

引文格式:李鹏,杨启军,饶富,等. 钴酸锂与钴白合金废料协同浸出试验研究[J]. 中国有色冶金, 2024, 53(5): 87-94.

LI Peng, YANG Qijun, RAO Fu, et al. Experimental study on the synergistic leaching of LiCoO₂ scrap and cobalt white alloy waste[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(5): 87-94.

钴酸锂与钴白合金废料协同浸出试验研究

李 鹏¹, 杨启军¹, 饶 富², 郑晓洪²

(1. 青海黄河矿业有限责任公司, 青海 格尔木 816000; 2. 中国科学院 过程工程研究所, 北京 100180)

[摘 要] 废锂离子电池不仅富含锂、钴、镍等重要金属资源,还含有重金属、有机污染物等,现有文献的协同浸出方案通常会引入磷、稀土等杂质元素,使金属分离过程更加复杂。本研究以具有氧化性的钴酸锂废料和还原性的钴白合金废料为研究对象,开展了钴酸锂废料-钴白合金协同浸出的试验研究,考察了钴白合金和钴酸锂废料质量比、硫酸浓度、浸出温度、浸出时间等因素对协同浸出的影响,探讨浸出过程机理。结果表明,在质量比0.25、硫酸浓度1 mol/L、浸出温度60℃、浸出时间1 h、固液比50 g/L、搅拌速率375 r/min条件下, Li、Co、Cu和Fe浸出效率分别可达99.83%、97.51%、95.36%和75.6%;协同浸出过程钴白合金溶解产生的Fe²⁺起还原作用,促进LiCoO₂的溶解,同时产生的Fe³⁺可以形成FeOOH沉淀。该方法在实现协同浸出的同时,还减少了化学试剂的引入,为废锂离子电池和钴白合金的清洁高效利用提供了理论和技术支持。

[关键词] 钴酸锂废料; 钴白合金废料; 协同浸出; 清洁利用; Fe²⁺还原; FeOOH沉淀

[中图分类号] X758; TF811 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2024)05-0087-08

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.05.012

锂离子电池具有能量密度高、循环寿命长、无记忆效应等优势,被广泛用于新能源汽车、储能、数码及可移动工具等领域。近年来,电动汽车市场的快速增长极大拉动了锂离子电池的需求,同时也导致大量的废锂离子电池产生^[1]。据推测,到2030年退役锂离子电池量将超过1 100万t,废锂离子电池具有资源和环境双重属性,不仅富含锂、钴、镍等重要金属资源,还含有重金属、有机污染物等^[2-3],若处置不当会对环境及人身安全产生严重威胁。因此,回收废锂离子电池对新能源行业可持续发展及环境保护具有重要意义^[1-3]。

湿法冶金工艺具有原料适应性强、金属回收率高、回收产品纯度及附加值高等优势,已逐渐成为废锂离子电池回收的主流工艺^[4-5]。湿法回收废锂离子电池通常采用浸出、沉淀、萃取、结晶等组合工艺从废锂离子电池中回收锂盐、镍盐、钴盐及锰盐

等^[5-9]。由于钴酸锂和三元材料中存在高价的钴和锰,在浸出时必须加入双氧水(H₂O₂)、亚硫酸钠(Na₂SO₃)、硫代硫酸钠(Na₂S₂O₃)、硫酸氢钠(NaHSO₃)等还原剂才能保证金属的高效浸出^[10-15]。双氧水是最常用的还原剂,能显著提高正极材料的浸出,但双氧水存在易分解、用量大、利用率低及成本高等问题。而亚硫酸钠(Na₂SO₃)、硫代硫酸钠(Na₂S₂O₃)、硫酸氢钠(NaHSO₃)等用作还原剂时会引入大量的钠离子(Na⁺)和硫酸根离子(SO₄²⁻),产生大量的高盐废水,增加回收的环保成本。为实现废锂离子电池清洁高效回收,有学者提出了协同浸出的思路,采用具有还原性的LiFePO₄材料^[16-18]、废镍氢电池^[19]等协同浸出具有氧化性的LiCoO₂正极材料,即保证金属元素高效浸出同时不引入任何氧化剂或还原剂。然而这些协同浸出剂通常会引入磷、稀土等杂质元素,使金属分离过程更加复杂。

钴白合金是铜钴氧化矿经还原熔炼获得的复杂多元合金,钴白合金本身具有还原性,可以作为还原剂。此外,钴白合金主要元素为钴、铁、铜元素,协同

[收稿日期] 2024-04-06 [修订日期] 2024-05-20

[录用日期] 2024-05-21 [出版日期] 2024-10-01

[第一作者] 李鹏(1985—),工程师,主要研究方向为镍钴铜资源综合回收。

浸出废锂离子电池时不会引入额外的杂质元素。因此,本研究以具有氧化性的钴酸锂废料和还原性的钴白合金废料作为研究对象,考察钴白合金和钴酸锂废料质量比、硫酸浓度、浸出温度、浸出时间等因素对协同浸出的影响,并探讨浸出过程机理,以期为废锂离子电池和钴白合金协同处理提供理论和技术支持。

