

冶炼工艺

引文格式: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 of valuable metals from waste lithium ion batteries[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025, 54(1): 61-68.

碳热还原法增强废旧锂离子电池中有价金属的浸出效果

黄魁^{1,2}, 江雨鑫¹, 黄嘉妮¹, 魏琳¹, 李梓玮¹, 蓝红艳¹, 韦晓丹¹

(1. 广西大学 资源环境与材料学院, 广西 南宁 530004; 2. 广西高校环境保护重点实验室, 广西 南宁 530004)

[摘要] 本文以废旧锂离子电池正极材料为研究对象,采用碳热还原-浸出的方法提取其中有价金属,从金属价态变化、浸出活化能、浸出率等方面进行分析。结果表明,最佳焙烧条件为焙烧温度650℃、焙烧时间2.0h、碳添加量10wt%;最佳浸出条件为3mol/L H₂SO₄、浸出温度60℃、固液比100g/L、反应时间90min,此时Li、Ni、Co、Mn的浸出率最高分别可达93.10%、98.91%、99.34%、99.26%。采用未反应收缩核模型对浸出动力学数据进行拟合,Ni、Co、Mn的活化能分别为40.09kJ/mol、41.04kJ/mol、14.30kJ/mol。相较于传统酸浸方法,碳热还原可增强Ni、Co、Mn的浸出,浸出率均有大幅增加,浸出活化能更低,更易于废旧锂离子电池中有价金属的浸出。

[关键词] 废旧锂离子电池;碳热还原;硫酸;浸出;动力学

[中图分类号] TF803 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)01-0061-08

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.01.007

近年来,新能源汽车行业蓬勃发展,但锂离子电池的寿命一般在3~5年^[1],根据国际能源署的统计数据,到2030年,预计约有1100万t锂离子电池达到其使用寿命^[2]。锂离子电池中含有丰富的Li、Ni、Co、Mn等元素,若处置不当不仅会导致重金属污染,还会造成资源浪费,因此锂离子电池绿色回收成为必然趋势。

目前,锂离子电池的回收主要围绕正极材料展开,其主要回收方式有火法回收、湿法浸出等^[3]。

火法回收工艺简单、可同时处理不同类型的电池,但其能耗较高且不利于后续Li的回收^[4];湿法回收是一种成熟的金属离子分离方法,具有金属分离回收率高、能耗低等优点,在采用无机酸浸时往往需要添加H₂O₂、Na₂SO₃等还原剂以提高金属的浸出效率,而某些具有还原性的有机酸则可以很好地弥补这一缺点,但有机酸价格较高且会增加酸浸废液的处理难度;生物浸出则是利用微生物代谢产生的分泌物来溶解电极材料,虽具有能耗低、绿色环保的显著优点,但菌群培养周期长且金属浸出率低的缺点限制了大规模应用^[5]。将火法和湿法结合可综合两者的优点,降低还原成本,减少回收过程中Li的损失,提高有价金属的回收率^[6-7]。

碳热还原回收废旧锂离子电池中有价金属的方法虽已有报道,但关于碳热还原后金属浸出增强机理尚未有详细研究,本文从金属价态变化、浸出活化能、浸出率等方面进行分析,探究最佳焙烧条件和酸

[收稿日期] 2024-09-28

[第一作者] 黄魁(1981—),男,广西柳州人,博士,副教授,研究方向为动力电池材料回收、冶炼废物处理与资源化。

[基金项目] 广西自然科学基金资助项目“废旧锂离子电池电极材料的热解机理及钴的提取”(2018GXNSFAA281261);国家级大学生创新创业训练计划支持项目“还原焙烧-分步浸出回收废旧三元锂电池中有价金属的研究”(202310593043)。

浸条件,并采用未反应收缩核模型对浸出动力学数据进行拟合,探究碳热还原对酸浸的影响。

1 试验介绍

1.1 试验材料及主要设备仪器

采用从市面上回收的废旧三元锂电池为原材料,主要试剂为氯化钠、氢氧化钠、硫酸、盐酸、硝酸和过氧化氢以及碳粉(均为分析纯)。

主要试验仪器及设备:EX225/AD型电子天平(1/1000)、SK3-2-10-8型程控管式炉、SHA-B型水浴恒温振荡器、HJ-6型电热板、Optima8000DV型电感耦合等离子发射光谱仪、Rigaku D/MAX 2500V型X射线衍射仪、Sigma300型原位SEM纳米力学性能测试系统。

1.2 试验方法

1)碱浸处理。对废旧NCM进行放电处理,手动拆解并分离出正极,采用碱浸法(1 mol/L NaOH、60℃、150 r/min、60 min)去除铝箔,真空抽滤后反复洗涤,烘干、研磨并过100目(0.165 mm)筛,得到本试验所用的正极材料(含粘结剂)。正极材料经消解(王水法)后用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)测定。

