doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2023.09.002

# 联合工艺处理失效锂离子电池正极材料研究进展

罗文忠[1],聂思怡[2],全温灿[2],严康[2,3],王瑞祥[2,3]

(1. 赣州市生态环境技术服务中心,江西 赣州 341000;
2. 江西理工大学 绿色冶金与过程强化研究所,江西 赣州 341000;
3. 赣州市绿色冶金与过程强化工程技术研究中心,江西 赣州 341000)

**摘要**:伴随着便携式电子产品的快速更迭和新能源动力汽车行业的迅猛发展,大量的锂离子电池迎来报废退役,其回收迫在眉睫。焙烧—水浸联合工艺不仅改进了传统火法熔炼工艺存在的高能耗、锂难以有效分离等问题,又解决了湿法回收工艺过程试剂耗量大、废水处理等缺点,将是失效锂离子电池正极材料有效处理回收工艺发展的未来趋势及前进方向。综述了当前联合工艺处理失效锂离子电池正极材料的研究进展,主要分为还原焙烧、盐化焙烧两大类,盐化焙烧工艺极大降低了所需焙烧温度,根据添加剂的不同可细分为硫酸化焙烧、氯化焙烧、硝化焙烧。通过对比分析不同联合工艺的优势和不足,总结展望联合工艺未来的发展趋势及前景,为未来研发更加清洁高效的回收工艺提供参考。

**关键词**:联合工艺;失效锂离子电池;正极材料;回收

**中图分类号**:X758　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:1007-7545(2023)09-0011-11

# Research Progress in Treatment of Spent Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries by Combined Process

LUO Wenzhong[1], NIE Siyi[2], QUAN Wencan[2], YAN Kang[2,3], WANG Ruixiang[2,3]

(1. Ecological Environment Technology Service Center, Ganzhou 341000, Jiangxi, China;
2. Institute of Green Metallurgy and Process Intensification, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China;
3. Engineering Technology Research Center of Green Metallurgy and Process Intensification, Ganzhou 341000, Jiangxi, China)

**Abstract**: With the rapid change of portable electronic products and the rapid development of the new energy power automobile industry, a large number of lithium-ion batteries ushered in retirement, the recycling is imminent. The combined process of roasting-water leaching improves the problems of high energy consumption and difficult effective separation of lithium in the traditional pyrometallurgical smelting process, also avoids the problems of large reagent consumption and wastewater treatment in the wet recovery process. It will be the future trend and direction of the development of effective treatment and recovery process for failed lithium-ion battery cathode materials. The research progress of current combined process for the treatment of failed lithium-ion battery cathode materials was reviewed. It is mainly divided into two categories: reduction roasting and salinization roasting. The salinization roasting process greatly reduces the required roasting temperature. According to the different additives, it can be subdivided into sulfation roasting, chlorination roasting and nitrification roasting. By comparing and analyzing the advantages and disadvantages of different combined processes, the future

**收稿日期**:2023-04-04

**基金项目**:国家重点研发计划项目(2019YFC1907400);国家自然科学基金资助项目(52074136);江西省科学技术厅江西省主要学科学术和技术带头人培养计划青年人才项目(2021BCJL23052);江西省自然科学基金资助项目(20212ACB204015);江西省“双千计划”科技创新高端人才项目(jxsq2019201040)

**作者简介**:罗文忠(1968-),男,高级工程师;**通信作者**:全温灿(2000-)男,硕士研究生

development trend and prospect of the combined process were summarized, which provides a reference for the future development of a cleaner and more efficient recovery process.

**Key words**: combined process; spent lithium-ion batteries; cathode material; recovery

作为自然界中质量最轻、标准电极电势最低、电化学当量最大的金属元素,锂是制备电池的关键材料。美国地质调查局(USGS)2023 年报告数据显示,目前全球锂金属资源量约为 9 800 万吨,玻利维亚、阿根廷、智利和澳大利亚等国家锂储量位居前列,合计资源量占全球锂资源量的六成[1]。我国现已查明锂资源量多达 680 万吨,但规模大、品位高、经济性好的矿却较为匮乏。为满足国内生产需求,我国锂生产原料大部分依赖进口锂辉石或者含锂卤水,对外依存度高达 70%[2-5]。

通常来说,小型锂离子电池的循环寿命多在几百至上千次,约合 3 至 5 年就会报废或退役,而大型锂离子电池的寿命也仅 5 至 10 年[6-9]。伴随着便携式电子产品的快速更迭和新能源动力汽车行业的迅猛发展,大量的锂离子电池将迎来报废退役。报告显示[10],2021 年中国理论废旧锂离子电池回收量高达 59.1 万吨,预计 2026 年回收量将高达 231.2 万吨。失效锂离子电池中的锂集中于正极材料中,其含量约 2%~5%,远高于原生锂矿品位[11-13]。有效回收失效锂离子电池正极材料中的锂不仅可以在一定程度上缓解我国的锂资源短缺问题,同时能避免因失效锂离子电池堆置丢弃导致严重的环境污染问题。出于环境保护和资源循环的需要,这部分废旧锂离子电池都亟需有效回收[14-17]。

由于镍钴等在正极材料中的质量占比较大,在以往的回收过程中,回收企业往往优先实现对镍钴资源的再生回收,而正极材料中的锂通常作为副产物被分离或者富集在矿渣中难以得到高效回收。在现有的湿法回收工艺中,锂的回收处于工艺流程后端,由于经过多道的溶液净化、萃取分离等工序,锂回收率仅 60%,造成了锂资源的巨大浪费[18-20]。出于当前锂资源现状,大量针对从失效锂离子电池中高效回收锂的研究工作得以开展。在传统火法熔炼处理失效锂离子电池正极材料的过程中,由于锂还原活性强,导致其在还原熔炼过程往往随着造渣剂进入渣相中,或者以锂蒸气及挥发性卤化锂(LiF 和 LiCl)的形式挥发进入烟尘中,难以实现锂的有效分离。采用湿法工艺则面临着回收流程长、废酸废液处理等问题。联合工艺采用相对温和的火法焙烧工艺,联合简单水浸、低酸浸出或碱浸等浸出过程,即可实现失效锂离子电池正极中锂的选择性提取分离,成为当前学者们的研究热点,其主要技术路线如图 1 所示。根据焙烧工艺的不同,联合工艺大致可分为还原焙烧[21-23]和盐化焙烧两大类,后者又可细分为硫酸化焙烧(硫化焙烧)[24-25]、氯化焙烧[26-27]及硝化焙烧[28]等。本文在阐述联合工艺实现锂的选择性提取的工艺机理的基础上,对各工艺研究成果及优劣势进行总结归纳,探讨联合工艺处理失效锂离子电池的发展前景及趋势,为新工艺的研发提供参考。

