

冶炼工艺

引文格式:王燕,李金辉,欧阳剑,等. 无机酸浸出电解后三元正极粉末工艺研究[J]. 中国有色冶金, 2025, 54(3): 47–55.

WANG Yan, LI Jinhui, OUYANG Jian, et al. Process of ternary cathode powder after inorganic acid leaching electrolysis [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025, 54(3): 47–55.

无机酸浸出电解后三元正极粉末工艺研究

王 燕, 李金辉, 欧阳剑, 何 莹, 郑卓群

(江西理工大学 化学化工学院, 江西 赣州 341000)

[摘 要] 针对目前回收废旧锂离子电池工艺的高酸耗和高能耗问题, 本文以电解后的废旧 523 型镍钴锰正极材料为原料, 硫酸 + 盐酸羟胺作为浸出剂, 进行了镍钴锰浸出试验, 考察了各工艺条件对浸出率的影响, 并对浸出前后的正极材料进行了表征分析, 还对浸出过程进行了动力学分析, 得到以下主要结论。该体系较优浸出条件为盐酸羟胺浓度 1.5 mol/L、硫酸浓度 1 mol/L、浸出温度 75 ℃、液固比 25 mL/g、浸出时间 60 min, 此时镍、钴、锰的浸出率分别为 96.84%、99.87%、97.35%; XRD 谱图分析表明, 浸出后的物质几乎没有峰, 只有微弱的 NiO 和 MnO₂ 的峰偏移, SEM 图分析表明, 浸出后正极材料呈现出小块的破碎粉末, 表明其中的有价金属已被浸出; 浸出动力学研究表明, 本试验的浸出过程适合采用 Avrami 方程进行拟合, 镍、钴、锰的活化能分别为 8.377 9 kJ/mol、4.683 6 kJ/mol、4.961 4 kJ/mol, 浸出温度对反应速率常数的影响不大, 浸出过程受扩散控制。本研究结果为废旧锂离子电池的回收提供了有效的湿法浸出工艺, 并为相关领域的理论研究与应用提供了参考。

[关键词] 废旧锂离子电池; 废旧 523 型镍钴锰电池; 镍钴锰回收; 湿法浸出; 硫酸 + 盐酸羟胺; 酸耗; 能耗

[中图分类号] TF815; TF803.2 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)03-0047-09
DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.03.005

近年来, 废旧锂离子电池量不断累积, 其中含有大量有毒金属成分和电解质^[1-3], 未经科学处理的废弃锂离子电池若直接进入自然环境, 其含有的重金属及有机电解质将对土壤生态系统和地下水系统构成严重污染风险, 并通过生物富集作用威胁人类健康安全; 此外, 受损电池中的电解质和高密度能量会使锂离子电池燃烧, 这种不受控制的放热反应即

锂离子电池热失控现象^[4,5], 极易引发火灾。

目前, 三元正极材料的有价金属回收多采用高温焙烧及湿法冶金技术^[6,7]。例如刘晓健等^[8]采用中药渣和草酸联合浸出法, 在 650 ℃ 下处理正极粉末 10 min 将其转化为 Li₂CO₃、Ni、Co、MnO, 并用 5 mol·L⁻¹ 草酸选择性萃取 20 min, 可回收约 99.6% Li。谢飞等^[9]采用氢将 LiCoO₂ 和 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 在 450 ℃ 下还原为可溶性 LiOH, 虽降低了焙烧温度, 但仍需一定的高温。陈良等^[10]对正极粉末采用 5% NaOH 除 Al 后, 再用 4 mol SO₄ + 10% v/v H₂O₂ 溶液 85 ℃ 浸出 120 min, Co 浸出率达到 95%, 该工艺步骤繁琐, 增加了流程复杂性。

本文采用硫酸 + 盐酸羟胺作为浸出剂, 利用盐酸羟胺还原有价金属离子, 避免了焙烧过程, 不但可

[收稿日期] 2024-10-26 [修订日期] 2024-12-11

[录用日期] 2024-12-15 [出版日期] 2025-06-01

[第一作者] 王燕(2000—), 女, 内蒙古巴彦淖尔人, 硕士, 研究方向为资源回收再利用。

[通信作者] 李金辉(1978—), 男, 河南郑州人, 博士, 教授, 研究方向为资源高效利用、冶金物理化学新方法。

[基金项目] 国家自然科学基金(52064018); 高等学校井冈山学者特聘教授计划; 河南省科技攻关计划资助(242102240016)。

降低酸耗而且降低了能耗。试验以电解后三元正极粉末为原材料,通过浸出回收 Ni、Co、Mn 金属;考察了盐酸羟胺浓度、硫酸浓度、浸出温度、液固比、浸出时间等对镍、钴、锰三种金属浸出率的影响,并进行了动力学分析。该研究结果为废锂离子电池的高效回收利用提供了参考。

1 试验介绍

1.1 试验材料及表征

本试验材料为电解后三元电池正极粉末。废旧正极材料在电解过程中 Li^+ 不断脱出,导致结构坍塌,镍钴锰粉末和铝箔进行分离, Li^+ 溶解到溶液中,镍钴锰粉末以沉淀的形式存在于电解液中。对电解液进行过滤,将沉淀烘干,得到试验材料。材料形貌如图 1 所示。