2)碳热还原。将碱浸处理后所得正极材料与定量的碳粉充分混合后,置于N₂气氛下的管式炉中进行碳热还原,探究不同焙烧条件对后续有价金属浸出效果的影响。

3)有价元素回收。焙烧产物在室温条件下水浸选择性提取Li,并使用磁力搅拌子进行湿式磁选以分离金属元素Li与碳粉,反应时间1 h;反应结束后过滤,用ICP检测浸出液中Li⁺浓度;用超纯水多次冲洗搅拌子及其附着物(洗液弃去),烘干后取水浸渣,使用H₂SO₄浸出水浸渣,探究H₂SO₄浸出Ni、Co、Mn的最佳条件,用ICP检测浸出液中Ni、Co、Mn浓度。

Li、Ni、Co、Mn的浸出率均按式(1)计算。

$$R = \frac{c \times V}{W \times m} \times 100\% \quad (1)$$

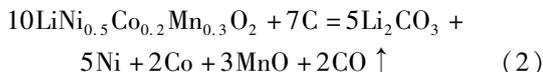
式中:*c*为浸出液中各金属离子浓度,g/L;*V*为浸出液体积,L;*m*为反应物的质量,g;*W*为反应物中所含对应种类金属元素的质量分数,%。

1.3 试验机理

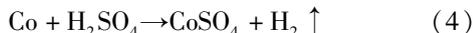
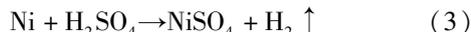
碱浸处理后所得正极材料经过碳热还原焙烧

后,正极材料中的Li主要以Li₂CO₃形式存在,利用Li₂CO₃可溶于水的性质可将金属Li分离于液相中,其余有价金属Ni、Co、Mn则继续以固相形式存在;由于经碳热还原后形成Ni/MnO纳米复合颗粒^[1],而Ni、Co均具有磁性,固可采用磁选的方法将Ni、Co、Mn与碳粉分离。

正极材料碳热还原反应见式(2)。



水浸渣酸浸过程发生的主要反应见式(3)~(5)。



2 结果与讨论

2.1 碳热还原工艺参数优化

本研究通过单因素试验设计,探究了不同焙烧因素对Li、Ni、Co、Mn的浸出率影响,其结果如图1所示。水浸条件为浸出时间1 h、固液比30 g/L;酸浸条件为3 mol/L H₂SO₄、浸出温度60℃、固液比100 g/L,反应时间90 min。

固定焙烧时间2.0 h、碳添加量10%(质量比,下同),探究不同焙烧温度(550~750℃)对有价金属浸出率的影响。从图1(a)中可以看出,当温度从550℃升高至650℃时,Li、Ni、Co、Mn浸出率迅速增加。当温度超过650℃后,Li的浸出率呈下降趋势,其原因可能是温度过高,出现Li₂CO₃烧结现象,导致Li的浸出率有所下降^[8]。因此选择焙烧温度为650℃较适宜,此时Li、Ni、Co、Mn浸出率分别为91.55%、94.54%、95.89%、91.01%。

固定焙烧温度650℃、碳添加量10%,探究不同焙烧时间(1.0 h~4.0 h)对有价金属浸出率的影响。从图1(b)中可以看出,随着焙烧时间的延长,Ni、Co、Mn的浸出率不断提高,其原因可能是随焙烧时间的增加,Ni、Co、Mn转化为更易浸出的金属单质和金属氧化物^[9];当焙烧时间超过2.0 h后,Li的浸出率呈下降趋势,其原因可能是随着焙烧时间的延长,Li不断挥发,导致Li的损耗量增大,其浸出率随之下降^[10]。因此选择焙烧时间为2.0 h较适宜,此时Li、Ni、Co、Mn浸出率分别为93.10%、95.89%、91.34%、92.33%。

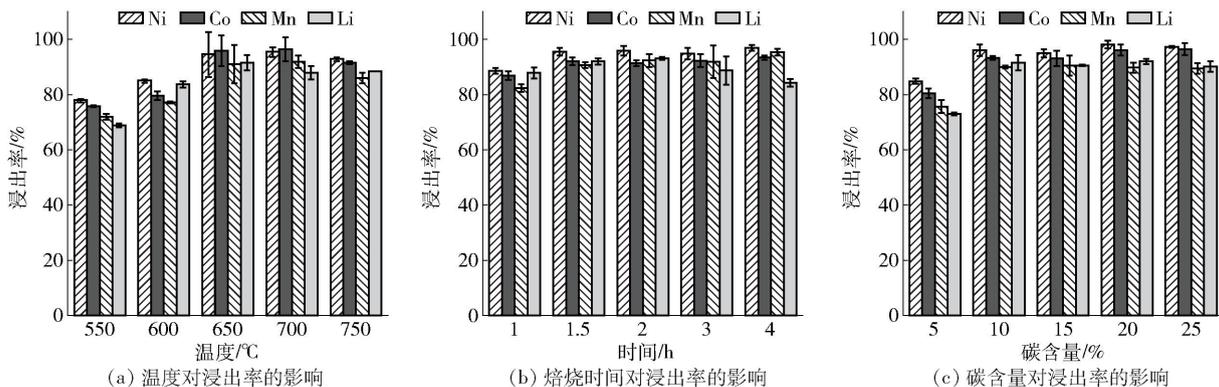


图1 不同焙烧因素对Li、Ni、Co、Mn浸出率的影响

Fig. 1 Effects of different roasting factors on the leaching rate of Li, Ni, Co and Mn