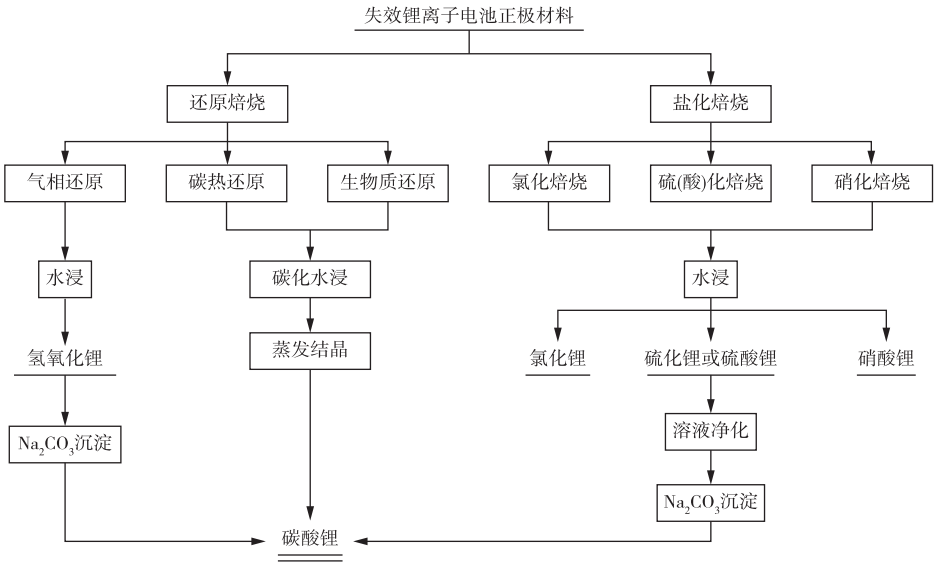


**图 1 联合焙烧工艺处理失效锂离子电池正极材料技术路线图**

**Fig. 1 Technical roadmap of treating failed lithium-ion battery cathode materials by combined roasting process**

## 1　还原焙烧工艺处理失效锂离子电池正极

还原焙烧工艺处理失效锂离子电池正极通常是将正极材料放入密闭的反应炉中,预先混入还原性物质或通入还原气氛,使正极材料中的 Li 转变为 $Li_2CO_3$,而 Ni、Co、Mn 以合金或氧化物的形式存在于焙烧产物中。由于 $Li_2CO_3$ 的溶解度较低,后续往往通过碳化水浸或多级循环浸出等方式实现 Li 与其他有价金属的有效分离。按照还原剂的不同,还原焙烧工艺可分为碳热还原、气相还原和生物质还原等,其中碳还原相关方面的研究较多,气相还原和生物质还原则多处于实验室阶段。

### 1.1　碳热还原

由于碳质材料储量丰富、成本低、种类繁多,碳热还原工艺研究广泛,所用还原剂包括褐煤、电解废阴极、焦炭、活性碳粉、木炭粉等多种碳质材料。HU 等[29]使用还原焙烧-碳化水浸法处理失效 $LiNi_xCo_yMn_zO_2$ 正极材料,将褐煤与正极以 1∶4 的质量比混合均匀后,在 650 ℃、氩气气氛下焙烧 3 h,通过碳化水浸可优先回收 84.7%的 Li。严康等[30]使用电解废阴极对失效 NCM523 正极开展还原焙烧—碳化水浸工艺研究,研究了焙烧温度 550～750 ℃、焙烧时间 1～5 h、焙烧料含碳量 5%～25%等条件下焙烧产物碳化水浸回收 Li 的浸出情况,在最佳焙烧条件下,通过单次水浸可浸出 90.3%的 Li,而其余有价金属留存在渣中,有效实现分离回收。LIU 等[31]使用焦炭作还原剂处理失效三元锂离子正极,确定最佳焙烧条件为:焙烧温度 650 ℃、加焦量 10%、焙烧时间 30 min,焙烧产物中的有价金属分别以 $Li_2CO_3$、MnO/NiO、Ni/Co 的形式存在,Li 的浸出率可达 93.7%。潘越等[22]使用活性炭粉为还原剂,添加量为 10%(质量分数),与失效三元锂离子正极混合均匀后在 650 ℃焙烧 90 min,可水浸回收 95.6%的 Li。GU 等[32]提出了一种还原焙烧—硫酸浸出的方法,将木炭粉与废三元电池正极混合,在氩气气氛中进行还原焙烧,确定了最佳条件为:碳含量 10%、焙烧温度 600 ℃、焙烧时间 120 min,焙烧产物经 2 mol/L 硫酸溶液酸浸后,Li 浸出率可达 98.3%。

由于当前锂离子电池中常用的负极材料为石墨材料,学者们开始考虑在不引入外部碳源的情况下,单纯利用废旧锂离子电池负极石墨回收有价金属资源,提出了“原位还原回收”的工艺思路。ZHANG 等[33]将石墨负极与失效三元正极粉以 6∶1 质量比混合均匀,在 600 ℃、氮气气氛下焙烧 3 h,控制正极材料中的 Li 转变为 $Li_2CO_3$,而 Ni、Co、Mn 转化为金属氧化物,通过硫酸浸出,可实现有价金属的全部浸出。MA 等[34]开发出一种还原焙烧—分步浸出工艺,从失效锂离子电池正极中选择性回收有价值的金属。首先,以废阳极石墨粉作为还原剂与正极材料进行还原焙烧;然后通过水浸和氨浸法分别回收锂和其余有价金属,水浸过程 Li 的回收率为 82.2%。ZHENG 等[35]探究了多种负极采用还原焙烧工艺处理失效三元锂离子电池的处理情况,总结了碳热还原过程中的气体交换和锂的迁移转化规律(图 2),以期实现失效正极和负极中的 Li 同时回收,在最佳试验条件下,通过水浸,成功从正负极混合材料中提取了 90%以上的 Li。HUANG 等[36]使用原位还原回收技术,用负极石墨与 $LiCoO_2$ 和 $LiMn_2O_4$ 复合正极材料在氮气气氛下进行碳热还原,还原过程 Ni、Co 和 MnO 可形成纳米复合颗粒,可通过湿法磁选分离回收,Li 的浸出率达 95.6%。

在研究中发现,由于碳热还原通常发生在 650 ℃以上,并且需要过量的碳来实现有效的锂回收率。因此,如何降低碳热还原焙烧温度和提高石墨负极碳利用率成为又一研究方向。MA 等[37]利用失效锂离子电池中的主要成分铝和碳作为还原剂,借助铝碳还原焙烧法提高焙烧效率,在 650 ℃下焙烧90 min,碳、铝含量分别为 14.7%和 7.0%,Li 的浸出率可达 97%。WANG 等[20]通过行星球磨活化焙烧原料,使用石墨仅占正极质量的 2%,在 550 ℃下焙烧 1 h,即可回收 95.8%的 Li,碳利用率从 28%提高到 88%。

