doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2023.09.014

预先除杂—多段焙烧强化废旧锂电材料选择性优先提锂

丁立鑫[1],刘子孟[1],姜涛[1],袁雪[2],何亚群[2],张光文[1]

(1. 中国矿业大学 环境与测绘学院,江苏 徐州 221116;
2. 中国矿业大学 化工学院,江苏 徐州 221116)

摘要:以废旧三元锂电混合电极材料为原料,通过预处理除杂和多段焙烧,实现高效选择性优先提锂。采用单因素试验确定了碳热还原的最优工艺条件:焙烧温度 700 ℃、焙烧时间 120 min。在最优热处理条件下,通过热解—水力搅拌—筛分—碱浸脱除有机质和铝箔,锂回收率从 85.22%提高至 92.70%;通过二段焙烧水浸,锂回收率可进一步提升至 94.16%。

关键词:废旧锂电材料;还原焙烧;预先除杂;多段焙烧

中图分类号:TF803.2　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:1007-7545(2023)09-0115-07

Pre-removal of Impurities Combined with Multi-stage Roasting to Strengthen Selective Extraction of Lithium from Spent Lithium Batteries

DING Lixin[1], LIU Zimeng[1], JIANG Tao[1], YUAN Xue[2], HE Yaqun[2], ZHANG Guangwen[1]

(1. School of Environment Science and Spatial Informatics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China;
2. School of Chemical Engineering and Technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China)

Abstract: Through the combination of pre-removal of impurities and multi-stage roasting, the efficient selective lithium extraction from spent ternary lithium-ion batteries can be realized. The optimum process conditions for carbon thermal reduction were determined by single factor experiments: roasting temperature of 700 ℃ and roasting time of 120 minutes. Under the optimal conditions of reduction roasting, the recovery rate of lithium rises from 85.22% to 92.70% after the removal of organic matter and aluminum foil by pyrolysis, hydraulic stirring, screening, and alkali leaching. Furthermore, the lithium recovery rate can be up to 94.16% by two-stage roasting combined with water leaching.

Key words: spent lithium-ion batteries; reduction roasting; pre-removal of impurities; multi-stage roasting

随着新能源行业的飞速发展,作为核心储能部件的锂离子电池需求量激增[1-3]。同时作为消耗品,其寿命仅为 3 至 5 年,导致锂离子电池报废量逐年增长[4]。废旧锂离子电池中含有毒害组分,若处理不当会对环境产生巨大危害,同时还含有锂、钴、镍、锰等有价稀缺金属,资源属性强[5-7]。对废旧锂离子电池进行资源化回收利用是亟待解决的热点问题。

目前,废旧锂离子电池的回收方法主要分为火

收稿日期:2023-05-30

基金项目:国家自然科学基金青年基金资助项目(52104273);江苏省自然科学基金青年基金资助项目(BK20200645);江苏省研究生科研与实践创新计划项目(SJCX_1318);中国矿业大学研究生创新计划项目(2023WLJCRCZL245)

作者简介:丁立鑫(1997-),男,硕士研究生;**通信作者**:张光文(1989-),男,博士,副教授,硕士生导师

法回收[8-10]和湿法回收[11-13]。火法是通过高温冶炼、物理或化学法提纯回收有价金属,具有流程短、处理量大的优点,但是锂容易进入炉渣,需要后续浸出提纯,损失量大。湿法作为主流方法,其步骤主要为放电—破碎—分选—有价金属浸出—分离纯化,锂回收流程长,回收率较低。近几年来。随着锂价飙升,对锂的需求量进一步提高,从废旧锂离子电池中选择性优先提锂成为业内普遍关注的问题。还原焙烧可实现锂离子的脱嵌析晶形成可溶于水的锂盐,通过水浸即可实现锂离子选择性优先提取,可有效缩短锂离子回收流程,减少锂离子损失[14]。LI等[15]使用石墨为还原剂与 $LiCoO_2$ 混合还原焙烧,通过湿法磁力搅拌水浸,分离回收锂、钴、石墨,锂回收率达到98%以上,但滤液中锂离子浓度仅为337 mg/L,锂产品化难度很大。PENG 等[16]使用 45% 的 HNO_3 对正极片进行硝化处理,随后进行火法焙烧,锂仍以硝酸盐形式存在,其余金属的硝酸盐均分解为不溶于水的金属氧化物,再通过水浸选择性浸出锂,最后利用碳化法制备的电池级碳酸锂纯度可达到99.93%,但存在焙烧过程容易产生污染性气体的问题。以负极石墨为还原剂进行焙烧,既可实现正极材料的还原,同时也避免了外加还原剂,减少废渣量,降低成本。但是工业化破碎生产线得到的电极材料一般为正负极混合粉料,成分复杂,相比于实验室手工拆解正负极片进行试验,其回收率要低得多。本文以工业化破碎混合电极粉料为研究对象,以负极石墨原位还原焙烧,通过预处理除杂—二段还原焙烧强化碳热还原水浸过程,实现锂的高效选择性优先提取。

