

废旧磷酸铁锂电池回收利用研究与产业化现状

张笑天¹, 徐璐¹, 黄斌², 李维斯¹, 冀成庆¹, 杨耀辉¹

(1. 中国地质科学院矿产综合利用研究所, 自然资源部战略性矿产综合利用工程技术创新中心, 四川 成都 610041; 2. 桂林理工大学化学与生物工程学院, 广西电磁化学功能物质重点实验室, 广西 桂林 541004)

摘要:这是一篇材料工程领域的论文。随着近年来新能源行业的蓬勃发展, 2030年我国退役磷酸铁锂动力电池规模或达153.1万t。出于保护我国战略性矿产资源和减少环境污染的需要, 研究开发出绿色、高效、可持续的废旧磷酸铁锂电池回收工艺已刻不容缓。本文以废旧磷酸铁锂电池的主要组成部分及一般回收流程为研究对象, 介绍了预处理、正极材料、负极材料、电解液等多种回收工艺的原理、优缺点及研究现状。在此基础上, 对废旧磷酸铁锂电池回收的未来研究方向提出了自己的观点, 以期为我国废旧磷酸铁锂电池回收技术的产业化发展提供参考。

关键词: 材料工程; 磷酸铁锂电池; 正极; 负极; 电解液; 预处理; 回收

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.04.015

中图分类号: TD982;X773 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2023)04-0095-08

锂离子电池具有寿命长、体积小、比能高、无记忆效应等优点, 在电子设备和新能源汽车行业中广泛应用。2007年, 为应对全球能源危机和加强环境保护的需要, 国家发展和改革委员会制定了《新能源汽车生产准入管理规则》, 开始鼓励新能源汽车市场化^[1]。随着新能源汽车销量的增长也导致锂离子电池产量的大幅提高, 2021年我国动力电池产量为219.7 GWh, 其中磷酸铁锂电池产量达到125.4 GWh, 占总产量的57.1%, 同比增长263%。同年, 国家能源局颁布了《防止电力生产事故的二十五项重点要求》(2022年版), 明确提出三元锂电池将不再用于储能。此后, 磷酸铁锂电池市场占比进一步提高, 2022年磷酸铁锂电池产量达到184.5 GWh, 占2022年动力电池总产量61%。

磷酸铁锂电池的生产离不开锂资源的供应^[2], 当前全球锂资源供应主要来源于澳大利亚的锂辉石、南美的盐湖卤水、中国的盐湖卤水以及锂云

母等。澳大利亚锂辉石产量一部分被天齐锂业及雅宝等公司锁定未流入市场, 另一部分也以长期定价协议的方式被各企业占据^[3]。如格林布什矿所产锂辉石主要销售给两大股东——天齐锂业和雅宝; 马里昂(Mt Marion)矿山产能全部由赣锋锂业包销; 卡特林矿山(Mt catlin)以长期采购协议的方式, 销售给了雅化集团和盛新锂能。盐湖卤水提锂作为另一主要锂供应来源, 具有成本低、污染小等优势, 但目前存在生产周期长、产量小等问题, 导致锂资源产能释放不完全^[4]。伴随着近年来新能源领域的发展以及各国对锂资源的开发研究, 中国、美国、日本和欧盟等世界主要经济体越发重视锂资源安全供应, 将“锂”列为了战略性(关键)矿产。

我国新能源汽车销量连续8年保持全球第一, 已成为世界最大的锂消费国, 然而我国锂资源禀赋较差, 提锂技术有待突破, 锂供给难以自足, 对外依存度高达67%^[5-6]。随着新能源汽车的

收稿日期: 2023-05-30

基金项目: 中国地质调查局地质大调查项目(DD20230354); 贵州省科技重大专项计划([2022]ZD006); 中国地质科学院矿产综合利用研究所所设基金项目(Skl2302)

作者简介: 张笑天(1997-), 男, 硕士, 助理工程师, 主要从事矿产资源综合利用, 冶金固废高值化研究。

通信作者: 徐璐(1987-), 男, 硕士, 副研究员, 主要从事稀有、稀散金属湿法冶金相关研究。

爆发式增长,我国动力电池将迎来“退役潮”^[7],预计至 2030 年,我国退役磷酸铁锂动力电池规模或达 153.1 万 t。因此,若能有效完成废旧磷酸铁锂电池的回收再利用,实现锂资源的“内循环”,不仅能大大降低未来电池退役潮带来的环境压力^[8],又将能带来可观的经济效益,实现新能源行业的可持续发展,助力我国锂资源、能源的安全保障和合理化配置。

2022 年工信部、国家发改委、生态环境部三部联合印发《工业领域碳达峰实施方案》中,明确提出要推动新能源汽车动力电池回收利用体系建设。本文围绕废旧磷酸铁锂电池的回收,总结正极、负极、电解液的现有回收技术与产业化现

状,探讨回收利用中存在的主要问题,并对未来的发展方向进行了展望,以期为我国废旧磷酸铁锂电池的回收利用体系建设提供参考。

1 废旧磷酸铁锂电池回收预处理技术

废旧磷酸铁锂电池的回收过程一般由回收预处理、有价金属分离提取和产品制备三部分组成,回收预处理主要为放电、拆解、破碎、分选等步骤。

废旧磷酸铁锂电池往往有电量残留,若直接进行拆分破碎,会导致电池剧烈放热造成自燃或爆炸。目前常用的放电方法有化学法^[9-10]、电阻法^[11]和冷冻法^[12]三种,其优缺点见表 1。