图 1 试验材料形貌

Fig.1 Experimental material appearance

称量 0.1 g(精确到 0.000 1 g)的正极粉末材料放置于 100 mL 烧杯中,在其中加入 40 mL 王水,常温下搅拌反应 1 h;将浸出液过滤,用 5% 硝酸溶液定容到 50 mL 容量瓶,再用 5% 硝酸溶液将浸出液稀释 100 倍,确保其中金属离子含量处在 ICP-OES(电感耦合等离子体发射光谱法)的准确测量区间内。然后采用 ICP-OES 分别对 Ni、Co、Mn 元素的含量进行测量,结果如表 1 所示。

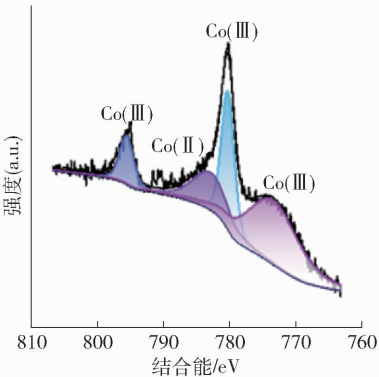
表 1 电解后三元正极粉末金属含量
(质量百分比)

Table 1 Metal content of ternary positive electrode powder after electrolysis(mass percent) %

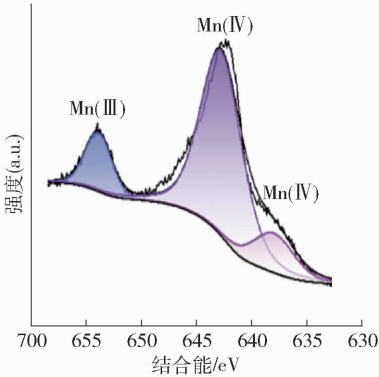
元素	Ni	Co	Mn
含量	13.42	5.23	7.76

由表 1 可知,三元电池正极粉末材料以镍钴锰为主,从三个金属元素组分含量分析,该电池属于高

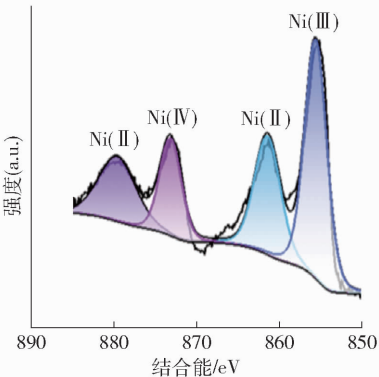
含量镍、低含量钴、中锰含量型三元电池^[11]。
为确定材料中有价金属的价态,对材料进行 XPS 测定,结果如图 2 所示。



(a) 正极材料中Co价态



(b) 正极材料中Mn价态



(c) 正极材料中Ni价态

图 2 试验材料 XPS 谱图

Fig.2 XPS spectra of experimental materials

由图 2 可知,试验所用的材料中金属钴的价态有二价、三价,锰的价态有二价、三价、四价,镍的价态有二价、三价、四价,对比原电池正极材料,电解过程中镍钴锰的价态未发生变化,因此在浸出过程中需要采用还原剂降低金属价态,利于金属浸出。

1.2 试验原理

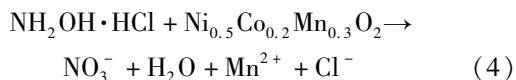
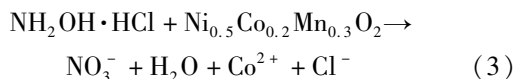
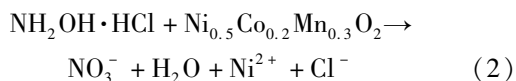
在试验过程中,采用盐酸羟胺与硫酸混合溶液

作为浸出剂对电解后三元正极材料粉末进行浸出。

硫酸属于强酸,能够完全电离,其作用主要是提供酸性环境,与材料中的金属结合形成可溶性金属硫酸盐,浸出材料中的金属离子^[12]。硫酸的电离方程式见式(1)。



正极材料中含有高价态的镍、钴、锰金属元素,盐酸羟胺具有较强的还原性,可以降低过渡金属的价态,加速过渡金属氧化物在酸性溶液中的浸出,同时降低硫酸的酸耗^[13]。发生的主要化学反应见式(2)~(4)。



在硫酸与盐酸羟胺的混合浸出剂中,硫酸提供酸性环境,而盐酸羟胺通过提高氧化还原电位,降低镍、钴、锰的高价态,从而增强有价金属离子的浸出效率。

1.3 试验方法及流程

酸浸试验工艺研究:称量 1 g 正极粉末置于 250 mL 圆底烧瓶中,加入混合溶液浸出剂,在盐酸羟胺浓度(0~2.5 mol/L)、硫酸浓度(0~2.5 mol/L)、液固比(10~75 mL/g)、浸出温度(45~105 ℃)、浸出时间(20~120 min)范围内,考察不同浸出条件对金属离子浸出率的影响;将酸浸结束后的浸出液进行过滤、定容、稀释后,采用 ICP 进行检测,分析得到 Ni、Co、Mn 三种金属的最佳浸出条件,并计算该条件下的最佳浸出率;最后,将最佳条件下浸出后粉末经过过滤和干燥后进行表征分析。

本试验的流程设计如图 3 所示。首先,对废弃 523 型镍钴锰锂离子电池进行预处理;然后进行电解,剥离正极材料与铝箔,且选择性分离 Li,将 Li 溶解在电解液中,对电解液进行过滤获得了正极材料的粉体;之后,采用盐酸羟胺和硫酸混合溶液作为浸出剂浸出电池正极材料。

