

# 废旧锂电池正极材料中有价金属的回收工艺研究进展

徐正震, 梁精龙, 李慧, 郭佳明

(华北理工大学冶金与能源学院 现代冶金技术教育部重点实验室, 河北 唐山 063009)

**摘要:** 随着新能源汽车、电子产品等产业的迅猛发展, 其核心元件锂离子电池的需求量提升明显, 但废旧锂离子电池带来的环境污染和资源浪费问题也日益严重。因此, 对废旧锂离子电池的无害化处理和对其稀缺的有价金属的有效回收利用已经成为国内外科研院所研究的热点及重点。本文综述了从废旧锂离子电池正极材料中提取有价金属的工艺: 湿法回收工艺、火法焙烧-湿法冶金联合回收工艺、生物浸出回收工艺以及其他回收工艺。主要阐述了各种方法的原理及优缺点, 指出了回收工艺的未来发展方向。

**关键词:** 废旧锂离子电池; 正极材料; 回收工艺; 发展方向

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.04.021

中图分类号: TD981 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2022)04-0119-04

锂离子电池相比于镍氢电池, 具有高密度、长寿命、循环性能好、自放电小和无记忆效应等优异的性质<sup>[1-2]</sup>, 因此被广泛应用于各类储能领域, 包括各式电子产品、电动车和大规模储能领域。根据国家统计局数据得知, 我国今年上半年锂离子电池产量累计值为 71.53 亿只。然而, 锂离子电池的有效使用时间为 2~3 年, 并且由于储能技术不断发展, 对电池性能的要求也逐渐提高, 导致产生大量的废旧锂离子电池, 据预测, 在 2023 年我国将会产生 283 亿只废旧锂电池<sup>[3]</sup>。

锂离子电池种类较多, 常见的有钴酸锂电池<sup>[4]</sup>、镍酸锂电池、磷酸亚铁锂电池<sup>[5]</sup>、三元材料锂电池<sup>[6]</sup>等, 这些锂电池中含有较多的 Co、Ni、Mn、Li、Fe 等金属资源, 具有很高的回收价值。随着锂离子电池的使用量和淘汰量逐年增加, 废弃的锂电池越来越多, 如何处理废旧锂电池是许多国家面临的一个严重问题。由于废旧锂电池中存在有毒物质, 如果处置不当会对环境和人类健康造成严重伤害<sup>[7]</sup>, 对资源和能源造成严重浪费。因此废旧锂离子电池中的有价金属资源回收处理十分必要, 这些金属的回收利用会对经济和社会

产生显著的效益。

## 1 湿法回收工艺

湿法回收主要包括浸出和分离(萃取、沉淀)过程, 通过酸或碱对锂电池正极材料进行溶解, 将正极活性物质中的金属组分浸出, 再通过萃取、沉淀等工艺程序获得相应的金属及金属化合物<sup>[8]</sup>。

吴芳等<sup>[9]</sup>将废旧锂电池正极材料拆解出来, 放入 10% NaOH 溶液中和铝反应生成 NaAlO<sub>2</sub>, 过滤后得到含 LiCoO<sub>2</sub> 的碱浸渣和 NaAlO<sub>2</sub> 的碱浸液, 从而分离铝和锂。采用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系浸出碱浸渣中钴和锂, 进一步去除正极材料中的粘结剂和碳粉等杂质。然后用 P204 从酸浸液中萃取除杂, 再用 P507 萃取分离钴和锂。在萃取液中加入 2 mol/L 硫酸反萃回收高浓度硫酸钴, 然后在萃余液中加入饱和碳酸钠溶液生成碳酸锂, 过滤后滤渣用热水洗涤两次去除杂质, 得到纯度较高的碳酸锂。实验表明, 采用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系酸浸时, 控制硫酸浓度 2 mol/L、温度为 80℃、时间为 90 min、固液比约为 1/8~1/10 等条件, 钴和锂的

收稿日期: 2020-10-17; 改回日期: 2021-01-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(51774143)

作者简介: 徐正震(1993-), 男, 硕士在读, 主要从事冶金热能工程研究。

通信作者: 梁精龙(1979-), 男, 博士, 教授, 主要从事冶金过程系统节能、资源能源综合利用等研究工作。

浸出率较高。

Pant 等<sup>[10]</sup>用柑橘果汁预处理废旧锂电池正极材料。柑橘果汁富含柠檬酸、苹果酸、抗坏血酸、柑橘类黄酮等多种有机酸,可以络合还原多种重金属。将正极材料放入装有柑橘果汁的圆底烧瓶中,温度控制在 90℃ 并搅拌 20 min,去除正极材料中的粘结剂以及铝和铜。过滤后得到含  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 和  $\text{Ni}^{2+}$ 等离子的浸出液。浸出液先用草酸沉淀  $\text{Co}^{2+}$ ,再加入  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  调节 pH 值,选择性地沉淀 Mn、Ni 和 Li 等元素。实验表明加入  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  调节溶液 pH 值为 7.5 时生成  $\text{MnCO}_3$  沉淀、pH 值为 9.0 时生成  $\text{NiCO}_3$  沉淀、pH 值为 14 时生成  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  沉淀,对锂、锰、镍和钴的浸出率分别为约 100%、99%、98% 和 94%,浸出效果优于无机酸。