1 试验方法

1.1 试验原料与试剂

本试验所用钴酸锂废料与钴白合金废料由国内某湿法冶炼企业提供。分别采用王水($V_{\text{盐酸}}:V_{\text{硝酸}}=3:1$)将钴酸锂废料和钴白合金废料溶解后,再采用 ICP-OES 分析其中各金属元素的组分含量,得到钴酸锂废料与钴白合金废料中主要金属元素成分,结果如表 1 所示。钴酸锂废料和钴白合金废料的物相结构分别如图 1、2 所示。

表 1 钴酸锂废料和钴白合金废料中的主要元素成分(质量百分比)

Table 1 The main element composition of lithium cobaltate waste and cobalt white alloy waste(mass percent) %

物料	Li	Co	Fe	Cu
钴酸锂废料	7.0	58.0	—	—
钴白合金废料	—	16.68	63.09	8.89

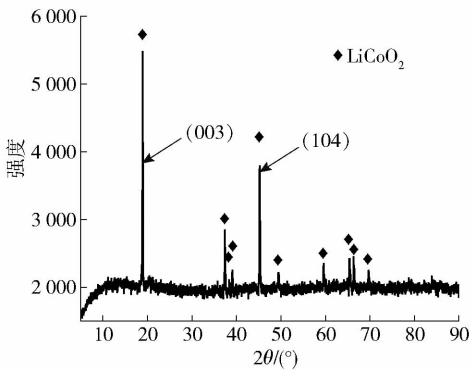


图 1 钴酸锂废料的 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of lithium cobaltate waste

元素分析结果表明,钴酸锂废料的主要金属元素为 Li 和 Co,其中 Li 的质量分数为 7.0%,Co 的质量分数为 58%,钴白合金废料的主要金属元素为 Fe、Co 和 Cu,其中 Co 的质量分数为 16.68%,Fe 的

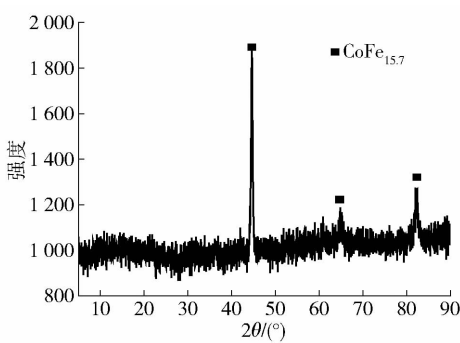


图 2 钴白合金废料的 XRD 图谱

Fig.2 XRD pattern of cobalt white alloy waste

质量分数为 63.09%,Cu 的质量分数为 8.89%。结合 XRD 图谱可知,钴酸锂主要物相为 LiCoO_2 ,钴白合金废料主要物相为 $\text{CoFe}_{15.7}$ 。

研究中涉及的其他化学试剂主要用于样品的溶解、浸出、溶液中各元素组分的分析等,各化学试剂的规格及来源见表 2。

1.2 试验设备与仪器

1) 设备: Mettler ML-104 型分析天平(瑞士 Mettler Toledo 公司),DHG-9070A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海一恒科技有限公司),Mili-Q Direct-8 型超纯水机(美国 Millipore 公司),3HB-3A 循环水式真空泵(郑州长城科工贸有限公司),FE28 型梅特勒台式 pH 计(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司),DF-101SZ 型集热式恒温加热磁力搅拌器(河南省予华仪器有限公司),COOLPEX 型微波消解仪(上海屹尧仪器科技发展有限公司)。

2) 仪器: Agilent 5800VDV 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES),JSM-7610 型热场发射扫描电子电镜(SEM)配备 INCA X-MAX 型 EDS 能谱,UV-9000 紫外分光光度计,Empyrean X 射线衍射仪(XRD)。

1.3 试验原理

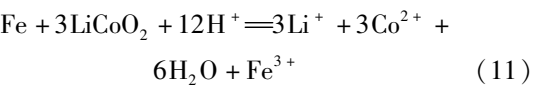
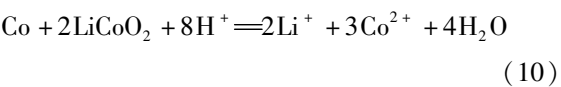
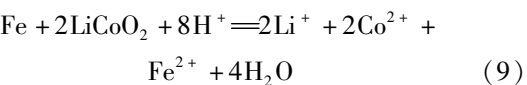
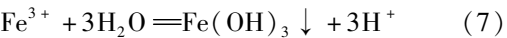
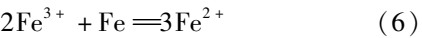
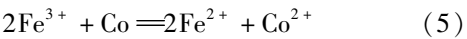
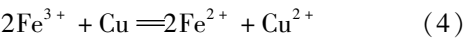
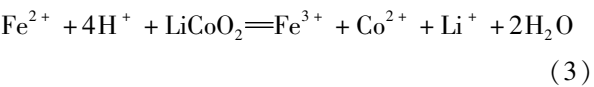
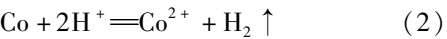
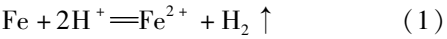
采用酸浸出钴酸锂和钴白合金混合废料时,钴白合金中的单质 Fe 和 Co 易与 H^+ 反应生成 Fe^{2+} 和 Co^{2+} 并产生氢气。 Fe^{2+} 离子具有还原性,可以作为 LiCoO_2 的浸出过程所需的还原剂从而发生式(3)反应, Fe^{2+} 被氧化产生 Fe^{3+} , LiCoO_2 被还原浸出得到 Li^+ 和 Co^{2+} 。式(3)反应产生的 Fe^{3+} 具有氧化性,能够进一步促进单质 Cu、Co 及 Fe 的溶解,发生式(4)~(6)反应。通过控制浸出溶液的 pH 值还可能使 Fe^{3+} 发生式(7)或(8)的水解沉淀,从而控制浸