表 1 磷酸铁锂电池放电方法

Table 1 Discharging methods of spent lithium iron phosphate batteries

方式	必需因素	优点	缺点
化学法 ^[9-10]	NaCl/Na ₂ SO ₄ /Na ₂ CO ₃ 等	操作简单,放电效率高,HF稳定	有价金属损失率高,废水含F/P
电阻法 ^[11]	金属/石墨粉	放电效率高,放电彻底	自燃和爆炸风险
冷冻法 ^[12]	液氮/破碎机	安全无毒	设备要求高,初始成本高

废旧磷酸铁锂电池经放电后,使用人工和机械两种方法对其进行拆解破碎。实验室研究以及部分小微企业多为人工拆解,优点是分离准确、纯度高。而一般企业则使用撕碎机+破碎机通过挤压破碎、研磨破碎、冲击破碎和剪切破碎等机械手段完成破碎,其优点是处理规模大、自动化程度高,人员安全系数高。

为提高后续处理效率并降低成本,废旧磷酸铁锂电池经机械破碎后常用重选、涡流分离、静电分离、浮选等方法对破碎产品进行分选。重选作为常用的选矿方法,利用铜箔、铝箔与电极材料间密度的差异实现分离。Yu 等^[13]在离心频率 50 Hz,水压 0.025 MPa 时,获得了正级材料品位 84.87%,回收率 83.14% 的较佳分离效果。涡流分离是利用不同金属在磁场中不同的运动轨迹,分离出具有不同电导率的各组分。根据 Bi 等^[14]的研究,在 4 m/s 的磁场转速下,废旧磷酸铁锂的回收率最高可达 92.52%;静电分离可将废旧电池中的非金属与金属部分分离出来。Silveira 等^[15]将该技术应用于对破碎研磨后的废旧锂电池材料,实现 98.98% 的金属回收率和 99.6% 绝缘聚合物的回收率。针对涡流分离、静电分离、重选等工序后所获得的正负极混合废料,可利用热解法^[16]、芬顿

氧化法^[17]、有机溶剂浸泡法等手段去除有机粘结剂后,再采用浮选可实现磷酸铁锂与石墨颗粒的有效分离。张日林等^[18]在 600 °C 下去除正负极混合废料(黑粉)中的有机粘结剂后,使用浮选技术获得了品位为 87.88% 的废旧磷酸铁锂电池正极,回收率为 95.17%。

作为废旧磷酸铁锂电池回收的第一道工序,预处理对回收效率起着至关重要的作用,应当引起研究者的重视。如何高效、安全、低成本的完成废旧磷酸铁锂电池的预处理应是未来的研究重点,基于目前的技术开发进度,相比选择某一种处理方式,多种技术的协同或许更加符合大规模工业化生产需要。

2 废旧磷酸铁锂电池正极回收技术

废旧磷酸铁锂电池正极的回收主要分为元素回收和修复再生两大类^[19]。

2.1 元素回收

元素回收类主要通过火法、湿法冶金工艺完成对废旧正极材料的回收。其中火法工艺是通过高温熔炼,将锂挥发进入气相后用水捕集回收,其他有价金属进入合金相。优点是原料适应性好、处理量大等,缺点在于能耗高、环境污染较

严重等。相较之下，湿法工艺可有选择性地回收正极材料中的锂、铝、铁等有色金属，同时还具备金属回收率高、产品纯度高、能耗低等优点，符合我国可持续发展的战略要求，成为了我国磷酸铁锂正极材料的主流回收工艺^[20]。

2.1.1 正极材料的浸出

浸出是将正极材料颗粒中的有色金属溶出，作为后续净化除杂的预处理环节，浸出效率对有色金属整体的回收影响较大^[21]。Yang等^[22]使用 H_2SO_4 浸出时，加入抗坏血酸作为还原剂，锂、铁和磷的浸出率达到98%以上；Kumar等^[23]使用柠檬酸和6%的 H_2O_2 在室温下对磷酸铁锂粉末浸出90 min，锂、铜的浸出率分别为94.83%、96.92%，并从浸出渣中回收了96%以上的 $FeSO_4$ 。根据李棉等^[24]对不同浸出剂对比评价的观点，常使用的几种浸出剂性能评价见图1。无机酸浸出优点是简单、高效、成本低，缺点是腐蚀性较强、选择性不足。硝酸、盐酸浸出效果好，但会产生有毒气体，硫酸、磷酸需加入双氧水等还原剂提高浸出率，导致成本增加；有机酸腐蚀性小、有选择性、环境友好，但缺点是成本较高。

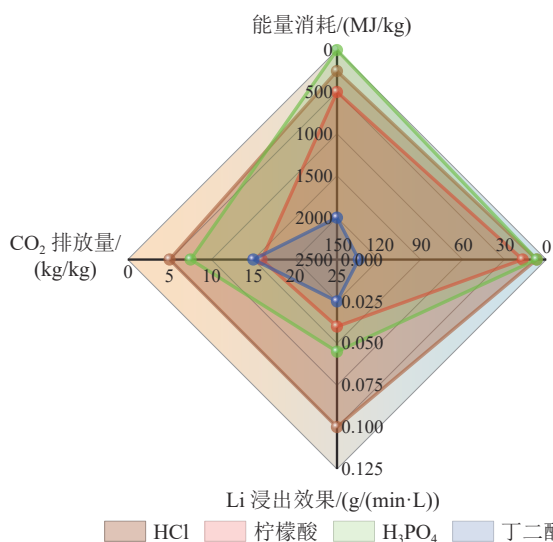


图1 典型浸出剂浸出性能评价（修改自参考文献^[24]）

Fig.1 Evaluation of leaching performance of typical leaching agents (modified from reference^[24])