Dorella 等<sup>[11]</sup>在硫酸溶液中加入氧化剂  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,浸出钴酸锂电池正极材料中的有价金属。在浸出液中加入  $\text{NH}_4\text{OH}$  分离铝,再使用 Cyanex 272 进行液-液萃取,将钴从锂中分离出来。实验表明当  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度为 6%、固液比 1:30、 $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度为 1.0% 时钴酸锂正极中 Co 和 Li 的浸出率分别达到 80% 和 95%。

湿法冶金是一种很成熟的废旧锂电池处理方法,更适合中小规模废旧锂离子电池的回收。其优点是处理成本较低,有价金属综合回收率较高,但回收过程用到大量的酸或碱,对环境影响较大。

## 2 火法焙烧-湿法冶金联合回收工艺

火法回收工艺存在着原料损失、废气及粉尘排放、能耗高等缺点;湿法回收法存在着废水处理困难、程序繁琐、化学试剂消耗量大及成本高等缺点。一些学者便提出了火法焙烧-湿法冶金联合回收工艺,利用火法焙烧改变正极活性物质的成分,再利用湿法溶解、分离(萃取、沉淀),最终得到金属或金属化合物。

Paulino 等<sup>[12]</sup>以固体  $\text{LiCoO}_2:\text{KHSO}_4=1:8$  比例均匀混合,再将混合物于 500℃ 条件下煅烧 5 h,然后加入去离子水,恒温 90℃ 条件下 300 r/min 搅拌 1 h,再加入适量的 NaOH 溶液,调节溶液 pH 值,使溶液中的  $\text{Co}^{2+}$  转变为  $\text{Co}(\text{OH})_2$  沉淀得到分离。然后向剩余的溶液中加入 KF 饱和溶液。将

滤液中的  $\text{Li}^+$  以 LiF 的形式沉淀出来,得到高纯度的 LiF 回收。实验表明 NaOH 溶液适宜浓度为 6 mol/L,加入后调节溶液 pH 值  $\geq 9$ ,更利于钴的分离及后续锂的回收。

Li 等<sup>[13]</sup>采用无氧焙烧-湿法磁选的混合工艺对正极材料  $\text{LiCoO}_2$  中有价金属进行回收。将正极活性物质  $\text{LiCoO}_2$  和负极活性物质 C 置于氩气气氛中焙烧,生成气体、Co 及  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 。实验表明石墨与  $\text{LiCoO}_2$  在 1000℃ 下焙烧 30 min 可充分反应,得到 Co、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  和石墨的混合物,采用湿法磁选进一步分离。湿法磁选后锂、钴、石墨的回收率分别为 95.72%、98.93% 和 91.05%,其中 Co 以金属单质形式回收。

Wang 等<sup>[14]</sup>利用还原焙烧法从废  $\text{LiCoO}_2$  阴极中回收 Co、Li 和 Al。将  $\text{LiCoO}_2$  阴极切割粉碎,直接在氩气气氛中 600℃ 焙烧 60 min,转化为 CoO、 $\text{LiAlO}_2$  和  $\text{Li}_2\text{O}$ 。然后,将碱性  $\text{Li}_2\text{O}$  和  $\text{LiAlO}_2$  选择性地提取到碱性溶液中, Li 和 Al 的浸出率分别为 93.67% 和 95.59%,CoO 进入碱浸渣中。随后,采用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  酸浸碱浸渣,使 Co 完全溶解在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中,再将酸浸液蒸发结晶得到  $\text{CoSO}_4$ 。实验表明当酸浸条件为碱浸渣与  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液固液比为 200 g/L、温度 50℃、浸出时间 30 min 时,Co 的浸出率达到 99.97%。

火法焙烧-湿法冶金联合法处理废旧电池时,火法焙烧处理正极活性物质,使之更有利于后续湿法工艺的处理,但焙烧过程中易产生有害气体且湿法过程中酸和碱的使用也会造成环境的污染。

## 3 生物浸出回收工艺

生物浸出法最早应用于镍-镉废旧电池回收镉、镍、铁,利用微生物菌类的代谢过程来实现对废旧锂电池中金属元素的选择性浸出。

Wu 等<sup>[15]</sup>采用硫化菌和铁氧化菌生物浸出  $\text{LiCo}_2$  中的 Li 和 Co。在微生物中加入质量分数 10% 的黄铁矿溶液作为细菌能量来源,再加入 5 mol/L 硫酸溶液将溶液 pH 值调至 1.20,最后添加 15 g/L  $\text{LiCo}_2$  进行浸出。实验表明浸出 72 h 后 Li 和 Co 的回收率达到 100.0% 和 99.3%。

