

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2020.12.009

三元正极废粉还原焙烧—水浸提锂 过程氟磷杂质的影响

廖财斌¹,任国兴²,肖松文¹

- (1. 长沙矿冶研究院有限责任公司,长沙 410012;
- 2. 中南大学 冶金与环境学院,长沙 410083)

摘要:针对含氟/磷杂质组分的三元正极废粉和纯三元正极粉开展还原焙烧—水浸试验,发现相同试验条件下,含杂三元正极废粉锂的浸出率明显低于纯三元正极粉,氟/磷杂质组分是影响还原焙烧—水浸提锂效果的关键因素,还原焙烧过程中,由于氟/磷的影响,正极材料中的锂部分转化为不溶于水的 LiF 和 Li_3PO_4 ,进而损失于水浸渣中。

关键词:废旧锂离子电池;三元正极粉;还原焙烧;锂;磷;氟

中图分类号:TF826⁺3 **文献标志码:**A **文章编号:**1007-7545(2020)12-0042-06

Effect of Fluorine and Phosphorus Impurity on Recovery of Lithium from Spent NCM Cathode Powder by Reduction Roasting-Water Leaching Process

LIAO Cai-bin¹, REN Guo-xing², XIAO Song-wen¹

- (1. Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Co., Ltd., Changsha 410012, China;
- 2. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Spent NCM cathode powder with/without fluorine and phosphorus impurities were treated by reduction roasting-water leaching. The results show that lithium leaching efficiency in spent NCM cathode powder containing fluorine and phosphorus impurities was significantly lower than that of pure NCM cathode powder under same experimental conditions. Fluorine and phosphorus impurities are the key factors affecting lithium recovery during reduction roasting-water leaching, which can be explained by that parts of lithium in NCM cathode powder is converted into insoluble LiF and Li_3PO_4 during reduction roasting process.

Key words: spent lithium-ion battery; NCM cathode powder; reduction roasting; lithium; phosphorus; fluorine

锂作为重要的战略金属,是锂离子电池必不可少的关键元素^[1]。近年来,随着新能源汽车和消费电子产品(智能手机、平板电脑)产量的持续增长^[2],锂的需求量也迅猛增长。废旧锂离子电池作为富锂二次资源,已成为锂冶炼的潜在资源,受到了社会各界的广泛关注。

当前,废旧锂离子电池尤其是含钴/镍的废旧三

元电池处理方法主要有机械拆解—物理分选—湿法冶炼、焙烧(热解)预处理—机械拆解—物理分选—湿法冶炼、不拆解直接熔炼—湿法冶炼三类,主要集中于电池中铜、钴和镍的回收,相对而言锂的回收被忽视^[3]。近年来,针对三元正极材料废粉回收锂研发了一系列新工艺,如非传统浸出剂选择性浸

收稿日期:2020-9-15

基金项目:长沙市科技支撑计划项目(kq1602212);中央企业电动车产业联盟共性技术项目(JS-211)

作者简介:廖财斌(1995-),男,湖南双牌人,硕士研究生;通信作者:肖松文(1968-),男,湖南武冈人,教授级高工

出^[4-8]、电化学脱嵌法^[9]、转化焙烧—水浸^[10-12]和还原焙烧—水/碳酸浸锂^[13-16]等。其中,还原焙烧—水浸工艺简单、环境友好、易于工业实施,已得到小规模工业化应用。

实际上,废旧锂离子电池破碎/分选获得的正极废粉不可避免含有电解液(LiPF₆)、粘结剂(PVDF)等有机组分,同时,容易混杂磷酸铁锂正极粉^[17-18]。为此,本文以含氟/磷杂质组分的三元正极废粉为研究对象,以纯三元正极粉为对照,开展还原焙烧—水浸试验,通过 TG-DSC、XRD 和 SEM-EDS 分析检测手段阐明杂质组分氟和磷对锂提取效果的影响。

