废旧锂电池回收金属与提取电解液的思考

吴奕彬[1]，任乔林[1]，邓 华[1]，赵玉富[2]，骆 凡[3]，王 奔[3]

[1]国网湖北省电力有限公司孝感供电公司 湖北孝感
[2]国网河南省电力公司电力科学研究院 河南郑州
[3]格林美股份有限公司武汉动力电池再生技术有限公司 湖北武汉

【摘要】针对废旧锂电池回收过程中电解液回收技术缺乏，现有技术产业规模化应用难等问题，提出采用高温过热蒸汽无氧热解电解液回收技术。将该技术与前沿超临界 CO_2 萃取工艺进行对比研究，明晰两种工艺的技术优势与适用场景，为废旧锂电池电解液绿色、低成本工业化回收提供技术参考，助力动力电池回收产业高质量发展。

【关键词】高温过热蒸汽；无氧热解；电解液回收；超临界 CO_2 萃取

【基金项目】湖北重大科技攻关计划（2024BAA012）：废旧磷酸铁锂电池高值化回收利用关键技术开发与产业化

【收稿日期】2026 年 5 月 6 日 【出刊日期】2026 年 6 月 8 日 【DOI】10.12208/j.jccr.20260003

Reflections on metal recovery and electrolyte extraction from used lithium-ion batteries

Yibin Wu[1], Qiaolin Ren[1], Hua Deng[1], Yufu Zhao[2], Fan Luo[3], Ben Wang[3]

[1]State Grid Hubei Electric Power Company Xiaogan Power Supply Company, Xiaogan, Hubei
[2]State Grid Henan Electric Power Company Electric Power Research Institute, Zhengzhou, Henan
[3]GEM Co., Ltd. (Wuhan Power Battery Recycling Technology Co., Ltd.), Wuhan, Hubei

【**Abstract**】Addressing the lack of electrolyte recovery technologies in waste lithium-ion battery recycling and the challenges in large-scale industrial application of existing methods, this study proposes a high-temperature superheated steam anaerobic pyrolysis technology for electrolyte recovery. By comparing this approach with the advanced supercritical CO_2 extraction process, it elucidates the technical advantages and applicable scenarios of both methods, providing a technical reference for green and cost-effective industrial recovery of waste lithium-ion battery electrolytes and fostering high-quality development in the power battery recycling industry.

【**Keywords**】High-temperature superheated steam; Anaerobic pyrolysis; Electrolyte recovery; Supercritical CO_2 extraction

1 前言

目前在多个领域可以看到锂离子电池快速发展与广泛应用，且应用规模不断扩大，其中随着电动汽车的普及，动力电池的生产及使用量逐年快速增长。按照动力电池平均 3 到 5 年使用的寿命来看，预计 2020 年中国国内汽车动力电池回收量将达到 25.7 万吨，2022 年这一数据达到 42.2 万吨[1-4]。废旧电池中不仅含有许多贵金属，还含有较多有毒的电解液，在电池回收过程中如果处理不当，将对人体和环境造成极大的危害。

针对废旧电池中贵金属回收的研究有很多，且技术发展趋于成熟。而目前关于废旧电池中电解液回收技术的研究相对较少。专利（201310562566.9）曾提出了一种废旧锂电池回收处理电解液及电解液废水的处理方法，该方法先将废旧电解液予以处理，随后将电解液反应产生的废气通入进废水进行吸收，从废水处理过程中去除废气，最后通过 RO 反渗透单元确保出水水质，针对 RO 产生浓水，利用粉末活性炭吸附-超滤组合技术去除其中的有机污染物[4,5,6]。童东革等[7]将 PC（碳酸丙烯酯）作为溶剂来回收电解液，开展 PC 与 $LiPF_6$ 回收提纯，完成回收电解液。赵光金等[8]提出采用抽风机和水冷式冷凝器，以物理的方式在破碎分选过程中将液态电解液抽取分离。然而，以上传统的膜处理、有机溶剂萃取、物理分离等技术在实验室小规模电解液回收试验中分离效果较好，但难以适配大规模工

业化连续生产场景，普遍存在运行成本高、回收产物纯度不稳定的工程应用短板，极大制约了废旧电池电解液资源化回收技术的产业化推广进程。

近年来，一种新型的绿色分离技术-超临界 CO_2 萃取技术也引起了越来越多研究学者的关注。超临界 CO_2 流体具有液体的高密度溶解能力和气体的低黏度、高穿透性、高扩散性，在 31.2℃、7.29MPa 以上即可达到超临界状态，能够快速渗透进入电芯内部，对电解液中的碳酸酯溶剂与锂盐实现选择性溶解与温和提取。整个过程在低温、无氧、密闭环境下进行，不破坏电解液原有结构，不产生有毒副产物，萃取后 CO_2 可循环使用，具有绿色、高效、无残留、易分离等突出优势，是实现废旧锂电池电解液高完整性回收与高值化再生的理想技术路线。但该技术对高压密闭设备要求极高，设备基建与运行维护成本昂贵，工业化投入门槛极高，且超临界体系对工艺压力、温度参数敏感度极高，规模化连续生产工况调控难度大，极大限制了其产业化普及应用。因此，开发简单、经济，且易实现工业化应用的废旧电池电解液回收技术成为当下亟待解决的难题。

