

文章编号:1673-9981(2021)03-0297-09

退役动力电池回收工艺研究进展

咎文字,马北越,刘国强

东北大学 冶金学院,多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室,辽宁 沈阳 110819



摘 要:退役动力电池因含有大量的钴、镍、锂、锰等有价金属备受重视,将其进行回收再利用有助于缓解当前国内资源紧张与环境污染的压力.较为全面地阐述了当前国内外动力电池回收技术及新工艺,主要包括干法回收工艺、湿法回收工艺及生物浸出回收工艺,并介绍了各工艺环节的研究现状.同时,随着回收工艺研究的不断深入,切实需要更完备的市场回收机制与之相匹配,故寄希望于新工艺在以后回收工业体系应用的更加广泛与成熟,并对动力电池回收再利用领域未来发展做了展望.

关键词:废旧锂电池;预处理;浸出;纯化分离;回收工艺

中图分类号:X799.3

文献标识码:A

引文格式:咎文字,马北越,刘国强.退役动力电池回收工艺研究进展[J].材料研究与应用,2021,15(3):297-305.

ZAN Wenyu, MA Beiyue, LIU Guoqiang. Research progress on recovery processes of decommissioned power lithium batteries [J]. Materials Research and Application, 2021, 15(3): 297-305.

目前国内动力电池发展迅猛,在国民生活中占有越来越重要的地位,动力电池即为工具提供动力来源的电池,能源汽车就是将动力电池应用发展到极致的一个交通工具,世界各国都在对能源汽车进行研究.

动力电池分为铅酸蓄电池、镍氢动力电池和锂动力电池三类.铅酸蓄电池电极主要由铅及其氧化物制成,电解液是硫酸溶液的一种蓄电池,放电状态下正极主要成分为二氧化铅而负极主要成分为铅,充电状态下正负极的主要成分均为硫酸铅^[1].镍氢电池的设计源于镍镉电池,但在改善镍镉电池的记忆效应有极大的进展,其主要的改变在于以储氢合金取代负极原来使用的镉,因此镍氢电池可以说是材料革新的典型代表^[2].而锂电池指电化学体系中含有锂的电池,可分为锂金属电池与锂离子电池

两种,由于市场上大多强调整能可持续再利用,相比锂金属电池不能循环进行充放电,故目前在动力电池上研究较多的为锂离子电池.车用动力电池即为锂动力电池,根据锂电池正极材料的不同可以分为磷酸铁锂电池、锰酸锂电池、钴酸锂电池、三元锂电池等,正极多为锂合金金属氧化物或锂金属,而负极多为石墨^[3].虽然三种电池在动力领域各有应用,但是从回收价值上来看,动力电池有价金属的可回收率较高,同时也是性能较优的一种热门材料,其具有体积小、质量轻、工作电压高、体积和质量比能量高、无记忆效应、自放电小、工作温度范围宽、寿命长等优点,已经主导了小型便携式电子产品市场,如便携式电话、摄像机、便携式笔记本等^[4].与此同时,在动力电池与汽车领域占有着很大的市场,这些关键领域的应用一度使我国成为锂离子电池生产、

收稿日期:2020-04-20

基金项目:国家自然科学基金资助(51574081)

作者简介:咎文字(1996—),河南人,硕士研究生,主要研究方向为耐火材料与资源循环利用,Email:1774299405@qq.com.

通讯作者:马北越(1978—),博士,副教授,主要研究方向为耐火材料与资源循环利用,Email:maby2005@126.com.

消费及出口大国^[5]。但是由于市场上动力锂电池的寿命有限,在近年来将会出现动力锂电池的大规模退役,锂电池虽然不含有其他动力电池如铅、镉、汞等毒性很大的重金属元素,但仍含有贵重和稀有金属,如钴、镍、锂及集流体还含有铜铝金属等,而这些金属的资源尤其是钴资源显得十分匮乏。如废旧锂离子电池中钴的质量分数占到15%,原料质量比远高于钴矿山的品位。从长远来看,动力锂电池的回收将在以后大大缓解国内钴锂等其它金属资源的短缺,也是保护生态环境的有效途径,故对动力锂电池进行资源回收再利用意义重大。国内外对此做了大量的研究工作,因此对当前的不同种类的废旧锂电池的回收处理工艺进行了综述,希望对未来锂电池回收研究进展工作进行铺垫。

