

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.01.004

焙烧水浸法从废旧三元正极材料中选择性提锂

文小强,郭春平,周有池,赖华生,刘雯雯,陈燕飞

(赣州有色冶金研究所,江西 赣州 341000)

摘要:针对废旧三元正极材料回收过程中工艺流程长、酸碱消耗高、锂直收率低、回收成本较高等问题,提出了助剂焙烧常温水浸联合新工艺,选择性提取废旧三元正极粉料中的锂,实现锂与其他金属(镍、钴、锰)的高效分离。新工艺以试剂 A(无机酸)、试剂 B(无机酸盐)为助剂,通过低温焙烧转化与常温水浸技术,提高废旧三元正极材料中锂的直收率,研究了焙烧温度、助剂与正极材料质量比、浸出液固比等条件对金属浸出率的影响。结果表明,在焙烧温度 600 ℃、助剂 A 添加量为正极材料质量的 50%、助剂 B 添加量为正极材料质量的 5%、焙烧时间 2 h、水浸液固比 3 mL/g 的条件下, Li 浸出率达 95% 以上,浸出液中 Li^+ 浓度 21 g/L 以上,其他金属(Ni、Co、Mn)含量均小于 1 mg/L。

关键词:废旧三元正极材料;锂;回收;焙烧;浸取;选择性

中图分类号: TF826⁺.3

文献标志码: A

文章编号: 1007-7545(2021)01-0019-06

Selective Extraction of Lithium by Roasting-Water Assisted Leaching from Waste Ternary Cathode Materials

WEN Xiao-qiang, GUO Chun-ping, ZHOU You-chi,

LAI Hua-sheng, LIU Wen-wen, CHEN Yan-fei

(Ganzhou Nonferrous Metallurgy Institute, Ganzhou 341000, Jiangxi, China)

Abstract: To address long process flow, high acid and alkali consumption, low direct lithium yield and high recycling cost in present recycling process of waste ternary cathode materials, a novel process to selectively extract lithium from waste ternary cathode materials by roasting and water leaching and efficiently separation with other metals (nickel, cobalt, manganese) was proposed. Recovery rate of lithium rises significantly by adding A (inorganic acid) and B (inorganic acid salt) as additives at low temperature calcination and then water leaching. Effects of calcination temperature, mass ratio of auxiliary agent and cathode materials, and leachate solid ratio on leaching rate of metals were studied. The results show that leaching rate of Li is 95% above under the conditions including calcination temperature of 600 ℃, mass ratio of A and B to cathode material of 10 : 1 : 20, calcination time of 2 h, and L/S of 3 mL/g. Concentration of Li^+ in leachate is 21 g/L above, and content of other metals (Ni, Co, Mn) is less than 1 mg/L.

Key words: waste ternary cathode materials; lithium; recovery; roasting; leaching; selectivity

近年来,能源危机与环境污染呈高发态势,为满足日益增长的能源需求,锂离子动力电池在新能源

汽车与储能设备上有着重要作用^[1]。锂离子动力电池经周期性循环充放电后,电池内部结构会发生不

收稿日期:2020-09-18

基金项目:江西省重点研发计划项目(20192BBE50022)

作者简介:文小强(1982-),男,江西吉安人,硕士,高级工程师

可逆转的变化,致使锂离子通道受堵,锂离子电池失效^[2]。据统计,2019年我国新能源汽车销量120.6万辆,新能源汽车中锂离子动力电池使用周期为3~5 a,随着锂离子动力电池需求量和产量的增加,报废的锂离子电池将会呈井喷式增长。预计我国在2025年废旧锂离子电池报废量达78万t,市场规模超过200亿元^[3]。废旧锂离子电池中含有大量的有价金属,如废旧三元正极粉料中含Li 2%~5%、Ni 5%~12%、Co 5%~20%、Mn 7%~10%,若处理不当,不仅会造成有机物、粉尘以及重金属污染,还会造成资源浪费^[4-6]。因此,回收废旧三元锂离子电池动力电池材料不仅可以节约资源,保护生态环境,同时对促进锂离子电池产业的可持续发展具有积极意义。