固定焙烧温度 650 °C、焙烧时间 2.0 h, 探究不同碳添加量(10% ~ 25%)对有价金属浸出率的影响。从图 1(c)可以看出,随着碳质量比的提高,Li、Ni、Co、Mn 的浸出率显著提高;但当碳质量比从 10% 增加到 25% 时,对 Ni、Co、Mn 浸出率的提高效果不明显,但 Li 的浸出率有所下降,其原因可能是碳含量过高,发生了碳吸附作用,抑制 Li 的浸出^[10]。因此选择碳添加量为 10% 较适宜,此时 Li、Ni、Co、Mn 浸出率分别为 91.55%、96.02%、93.26%、89.96%。

2.2 酸浸提取 Ni、Co、Mn 的单因素影响研究

在硫酸-还原剂浸出体系中,有价金属的最佳浸出条件范围为 H₂SO₄ 浓度 1.5 ~ 3.0 mol/L、固液比 100 ~ 120 g/L、浸出温度 40 ~ 90 °C、浸出时间 70 ~ 120 min^[11-13]。考虑到本试验酸浸过程中未添加还原剂,故探究的反应单因素条件范围为 H₂SO₄ 浓度 1.0 ~ 5.0 mol/L、固液比 100 ~ 150 g/L、浸出温度 30 ~ 90 °C、浸出时间 1 ~ 120 min。不同酸浸条件对浸出率的影响见图 2。

2.2.1 硫酸浓度对浸出率的影响

固定反应温度 60 °C、固液比 100 g/L、反应时间 90 min,探究不同硫酸浓度(1.0 ~ 5.0 mol/L)对有价金属浸出率的影响。从图 2(a)中可以看出,随着 H₂SO₄ 浓度的提高,Ni、Co、Mn 的浸出率显著提高。当 H₂SO₄ 浓度大于 3 mol/L 后,Ni、Co、Mn 的浸出率却逐渐下降,原因可能是随着 H₂SO₄ 浓度的提高,其黏性不断增大,阻碍了金属的浸出。因此选取 3 mol/L 的 H₂SO₄ 为最佳酸浸浓度,此时 Ni、Co、Mn 的浸出率分别为 97.88%、98.22%、98.08%。

2.2.2 反应温度对浸出率的影响

固定硫酸浓度 3 mol/L、固液比 100 g/L、反应时间 90 min,探究不同反应温度(30 ~ 90 °C)对有价金属浸出率的影响。从图 2(b)中可以看出,在达到 60 °C 前,Ni、Co、Mn 的浸出率均随着反应温度的升高明显提高;当温度超过 60 °C 后,随着反应温度的升高,Ni、Co、Mn 的浸出率无明显提高。因此选取反应温度为 60 °C 较适宜,此时 Ni、Co、Mn 的浸出率均达 97% 以上,分别为 97.10%、99.34%、99.26%。

2.2.3 固液比对浸出率的影响

固定硫酸浓度 3 mol/L、反应温度 60 °C、反应时间 90 min,探究不同固液比(25 ~ 150 g/L)对有价金属浸出率的影响。从图 2(c)中可以看出,当固液比从 25 g/L 提高到 100 g/L 时,Ni、Co、Mn 的浸出率变化不大;继续提高固液比,Ni、Co、Mn 的浸出率呈下降趋势,原因是固液比过高会使水浸渣与 H₂SO₄ 的接触不够充分,进而导致金属的浸出率下降。因此选取固液比为 100 g/L 较适宜,此时 Ni、Co、Mn 的浸出率分别为 97.63%、98.76%、98.50%。

2.2.4 反应时间对浸出率的影响

固定硫酸浓度 3 mol/L、反应温度 60 °C、固液比 100 g/L,探究不同反应时间(1 ~ 120 min)对有价金属浸出率的影响。从图 2(d)中可以看出,Ni、Co、Mn 的浸出率先提高后趋于稳定,当反应时间为 90 min 时,Ni、Co、Mn 的浸出率为 98.91%、98.67%、98.68%,均达到 98% 以上;继续延长反应时间,Ni、Co、Mn 的浸出率无明显提高。因此选取反应时间为 90 min 较适宜。