1 试验

1.1 试验原料

试验原料为某公司工业化破碎的废旧锂离子电池混合电极粉料,对电极材料的物相特性和表面微观形貌进行测试分析,结果如图 1 所示。从图 1 可知:锂离子电池正极材料为 $LiNi_xCo_yMn_zO_2$,负极为石墨;图 1(b)的形貌分析表明,工业化机械破碎后获得的电极材料依然以大颗粒团聚物形式存在。采用王水溶液将混合电极粉料中的金属元素全部溶解,通过 ICP-MS 测定其主要的金属成分,无机碳硫测试确定碳含量,结果为(%):C 26.00、Ni 20.24、Mn 10.51、Co 9.19、Li 5.20、Cu 5.03、Al 1.71。

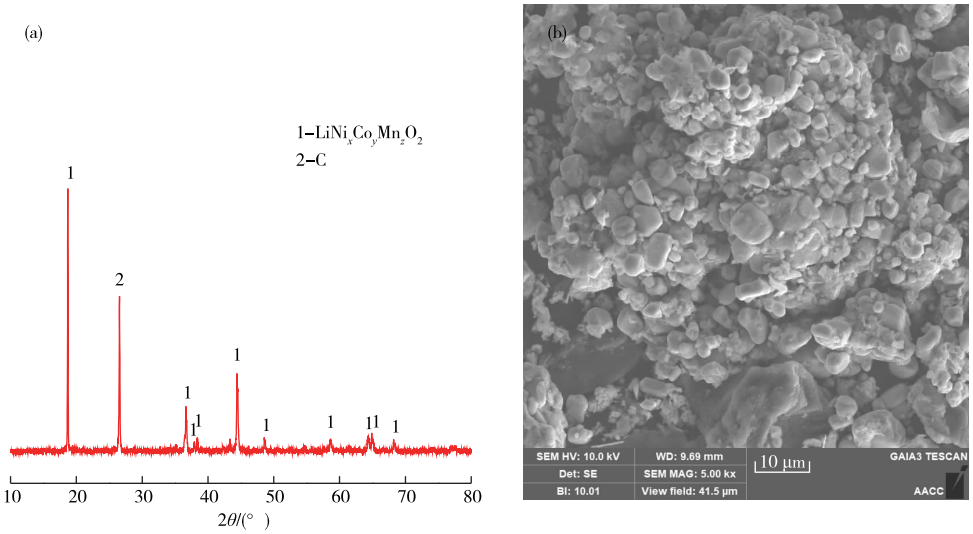


图 1 废旧三元锂离子电池混合电极粉料的 XRD 谱(a)和 SEM 形貌(b)

Fig. 1 XRD pattern (a) and SEM morphology (b) of electrode material derived from spent ternary lithium ion batteries

1.2 试验过程及方法

将废旧三元锂离子电池混合电极粉料置于氮气气氛的管式炉中 500 ℃热处理 30 min,脱除电解液和有机黏结剂;对热处理后的混合电极粉料进行水力搅拌后筛分,脱除粗粒级集流体、铜箔、铝箔,并使电极材料充分解离;对筛下物进行碱浸深度除铝处理;将碱浸后的混合电极粉料装填在刚玉坩埚中,送入管式炉中进行还原焙烧,焙烧时保持氮气流速恒定(200 mL/min),升温速率为 10 ℃/min;待温度降至室温后取出焙烧样品进行水浸试验,水浸渣烘干后进行二段还原焙烧水浸,实现锂的高效选择性提取。

