doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2022.08.003

镍钴锰三元前驱体废料与硫化镍废料的联合浸出

付海阔,沈恒冠,赵喜太,段辉,廖玉俐,张玲丽

(湖南中伟新能源科技有限公司,长沙 410601)

摘要:研究了镍钴锰三元前驱体废料和硫化镍废料联合氧化还原浸出过程。在下述最佳反应条件下:硫化镍废料与镍钴锰三元前驱体废料质量比 1/5、反应初始酸度 4 mol/L、反应温度 90 ℃、反应液固比 4、反应时间 6 h,镍钴锰三元前驱体废料中锰的浸出率和硫化镍废料的利用率分别达到 99.89%和 92.60%,浸出渣可以返回继续还原浸出镍钴锰三元前驱体废料。本工艺避免了镍钴锰三元前驱体废料单独浸出的还原剂消耗和硫化镍废料单独浸出的氧化剂消耗,实现了镍钴锰三元前驱体废料和硫化镍废料的协同浸出。

关键词:镍钴锰三元前驱体;硫化镍;废料;联合浸出

中图分类号:TF811;TF816　**文献标志码**:A　**文章编号**:1007-7545(2022)08-0015-05

Integrated Leaching of Wastes of Nickel-Cobalt-Manganese Ternary Precursor and Nickel Sulfide

FU Hai-kuo, SHEN Heng-guan, ZHAO Xi-tai, DUAN Hui, LIAO Yu-li, ZHANG Ling-li

(Hunan CNGR New Energy Technology Co., Ltd., Changsha 410601, China)

Abstract: Integrated leaching of nickel-cobalt-manganese ternary precursor waste and nickel sulfide waste was studied. The experimental results show that recovery of manganese in nickel-cobalt-manganese ternary precursor waste and utilization of nickel sulfide waste is 99.89% and 92.60% respectively under the optimum conditions including mass ratio of nickel sulfide waste to nickel-cobalt-manganese ternary precursor waste of 1/5, initial acidity of reaction of 4 mol/L, reaction temperature of 90 ℃, L/S of 4, and reaction time of 6 h. The residue can be used for leaching nickel-cobalt-manganese ternary precursor waste as reductant. The objective of integrated leaching of nickel-cobalt-manganese ternary precursor waste and nickel sulfide waste is realized without any other additional oxidant or reductant.

Key words: nickel-cobalt-manganese ternary precursor; nickel sulfide; waste; integrated leaching

镍钴锰三元前驱体即镍钴锰三元素复合氢氧化物,是制备锂离子电池正极材料镍钴锰酸锂的前驱体[1],主要用于制备动力电池,最终用于动力汽车或混合动力汽车。因为镍钴锰三元前驱体的粒度、堆密度等与镍钴锰酸锂具有较强的关联性,在生产镍钴锰三元前驱体过程中,会出现一些粒度、堆密度不能满足客户要求的废料,这些废料化学成分合格,必须进行短流程、低成本回收。

在镍钴锰三元前驱体沉淀合成过程中,因为沉淀 pH 较高且经 100 ℃烘干,导致产品废料中的 Mn 被氧化,造成镍钴锰三元前驱体废料具有较强的氧化性。现行的镍钴锰三元前驱体废料的处理方法一

收稿日期:2022-04-14

基金项目:2018 年度湖南省科技厅创新创业技术投资项目(2018GK5013)

作者简介:付海阔(1984-),男,硕士,高级工程师;**通信作者**:沈恒冠(1979-),男,硕士,高级工程师

般采用还原浸出,已经公开的还原剂主要有:亚硫酸钠、硫代硫酸钠、SO_2气体、H_2S气体、水合肼、硫酸肼、二氢氯化肼、双氧水[2]、三乙醇胺和多元醇[3],各还原剂均存在缺点:亚硫酸钠、硫代硫酸钠会引入钠离子;二氢氯化肼、盐酸会引入氯离子;SO_2气体、H_2S气体存在较大毒性;水合肼、硫酸肼、双氧水成本高;过量的三乙醇胺和多元醇残留在溶液中,可能会对后续的前驱体形貌及正极材料电化学性能造成不良影响。李文津等[4]采用草酸钴废料作为还原剂进行联合浸出,实现了镍钴锰三元前驱体废料和草酸钴废料同时浸出。