2.3 正极材料处理前后的表征分析

使用 XPS、XRD 和 SEM 对正极材料和碳热还原

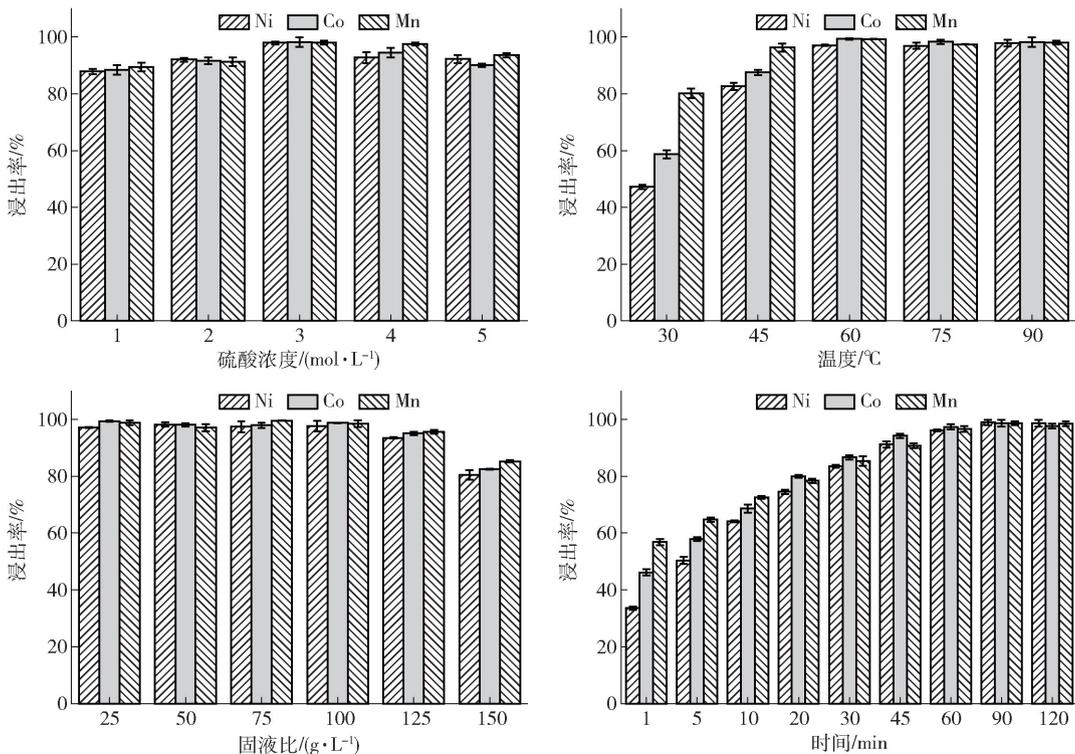


图2 不同酸浸条件对Ni、Co、Mn浸出率的影响

Fig.2 Effects of acid leaching conditions on the leaching rate of Ni, Co and Mn

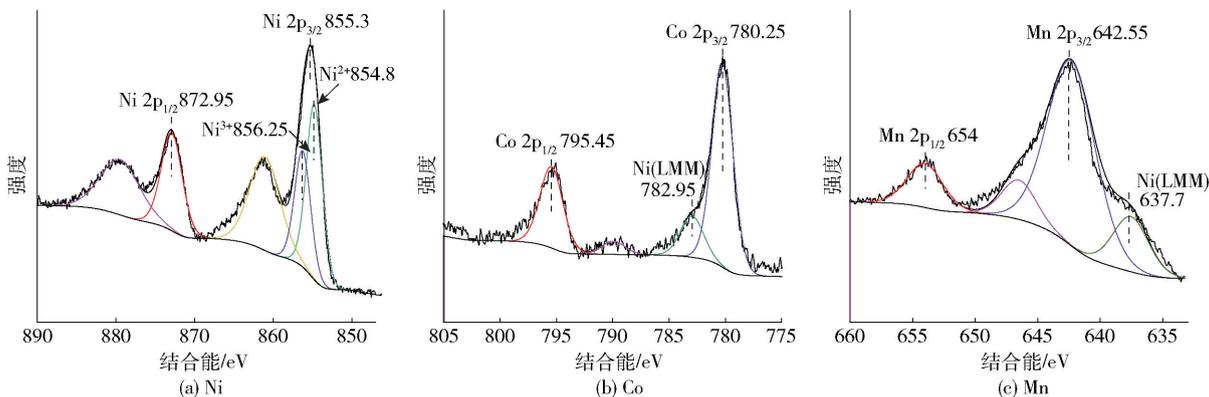


图3 正极材料的XPS图谱

Fig.3 XPS pattern of cathode materials

产物进行表征,结果如图3、图4、图5所示。由图3(a)可以看出,855.30 eV、872.95 eV分别为Ni 2p_{3/2}和Ni 2p_{1/2}的结合能峰,861.25 eV、879.75 eV这两处的峰分别为其卫星峰。Ni 2p_{3/2}中的854.80 eV和856.25 eV两个峰分别对应Ni的+2价和+3价,由此可知正极材料中Ni的价态为+2价和+3价。由图3(b)可以看出,780.25 eV的峰为Ni(LMM),表明Co的价态是+3价。由图3(c)可以看出,

642.55 eV为Mn 2p_{3/2}的结合能峰,654.00 eV为Mn 2p_{1/2}的结合能峰,637.70 eV的峰为Ni(LMM),因此Mn的价态位+4价。又由图4可知,正极材料经碳热还原后,LiNi_xCo_yMn_zO₂的衍射峰完全消失,这表明正极材料已被破坏,碳热还原产物为Li₂CO₃、Ni、Co和MnO,此时Ni和Co为0价,Mn为+2价,这将更易于Ni、Co、Mn的浸出^[14]。从图5(a)可以看出,正极材料为球形结构,表面产生裂纹,表明正极