表 2 研究中涉及的化学试剂及其来源

Table 2 The chemical reagents involved in the study and their sources

编号	名称	化学式	规格	生产商
No. 1	硫酸	H ₂ SO ₄	分析纯	北京化工厂
No. 2	盐酸	HCl	36.0% ~38.0%	北京化工厂
No. 3	硝酸	HNO ₃	65.0% ~68.0%	北京化工厂
No. 4	锂标准溶液	Li	1 000 μg/mL	国家有色金属与电子材料分析测试中心
No. 5	钴标准溶液	Co	1 000 μg/mL	国家有色金属与电子材料分析测试中心
No. 6	铁标准溶液	Fe	1 000 μg/mL	国家有色金属与电子材料分析测试中心
No. 7	铜标准溶液	Cu	1 000 μg/mL	国家有色金属与电子材料分析测试中心
No. 8	盐酸羟胺	H ₃ NO·HCl	99.0%	国药集团化学试剂有限公司
No. 9	乙酸铵	C ₂ H ₇ NO ₂	≥99.0%	国药集团化学试剂有限公司
No. 10	冰乙酸	CH ₃ CO ₂ H	≥99.7%	国药集团化学试剂有限公司
No. 11	邻菲罗啉	C ₁₂ H ₈ N ₂ ·H ₂ O	≥99.0%	国药集团化学试剂有限公司
No. 12	硫酸亚铁铵	(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	≥99.5%	国药集团化学试剂有限公司

出液的铁含量。此外,单质金属 Fe 和 Co 也具有还原性,因而在浸出过程单质金属 Fe 和 Co 也可以作为还原剂发生式(9)~(11)所示反应。



1.4 试验方法

将集热式恒温加热磁力搅拌器加热至设定温度后,向其中放入装有稀硫酸溶液的三口烧瓶。待浸出剂的温度升高至反应温度后,将称量好的一定质量比的钴酸锂废料和钴白合金废料加入至三口烧瓶中,并开启搅拌进行反应并计时,待到反应结束后关闭搅拌,过滤三口烧瓶中的浆料,分别得到滤液和滤

渣。滤渣用纯水洗涤后过滤,得到洗液,滤渣放置烘箱中干燥,干燥后称量滤渣质量并记录;测量滤液和洗液体积并记录。滤液、洗液采用 ICP 分析金属成分,滤渣干燥后采用王水溶解并采用 ICP 分析金属成分。金属浸出效率的计算见式(12)。

$$X_i = (C_{1,i}V_1 + C_{2,i}V_2) / (C_{1,i}V_1 + C_{2,i}V_2 + mw_i) \times 100\% \tag{12}$$

式中: $C_{1,i}$ 为浸出液中对应金属*i*的浓度,g/L; V_1 为浸出液的体积,mL; $C_{2,i}$ 为洗液中对应金属*i*的浓度,g/L; V_2 为洗液的体积,mL; m 为滤渣质量,g; w_i 为滤渣中金属*i*的质量分数,%。

2 结果与讨论

2.1 质量比对协同浸出的影响

在硫酸浓度 1 mol/L、反应温度 80 ℃、反应时间 1 h、搅拌速率 375 r/min、固液比(g/L)50 的条件下,考察钴白合金与钴酸锂废料质量比对协同浸出的影响,结果如图 3 所示。

当钴白合金与钴酸锂废料质量比为 0.10(g/g)时,Li、Fe、Cu 的浸出效率分别为 88.47%、99.55%、93.64%,Co 的浸出效率仅为 65.1%。质量比由 0.10 增加至 0.20 时,Li、Co 的浸出率随着质量比的增加而增加,Cu 和 Fe 的浸出率基本不变,说明钴白合金的加入对钴酸锂的浸出有促进作用。当继续增加质量比至 0.25 时,Li 和 Co 的浸出率分别增加至 99.85% 和 97.25%,而铁的浸出率由 99.5% 降低至