硫化镍废料是钴湿法冶炼经过浸出、P204萃取除杂、P507镍钴分离钴后萃余液硫化沉淀的副产物[5],主成分为NiS、CoS。基于三元前驱体废料中Mn的氧化性和硫化镍钴的还原性,本文在不加入外来氧化剂和还原剂的情况下,开展了镍钴锰三元前驱体废料与硫化镍废料的氧化还原协同浸出研究。

1 试验

1.1 原料

镍钴锰三元前驱体废料来自湖南中伟新能源科技有限公司前驱体生产线的下脚料,硫化镍废料来自湖南中伟新能源科技有限公司钴湿法冶炼生产线的副产品,采用原子吸收分光光度计测得原料中的主要成分见表1。

表1 废料主要化学成分

Table 1 Main chemical composition of wastes

/%

名称	干基 Ni	干基 Co	干基 Mn	水分
三元前驱体废料	53.48	5.34	12.30	15.70
硫化镍废料	30.61	16.97	0.01	59.95

1.2 试验原理

试验用的镍钴锰三元前驱体废料经无还原剂硫酸浸出时,Ni、Co、Mn浸出率分别为99.85%、99.93%、74.02%,Ni、Co基本浸出完全,渣中主要成分为Mn,渣含Ni 1.64%、Co 0.08%、Mn 66.08%。同时本研究还发现,试验用的镍钴锰三元前驱体废料经双氧水还原硫酸浸出,Mn可完全浸出,从而推断镍钴锰三元前驱体废料中74.02%的Mn以+2价态存在、25.98%以+4价态存在。

根据氧化还原半反应电势电位,镍钴锰三元前驱体废料与硫化镍废料联合浸出过程中主要发生如下反应:

$$4MnO_2+NiS+8H^+=4Mn^{2+}+Ni^{2+}+SO_4^{2-}+4H_2O \tag{1}$$

$$MnO_2+NiS+4H^+=Mn^{2+}+Ni^{2+}+S\downarrow+2H_2O \tag{2}$$

$$3MnO_2+S+4H^+=3Mn^{2+}+SO_4^{2-}+2H_2O \tag{3}$$

1.3 试验试剂和仪器

试剂:工业纯98%浓硫酸。

仪器:JJ-1B电动搅拌器、JHS-2/90恒速数显控制器、SHZ-D(III)循环水式真空泵、DL-1万用电炉、WFX-120B原子吸收分光光度计。

1.4 试验方法

取一定量的镍钴锰三元前驱体废料于1 L烧杯中,加入适量的预先稀释好的硫酸溶液调浆,控制搅拌速率250 r/min,在万用电炉上升温进行无还原浸出,反应1 h后加入适量的硫化镍废料,联合浸出一定时间后,浆体通过真空抽滤进行固液分离并洗涤,得到滤液和滤渣。100 ℃下烘干滤渣,分析滤液和滤渣中镍、钴、锰的含量,计算镍钴锰三元前驱体废料锰元素浸出率和硫化镍废料的利用率。需要说明的是,因无还原酸浸过程中Ni、Co基本完全浸出,硫化镍废料还原效果可以通过Mn的浸出率体现,硫化镍利用率可以通过浸出渣中的Ni、Co体现。

本文考察了氧化还原浸出过程中镍钴锰三元前驱体废料和硫化镍废料的质量比、反应时间、反应温度、初始反应酸度和液固比等对前驱体废料锰元素浸出率和硫化镍废料利用率的影响。

2 结果与讨论

2.1 硫化镍用量对浸出过程的影响

试验条件:镍钴锰三元前驱体废料150 g、初始酸度4 mol/L、液固比4(体积质量比,mL/g,下同),加入一定比例的硫化镍废料,反应温度90 ℃,反应时间6 h。改变硫化镍废料的加入量,考察对浸出过程的影响,结果如图1所示。从图1可以看出,在硫化镍废料与镍钴锰三元前驱体废料的质量比<1/5的范围内,随着硫化镍废料加入量的增加,镍钴锰三元前驱体废料Mn的浸出率逐渐增大;当硫化镍废料与镍钴锰三元前驱体废料的质量比≥1/5时,继续加入硫化镍废料,Mn元素浸出率变化不大;硫化镍废料与镍钴锰三元前驱体废料的质量比为1/5时,Mn浸出率达到99.99%,还原剂量已足够。而硫化镍废料与镍钴锰三元前驱体废料的质量比>1/5时,硫化镍废料利用率反而降低,这是由于此时硫化