1 锂电池组分概述

废旧锂电池主要由外壳、正负极材料、隔膜和电解质等组成。锂电池外壳一般有钢壳和铝壳两种类型,早期方形锂离子电池大多为钢壳,但由于安全性差逐渐被铝壳软包装的锂离子电池所取代。铝壳无论是重量上还是材料构造上都有着安全性能的考虑,其材质一般是含有Mn,Cu,Mg,Si和Fe元素所组成的合金,这五种合金在锂电池铝壳中发挥着不同的作用。动力锂电池正极材料主要是以镍钴锰酸锂、镍钴铝酸锂、碳酸锂、钴酸锂和磷酸铁锂为代表的过渡金属氧化物,其含有大量贵金属,如Co,Ni,Mn和Li等,故也是一种重要资源^[6]。正极材料集流体一般是铝箔,通常在其两侧涂上正极电极材料,即一般由导电剂、正极活性材料、粘结剂所组成。而负极材料集流体是铜箔,同样在铜箔两侧涂上电极材料,多为粘结剂与负极活性物质石墨。通过粘结剂能保持正负极活性物质与集流体基底的电子接触,可以更好的稳定电极的结构。粘结剂主要由有机化合物组成如聚偏二氟乙烯和丁苯橡胶,通过集流体将活性物质所产生的电子聚集后再对外输出,以保证电流的高效稳定。从锂电池的回收上来看,在回收活性物质的同时应尽可能地将集流体所含有的金属进行回收利用,以达到金属回收效益最大化。隔膜一般是高强度薄膜化的聚烯烃多孔膜。目前,商用锂离子电池多数使用液态有机电解质和凝胶型聚合物电解质。以三元锂电池作为代表,显示回收的有价金属主要集中于正极材料,根据废旧三元锂电池的组

分研究发现,Co约占5%~20%,Ni约占5%~12%,Mn约占7%~10%,Li约占2%~5%等^[7],充分的回收利用对于国家开发与进口原料来说具有战略性意义。

2 电池正极材料回收技术的研究现状

目前,动力锂电池的回收工艺可分为预处理、浸出、深度处理三个过程。按工艺划分,分为火法回收工艺、湿法回收工艺和生物法回收工艺^[8]。火法工艺又称为干法工艺,其主要是指不通过溶液等介质,主要通过物理分选和高温热处理实现金属的回收。物理分选法现主要应用在锂电池预处理阶段,对锂电池外壳、电极活性物质及集流体等的破碎、筛选、分离等一系列物理操作而初步得到含有价金属组分较高的材料,虽然该法操作简单,但在操作中难以高效的分离回收需要后续进一步处理。高温热解法也主要用于预处理的正极活性物质与集流体的分离,该法操作简单、反应速度快,但在有机物热处理中会产生有害气体而需要增加净化或吸收装置以防止污染环境,因此处理成本会加大。湿法工艺是目前相较于其他工艺比较成熟的一种废旧锂电池回收工艺,回收相对彻底,是处理经预处理后所得的电极活性等材料,利用合适的化学试剂对材料中的有价金属进行浸出浸取,然后再进行分离,产出高品位的有价金属所对应的盐或氧化物等^[9]。这种方法得到的金属回收率高、杂质较少,目前该法使用广泛,一直也是国内外研究的热点。生物法回收是利用微生物菌类的代谢过程来实现的,相较于传统工业处理成本低、绿色环保,但金属的浸出率相对较低,目前在工业上难以对有价金属进行大规模处理回收。

2.1 预处理

预处理是通过适当的方法将动力锂电池中回收价值较高的正极活性材料与其他物质进行分离的过程,一般要经历放电、拆解破碎等步骤得到正极片,并通过一定方法将电极片中的粘结剂或集流体除去,主要通过一系列物理手段实现^[10]。

2.1.1 放电处理

首先需要对废旧动力电池进行放电,废旧动力电池里通常含有残余电量,而后续的拆解过程需用手工操作,及时放电的操作有助于避免后期处理中出现意外。其次,在废旧锂电池回收处理过程中可

以保证锂元素的回收率。

目前,放电又分为物理放电和化学放电。美国Umicore和Toxco公司^[11]用液氮对废旧电池进行低温强制放电,但该方法对实验设备的要求较高。化学放电法主要利用电解方法进行放电,即废旧锂电池在拆卸之前先浸泡在盐水中进行放电。化学放电法有两个好处:第一,盐水是强电解质具有良好的导电性,可以将废旧锂电池中的残余电荷进行释放,即使在处理过程中电池发生了短路,此时盐水可以吸收因短路而释放的能量而不会造成危险,盐水还可以进行多次使用并此过程没有有害物质的生成,处理得当不会造成进一步的污染;第二,是处理成本低,效率高^[12]。但目前放电操作仍存在问题,如放电时间长、放电过程中产生污染等缺点^[13]。针对这些问题,需要继续进行研究以扩大回收废旧锂电池放电技术工业化。

2.1.2 拆解破碎

拆卸是在放电处理完毕后的基础上进行,通常在实验室里采用手工拆解的方式进行,而在实际生产中多采用机械破碎的方式进行。如外壳部分的铝合金等金属,可直接通过拆解破碎的方式直接进行高纯度的回收^[14]。但在拆解破碎过程中,会产生有害物质对环境和工作人员造成危害,通常集中进行无害化操作处理^[15]。

2.1.3 分离分选

分离技术主要包括常规机械分离、化学溶剂溶解处理、热处理法等^[16]。为了便于对有价值金属进行浸出,需要将拆解后的电极材料与集流体进行分离,一般先需要对电池中的粘合剂和乙炔黑去除,锂电池粘合剂通常为水溶性的丁苯橡胶,可以用超声浸泡的方式以达到分离效果,从而得到铜箔。正极的粘合剂一般为聚偏二氟乙烯(PVDF),处理方法有多种,通常先对拆解之后的正电极材料进行热重分析,根据热重分析结果对所要处理的电极材料进行温度设置再进行热处理^[17]。由于粘结剂极性较强,可以溶解在强极性的有机溶剂中,从而较彻底的将正极活性物质与基底分离,使分离效率进一步提高,但规模处理废旧锂电池的有机溶剂价格昂贵,造成回收成本过高,需要对化学工艺的改善进一步研究。