1.4 分析及计算方法

对稀释后的浸出液采用 ICP-OES 法测定 Ni、Co、Mn 元素含量, Ni、Co、Mn 浸出率的计算见式(5)。

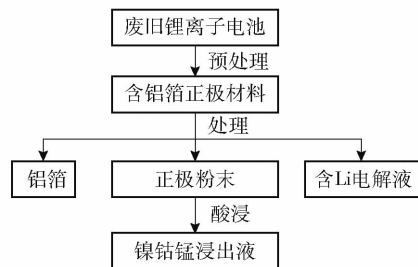


图 3 试验流程设计

Fig. 3 Experimental process design

$$\eta = \frac{n \times C \times V_0}{m_0 \times \omega} \quad (5)$$

式中: η 为金属浸出率,%; n 为稀释倍数; C 为溶液中金属的质量浓度, g/L; V_0 为浸出液的定容体积, L; m_0 为样品质量, g; ω 为金属的质量分数, %。

2 浸出工艺试验结果与分析

2.1 盐酸羟胺浓度对浸出率的影响

在研究范围内初步选定适中的各个量进行试验,采用控制变量法,固定试验条件硫酸浓度 0.25 mol/L、浸出温度 70 ℃、液固比 50 mL/g、浸出时间 60 min,考察盐酸羟胺浓度分别为 0 mol/L、0.5 mol/L、1 mol/L、1.5 mol/L、2 mol/L、2.5 mol/L、3 mol/L 时对金属浸出率的影响,结果见图 4。

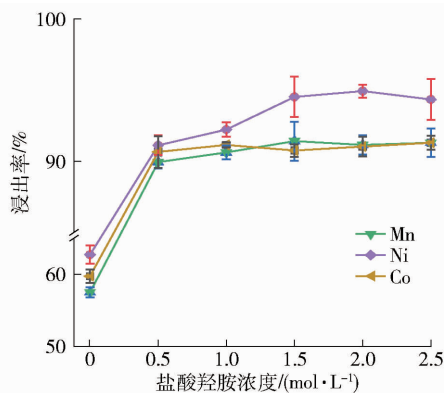


图 4 盐酸羟胺对浸出率的影响

Fig. 4 Effect of hydroxylamine hydrochloride on the leaching rate

由图 4 可知,在不加入盐酸羟胺的情况下,镍、钴、锰的浸出率在 60% 左右,随着盐酸羟胺浓度的增加,浸出率呈现显著上升趋势。当盐酸羟胺浓度增加到 0.5 mol/L 后, Ni、Mn 浸出率的变化较为缓慢,并逐渐趋于稳定。当浓度增加到 1.5 mol/L 后,

Co 的浸出率变化较为缓慢,并趋于稳定,镍、钴、锰的浸出率分别为 95.37%、91.67%、92.19%。因此,综合考虑后选择盐酸羟胺浓度为 1.5 mol/L 作为最佳浸出条件,并基于这一条件继续对后续参数进行研究。

2.2 硫酸浓度对浸出率的影响

固定试验条件盐酸羟胺浓度 1.5 mol/L、浸出温度 70 ℃、液固比 50 mL/g、浸出时间 60 min,考察硫酸浓度分别为 0 mol/L、0.25 mol/L、0.5 mol/L、0.75 mol/L、1 mol/L、1.25 mol/L、1.5 mol/L、1.75 mol/L 时对 3 种金属浸出率的影响,结果见图 5。

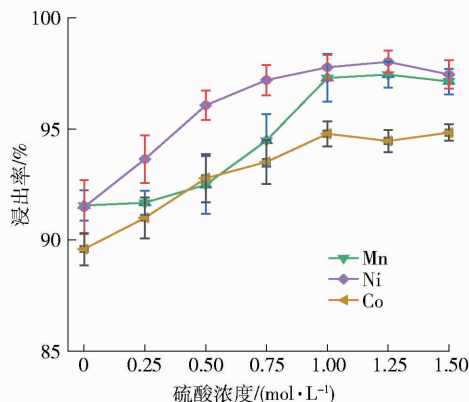


图 5 硫酸浓度对浸出率的影响

Fig. 5 Effect of sulfuric acid concentration on leaching rate

由图 5 可知,在不加入硫酸时,镍、钴、锰的浸出率可达 90% 左右,随着硫酸的逐渐加入,三种金属的浸出率呈上升趋势;在硫酸浓度为 1 mol/L 时浸出率达到峰值,此时镍、钴、锰的浸出率分别为 94.75%、98.25%、97.25%;当硫酸浓度超过 1 mol/L 后,浸出率曲线变化平缓,基本不变。因此,选择硫酸浓度 1 mol/L 作为最佳浸出条件,并基于这一条件继续对后续参数进行考察。

2.3 浸出温度对浸出率的影响

固定试验条件盐酸羟胺浓度 1.5 mol/L、硫酸浓度 1 mol/L、浸出时间 60 min、液固比 50 mL/g,考察浸出温度分别为 45 ℃、60 ℃、75 ℃、90 ℃、105 ℃ 时对 3 种金属浸出率的影响,结果见图 6。

由图 6 可知,随着温度的升高,Ni、Co、Mn 的浸出率不断增加,当温度超过 75 ℃ 后,浸出率呈下降趋势。浸出率在温度为 75 ℃ 时达到峰值,此时镍、钴、锰的浸出率分别达到 95.16%、97.25%、