1 试验

1.1 试验原料

试验用纯三元正极粉和含杂三元废粉均为市场采购,它们的主要化学组成如表 1 所示。纯三元正极

粉中 F、P 和 Fe 含量极低,分别仅为 0.47%、0.027% 和 0.033%,而含杂三元废粉中 F、P 和 Fe 含量较高,分别达到 2.32%、1.00% 和 2.01%,是纯三元正极粉相应元素含量的 4.95、37.04 和 60.91 倍。如果以 Fe 元素换算,含杂三元废粉中磷酸铁锂含量达到 5%。图 1 给出了两种原料的 SEM-EDS 分析结果,纯三元正极粉以球形颗粒为主,且粒度较均一,而含杂三元废粉形貌不规则,且颗粒粒度相差较大,且区域 3 以 Fe、P、O 为主,可判断其为杂质磷酸铁锂。

表 1 试验原料的主要化学成分
Table 1 Main chemical components of raw materials

原料	Li	Ni	Co	Mn	Fe	P	F
纯三元正极粉	7.24	30.00	11.81	15.59	0.033	0.027	0.47
含杂三元废粉	6.51	22.77	13.63	11.54	2.01	1.000	2.32

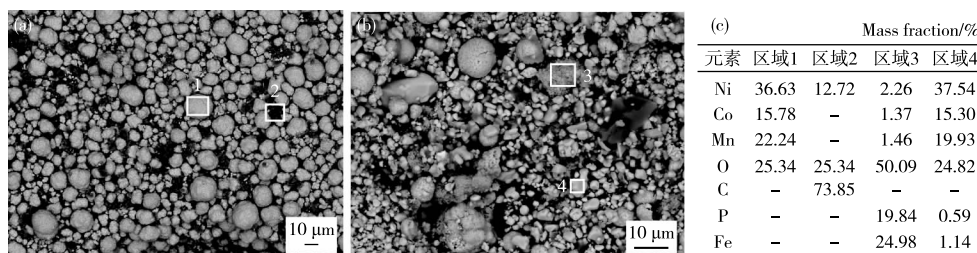
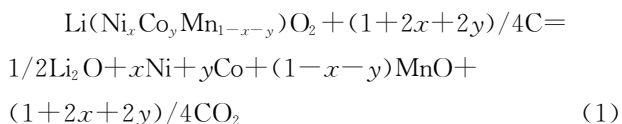


图 1 纯三元正极粉(a)和含杂三元废粉(b)的 SEM 照片和 EDS 分析结果(c)

Fig. 1 SEM images of pure NCM cathode material powder(a) and spent NCM cathode powder containing impurities(b), and EDS analysis results(c)

1.2 试验原理及方法

三元正极材料 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y})\text{O}_2$ 在 500~700 °C 以焦炭作为还原剂进行焙烧,焙烧产物组成为 Li_2CO_3 、Ni、Co、MnO, 其中的 Ni、Co、MnO 不溶于水, Li_2CO_3 微溶于水,进一步水浸,碳酸锂溶解进入水中,然后过滤,与镍、钴、锰分离,从而实现锂的选择性分离提取,反应方程式如下:



试验方法:将称量好的正极粉与焦炭粉按设定的比例均匀混合后,置于刚玉坩埚内,然后放入箱式气氛炉中,在氮气保护下加热至设定温度,保温反应一定时间后,取出坩埚,待坩埚冷却,收集焙烧产物,然后进行水浸试验。第一段设定浸出温度 20 °C、浸出时间 2 h、液固比 10(体积质量比, mL/g, 下同);第

二段设定浸出温度 60 °C、浸出时间 2 h、液固比 10。第二段浸出结束后,过滤矿浆,滤渣经干燥、称重。

1.3 分析方法

焙烧渣及浸出渣的物相组成采用 X 射线衍射仪分析(D8 Advance);Li、Fe 采用原子吸收法分析, Ni、Co、Mn 采用化学滴定法分析, P 采用分光光度法分析, F 采用离子选择电极法分析;焙烧产物的微观结构及组成采用 SEM-EDS 分析(JSM-7900F);正极废料还原焙烧过程中的热行为采用同步热分析仪分析(TG-DSC, STA449F3)。