采用单因素试验法分别研究还原焙烧温度(550～750 ℃)和还原焙烧时间(30～180 min)对还原焙烧过程的影响。水浸试验条件固定为:液固比 6 mL/g、

水浸温度 80 ℃、水浸时间 90 min。使用集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S)对水浸过程进行控温,电动搅拌器对溶液进行搅拌,保持搅拌速度为 400 r/min。

1.3　分析方法及仪器

利用热重分析仪(TG)测试废弃三元锂离子电池混合电极粉料的热解失重行为;借助 X 射线衍射仪(XRD)分析不同条件下混合电极粉料物相变化;采用高分辨场发射扫描电子显微镜及能谱仪(FSEM-EDS)对物料进行表面形貌和元素进行分析;通过 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析不同元素价态变化;采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)对浸出液中金属元素浓度进行检测。

2　结果与讨论

2.1　废旧三元锂离子电池混合电极粉料中有机质热解特性

将废旧三元锂离子电池混合电极粉料在氮气气氛下进行热重分析,从 30 ℃升温至 1 000 ℃,对混合电极粉料中有机质热失重行为进行分析,结果如图 2 所示。由图 2 可知,废旧三元锂离子电池混合电极粉料的热解失重行为主要分为四个阶段:第一阶段在 30～150 ℃,该阶段主要是电极粉料表面残余电解液分解;第二阶段在 150～450 ℃,该阶段质量损失除了电解液进一步分解外,部分有机质也开始分解;第三阶段是 450～600 ℃,该质量损失阶段是由电极粉料中的有机黏结剂热解导致的;第四阶段是 600～1 000 ℃,该阶段是因为混合电极粉料的碳热还原反应发生,高价态的 $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ 还原为低价态的金属氧化物及单质。综上所述,在 500 ℃时热解一定时间可有效脱除有机黏结剂,实现电极材料解离,便于后续高效碳热还原反应的进行。

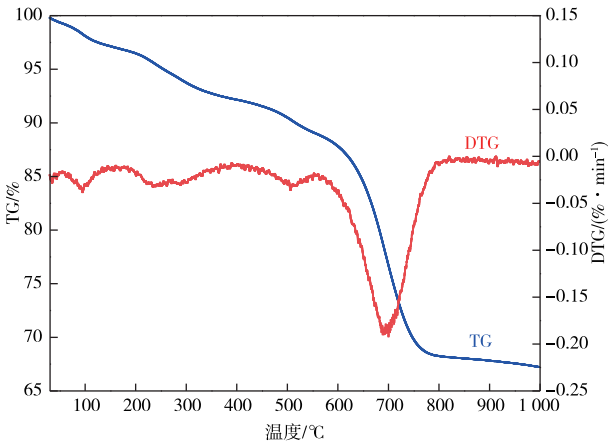


图 2　混合电极粉料中有机质 TG 与 DTG 分析

Fig. 2　TG and DTG analysis of organic matter in electrode materials of spent lithium ion batteries

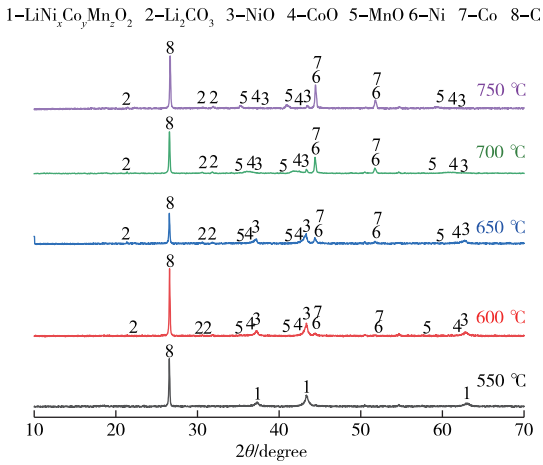


图 3　不同温度下还原焙烧产物的 XRD 谱

Fig. 3　XRD patterns of sample roasted under different roasting temperatures

2.2　碳热还原工艺条件优化

在焙烧时间保持在 30 min 条件下,探究焙烧温度(550、600、650、700、750 ℃)对碳热还原—水浸提锂过程的影响。对不同温度下的焙烧料进行物相检测,结果如图 3 所示。550 ℃焙烧时,焙烧产物 XRD 谱中的衍射峰均为 $LiNi_xCo_yMn_zO_2$,说明还原反应还没有发生。当焙烧温度达到 600 ℃时,出现 Li_2CO_3、NiO、MnO、Ni、Co 等新的峰,说明碳热还原反应开始发生。温度在 700 ℃时,Li_2CO_3、CoO、NiO、MnO、Ni、Co 的衍射峰均出现并且峰高显著提升,表明碳热还原反应进行得很充分。