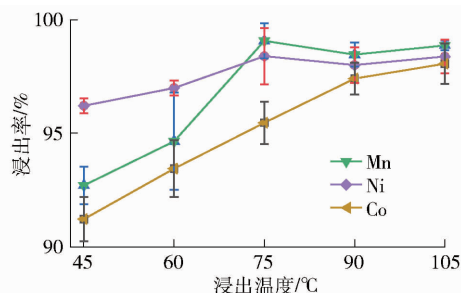


图 6 浸出温度对浸出率的影响

Fig. 6 Effect of leaching temperature on leaching rate

98.25%。由于盐酸羟胺受温度的影响较大,温度较高时,盐酸羟胺易受热分解。因此,选择浸出温度 75 ℃ 作为最佳浸出条件,并基于这一条件继续对后续参数进行考察。

2.4 液固比对浸出率的影响

固定试验条件盐酸羟胺浓度 1.5 mol/L、硫酸浓度 1 mol/L、浸出时间 60 min、浸出温度 75 ℃ 条,考察液固比分别为 10 mL/g、15 mL/g、20 mL/g、25 mL/g、50 mL/g、75 mL/g 时对 3 种金属浸出率的影响,结果见图 7。

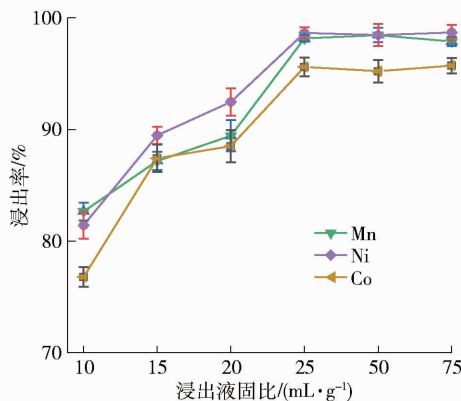


图 7 液固比对浸出率的影响

Fig. 7 Effect of liquid-solid ratio on leaching rate

由图 7 可知,随着液固比的增加,3 种金属离子的浸出率显著上升趋势,这是因为液固比增加,同样质量的固体粉末所对应的浸出剂溶液增加,未反应的固体粉末量减少,从而浸出率增加。当液固比为 25 mL/g 时,浸出率达到峰值,此后浸出率呈下降趋势;此时,镍、钴、锰的浸出率分别达到 99.14%、96.37%、98.35%。因此,选择液固比 25 mL/g 作为最佳浸出条件,并基于这一条件继续对后续参数进行考察。

2.5 浸出时间对浸出率的影响

固定试验条件盐酸羟胺浓度 1.5 mol/L、硫酸浓度 1 mol/L、温度 75 ℃、液固比 25 mL/g，考察浸出时间分别为 20 min、40 min、60 min、80 min、100 min、120 min 时对 3 种金属浸出率的影响，结果见图 8。

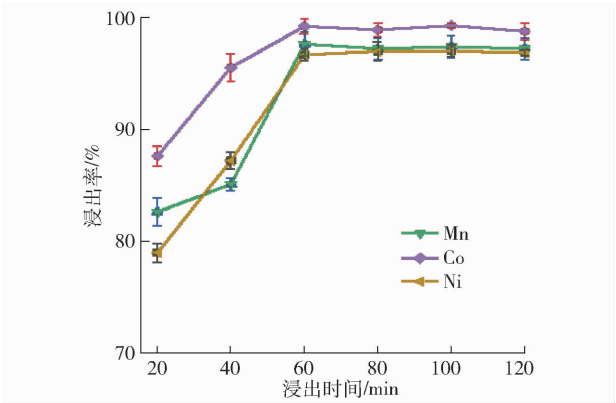


图 8 浸出时间对浸出率的影响

Fig.8 Effect of leaching time on leaching rate

由图 8 可知，随着浸出时间的增加，3 种金属离子的浸出率不断增加，当时间超过 60 min 后，浸出率基本不变，趋于稳定；浸出 60 min 时，反应趋于完全，镍、钴、锰浸出率分别达到 96.84%、99.87%、97.35%。因此，选择浸出时间 60 min 作为最佳浸出条件。