为进一步提升锂、铁的选择性浸出，有研究者在浸出前，使用机械活化法，提高废旧磷酸铁锂正极粉末的反应活性^[25]。Yang等^[26]针对磷酸浸出率较低的问题，使用行星磨对原料进行机械活化，将稀磷酸对铁、锂的浸出率提高至

97.67%和94.29%。Fan等^[25]将去除有机物的废旧磷酸铁锂正极粉末与草酸混合，用行星磨进行机械活化，保证锂的浸出率99%的同时，将94%的铁以 $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 的形式回收。

目前机械活化法处理磷酸铁锂正极材料的研究仍处在初级阶段^[27]，各种助磨剂对废旧磷酸铁锂正极材料的活化机理、能量转移与储备等问题还需要进一步研究，考虑到已有研究者开展了机械活化法对 $LiFePO_4$ 材料相关研究工作，相信在完善机械活化理论后，该方法将在实际生产中发挥作用。

2.1.2 有色金属的分离提取

废旧磷酸铁锂电池中锂浸出后，需要对有色金属分离提取，核心是锂、铁的分离以及相关产品的制备^[24]。化学沉淀法是利用共沉淀原理，使用 $H_2C_2O_4$ 、 Na_2CO_3 以及 $NaHCO_3$ 等沉淀剂，得到目标金属的氧化物或盐，该法已成为一大研究热点。董敏等^[28]提出一种还原酸浸-沉淀-固相再生法回收废旧磷酸铁锂正极材料的新方法， Li^+ 的浸出率达到了98.2%。

此外，溶剂萃取法也被用于废旧磷酸铁锂电池的回收研究中，王艺博等^[29]利用TBP（磷酸三丁酯）萃取磷酸铁锂电池中的锂，提出溶液中的 Li^+ 是以 $[LiFeCl_4] \cdot nTBP$ 的络合形式被萃取的，该工艺可实现萃取率92%以上，锂分离率83%以上。Tobias等^[30]使用TBP和 $FeCl_3$ 作为共萃剂， $AlCl_3$ 作为氯源，终产物中锂纯度为99.1%。该法具有操作简单、回收率高、产品纯度高的优点，缺点是存在萃取剂损耗、废液含有机物等。

相较之下，化学沉淀法操作简单、金属分离效果好，工艺相对成熟，国内由新能源汽车链上下游企业以及第三方资源回收企业主导的废旧锂离子电池回收示范性生产线的布局建设也大多是基于该方法^[31]。

2025年我国需要回收的废旧电池预计将达96万t，对应市场空间超过千亿元^[32]。面对回收市场蓝海，国内宁德时代、格林美、光华科技等企业纷纷加入布局。据中信证券报道，天奇股份2022年第二季度启动投资建设年处理15万t磷酸铁锂电池环保项目，规划产能为年处理量5万t废旧磷酸铁锂电池，该项目目前正在全面联机调试中。2022年8月，光华科技1万t/年综合回收生产线顺利投产，4万t/年退役锂电池拆解分类利用

项目正式落地。同年 9 月, 宁德时代于湖北宜昌建立废旧磷酸铁锂回收产线并完成试产^[33]。然而, 目前国内具备规模化连续回收磷酸铁锂电池生产能力的产线较少, 还存在废旧电池型号多样化、材料复杂化、市场竞争激烈导致经济性波动大^[34]等难题尚未解决。

2.2 修复再生

随着技术的发展及研究思路的转变, 研究者们为追求废旧磷酸铁锂电池正极材料的短流程、高效率、高附加值化, 开始致力于修复再生类的回收工艺开发。2015 年 Gies 等^[35]在 Nature 发表的名为“Lazarus batteries”的展望中, 就对修复再生类技术表示了肯定。这类方法能实现的基础是磷酸铁锂电池电化学性能衰减主要因为正极材料活性物质的失活, 而磷酸铁锂材料恰好具备补充活性锂及其他损失元素后直接修复的潜力^[36], 因此高温固相修复再生法、水热法技术被研究者们广泛应用于废旧磷酸铁锂电池正极材料的修复再生研究中。

高温固相法作为制备 LiFePO_4 常用的方法之一, 也被用于废旧磷酸铁锂正极材料的修复再生研究中。一般流程是在保护性气氛下加热废旧正极, 碳化脱除黏结剂, 配入定量的锂、铁的碳酸盐、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 后加碳焙烧, 最终实现磷酸铁锂材料的修复。Li 等^[37]在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ Ar/N_2 气氛条件下, 将混入 Li_2CO_3 的废旧磷酸铁锂正极材料焙烧 1 h, 最终产物放电容量为 147.3 mAh/g , 100 次循环后容量保持率达 95.32%, 符合中端锂离子电池的再利用要求。梁力勃等^[38]使用高温固相法再生废旧磷酸铁锂正极材料, 并对产物的微观结构和电化学性能进行了表征, 结果表明, 再生磷酸铁锂材料在循环 100 圈后放电比容量为 150.1 mAh/g , 容量保持率高达 97.85%, 表现出了与商用磷酸铁锂样品相媲美的电化学性能。

水热法作为磷酸铁锂材料的重要制备方法之一, 也用于废旧磷酸铁锂电池正极材料的回收。Song 等^[39]利用水热合成法, 通过补锂修复晶体结构进行废旧磷酸铁锂电池正极材料的再生研究, 所得再生 LiFePO_4 /还原氧化石墨烯复合材料呈现球形形态、更小且更均匀的颗粒, 电池循环性能稳定, 电化学阻抗低, 容量大。