镍废料已经过量,继续加入硫化镍废料,导致硫化镍废料中 Ni、Co 元素无法通过氧化还原反应得以回收。为确保镍钴锰三元前驱体废料的完全浸出,并最大限度地利用硫化镍,后续选用硫化镍废料用量为 30 g,即硫化镍废料与镍钴锰三元前驱体废料的质量比为 1/5。

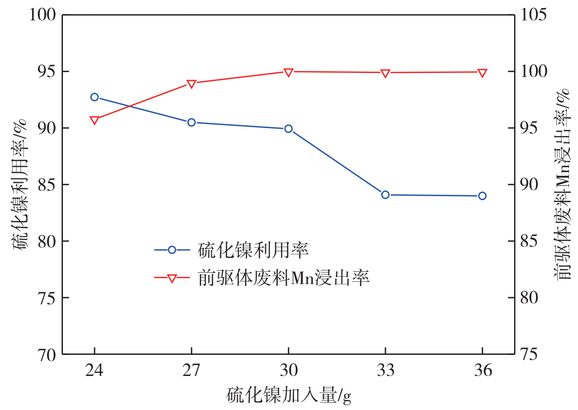

图 1　硫化镍废料用量对浸出过程的影响

Fig. 1　Effects of dosage of nickel sulfide waste on leaching process

2.2　反应时间对浸出过程的影响

试验条件:镍钴锰三元前驱体废料 150 g、初始酸度 4 mol/L、液固比 4、硫化镍废料 30 g、反应温度 90 ℃,反应时间对还原浸出过程的影响如图 2 所示。从图 2 可以看出,当反应时间不足 5 h 时,镍钴锰三元前驱体废料 Mn 的浸出率随着反应时间的增加而增加;当反应时间到达 5 h 时,Mn 的浸出率达到 99.9%,且随着反应时间的增加变化不大。为确保镍钴锰三元前驱体废料的完全浸出,后续试验反应时间选取 6 h。

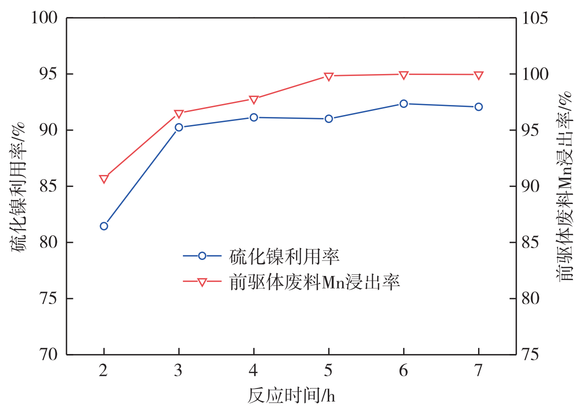

图 2　反应时间对浸出过程的影响

Fig. 2　Effects of reaction time on leaching process

2.3　反应温度对浸出过程的影响

试验条件:镍钴锰三元前驱体废料 150 g、初始酸度 4 mol/L、液固比 4、硫化镍废料 30 g、反应时间 6 h,改变反应温度,试验如图 3 所示。由图 3 可以看出,在反应温度小于 80 ℃时,镍钴锰三元前驱体废料 Mn 的浸出率随反应温度的升高而增加;当温度达到 80 ℃时,Mn 的浸出率已经达到了 99.9%以上,继续升温,Mn 的浸出率基本不变,因此后续试验反应温度取 90 ℃。