2.6 浸出前后表征分析

2.6.1 XRD 分析

利用 Mini Flex600-C X 射线衍射仪对浸出前后的三元正极粉末进行分析，浸出前后正极材料活性

物质的 XRD 谱图如图 9 所示。

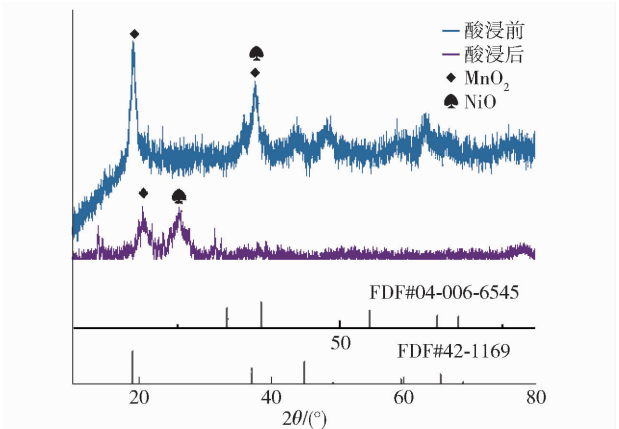


图 9 浸出前后 XRD 图

Fig.9 XRD patterns before and after leaching

对比浸出前后 XRD 谱图，浸出后正极材料活性物质的 XRD 谱中峰的强度明显降低，峰位置发生明显移动。浸出前物质对比标准卡片为 MnO_2 和 NiO ，由于 CoO 含量低，且 XRD 与 MnO_2 相似，故未检测到 CoO 。结合电解前的材料进行分析，酸浸前的物质为 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ ，浸出后由于镍的浸出率为 96.84%、锰的浸出率为 97.35%，而 Co 的浸出率为 99.87%，基本完全浸出。浸出后的物质几乎没有峰，只有微弱的 NiO 和 MnO_2 的峰偏移，与试验结果一致， Ni 、 Co 、 Mn 几乎全部浸出。

2.6.2 扫描电镜分析

利用 MLA 650 F 型场发射扫描电镜观察浸出前后三元正极粉末材料表面的微观结构变化，得到的 SEM 结果如图 10 所示。

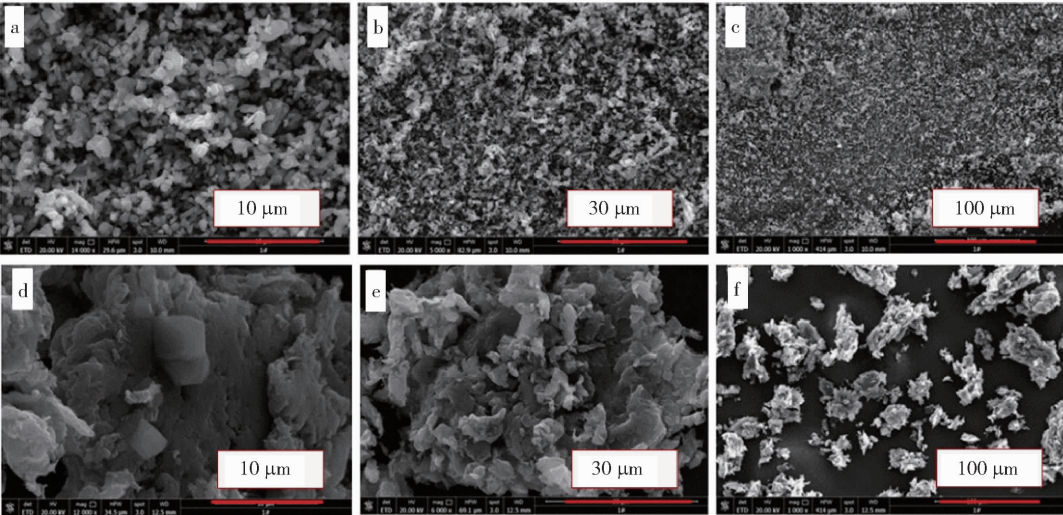


图 10 浸出前后 SEM 图

Fig.10 SEM images before and after leaching

对比浸出前(a、b、c)后(d、e、f) SEM 图,浸出前正极材料呈现出分布均匀的颗粒,浸出后颗粒基本被破坏,处于无定型状态,表面粗糙,呈现出小块的破碎粉末,且浸出后颗粒数量较浸出前明显减少,材料结构发生明显变化,表明其中的有价金属已被浸出。

3 浸出动力学研究

在湿法冶金工艺中的浸出反应为液-固多相反应,其反应速率和物质扩散速度均呈现出相对缓慢的特点^[14]。在实际操作中,浸出反应的有效进行往往依赖于对浸出动力学机制的深入研究。

3.1 浸出动力学模型

金属浸出过程属于典型的液固多相反应,其

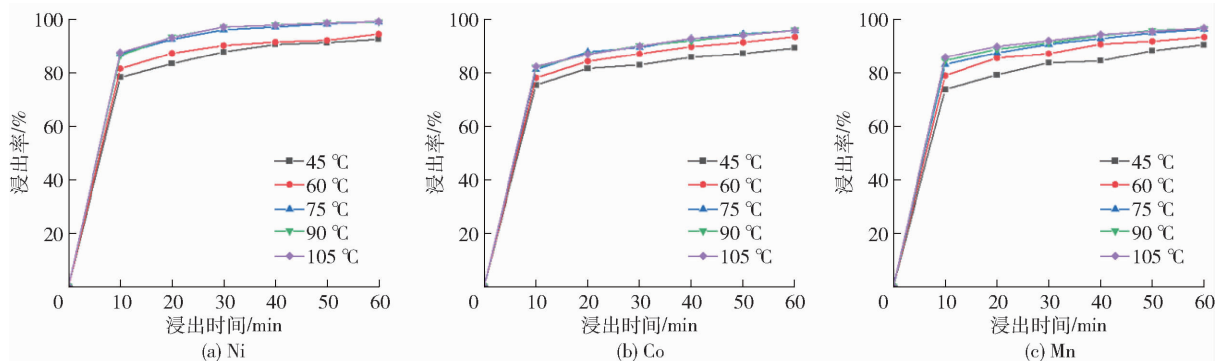


图 11 不同温度下金属浸出率随时间的变化情况

Fig. 11 Changes of metal leaching rate with time at different temperatures

利用传统动力学模型机制假设单一,无法对图 11 的浸出曲线得到较好拟合,而用 Avrami 方程对浸出过程中结构变化的描述能力较强^[18],其拟合系数均在 0.96 以上,具有一定的线性相关。Avrami 方程具体形式见式(7)^[19]。