目前而言, 元素回收类工艺相对技术成熟, 在浸出剂的选择上, 有机酸可在浸出过程中就实

现铁、锂的选择性浸出, 但成本较高。无机酸浸出相对简单、成本低, 更符合产业化生产的需要, 随着浸出添加剂以及机械活化法的使用, 使得无机酸浸出效率得到显著提高。修复再生类工艺相关研究刚起步, 但具有短流程、高值化的特点, 在未来的产业化中将极具竞争力。值得注意的是, 出于提升企业经济效益以及保护我国战略性新兴产业矿产资源的要求, 各电池回收企业及研究者们还开始关注废旧负极、电解液的回收工作。

3 废旧负极石墨回收技术

近几年由于锂电池的广泛应用, 石墨负极的需求量也随之增长, 美国及部分欧洲国家已将其认定为一种关键材料。废旧石墨负极的回收工艺主要有热处理法、溶剂溶解法和修复改性等。

热处理法是将废旧负极材料在高温下将黏合剂挥发或分解, 以恢复了石墨负极的疏水性。再借用浮选工艺实现铜粉和石墨粉末的分离。该法可高效去除黏结剂, 但高温条件下易生成有毒气体, 且需要高温处理, 存在经济与环保问题。溶剂溶解法常用乙醇、N-甲基吡咯烷酮、磷酸三乙酯等有机溶剂, 利用其与黏合剂间的相互作用力, 减弱石墨与有机黏结剂的黏结, 将石墨从铜箔上脱除的方法。该法可以在不破坏负极材料结构的前提下, 实现石墨与铜箔的分离, 但是该方法仍存在成本较高问题, 且部分溶剂有毒, 若不进行无害化处理将对环境以及人类健康造成损害。修复改性通常将废旧石墨负极分离后, 使用浸出、煅烧等手段重新加工成电池材料或其他有较高经济价值的非电池材料。

此外, 随着碳酸锂价格的升高, 很多企业也开始关注废旧石墨中残存锂的回收。Guo 等^[40]认为这部分锂大部分以 Li_2O 、 LiF 、 Li_2CO_3 、 ROCO_2Li 等形式存在于固体电解质界面膜 (简称 SEI 膜) 中, 小部分以锂单质形式存在于石墨层中。根据 Li_2O 、 ROCO_2Li 的水溶性, 提出盐酸浸出回收负极中的锂。杨生龙等^[41]使用硫酸浸出废旧石墨负极, 也获得了较为理想的结果。尽管废旧石墨负极的回收体系已初步完善, 但当前工艺仍存在无法实现石墨与铜箔的规模化分离, 易产生氟化氢有害气体以及经济效益低的难题, 因此仍需要进一步开发出成本低廉、经济性良好、满足工业化

需求的处理工艺。

4 废旧电解液回收技术

在新能源行业蓬勃发展的背景下，锂价格不断上涨，锂、氟资源供应紧张，未来将出现大量富含锂离子、有机物及添加剂的废旧电解液需要处理。回收废旧电解质不仅可产生较高的经济效益，避免电解质对环境的污染，还可为我国战略性新兴产业矿产资源的安全保障及稳定供应提供助力。因此，将这些废旧电解质进行合理有效、经济环保

的回收处理十分必要。

4.1 电解液的富集和提取

在废旧锂电池的拆解破碎过程中，废旧电解液中的有机物容易因受热而挥发产生爆炸，潮湿环境中还会发生六氟磷酸锂的分解，产生有毒和腐蚀性的 HF。因此，如何安全、高效的实现电解液的富集回收是目前的研究重点，目前主要富集分离工艺有冷冻法、离心法、溶剂萃取法以及超临界 CO₂ 萃取法等^[42-50]（见表 2）。

表 2 电解液主要富集分离方法的优缺点
Table 2 Main advantages and disadvantages of the methods for electrolyte enrichment and separation

方式	必需因素	优点	缺点
冷冻法 ^[42]	液氮/破碎机	安全无毒	设备要求高，初始成本高
离心法 ^[44-45]	离心机	成本低、设备要求低，工业化应用前景良好	电解液残留，会对环境带来污染
溶剂萃取法 ^[46-47]	与电解液相溶的溶剂	环境友好，回收成本低	设备投资及维护费用较高
超临界 CO ₂ 萃取法 ^[43, 48-50]	超临界 CO ₂ 萃取仪	萃取能力强，提取率高，选择性强，产品品质好，分离回收一体化	工艺控制严格，设备要求高

冷冻法是通过用低温降低电解液活性，以避免电解液的挥发以及有害物质的产生。1998 年日本三菱集团提出可将锂离子电池冷却后经破碎分离得到固态电解液^[42]。尽管该方法可减少拆解回收过程中的安全隐患，但存在回收率低、能耗高、设备要求较高等问题，适用于实验室规模的研究，工业化应用受限。

离心法的原理类似甩干机，即在高速旋转的情况下，使用离心力将电解液与废旧电池固体组分进行分离。严红等^[44]在惰性气氛保护下完成废旧锂电池的拆解后，使用 20000 r/min 的高速离心获得电解液。张付申等^[45]使用去角质萃取剂将电芯溶解后，使用高速离心旋转设备获得了电解液。离心法成本低、设备要求低，具有一定的工业化应用前景，但存在电解液残留问题，若后续工序对残留电解液的处理不当，会造成环境污染。

溶剂萃取法是用溶剂浸泡破碎后的电池，使电解液充分溶解在有机溶剂中，实现电解液与废旧锂电池固体组分的分离。Zhu 等^[46]将吸附有电解液的电极浸泡在 DMC 溶液中，浸泡 24 h 后，可有效溶解电池内部的电解质以及 LiPF₆ 沉积物。林浩志等^[47]给废旧锂电池打孔，将清洗用的有机溶剂（沸点 150 °C 以下）直接注入电池中提取电解液，再向收集的混合液加水或无机酸后进行加热蒸发、蒸馏提纯等操作实现 LiPF₆ 的回收。此类