Yang等人^[18]在氮气气氛中,在600℃的条件下对三元电池的正负极材料热处理分离正负极集流体,工艺简单方便,但是有机材料的热分解会产生对

环境有害的物质,需要进一步改善工艺对产生的气体进行处理。Chiu等人^[13]处理铝软包装锂离子电池时,采用手工拆解正负极使铝外包装分离,然后用破碎机分别破碎,由于锂离子电池中的粘结剂为有机溶剂,在处理过程中根据相似相溶原理,通过极性有机溶剂N-甲基吡咯烷酮(NMP)有效的将正极材料从集流体中分离出来,之后将NMP与正极粉末混合的液体置于烘箱中进行分离。但由于在预处理阶段仍旧存在正极材料与铝集流体分离不彻底的问题,造成分离效率比较低。李强等人^[19]通过淬火法优化了前面的工艺,先将一定量的正极片置于马弗炉进行焙烧,一定时间后取出放置于事先配好的一定浓度与体积的硫酸溶液,经过搅拌、标准筛过滤进行钴镍铝含量分析,通过实验论证:在最优实验条件下,铝集流体中所残留的镍、钴含量仅有0.91%和0.43%,铝的直收率也达到了98.23%。

电极材料先通过前期的放电、破碎分选及热处理工序去除有机粘合剂,最后通过废旧锂电池中钴酸锂和石墨表面亲水性的差异,对锂化合物粉进行浮选分离,即破碎浮选法^[20]。目前针对于处理中集流体与正极材料难分离的问题,可通过机械研磨法,使其产生的热能将电极材料与磨料发生反应,从而使集流体上的锂化合物变成锂盐,该法成本较高,并会造成钴损失与铝箔的回收困难^[21]。

2.2 浸出工艺

动力锂电池的浸出及深处理是回收有价金属的核心步骤,是目前国内外的研究重点。目前动力电池的研究主要为三元材料,即锰酸锂和磷酸铁锂。由于不同种类的电池回收时有所差别对待,因此对其中所含金属的回收的种类也各有差异。

锂电池正极材料的主要浸出方式分为酸浸、用碱转化后再进行酸浸和微生物浸出。随着研究的不断深入,浸出的方式也逐渐变得多样,酸浸分为无机酸浸出与有机酸浸出,两种酸浸各有优缺点。一般有机酸的酸性较弱,如草酸、柠檬酸等,且在较高温度下容易分解,但是相比较无机酸而言,其不会生成有毒有害气体。有机酸的回收也较为方便,故目前国内外回收废旧锂电池的两种模式仍旧是研究重点。

2.2.1 无机酸酸浸法

赖延清等人^[22]根据淀粉在稀酸或加热条件下可被水解为具有还原性的单糖,因此采用一定浓度的硫酸酸浸法对正极活性物质的各种金属进行考

察,研究表明:在一定的实验条件下, Li, Ni, Co 及 Mn 的浸出率分别达到 98.55%, 97.6%, 96.73% 和 91.92%, 达到预期的高浸出率效果. Chen 等人^[23]研究出以有机化合物为还原剂、在硫酸介质条件下, 从废旧锂电池正极材料中浸出不同金属的方法. 实验结果表明:在硫酸和葡萄糖的浸出体系下, 在最佳条件下分别浸出 98% 的 Co 和 96% 的 Li; 在硫酸和蔗糖浸出体系下, 在优化后的浸出条件下分别可获得约 96% 的 Co 和 100% 的 Li; 在 H_2SO_4 和纤维素浸出体系下, 在优化后的条件下仅能溶解 54% 的 Co. 采用 UV-Vis, FT-IR, SEM 和 XRD 等方法进行表征, 结果显示:葡萄糖和蔗糖为酸浸中高效的还原剂, 而纤维素需要进一步降解以达到更高的有价金属浸出率. 孟冠英等人^[24]研究了以葡萄糖作为还原剂, 在酸性条件下对废旧锂电池中的钴进行浸出, 再次论证了文献^[23]的结论. 通过实验表明, 葡萄糖的加入量、固液比、酸浓度及温度等因素均对钴的浸出效率有较为明显的影响, 其中温度的影响最大, 硫酸浓度的影响最小, 在各项影响因素达到最佳条件下钴的平均浸出率为 98.68%.

N. J. Boxall 等人^[25]在低成本基质 (NaCl, 海水、弱盐水溶液、废水) 中电化学生成酸, 用电化学生成的酸性溶液单阶段和多级浸出锂废料, 再利用电解法从这些低成本的基质中产生浸出液, 降低与浸出剂及其再生相关的成本, 同时也产生有价值的二次产品如氢气, 它可作为其他燃料的有用原料或在其他工艺中使用. 实验表明, 单级浸出率较低, 但采用多级浸出后浸出率有所提高, 电解法生成的溶液酸性较弱, 影响了钴和铜的产率, 但对于其他金属如 Li, Co 及 Mn 的产率有所提高.