2 还原焙烧试验结果

2.1 焙烧温度试验

在焦炭加入量为理论用量的 1.3 倍、焙烧时间 2 h 条件下,考察了焙烧温度对锂浸出率的影响,结果见图 2。由图 2 可知,在试验考察的温度范围内,纯三元正极粉中锂的浸出率始终高于含杂三元废

粉,且两者随温度的变化趋势相似。对于纯三元正极粉,随着焙烧温度从600℃增加至800℃,锂的浸出率从59.49%显著增加到88.28%,进一步增加焙烧温度,锂浸出率反而降低。与之类似,在焙烧温度800℃时,含杂三元废粉锂的浸出率达到71.62%。

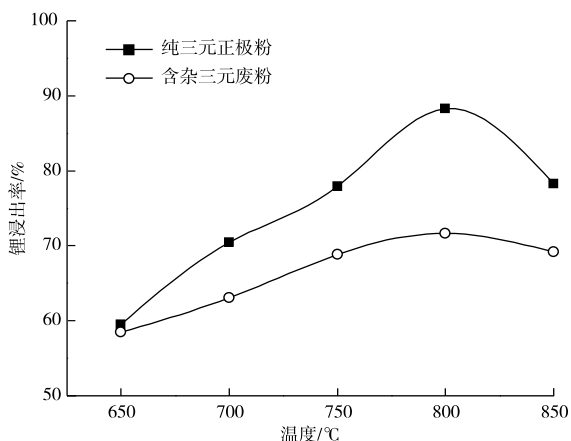


图2 焙烧温度对锂浸出率的影响

Fig. 2 Effects of roasting temperature on lithium leaching efficiency

2.2 焦碳用量试验

在焙烧温度为800℃、焙烧时间2h的条件下,考察了焦炭用量对锂浸出率的影响,结果见图3。由图3可知,在试验考察的焦炭用量范围内,纯三元正极粉中锂浸出率明显高于含杂三元废粉。随着焦炭用量由1.0倍增加至1.3倍时,纯三元正极粉中的锂浸出率从76.19%增加至88.28%,含杂三元废粉锂的浸出率由63.23%增加至71.62%。进一步增加焦炭用量,纯三元正极粉中锂的浸出率略有增加,而含杂三元废粉中锂的浸出反而下降。

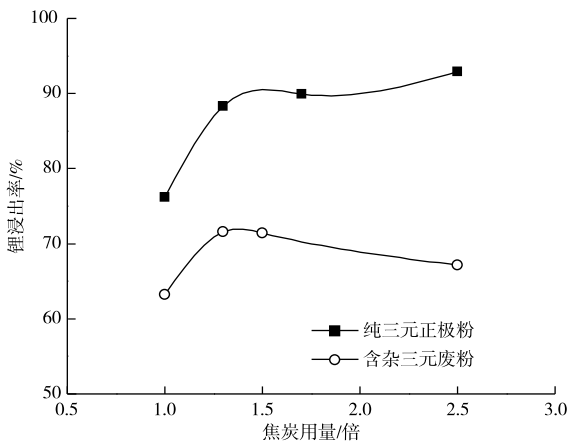


图3 焦炭加入量对锂浸出率的影响

Fig. 3 Effects of coke dosage on lithium leaching efficiency

2.3 焙烧时间试验

在焦炭用量为理论用量的1.3倍、焙烧温度为800℃条件下,焙烧时间对锂浸出率的影响见图4。由图4可知,随着焙烧时间从30min增加至60min,纯三元正极粉中锂的浸出率从83.09%增加到89.26%,进一步增加反应时间,锂的浸出率基本不变,而含杂三元废粉中锂的浸出率随着焙烧时间增加至120min达到最大值,仅为71.62%。进一步增加反应时间,含杂三元废粉中锂的浸出率反而略有降低,在试验考察的反应时间范围内,纯三元正极粉中锂的浸出率明显高于含杂三元废粉。