方法的优点在于有机溶剂可实现重复利用，对环境较友好，降低了回收成本，但设备投资及维护费用较高。

超临界 CO₂ 萃取法的原理是在超临界状态下（温度、压力高于临界温度、压力的热力学状态流体，既具有与气体相近高渗透能力和低黏度，又具有与液体相近的密度和溶解能力^[48]），CO₂ 作为萃取剂提取电解液后，在非临界状态下蒸发 CO₂，实现 CO₂ 与电解液的分离。该法最初主要应用于食品和中药产业^[49]，Sloop^[50] 第一个将该方法应用于废旧锂离子电池电解液的回收。D.Y.Mu 等^[43]利用该方法获得了 90% 的电解液回收率。尽管超临界 CO₂ 萃取法工艺控制严格，设备要求高，但鉴于该方法可实现分离回收一体化以及在食品中药等行业的成功应用，可认为是目前较适合锂电池电解液回收的工艺之一^[49]。

4.2 电解液中锂的回收

完成电解液的富集分离后，一般会对有机溶剂进行蒸馏提纯回收，而残留的锂盐因富含锂、氟、磷等战略性资源而回收价值巨大^[42]。对此，胡家佳等^[51]使用有机溶剂将电解液富集分离后，将其过滤、离心、精馏、无水氟化氢提纯等步骤后制得符合行业标准的 LiPF₆。由于电解液中的 LiPF₆ 遇空气中的水便可发生分解，赵煜娟等^[52]使用冷冻法富集分离电解液后，用 NaOH 和 Ca(OH)₂

溶液对电解液进行吸收,生成 CaF_2 沉淀和 LiOH 溶液,实现对氟、锂元素的回收。张俊喜等^[53]使用有机溶剂将电解液富集分离后,加入钾离子化合物反应完全后过滤得到 LiOH 晶体和六氟磷酸盐晶体。

废旧电解液若处理方式不当将对环境及人体带来巨大危害,因此安全、高效以及高值化回收应用将一直是国内外研究的重点及热点。为了加快科技成果转化,建议研究者们能以企业及政府最关心的“成本”与“环保”作为两大核心点开展相关技术研究,联合国内各大新能源企业,为我国新能源行业的可持续发展及矿产资源综合利用贡献力量。

5 结论及展望

(1) 目前我国作为锂资源消费大户,锂供应高度依赖进口,面对日益增长的市场需求,国内迫切需要探寻新的“锂矿”来源以保障我国战略型矿产资源的稳定供应及能源安全,废旧磷酸铁锂电池“退役潮”的临近,既是机缘也是挑战。若能尽快推进较成熟回收工艺的产业化,不仅将有效缓解我国锂资源紧张的局面,还可避免各企业因处置不当导致的环境问题,并实现较为可观的经济效益。

(2) 国内外的研究者在传统湿法冶金的基础上开发的废旧磷酸铁锂正极回收工艺研究基础扎实,技术相对成熟,工业化应用可能性高,但存在流程长,附加值低以及废水量大等缺点仍需进一步优化。修复再生类回收技术目前处于初级阶段,尽管还存在诸多工业化应用上的难题尚待解决,但因其具备短流程、高附加值的特点,研究热度逐年升高。相信随着相关理论和技术的进一步发展,修复再生类工艺或成为废旧磷酸铁锂正极材料回收的未来。

(3) 随着相关从业人员的努力,已有企业建成了回收产线并实现了从废旧磷酸铁锂材料中规模化回收经济价值最大、热度最高的正极材料。此外,废旧负极、废旧电解液的回收再利用的研究也有了一定的研究基础。然而,在产业化过程中,还存在着电池型号不同,批次成分波动大的难题限制了技术的规模化应用。随着“选冶联合”理念的进一步加深,传统矿物分离富集的方式方

法,或许可以成为打通废旧磷酸铁锂电池回收产业化道路的“钥匙”。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国国家发展和改革委员会. 新能源汽车生产准入管理规则 [EB/OL]. 2007, 10: http://www.gov.cn/zwggk/2007-10/24/content_785019.htm.
- [2] 李波, 张莉莉, 洪秋阳, 等. 废弃锂电池电极材料中有价金属的赋存状态[J]. 矿产综合利用, 2022(1):200-204.
- [3] LI B, ZHANG L L, HONG Q Y, et al. Study on the occurrence state of valuable metals in waste lithium battery electrode material[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2022(1):200-204.
- [4] 邢凯, 朱清, 邹谢华, 等. 新能源背景下锂资源产业链发展研究 [J/OL]. 中国地质: 1-19[2023-05-12]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1167.P.20221206.1440.004.html>.
- [5] XING K, ZHU Q, ZOU X H, et al. Research on development of industry chain of lithium resources under the background of new energy[J/OL]. Geology in China: 1-19[2023-05-12]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1167.P.20221206.1440.004.html>.
- [6] 王秋舒. 全球锂矿资源勘查开发及供需形势分析[J]. 中国矿业, 2016, 25(3):11-15+24.
- [7] WANG Q S. Analysis of global lithium resources expioration and development, supply and demand situation[J]. China Mining Magazine, 2016, 25(3):11-15+24.
- [8] 何金祥, 崔荣国, 刘伟, 等. 世界锂矿业发展与展望[J]. 国土资源情报, 2020(238):21-26.
- [9] HE J X, CUI R G, LIU W, et al. Development of world lithium mining industry and prospect[J]. Natural Resources Information, 2020(238):21-26.
- [10] 刘丽君, 王登红, 刘喜方, 等. 国内外锂矿主要类型、分布特点及勘查开发现状[J]. 中国地质, 2017, 44(2):263-278.
- [11] LIU L J, WANG D H, LIU X F, et al. The main types, distribution features and present situation of exploration and development for domestic and foreign lithium mine[J]. Geology in China, 2017, 44(2):263-278.
- [12] 许洁, 陈潇. 动力电池将迎“退役”高峰上市公司积极布局锂电池回收 [N]. 证券日报, 2023-02-23(B02). DOI:10.28096/n.cnki.ncjrb.2023.000863.
- [13] XU J, CHEN X. Power batteries will face the peak of "retirement", and listed companies will actively layout lithium battery recycling[N]. Securities Daily, 2023-02-23(B02). DOI:10.28096/n.cnki.ncjrb.2023.000863.
- [14] 徐正震, 梁精龙, 李慧, 等. 废旧锂电池正极材料中有价金属的回收工艺研究进展[J]. 矿产综合利用, 2022(4):119-122.
- [15] XU Z Z, LIANG J L, LI H, et al. Research progress of recovery process of valuable metals in cathode materials of waste lithium batteries[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2022(4):119-122.
- [16] HE L P, SUN S Y, MU Y Y, et al. Recovery of lithium,