2.2.2 有机酸浸法

孙晓琳等人^[26]从废旧锂电池的正极材料中分离出 LiCoO_2 活性物质, 将其与柠檬酸和过量的过氧化氢混合, 探究柠檬酸的各项指标对 Co^{2+} 浸出率的影响. 实验结果表明, 柠檬酸的浓度、酸浸温度、固液比及酸浸时间对 Co^{2+} 有很大的影响, 在最佳实验条件下 Co^{2+} 的浸出率据测算达到了 96%. 由于酸浸过程中需加入还原剂, 使得水溶液中的 Co^{3+} 及 Mn^{4+} 还原为稳定存在的低价态 Co^{2+} 和 Mn^{2+} , H_2O_2 虽然是目前使用酸浸过程中最常见的还原剂, 但由于其在常温下稳定性较差, 不宜长时间储存且成本较高. 郑莹等人^[27]以柠檬酸为浸出剂, 改以

抗坏血酸为还原剂, 研究对废旧锂电池正极活性材料物质金属钴和锂的浸出效率. 实验结果表明:加入抗坏血酸后钴的浸出效率明显增加, 也随柠檬酸用量的增加钴和锂的浸出效率增加; 在钴酸锂与柠檬酸的摩尔比为 1:3.5、钴酸锂与抗坏血酸的摩尔比 1:1、最佳固液比 15 g/L 及温度为 80 °C 条件下, 钴及锂在经过 5 h 的浸出后浸出效率分别高达 91% 和 94%. 虽浸出效率不及以过氧化氢为还原剂时的效果, 但抗坏血酸在酸性储存条件下相对可更好的储存运输.

目前针对酸性较强的有机酸是否具有更强的浸出效果, 国内相关研究人员也做了对应的研究. 酒石酸, 一种可在自然界中降解的天然酸, 相比其他有机酸获取成本较低. 程前等人^[28]在 Nayaka 的研究基础上, 系统研究了酒石酸对 Co^{2+} 和 Li^{+} 的浸出率的影响. 实验表明, 通过一定浓度的酒石酸, 在适宜的浸出温度、固液比、浸出时间的条件下, Co^{2+} 与 Li^{+} 的浸出率最大只有 37.4% 和 83%. 浸出率虽然不高, 但该法对后续有机酸浸出研究有指导和对照作用. R. Golmohammadzadeh 等人^[29]研究了柠檬酸浸出过程中可能对实验结果有影响的其他参数, 通过不断优化浸出参数, 将超声波搅拌与传统的机械搅拌的效果加以对照, 基于约束多元线性回归的最小二乘法研究钴锂浸出动力学并得出锂钴的最佳浸出条件, 即控制锂和钴的回收率在其他参数不变的情况下, 随着浸出时间的增加, 锂及钴的回收率分别达到了 99.80% 和 96.46%.

Jai Kumar 等人^[30]研究了以富含柠檬酸和苹果酸等有机酸的柑橘类果汁为浸出剂, 从废弃 LiFePO_4 阴极粉末中回收 Li 和 FePO_4 , 探究不同类的柑橘类果汁的浸出影响因素. 实验结果表明:适宜的浸出剂百分比、浸出反应时间、固液比及过氧化氢的量, 对浸出率都会有较大的影响; 在各项优化条件一定时, 在柠檬、橙和苹果中柠檬酸, 由于其适合反应体系 pH 值, 具有更好的浸出效果, 金属 Li, Cu 及 Al 的浸出率分别可达 94.38%, 96.92% 和 47.24%, 对后续进一步回收处理具有重要意义.

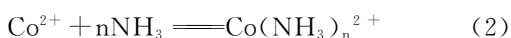
2.2.3 碱转化后的酸浸法

先用碱性溶液预先除去大部分的铝, 因为铝属于两性金属, 其既可以溶于酸也可以在强碱环境下发生溶解, 而废旧锂电池的电极活性物质只溶于酸而不溶于碱. 因此, 常会先使用一定浓度的 NaOH

溶液来进行碱浸,以方便回收金属铝,然后再使用酸浸。Chen 等人^[31]从废旧锂电池回收草酸钴的同时,先用 5% 的 NaOH 溶液浸出电极粉末材料,选择性的将铝除去后再使用酸浸,在一定的液固比、浸出时间及温度的条件下,钴及锂的浸出率分别达到了 95% 和 96%,且铝的溶解率达到了 99%。

2.2.4 氨浸法

氨浸能够有效的将部分金属从废锂电池差别分离(如金属 Ni、Co 和 Li),其原理为氨水能跟这些有价金属离子形成配合物,从而将有价金属从活性物质中选择性浸出,如氨水与 Ni 的反应^[32]。



Zheng 等人^[33]采用湿法工艺,从废旧锂电池中回收镍、钴、锂的实验结果表明:用氨基溶液在亚硫酸钠还原剂的条件下能够在电极活性物质中选择性的浸出镍、钴、锂,在最佳条件下一步浸出液中锂、钴、镍的总选择性大于 98.6%;采用两步浸出 Ni、Co 及 Li 的总浸出率分别达到 94.8%,88.4% 和 96.7%,最终溶液中 Ni、Co 和 Li 的总选择性大于 98%,有害杂质元素仅为 1.9%。李敦钊等人^[34]将废旧锂电池与硫酸铵混合后进行焙烧,然后再用不同浓度的硫酸与氨性溶液浸出。实验表明:在最佳条件下焙烧产物中的 Li 能达到基本全部浸出,在氨性溶液中 Cu^{2+} 也可以基本全部浸出;同等条件下经过实验对照,在氨性环境下的浸出率比硫酸溶液下的浸出率更高。