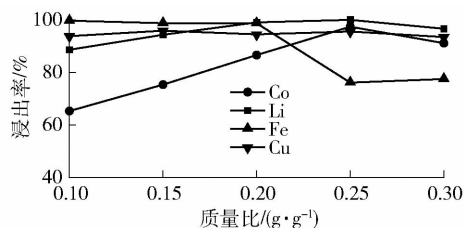


图3 钴白合金与钴酸锂废料质量比对协同浸出的影响

Fig.3 Effect of mass ratio between cobalt white alloy and lithium cobalt oxide waste on collaborative leaching

75%,这可能是因为浸出过程产生的 Fe^{3+} 离子沉淀导致。此后继续增加质量比, Li、Fe、Cu、Co 的浸出率基本保持不变。表3给出了不同质量比条件下浸出渣的组分,从表3可以看出,质量比在 0.10 ~ 0.25 范围内,浸出渣中锂、钴、铁、铜的含量基本相同;当质量比为 0.25 时,浸出渣中钴的含量显著降低,铁的含量增加,这与铁的沉淀有关;继续增加至 0.30 时,铁含量降低的同时钴、锂及铜的含量增加,这可能是由于铁的沉淀对金属离子的吸附造成的。因此,后续试验选择质量比为 0.25。

表3 钴白合金与钴酸锂废料质量比对浸出渣成分的影响(质量百分比)

Table 3 Effect of mass ratio between cobalt white alloy and lithium cobalt oxide waste on the composition of leaching residue (mass percent)

质量比(g/g)	Li/%	Co/%	Fe/%	Cu/%
0.10	2.31	59.0	0.09	0.17
0.15	2.93	57.5	1.00	0.24
0.20	2.92	52.0	1.00	0.35
0.25	1.30	10.0	39.0	0.53
0.30	1.59	37.0	23.0	1.06

2.2 酸浓度对协同浸出的影响

在质量比 0.25、反应温度 80 ℃、反应时间 1 h、搅拌速率 375 r/min、固液比(g/L) 50 的条件下,考察硫酸浓度对协同浸出的影响,结果如图4所示。

从图4可以看出,当硫酸浓度从 0.50 mol/L 增加至 1.0 mol/L 时, Li、Fe、Cu、Co 的浸出率随着硫酸浓度的增加而增加,硫酸浓度为 1.0 mol/L 时, Li、

Co、Cu、Fe 的浸出效率分别为 95.85%、97.25%、95.41%、75.98%。继续增加硫酸浓度至 1.25 mol/L 时, Li、Co、Cu 的浸出率基本不变,而铁的浸出率增加,这可能是由于 H^+ 浓度的增加,浸出液 pH 值下降导致铁的浸出相应增加,此时 Li、Co、Fe、Cu 的浸出率分别为 98.06%、93.13%、97.58% 和 93.60%,基本实现元素的全浸出。因此,为实现较高的 Li、Co、Cu 浸出,及较低的 Fe 浸出,选择最佳硫酸浓度为 1.0 mol/L。

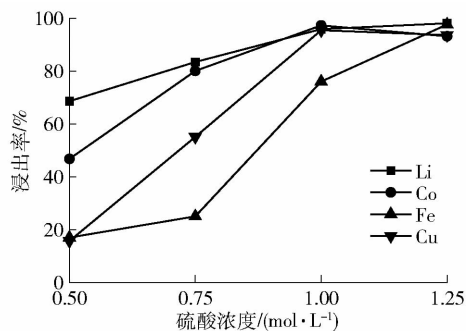


图4 硫酸浓度对协同浸出的影响

Fig.4 Effect of sulfuric acid concentration on synergistic leaching

2.3 浸出温度对协同浸出的影响

在质量比 0.25、硫酸浓度 1 mol/L、反应时间 1 h、搅拌速率为 75 r/min、固液比(g/L) 50 的条件下,考察浸出温度对协同浸出的影响,结果如图5所示。

当反应温度从 40 ℃增加至 90 ℃时, Li 和 Co 的浸出率基本保持不变; Cu 的浸出率先降低再增加最后基本保持稳定,温度为 80 ℃时, Cu 的浸出率达到 97.35%,几乎全部浸出,之后继续增加反应温度 Cu 的浸出缓慢增长;与其他元素不同, Fe 浸出率随着反应温度的增加逐渐降低,最后达到稳定,当反应温度为 40 ℃时, Fe 浸出率为 96.77%,反应温度为 60 ℃时, Fe 的浸出率降低至 74.61%,说明升高反应温度有利于浸出液中铁的沉淀,但继续升高反应温度铁的浸出率基本保持不变。因此,最佳浸出温度为 60 ℃。

2.4 浸出时间对协同浸出的影响

在质量比 0.25、硫酸浓度 1 mol/L、浸出温度 60 ℃、搅拌速率 375 r/min、固液比(g/L) 50 的条件下,考察浸出时间对协同浸出的影响,结果如图6所示。