传统火法回收废旧三元正极材料的产物大多为合金,如优美科公司^[7]回收废旧锂离子电池得到Co、Ni、Cu高纯化合物作为电池正极活性材料的生产原料,但无法回收有价金属Li。湿法回收常规采用无机酸(盐酸^[8]、硫酸^[8-9]、硝酸^[10]等)或有机酸(柠檬酸^[11-12]、苹果酸^[13]、酒石酸^[14]、乳酸^[15])和还原剂(双氧水^[8-9,16]、亚硫酸钠^[17]、葡萄糖^[17-18])等浸出回收有价金属,如格林美公司回收废旧锂离子电池获得三元前驱体产品或四氧化三钴、氢氧化锂产品^[7]。湿法回收虽然可以获得较高回收率的有价金属,但工艺流程长、酸碱消耗高、回收成本较高,锂的直收率约75%^[19-24]。

鉴于火法回收、湿法回收工艺的不足,本文采用火法与湿法相结合的技术,首先向废旧锂离子电池三元正极材料粉中加入助剂低温焙烧,使Li元素转化为溶于水的化合物,其他有价金属以高价氧化物形式存在,然后通过常温水浸可实现废旧正极材料中金属Li元素与金属元素Ni、Co、Mn分离,从而达到高效提取锂金属。该工艺减少了杂质离子的引入,改善了分离过程锂的损失,提高了锂的直收率,简化了工艺流程,降低了回收成本。

1 试验

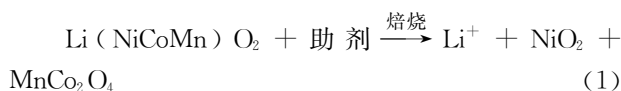
1.1 试验原料

废旧锂离子电池三元正极材料粉是由三元正极极片剥离获得,其成分组成为(%):Li 7.01、Ni 29.49、Co 11.83、Mn 16.02、Al 0.22、F 0.87。其它试验材料均为分析纯化学试剂。

1.2 试验方法

试验采用助剂焙烧法,主要是废旧三元正极材

料中的锂通过助剂焙烧的方式,使材料的层状结构发生变化,锂从层状结构中脱嵌而出,转变成易溶于水的氧化锂或锂盐;通过水浸使锂与镍、钴、锰等金属分离,镍、钴、锰等金属以氧化物形式存于滤渣中。反应式如下:



按照不同的质量比,向废旧三元正极粉末中加入一定质量的助剂混合均匀,然后装入氧化铝坩埚中,在电阻炉中不同温度下煅烧不同的时间。煅烧产物冷却后,按照不同的液固比,加入一定量的去离子水,搅拌10~20 min后进行抽滤,获得富Li的浸出液和镍、钴、锰滤渣。滤液、滤渣用ICP-OES测试Li、Ni、Co、Mn含量,并计算回收率;通过单因素条件试验探究最佳的浸出条件。试验主要考察助剂A(无机酸)和助剂B(无机酸盐)的添加比例、焙烧温度以及浸出液固比对锂、镍、钴、锰的浸出效果的影响。图1是废旧三元正极粉料助剂焙烧水浸联合浸出的示意图。

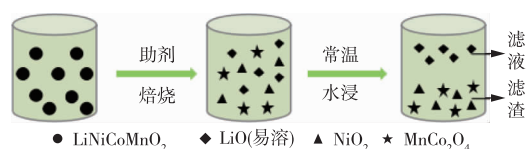


图1 废旧三元正极粉料助剂焙烧水浸联合浸出示意图

Fig. 1 Schematic diagram of roasting and leaching of ternary positive powder with additives

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图2为废旧三元正极粉料与助剂经不同方式处理后的XRD图谱。从图2可知,废旧三元正极粉料与助剂研磨后其物相发生改变,主要是在研磨过程中,助剂与正极料中的碳粉发生反应,材料结构有所变化;加助剂焙烧后,物料的结构出现了锂氧化物和 MnCo_2O_4 的峰,镍主要以 NiO_2 的形式存在。煅烧生成的锂氧化物易溶于水,因此可以通过室温水浸,将金属Li离子溶解于水溶液中,Ni、Co、Mn形成的滤渣采用常规湿法工艺溶解制备相应的盐类产品或前驱体材料。

