混合电极材料于1073K下原位转化为Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>和MnO。在该过程中,粘合剂蒸发并分解为气态产物被收集。然后,在10g/L的固液比条件下,通过水浸法回收了91.3%的Li。最后,将过滤后的残渣在空气中燃烧除去石墨,得到Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,纯度为95.11%

在一定程度上,这些方法通过生成锂化合物减少了锂的损失,但锂的回收效率低的缺点使该工艺不利于实现废旧锂离子电池的闭环回收。而且较高

的成本和以及有害气体污染物的产生使得工业界并不看好该工艺。

## 1.2.2 湿法冶金回收

对比火法冶金,湿法冶金有着很明显的优势。高回收效率,低能耗,有限的有害气体排放和高附加值产品的特点使得湿法冶金工艺回收废旧锂离子电池具有巨大的工业潜力。一般来讲,湿法冶金工艺大致包括浸出、分离、再生材料等方面。

### (1) 浸出

浸出是湿法冶金工艺中的关键一步,截至目前的研究报道,浸出工艺包括:酸浸出、氨浸出、微生物浸出和电化学浸出<sup>[13]</sup>。

He等<sup>[14]</sup>报道了从废旧三元(LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>)正极材料中回收有价金属的浸出工艺。作者利用电位-pH图研究了影响Ni、Co等的浸出效率的各个因素,如H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>浓度、温度、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度、搅拌速度、固液比等,确定出最佳浸出条件。1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、1vol% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、400r/min、40g/L、40℃和60min的最佳条件下,Ni、Co、Mn和Li的浸出效率可达到99.8%。虽然,无机酸搭配双氧水能够实现高价值金属的高效回收且成本也较低,但使用过程中容易产生酸性气体和废液,易对人体和环境造成危害。

为了尽量减少有害气体与废液的排放,研究者们也寻找到了很多更加绿色环保的有机酸来回收有价金属。Li等研究对比了乙酸和马来酸的浸出效率,在70℃下用1mL乙酸联合3mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浸出处理60min,Li、Co、Ni和Mn的浸出率依次位98.39%、97.72%、97.27%和97.07%;而2mL马来酸和2mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>在70℃下浸出60min,Co、Ni和Mn的浸出率可不同程度提升至98.41%、98.05%和98.06%。通过对这两种酸的浸出机理做宏观和微观两方面的深入研究发现,在这两种有机酸作用下,粒子发生了松-破-缩的变化,同时基于收缩核模型的动力学研究表明,70℃下乙酸和马来酸的浸出过程均为扩散控制过程。随后通过对浸出酸成本和能耗的经济学分析表明,该工艺中具有成本低、浸出时间短、浸出温度低、绿色环保等优势。

废旧锂离子电池的酸浸液中既含高价值金属(Co、Ni等)也含有常见金属(Al、Fe、Cu),分离这些金属会产生高昂的成本,因此选择性浸出工艺变得非常必要。前人研究表明,氨水可作为一种理想的浸出剂。zheng等<sup>[15]</sup>以氨-硫酸铵作为浸出液、亚硫

酸钠作为还原剂从废旧正极废料中选择性回收有价值金属(Ni、Co和Li)。在353 K、10 g/L、300 min、4M NH<sub>3</sub>、1.5M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、0.5M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>的最佳条件下,镍的浸出率为89.8%,锂的浸出率为95.3%,钴的浸出率为80.7%,锰的浸出率仅为4.3%。经过两步浸出,Mn的浸出率仅为6.34%,Ni、Co、Li的总浸出率分别达到94.8%、88.4%和96.7%。最终溶液中Li、Ni和Co的总回收率均大于98%,杂质元素仅占1.9%。Mn<sup>4+</sup>被还原为Mn<sup>2+</sup>主要以Mn(NH<sub>3</sub>)<sub>x</sub><sup>2+</sup>的形式存在于溶液中,随后以(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Mn(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O的形式沉淀进滤渣中,Ni、Co和Li被成功浸出并以金属离子胺络合物形式保留在溶液中。该研究对于进一步优化废锂离子电池回收工艺具有潜在的益处。