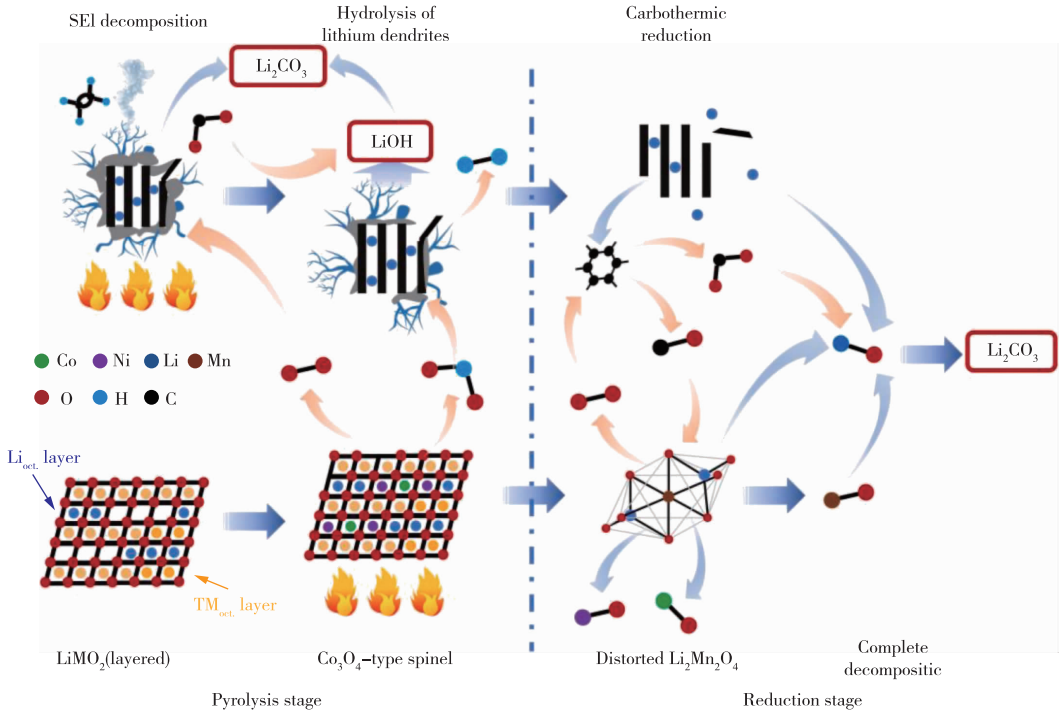


**图 2 碳热还原过程中的气体交换和锂的迁移转化图[35]**

**Fig. 2 Gas exchange and migration and transformation of lithium during carbothermal reduction[35]**

### 1.2 气相还原

尽管碳热还原焙烧过程流程简便,但依旧存在焙烧温度较高、碳利用率有限,致使 $CO_2$ 排放等问题,与当前"碳中和、碳达峰"观念相悖。气相还原法主要是借助 $H_2$ 等还原性气体代替固体碳源还原失效锂离子电池正极材料中的有价金属,相较于碳热还原,气相还原所需焙烧温度更低,转化率较高。

李铠镔等[38]研究了碳和氢气两种还原剂,通过"还原焙烧—水浸"工艺选择性提取回收废旧特斯拉三元正极材料 $LiNi_{0.815}Co_{0.15}Al_{0.035}O_2$ 中的 Li。研究发现,采用碳粉作还原剂时,在焙烧温度 700 ℃、焙烧时间 90 min 的条件下,通过碳化水浸过程,Li 回收率可达 97.8%;然而在相同的焙烧时间下,以氢气作还原剂,通过直接水浸,Li 回收率可达 98%以上,而焙烧温度只需 500 ℃。GUO 等[39]采用 $H_2$ 还原处理脱除 Fe、Al 的失效钴酸锂电池正极,经过 650 ℃焙烧 3 h,焙烧产物中的 Li 以水溶性的 LiOH 和 $Li_2O$ 的形式存在,通过水浸可实现 99.1%的锂浸出效果。PINEGAR 等[40]研究了 $H_2$ 还原失效钴酸锂电池正极过程,发现在有碳存在的情况下,必不可免地形成了 $Li_2CO_3$,同时发现相较于碳热还原,氢还原活化能降低了 65%,解释了氢气还原所需焙烧温度更低的原因。HUANG 等[41]提出了一种用氢气还原失效三元锂电池正极材料并通过水浸和湿式磁选从还原材料中回收有价金属的新方法,通过控制反应条件,使正极材料中的有价金属分别转变为可溶性的 $Li_2O$、磁性 Ni-Co 合金和非磁性 MnO,在最佳条件下,Li 回收率可达 96.8%。尽管气相还原法可以降低还原焙烧所需温度,但所使用成本较高,同时 $H_2$ 易燃易爆,使用过程存在一定安全风险,限制了其大规模的工业运用。

### 1.3 生物质还原

生物质废弃物作为一种典型的可再生资源,在热化学过程中的利用日益受到人们的关注。生物质还原是借助日常可见的各类生物质材料对失效锂离子电池正极材料进行处理回收,以缓解当前过度依赖化石燃料所造成的能源危机。CHEN 等[42]采用玉米秸秆、锯屑和稻草三种典型的生物质废弃物作还原剂处理失效钴酸锂正极材料,研究发现,焙烧过程存在钴酸锂正极分解、热解气体的气固还原以及生物炭的碳热还原三种类型的反应,正极材料中的 Li 在 250～500 ℃容易生成 $Li_2CO_3$,而 Co 主要以 CoO(400～600 ℃)或 Co(600～800 ℃)的形式存在。借鉴于磷酸铁锂制备过程使用葡萄糖做还原剂还原 $Fe^{3+}$,ZHANG 等[43]在失效钴酸锂正极还原焙烧过程引入葡萄糖作为还原剂,探究了其工艺可行性。通过在氩气气氛下、550 ℃焙烧 1 h,使正极材料中的 Li 被还原成 $Li_2O$ 和 $Li_2CO_3$,Li 回收率可达

97%,并通过回收得到的 $Li_2CO_3$ 与 $Co_3O_4$ 再合成实现了钴酸锂的再生。LIN 等[44]使用豆渣做还原剂,借助还原焙烧、碳化水浸工艺实现失效三元锂离子电池正极材料 NCM523 中 Li 的优先浸取,其反应机理如图 3 所示,在最佳试验条件下,Li 的浸出率为 93.78%。