材料已失效;由图5(b)可见,正极材料经碳热还原后,其球形结构被破碎,与XRD结果相符,仅存在粒径更小的不规则颗粒。

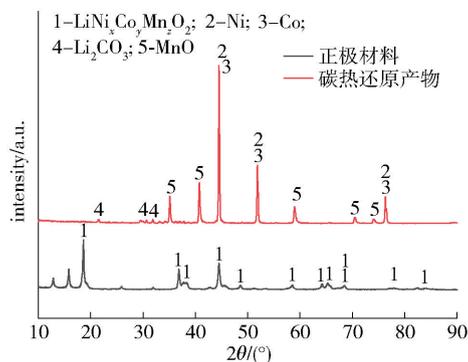
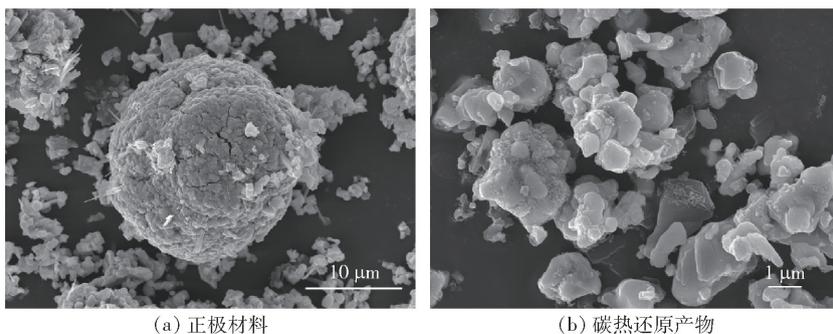


图4 正极材料、碳热还原产物的XRD图谱

Fig. 4 XRD pattern of cathode materials and carbothermal reduction products



(a) 正极材料

(b) 碳热还原产物

图5 正极材料与碳热还原产物的SEM图谱

Fig. 5 SEM patterns of cathode materials and carbothermal reduction products

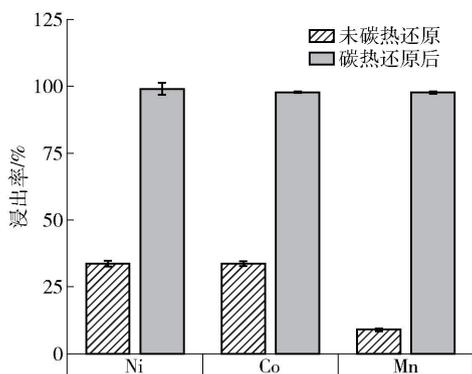


图6 碳热还原前后Ni、Co、Mn浸出率

Fig. 6 Leaching rates of Ni, Co and Mn before and after carbothermal reduction

拟合置信度如表1所示。由表1可知,Ni和Co的浸出在表面化学反应控制模型中拟合的 R^2 均大于

2.4 验证试验

在碳热还原产物水浸渣的最佳酸浸条件下,分别浸出正极材料和碳热还原产物水浸渣,对比其浸出率,结果如图6所示。结果表明,未经碳热还原而直接浸出正极材料,Ni、Co、Mn的浸出率仅为33.68%、33.72%、8.99%;碳热还原后再浸出,Ni、Co、Mn的浸出率分别为99.01%、97.78%、97.63%,均有大幅提升。由此可知,碳热还原预处理更有利于废旧锂离子电池中有价金属的浸出。

2.5 浸出动力学

用未反应收缩核模型(图7)对Ni、Co、Mn的 H_2SO_4 浸出过程进行拟合,见图9、图10,则Ni、Co、Mn的 H_2SO_4 浸出体系潜在的速率控制模型为:液体边界层扩散控制、表面化学反应控制和内部扩散控制^[15]。Ni、Co、Mn在不同温度下浸出的动力学方程

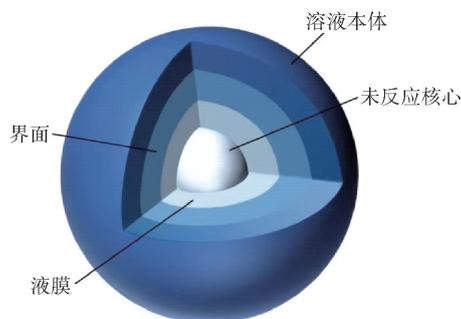


图7 未反应收缩核模型示意

Fig. 7 Schematic diagram of the unreacted shrinkage nucleus model

0.96,其拟合效果良好;Mn的浸出率在表面化学反应控制模型和内部扩散控制模型中拟合的 R^2 均大于0.97,两种控制模型均有可能。浸出的反应活化能和反应速率可用Arrhenius方程表示,见式(2)。