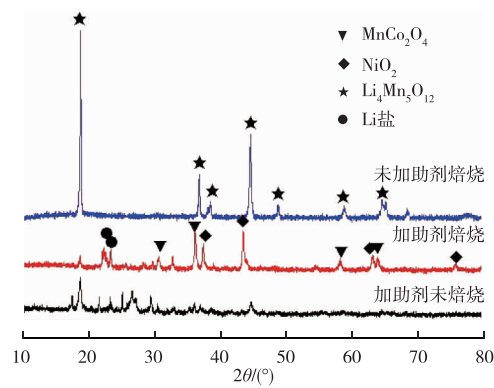


图 2 混合物煅烧前后的物相变化
Fig. 2 Phase change of mixture before and after calcination

2.2 助剂 A 添加量对选择性提锂的影响

将废旧三元正极粉料与助剂 A (35%、45%、50%、55%、70%)、助剂 B (5%) 在 600 ℃ 焙烧 2 h, 焙烧产物在液固比 3 (体积质量比, mL/g, 下同) 的水溶液中搅拌浸出 20 min。图 3 是添加不同量的助剂 A 对锂浸出率的影响, 图 3 结果表明, 随着助剂 A 用量的增加, 锂的浸出率随之升高; 当添加量为粉料质量的 50% 时, 锂的浸出率为 91.9%, 继续增加至 70% 时, 锂的浸出率达到 97.4%。主要是在焙烧过程中, 助剂 A (无机酸) 的加入使三元正极材料的结构发生改变, 锂离子与助剂优先发生反应转变成可溶性的锂化合物, 致使锂的浸出率随着助剂用量的增加而升高。

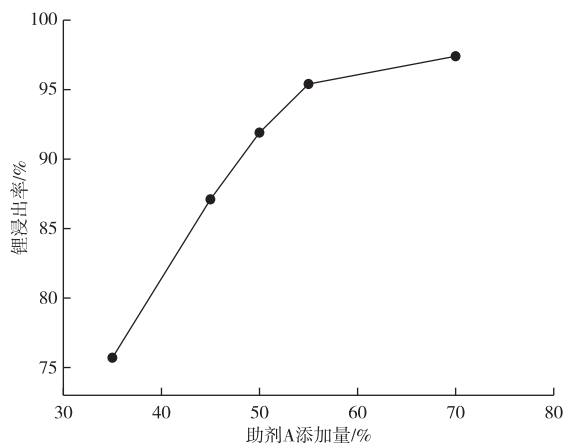


图 3 助剂 A 的添加量对锂浸出率的影响
Fig. 3 Effect of auxiliary A addition on lithium leaching rate

表 1 是在不同助剂 A 添加量的条件下焙烧、水浸后的浸出液各元素含量。从表 1 可以看出, 浸出液中 Li、Ni、Co、Mn 的含量随着助剂 A 用量的增加而增加。综上所述, 为保证回收过程中减少杂质离

子的引入, 提高 Li 的直收率, 降低回收成本, 试验选取助剂 A 添加量为三元正极粉质量的 50%。

表 1 浸出液主要元素成分
Table 1 Contents of main elements content in lixivium

助剂 A 用量/ %	Li/ (g · L ⁻¹)	Ni/ (mg · L ⁻¹)	Co/ (mg · L ⁻¹)	Mn/ (mg · L ⁻¹)
35	17.73	0.68	0.43	0.51
45	20.07	0.62	0.47	0.49
50	21.47	0.71	0.63	0.68
55	22.17	1 070	985	994
70	22.56	2 110	1 870	1 760

2.3 助剂 B 添加量对选择性提锂的影响

当助剂 A 添加量为 50% 时, 锂浸出率只有 91.9%, 为提高锂的浸出率, 试验添加助剂 B (无机酸盐) 以提高锂的浸出率。图 4 为添加助剂 B 对锂浸出率的影响。从图 4 可见, 添加助剂 B 后, 锂的浸出率明显升高, 当助剂 A 的添加量为 50% 时, 添加 5% 的助剂 B 可使锂的浸出率由 91.9% 升高至 96.8%。这是因为助剂 A 在焙烧过程中单位空间内氧气的生成速率快, 导致热效率降低, 同时也影响了反应物和产物的扩散迁移; 而助剂 B 的加入使得物料体积增大, 降低了单位空间内氧气的生成速率, 利于反应稳定、充分地进行。