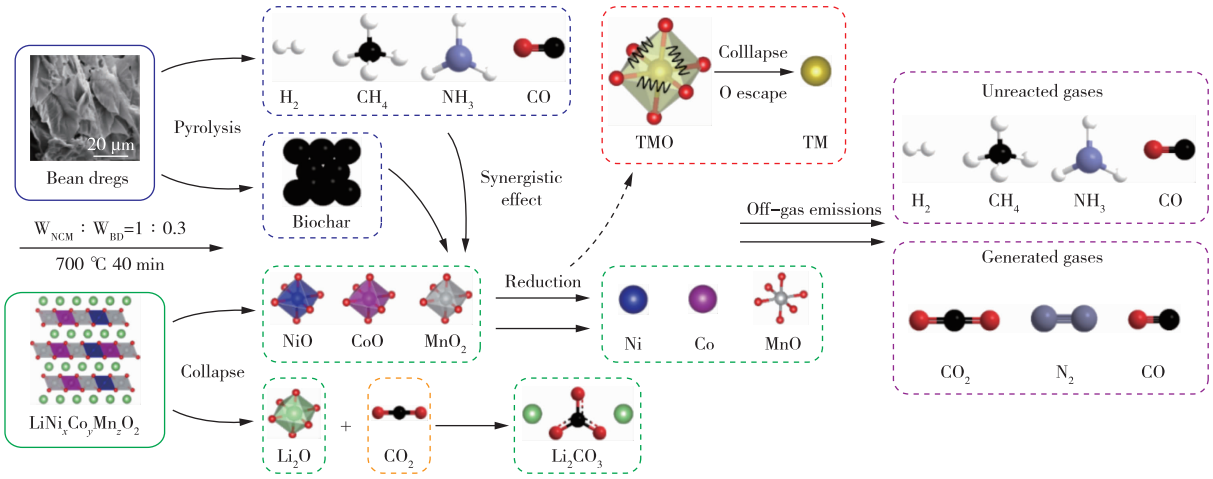


**图 3　豆渣还原焙烧选择性回收 Li 的反应机理示意[44]**

**Fig. 3　Schematic diagram of selective recovery of Li by reduction roasting of bean dregs[44]**

## 2　盐化焙烧工艺处理失效锂离子电池正极

当前还原焙烧过程存在着焙烧温度高、难以简单水浸分离锂与其他有价金属、回收锂产品纯度低等问题。加入添加剂进行盐化焙烧工艺可以显著降低正极材料的分解温度,在失效锂离子电池正极材料处理回收过程得以广泛运用。根据添加盐的不同,盐化焙烧工艺主要可分为硫酸化焙烧(硫化焙烧)、氯化焙烧及硝化焙烧。

### 2.1　硫(酸)化焙烧

硫酸化焙烧法是在焙烧前将硫酸盐或硫酸与失效锂离子电池正极粉充分搅拌均匀,经过焙烧过程,失效正极材料结构被破坏,其中的 Li 等有价金属物相全部或部分转变成易溶于水的硫酸盐相,通过简单的水浸过程即可实现有价金属的浸取分离。有研究学者[45-46]将 $(NH_4)_2SO_4$ 与失效钴酸锂正极以一定比例混合均匀后进行硫酸化焙烧,焙烧产物通过水浸,Li 回收率分别为 91.3% 和 98%,而 Co 依次以氧化物留存在渣中或以 $CoSO_4$ 的形式与 Li 共同浸出。值得一提的是,通过 $(NH_4)_2SO_4$ 的辅助焙烧,焙烧温度可降至 400 ℃。此外,也有学者对失效三元正极硫酸化焙烧工艺展开了研究。CHANG 等[47]使用 $Na_2SO_4$ 作为添加剂,考察了石墨阳极自还原与 $Na_2SO_4$ 焙烧的协同作用,发现加入 $Na_2SO_4$ 后能促使还原焙烧过程产生的微溶性的 $Li_2CO_3$ 转变为高水溶性的 $LiNaSO_4$,促进了焙烧产物中 Li 的有效浸出。另外,徐平等[48]考察 $(NH_4)_2SO_4$、$NH_4HSO_4$、$NaHSO_4$ 三种硫酸盐及 $H_2SO_4$ 分别作为焙烧剂对失效三元锂离子电池 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 正极粉末中锂的浸出选择性的影响。研究发现,以 $H_2SO_4$ 为添加剂时,虽然 Li 的浸出率仅 80%,但 Ni、Co、Mn 浸出率始终在 0.5%以下,表现出良好的浸出选择性。通过在焙烧过程引入一定质量的石墨,最终 Li 浸出率可提高至 93%以上。

硫化焙烧法是近年来新发展的一种处理思路,相较于硫酸化焙烧法,其选择性更强。由于硫化锂在水溶液中仍然具有较好的溶解度,而其他有价金属硫化物均不溶于水,因此可实现锂的优先提取与分离。此外,过渡金属因具有较高的理论容量和较好的导电性被认为是理想的电池负极材料,如钴硫化物 $CoS_x$ 及镍硫化物 $NiS_x$ 的比容量是其相应氧化物的两倍多[49-50]。基于此方面的考虑,XIAO 等[51]使用升华硫和石墨负极对失效 $LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O_2$ 和 $LiNi_xCo_yAl_{1-x-y}O_2$ 正极材料进行焙烧处理,其操作流程图如图 4 所示,焙烧产物水浸后,Li 浸出率均达 86%以上,水浸渣作为负极表现出良好的锂存储电化学性能。YE 等[52]将失效钴酸锂正极与升华硫以 2∶1 的质量比通过行星球磨混合均匀,再在700 ℃下 Ar/$H_2$ 混合气氛中焙烧 2 h,通过对硫化产物水浸,Li 浸出率为 89.72%,失效正极材料中的 Co 完全转变为 $CoS_2$,表现出优异的储钠性