采用除铝后样品进行还原焙烧关键参数优化试验研究,从图 4(a)可见,当还原焙烧温度从 550 ℃升高至 700 ℃时,锂回收率从 50.74%增加到 79.96%。结合图 3 可知,这是因为碳热还原反应逐步发生,金属离子价态降低,锂吸收 CO_2 生成可溶性的 Li_2CO_3 在水浸阶段被选择性浸提。当温度超过 700 ℃时,锂回收率降低,可能是因为温度过高导致碳酸锂由固相转变为液相挥发,造成锂损失。综上所述,为实现锂的高效选择性浸取,选择 700 ℃作为本试验碳热还原的最佳温度。在 700 ℃下,探究不同热处理时间(30、60、90、120、150 min)对碳热还原—水浸提锂过程的影响。从图 4(b)可知,随着热处理时间的增加,锂回收率呈现先升高后降低的趋势,在热处理时间为 120 min 时达到最大值 85.22%。此现象可能是由于在 30～120 min 过程中碳热还原反应不充分,Li_2CO_3 生成量随时间延长不断增加,在 120 min 后还原反应过度,部分碳酸锂与低价态金属氧化物结合导致部分锂离子无法浸出。综合考虑,最佳热处理时间选择 120 min。

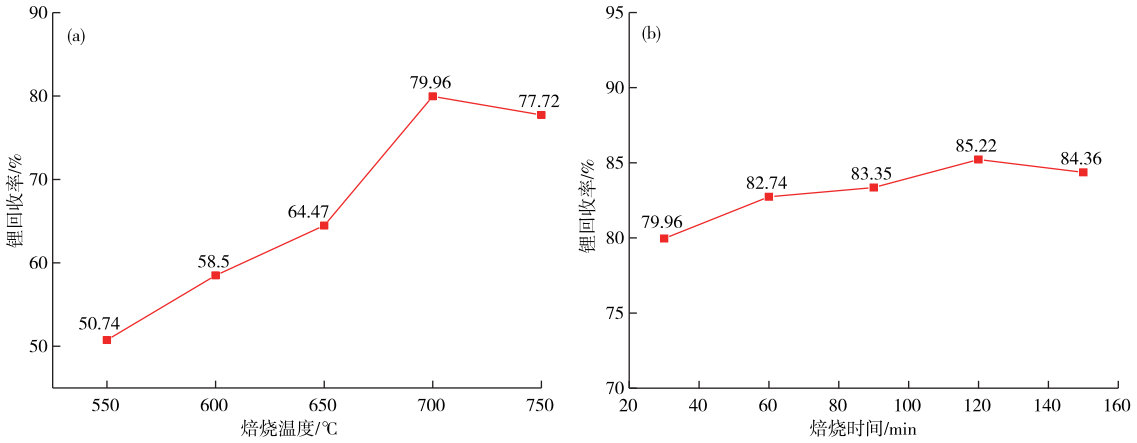


图 4 焙烧温度(a)和焙烧时间(b)对锂回收率的影响

Fig. 4 Effects of reduction roasting temperature (a) and roasting time (b) on recovery rate of lithium

2.3 碳热还原选择性提锂强化研究

废旧锂离子电池集流体经破碎筛分后会掺杂在混合电极材料中,铝箔在还原焙烧过程中会和锂生成不溶于水的锂铝化合物,降低锂回收效率。本文在还原焙烧前进行预处理除杂,降低铝杂质对锂回收的影响,实现碳热还原过程强化。