$$\ln[-\ln(1-w)] = \ln k + n \ln t \quad (7)$$

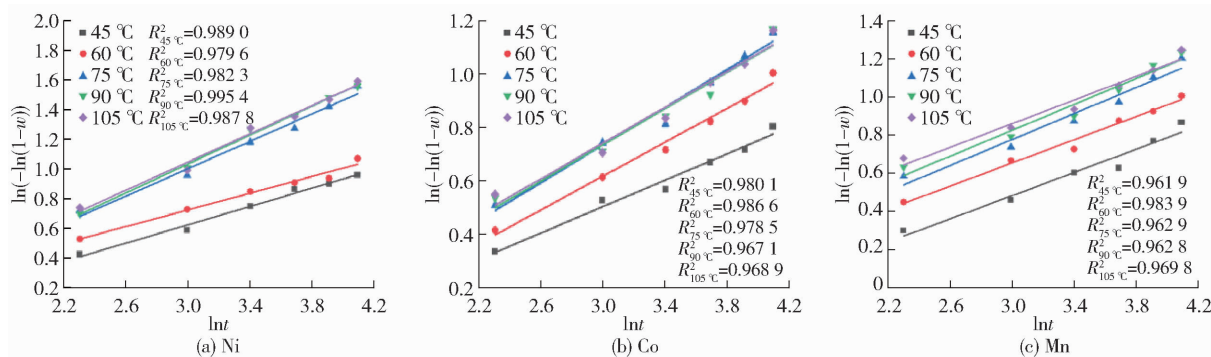
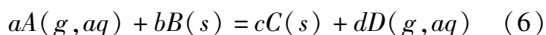


图 12 不同温度下金属浸出拟合曲线

Fig. 12 Fitting curves of metal leaching at different temperatures

浸出过程主要分为两个阶段,即材料表面金属的浸出和毛细孔的扩散浸出^[15]。其中,材料表面的金属浸出反应速度快,时间短;而毛细孔的扩散浸出反应速度慢,时间长^[16]。在大多数液固相反应中,扩散反应通常是控制反应速率的步骤,即表面扩散控制反应^[17]。本试验中的酸浸过程是一个典型的液固两相反应,这种类型的反应通式可用式(6)表示。



3.2 动力学研究过程

不同温度下,反应过程中有价金属镍、钴、锰的浸出率随时间的变化情况如图 11 所示,可以看出,温度的变化对镍、钴、锰浸出率的影响均较小。

由图 12 可以得出,在不同温度条件下镍、钴、锰浸出拟合曲线的反应相关系数 R^2 均大于 0.96,具有较好的线性相关。因此,本试验中镍、钴、锰的浸出过程遵循 Avrami 方程。同时,浸出反应的速率常数 k 与温度之间的关系可以由 Arrhenius 公式来表示^[20],见式(8)。

$$\ln k = \ln A - \frac{Ea}{R} \times \frac{1}{T}$$

(8)

由式(8)可知, $\ln k$ 即为 $\ln[-\ln(1-w)]-n\ln t$ 的截距,因此可以得到不同温度下的反应速率常数,结果见表 2。

表 2 不同温度镍、钴、锰浸出速率常数表(k)

Table 2 Tables of Ni、Co、Mn leaching rate constants at different temperatures (k)

浸出金属元素	$T/^{\circ}\text{C}$	k/s^{-1}	$\ln k$
Ni	45	0.907 274 707	-0.097 31
	60	0.650 665 236	-0.429 76
	75	0.521 555 284	-0.650 94
	90	0.425 304 456	-0.854 95
	105	0.372 905 59	-0.986 43
Co	45	0.977 409 084	-0.022 85
	60	0.775 521 169	-0.254 22
	75	0.728 046 762	-0.317 39
	90	0.623 186 155	-0.472 91
	105	0.591 975 518	-0.524 29
Mn	45	0.510 946 7	-0.671 49
	60	0.631 289 958	-0.459 99
	75	0.699 289 821	-0.357 69
	90	0.774 808 017	-0.255 14
	105	0.892 891 684	-0.113 29

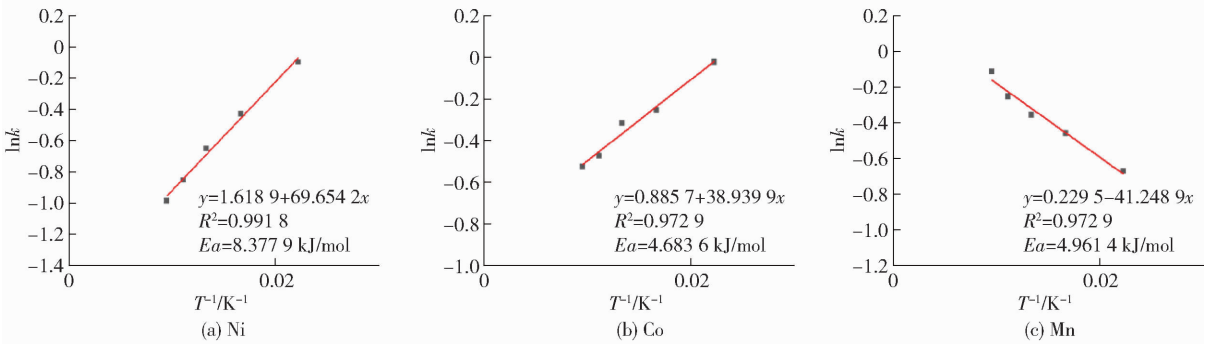


图 13 金属浸出的 Arrhenius 图

Fig. 13 Arrhenius diagram of metal leaching

为了确定浸出反应的控制步骤类型,则需要计算浸出反应的表观活化能值 Ea 。以 $\ln k$ 对 T^{-1} 作图,镍、钴、锰浸出的 Arrhenius 图如图 13 所示,表观活化能值 Ea 即为直线斜率的负值乘以 R (R 取 $8.314\text{ J/mol}\cdot\text{K}$)。