能。出于尽量不引入其余杂质离子的考虑,当前硫化过程选取的硫化剂多考虑硫磺,但由于硫磺存在易挥发问题,还有待进一步选取更为合适的硫化剂。

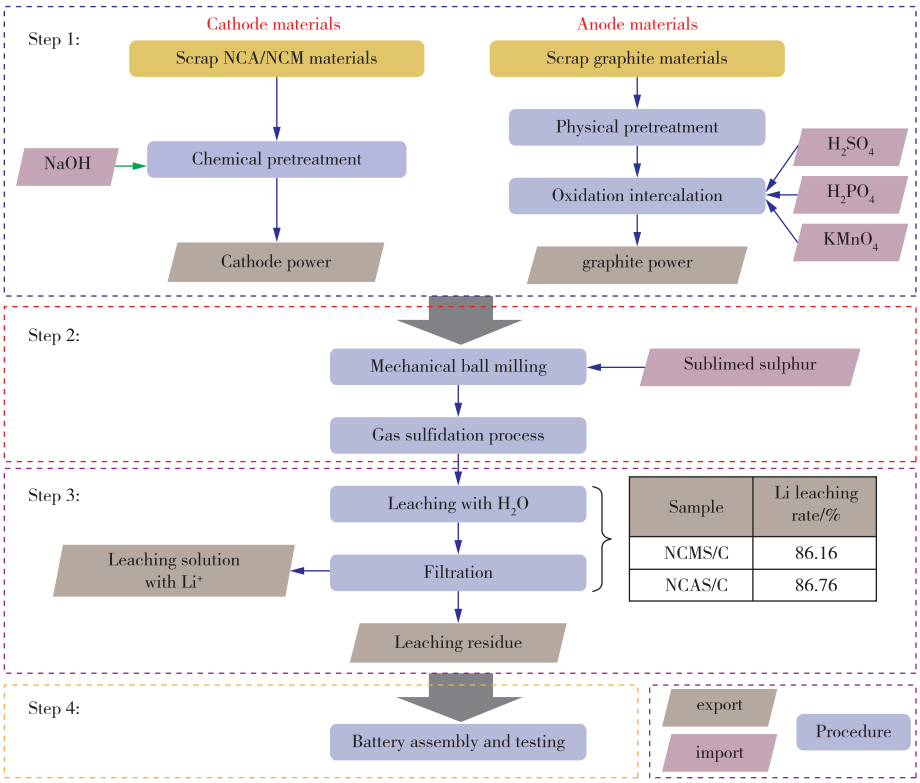


**图 4 硫化焙烧再生废旧 NCM/NCA 电池工艺流程[51]**

**Fig. 4 Flowsheet of regeneration process for spent NCM/NCA batteries[51]**

### 2.2 氯化焙烧

氯化焙烧联合水浸工艺在处理锂云母矿时能够综合回收锂云母中的铷、铯、锂,同时具备较好的浸出效果。BARRIOS 等[53]以氯气做氯化剂,研究了失效三元锂离子电池氯化焙烧过程各有价金属的物相转变情况,随着焙烧温度提高,Li、Mn、Ni、Co 依次氯化成对应的氯化物,在 400 ℃时,仅 Li 被单一氯化,可通过水浸实现 Li 的优先浸出。关杰等[54]开展了废弃 PVC 辅助氯化焙烧高效回收失效钴酸锂电池正极材料的相关工艺研究,在氯化温度 500 ℃、物料比 5∶1、焙烧时间 2 h、升温速率 5 ℃/min 的最优条件下,通过水浸,Co、Li 浸出率分别达 95%和 99%。LI 等[55]以生产多晶硅过程产生的危险废弃物副产品 $SiCl_4$ 作氯化剂,探究以 $SiCl_4$ 氯化焙烧处理回收失效钴酸锂正极材料的“以废治废”的工艺可行性,回收全流程如图 5 所示,在氯化焙烧过程中,随着氯化剂添加量的增加,焙烧产物中的 Li 以 LiCl 的形式进入浸出液中,再生的 $Li_2CO_3$ 和 $Co_3O_4$ 可制备 $LiCoO_2$ 正极,实现工艺闭环。

归结于 $NH_4Cl$ 的热分解特性,学者们对 $NH_4Cl$ 焙烧处理现行主要的失效锂离子电池正极材料做了多方面的工作。FAN 等[56]将 $NH_4Cl$ 与失效钴酸锂正极混合,在 350 ℃下氮气气氛下反应 20 min,即可实现 99%以上的有价金属浸出回收。在对 $LiMn_2O_4$ 和 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 的氯化焙烧过程,Li 的浸出率分别达到 98%和 95%,验证了该工艺处理多种失效锂离子电池正极的可行性。陈清等[57]使用 $NH_4Cl$ 作氯化剂焙烧处理未经预先脱 Al 的废旧磷酸铁锂电池正极,由于焙烧过程部分铁锂转化为 $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ 等难溶物,导致锂的浸出率仅 60%左右。针对氯化剂的选取问题,HUANG 等[58]研究了 KCl、CaCl、NaCl、$MgCl_2$、$AlCl_3$ 及 $BaCl_2$ 等 6 种常见氯化盐对复杂 NCM 三元锂离子电池正极材料氯化焙烧—水浸过程 Li 的选择性分离提取的影响,最终选定的最佳氯化剂为 $CaCl_2$。在最佳工艺条件下,Li 转化为可溶性 LiCl,浸出率达 94%,而 Ni、Co、Mn 以复合氧化物的形式存在水浸渣中。

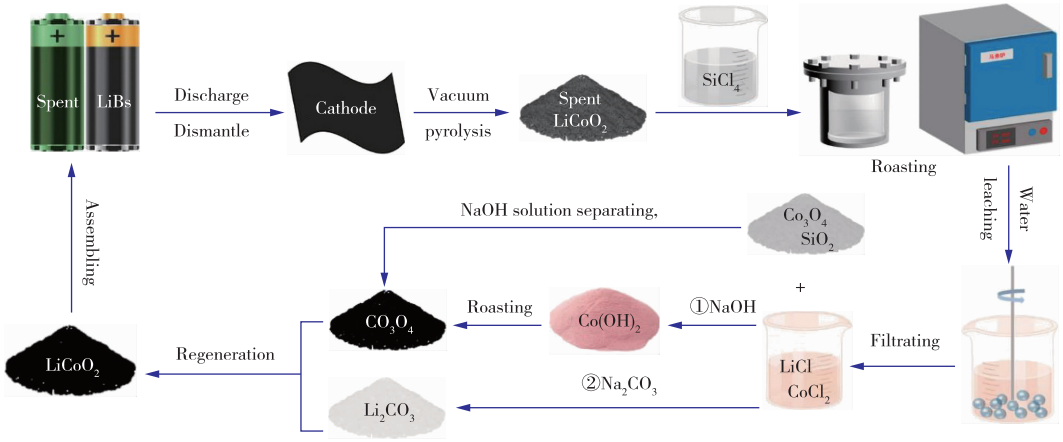


**图 5　氯化焙烧及分离再生系统示意图[55]**

**Fig. 5　Schematic diagram of chlorination roasting and separation and regeneration system[55]**

### 2.3　硝化焙烧

硝化焙烧工艺是将硝酸与失效锂离子电池正极粉预先混合再焙烧，由于大多数硝酸盐易于在低温下分解成不溶性氧化物，如 $Al(NO_3)_3$(125～175 ℃)、$Cu(NO_3)_2$ 和 $Co(NO_3)_2$(150～225 ℃)、$Ni(NO_3)_2$(150～250 ℃)，而 $LiNO_3$ 的分解温度约为 600 ℃，因此可在低温焙烧的条件下实现 Li 的选择性提取。PENG 等[28]研究了一种硝化焙烧—水浸方法处理失效 $LiNi_xCo_yMn_zO_2$ 正极材料，在最佳试验条件下，Li 的浸出率可达 98%，较直接硝酸浸出 Li 浸出率(85%)提高 10%以上。值得关注的是，该焙烧过程温度仅需 250 ℃，相较于其他盐化焙烧工艺极大的降低了焙烧所需能耗。然而，硝酸盐低温分解过程产生了 $NO_x$ 氮氧化物气体，易对反应设备产生腐蚀，同时增加了尾气处理成本，因此难以进行工业推广。