2.3.1 预处理除杂对锂回收率的影响

混合电极粉料在 500 ℃下热解 30 min,有效脱除残余的电解液和有机质并使电极材料和集流体初步解离;随后进行水力搅拌 30 min,转速 400 r/min,使电极材料进一步解离,用 45 μm 筛网筛分,脱除粗粒级的铜箔、铝箔,对除杂预处理后的混合电极材料进行还原焙烧,保持焙烧时间 30 min,焙烧温度从 550 ℃增至 750 ℃,探究脱铝对锂回收率的影响,试验结果如图 5 所示。经过热解—水力搅拌—筛分脱铝后的样品锂回收率有了较大的提高,其原因可能是样品粒度减小、正负极混合均匀使碳热还原更加充分,同时脱除一部分铝箔,减少碳热还原阶段偏铝酸锂的生成,提高锂的浸出效率。在最优热解条件下,对筛下物增加碱浸处理,深度脱除细粒级铝箔,在 NaOH 溶液浓度 1 mol/L、液固比 8∶1、碱浸时间 120 min 下,锂回收率可达到 92.70%。

2.3.2 二段还原焙烧-水浸对锂回收率的影响

在焙烧温度 700 ℃、焙烧时间 120 min 最佳条件下,对不同热处理温度下还原焙烧处理 30 min 样品的水浸提锂渣进行二段还原焙烧,得到锂回收率如图 6 所示。从图 6 可见,经过二段还原焙烧后的样品锂综合回收率均有了较大提高,说明二段焙烧可实现锂的高效选择性提取。对样品进行热解—搅拌水力筛分—碱浸—一段还原焙烧水浸—二段还原焙烧水浸,其锂回收率可达到 94.16%。

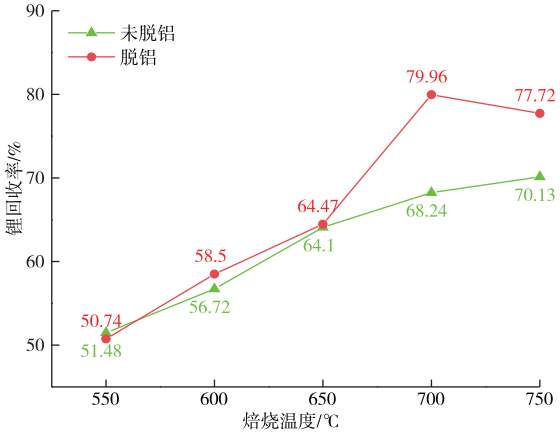


图 5 预处理脱铝对锂回收率的影响

Fig. 5 Effects of pre-dealumination on recovery rate of lithium

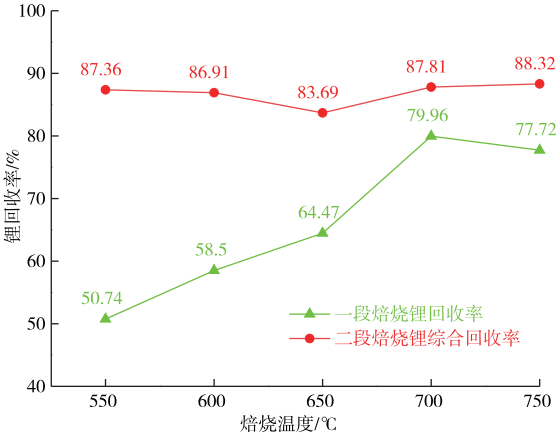


图 6 二段还原焙烧—水浸对锂回收率的影响

Fig. 6 Effects of two-stage reduction roasting combined with water leaching on recovery rate of lithium

2.4　焙烧产物表征分析

对热解—水力搅拌筛分—碳热还原后得到的焙烧产物进行表面形貌和元素分布分析，结果如图 7 所示。与图 1(b)相比，经过处理后的颗粒表面比较光滑，整体呈现不规则簇状堆叠附在阴极碳上。从图 7 可知，区域中元素分布表现出 C 和 O 质量分数高，Ni、Co 和 Mn 质量分数低的特点，说明簇状区域中有价金属形态主要为 Li_2CO_3，联立图 3 中 Ni、Co 的单质峰和 MnO 的峰推断，该区域中还存在少量单质 Ni、Co 和 MnO。