由图 13 可以计算出镍、钴和锰的表观活化能值分别为 $8.377\,9\text{ kJ/mol}$ 、 $4.683\,6\text{ kJ/mol}$ 、 $4.961\,4\text{ kJ/mol}$ 。镍、钴、锰浸出反应的活化能值均介于 $4\sim12\text{ kJ/mol}$ 范围内,且由表 2~4 可看出,浸出温度对反应速率常数的影响不大,综上所述,可以判断出镍、钴、锰的浸出过程受扩散条件控制。

4 结论与展望

本文以电解后废旧 523 型镍钴锰电池正极材料粉末为原料,采用无机盐加无机酸浸出体系,通过单因素试验考察了工艺条件对镍、钴、锰三种金属浸出率的影响,并对浸出前后的正极进行了表征分析,还对浸出过程进行了动力学分析,得到以下主要结论。

1) 结果表明,该体系较优浸出条件为盐酸羟胺浓度 1.5 mol/L 、硫酸浓度 1 mol/L 、浸出温度 $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、液固比 25 mL/g 、浸出时间 60 min ,此时镍、钴、锰的浸出率分别为 96.84% 、 99.87% 、 97.35% 。

2) XRD 谱图分析表明,浸出前物质为 MnO_2 和 NiO ,浸出后的物质几乎没有峰,只有微弱的 NiO 和 MnO_2 的峰偏移, Ni 、 Co 、 Mn 基本完全浸出;SEM 图分析表明,浸出前正极材料呈现出分布均匀的颗粒,浸出后呈现出小块的破碎粉末,表明其中的有价金属已被浸出。

3) 浸出动力学研究表明,本试验的浸出过程不符合传统的动力学模型,但与 Avrami 方程进行拟合则具有很好的线性相关性;根据 Arrhenius 公式求得

浸出过程中镍、钴、锰的活化能分别为 8.377 9 kJ/mol、4.683 6 kJ/mol、4.961 4 kJ/mol,其活化能值均介于 4~12 kJ/mol 范围内,且浸出温度对反应速率常数的影响不大。综上所述,可以判断出镍、钴、锰的浸出过程受扩散条件控制。

[参考文献]

- [1] PAN Y, DONG F. Dynamic evolution and driving factors of new energy development: fresh evidence from China[J]. Technological Forecasting and Social Change, 2022, 176: 121475.
- [2] LI B, HAN S, WANG Y, et al. Feasibility assessment of the carbon emissions peak in China's construction industry: factor decomposition and peak forecast [J]. Science of the total environment, 2020, 706: 135716.
- [3] 王洪, 邓璋琼, 何平. 锂离子电池正极材料锰酸锂的改性[J]. 无机盐工业, 2010(7): 20-22.
WANG Hong, DENG Zhangqiong, HE Ping. Modification of cathode material lithium manganate for lithium ion batteries[J]. Inorganic Salt Industry, 2010(7): 20-22.
- [4] 吉永亮, 李树兴, 陈胜利, 等. 氯化精炼在镍钴湿法冶金中的应用探索[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(1): 38-43.
JI Yongliang, LI Shuxing, CHEN Shengli, et al. Application of chlorination refining in nickel-cobalt hydrometallurgy[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2022, 51(1): 38-43.
- [5] 黄魁, 江雨鑫, 黄嘉妮, 等. 碳热还原法增强废旧锂离子电池中有价金属的浸出效果[J]. 中国有色冶金, 2025, 54(1): 61-68.
HUANG Kui, JIANG Yuxin, HUANG Jiani, et al. Carbon thermal reduction method enhances the leaching effect of valuable metals in spent lithium-ion batteries [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025, 54(1): 61-68.
- [6] 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.
- [7] GALUSHKIN N E, YAZVINSKAYA N N, GALUSHKIN D N. Mechanism of thermal runaway in lithium-ion cells[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2018, 165(7): A1303.
- [8] SWAIN B, JEONG J, LEE J, et al. Hydrometallurgical process for recovery of cobalt from waste cathodic active material generated during manufacturing of lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2007, 167(2): 536-544.