由图6可知,浸出时间为 1 h 时, Li、Co、Cu、Fe

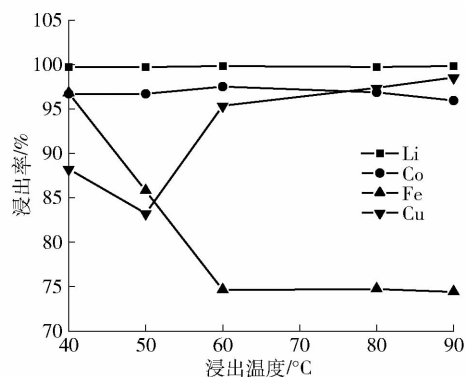


图5 浸出温度对协同浸出的影响

Fig.5 Influence of leaching temperature on collaborative leaching

的浸出效率分别为 99.83%、97.51%、95.36%、74.61%，此时 Li、Co、Fe、Cu 的浸出率基本达到平衡。此后继续增加反应时间，对各金属的浸出影响很小。因此，选择最佳的浸出时间为 1 h。

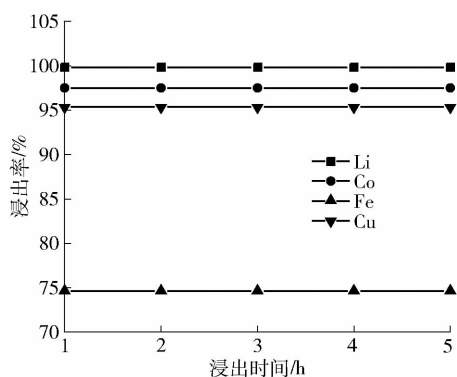


图6 反应时间对协同浸出的影响

Fig.6 Effect of reaction time on synergistic leaching

2.5 搅拌速率对协同浸出的影响

在质量比 0.25、硫酸浓度 1 mol/L、浸出温度 60 °C、浸出时间 1 h、固液比 (g/L) 50 的条件下，考察搅拌速率对协同浸出的影响，结果如图 7 所示。

当搅拌速率为 300 r/min 时，有价金属 (Li、Co、Cu) 浸出效率分别为 95.83%、95.51%、93.36%；继续强化搅拌，各有价金属浸出效率缓慢的上升。当转速升至 375 r/min 时，Li、Co、Cu 浸出效率分别为 99.83%、97.51%、95.36%；继续增加转速至 400 r/min，浸出效率几乎不变。因此，为确保协同浸出过程中能够稳定实现有价金属高效浸出，最佳搅拌速率设置为 375 r/min。

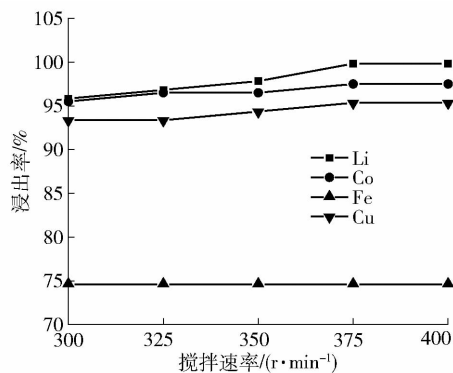
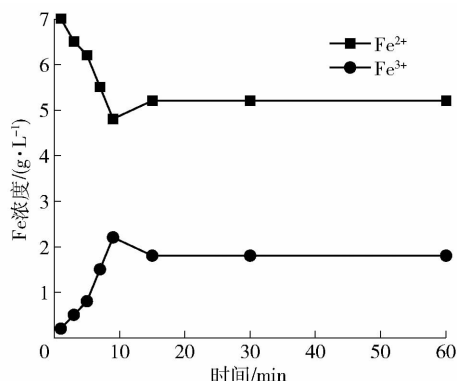


图7 搅拌速度对协同浸出的影响

Fig.7 Effect of stirring speed on collaborative leaching

2.6 协同浸出过程溶液中铁的价态变化规律

为了进一步解释反应过程中溶液 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 离子的浓度迁移转换规律，采用紫外分光光度仪和 ICP-OES 相结合的方法测试反应过程中 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 离子的浓度，结果如图 8 所示。

图8 协同浸出过程 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 离子浓度随着时间变化规律图Fig.8 The change of the concentration of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions with time in the collaborative leaching process

由图 8 可知，随着反应时间增加， Fe^{2+} 离子浓度逐渐减低， Fe^{3+} 铁离子浓度逐渐升高。这是因为反应初始时 H^+ 会先与钴白合金中的 Fe 反应生成 Fe^{2+} ，此时溶液中 Fe^{2+} 离子浓度达到了较高水平。随着时间的推移， Fe^{2+} 离子被 LiCoO_2 氧化成 Fe^{3+} ，溶液中 Fe^{3+} 离子浓度增加，同时 Fe^{2+} 离子浓度降低；反应进行 10 min 时， Fe^{3+} 离子浓度达到峰值，同时 Fe^{2+} 离子浓度达到最低。之后继续延长反应时间， Fe^{3+} 离子浓度和 Fe^{2+} 离子浓度基本维持平衡。