- nickel, cobalt, and manganese from spent lithium-ion batteries using l-tartaric acid as a leachant[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(1):714-721.
- [10] NIE H, XU L, SONG D, et al. LiCoO₂: Recycling from spent batteries and regeneration with solid state synthesis[J]. *Green Chemistry*, 2015, 17(2):1276-1280.
- [11] 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.
- [12] 卫寿平, 孙杰, 周添, 等. 废旧锂离子电池中金属材料回收技术研究进展[J]. *储能科学与技术*, 2017, 6(6):1196-1207.
- WEI S P, SUN J, ZHOU T, et al. Research development of metals recovery from spent lithium-ion batteries[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2017, 6(6):1196-1207.
- [13] ZHANG Y, HE Y, ZHANG T, et al. Application of falcon centrifuge in the recycling of electrode materials from spent lithium ion batteries[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 202:736-747.
- [14] BI H, ZHU H, ZU L, et al. Eddy current separation for recovering aluminium and lithium-iron phosphate components of spent lithium-iron phosphate batteries[J]. *Waste Manag Res*, 2019, 37(12):1217-1228.
- [15] SILVEIRA A V M, SANTANA M P, TANABE E H, et al. Recovery of valuable materials from spent lithium ion batteries using electrostatic separation[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2017, 169:91-98.
- [16] WANG F, ZHANG T, HE Y, et al. Recovery of valuable materials from spent lithium-ion batteries by mechanical separation and thermal treatment[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 185:646-652.
- [17] HE Y Q, ZHANG T, WANG F F, et al. Recovery of LiCoO₂ and graphite from spent lithium-ion batteries by Fenton reagent-assisted flotation[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 143:319-325.
- [18] 张日林, 雷云, 魏广叶, 等. 采用热解浮选回收废旧锂离子电池中磷酸铁锂[J]. *中国有色金属学报*: 1-23[2023-05-20]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/43.1238.TG.20220628.1240.001.html>.
- ZHANG R L, LEI Y, WEI G Y, et al. Recovery of LiFePO₄ from spent lithium-ion batteries by pyrolysis flotation[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 1-23[2023-05-20]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/43.1238.TG.20220628.1240.001.html>.
- [19] 刘铸. 废旧磷酸铁锂正极材料短流程回收及固相修复技术研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2021.
- LIU Z. Research on short process recovery and solid phase regeneration of spent LiFePO₄ materials[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2021.
- [20] 王韵珂, 延卫, 万邦隆, 等. 废旧锂电池磷酸铁锂正极材料回收工艺研究进展[J]. *云南化工*, 2022, 49(6):1-6.
- WANG Y K, YAN W, WAN B L, et al. Progress in recycling technology of lithium iron phosphate cathode materials for spent lithium - ion battery[J]. *Yunnan Chemical Technology*, 2022, 49(6):1-6.
- [21] 李金龙, 何亚群, 付元鹏, 等. 废弃锂离子电池正极材料酸浸出试验研究[J]. *矿产综合利用*, 2020(2):128-134.
- LI J L, HE Y Q, FU Y P, et al. Study on leaching cathode materials of spent lithium-ion batteries[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(2):128-134.
- [22] YANG C, ZHANG J L, JING Q K, et al. Recovery and regeneration of LiFePO₄ from spent lithium-ion batteries via a novel pretreatment process[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2021, 28(9):1478-1487.
- [23] KUMAR J, SHEN X, LI B, et al. Selective recovery of Li and FePO₄ from spent LiFePO₄ cathode scraps by organic acids and the properties of the regenerated LiFePO₄[J]. *Waste Management*, 2020, 113:32-40.
- [24] 李棉, 程琰琰, 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 Rare Metals*, 2022, 46(3):349-366.
- [25] FAN E S, LI L, ZHANG X X, et al. Selective recovery of Li and Fe from spent lithium-ion batteries by an environmentally friendly mechanochemical approach[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(8):11029-11035.
- [26] YANG Y, ZHENG X, CAO H, et al. A closed-loop process for selective metal recovery from spent lithium iron phosphate batteries through mechanochemical activation[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(11):9972-9980.
- [27] 何奥希, 陈晋, 李毅恒, 等. 机械活化在矿物浸出过程中的应用研究[J]. *矿产综合利用*, 2018(4):1-6.
- HE A X, CHEN J, LI Y H, et al. Application and research on mechanical activation in mineral leaching[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2018(4):1-6.
- [28] 董敏, 胡启阳, 李新海, 等. 废旧磷酸铁锂电池高值回收制备磷酸铁锂材料[J]. *中国有色金属学报*: 1-14 [2023-05-12]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/43.1238.TG.20220720.1349.002.html>.
- DONG M, HU Q Y, LI X H, et al. High value recovery of waste lithium iron phosphate batteries to prepare lithium iron phosphate materials[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*: 1-14 [2023-05-12]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/43.1238.TG.20220720.1349.002.html>.
- [29] 王艺博, 阮久莉, 郭玉文, 等. TBP 为萃取剂分离废磷酸铁锂电池中金属锂的研究[J]. *现代化工*, 2021, 41(7):185-190.
- WANG Y B, RUAN J L, GUO Y W, et al. Separation of lithium metal from spent lithium iron phosphate batteries with TBP as extractant[J]. *Modern Chemical Industry*, 2021, 41(7):185-190.
- [30] WESSELBORG T, VIROLAINEN S, SAINIO T. Recovery of lithium from leach solutions of battery waste using direct solvent extraction with TBP and FeCl₃[J]. *Hydrometallurgy*, 2021, 202:105593.