Horeh 等<sup>[16]</sup>选用黑曲霉浸出锂电池中有价金属。先将菌株置于马铃薯葡萄糖琼脂培养基上

30℃ 培养 7 d, 再放入高温灭菌后的蔗糖培养基中使用保温摇床 30℃ 培养 40 d 后可用于浸出锂电池中的有价金属。实验表明在矿浆浓度为 1% 时, Li、Mn、Al、Co、Ni 的浸出率分别为 95%、70%、65%、45%、38%。

Mishra 等<sup>[17]</sup> 利用嗜酸性氧化亚铁硫杆菌来提取 LiCoO<sub>2</sub> 中钴和锂, 研究了元素硫含量、初始 Fe(II) 浓度、pH 值及液固比对浸出效果的影响。实验表明在元素硫 1%、3 g/L 的 Fe(II) 离子浓度, pH 值为 2.5, 固液比为 5 g/L 的较佳浸出条件下, 钴的浸出率最高可达 65%, 锂的浸出率 10% 左右。

生物浸出法处理废旧锂电池是一种有效的回收方法, 具有对环境友好、适合于低品位的资源且能量消耗较少、反应条件温和和工业要求不高等优点, 缺点是金属浸出率不高、浸出周期长、浸出流程复杂、微生物的培养条件比较苛刻、培养时间长, 该工艺需进一步改进。

## 4 其他工艺

近年来, 废旧锂离子电池的回收又创新了不少方法, 例如熔盐电解工艺、机械活化处理回收工艺等。

熔盐电解工艺是将熔盐作为电解液电解正极材料, 通过电化学破坏金属氧化物的化学键, 达到金属分离的目的。Zhang 等<sup>[18]</sup> 将废旧锂电池中提取的 LiCoO<sub>2</sub> 制成多孔球团, 置于马弗炉中烧结以提高其机械强度。将烧结后的 LiCoO<sub>2</sub> 作为阴极, 阳极为石墨棒, 放入熔融的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 中恒槽压 1.5 V 电解 5 h。电解完成后, Co 以单质 Co 的形式回收, 回收率达到 99%; Li 以 Li<sub>2</sub>O 形式进入熔盐中并在盐中与石墨阳极上产生的 CO<sub>2</sub> 生成 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 熔盐中的 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 通过水浸法从混合盐中分离出来。实验表明水浸法提取 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 时, 水温控制在 90℃, 放置 5 h, 锂的回收率达到 85%。

机械活化处理回收工艺是利用球磨机对锂电池正极材料与某种化学试剂混合物进行研磨, 使得混合物粒径减小、化学键断裂并生成新的化学键, 利于有价金属的回收。Fan 等<sup>[19]</sup> 提出了一种机械活化处理与草酸、水浸出相结合的锂、铁选择性浸出新工艺。将 LiFePO<sub>4</sub> 与草酸同时放入行星球磨机研磨, 进行机械活化, 研磨后去离子水

冲洗并浸泡 30 min, 滤液在 90℃ 下搅拌蒸发直至 Li<sup>+</sup> 的浓度大于 5 g/L, 用 1 mol/L 的 NaOH 溶液调节滤液的 pH 值至 4, 并连续搅拌 2 h 直至 Fe<sup>2+</sup> 的浓度小于 4 mg/L, 从而获得高纯度的滤液。过滤后调节纯化后的含锂溶液 pH 值至 8, 加热搅拌后收集沉淀物并于 60℃ 干燥 24 h 获得 Li 回收产物。实验表明 LiFePO<sub>4</sub> 与草酸质量比 1:1, 放入行星球磨机 500 r/min 研磨 5 h, 更利于 Li 和 Fe 的回收。最终 Li 的回收率可以达到 99%, Fe 的回收率达到 94%。

上述工艺相比于传统工艺的回收过程更加简单、环保, 可以控制废气、废水的排放以及回收过程中造成的二次污染, 对锂电池中有价金属的回收具有很高的指导意义。但目前这些工艺还用于未工业化生产, 对于将来能耗的控制以及试剂的消耗等还未可知, 需要进一步研究。

## 5 结 论

随着锂离子电池正极材料的不断创新与发展, 未来锂离子电池正极材料的回收工艺必然会迎来新的挑战, 回收过程势必更加复杂繁琐, 唯有不断创新回收工艺并将回收过程细化以适应未来废旧锂离子电池正极材料的回收需求。将来废旧锂电池正极材料的回收工艺应该朝着降低回收成本、减少二次污染以及提高回收率方向开展。整合现有的锂电池正极材料回收工艺, 积极推动不同工艺混合回收, 提高效率和成本的协调关系, 形成废旧锂电池正极材料中有价金属的绿色循环利用体系。