2.2.5 微生物浸出

生物冶金工艺处理废旧锂电池相对成本低,设备要求不高,主要通过一些特殊微生物的代谢过程来促进废旧锂电池有价金属的溶解浸出,如 Zn、Ag、Ni、Li 及 Mn 等大多数金属可通过一些微生物来进行回收处理。由于电池中 Hg 极易挥发不能暴露于大气中,其对一些动植物与微生物可能发生体内毒性反应,使一些微生物体内甲基化,并通过食物链容易在其他生物体内发生累积,会对人类带来不利影响。此外,该法无法保证其本身的菌群的活性在实际回收中的效果,需要进一步的研究^[35]。

Calvert 等人^[36]研究了在乳酸盐流化床反应器中(FBR)硫酸盐还原菌(SRB)组合产生的硫化氢回收废旧锂离子电池滤液中的金属,微生物群落分析表明在生物反应器组合中脱硫弧菌是属最丰富的一

个。利用生物硫化物和 NaOH 溶液对 Al、Ni、Co 和 Cu 的沉淀效率均达到 99% 以上,占到废旧锂电池电极材料渗滤液金属含量的 96%。其中 Co 沉淀的纯度指数最高,pH 为 10 时沉淀指数大于 0.7,虽然该工艺对个别金属没有选择性,但是总的来说该法促进了有价金属沉淀物的产生,有利于后续进一步分离提取。Niu 等人^[37]用脂环酸芽孢杆菌作为 SOB(硫氧化菌)、用嗜酸硫化芽孢杆菌作为 IOB(铁氧化菌),混合培养 30 天后浸出废锂离子电池中的 Co 和 Li,以 SOB 和 IOB 为混合培养基,分别接种硫和黄铁矿混合物质,实验表明相比传统的化学浸出有较大的潜能,且在 2% 的矿浆浓度下进行生物浸出性能的工艺的探讨,实验表明 Li 及 Co 的最大萃取率分别为 89% 和 72%。

总的来说,生物法因其成本低且微生物可以重复使用,污染小也是当前前沿研究热点,但培养微生物的环境较为严苛,且浸出率和处理量不高,难以满足工业化回收处理^[38-39],故生物冶金法回收废旧锂电池还有待进一步研究。

2.3 正极材料有价金属的纯化

经过浸出后的正极有价金属通常以金属离子的形式存在,需要进一步采用合适的纯化技术将各个金属有效分离,纯化分为分离纯化和合成纯化,其中分离纯化主要采用沉淀法、萃取法、离子交换法等,而合成纯化为避免金属分离而是将多种金属合成同一种物质进行回收。

2.3.1 分离纯化

2.3.1.1 沉淀法

沉淀法是在电极活性物质浸出的基础上,选用适当的沉淀剂与浸出液中的金属离子发生沉淀反应而实现分离。

Han 等人^[40]先使用碱性溶液对磷酸铁锂正极材料及铝箔浸出,对正极材料中的粘结剂进行有机溶剂的浸出,采用酸浸—沉淀法对处理完毕的浸出液进行处理以回收废旧锂电池中的铁和锂,在合适的试剂浓度、固液比及反应时间的条件下,铁及锂的最高沉淀率分别能达到 99% 和 98.9%,该法可有选择性的将铁锂单独高效的分离出来。

张新乐等人^[41]在预处理后的锂离子电池正极活性物质的基础上,采用碱浸及硫酸—过氧化氢溶液酸浸工艺处理正极有价金属,通过硫化钠沉淀法将钴沉淀分离,在硫化钠质量浓度为 8 g/L、反萃取

液 $\text{pH}=4$ 时,反应一定时间后钴的沉淀率达到了 99.9%。

刘帆等人^[42]以工业处理回收废旧锂电池的提钴液及浓缩至一定浓度的锂浸出液为原料,将其混合进行水浴加热并搅拌,经过除杂、控制 pH 值等一系列操作,然后加入碳酸钠,使其与碳酸钠发生沉淀反应而将锂分离出来。此法不仅可以分离废旧电池有价金属,与传统方法制备的碳酸锂相比,该法可制取纯度大于 99% 的碳酸锂,锂的一次回收率也达到了 80% 以上,综合回收率达到 99.5%。

从废旧锂离子电池提钴后液中回收锂。李欢等人^[43]通过对正极材料进行预处理而得到正极活性物质,然后用草酸浸出,根据磷酸铁锂中的 Fe^{2+} 易与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 形成 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 沉淀,即可在浸出过程中初步实现铁和锂的分离。当正极活性物质与草酸的质量比为 2:3 时,在最适宜反应条件下,浸出过程可沉淀回收 89.7% 以上的铁,然后使用化学沉淀法对硫酸体系浸出液进行沉淀以回收铁和锂,在最终确定的铁锂分离条件下,以 NaOH 为沉淀剂,沉淀回收率达到 99.98% 以上,对处理后的溶液继续添加 Na_3PO_4 可将锂元素一次性沉淀,沉淀率达到 87.3%。