- [31] 张文静. 新能源汽车动力电池回收问题的探讨[J]. *资源节约与环保*, 2022(246):135-137.
- ZHANG W J. Discussion on the recycling of power batteries for new energy vehicles[J]. *Resources Economization & Environment Protection*, 2022(246):135-137.
- [32] 姚美娇. 动力电池回收多重难题待解 [N]. 中国能源报, 2023-02-20(5). DOI:10.28693/n.cnki.nshca.2023.000276.
- YAO M J. Multiple difficulties in power battery recycling to be solved[N]. *China Energy News*, 2023-02-20(5). DOI:10.28693/n.cnki.nshca.2023.000276.
- [33] 湖北省人民政府. 宁德时代邦普一体化新能源产业园邦普循环项目试产-邦普时代项目开工 [EB/OL]. 2022, 09: https://www.hubei.gov.cn/hbfb/rdgz/202209/t20220928_4325062.shtml.
- People's Government of Hubei Province. Ningde Times integrated new energy industrial park Bangpu cycle project trial production - Bangpu times project commences[EB/OL]. 2022, 09: https://www.hubei.gov.cn/hbfb/rdgz/202209/t20220928_4325062.shtml.
- [34] 牟思宇, 谢宇斌. 我国废旧动力电池回收利用的发展现状、存在问题及对策建议 [J]. *有色金属工程*, 2022, 12(12):153-158.
- MOU S Y, XIE Y B. Current status, existing problems and development suggestions for recycling and utilization of waste power batteries[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2022, 12(12):153-158.
- [35] GIES, ERICA. Lazarus batteries[J]. *Nature*, 2015.
- [36] SONG X, HU T, LIANG C, et al. Direct regeneration of cathode materials from spent lithium iron phosphate batteries using a solid phase sintering method[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(8):4783-4790.
- [37] LI X, ZHANG J, SONG D, et al. Direct regeneration of recycled cathode material mixture from scrapped LiFePO₄ batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 345:78-84.
- [38] 梁力勃, 杨生龙, 罗茂泉, 等. 高温固相法再生废旧磷酸铁锂电池正极材料[J]. *矿冶工程*, 2021, 41(3):120-123+128.
- LIANG L B, YANG S L, LUO M X, et al. Regeneration of cathode materials in spent lithium iron phosphate batteries by using high temperature solid-phase method[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2021, 41(3):120-123+128.
- [39] SONG W, LIU J, YOU L, et al. Re-synthesis of nano-structured LiFePO₄/graphene composite derived from spent lithium-ion battery for booming electric vehicle application[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 419:192-202.
- [40] GUO Y, LI F, ZHU H, et al. Leaching lithium from the anode electrode materials of spent lithium-ion batteries by hydrochloric acid (HCl)[J]. *Waste Manage*, 2016, 51:227-233.
- [41] 杨生龙, 杨凯云, 范小萍, 等. 废旧锂离子电池负极片的硫酸浸出回收研究[J]. *电源技术*, 2020, 44(3):364-366+376.
- YANG S L, YANG K Y, FAN X P, et al. Recycling of negative electrode sheets of spent lithium ion batteries by sulfuric acid leaching[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2020, 44(3):364-366+376.
- [42] 张群斌, 董陶, 李晶晶, 等. 废旧电池电解液回收及高值化利用研发进展 [J]. *储能科学与技术*, 2022, 11(9):2798-2810.
- ZHANG Q B, DONG T, LI J J, et al. Research progress on the recovery and high-value utilization of spent electrolyte from lithium ion batteries[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2022, 11(9):2798-2810.
- [43] MU D Y, LIU Y L, LI R H, et al. Transcritical CO₂ extraction of electrolytes for lithium-ion batteries: optimization of the recycling process and quality-quantity variation[J]. *New Journal of Chemistry*, 2017, 41(15):7177-7185.
- [44] 严红. 废旧锂离子电池电解液的回收方法: CN104282962B[P]. 2017-03-08.
- YAN H. Method for recycling electrolyte from waste lithium-ion batteries: CN104282962B[P]. 2017-03-08.
- [45] HE K, ZHANG Z Y, ALAI L, et al. A green process for exfoliating electrode materials and simultaneously extracting electrolyte from spent lithium-ion batteries[J]. *J Hazard Mater*, 2019, 375:43-51.
- [46] ZHU Y, DING Q, ZHAO Y, et al. Study on the process of harmless treatment of residual electrolyte in battery disassembly[J]. *Waste Manag Res*, 2020, 38(11):1295-1300.
- [47] 林志浩, 平田浩一郎, 鹤卷英范, 等. 含氟电解液的处理方法: CN105594056B[P]. 2017-07-28.
- Hayashi H, Hirata K, Tsurumaki E, et al. Treatment methods for fluoride containing electrolytes: CN105594056B[P]. 2017-07-28.
- [48] SHARIF K M, RAHMAN M M, AZMIR J, et al. Experimental design of supercritical fluid extraction - A review[J]. *Journal of Food Engineering*, 2014, 124:105-116.
- [49] 穆德颖, 刘铸, 金珊, 等. 废旧锂离子电池正极材料及电解液的全过程回收及再利用 [J]. *化学进展*, 2020, 32(7):950-965.
- MU D Y, LIU Z, JIN S, et al. The recovery and recycling of cathode materials and electrolyte from spent lithium ion batteries in full process[J]. *Progress in Chemistry*, 2020, 32(7):950-965.
- [50] Sloop S E. System and method for removing an electrolyte from an energy storage and/or conversion device using a supercritical fluid: EP, EP1472756 A1[P].
- [51] 胡家佳, 王晨旭, 曹利娜. 一种废旧锂离子电池中六氟磷酸锂回收方法: CN106025420A[P]. 2016-10-12.
- HU J J, WANG C X, CAO L N. A method for recovering lithium hexafluorophosphate from waste lithium-ion batteries: CN106025420A[P]. 2016-10-12.
- [52] 赵煜娟, 孙玉成, 纪常伟, 等. 一种废旧锂离子电池电解液回收处理方法: CN103825065B[P]. 2016-11-16.
- ZHAO Y J, SUN Y C, JI C W, et al. A method for recycling and treating electrolyte from waste lithium ion batteries, Beijing: CN103825065B[P]. 2016-11-16.
- [53] 张俊喜, 刘蔚, 王昆仑. 一种废旧电池电解液回收利用方法: CN109193062B[P]. 2021-04-02.
- ZHANG J X, LIU W, WANG K L. A method for recycling and utilizing electrolyte from waste batteries: CN109193062B[P]. 2021-04-02.