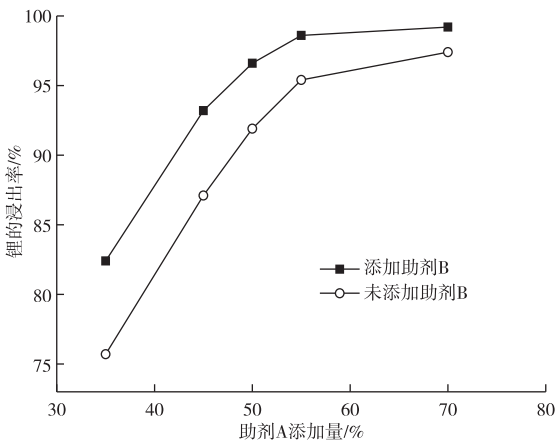


图 4 助剂 B 对锂浸出率的影响
Fig. 4 Effect of auxiliary B on lithium leaching rate

为进一步考察助剂 B 用量对锂浸出率的影响, 试验将废旧三元正极粉料与助剂 A (50%)、助剂 B (0%、2.5%、5%、10%、20%) 在 600 ℃ 焙烧 2 h, 焙烧产物在液固比 3 的水溶液中搅拌浸出 20 min, 图 5 是助剂 B 的添加量对锂浸出率的影响, 结果表明, 当助剂 A 添加量为 5% 时, 随着助剂 B 用量的增加, 锂浸出率先增后不变, 当助剂 B 添加量大于 5% 后, 锂浸出率不再变化, 因此, 试验选取助剂 B 的量为 5%。

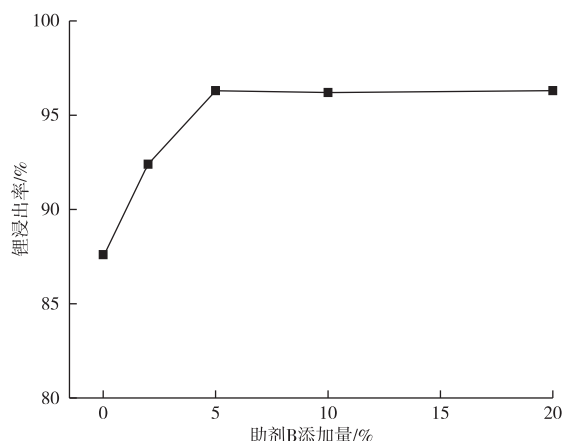


图5 助剂B添加量对锂浸出率的影响

Fig. 5 Effect of auxiliary B addition on lithium leaching rate

2.4 焙烧温度对选择性提锂的影响

将废旧三元正极粉料与助剂A(50%)、助剂B(5%)在不同温度(300、500、600、700、750℃)下焙烧2h,焙烧产物在液固比3的水溶液中搅拌浸出20min。图6是不同焙烧温度下锂的浸出率,从图6可以看出,当温度达到600℃时,锂的浸出率几乎达到最大,继续升高温度,锂的浸出率变化不大。原因主要是,在600℃之前,三元正极材料中锂与助剂发生一系列变化,锂转变成易溶于水的锂化合物;由图1可知,在600℃左右,锂与助剂的反应基本已经完成,锂形成易溶于水的锂化合物,镍、钴、锰分别以二氧化镍和钴酸锰的形式存于渣中;继续升高温度,对锂的浸出无明显作用,反而会使得焙烧产物熔结成块,增大其它杂质金属的浸出率。考虑能耗等因素,选择焙烧温度为600℃。