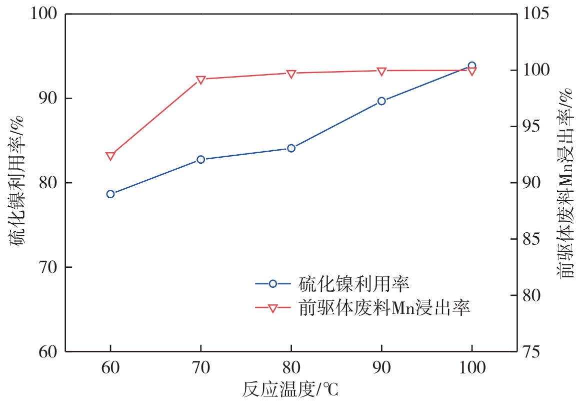

图 3　反应温度对浸出过程的影响

Fig. 3　Effects of reaction temperature on leaching process

2.4　初始酸度对浸出过程的影响

试验条件:镍钴锰三元前驱体废料 150 g、液固比 4、硫化镍废料 30 g、反应时间 6 h、反应温度 90 ℃,初始酸度对还原浸出过程的影响如图 4 所示。由图 4 可知,当初始反应酸度<4 mol/L 时,随着初始反应浓度的增加,镍钴锰三元前驱体废料 Mn 的浸出率也随之增大;当初始反应酸度达到 4 mol/L 时,Mn 的浸出率达到 99.9%以上;继续增大初始反应酸度至 4.5 mol/L,Mn 的浸出率基本不变,而终点 pH 降低至 0.61,此时 H_2SO_4 已经过量,后端溶液除杂工序需要加入大量的碱。综合考虑下,选择初始反应酸度为 4 mol/L。

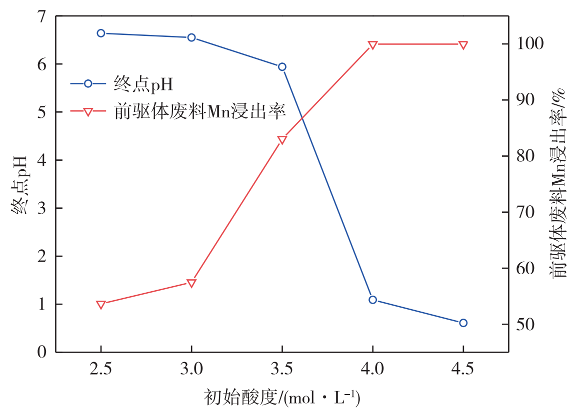

图 4　初始酸度对浸出过程的影响

Fig. 4　Effects of initial acidity on leaching process

2.5 液固比对浸出过程的影响

试验条件:镍钴锰三元前驱体废料 150 g、初始反应酸度 4 mol/L、硫化镍废料 30 g、反应时间 5 h、反应温度 90 ℃,改变液固比,试验结果如图 5 所示。

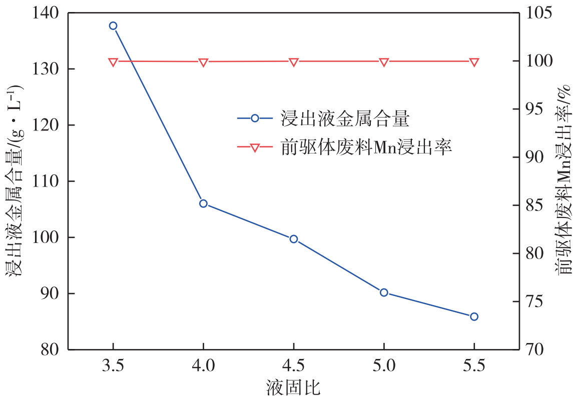

图 5 反应液固比对浸出过程的影响

Fig. 5 Effects of L/S on leaching process

图 5 表明,当液固比在 3.5~5.5 内时,三元前驱体废料 Mn 的浸出率与液固比的关系不大,Mn 的浸出率均达到 99.9%以上。这是因为,在此液固比范围内,初始反应时固含量足够低,两种固体颗粒之间、固体颗粒与氢离子之间的接触的机会足够多。考虑到联合浸出液中的镍钴锰三元素直接用于前驱体的沉淀反应,镍钴锰金属合量控制在 100~120 g/L 比较适合,因此,后续试验液固比选择为 4。