电化学工艺简单,易于控制和放大,清洁且环境友好,因此也被用废旧锂离子电池的回收。Prabaharan等<sup>[16]</sup>研究了从废旧锂离子电池正极材料中回收钴、锰的电化学方法。在电化学浸出步骤中,在电流密度为400 A/m<sup>2</sup>、2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、3 h的条件下,Co和Mn浸出效率达到99%以上。采用电沉积法从浸出液中分离Co和Mn,Co以单质的形式沉积在阴极,Mn以MnO<sub>2</sub>的形式沉积在阳极。分离钴、锰的最佳条件为电解液的pH=2-2.5、温度90℃、电流密度200 A/m<sup>2</sup>,钴、铜、锰的总回收率分别在96%、97%和99%以上。所得产物钴、铜、二氧化锰的纯度分别为99.2%、99.5%和96%。实验室试验表明,电解浸出和分离钴和锰比其他方法经济、方便且缩短回收过程,该工艺具有环境友好、绿色高效,易于控制的特点。

## (2) 分离

分离与再生是浸出工艺后两种不同的回收工艺路线。有价金属分离工艺因其产品纯度高,回收率高以及产品高度的应用灵活性等特点受到了广泛的研究应用。分离有价金属的工艺主要包括化学沉淀法和溶剂萃取法。

化学沉淀法通常是指向浸出液中加入沉淀剂,使有价金属离子与沉淀剂反应生成难溶于水的沉淀物,以此实现金属分离的方法,如何选择沉淀剂和沉淀条件是化学沉淀法的关键。Meshram等<sup>[17]</sup>在pH=1.5,温度323 K,时间2 h条件下将草酸逐滴加入到三元材料浸出液中,沉淀出草酸钴,纯度达到95.91%;随后将pH值调整到7.5,用饱和Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

溶液选择性分离Mn,沉淀率达到92%;过滤后将pH值再次调整到9.0,室温下搅拌2 h,再加入饱和的Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液,即可得到NiCO<sub>3</sub>,沉淀率可达到89%以上;再次调节pH值至14并加入饱和Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液得到的白色沉淀物与溶液分离,所得Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>的沉淀率为98%。

由于废旧锂离子电池的浸出液中有价金属如Ni、Co等与其他金属元素Fe、Cu等的化学性质相似,在进行沉淀分离工艺时难以避免的会发生共沉淀现象,降低产物纯度。因此研究者们又提出萃取法来提高产品的回收率。易爱飞等<sup>[18]</sup>提出利用新型萃取体系Aliquat336+TPB/煤油共萃取三元正极材料中的Co、Mn并分离Ni、Li以回收有价金属,利用该体系可不用调节浸出液pH值,简化操作。当浸出液中氯离子浓度高于6.5M时,最优条件下Aliquat336联合TPB的体系对Co与Ni、Co与Mn和Co与Li分离系数分别为1 061、7、3 183;Mn与Ni和Mn与Li的分离系数分别为156和468,因此Co和Mn能实现共萃取的同时与Ni、Li分离。研究表明,TPB对Co和Mn的萃取起到了协同萃取的效果。

## (3) 再生材料

再生正极材料工艺近年来越来越受到工业界的广泛关注,其避免了繁琐的分离有价金属的步骤,从浸出液中再生的正极材料拥有与商业正极相近的性能。

He等<sup>[18]</sup>以废旧锂离子电池正极材料为原料,将其溶解在1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中,调节浸出液中Ni、Co、Mn的比例为1:1:1。然后加入NaCO<sub>3</sub>、氨水,调节pH值保持在7.5,搅拌速度保持在700 r/min,60℃下搅拌12 h得到球型Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>CO<sub>3</sub>前驱体颗粒。最后混锂煅烧即可得到LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>三元正极材料。再生后的LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>保持了Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>CO<sub>3</sub>的球形形貌。再生的LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>在0.1C、电压范围2.7~4.3 V条件下的首圈放电容量为163.5 mAh g<sup>-1</sup>;在1C下的首圈放电比容量为135.1 mAh g<sup>-1</sup>,50次循环后,容量保持率达到94.1%。即使在5C的大电流密度下,LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>仍然可以提供112.6 mAh g<sup>-1</sup>的比容量。这些结果表明,再生后的LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>的电化学性能与原材料经碳酸盐共沉淀法合成的正极相当。镍、钴和锰的总回收率分别为96.13%、96.83%和97.45%。

Zhang 等<sup>[20]</sup>提出了一种新的草酸浸出和煅烧两种简单而新颖的方法再生  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  (NCM) 材料。与传统酸浸不同,废旧三元正极中的过渡金属在草酸浸出过程中形成沉淀,其转化程度可由浸出时间控制。过渡金属转变成草酸沉淀物沉积在废旧三元正极材料的表面, Li 则溶解到溶液中。将一定量的碳酸锂加入过滤得到的滤渣后,草酸盐沉淀与未反应的 NCM 一起被直接煅烧成新的 NCM 阴极。经研究,浸出 10 min 后再生的正极材料的电化学性能最佳,0.2C 下的首圈放电容量达到  $168\text{ mAh g}^{-1}$ ,经 150 圈充放电循环后的仍有  $153.7\text{ mAh g}^{-1}$  的放电比容量,材料的容量保持率达到 91.5%。滤液中的 Li 被浓缩之后加入  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  将 Li 回收为  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,回收率达 81%。该工艺可使废旧正极材料中大部分有价金属得到回收,镍、钴、锰的回收率大于 98.5%。这一简单而新颖的特性为锂离子电池废阴极的回收利用提供了新的思路。