沉淀法易于实现工业化且处理量相对较大,但关键在于找到合适的沉淀剂,控制好有价金属沉淀析出的顺序可有效提高沉淀效率,但相对其他方法的成品纯度较低,需要进一步优化工艺提高产品的纯度。

2.3.1.2 有机萃取法

有机萃取法是指对废旧锂电池正极活性物质的浸出液进行有机溶剂萃取回收,分离效率高且能耗低,操作条件较易达到。王艺博等人^[44]用磷酸三丁酯对不同浓度的 Li^+ 浸出液进行萃取,先通过模拟实验研究各项参数对磷酸三丁酯对萃取 Li^+ 效果的影响,确实最佳萃取条件。实验结果表明:在 Fe^{3+} 与 Li^+ 的摩尔比为 1.5 的萃取条件下, Li^+ 的萃取率达到 85% 以上,再用浓度 6 mol/L 的盐酸对萃取液进行反萃取,反萃取率也达到了 91%;根据模拟实验结果进行萃取条件的优化,锂离子的萃取率达到了 92%,用盐酸对有机相进行三级反萃取锂,萃取率达到 93%。说明以磷酸三丁酯为萃取剂可回收废磷酸铁锂电池中的金属锂,溶剂萃取法时间短可进行连续操作,可达到选择组分的萃取与分离。易爱飞等人^[45]在废旧锂离子电池正极活性物质粉末浸出的

基础上,直接采取萃取的方式对其除铜,研究了 P_2O_4 及 P_5O_7 与常用铜萃取剂 Lix84 和 Lix54 协萃除 Al 和 Cu 的作用,通过控制 P_5O_7 与 Lix84 的量,对浸出液中的 Al 进行萃取,萃取率达到 97.7% 以上,找到高效萃取分离 Al/Mn 的最优复合体系,对废旧锂电池活性材料中有价金属纯化除杂分离找到新方法。

2.3.1.3 离子交换法

离子交换法是利用个别有价金属离子络合物在离子交换树脂上吸附能力的差异,实现金属的分离和提取。离子交换法在电池材料的制备与回收方面都有着相关的应用。冯佳等人^[46]采用离子交换法,在废旧锂电池材料浸出液中纯化分离出了钴,当保持正极材料浸出液的 pH 值一定时,将浸出液循环通过离子交换树脂,使得铜离子的去除率达到了 97.44%,钴的回收率也高达 90.20%,此法在以后有很大的应用前景。

2.3.1.4 电化学法

电化学法是指在外加电场作用下,浸出液中的金属离子发生电化学还原反应而分离开来的方法。电化学方法又分为电解剥离、电积、电解和电渗析法。徐筱群等人^[47]采用电解剥离工艺,该方法将正极材料作为阴极而铅板为阳极,在较低酸度下进行电解,由于铝箔受到阴极保护,以免溶解或过多溶解,通过外加电流提供电子及电解产生新生态氢用于钴的还原溶解,从而实现正极材料与铝箔的分离。电化学法回收得到的金属纯度较高,但需要消耗较大能源,不利于工业化处理,需在电化学方法基础上进一步研究开发新工艺以实现工业化^[48]。

2.3.2 合成纯化

分离纯化虽然能较高效率的将有价金属元素分离出来,但过程比较繁琐复杂,故近年来有大量研究如何以废旧电池为原料,采用新方法直接分离并合成新的正极材料,达到回收利用循环。

2.3.2.1 共沉淀法

共沉淀法配合前期预处理、浸出等操作,能够有效的达到分离纯化的效果,同时可以制备其他新材料。陈亮等人^[49]提出了一种改善废旧锂离子电池中分离回收钴、镍、锰的工艺,先用物理方法使正极活性物质与集流体发生分离,再使用 H_2SO_4 与 H_2O_2 的混合体系对其进行浸出,通过化学法、萃取和水解沉淀除去铁、铜、铝,最后使用碳酸盐共沉淀法制备

镍钴锰碳酸盐前躯体,该法使得钴、镍、锰元素的回收率均达到95%,这对除杂来说也是一种新工艺,且在废旧锂电池回收上该共沉淀法有效减少了钴、镍、锰元素的损失率。

2.3.2.2 固相法

固相法是通过废旧磷酸铁锂正极材料(LFP)再回收,在惰性气体保护下进行高温煅烧来获得新的LFP/C。卞都成等人^[50]采用固相补锂法,将废旧磷酸锂电池正极活性物质在一定温度下进行煅烧,从而除去杂质包覆碳,然后通过补加质量分数为10%的 Li_2CO_3 和质量分数25%的葡萄糖,这个比例是碳热还原法生成产物 LiFePO_4/C 正极材料的最佳配量,说明固相法可以生成电化学性能优异的新材料,达到合成纯化的目的。固相补锂法及电化学性能固相法的回收操作流程简单,在电极材料的制备及回收方面都有较为相应的应用,易于对参杂元素的分析,但不易控制材料的颗粒表面物理性能,因此还有较大的发展潜力。