基于以上背景，本研究提出一种高温过热蒸汽无氧热解的电解液回收技术。该技术可以避免在高温下的电解液与空气中的氧气接触发生副反应产生有害有毒物质，同时本方法回收效率高，绿色低碳环保节能，也便于产业化。结合操作参数、产物特征与回收效果，将该技术与超临界 CO_2 萃取绿色工艺进行系统对比研究，明确两种工艺的适用场景与技术优势。

2 实验方法

2.1 高温过热蒸汽无氧热解实验

采用的裂解方法首先将待处置废旧锂电池放入反应炉，接着通入高温过热蒸汽排出炉内空气，之后持续通入高温过热蒸汽，让炉内充满该气体并保持恒温，废旧锂电池在高温过热蒸汽和压力作用下被破开，水蒸气进入电池内部和电解液反应最后反应产物随水蒸气流出反应炉，经冷凝后，液态物质经过油水分离分别得到有机物和废水，气态物质单独收集。

图 1 显示了废旧锂电池电解液蒸汽处置收集的具体装置，其中包括管道顺次连接的高温过热蒸汽发生器 3、反应炉 4、冷凝器 5 和油水分离器 6 等装置；所述高温过热蒸汽发生器 3、反应炉 4 和冷凝器 5 均使用不锈钢管道连接；高温过热蒸汽发生器 3 连接有软化水处理器 2，用以对自来水进行软化，自来水盛放于水箱 1 中，软化水处理器 2 与水箱 1 相连通；所述油水分离器 6 上方罩设有抽风机 9，抽风机 9 连接燃烧器 10；油水分离器 6 的出油口连接储油箱 7（用以收集经油水分离器分离得到的有机物），油水分离器 6 的出水口连接废水收集箱 8（用以收集经油水分离器分离得到的废水）。

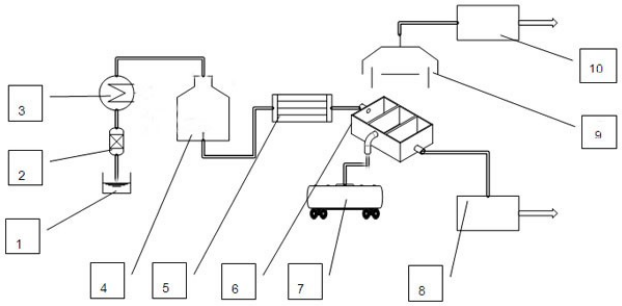


图 1　废旧锂电池电解液处置收集装置的结构示意图

注：*1.水箱，2.软化水处理器，3.发生器，4.反应炉，5.冷凝器，6.油水分离器，7.储油箱，8.废水收集箱，9.抽风机，10.燃烧器。

提取废电解液并进行油水分离的步骤如下：首先把待处置的废旧锂电池放进反应炉，接着通入高温过热蒸汽排出炉内空气，之后持续通入高温过热蒸汽，让炉内充满蒸汽并保持恒温，废旧锂电池在高温过热蒸汽和压力作用下被打开，水蒸气进入电池内部和电解液发生反应最后反应生成物随水蒸气流出反应炉，经冷凝后，对液态物质进行油水分离，分别得到有机物和废水，单独收集气态物质。冷凝后有机油状物漂浮在水面，电解液里可溶于水的无机盐溶于水中，之后送入油水分离器进一步分离。

2.2 超临界 CO_2 萃取电解液工艺方案

首先采用 5%NaCl 溶液浸泡放电废旧锂电池，使其电压＜1V，然后用去离子水冲洗，60℃烘干 24h。烘干后，在水、氧含量＜1ppm 的惰性气氛手套箱内对电芯进行破切，便于后续超临界流体渗透。

在超临界萃取过程中，首先检查设备密封性，将

CO_2 冷凝至 1℃液化。然后将破切后的电芯装入萃取釜。设置萃取参数：压力 15-35MPa，温度 30-50℃。实施静态萃取完后再进行 10-50 分钟的动态萃取。萃取物经减压解析后收集，CO_2 循环利用。萃取后对电芯进行干燥并称重，利用差减法计算萃取率。