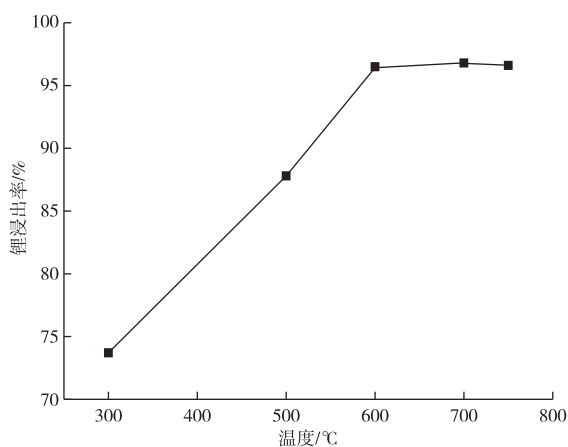


图6 锂浸出率与焙烧温度的关系

Fig. 6 Relationship between lithium leaching rate and calcination temperature

2.5 浸出液固比对选择性提锂的影响

浸出过程是固液体系,液固比将直接影响锂浸出率及锂浓度,将废旧三元正极粉料与助剂A(50%)、助剂B(5%)在600℃下焙烧2h,焙烧产物在不同液固比(2、2.5、3、4、5、6)的水溶液中搅拌浸出20min,考察液固比对锂浸出率的影响。从图7可以看出,液固比对锂的浸出率影响较大,当液固比小于3时,随着液固比的增加,锂的浸出率迅速增大;在液固比大于3后,锂的浸出率比较稳定,保持在97%左右。主要原因是,可溶性的锂化合物易溶于水,形成锂的水溶液;而镍钴锰的化合物不易溶于水,以渣的形式存在;当液固比小于3时,溶液中 Li^+ 浓度高,试验中采用一至二次洗涤,渣中含锂量偏高,导致锂的回收率较小;再次,高浓度的离子浓度存在一定的同离子效应,致使溶液溶解锂的能力相对减弱,也在一定程度上降低了锂的浸出率;当液固比达到一定数值时,上述因素影响逐渐减弱^[25]。考虑溶液锂离子浓度,本试验选取液固比为3。

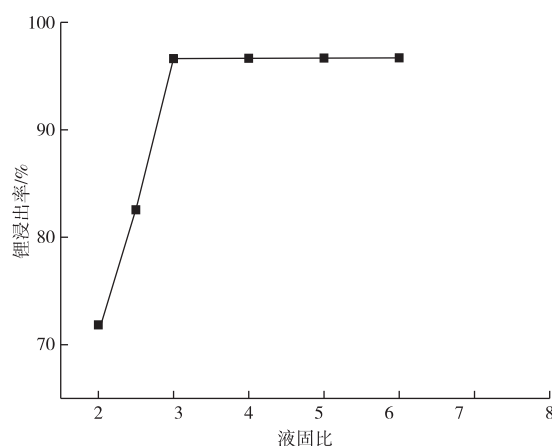


图7 锂浸出率与液固比的关系

Fig. 7 Relationship between lithium leaching rate and L/S

2.6 最优条件下选择性提锂验证试验

由条件试验结果可知,三元正极废料助剂焙烧回收锂过程中,助剂A和B的添加比例、焙烧温度以及液固比对锂、镍、钴、锰的浸出具有一定的影响。为保证试验结果的重复性和准确性,在最优条件下重复试验,三元正极粉料与助剂A(50%)、助剂B(5%)在600℃焙烧2h,焙烧产物在液固比3的水溶液中搅拌浸出20min,结果如表2所示。结果表明,锂的浸出率达到95%左右,浸出液中锂离子浓度为21g/L,其他金属Ni、Co、Mn含量均小于1mg/L。

表 2 重复试验结果
Table 2 Results of repeated experiments

原料/kg	液固比	滤液中主要元素含量				渣含锂/%	锂浸出率/%
		Li/(g·L ⁻¹)	Ni/(mg·L ⁻¹)	Co/(mg·L ⁻¹)	Mn/(mg·L ⁻¹)		
2.00	3	21.5	0.59	0.58	0.48	0.55	95.29
2.63	3	21.3	0.66	0.62	0.55	0.64	95.65
3.90	3	21.8	0.76	0.71	0.68	0.79	95.91
6.22	3	21.4	0.73	0.75	0.67	0.77	95.62

3 结论

1)在煅烧温度 600 ℃、助剂 A 添加量为正极材料质量的 50%、助剂 B 添加量为正极材料质量的 5%、煅烧时间 2 h、常温水浸液固比 3 的条件下,废旧锂离子电池三元正极材料中 Li 的浸出率为 95% 以上,浸出液中 Li⁺ 浓度 21 g/L 以上、其他金属(Ni、Co、Mn)含量均小于 1 mg/L。

2)火法+湿法联合回收方法减少了杂质离子的引入,改善了分离过程锂的损失,高效分离了三元粉料中 Li 和其他金属元素(Ni、Co、Mn),提高了锂的直收率,简化了工艺流程,降低了回收成本。

参考文献

[1] CAI L, WANG J F, GAO R. Metal leaching from waste ternary lithium battery cathode materials[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2018, 12(6): 1833-1841.

[2] PALACÍN M R, DE GUIBERT A. Why do batteries fail? [J]. Science, 2016, 351(6273): 1253292. DOI:10.1126/science.1253292.

[3] 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.