## 3　对比分析

总的来说，联合工艺处理失效锂离子电池正极材料在多种方式都取得了一定的进展，不同的处理方式存在各自的优点与不足，现通过所用添加剂、焙烧温度、焙烧产物中锂的物相及锂的浸出选择性等四个方面对上述方法进行对比，结果如表 1 所示。对比发现，还原焙烧工艺焙烧温度相对较高，且多生成 $Li_2CO_3$，因此需要联合碳化水浸等方式提高 Li 的浸出率；硫酸化焙烧和氯化焙烧较还原焙烧过程降低了焙烧温度，但需对反应过程添加盐的用量进行精确控制，否则其余有价金属也会随 Li 一同转化为硫酸盐或氯化物，难以通过水浸过程分离；硫化焙烧工艺虽然 Li 的浸出选择性好，但因当前的研究多优先考虑 Co、Ni 等金属的回收再利用，故 Li 的浸出率较低；硝化焙烧工艺可以极大地降低焙烧过程所需的焙烧温度，且焙烧产物 $LiNO_3$ 的水溶性较好(500 g/L)，其思路可以为后期开发低温焙烧工艺回收失效锂离子电池提供借鉴。

**表 1　不同联合焙烧工艺对比**

**Table 1　Comparison of different combined roasting processes**

| 焙烧工艺 | | 常用添加剂 | 焙烧温度/℃ | 锂的物相 | 锂的浸出选择性 |
|---|---|---|---|---|---|
| 还原焙烧 | 碳热还原 | 多种碳质材料 | 550～650 | $Li_2CO_3$ | 分离性好，但 $Li_2CO_3$ 溶解度较差 |
| | 氢气还原 | $H_2$ | 500～700 | $Li_2O$ 或 LiOH | |
| | 生物质还原 | 生物质废弃物 | 450～700 | $Li_2O$ 或 $Li_2CO_3$ | |
| 盐化焙烧 | 硫酸化焙烧 | $(NH_4)_2SO_4$、硫酸等 | 400～600 | $Li_2SO_4$ | 需控制反应条件 |
| | 硫化焙烧 | 升华硫 | 500～600 | $Li_2S$ 或 $Li_2SO_4$ | 分离性好但锂转化率低(～90%) |
| | 氯化焙烧 | $Cl_2$、$NH_4Cl$ 等 | 350～500 | LiCl | 需控制反应条件 |
| | 硝化焙烧 | 硝酸 | 250 | $LiNO_3$ | 好 |

## 4　总结展望

联合工艺既在一定程度上改进了传统火法熔炼工艺存在的高能耗、锂难以一步有效分离等问题，又避免了湿法回收工艺过程试剂耗量大、废水处理等问题，将是失效锂离子电池正极材料有效处理回收

工艺发展的未来趋势及前进方向。然而当前联合工艺还存在一些问题,还原焙烧是当前研究最为广泛的联合工艺,但焙烧产物中 Li 的高效浸出仍不可避免需要碳化水浸等方式辅助。硫(酸)化焙烧、氯化焙烧、硝化焙烧等盐化焙烧手段虽能极大程度地降低焙烧过程所需温度,但焙烧过程产生的 $SO_x$、$NO_x$、HCl 等气体对反应容器提出了更高的要求,同时也增加了尾气处理成本。

联合工艺未来的发展趋势将是在尽可能降低焙烧温度的同时,最少地产生有毒有害气体,以实现对失效锂离子电池正极材料的选择性、绿色高效回收。此外,当前联合工艺处理的失效锂离子电池正极多集中于钴酸锂、锰酸锂、三元正极,而对磷酸铁锂的相关研究较少。这可能与磷酸铁锂具有的正交橄榄石结构难以破环直接相关,可考虑通过机械球磨、微波活化等方式对磷酸铁锂焙烧料预处理,以提高联合焙烧法处理失效磷酸铁锂正极 Li 的浸出率。基于磷酸铁锂正极的元素组成,联合焙烧—水浸优先提锂工艺具有重要的实际意义。

## 参考文献


[1] The United States Geological Survey(USGS). Mineral commodity summaries [EB/OL]. [2023-03-02]. https://www.usgs.gov/centers/nmic/lithium-statistics-and-information.

[2] 韩佳欢,乜贞,方朝合,等.中国锂资源供需现状分析[J].无机盐工业,2021,53(12):61-66.
HAN J H, NIE Z, FANG C H, et al. Analysis of existing circumstance of supply and demand on China′s lithium resources[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2021,53(12):61-66.

[3] 王核,黄亮,白洪阳,等.中国锂资源的主要类型、分布和开发利用现状:评述和展望[J].大地构造与成矿学,2022,46(5):848-866.
WANG H, HUANG L, BAI H Y, et al. Types, distribution, development and utilization of lithium mineral resources in China: review and perspective[J]. Geotectonica et Metallogenia,2022,46(5):848-866.

[4] 于建国,孙庆,裘晟波,等.支撑国家新能源战略发展的锂资源开发[J].无机盐工业,2023,55(1):1-14.
YU J G, SUN Q, PEI C B, et al. Lithium resources development supporting national new energy strategy development[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2023, 55(1):1-14.

[5] 邢凯,朱清,任军平,等.全球锂资源特征及市场发展态势分析[J/OL].地质通报:1-23[2023-03-11]. http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.4648.P.20230208.1657.002.html.
XING K,ZHU Q,REN J P,et al. Analysis of global lithium resources characteristics and market development trend[J/OL]. Geological Bulletin of China:1-23[2023-03-11]. http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.4648.P.20230208.1657.002.html.

[6] 李建波,徐政,纪仲光,等.废旧锂离子动力电池回收的研究现状[J].稀有金属,2019,43(2):201-212.
LI J B, XU Z, JI Z G, et al. Overview on current technologies of recycling spent lithium-ion batteries[J]. Chinese Journal of Rare Metals,2019,43(2):201-212.

[7] 钟雪虎,陈玲玲,韩俊伟,等.废旧锂离子电池资源现状及回收利用[J].工程科学学报,2021,43(2):161-169.
ZHONG X H,CHEN L L,HAN J W,et al. Overview of present situation and technologies for the recovery of spent lithium-ion batteries[J]. Chinese Journal of Engineering,2021,43(2):161-169.