3 分析与讨论

3.1 高温过热蒸汽无氧热解效果分析

3.1.1 软包动力锂电池处理效果

如图 2 所示，采用图 1 装置进行废旧锂电池电解液处置收集的方法，其包括如下步骤（反应炉容积约为 $2m^3$）：1）取 50kg 废旧动力锂电池，电池类型为磷酸铁锂锂电池，规格为 60Ah 方形软包电池，外形尺寸为 220 mm×123 mm×5 mm。将待处置的废旧锂电池置于托盘上，再放置于反应炉内，关闭反应炉的门；依据如下步骤进行回收处理；2）将水箱中的纯净自来水用软化水处理器软化处理 30 min 后得到硬度为 5 度的软化水；然后将软化水送至过热蒸汽发生器内加热，约 50 min 后得到过热水蒸气，水蒸气温度为 625℃，压力为 0.99MPa；3）过热水蒸气以 15 L/min 的流速进入反应炉内，约 20 min 后排出反应炉内的空气；4）将反应炉加热到 630℃并保持 2h，废旧锂电池在无氧高温作用下，其安全阀（或泄气口）被打开，高温水蒸气进入电池内部和电解液发生反应；5）反应生成的产物随过热水蒸汽流出反应炉，经冷凝器冷凝后凝结（有机溶剂凝结成油状物漂浮在凝结水上，电解液中易溶于水的无机盐溶于水中），获得液态的油水混合物进入油水分离器进行下一步分离，气态物质单独收集；6）油水混合物进入油水分离器，收集上层的有机物共计 100 g，有机物经出油口进入储油箱；7）油水分离器分离后的废水经出水口进入废水收集箱，其离子成分主要为铁、锂、磷酸根及氟；8）废气（主要为 H_2、CH_4、CO、CO_2），通过抽风机进入燃烧器进行燃烧处理，燃烧后排放出的气体成分主要为水蒸气和 CO_2。



图 2　热解后软包锂电池

油水分离收集到有机相电解液组分约 100g（烘干得六氟磷酸锂 $LiPF_6$ 约 80.6g 和 PC 碳酸丙烯酯若干），废水 10kg（水样中的元素主要以 F、Ni、Mn 为主，并含有少量的 Co（约 0.0075g/L）和 Li（约 0.0005g/L）等元素。水样通过专设的水箱进行收集，并进行集中回收处置）。电池裂解无氧环境下铜铁架构和正负极片磷酸铁基本不损耗，称重达 40 公斤（电池重量的回收率 80%）以上，其中磷酸铁锂正极片回收的纯度达到了 90%。

3.1.2 方型储能锂电池电解液处理效果

取 80kg 废旧储能锂电池，电池类型为磷酸铁锂电池，方形钢壳电池规格为 180Ah，178 mm×278 mm×70 mm 的外形尺寸；软化水硬度为 6 度，水蒸气温度为 645℃，压力为 1.07MPa；过热水蒸气以 10L/min 的流速进入反应炉内，经 30min 后排出反应炉内的空气；反应炉内部加热到 660℃并保持 150min。处理结果显示，方型磷酸铁锂电池经处理后，在收集上层的有机物共计 130g；废水中的离子成分主要含有氟和镍、钴、锰、锂等元素。

3.1.3 笔记本圆柱形电池电解液处理效果

取 60kg 废旧笔记本电脑锂电池，电池类型为钴酸锂电池，规格 3000mAh 的圆柱形电池，直径 18mm，高度 65mm 的外形尺寸；软水硬度为 4 度，水蒸气温度为 685℃，压力为 2.0MPa；过热水蒸气以 19L/min 的流速进入反应炉内，经 18 min 后排出反应炉内的空气；反应炉内部加热到 690℃并保持 130 min。处理结果显示，笔记本圆柱形电池经处理后，在收集上层的有机物共计 105 g；废水中离子成分主要为钴、锂及氟。

3.2 超临界 CO_2 萃取电解液效果

首先采用 5%NaCl 溶液浸泡放电上述同类型电池，使其电压＜1V，然后用去离子水冲洗，60℃烘干 24h。烘干后，在水、氧含量＜1ppm 的惰性气氛手套箱内对电芯进行破切，便于后续超临界流体渗透。

在超临界萃取过程中，首先检查设备密封性，将 CO_2 冷凝至 1℃液化。然后将破切后的电芯装入萃取釜。设置萃取参数：压力 15-35MPa，温度 30-50℃。实施静态萃取完后再进行 10-50 分钟的动态萃取。萃取物经减压解析后收集，CO_2 循环利用。萃取后对电芯进行干燥并称重，利用差减法计算萃取率。