说明在协同浸出过程, Fe^{2+} 离子起到还原剂的作用, 促进 LiCoO_2 的溶解。

2.7 协同浸出过程浸出渣的表征

图9展示了不同硫酸浓度条件下的浸出渣XRD图谱。从图9可以看出, 硫酸浓度低于 1 mol/L 时, 浸出渣物相主要为 LiCoO_2 , 当硫酸浓度达到 1 mol/L 时, 浸出渣中开始出现 FeOOH 物相, 说明此时有铁沉淀生成。在低酸(硫酸浓度为 $0.5 \sim 0.75 \text{ mol/L}$)条件下, 浸出渣的主要物相组成为 LiCoO_2 , 说明钴白合金比 LiCoO_2 更容易与酸反应, 当硫酸用量不足时优先将钴白合金溶解。当硫酸浓度上升到 1 mol/L , 此时硫酸的量在保证钴白合金溶解的同时还能保证 LiCoO_2 的溶解, 同时会有部分的 FeOOH 沉淀生成。

图10为原料以及不同温度下浸出渣的SEM图像。由图10(a)可知, 未反应的钴白合金的形貌为团聚的小颗粒, 而 LiCoO_2 的形貌为大块的平滑块状。图10(b)为浸出温度时 40°C 浸出渣的SEM图像, 浸出渣中大部分颗粒全部呈碎片片状; 图10(c)所示为温度 60°C 时浸出渣的SEM图像, 图中出现较

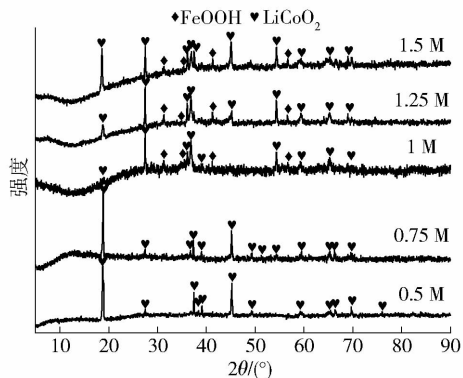


图9 协同浸出渣的XRD图谱

Fig.9 XRD pattern of co-leaching slag

大的块状物体, 结合图9XRD分析可知该物质物相为 FeOOH , 这与图5温度在 60°C 时 Fe 的浸出效率下降 25% 左右相吻合; 继续将温度升至 80°C 后, 浸出渣的微观形貌与 60°C 时相差不大, 这是因为温度继续升高后浸出率没有发生较大变化。

3 结论

本研究利用钴酸锂废料的氧化性和钴白合金的

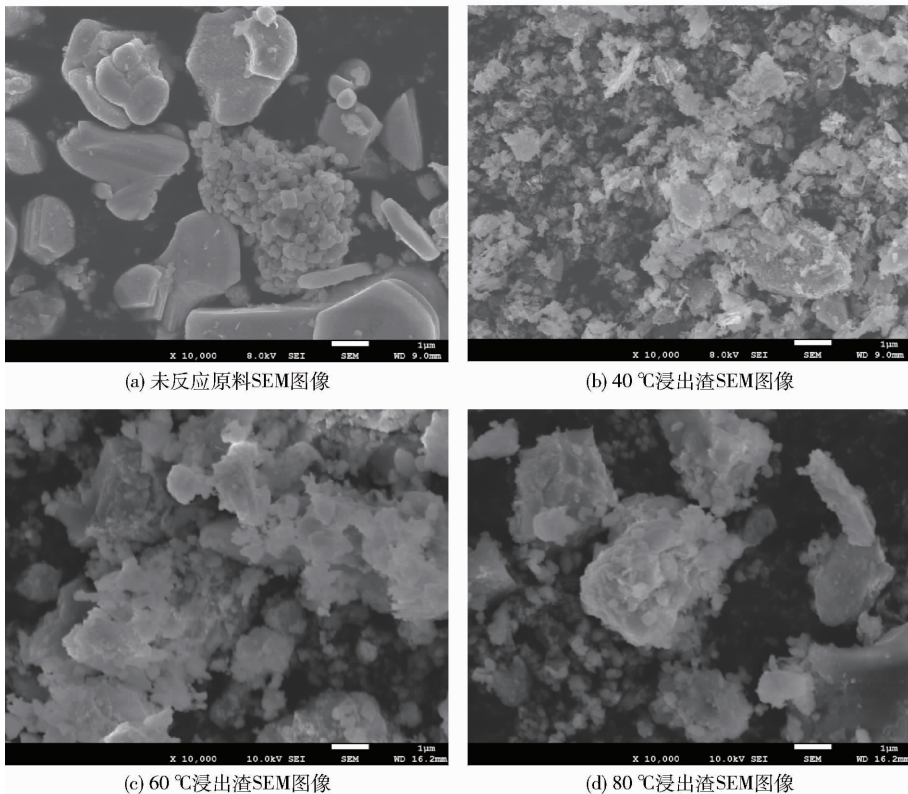


图10 协同浸出渣的SEM图像

Fig.10 SEM image of co-leaching residue

还原性进行了协同浸出试验,考察了钴白合金和钴酸锂废料质量比、硫酸浓度、浸出温度、浸出时间等对浸出的影响,并探讨浸出过程机理,得到以下主要结论。

1) 最佳协同浸出工艺条件为质量比 0.25、硫酸浓度 1 mol/L、浸出温度 60 ℃、浸出时间 1 h、固液比 50 g/L、搅拌速率 375 r/min,在此条件下, Li、Co、Cu 和 Fe 浸出效率分别可达 99.83%、97.51%、95.36% 和 75.6%。