[8] 熊正阳,陈清,陈炯彤,等.废旧三元锂离子电池正极有价金属回收进展[J].有色金属(冶炼部分),2021(5):103-111.
XIONG Z Y,CHEN Q,CHEN J T,et al. Progress in recovery of valuable metals from waste ternary lithium ion batteries[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2021(5):103-111.

[9] 李棉,程琍琍,杨幼明,等.锂离子电池回收利用技术研究进展[J].稀有金属,2022,46(3):349-366.
LI M,CHENG L L,YANG Y M,et al. Development of technology for spent lithium-ion batteries recycling: a review[J]. Chinese Journal of Raremetals, 2022, 46(3):349-366.

[10] 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 Y P,ZHANG Y B,DUAN J G,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.

[11] 吴小龙,王晨麟,陈曦,等.废旧锂离子电池市场规模及回收利用技术[J].环境科学与技术,2020,43(增刊 2):179-183.
WU X L,WANG C L,CHEN X,et al. Market scale and recycling technology of waste lithium-ion batteries[J]. Environmental Science & Technology,2020,43(Suppl. 2):179-183.

[12] 雷舒雅,徐睿,孙伟,等.废旧锂离子电池回收利用[J].中国有色金属学报,2021,31(11):3303-3319.
LEI S Y, XU R, SUN W, et al. Recycling of spent

lithium-ion battery [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2021,31(11):3303-3319.

[13] YANG Y,OKONKWO E G,HUANG G Y,et al. On the sustainability of lithium ion battery industry: a review and perspective[J]. Energy Storage Materials, 2021,36:186-212.

[14] 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.
ZHANG Y J, NING P C, YANG X, et al. Research progress on the recycling technology of spent ternary lithium ion battery[J]. Chemical Industry and Engineering Progress,2020,39(7):2828-2840.

[15] 田庆华,邹艾玲,童汇,等.废旧三元锂离子电池正极材料回收技术研究进展[J].材料导报,2021,35(1):1011-1022.
TIAN Q H, ZOU A L, TONG H, et al. Research progress on recycling technology of cathode materials for spent ternary lithium-ion batteries[J]. Materials Reports,2021,35(1):1011-1022.

[16] BOTELHO JUNIOR A B,STOPIC S,FRIEDRICH B, et al. Cobalt recovery from Li-ion battery recycling: a critical review[J]. Metals, 2021, 11(12): 1999. DOI: 10.3390/met11121999.

[17] WU J, ZHENG M, LIU T, et al. Direct recovery: a sustainable recycling technology for spent lithium-ion battery [J]. Energy Storage Materials, 2022, 54:120-134.

[18] 王官格,张华宁,吴彤,等.废旧锂离子电池正极材料资源化回收与再生[J].化学进展,2020,32(12):2064-2072.
WANG G G, ZHANG H N, WU T, et al. Recycling and regeneration of spent lithium-ion battery cathode materials[J]. Progress in Chemistry, 2020, 32(12): 2064-2072.

[19] 王玥,郑晓洪,陶天一,等.废锂离子电池正极材料中锂元素选择性回收的研究进展[J].化工进展,2022,41(8):4530-4543.
WANG Y,ZHENG X H,TAO T Y,et al. Review on selective recovery of lithium from cathode materials in spent lithium-ion batteries[J]. Chemical Industry and Engineering Progress,2022,41(8):4530-4543.

[20] WANG Y,ZHENG X,LV W,et al. Towards a low carbon process for lithium recovery from spent lithium-ion batteries by a carbon conversion control strategy of carbothermic reduction[J]. Green Chemistry, 2022, 24(24):9734-9744.

[21] LOMBARDO G,EBIN B,FOREMAN M R St J,et al. Chemical transformations in Li-ion battery electrode materials by carbothermic reduction[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering,2019,7(16):13668-13679.

[22] 潘越,叶华,李昊昱.还原焙烧分步浸出工艺从废旧锂离子电池中回收有价金属[J].有色金属(冶炼部分),2022(10):1-7.
PAN Y, YE H, LI H Y. Recovery of valuable metals from spent lithium ion batteries via reduction roasting and sulfamic acid leaching[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2022(10):1-7.

[23] 廖财斌,任国兴,赵卫夺,等.三元正极材料废粉氢还原-水浸提锂过程典型杂质的影响[J].矿冶工程,2022,42(1):85-89.
LIAO C B, REN G X, ZHAO W D, et al. Effect of typical impurities on recovery of lithium from spent NCM cathode powder with hydrogen reduction roasting and water leaching process[J]. Mining and Metallurgical Engineering,2022,42(1):85-89.

[24] 齐素慈,许继芳,李建朝.废旧钴酸锂材料选择性硫化过程转化行为研究[J].有色金属(冶炼部分),2022(6):1-10.
QI S C, XU J F, LI J C. Study on transformation behavior of spent lithium cobalt oxide during selective sulfurization process[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2022(6):1-10.

[25] TANG Y Q, QU X, ZHANG B L, et al. Recycling of spent lithium nickel cobalt manganese oxides via a low-temperature ammonium sulfation roasting approach[J]. Journal of Cleaner Production,2021,279:123633. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.123633.

[26] 柳林,刘磊,张亮,等.氯化焙烧—水浸从锂云母精矿中提锂试验[J].有色金属(冶炼部分),2021(2):72-76.
LIU L,LIU L,ZHNAG L,et al. Research on recovery of lithium from lepidolite concentrate by chlorination roasting and water leaching[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2021(2):72-76.

[27] QU G,WEI Y,LI B,et al. Chlorination mechanism and kinetics of cathode materials for spent $LiCoO_2$ batteries in the presence of graphite [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(2): 109361. DOI:10.1016/j.jece.2023.109361.

[28] PENG C, LIU F P, WANG Z L, et al. Selective extraction of lithium (Li) and preparation of battery grade lithium carbonate ($Li_2CO_3$) from spent Li-ion batteries in nitrate system [J]. Journal of Power Sources,2019,415:179-188.

[29] HU J T, ZHANG J L, LI H X, 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.

[30] 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 K, XIONG Z Y, LIU Z L, 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.

[31] LIU P C, XIAO L, TANG Y W, et al. Study on the reduction roasting of spent $LiNi_xCo_yMn_zO_2$ lithium-ion battery cathode materials[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,2019,136:1323-1332.

[32] GU K, ZHENG W, DING B, et al. Comprehensive extraction of valuable metals from waste ternary lithium batteries via roasting and leaching: thermodynamic and kinetic studies[J]. Minerals Engineering, 2022, 186:107736. DOI:10.1016/j.mineng.2022.107736.

[33] ZHANG Y C, WANG W Q, FANG Q, et al. Improved recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries by efficient reduction roasting and facile acid leaching[J]. Waste Management,2020,102:847-855.

[34] MA Y Y, TANG J J, WANALDI R, et al. A promising selective recovery process of valuable metals from spent lithium ion batteries via reduction roasting and ammonia leaching[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 402: 123491. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123491.