## 参考文献:

- [1] 吴西顺, 孙艳, 王登红, 等. 国际锂矿开发技术现状、革新及展望[J]. *矿产综合利用*, 2020(6):110-120.
- WU X S, SUN Y, WANG D H, et al. International lithium mine utilization technology: current status, innovation and prospects[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(6):110-120.
- [2] 杨宇, 梁精龙, 李慧, 等. 废旧锂离子电池回收处理技术研究进展[J]. *矿产综合利用*, 2018(6):7.
- YANG Y, LIANG J L, LI H, et al. Overview of recovery technique of spent lithium-ion batteries[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2018(6):7.
- [3] 李金龙, 何亚群, 付元鹏, 等. 废弃锂离子电池正极材料酸

浸出实验研究[J]. *矿产综合利用*, 2020(2):128.

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.

[4] LIU K, ZHANG F S. Innovative leaching of cobalt and lithium from spent lithium-ion batteries and simultaneous dechlorination of polyvinyl chloride in subcritical water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 316:19-25.

[5] 俞琛捷, 莫祥银, 康彩荣, 等. 锂离子电池磷酸铁锂正极材料的制备及改性研究进展[J]. *材料科学与工程学报*, 2011, 29(3):468-470.

YU C J, MO X Y, KANG C R, et al. Progress in synthesis and modification of LiFePO<sub>4</sub> cathode material for lithium ion rechargeable batteries[J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2011, 29(3):468-470.

[6] 张少禹, 董海斌, 姜学磊, 等. 三元锂离子电池低氧环境热失控特性研究[J]. *消防科学与技术*, 2020(2):161-163.

ZHANG S Y, DONG H B, XIAN X L, et al. Research on thermal runaway characteristics of ternary lithium ion battery in low oxygen environment[J]. *Fire Science and Technology*, 2020(2):161-163.

[7] YU Y, CHEN B, HUANG K W, et al. Environmental impact assessment and end-of-life treatment policy analysis for Li-ion batteries and Ni-MH batteries[J]. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 11, 3185 (2014).

[8] 曲冬雪, 刘秀庆. 废旧锂离子电池回收前景分析与方法综述[J]. *世界有色金属*, 2017(8):218-219.

QU D X, LIU X Q. Review and prospect of recovery of spent lithium ion batteries[J]. *World Nonferrous Metal*, 2017(8):218-219.

[9] 吴芳. 从废旧锂离子二次电池中回收钴和锂[J]. *中国有色金属学报*, 2004, 14(4):4.

WU F. Recovery of cobalt and lithium from spent lithium-ion secondary batteries[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004, 14(4):4.

[10] Pant D, Dolker T. Green and facile method for the recovery of spent lithium nickel manganese cobalt oxide

(NMC) based lithium ion batteries[J]. *Waste Management*, 2017, 60:689-695.

[11] Dorella, Germano, Mansur, et al. A study of the separation of cobalt from spent Li-ion battery residues[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 170(1):210-215.

[12] Jéssica Frontino P, Natália Giovanini B, Julio Carlos A. Recovery of valuable elements from spent Li-batteries[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 150(3):843-849.

[13] LI J, WANG G, XU Z. Environmentally-friendly oxygen-free roasting/wet magnetic separation technology for in situ recycling cobalt, lithium carbonate and graphite from spent LiCoO<sub>2</sub>/graphite lithium batteries[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 302:97-104.

[14] WANG W Q, ZHANG Y C, LIU X G, et al. A simplified process for recovery of Li and Co from spent LiCoO<sub>2</sub> cathode using Al foil as the in situ reductant[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019.

[15] WU W, LIU X, ZHANG X, et al. Mechanism underlying the bioleaching process of LiCoO<sub>2</sub> by sulfur-oxidizing and iron-oxidizing bacteria[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2019, 128(3):344-354.

[16] Horeh N B, Mousavi S M, Shojaosadati S A. Bioleaching of valuable metals from spent lithium-ion mobile phone batteries using *Aspergillus niger*[J]. *Journal of Power Sources*, 2016(320):257-266.

[17] Mishra D, Kim D J, Ralph D E, et al. Bioleaching of metals from spent lithium ion secondary batteries using *Acidithiobacillus ferrooxidans*[J]. *Waste Management*, 2008, 28(2):333-338.

[18] ZHANG B, XIE H, LU B, et al. A green electrochemical process to recover Co and Li from spent LiCoO<sub>2</sub>-based batteries in molten salts[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(15):13391-13399.

[19] 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, 6:11029-11035.

(下转第 142 页)