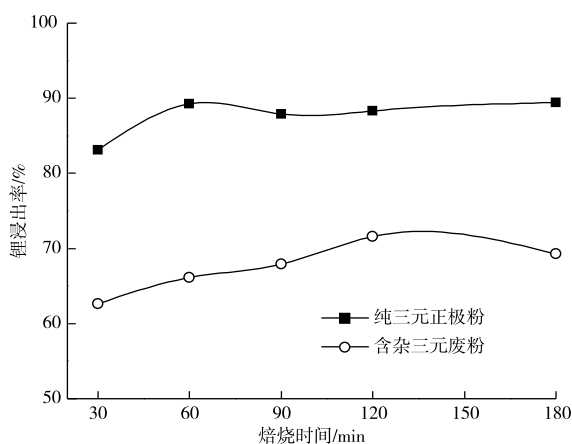


图4 焙烧时间对锂浸出率的影响

Fig. 4 Effects of roasting time on lithium leaching efficiency

3 主要组元及杂质的反应行为分析

3.1 TG-DSC分析

图5为正极废粉/焦炭还原反应的TG-DSC曲线。由图5可知,在0~700℃,纯三元正极粉一直没有明显变化,而含杂三元废粉质量则明显减少,进一步提高温度,两者质量均明显降低。与此同时,温度较低时(约430℃),含杂三元废粉开始出现明显放热峰,随着温度进一步提高,含杂三元废粉和纯三元正极粉先后在约600℃和640℃出现放热峰,继续增加温度至693℃,两者同时出现放热峰,当温度超过830℃,两种原料都出现吸热峰。

在以上温度反应范围内,所发生的反应变化如下:在430℃时,含杂三元废粉发生明显的放热反应,且质量降低,这应该是其中的电解质LiPF₆和粘结剂(PVDF)发生分解反应所致^[19-20],具体反应如下:

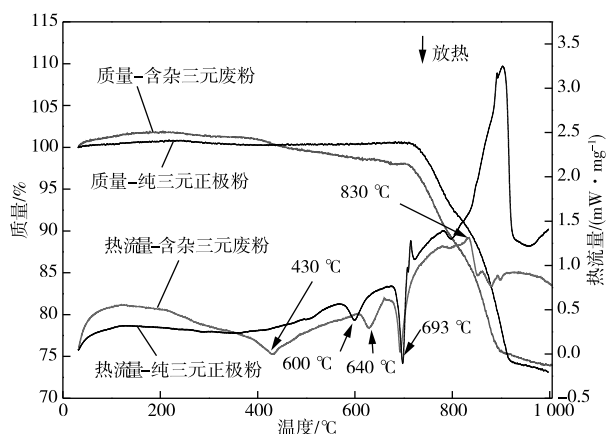
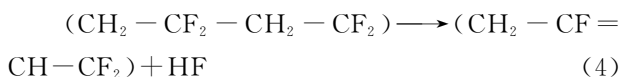


图5 正极废粉/焦炭还原反应的
TG-DSC 曲线(氮气、10 °C/min)

Fig. 5 TG-DSC curves of reaction of cathode powder and coke(N₂, 10 °C/min)



在 700 °C 左右时,三元正极材料发生碳热还原反应,反应产物为 Li₂CO₃、Ni、Co、MnO 及 CO₂。当温度超过 800 °C 时,则发生 Li₂CO₃ 分解以及 Co、Ni 的熔融。

3.2 反应产物的组成查定

图 6 给出了含杂三元废粉还原焙烧渣的 SEM 形貌及区域 1-5 化学成分的 EDS 分析结果。由图 6d 可知,区域 1 主要组分是金属 Ni 和 Co。区域 3 主要组分是 P 和 O,分别达到 76.10% 和 13.00%,区域 4 则是 F 的化合物,F 含量达 81.69%,区域 5 几乎不含 Ni 和 Co。