[35] ZHENG Y, SHAO P, YANG L, et al. Gas exchange-driven carbothermal reduction for simultaneous lithium extraction from anode and cathode scraps[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2023, 188: 106696. DOI:10.1016/j.resconrec.2022.106696.

[36] HUANG K, XIONG H, DONG H, et al. Carbon thermal reduction of waste ternary cathode materials and wet magnetic separation based on Ni/MnO nanocomposite particles[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2022,165:278-285.

[37] MA S, LIU F, LI K, et al. Separation of Li and Al from spent ternary Li-ion batteries by in-situ aluminum-carbon reduction roasting followed by selective leaching[J]. Hydrometallurgy, 2022, 213: 105941. DOI: 10.1016/j.hydromet.2022.105941.

[38] 李铠镔,刘付朋,马帅兵,等.废旧特斯拉电池 $LiNi_{0.815}Co_{0.15}Al_{0.035}O_2$ 正极物料选择性焙烧转型提锂[J].有色金属科学与工程,2023,14(1):40-50,134.
LI K B, LIU F P, MA S B, et al. Selective roasting transformation to extract lithium from $LiNi_{0.815}Co_{0.15}Al_{0.035}O_2$ anode material of waste Tesla battery[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering,2023,14(1):40-50,134.

[39] GUO M M, XI X L, ZHANG D D, et al. Green and efficient method for recycling valuable metals from scrapped lithium cobalt oxide cathode materials[C]// IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. IOP Publishing, 2020, 474(5): 052014. DOI: 10.1088/1755-1315/474/5/052014.

[40] PINEGAR H, MARTHI R, YANG P, et al. Reductive thermal treatment of $LiCoO_2$ from end-of-life lithium-ion batteries with hydrogen[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(22): 7447-7453.

[41] HUANG Z, LIU F, MAKUZA B, et al. Metal reclamation from spent lithium-ion battery cathode materials: directional conversion of metals based on hydrogen reduction[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10(2): 756-765.

[42] CHEN X, WANG Y, LI S, et al. Selective recycling of valuable metals from waste $LiCoO_2$ cathode material of spent lithium-ion batteries through low-temperature thermochemistry[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 434: 134542. DOI: 10.1016/j.cej.2022.134542.

[43] ZHANG B, XU Y, MAKUZA B, et al. Selective lithium extraction and regeneration of $LiCoO_2$ cathode materials from the spent lithium-ion battery[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 452: 139258. DOI: 10.1016/j.cej.2022.139258.

[44] LIN T, WANG Y, JIN S, et al. An enhanced strategy based on the pyrolysis of bean dregs for efficient selective recovery of lithium from spent lithium-ion batteries[J]. Green Chemistry, 2022, 24(24): 9552-9564.

[45] TANG Y Q, ZHANG B B, XIE H W, et al. Recovery and regeneration of lithium cobalt oxide from spent lithium-ion batteries through a low-temperature ammonium sulfate roasting approach[J]. Journal of Power Sources, 2020, 474: 228596. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.228596.

[46] WANG J X, LIANG Z, ZHAO Y, et al. Direct conversion of degraded $LiCoO_2$ cathode materials into high-performance $LiCoO_2$: a closed-loop green recycling strategy for spent lithium-ion batteries[J]. Energy Storage Materials, 2022, 45: 768-776.

[47] CHANG D, YANG S, SHI P, et al. Selective recovery of lithium and efficient leaching of transition metals from spent $LiNi_xCo_yMn_zO_2$ batteries based on a synergistic roasting process[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 449: 137752. DOI: 10.1016/j.cej.2022.137752.

[48] 徐平,张西华,马恩,等.退役锂离子电池碳/硫协同选

择性提锂技术[J]. 化学学报,2021,79(8):1073-1081.
XU P,ZHANG X H,MA E,et al. Selective recovery of lithium from spent lithium-ion batteries synergized by carbon and sulfur elements[J]. Acta Chimica Sinica, 2021,79(8):1073-1081.

[49] GENG P B,ZHENG S S,TANG H,et al. Transition metal sulfides based on graphene for electrochemical energy storage[J]. Advanced Energy Materials,2018, 8(15):1703259. DOI:10.1002/aenm.201703259.

[50] OU X,XIAO Z M,ZHANG J F,et al. Enhancing the rapid $Na^+$-storage performance via electron/ion bridges through $GeS_2$/graphene heterojunction[J]. ACS Nano, 2020,14(10):13952-13963.

[51] XIAO Z,GAO L,SU S,et al. Efficient fabrication of metal sulfides/graphite anode materials derived from spent lithium-ion batteries by gas sulfidation process[J]. Materials Today Energy,2021,21:100821. DOI:10.1016/j.mtener.2021.100821.

[52] YE L,WANG W,ZHANG B,et al. Regeneration of well-performed anode material for sodium ion battery from waste lithium cobalt oxide via a facile sulfuration process[J/OL]. Materials Today Energy,2022,25: 100957. https://doi.org/10.1016/j.mtener.2022.100957.

[53] BARRIOS O C,GONZÁLEZ Y C,BARBOSA L I, et al. Chlorination roasting of the cathode material contained in spent lithium-ion batteries to recover lithium,manganese,nickel and cobalt[J]. Minerals Engineering,2022,176:107321. DOI:10.1016/j.mineng.2021.107321.

[54] 关杰,张韬,苏瑞景,等. 废弃 PVC 辅助氯化焙烧高效回收废旧锂离子电池正极材料[J]. 环境工程,2021, 39(6):122-127,136.
GUAN J,ZHANG T,SU R J,et al. Waste PVC-assisted chlorination roasting for efficient recovery of cathode materials from waste lithium-ion batteries[J]. Environmental Engineering,2021,39(6):122-127,136.

[55] LI M T,ZHANG B L,QU X,et al. A $SiCl_4$-assisted roasting approach for recovering spent $LiCoO_2$ cathode[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering,2022, 10(26):8305-8313.

[56] FAN E S,LI L,LIN J,et al. Low-temperature molten-salt-assisted recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering,2019,7(19):16144-16150.

[57] 陈清,张忠堂,严康,等. 废旧磷酸铁锂正极材料氯化焙烧回收锂[J]. 有色金属(冶炼部分),2023(2):44-50.
CHEN Q,ZHANG Z T,YAN K,et al. Recovery of lithium from waste lithium iron phosphate cathode materials by chlorination roasting[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2023(2):44-50.

[58] HUANG Y,SHAO P H,YANG L M,et al. Thermochemically driven crystal phase transfer via chlorination roasting toward the selective extraction of lithium from spent $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$[J]. Resources, Conservation and Recycling,2021,174:105757. DOI: 10.1016/j.resconrec.2021.105757.