Mineral Processing of Low Grade Beryllium Ores in the Jiulong Area of Western Sichuan

Deng Wei, Xu Yanbo

(Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Technology Innovation Center for Comprehensive Utilization of Strategic Minerals Resources, Ministry of Natural Resources, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: This is an essay in the field of mineral processing engineering. Beryllium is known as "super metal" and "cutting-edge metal", and is listed as a key and strategic mineral resource in China. Beryl is an important source of beryllium, but due to the low grade of the raw ore and the limitations of beneficiation technology, the problem of the availability of low-grade beryl has not been solved yet. Therefore, this article conducts beneficiation experiments on extremely low-grade beryllium ore in western Sichuan. Self-developed new and efficient inorganic combination activator MD-2 and chelating collector ST-12 are developed and employed. For the raw ore with a BeO grade of 0.089% in the Jiulong area, under the condition of grinding fineness of -0.074 mm content of 89.1%, a beryllium concentrate with a BeO grade of 4.09% and a BeO recovery rate of 89.60% was obtained through a flotation closed circuit experiment of "one roughing, one scavenging, and six cleanings". After a stage of high intensity separation with a magnetic field strength of 0.8 T, the BeO grade of the closed circuit flotation of beryllium concentrate can be increased from 4% to over 5%, meeting the requirements for qualified beryllium concentrate grade. The BeO operation recovery rate reaches 87.08%, and the technical indicators are good. The overall beneficiation technology of "flotation enrichment-magnetic separation upgrading" developed in this experiment obtained concentrate with a BeO grade of 5.47% and a BeO recovery rate of 78.09%. The research findings of this study can provide important technical support for the development and utilization of this mine and similar mineral resources.

Keywords: Beryllium; Beryl; Mineral processing; Process technology; Comprehensive utilization

(上接第 102 页)

Research and Industrialization Status of Recycling of Waste Lithium Iron Phosphate Batteries

Zhang Xiaotian¹, Xu Lu¹, Huang Bin², Li Weisi¹, Ji Chengqing¹, Yang Yaohui¹

(1. Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Technology Innovation Center for Comprehensive Utilization of Strategic Minerals Resources, Ministry of Natural Resources, Chengdu, Sichuan, China; 2. Guangxi Key Laboratory of Electrochemical and Magnetochemical Functional Materials, College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi, China)

Abstract: This is an essay in the field of material engineering. In recent years, the new energy has been growing fast than ever. Apparently, in the upcoming future, a large number of lithium iron phosphate batteries will be retired. Out of the need to protect China's strategic mineral resources and reduce environmental pollution, research and development of a green, efficient and sustainable recycling process of spent lithium iron phosphate batteries is urgent. This essay takes the main components and general recycling process of waste lithium iron phosphate battery as the research object and introduces the principle, advantages and disadvantages, and research status of various recovery processes such as pretreatment, cathode material, negative electrode material and electrolyte. On this basis, future perspectives of lithium iron phosphate battery recycling are presented, aiming to provide support for the industrialization and development of the spent lithium iron phosphate battery recycling technology in China.

Keywords: Material engineering; Lithium iron phosphate battery; Positive electrode; Negative electrode; Electrolyte; Pretreatment; Recycle