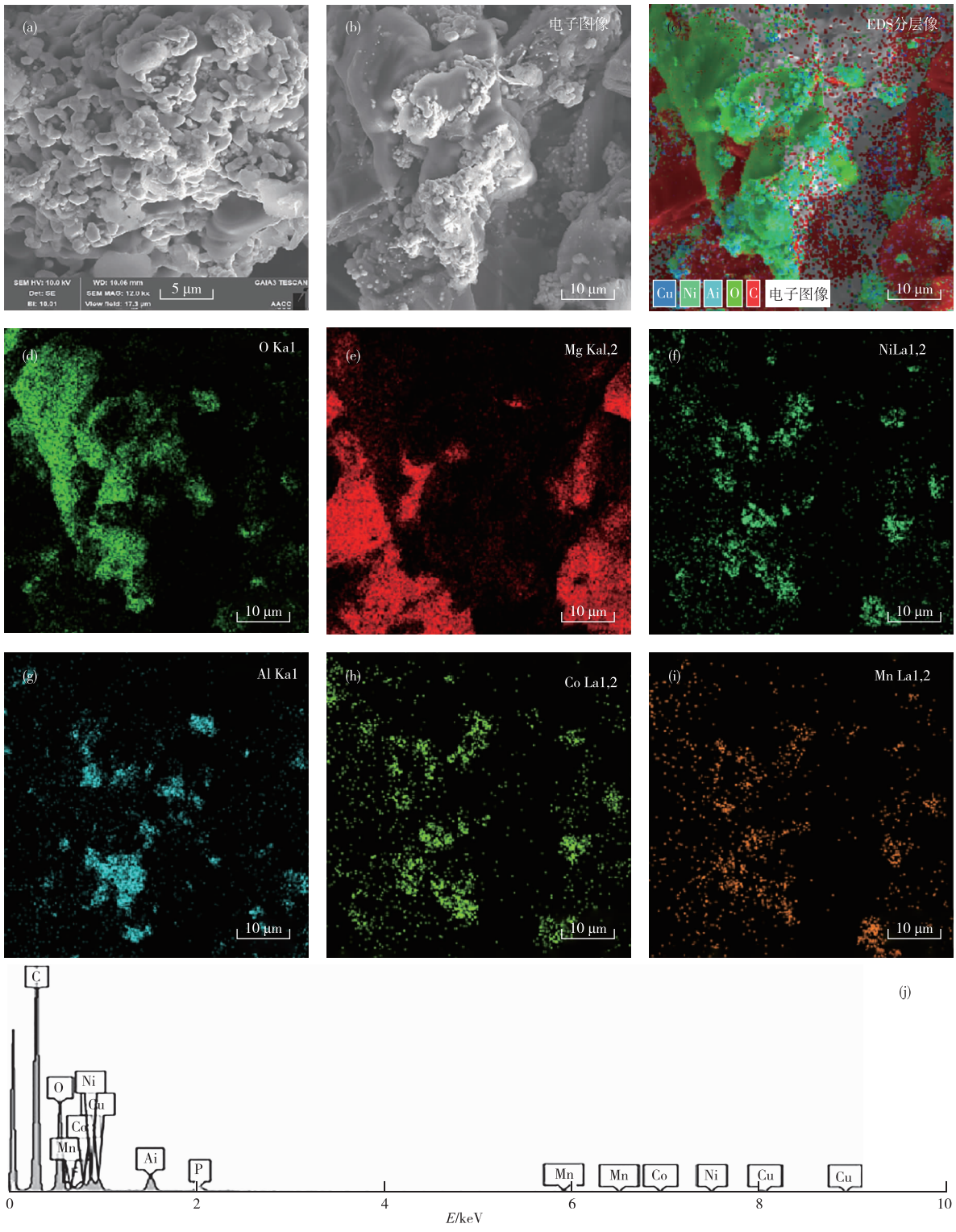
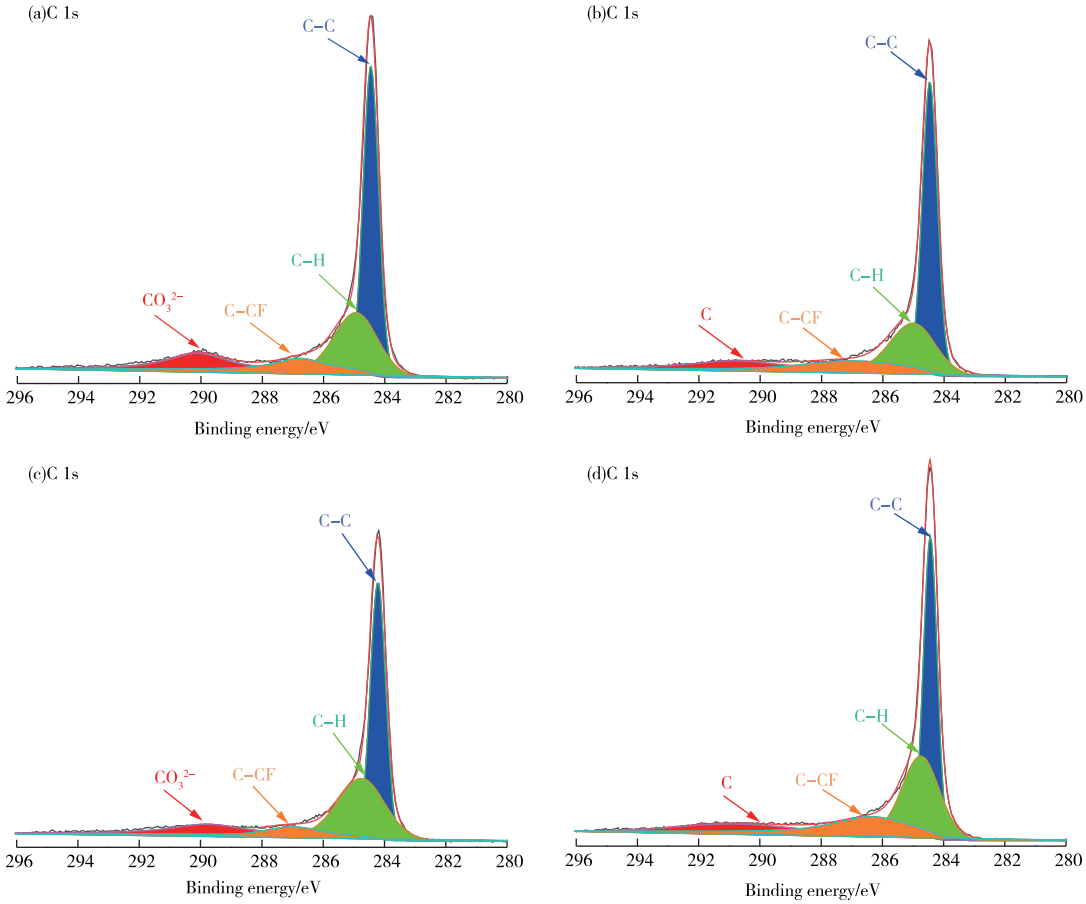