湿法冶金工艺的优势是显而易见的,但处理废旧锂离子电池过程中产生的废液以及一些有毒试剂的使用仍然会危害人体健康,威胁环境安全。复杂的工艺步骤同样也是湿法工艺明显的缺点,因此开发更环保,更高效简单的回收工艺十分必要。

### 1.2.3 直接再生研究

针对上述两种回收方法的弊端,一种操作更加简单、效率更高的直接再生回收技术被提出。

对于只是少量锂损失所造成的容量轻微减退的

废旧三元正极材料,Zhou 等<sup>[21]</sup>通过添加醋酸锂来弥补废旧  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  正极材料晶格中缺失的锂并在氧气气氛下高温烧结修复再生正极材料。研究发现,补锂煅烧后, $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{NiO}$  等杂相物质被完全去除,大部分  $\text{LiF}/\text{Li}_2\text{CO}_3$  也被消耗。Zhang 等<sup>[22]</sup>使用三氟乙酸(TFA)分离废旧正极材料与集流体,并将废旧正极材料在  $700\text{ }^\circ\text{C}$  下煅烧 5 h 除去 PVDF 和碳,然后用 NaOH 去除杂质 Al。向废旧正极材料中补加镍盐、锰盐、钴盐、锂盐调节至目标化学计量比,最后  $450\text{ }^\circ\text{C}$  煅烧 5 h,  $900\text{ }^\circ\text{C}$  煅烧 20 h 得到电化学性能良好的再生正极材料。

对于容量衰减严重且表面的晶体结构已生成惰性杂相的三元材料,Shi 等<sup>[23]</sup>提出先将其进行水处理补充缺失的锂然后进行短暂的高温烧结再生出三元正极材料。首先,将废旧正极材料粉末加入  $4\text{ mol/L}$  LiOH 溶液中,并在高压釜里  $220\text{ }^\circ\text{C}$  水热锂化 4 h。之后,将其与  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Li 过量 5%) 混合并在氧气气氛中  $850\text{ }^\circ\text{C}$  烧结 4 h 得到再生材料。与直接补锂烧结得到的新材料相比,具有更加优良的电化学性能。其原理示意图如 5 所示,这种方法可以消除三元正极材料表面的阳离子混排(Li/Ni)、岩盐相(NiO)和尖晶石相,使相变点或区重新转化为  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  型层状岩盐结构,从而实现电极材料的修复再生。其主要的反应机理如公式(1.5)所示。

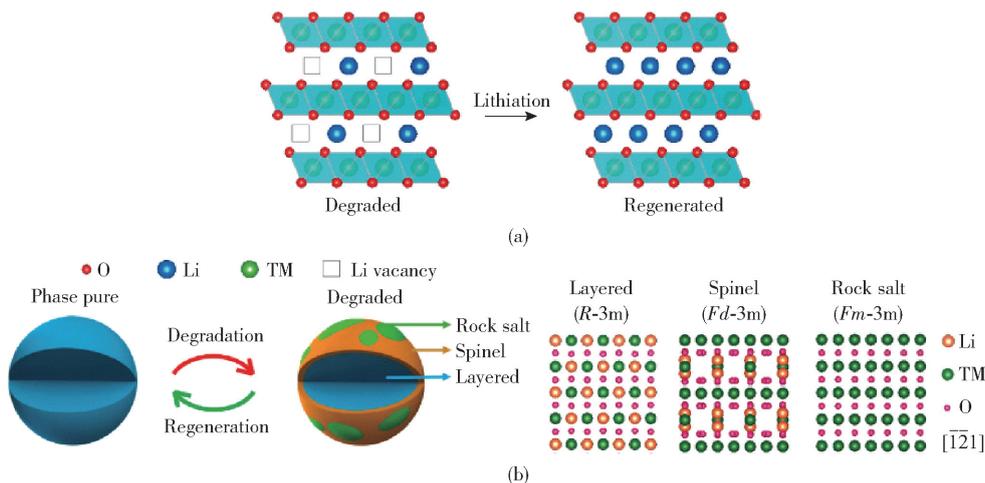
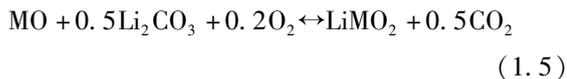