图 7 为不同废粉还原焙烧产物和相应浸出渣的 XRD 谱。由图 7 可见,纯三元正极粉还原焙烧后产物为 Co、Ni、MnO 和 Li₂CO₃,而含杂三元废粉焙烧产物除上述物质外,还有 FeO·MnO 和 Li₃PO₄,焙烧产物经水浸后,Li₂CO₃ 的特征峰消失,而 Li₃PO₄ 特征峰则仍然存在。

3.3 氟和磷杂质对锂转化—浸出效果的影响分析

由前面的试验分析结果可知,纯三元正极粉碳热还原焙烧后锂转变为 Li₂CO₃,低温水浸即可溶解于水中,而含杂三元废粉还原焙烧,一部分锂转化为 Li₂CO₃,另一部分则转化为不溶性的 Li₃PO₄,无法水浸回收,另外,还有可能转化为不溶性的 LiF,这由图 6 区域 4 的 F 含量高达 81.69% 得到佐证。

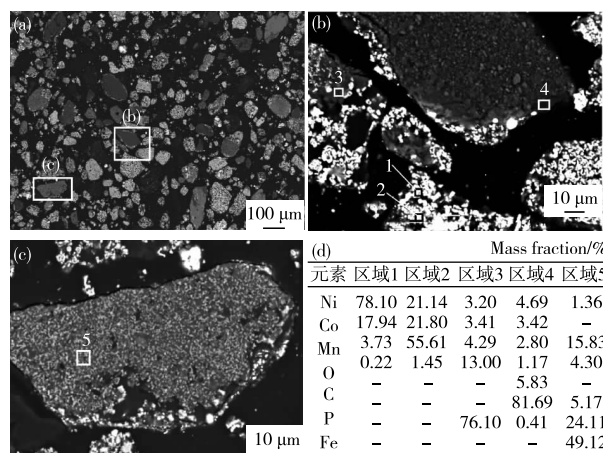


图6 含杂三元废粉还原焙烧渣断面
电镜照片和 EDS 元素分析结果

(焦炭用量 1.3 倍、温度 800 °C、时间 2 h)

Fig. 6 SEM images of fracture surface and EDS analysis of spent NCM cathode material powder containing impurities after reduction roasting (1.3 times coke dosage, 800 °C, 2 h)

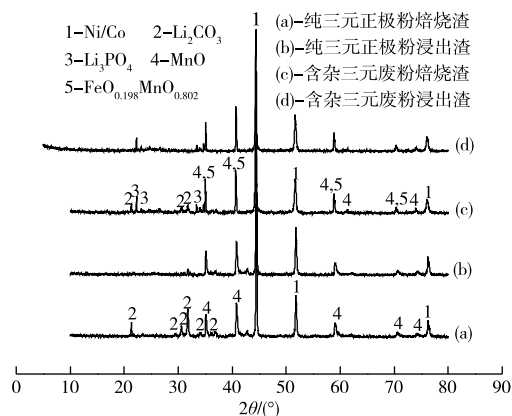
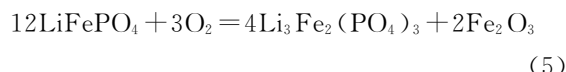


图7 还原焙烧产物和相应浸出渣的 XRD 谱

Fig. 7 XRD patterns of reduction roasting products and leaching residues

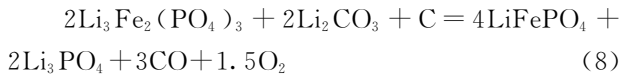
Li₃PO₄ 的形成可能与废料中 LiFePO₄ 有关,据 MARKEVICH 等^[21]、ZHENG 等^[22] 和吴爱德^[23] 等的研究,在 600~700 °C, LiFePO₄ 就可以被 O₂ 氧化,生成 Fe₂O₃ 及 Li₃Fe₂(PO₄)₃,反应式:



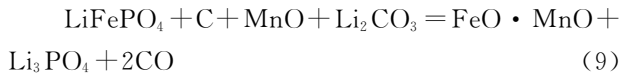
反应(5)生成的中间产物 Fe₂O₃ 又可以被 C 还原为 FeO,并与正极材料分解产生的 MnO 进一步生成复合氧化物 FeO·MnO。



此外,在焦炭存在时,反应(5)生成的中间产物 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 可以将三元正极粉还原分解生成的可溶 Li_2CO_3 转化为水不溶的 LiFePO_4 和 Li_3PO_4 , 反应式:



由(5)~(8)得出磷酸铁锂在还原焙烧过程中的总反应为:



由反应(8)和(9)可以发现, Li_3PO_4 的生成过程还消耗一部分 Li_2CO_3 , 从而导致锂更大的损失。

综上所述,含杂三元正极废粉还原焙烧过程可能生成三种含锂化合物: Li_2CO_3 、 LiF 和 Li_3PO_4 。水浸时,只有 Li_2CO_3 溶解,而 LiF 和 Li_3PO_4 则不溶于水留在渣中,从而影响锂的回收率。

4 结论

1)纯三元正极废粉碳还原焙烧最佳工艺条件为:焦炭用量为理论用量的1.3倍、焙烧温度 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、焙烧时间 60 min,该条件下得到的焙烧产物经两段水浸,锂的浸出率为 89.26%。

2)含杂三元正极废粉碳还原焙烧最佳工艺条件为:焦炭用量为理论用量的1.3倍,焙烧温度 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、焙烧时间 120 min,该条件下得到焙烧产物经两段水浸,锂的浸出率仅为 71.62%。

3)氟和磷杂质是影响三元废粉碳还原焙烧—水浸提锂效果的关键因素,纯三元正极粉碳还原焙烧锂主要转化产物为 Li_2CO_3 ,低温水浸可以溶解进入溶液得以分离回收,而含氟和磷杂质组分的三元正极废粉还原焙烧过程部分锂转化为不溶于水的 LiF 和 Li_3PO_4 ,低温水浸锂的回收明显低于纯三元正极粉。

参考文献

- [1] KIM T, SONG W, SON D Y, et al. Lithium-ion batteries: Outlook on present, future, and hybridized technologies[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(7): 2942-2964.
- [2] LI L, ZHANG X X, LI M, et al. The recycling of spent lithium-ion batteries: A review of current processes and technologies [J]. Electrochemical Energy Reviews, 2018, 1(4): 461-482.
- [3] HANISCH C, DIEKMANN J, STIEGER A, et al. Recycling of Lithium-ion Batteries [M]. USA: American Cancer Society, 2015: 1-24.
- [4] GAO W F, ZHANG X H, ZHENG X H, et al. Lithium carbonate recovery from cathode scrap of spent lithium-ion battery: A closed-loop process [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(3): 1662-1669.
- [5] HIGUCHI A, ANKEI N, NISHIHAMA S, et al. Selective recovery of lithium from cathode materials of spent lithium ion battery[J]. Journal of Material, 2016, 68(10): 2624-2631.
- [6] ZHANG J L, HU J T, LIU Y B, et al. Sustainable and facile method for the selective recovery of lithium from cathode scrap of spent LiFePO_4 batteries [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(6): 5626-5631.
- [7] ZENG X L, LI J H, SHEN B Y. Novel approach to recover cobalt and lithium from spent lithium-ion battery using oxalic acid [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 295: 112-118.
- [8] CHEN X P, KANG D Z, CAO L, et al. Separation and recovery of valuable metals from spent lithium ion batteries: Simultaneous recovery of Li and Co in a single step [J]. Separation and Purification Technology, 2019, 210: 690-697.
- [9] YU J Z, WANG X, ZHOU M Y, et al. A redox targeting-based material recycling strategy for spent lithium ion batteries [J]. Energy & Environmental Science, 2019, 12(9): 2672-2677.
- [10] WANG Q, LI Y F, HE X D, et al. Method for separating and recovering lithium and cobalt from positive electrode material of lithium battery: 201110065079.2 [P]. 2013-06-26.
- [11] WANG D H, ZHANG X D, CHEN H J, et al. Separation of Li and Co from the active mass of spent Li-ion batteries by selective sulfating roasting with sodium bisulfate and water leaching [J]. Minerals Engineering, 2018, 126: 28-35.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] XIAO J F, LI J, XU Z M. Recycling metals from lithium ion battery by mechanical separation and