超临界 CO_2 萃取实验结果显示，以废旧三元锂电池为对象，萃取前电芯质量 2880g，去除上盖后净质量 2760 g；经 20MPa、40℃条件下萃取 6h，电芯质量由 2760 g 降至 2600 g，萃取前后电芯减重 100 g；实际收

集液态电解液共 57.34 g。

3.3 技术对比分析

表 1 显示了高温蒸汽和超临界 CO_2 两种方法回收电解液的效果。可以看到采用高温水蒸气加热废旧锂电池，电解液中有机溶剂碳化为气体，含氟锂盐溶解于冷凝的高温水蒸气中，锂电池电解液的收集处理是在无氧条件下完成的。其操作温度通常在 625-690℃之间，操作压力为 0.99-2.0MPa，属于高温低压体系。在该条件下，电解液中的有机溶剂发生高温裂解并气化，锂盐发生分解与水解反应，无法保持原有组分结构，因此电解液仅能实现无害化分离，难以直接再生利用。但该工艺对电池壳体的破壳效果显著，正极材料与金属组分保持完整，金属回收率可达 80%，正极纯度可达 90%，整体处理量大、安全性高、无电解液泄漏，适合以正极金属与有价材料回收为核心的大规模工业化连续处理。

相比之下，超临界 CO_2 萃取工艺属于低温高压体系，操作温度仅为 30-50℃，压力为 15-35MPa，条件更加温和。在萃取过程中，电解液中有机溶剂与锂盐的原有结构基本不变，不发生热分解及副反应，可实现电解液的完整提取与高纯度回收，便于后续纯化、再生与重新调配。但是，其处理规模相对较小，更适合以电解液高值回收为目标的精细化、高附加值回收路线。

表 1　高温蒸汽与超临界 CO_2 萃取技术对比表

序号	项目名称	软包动力锂电池	方型储能锂电池	笔记本圆柱形电池	废旧三元锂电池
1	处置回收试验方法	高温蒸汽提取法	高温蒸汽提取法	高温蒸汽提取法	超临界 CO_2 萃取
2	处置回收前锂电池质量	50000g	80000g	60000g	2880g
3	回收电解液溶剂质量	100g	130g	105g	57.34g
4	电解液溶剂回收率	0.2%	0.16%	0.17%	1.99%

4 结论

利用高温水蒸气裂解废旧锂电池，含氟锂盐溶于冷凝后的高温水蒸气热中，在无氧环境中完成电解液的处置与收集。整个处置收集过程电解液无泄漏，防止了在高温下的电解液和空气中的氧气接触，产生有害有毒物质，具有回收效率高、绿色低碳、环保节能、便于产业化等特点。

油水分离收集到电解液 100g 溶剂（LiPF6 和 PC），废水 10kg（水样中的元素主要以 F、Ni、Mn 为主，并含有少量的 Co（约 0.0075g/l）和 Li（约 0.0005g/l）等元素。方型磷酸铁锂电池经处理后，在收集上层的有机物共计 130 g；废水中主要的离子成分含有氟和镍、钴、锰、锂等元素。笔记本圆柱型电池经处理后，在收集上层的有机物共计 105 g；废水中离子成分主要为钴、锂及氟。

参考文献

[1] 王刚, 赵光金, 动力锂电池梯次利用与回收处理[M], 第一版,北京,中国电力出版社, 2015.02.

[2] 赵光金 唐国鹏,一种废旧锂电池电解液处置收集方法及处置收集装置,中国,ZL201810890047 .8[P],2018.11.

[3] 吕小三,雷立旭,余小文等,一种废旧锂离子电池成分分离的方法[J],电池 37(2007)79-80.

[4] 毛国柱,侯长胜,霍爱群等,一种回收处理废旧锂电池电解液及电解液废水的处理方法，中国,ZL 2013 1 0562566.9 [P],2015.05.

[5] 周立山,刘红光,叶学海等,一种回收废旧锂离子电池电解液的方法, 中国,ZL 2011 1 0427431.2 [P],2012.06.

[6] 赵光金,唐国鹏,吴文龙,一种废旧锂电池全组分物料分离收集装置及方法，中国,ZL 2016 1 0314509.2[P], 2018.05.

[7] 童东革,赖琼钰,吉晓洋,废旧锂离子电池正极材料钴酸锂的回收[J],化工学报 56(2005)1967-1970 .

[8] 赵光金,唐国鹏,吴文龙,一种废旧锂电池全组分物料分离收集装置, 中国,ZL 2016 2 04311013.9[P], 2016.09.

版权声明：©2026 作者与开放获取期刊研究中心(OAJRC)所有。本文章按照知识共享署名许可条款发表。
https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/

OPEN ACCESS