图 3 高温煅烧修复正极材料原理图<sup>[23]</sup>

Shi 等<sup>[24]</sup>还提出了共晶熔融盐再生修复废旧三元正极材料的新方法。将退化的  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}$

$\text{O}_2$  材料与过量的由  $\text{LiNO}_3$  和  $\text{LiOH}$  组成的共晶锂盐混合物(摩尔比为 3:2)混合。将混合物在  $300\text{ }^\circ\text{C}$  下

加热 2~4 h 以进行锂化处理,然后用去离子水洗涤去除残余锂盐。锂化的  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  与过量 5% 的  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (用于补偿高温下的锂损失) 被混合均匀之后置于 850 °C 氧气气氛中煅烧 4 h, 成功再生  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  正极材料。电化学性能测试结果表明,再生的正极材料在 1C 下首圈放电比容量为 149.3  $\text{mAh g}^{-1}$ , 100 个循环充放电之后仍还有 134.6  $\text{mAh g}^{-1}$ 。倍率性能测试表明,5C 下的放电比容量为 124.4  $\text{mAh g}^{-1}$ , 性能已接近商业的  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  正极材料。通过将这种低温共晶熔盐再锂化工艺与短时热退火相结合,可以成功地恢复废旧正极材料原始的化学成分和晶体结构,具有广阔的应用前景。

## 2 总结

目前火法冶金工艺具有操作简单、效果好等优势,但煅烧过程中会损失大量的锂,这降低了该工艺的经济效益。此外,火法冶金工艺能耗高,还会产生大量废气严重危害人体健康。湿法冶金工艺虽然能耗低、废气产生有限,但依然存在后续废液处理难度大、分离工序复杂、工艺条件要求苛刻的缺点。直接再生法避免了浸出过程、可以在降低成本、同时最大限度的提高再生材料的价值。因此,退役三元材料直接再生回收利用今后研究重点在于微界面处理强化直接再生效果,提升再生材料性能。

### [参考文献]

- [1] Zhang X, Li L, Fan E, et al. Toward sustainable and systematic recycling of spent rechargeable batteries [J]. *Chemical Society Reviews*. 2018,47(19): 7239 – 7302 (64).
- [2] He K, Zhang Z-Y, Alai L, et al. A green process for exfoliating electrode materials and simultaneously extracting electrolyte from spent lithium-ion batteries [J]. *Journal of Hazardous Materials*. 2019,375:43 – 51.
- [3] Fan E, Li L, Wang Z, et al. Sustainable Recycling Technology for Li-Ion Batteries and Beyond: Challenges and Future Prospects [J]. *Chemical Reviews*. 2020,120(14):7020 – 7063.
- [4] Wu J, Mackenzie A, Sharma N. Recycling lithium-ion batteries: adding value with multiple lives [J]. *Green Chemistry*. 2020,22(7):2244 – 2254.
- [5] Zhan R, Oldenburg Z, Pan L. Recovery of active cathode materials from lithium-ion batteries using froth flotation [J]. *Sustainable Materials and Technologies*. 2018,17: 00062.
- [6] Li J, Wang G, Xu Z. Environmentally-friendly oxygen-free roasting/wet magnetic separation technology for in situ recycling cobalt, lithium carbonate and graphite from spent  $\text{LiCoO}_2$ /graphite lithium batteries [J]. *Journal of Hazardous Materials*. 2016,302:97 – 104.
- [7] Sun L, Qiu K. Vacuum pyrolysis and hydrometallurgical process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries [J]. *Journal of Hazardous Materials*. 2011,194:378 – 384.
- [8] Zhang J, Hu J, Liu Y, et al. Sustainable and Facile Method for the Selective Recovery of Lithium from Cathode Scrap of Spent  $\text{LiFePO}_4$  Batteries [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2019,7(6): 5626 – 5631.
- [9] Xin Y, Guo X, Chen S, et al. Bioleaching of valuable metals Li, Co, Ni and Mn from spent electric vehicle Li-ion batteries for the purpose of recovery [J]. *Journal of Cleaner Production*. 2016,116:249 – 258.
- [10] Georgi-Maschler T, Friedrich B, Weyhe R, et al. Development of a recycling process for Li-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*. 2012,207:173 – 182.
- [11] Li J, Wang G, Xu Z. Environmentally-friendly oxygen-free roasting/wet magnetic separation technology for in situ recycling cobalt, lithium carbonate and graphite from spent  $\text{LiCoO}_2$ /graphite lithium batteries [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016,302(1): 97 – 104.
- [12] Xiao J, Li J, Xu Z. Recycling metals from lithium ion battery by mechanical separation and vacuum metallurgy [J]. *J Hazard Mater*. 2017,338:124 – 131.
- [13] Yang Y, Okonkwo EG, Huang G, et al. On the sustainability of lithium ion battery industry—A review and perspective [J]. *Energy Storage Materials*. 2021,36:186 – 212.
- [14] He L P, Sun S Y, Song X F, et al. Leaching process for recovering valuable metals from the  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  cathode of lithium-ion batteries [J]. *Waste Management*, 2017,64(6):171 – 181.
- [15] Zheng X, Gao W, Zhang X, et al. Spent lithium-ion battery recycling-Reductive ammonia leaching of metals from cathode scrap by sodium sulphite [J]. *Waste Management*. 2017,60:680 – 688.
- [16] Prabakaran G, Barik SP, Kumar N, et al. Electrochemical process for electrode material of spent lithium ion batteries [J]. *Waste Manag*. 2017,68:527 – 533.
- [17] Meshram P, Pandey B, Mankhand T. Hydrometallurgical processing of spent lithium ion batteries (LIBs) in the presence of a reducing agent with emphasis on kinetics of leaching [J]. *Chemical Engineering Journal*. 2015,281:418 – 427.