- vacuum metallurgy[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 338:124-131.
- [15] LIU P C, XIAO L, TANG Y W, 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, 136:1323-1332.
- [16] HU J T, ZHANG J L, LI H X, 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.
- [17] ZENG X L, LI J H, LIU L L. Solving spent lithium-ion battery problems in China: Opportunities and challenges[J]. *Renewable Sustainable Energy Reviews*, 2015, 52: 1759-1767.
- [18] HUANG Y F, HAN G H, LIU J T, et al. A stepwise recovery of metals from hybrid cathodes of spent Li-ion batteries with leaching-flotation-precipitation process[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 325:555-564.
- [19] DIAZ F, WANG Y F N, WEYHE R, et al. Gas generation measurement and evaluation during mechanical processing and thermal treatment of spent Li-ion batteries[J]. *Waste Management*, 2019, 84:102-111.
- [20] LOMBARDO G. Effects of pyrolysis and incineration on the chemical composition of Li-ion batteries and analysis of the by-products[D]. Gothenburg, Sweden: Chalmers University of Technology, 2019.
- [21] MARKEVICH E, SHARABI R, HAIK O, et al. Raman spectroscopy of carbon-coated LiCoPO_4 and LiFePO_4 olivines[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(15):6433-6439.
- [22] ZHENG R J, ZHAO L, WANG W H, et al. Optimized Li and Fe recovery from spent lithium-ion batteries via a solution-precipitation method [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(49):43613-43625.
- [23] 吴爱德, 张向军, 卢世刚, 等. Li_2CO_3 , FePO_4 和葡萄糖合成 LiFePO_4 的机制研究[J]. *稀有金属*, 2010, 34(6): 880-886.
- WU A D, ZHANG X J, LU S G, et al. Mechanism of synthesizing LiFePO_4 with Li_2CO_3 , FePO_4 and glucose[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2010, 34(6):880-886.

~~~~~

(上接第 11 页)

- YANG B, GAO J B. A device for preparing superalloy without oxygen; 201720055567. 8[P]. 2017-01-18.
- [18] GAO J B, YANG B, KONG L X. Isobaric (vapour + liquid) equilibria of binary Pb-Sn and Sb-Sn system AT2Pa[J]. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, 2018, 54(2):243-249.
- [19] TAO D P. A new model of thermodynamics of liquid mixtures and its application to liquid alloys [J]. *Thermochimica Acta*, 2000, 363(1):105-113.
- [20] POIZEAU S, SADOWAY D R. Application of the molecular interaction volume model (MIVM) to calcium-based liquid alloys of systems forming high-melting intermetallics[J]. *Electrochemical Society*, 2013, 135(22): 8260-8265.
- [21] TAO D P. Prediction expressions of component activity coefficients in Si-based melts [J]. *Metallurgical & Materials Transactions B*, 2014, 45(1):142-149.
- [22] TAO D P. Prediction of the coordination numbers of liquid metals[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2005, 36(12):3495-3497.
- [23] HULTGREN R, DESAI P D, HAWKINS D T. Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys[M]. USA: American Society for Metals, 1973.
- [24] GAO J B, XU J J, KONG L X. Calculation of vapor-liquid equilibria of binary lead-based alloys in vacuum distillation using simplified molecular interaction volume model[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2019, 483: 189-196.