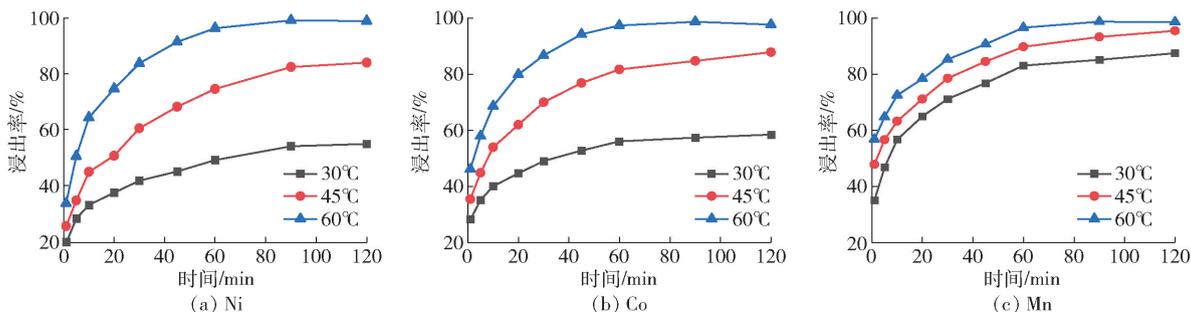


图 8 不同反应温度下 Ni、Co、Mn 浸出率随时间变化曲线

Fig. 8 Leaching rates of Ni, Co and Mn at different reaction temperatures vary with time

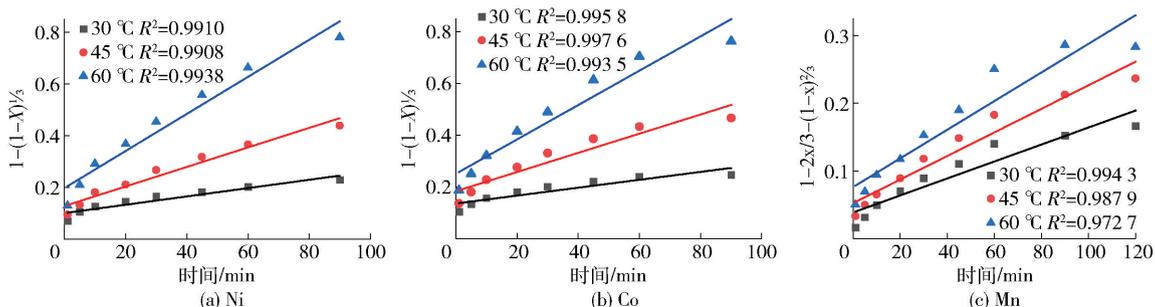


图 9 不同温度下 $1 - (1 - x)^{1/3}$ 与 t 的拟合结果(Ni、Co)和不同温度下 $1 - 2x/3 - (1 - x)^{2/3}$ 与 t 的拟合结果(Mn)

Fig. 9 Fitting results of $1 - (1 - x)^{1/3}$ and t at different temperature (Ni, Co) and fitting results of $1 - 2x/3 - (1 - x)^{2/3}$ and t at different temperature (Mn)

表 1 Ni、Co、Mn 在不同温度下浸出的动力学方程拟合置信度

Table 1 The confidence degree of fitting kinetic equations for leaching Ni, Co and Mn at different temperatures

模型	公式	T/°C	Ni		Co		Mn	
			lnk	R ²	lnk	R ²	lnk	R ²
液体边界层扩散模型	$x = k_0 t$	30	-3.059 7	0.981 7	-3.087 8	0.973 5	-2.736 4	0.958 5
		45	-2.501 0	0.996 3	-2.549 8	0.980 0	-2.795 2	0.975 8
		60	-2.272 1	0.947 3	-2.438 4	0.946 0	-2.904 1	0.950 5
表面化学反应控制	$1 - (1 - x)^{1/3} = k_1 t$	30	-3.853 8	0.991 0	-3.877 6	0.995 8	-3.064 0	0.991 2
		45	-3.034 5	0.990 8	-3.020 0	0.997 6	-2.850 8	0.995 8
		60	-2.389 2	0.993 8	-2.448 8	0.993 5	-2.646 5	0.975 4
内部扩散控制	$1 - 2x/3 - (1 - x)^{2/3} = k_2 t$	30	-5.240 0	0.987 1	-5.099 5	0.995 7	-3.927 1	0.994 3
		45	-4.034 2	0.953 6	-3.912 0	0.990 1	-3.626 8	0.987 9
		60	-3.208 9	0.983 8	-3.236 5	0.986 6	-3.417 3	0.972 7