2.6 优化条件下的模拟试验

通过上述条件试验,确定镍钴锰三元前驱体废料和硫化镍废料联合浸出的最佳条件为:镍钴锰三元前驱体废料 150 g、液固比 4、初始反应酸度 4 mol/L、硫化镍废料 30 g、反应时间 6 h、反应温度 90 ℃。采用上述条件放大 5 倍进行三次平行试验,试验结果见表 2。

表 2 优化条件试验结果

Table 2 Experimental results under optimum conditions

编号	浸出液		浸出渣/%				Mn 浸出率/%	NiS 料利用率/%
	pH	金属合量/(g·L⁻¹)	渣率	Ni	Co	Mn		
1	1.26	106.30	2.02	11.31	9.221	0.22	99.96	92.07
2	1.18	100.34	1.77	11.84	7.84	1.73	99.75	92.72
3	1.09	95.00	1.74	11.64	8.92	0.33	99.95	92.97
平均							99.89	92.60

2.7 浸出渣的再利用

为确保镍钴锰三元前驱体废料完全浸出,本试验中硫化镍废料相对过量。在最佳条件下,钴锰三元前驱体废料中 Ni、Co、Mn 回收率基本达到 100%,而硫化镍废料的利用率为 92.60%,也就是说剩余 7.4% 的硫化镍废料未参与反应,留在浸出渣中。图 6 为硫

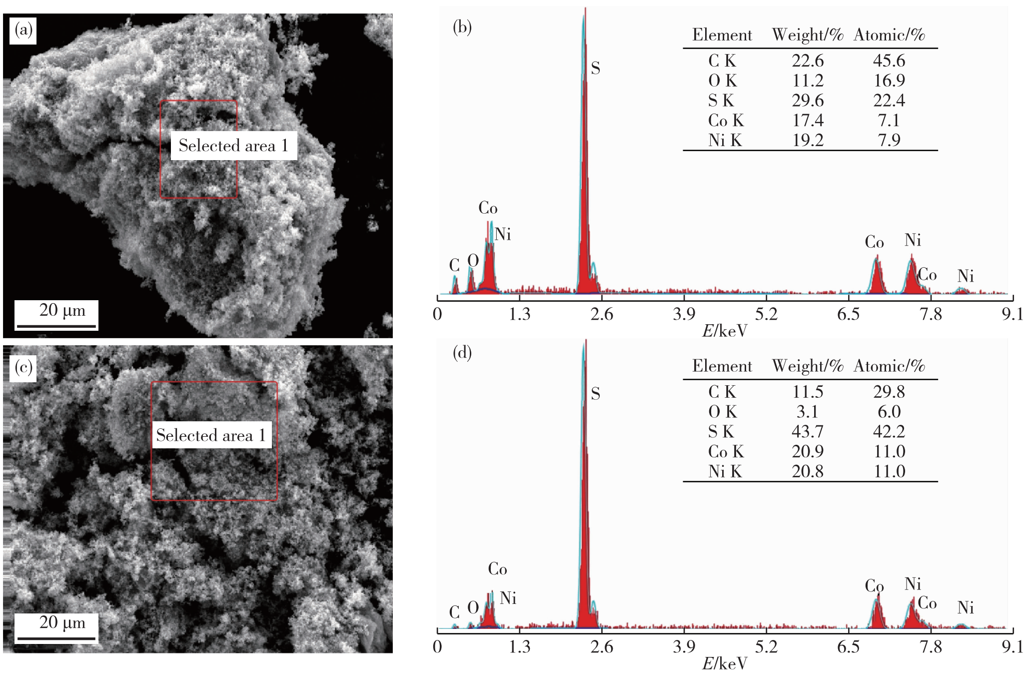

图 6 硫化镍废料和浸出渣的 SEM 形貌和 EDS 谱

Fig. 6 SEM microstructures and EDS patterns of nickel sulfide waste and leach residue

化镍废料和浸出渣的 SEM 形貌及 EDS 谱，由图 6 可以看出，浸出渣继承了硫化镍废料中的 Ni、Co、S(注：图谱中 C、O 为测试过程中接触空气及空气中的有机物导致)，说明浸出渣与联合浸出前的硫化镍废料化学成分相同。