3 结 语

通过对当前国内外动力锂电池回收进展的分析,可以看出通过物理操作回收锂电池的效率较低,湿法冶金回收工艺较为普遍。但通过湿法回收废旧锂电池的有价金属,不可避免地会产生一些杂质元素及对环境不友好的有害气体,这与当前绿色环保的可持续发展理念有些冲突,需要在研究高效回收处理废旧锂电池新工艺的基础上,考虑完善后期处理工作。生物冶金法虽然环保,但所耗费的时间过长,在培养阶段需要苛刻的条件,有待进一步的改善。

对于大规模处理回收废旧锂电池来说,单一的操作方式无法适应当前的回收模式,需要与化学物理方法联合进行处理,开发新工艺避免单一化处理带来的一些回收技术问题,这将是未来废旧锂电池回收研究重点。

随着目前动力电池的大规模退役,完善当前的回收模式,通过汲取国内外废旧锂电池新工艺及时更新当前工艺,不仅在技术领域而且在市场回收领域同样值得关注。市场高效率循环回收模式在一定程度上也会促进新技术的产生,随着未来工艺的不断优化,在以后会有更多动力电池回收新技术工业体系的形成。

参考文献:

- [1] 李大伟,曹亚文,杜强强.浅析内河小型海巡艇绿色电池推进系统的发展[J].科学技术创新,2017(30):121-122.
- [2] 徐国昌.元素替代及退火对La-Mg-Ni基贮氢合金电化学性能的影响[D].秦皇岛:燕山大学,2009.
- [3] 王建海,连鑫,宋瑞.新能源汽车废旧动力电池回收浅析[J].时代汽车,2020(24):106-108.
- [4] 朱坤.废旧锂离子电池中 LiCoO_2 高温热解还原机理及钴的回收[D].南宁:广西大学,2019.
- [5] 汪成东,施素杰,朱浪,等.废旧锂电池的回收处理进展及趋势[J].玉溪师范学院学报,2020,36(3):59-67.
- [6] 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.
- [7] 郝涛,张英杰,董鹏,等.废旧三元动力锂离子电池正极材料回收的研究进展[J].硅酸盐通报,2018,37(8):2450-2456.
- [8] 赵翔宇.废旧锂离子电池回收处理的研究进展[J].山东化工,2020,49(11):76-78.
- [9] 伍德佑,刘志强,饶帅,等.废旧磷酸铁锂电池正极材料回收利用技术的研究进展[J].有色金属:冶炼部分,2020(10):70-78.
- [10] 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.
- [11] 尹文艳,魏致慧.废旧锂离子电池中有价金属回收利用技术研究进展[J].金属材料与冶金工程,2018,46(2):56-60.
- [12] CHIU K, SHEN Y, CHEN Y, et al. Recovery of valuable metals from spent lithium ion batteries (LIBs) using physical pretreatment and a hydrometallurgy process[J]. Applied Medical Informatics, 2019, 8(1): 12-20.
- [13] 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.
- [14] 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(S2):179-183.
- [15] 黄帆.基于PLC技术的废旧锂电池自动拆解控制系统[J].通信电源技术,2021,38(1):98-100.
- [16] 肖武坤,张辉.中国废旧车用锂离子电池回收利用概况[J].电源技术,2020,44(8):1217-1222.
- [17] 高桂兰,范丹丹,郭耀广,等.报废三元电池的回收处理现状[J].环境工程,2019,37(7):159-165.
- [18] YANG Y, HUANG G Y, XU S M, et al. Thermal treatment process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries[J]. Hydrometallurgy,