2) 协同浸出过程钴白合金溶解产生的 Fe^{2+} 起还原作用,促进 LiCoO_2 的溶解,同时产生的 Fe^{3+} 可以形成 FeOOH 沉淀。

3) 该方法在实现协同浸出的同时,减少了化学试剂的引入,为废锂离子电池和钴白合金的清洁高效利用提供了理论和技术支持。

[参考文献]

- [1] 郭宇,于刚强,陈标华. 废锂离子电池的冶金回收工艺研究进展[J]. 北京工业大学学报,2024,50(2):230–245.
GUO Yu, YU Gangqiang, CHEN Biaohua. Research progress on metallurgical recovery process of waste lithium batteries [J]. Journal of Beijing University of Technology, 2024, 50(2): 230–245.
- [2] 张颖竞,程洁红,朱铨,等. 用酸浸—生物浸出工艺从废锂离子电池电极材料中回收金属钴铜镍[J]. 湿法冶金,2019,38(1):22–27.
ZHANG Haojing, CHEN Jiehong, ZHU Cheng, et al. Recovery of copper, cobalt and nickel from spent lithium ion batteries by a combined process of acid leaching and bioleaching [J]. Hydrometallurgy of China, 2019, 38(1): 22–27.
- [3] 黄翰林,刘春伟,姚少杰,等. 废锂离子电池的热处理:过程污染物迁移和转化[J]. 过程工程学报,2022,22(3):285–303.
HUANG Hanlin, LIU Chunwei, YAO Shaojie, et al. Review of heat treatment process for spent lithium-ion batteries: from the perspective of pollutant migration and transformation [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2022, 22(3): 285–303.
- [4] 肖海阳,关杰. 从废锂离子电池中酸浸回收金属的研究现状[J]. 广州化工,2018,46(8):13–15,48.
XIAO Haiyang, GUAN Jie. Review on recovering valuable metals from spent lithium-ion batteries by acid leaching[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2018, 46(8): 13–15, 48.
- [5] 杨健,秦吉涛,李芳成,等. 废旧锂离子电池的湿法回收研究进展[J]. 中南大学学报(自然科学版),2020,51(12):3261–3278.
YANG Jian, QIN Jitao, LI Fangcheng, et al. Review of hydrometallurgical processes for recycling spent lithium-ion batteries[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2020, 51(12): 3261–3278.
- [6] 赵磊,殷进,龚佳豪,等. 废锂离子电池正极材料湿法冶金回收技术研究进展[J]. 化工环保,2021,41(3):255–262.
ZHAO Lei, YIN Jin, GONG Jiahao, et al. Research progresses in hydrometallurgical recovery of spent cathode materials from lithium ion batteries [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2021, 41(3): 255–262.
- [7] 李林林,曹林娟,麦永雄,等. 废旧锂离子电池有机酸湿法冶金回收技术研究进展[J]. 储能科学与技术,2020,9(6):1641–1650.
LI Linlin, CAO Linjuan, MAI Yongxiong, et al. Research progress of the organic acid of the hydrometallurgical recovery technology in spent Li ion batteries [J]. Energy Storage Science and Technology, 2020, 9(6): 1641–1650.
- [8] 徐政和,刘振达,王树宾,等. 湿法回收废旧锂离子电池有价金属的研究进展[J]. 中国矿业大学学报,2022,51(3):454–465.
XU Zhenghe, LIU Zhenda, WANG Shubin, et al. Review on hydrometallurgical recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2022, 51(3): 454–465.
- [9] 张宜,杨茂麟,徐本军. 硫酸—双氧水浸出废旧锂离子电池中的钴[J]. 电池,2011,41(3):170–171.
ZHANG Yi, YANG Maolin, XU Benjun. Leaching of cobalt from spent Li-ion battery by sulfuric acid-hydrogen peroxide [J]. Battery Bimonthly, 2011, 41(3): 170–171.
- [10] 李卓阳,王碧侠,张晨露,等. 废旧 NCM523 型锂离子电池正极材料中镍和钴的回收[J]. 重庆大学学报,2021,44(10):75–86.
LI Zhuoyang, WANG Bixia, ZHANG Chenlu, et al. Recovery of nickel and cobalt from cathode materials of NCM523 lithium-ion batteries [J]. Journal of Chongqing University, 2021, 44(10): 75–86.
- [11] 陈欢,张银亮,谭群英,等. 从废旧电池正极材料低酸浸出渣中高压酸浸钴镍锰锂试验研究[J]. 湿法冶金,2018,37(5):388–392.
CHEN Huan, ZHANG Yinliang, TAN Qunying, et al. High pressure acidic leaching of low acidic leaching slag of waste battery anode material [J]. Hydrometallurgy of China, 2018, 37(5): 388–392.
- [12] 施丽华,孙水裕,卢创鑫,等. 用硫酸—亚硫酸钠从废旧三元锂离子电池材料中浸出镍钴锰锂[J]. 湿法冶金,2018,37(5):384–387.
SHI Lihua, SUN Shuiyu, LU Chuangxin, et al. Leaching of Co, Ni, Mn and Li from spent ternary lithium-ion batteries using H_2SO_4 - Na_2SO_3 solution [J]. Hydrometallurgy of China, 2018, 37(5): 384–387.
- [13] 陆修远,张贵清,曹佐英,等. 采用硫酸—还原剂浸出工艺从废旧锂离子电池中回收 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ [J]. 稀有金属与硬质合金,2017,45(6):14–23.