图 7　碳热还原后混合电极粉料表面 SEM-EDS 分析

Fig. 7　SEM-EDS analysis of electrode materials after carbonthermal reduction

对多段碳热还原—水浸处理的焙烧渣和水浸渣进行元素价态变化分析,结果如图 8 所示。图 8a 中一段碳热还原后 CO_3^{2-} 特征峰生成,联立图 3 还原焙烧产物 XRD 谱可知生成的是 Li_2CO_3;一次水浸后,不存在 CO_3^{2-} 的特征峰,表明 Li_2CO_3 的浓度急剧下降并且几乎消失,符合水浸阶段 Li_2CO_3 被选择性浸提的现象;二段还原焙烧后又出现 CO_3^{2-} 峰,证明二段还原焙烧可强化锂的选择性提取。



(a)一段碳热还原焙烧渣;(b)一次水浸渣;(c)二段碳热还原焙烧渣;(d)二次水浸渣

图 8 不同阶段焙烧渣和水浸渣碳元素 XPS 窄扫图谱

Fig. 8 XPS spectra of C 1s of the roasted samples and the leaching residues at different reaction stages

3 结论

1)废旧三元锂离子电池混合电极粉料热失重行为分为四个阶段。前两个阶段为残余的电解液分解和部分有机质分解,第三个阶段为有机质分解,第四个阶段为碳热还原反应发生。在此基础上通过单因素试验确定了碳热还原的最优工艺条件为:焙烧温度 700 ℃、焙烧时间 120 min。

2)针对性地提出了有机质热解—水力搅拌冲洗—筛分—碱浸除杂方法,通过预处理除杂强化碳热还原水浸过程,锂回收率可达到 92.70%;通过二段还原焙烧水浸,锂回收率提高至 94.16%,可实现锂的高效优先提取。

参考文献

[1] 况新亮,刘垂祥,熊朋. 锂离子电池产业分析及市场展望[J]. 无机盐工业,2022,54(8):12-19.
KUANG X L,LIU C X,XIONG P. Industry analysis and market prospect of lithium ion battery [J]. Inorganic Chemicals Industry,2022,54(8):12-19.