- [9] SHAW-STEWART J, ALVAREZ-REGUERA A, GRESZTA A, et al. Aqueous solution discharge of cylindrical lithium-ion cells[J]. Sustainable Materials and Technologies, 2019, 22: e00110.
- [10] 朱虹, 洪剑波, 彭正军. 废旧锂离子电池回收利用研究进展[J]. 盐湖研究, 2018, 26(3): 70-75.
ZHU Hong, HONG Jianbo, PENG Zhengjun. Research progress on recycling of waste lithium-ion batteries [J]. Salt Lake Research, 2018, 26(3): 70-75.
- [11] ILANKOON I, GHORBANI Y, CHONG M N, et al. E-waste in the international context—A review of trade flows, regulations, hazards, waste management strategies and technologies for value recovery[J]. Waste management, 2018, 82: 258-275.
- [12] 王文龙, 李苏, 孙静, 等. 废旧三元锂电池正极材料资源化再生的研究进展[J]. 工程科学学报, 2023, 45(9): 1470-1481.
WANG Wenlong, LI Su, SUN Jing, et al. Research progress on the recycling of spent ternary lithium battery cathode materials [J]. Journal of Engineering Science, 2023, 45(9): 1470-1481.
- [13] SETHURAJAN M, GAYDARDZHIEV S. Bioprocessing of spent lithium ion batteries for critical metals recovery—A review[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2021, 165: 105225.
- [14] DOBÓ Z, DINH T, KULCSÁR T. A review on recycling of spent lithium-ion batteries [J]. Energy Reports, 2023, 9: 6362-6395.
- [15] HOU J, LU L, WANG L, et al. Thermal runaway of Lithium-ion batteries employing LiN (SO₂F) 2-based concentrated electrolytes[J]. Nature Communications, 2020, 11(1): 5100.
- [16] 马治卿, 高东坡, 马磊. 湿法冶金硫化镍加压浸出过程的建模方法[J]. 有色冶金设计与研究, 2022, 43(4): 14-18.
MA Zhiqing, GAO Dongpo, MA Lei. Modeling method for pressure leaching process of nickel sulfide in hydrometallurgy [J]. Design and Research of Nonferrous Metallurgy, 2022, 43(4): 14-18.
- [17] STICH M, GÖTTLINGER M, KURNIAWAN M, et al. Hydrolysis of LiPF₆ in carbonate-based electrolytes for lithium-ion batteries and in aqueous media[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2018, 122(16): 8836-8842.
- [18] PENG C, LIU F, WANG Z, et al. Selective extraction of lithium (Li) and preparation of battery grade lithium carbonate (Li₂CO₃) from spent Li-ion batteries in nitrate system [J]. Journal of Power Sources, 2019, 415: 179-188.

Process of ternary cathode powder after inorganic acid leaching electrolysis

WANG Yan, LI Jinhui, OUYANG Jian, HE Ying, ZHENG Zhuoqun

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract: Aiming at the problems of high acid consumption and high energy consumption in the current process of recycling waste lithium ion batteries, this paper conducted a nickel cobalt manganese leaching test with waste 523

nickel cobalt manganese cathode material after electrolysis as raw material and sulfuric acid + hydroxylamine hydrochloride as the leaching agent. The influence of each process condition on the leaching rate was investigated, and the positive electrode material before and after leaching was characterized and analyzed. The kinetics analysis of the leaching process was also carried out, and the following main conclusions were obtained. The optimal leaching conditions of the system were as follows: hydroxylamine hydrochloride concentration 1.5 mol/L, sulfuric acid concentration 1 mol/L, leaching temperature 75 °C, liquid-solid ratio 25 mL/g, leaching time 60 min. The leaching rates of nickel, cobalt and manganese were 96.84%, 99.87% and 97.35%, respectively. XRD analysis shows that there is almost no peak after leaching, and only weak peak shift of NiO and MnO₂. SEM analysis shows that the positive electrode material presents small pieces of broken powder after leaching, indicating that the valuable metal in it has been leached. The study of leaching kinetics showed that the leaching process in this experiment was suitable for fitting by Avrami equation. The activation energies of nickel, cobalt and manganese were 8.377 9 kJ/mol, 4.683 6 kJ/mol and 4.961 4 kJ/mol, respectively. The leaching temperature had little effect on the reaction rate constant, and the leaching process was controlled by diffusion conditions. The results of this study provide an effective wet leaching process for the recovery of waste lithium-ion batteries, and provide a reference for theoretical research and application in related fields.

Key words: used lithium-ion batteries; waste type 523 nickel-cobalt-manganese battery; nickel, cobalt and manganese recovery; wet leaching; sulfuric acid + hydroxylamine hydrochloride; acid consumption; energy consumption

有色金属行业 24 项专利被授予第二十五届中国专利奖

近日,国家知识产权局发布关于第二十五届中国专利奖授奖的决定,其中,有色金属行业共有 24 项专利获奖。

专利权人为有研稀土新材料股份有限公司的“稀土矿的冶炼分离方法”专利被授予中国专利金奖;专利权人为九江天赐高新材料有限公司、广州天赐高新材料有限公司的“废旧磷酸铁锂正极粉料的回收利用方法”专利被授予中国专利银奖;专利权人为中国铝业股份有限公司的“一种协同高效氧化铝土矿溶出浆液中硫和有机物的方法”,专利权人为中国恩菲工程技术有限公司、洛阳中硅高科技有限公司的“一种超高纯多晶硅及硅衍生物生产工艺及生产系统”等 22 项专利被授予中国专利优秀奖。

中国专利奖由国家知识产权局和世界知识产权组织联合颁发,是我国专利领域的最高奖项。本届评选经严格推荐、多轮专家评审,最终遴选出 30 项金奖、60 项银奖及 607 项优秀奖等,获奖专利代表了中国技术创新的最高水平。

有色金属行业和企业将积极推动科技创新和产业创新深度融合,培育发展新质生产力,为以中国式现代化全面推进强国建设、民族复兴伟业作出新的更大贡献。

(资料来源:中国有色金属报)