- LU Xiuyuan, ZHANG Guiqing, CAO Zuoying, et al. Recovery of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ from spent lithium ion batteries by leaching with H_2SO_4 and reductants [J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2017, 45(6): 14–23.
- [14] 钱王, 张婉玉, 董慧娴, 等. 超声波强化有机酸浸出废旧锂离子电池中钴的实验研究[J]. *广东化工*, 2021, 48(9): 48–49, 84.
- QIAN Wang, ZHANG Wanyu, DONG Huixian, et al. Experimental study on ultrasonic leaching of cobalt from waste lithium-ion battery with organic acid[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2021, 48(9): 48–49, 84.
- [15] 费子桐, 周思源, 董鹏, 等. 退役钴酸锂电池材料回收利用研究趋势[J]. *有色设备*, 2021, 35(4): 1–6.
- FEI Zitong, ZHOU Siyuan, DONG Peng, et al. Trend of research on recycle of used LiCoO_2 Batteries [J]. *Nonferrous Metallurgical Equipment*, 2021, 35(4): 1–6.
- [16] LIU Yan, LYU Weiguang, ZHENG Xiaohong, et al. Near-stoichiometric acidic recovery of spent lithium-ion batteries through induced crystallization [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(8): 3183–3194.
- [17] LI Xiangyun, GAO Shuaibo, ZHOU Fengyin, et al. NaOH-assisted roasting for corecovery of spent LiFePO_4 and LiCoO_2 batteries [J]. *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, 2023, 11(34): 12695–12703.
- [18] ZHOU Xiangyang, YANG Wan, LIU Xiaojian, et al. One-step selective separation and efficient recovery of valuable metals from mixed spent lithium batteries in the phosphoric acid system [J]. *Waste Management*, 2023, 155(1): 53–64.
- [19] LIU Fupeng, PENG Chao, PORVALI Antti, et al. Synergistic recovery of valuable metals from spent nickel-metal hydride batteries and lithium-ion batteries [J]. *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, 2019, 7(19): 16103–16111.

Experimental study on the synergistic leaching of LiCoO_2 scrap and cobalt white alloy waste

LI Peng¹, YANG Qijun¹, RAO Fu², ZHENG Xiaohong²

(1. Qinghai Huanghe Mingting Co., Ltd., Golmud 816000, China;

2. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100180, China)

Abstract: Spent lithium-ion batteries are not only rich in lithium, cobalt, nickel and other important metal resources, but also contain heavy metals, organic pollutants, etc. The synergistic leaching scheme of the existing literature usually introduces impurity elements such as phosphorus and rare earth, which makes the metal separation process more complicated. In this study, lithium cobalt oxide waste with oxidability and cobalt white alloy waste with reducibility were taken as the research objects, and the experimental study on the synergistic leaching of lithium cobalt oxide waste-cobalt white alloy was carried out. The effects of mass ratio of cobalt white alloy and lithium cobalt oxide waste, sulfuric acid concentration, leaching temperature, leaching time and other factors on the synergistic leaching were investigated, and the mechanism of leaching process was discussed. The results show that under the conditions of mass ratio 0.25, sulfuric acid concentration 1 mol/L, leaching temperature 60 °C, leaching time 1 h, solid-liquid ratio 50 g/L and stirring rate 375 r/min, the leaching efficiencies of Li, Co, Cu and Fe can reach 99.83%, 97.51%, 95.36% and 75.6%, respectively. The Fe^{2+} produced by the dissolution of cobalt white alloy in the synergistic leaching process plays a reducing role, which promotes the dissolution of LiCoO_2 , and the generated Fe^{3+} form FeOOH precipitation. This method not only achieves synergistic leaching, but also reduces the introduction of chemical reagents, which provides theoretical and technical support for the clean and efficient utilization of waste lithium ion batteries and cobalt white alloys.

Key words: lithium cobalt oxide waste; cobalt white alloy waste; synergistic leaching; clean utilization; Fe^{2+} reduction; FeOOH precipitation