图 7 为硫化镍废料和浸出渣的 XRD 谱，由图 7 可以看出，除新生成的 S 单质外，浸出渣继承了硫化镍废料中 NiS 晶体结构，说明浸出渣与联合浸出前的硫化镍废料晶体结构相同，也就是说浸出渣同样具有还原性，可再次用于联合浸出。图谱中 S 为联合浸出过程中生成的过渡产品，根据反应式(3)，S 仍可继续参与联合浸出。

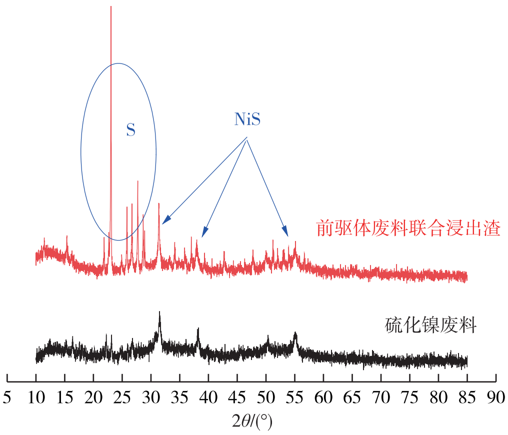

图 7　硫化镍废料和浸出渣的 XRD 谱

Fig. 7　XRD patterns of nickel sulfide waste and leaching residue

在实际生产过程中，可将浸出液过滤后，将未反应的硫化镍废料返回联合浸出过程，提高硫化镍废料的利用率和回收率。

3　结论

1)提出了一种镍钴锰三元前驱体废料与硫化镍废料联合浸出工艺，避免了镍钴锰三元前驱体废料单独浸出的还原剂消耗和硫化镍废料单独浸出的氧化剂消耗，实现了镍钴锰三元前驱体废料和硫化镍废料协同浸出，运行成本较低。

2)镍钴锰三元前驱体废料与硫化镍废料联合氧化还原浸出的最佳条件为：硫化镍废料与镍钴锰三元前驱体废料质量比 1/5、液固比 4、初始反应酸度 4 mol/L、反应时间 6 h、反应温度 90 ℃，此时，镍钴锰三元前驱体废料中 Mn 的浸出率可以达到 99.89%，硫化镍废料的利用率达到 92.60%，且具有良好的稳定性。

参考文献

[1]　蔡铖，张海燕，付海阔，等. 高镍三元正极材料 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ 的合成与电化学性能研究[J]. 电源技术，2021，45(12)：1529-1532.
CAI C，ZHANG H Y，FU H K，et al. Synthesis and electrochemical performance of high nickel ternary cathode material $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ [J]. Chinese Journal of Power Sources，2021，45(12)：1529-1532.

[2]　刘亚飞，宋顺林，郑长春. 一种前驱体废料溶解回收方法：CN201210228336.4[P]. 2014-01-22.
LIU Y F，SONG S L，ZHENG C C. A method for dissolving and recovering precursor waste：CN201210228336.4[P]. 2014-01-22.

[3]　晁锋刚，贾延庆，李志林. 从废旧的含 Co 和 Mn 中至少一种的锂离子电池正极材料或其前驱体回收过渡金属的方法：CN201310175586.0[P]. 2016-01-13.
CHAO F G，JIA Y Q，LI Z L. A method for recovering transition metals from waste cathode materials or precursors of lithium ion batteries containing at least one of Co and Mn：CN201310175586.0[P]. 2016-01-13.

[4]　李文津，吴理觉，付海阔. 镍钴锰三元前驱体废料与草酸钴废料的联合浸出[J]. 有色金属(冶炼部分)，2017(7)：7-10.
LI W J，WU L J，FU H K. Integrated leaching of waste of Ni-Co-Mn ternary precursor and cobalt oxalate[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)，2017(7)：7-10.

[5]　钟斌，曾清全. 硫化沉淀法回收镍镁液中的镍[J]. 有色金属科学与工程，2015，6(2)：53-56.
ZHONG B，ZENG Q Q. Recovering nickel from nickel-magnesium solution by sulfuration deposition method[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering，2015，6(2)：53-56.