HAO T, ZHANG Y J, DONG P, et al. Review on recycling cathode materials of spent ternary power lithium-ion batteries [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2018, 37(8): 2450-2456.

[4] LV W G, WANG Z H, CAO H B, et al. A critical review and analysis on the recycling of spent lithium-ion batteries [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(2): 1504-1521.

[5] 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.

[6] 张英杰, 宁培超, 杨轩, 等. 废旧三元锂离子电池回收技术研究新进展[J]. 化工进展, 2020, 39(7): 2828-2840.

ZHANG Y J, NING P C, YANG X, et al. Research

progress on the recycling technology of spent ternary lithium ion battery [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 39(7): 2828-2840.

[7] 刘诚, 陈宋璇, 吕东, 等. 废旧动力电池回收关键技术探讨[J]. 中国有色冶金, 2018, 47(2): 44-48.

LIU C, CHEN S X, LV D, et al. Discussion on the key technologies for spent power battery recovery [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2018, 47(2): 44-48.

[8] JOULIE M, LAUCOURNET R, BILLY E. Hydrometallurgical process for the recovery of high value metals from spent lithium nickel cobalt aluminum oxide based lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2014, 247(1): 551-555.

[9] MESHRAM P, ABHILASH, PANDEY B D, et al. Comparison of different reductants in leaching of spent lithium ion batteries[J]. Journal of Metals, 2016, 68(10): 2613-2623.

[10] MENG Q, ZHANG Y J, DONG P. Use of glucose as reductant to recover Co from spent lithium ions batteries[J]. Waste Management, 2017, 64: 214-218.

[11] LI L, LU J, REN Y, et al. Ascorbic-acid-assisted recovery of cobalt and lithium from spent Li-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2012, 218: 21-27.

[12] LI L, ZHAI L Y, ZHANG X X, et al. Recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries by ultrasonic-assisted leaching process [J]. Journal of Power Sources, 2014, 262: 380-385.

[13] ZHANG X H, CAO H B, XIE Y B, et al. A closed-loop process for recycling LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ from the cathode scraps of lithium-ion batteries: Process optimization and kinetics analysis [J]. Separation and Purification Technology, 2015, 150: 186-195.

[14] 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, 2016, 5(1): 714-721.

[15] LI L, FAN E, GUAN Y, et al. Sustainable recovery of cathode materials from spent lithium-ion batteries

- using lactic acid leaching system[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(6): 5224-5233.
- [16] PINNA E G, RUIZ M C, OJEDA M W, et al. Cathodes of spent Li-ion batteries: Dissolution with phosphoric acid and recovery of lithium and cobalt from leach liquors [J]. Hydrometallurgy, 2017, 167: 66-71.
- [17] PAGNANELLI F, MOSCARDINI E, GRANATA G, et al. Acid reducing leaching of cathodic powder from spent lithium ion batteries: Glucose oxidative pathways and particle area evolution[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20(5): 3201-3207.
- [18] MENG Q, ZHANG Y J, DONG P. Use of glucose as reductant to recover Co from spent lithium ions batteries[J]. Waste Management, 2017, 64: 214-218.
- [19] 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.
- [20] WANG H Y, HUANG K, ZHANG Y, et al. Recovery of lithium, nickel, and cobalt from spent lithium-ion battery powders by selective ammonia leaching and an adsorption separation system [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(12): 11489-11495.
- [21] YANG Y X, ZHENG X H, CAO H B, 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.
- [22] WANG M M, ZHANG C C, ZHANG F S. An environmental benign process for cobalt and lithium recovery from spent lithium-ion batteries by mechanochemical approach [J]. Waste Management, 2016, 51: 239-244.
- [23] LIU P, XIAO L, TANG Y, et al. Study on the reduction roasting of spent $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ lithium-ion battery cathode materials [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2019, 136(3): 1323-1332.
- [24] HU J, ZHANG J, LI H, et al. A promising approach for the recovery of high value-added metals from spent lithium ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2017, 351: 192-199.
- [25] 周有池, 文小强, 刘雯雯, 等. 废旧磷酸铁锂正极粉回收制备电池级碳酸锂工艺研究[J]. 世界有色金属, 2018(23): 176-179.
- ZHOU Y C, WEN X Q, LIU W W, et al. Study on the process of battery lithium carbonate from waste lithium iron phosphate anode powder [J]. World Nonferrous Metals, 2018(23): 176-179.