- 2016,165:390-396.
- [19] 李强,陈若葵,唐红辉,等. 淬火法分离正极粉末和铝集流体的研究[J]. 矿冶工程,2019,39(1):128-131.
- [20] 刘江山. 废旧锂离子电池电极材料低温破碎、研磨及浮选分离研究[D]. 北京:中国矿业大学,2020.
- [21] 韩业斌,曾庆禄. 废旧锂电池回收处理研究[J]. 中国资源综合利用,2013,31(7):31-33.
- [22] 赖延清,杨健,张刚,等. 废旧三元锂离子电池正极材料的淀粉还原浸出工艺及其动力学[J]. 中国有色金属学报,2019,29(1):153-160.
- [23] CHEN X, GUO C, MA H, et al. Organic reductants based leaching: A sustainable process for the recovery of valuable metals from spent lithium ion batteries[J]. Waste Management,2018,75:459-468.
- [24] 孟冠军,李艳伟. 硫酸-葡萄糖酸浸回收废旧锂离子电池中的钴[J]. 大众科技,2020,22(6):44-46,53.
- [25] BOXALL N J, ADAMEK N, CHENG K Y, et al. Multistage leaching of metals from spent lithium ion battery waste using electrochemically generated acidic lixiviant[J]. Waste Management,2018,74:435-445.
- [26] 孙晓琳,赵琪,吕晓姝,等. 从废旧锂电池中酸浸有价元素钴的研究[J]. 沈阳:辽宁科技学院学报,2018,20(3):18-19.
- [27] 郑莹,胡晨,周洁,等. 柠檬酸浸出废旧锂离子电池回收有价金属研究[J]. 电源技术,2019,43(10):1653-1655.
- [28] 程前,罗小绒,庄汉文. 废锂电池中钴锂的酒石酸浸出条件研究[J]. 厦门理工学院学报,2018,26(3):37-41.
- [29] GOLMOHAMMADZADEH R, RASHCHI F, VAHIDI E, et al. Recovery of lithium and cobalt from spent lithium-ion batteries using organic acids: Process optimization and kinetic aspects [J]. Waste Management,2017,64:244-254.
- [30] JAI K. 废旧磷酸铁锂电池中 Li 和 FePO_4 的选择性回收[D]. 北京:中国科学院大学(中国科学院过程工程研究所),2020.
- [31] CHEN L, TANG X, ZHANG Y, et al. Process for the recovery of cobalt oxalate from spent lithium-ion batteries[J]. Hydrometallurgy,2011,108(1):80-86.
- [32] 沈棒,顾卫星,袁海平,等. 废旧三元锂离子电池浸出及纯化技术研究进展[J]. 环境科学与技术,2018,41(2):114-121.
- [33] ZHENG X H, GAO W F, ZHANG X H, et al. Spent lithium-ion battery recycling-Reductive ammonia leaching of metals from cathode scrap by sodium sulphite[J]. Waste Management,2017,60:680-688.
- [34] 李敦钊,王成彦,尹飞,等. 从硫酸铵焙烧废旧锂离子电池产物中浸出有价金属[J]. 过程工程学报,2009,9(2):264-268.
- [35] 雷蕾,李维,李红宇,等. 废旧锂离子动力电池回收技术及安全风险分析[J]. 科学技术创新,2020(25):189-190.
- [36] CALVERT G, KAKSONEN A H, CHENG K Y, et al. Recovery of metals from waste lithium ion battery leachates using biogenic hydrogen sulfide[J]. Minerals,2019,9(9):563.
- [37] NIU Z, ZOU Y, XIN B, et al. Process controls for improving bioleaching performance of both Li and Co from spent lithium ion batteries at high pulp density and its thermodynamics and kinetics exploration[J]. Chemosphere,2014,109:92-98.
- [38] 高桂兰,贺欣,李亚光,等. 废旧车用动力锂离子电池的回收利用现状[J]. 环境工程,2017,35(10):135-140.
- [39] 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.
- [40] 韩小云,徐金球. 沉淀法回收废旧磷酸铁锂电池中的铁和锂[J]. 广东化工,2017,44(4):12-16.
- [41] 张新乐,徐金球,张晓琳. 酸浸-萃取-沉淀法回收废旧锂离子电池中的钴[J]. 化工环保,2016,36(3):326-331.
- [42] 刘帆,周有池,王林生,等. 从废旧锂离子电池提钴后液中回收锂[J]. 无机盐工业,2017,49(2):50-53.
- [43] 李欢. 废旧 LiFePO_4 锂离子电池中有价金属的回收技术研究[D]. 福州:福州大学,2016.
- [44] 王艺博. 以磷酸三丁酯为萃取剂回收废磷酸铁锂电池中金属锂的研究[D]. 成都:西南交通大学,2019.
- [45] 易爱飞,张健,朱兆武,等. 废旧锂电池正极活性材料硫酸浸出液萃取纯化[J]. 东北大学学报:自然科学版,2019,40(10):1430-1436.
- [46] 冯佳,章骅,邵立明,等. 废旧锂离子电池中钴的离子交换法回收[J]. 环境卫生工程,2008,16(6):1-3.
- [47] 徐筱群,满瑞林,张建,等. 电解剥离-生物物质酸浸回收废旧锂电池[J]. 中国有色金属学报,2014,24(10):2576-2581.
- [48] 咎文字,马北越,刘国强. 动力锂电池回收利用现状与展望[J]. 稀有金属与硬质合金,2020,48(5):5-9.
- [49] 陈亮,唐新村,张阳,等. 从废旧锂离子电池中分离回收钴镍锰[J]. 中国有色金属学报,2011,21(5):1192-1198.
- [50] 卞都成,刘树林,田院. 固相补锂法再利用废旧 LiFePO_4 正极材料及电化学性能[J]. 无机盐工业,2016,48(2):71-74.

Research progress on recovery processes of decommissioned power lithium batteries

ZAN Wenyu, MA Beiyue, LIU Guoqiang

Key Laboratory for Ecological Metallurgy of Multimetallc Mineral (Ministry of Education), School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China

Abstract: The decommissioned power lithium battery has been attracted much attention because it contains a lot of valuable metals such as cobalt, nickel, lithium and manganese. Its recycling and reusing are helpful to reduce the pressure of resource shortage and environmental pollution pressure in China. In this paper, the recovery technologies and new processes of power lithium battery at home and abroad are comprehensively reviewed, mainly including dry recovery process, wet recovery process and biological leaching recovery process, and the research status of each process is introduced. At the same time, with the continuous deepening of research on recycling technology, a more complete market recycling mechanism is really needed to match it. Therefore, we hope that the new processes will be more widely and maturely applied in the recycling industrial system in the future, and will be used in the field of power battery recycling and reuse, which is also prospected.

Key words: waste lithium battery; pretreatment; leaching; purification and separation; recycling processes