$$k = A \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \quad (2)$$

式中： k 为反应速率常数； A 为前置因子； Ea 为反应活化能，kJ/mol； R 为理想气体常数，J/(mol·K)； T 为温度，K。

式(2)可变形为式(3)。

$$\ln k = -\frac{Ea}{RT} + \ln A \quad (3)$$

将表 1 中所得 k 值分别带入式(3)进行拟合，结果如图 10 所示。当使用表面化学控制模型描述

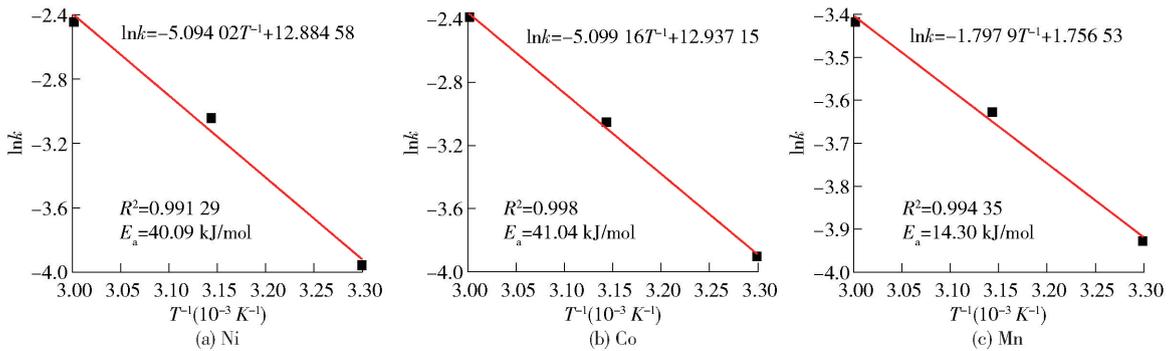


图 10 Ni、Co、Mn 酸浸的 Arrhenius 拟合方程曲线

Fig. 10 Arrhenius fits the equation curve of the acid leaching of Ni, Co and Mn

浸出动力学时,计算的 Ni、Co、Mn 表观活化能分别为 40.09 kJ/mol、41.04 kJ/mol 和 11.68 kJ/mol, Mn 与理论上表面化学控制的浸出过程中活化能应在 30 ~ 85 kJ/mol 之间相矛盾^[16],说明 Mn 的浸出数据不符合表面化学反应控制,因此采用内部扩散控制模型进行拟合,计算结果为 Mn 活化能 14.30 kJ/mol。在一定温度范围内,活化能越低,浸出更容易。因此,在碳热还原后的酸浸反应过程中,Mn 最易浸出,与试验数据相符。

H₂SO₄直接浸出正极材料中 Ni、Co、Mn 的活化能分别为 81.63 kJ/mol、83.07 kJ/mol、82.66 kJ/mol^[17],对比可知,碳热还原后再浸出 Ni、Co、Mn 的活化能更低,更易于废旧锂离子电池中有价金属的浸出。

3 结论

本文从金属价态变化、浸出活化能、浸出率等方面对碳热还原回收废旧锂离子电池进行研究,探究最佳焙烧条件和酸浸条件,并采用未反应收缩核模型对浸出动力学数据进行拟合,探究碳热还原对酸浸的影响,得到以下主要结论。

1) 碳热还原的较优条件为焙烧温度 650 ℃、焙烧时间 2.0 h、碳添加量 10% (质量比),此时水浸选择性提取 Li 的浸出率为 93.10%。

2) H₂SO₄浸出提取 Ni、Co、Mn 的较优条件为 H₂SO₄浓度 3 mol/L、反应温度 60 ℃、固液比 100 g/L、反应时间 90 min,此时 Ni、Co、Mn 的浸出率最高,分别为 98.91%、99.34%、99.26%。试验证明,相较于直接酸浸正极材料提取有价金属,碳热还原后再浸出的方法可使 Ni、Co、Mn 的浸出率得到大幅提升。

3) 水浸渣中 Ni 和 Co 的浸出受表面化学反应控制,而 Mn 浸出受内扩散控制。由 Arrhenius 方程计算可知,H₂SO₄浸出 Ni、Co、Mn 的活化能分别为 40.09 kJ/mol、41.04 kJ/mol、14.30 kJ/mol。相较于传统酸浸方法,碳热还原后再浸出 Ni、Co、Mn 的浸出活化能更低,更易于废旧锂离子电池中有价金属的浸出。

[参考文献]