[2] HARPER G, SOMMERVILLE R, KENDRICK E, et al. Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles[J]. Nature,2019,575(7781):75-86.

[3] 张永禄,尹飞,揭晓武,等. 碱循环浸出法分离废旧锂离子电池中铝的研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2018(12):22-26.
ZHANG Y L,YIN F,JIE X W,et al. Study onremoval

of aluminum from spent lithium-ion batteries by alkali recycling leaching process [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2018(12):22-26.

[4] LAI X,HUANG Y F,GU H H,et al. Turning waste into wealth:a systematic review on echelon utilization and material recycling of retired lithium-ion batteries[J]. Energy Storage Materials,2021,40:96-123.

[5] 雷舒雅,徐睿,孙伟,等.废旧锂离子电池回收利用[J].中国有色金属学报,2021,31(11):3303-3319.
LEI S Y, XU R, SUN W, et al. Recyling of spent lithium-ion battery [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2021,31(11):3303-3319.

[6] 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.
XIONG Z Y,CHEN Q,CHEN J T,et al. Progress in recovery of valuable metals from waste ternary lithium ion batteries [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2021(5):103-111.

[7] YI C X,ZHOU L J,WU X Q,et al. Technology for recycling and regenerating graphite from spent lithium-ion batteries[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering,2021,39(11):37-50.

[8] TANG Y Q,XIE H W,ZHANG B L,et al. Recovery and regeneration of $LiCoO_2$-based spent lithium-ion batteries by a carbothermic reduction vacuum pyrolysis approach:controlling the recovery of CoO or Co[J]. Waste Management,2019,97:140-148.

[9] REN G X,XIAO S W,XIE M Q,et al. Recovery of valuable metals from spent lithium ion batteries by smelting reduction process based on Feo-SiO_2-Al_2O_3 slag system [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China,2017,27(2):450-456.

[10] XIAO S W,REN G X,XIE M Q,et al. Recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries by smelting reduction process based on Mno-SiO_2-Al_2O_3 slag system [J]. Journal of Sustainable Metallurgy,2017,3(4):703-710.

[11] 潘越,叶华,李昊昱.还原焙烧分步浸出工艺从废旧锂离子电池中回收有价金属[J].有色金属(冶炼部分),2022(10):1-7.
PAN Y,YE H,LI H Y. Recovery of valuable metals from spent lithium ion batteries via reduction roasting and suifamic acid leaching [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2022(10):1-7.

[12] ZHENG Y,SONG W,MO W T,et al. Lithium fluoride recovery from cathode material of spent lithium-ion battery[J]. RSC Advances,2018,8(16):8990-8998.

[13] LIU P C,XIAO L,TANG Y W,et al. Study on the reduction roasting of spent $LiNi_xCo_yMn_zO_2$ lithium-ion battery cathode materials [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,2019,136(3):1323-1332.

[14] 肖久成,谭枫,余萌,等.还原焙烧水浸法从废旧锂离子电池正极片中高选择性提锂[J].广州化工,2022,50(20):90-93.
XIAO J C, TAN F, YU M, et al. Highly efficient selective recovery of lithium from spent positive electrode sheet of lithium ion battery by thermal reduction roasting water immersion method [J]. Guangzhou Chemical Industry,2022,50(20):90-93.

[15] LI J,WANG G X,XU Z M. Environmentally-friendly oxygen-free roasting/wet magnetic separation technology for in situ recycling cobalt,lithium carbonate and graphite from spent $LiCoO_2$/graphite lithium batteries [J]. Journal of Hazardous Materials,2016,302:97-104.

[16] PENG C, LIU F P, WANG Z L, et al. Selective extraction of lithium (Li) and preparation of battery grade lithium carbonate (Li_2Co_3) from spent Li-ion batteries in nitrate system [J]. Journal of Power Sources,2019,415:179-188.