- [18] 易爱飞,朱兆武,张健,等. 废旧三元电池正极活性材料盐酸浸出液中钴锰共萃取分离镍锂[J]. 有色设备,2018(4):4-9.
- [19] He LP, Sun SY, Yu JG. Performance of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  prepared from spent lithium-ion batteries by a carbonate co-precipitation method[J]. *Ceramics International*. 2018,44(1):351-357.
- [20] Zhang X, Bian Y, Xu S, et al. Innovative application of acid leaching to regenerate  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  cathodes from spent lithium-ion batteries[J]. *ACS Sustainable Chemistry Engineering* 2018, 6(5):5959-5968.
- [21] Zhou H, Zhao X, Yin C, et al. Regeneration of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  cathode material from spent lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*. 2018, 291:142-150.
- [22] Zhang X, Xie Y, Cao H, et al. A novel process for recycling and resynthesizing  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  from the cathode scraps intended for lithium-ion batteries[J]. *Waste Management*. 2014,34(9):1715-1724.
- [23] Shi Y, Chen G, Liu F, et al. Resolving the Compositional and Structural Defects of Degraded  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  Particles to Directly Regenerate High-Performance Lithium-Ion Battery Cathodes[J]. *ACS Energy Letters*. 2018,3(7):1683-1692.
- [24] Shi Y, Zhang M, Meng YS, et al. Ambient - Pressure Relithiation of Degraded  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ ) via Eutectic Solutions for Direct Regeneration of Lithium-Ion Battery Cathodes[J]. *Advanced Energy Materials*. 2019:1900454.

## Progress of Research on Recycle of Spent Ternary Material

FEI Zi-tong, YANG Xuan, DONG Peng, MENG Qi, ZHANG Ming-yu

**Abstract:** Developing new energy vehicles (NEV) is an important measure to achieve the goal of “Double Carbon”. As the major power source of NEV, ternary lithium ion batteries have been increased by years in both production and sales, which leads to an explosive generation of used ternary lithium ion batteries. The recycle of used ternary lithium ion batteries has multiple benefits in terms of resource, environmental protection, economy and so on. In this paper, the research progress in recent years on the recycle of used ternary lithium ion batteries is introduced, including the pre-treatment and recycling technologies of these batteries. The recycling technologies include pyrometallurgical process, hydrometallurgical process, direct regeneration, etc. The merits and defects of these technologies are analyzed and the developmental direction of recycling spent ternary material is expected.

**Key words:** spent ternary material; recycle; direct regeneration; hydrometallurgy



(上接第 14 页)

## Waste Heat Boiler Developed by China ENFI for Nonferrous Metallurgy

CHEN Feng-sheng, CHEN Qin

**Abstract:** The characteristics and structure of the waste heat boiler for nonferrous metallurgy is introduced, followed by the development history, technical breakthrough and part of track records of China ENFI in terms of the WHBs for nonferrous metallurgy. Finally, the technological superiority and application cases of the mechanical rapping ash removal device are presented. The device is a patented product of China ENFI.

**Key words:** waste heat boiler; mechanical rapping; patented technology