- [1] VELPOOR R, DHAWAN N, BHANDARI G S. Comparative study of hydrogen and carbothermal reduction for recycling of spent lithium-ion batteries [J]. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2023: 1–11.
- [2] MAKUZA B, YU D, HUANG Z, et al. Synergetic carbothermic reduction and selective hydrochlorination of spent Li-ion batteries black mass towards enhanced metal recovery [J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 386: 135831.
- [3] PAN C, SHEN Y F. Pyrometallurgical recycling of spent lithium-ion batteries from conventional roasting to synergistic pyrolysis with organic wastes [J]. Journal of chemistry, 2023(85): 547–561.
- [4] 杜璞欣, 周吉奎, 宋卫锋, 等. 废旧锂电池正极材料回收技术研究进展 [J]. 有色金属工程, 2020, 10(4): 57–64.
DU Puxin, ZHOU Jikui, SONG Weifeng, et al. Research progress on recovery the technology of cathode materials for spent lithium batteries [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2020, 10(4): 57–64.
- [5] 曹远鹏, 张艺博, 段建国, 等. 废旧锂离子电池钴酸锂正极材料回收研究进展 [J]. 中国有色冶金, 2022, 51(5): 23–31.
CAO Yuanpeng, ZHANG Yibo, DUAN Jianguo, et al. Research progress on recycling of lithium cobaltate cathode materials from waste lithium-ion batteries [J]. China nonferrous metallurgy, 2022, 51(5): 23–31.
- [6] ROSTAMI T, KHOSHANDAM B, MAROUFI S. Recovery of lithium, cobalt, nickel, and manganese from spent lithium-ion batteries through a wet-thermal process [J]. Materials Research Bulletin, 2022, 153: 111897.
- [7] 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.
- [8] 严康, 熊正阳, 刘志楼, 等. 废旧三元锂离子电池正极还原焙烧回收Li的研究[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2020, 51(12): 3367–3378.
- YAN Kang, XIONG Zhengyang, LIU Zhilou, et al. Study on recycling Li of waste lithium ion batteries by reduction roasting [J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2020, 51(12): 3367–3378.
- [9] 苟海鹏, 裴忠治, 周国治, 等. 废旧三元锂离子电池热解工艺研究[J]. *中国有色冶金*, 2019, 48(5): 74–79.
- GOU Haipeng, PEI Zhongye, ZHOU Guozhi, et al. Study on pyrolysis technology of waste ternary lithium-ion batteries [J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2019, 48(5): 74–79.
- [10] YUAN Q, ZENG J, SUI Q, et al. Thermodynamic and experimental analysis of lithium selectively recovery from spent lithium-ion batteries by in-situ carbothermal reduction [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(5): 111029.
- [11] 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.
- [12] 王子钰, 王碧侠, 袁文龙, 等. 从废旧锂离子电池中回收镍钴锰试验研究[J]. *湿法冶金*, 2022, 41(5): 427–432.
- WANG Ziyu, WANG Bixia, YUAN Wenlong, et al. Recovery of Nickel, Cobalt and Manganese From Waste Lithium Ion Batteries [J]. *Hydrometallurgy of China*, 2022, 41(5): 427–432.
- [13] Wenfang Gao, Chenming Liu, Hongbin Cao, et al. Comprehensive evaluation on effective leaching of critical metals from spent lithium-ion batteries [J]. *Waste Management*, 2018, 75, 477–485.
- [14] VIECELI N, CASASOLA R, LOMBARDO G, et al. Hydrometallurgical recycling of EV lithium-ion batteries: Effects of incineration on the leaching efficiency of metals using sulfuric acid [J]. *Waste Management*, 2021, 125: 192–203.
- [15] 谷昆泓, 覃文庆, 韩俊伟. 橙皮还原浸出废旧锂电池正极材料有价金属[J]. *中国有色金属学报*, 2024, 34(2): 561–572.
- GU Kunhong, QIN Wenqing, HAN Junwei. Reduction leaching of valuable metals from spent cathode materials of lithium batteries using orange peel [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2024, 34(2): 561–572.
- [16] 黄国亮, 黄魁, 陈章庆, 等. 甲烷磺酸-抗坏血酸体系浸出废旧锂离子电池正极材料中有价金属[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2023, (4): 1–7.
- HUANG Guoliang, HUANG Kui, CHEN Zhangqing, et al. Leaching of valuable metals from cathode materials of waste lithium ion batteries in methanesulfonic acid-ascorbic acid system [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2023, (4): 1–7.
- [17] 黄孝振, 徐政, 纪仲光, 等. 废旧锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 中有价金属的浸出及其动力学研究[J]. *稀有金属*, 2020, 44(8): 860–869.
- HUANG Xiaozhen, XU Zheng, JI Zhongguang, et al. Leaching and kinetics study of valuable metals from $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ Cathode in spent LIBs [J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2020, 44(8): 860–869.

Carbon thermal reduction method enhances the leaching of valuable metals from waste lithium ion batteries

HUANG Kui^{1,2}, JIANG Yuxin¹, HUANG Jian¹, WEI Lin¹, LI Ziwei¹, LAN Hongyan¹, WEI Xiaodan¹

(1. School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning 530004, China;

2. Key Laboratory of Environmental Protection (Guangxi University), Education Department of Guangxi Zhuang Autonomous Region, Nanning 530004, China)

Abstract: The carbon thermal reduction-leaching method was proposed to extract valuable metals from spent lithium-ion batteries, and the change of metal valence, leaching activation energy and leaching rate were systematically investigated. The results showed the best roasting conditions as below, roasting temperature 650 °C, roasting time 2.0 h and carbon addition amount 10 wt%. And the optimal leaching conditions were 3 mol/L H_2SO_4 , leaching temperature 60 °C, solid-liquid ratio 100 g/L and reaction time 90 min. The leaching rates of Li, Ni, Co and Mn were up to 93.10%, 98.91%, 99.34% and 99.26%. The activation energies of Ni, Co and Mn were 40.09 kJ/mol, 41.04 kJ/mol and 14.30 kJ/mol, respectively. Compared with the traditional acid leaching method, carbothermal reduction greatly enhances the leaching rate of Ni, Co and Mn with the reduced leaching activation energy, making it easier to leach valuable metals from waste lithium ion batteries.

Key words: spent lithium ion battery; carbothermal reduction; sulfuric acid; leaching; kinetic