

文章编号:1674-2869(2008)04-0046-05

废旧锂离子电池正极材料回收工艺研究

徐源来^{1,2}, 徐盛明^{3*}, 池汝安^{1*}, 王成彦², 邱定蕃²

(1. 武汉工程大学湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室, 湖北 武汉 430074;

2. 清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084; 3. 北京矿冶研究总院, 北京 100044)

摘 要:废旧锂离子电池含有大量的钴、铜等紧缺有色金属元素和六氟磷酸锂等有毒有害物质, 必须对其进行资源化回收及无害化处理。本文采用“拆解→NMP 浸泡正极材料→钴酸锂粉末的浸出→P204 萃取除杂→P507 萃取分离钴、锂离子”流程处理废旧锂离子电池, 获得了合格的氯化钴溶液。该工艺的特点在于: 正极片中的铝箔以单质形态回收, 而正极材料中 97.33% 的钴以氯化钴的形式回收, 成功地实现了锂离子电池正极材料中有色金属的分离与回收利用。

关键词:废旧锂离子电池; 正极材料; 回收; 钴

中图分类号: X705

文献标识码: A

0 引言

锂离子电池是具有一系列优良性能的绿色电池, 问世 10 多年以来, 已被广泛应用于移动电话、笔记本电脑、摄像机、数码相机等民用及军事应用领域。但其寿命大约只有 3 年左右, 随着锂离子电池的广泛应用, 已大量进入失效、回收阶段, 如何回收废旧锂离子电池和资源化循环利用已成为社会普遍关注的问题。回收处理废旧锂离子电池不仅可以解决废旧电池所带来的一系列环境问题, 而且对电池中有色金属进行了回收利用, 能有效缓解资源的紧缺。

我国是钴资源极为缺乏的国家, 一直长期依赖从民主刚果、南非和摩洛哥等非洲国家进口钴精矿等弥补国内缺口。而锂离子电池中钴的质量分数约为 15%, 远高于钴矿山的可开发品位, 且原料相对集中。随着矿产资源这种不可再生资源的耗竭, 有色金属今后的重点将转向废弃物中有色金属的回收利用, 废旧电池就是其中一个重要来源^[1~2]。

1 实验方法

1.1 实验原料及试剂

锂离子电池由外壳和内部电芯组成。电池的外壳为不锈钢或镀镍钢壳, 有方形和圆柱形等不同的型号。内部电芯为卷式结构, 由正极、电解液和负极等主要部分组成, 正极片主要由铝箔、有机粘结剂和钴酸锂构成; 而负极片主要为铜箔和石墨, 负极材料

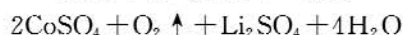
的成分单一、容易分离。由于钴金属价格高, 且成分较为复杂, 废旧锂离子电池正极材料的回收利用成为人们研究的重点。本文试验采用的废旧锂离子电池正极片是由广东省佛山市南海某公司提供。

本试验过程中采用的化学试剂: N-甲基吡咯烷酮(NMP)、硫酸、盐酸、过氧化氢等均为分析纯试剂; 萃取剂(P204 和 P507)为工业品, 而试验过程中使用的水均为去离子水。

1.2 实验原理及检测方法

在参考国内外文献的基础上^[3~9], 本研究提出的工艺流程为: 拆解废旧锂离子电池→NMP 浸泡正极材料→钴酸锂粉末的浸出→P204 萃取除杂→P507 萃取分离钴、锂离子→(得到)氯化钴溶液。

锂离子电池正极材料中有作为集流体的铝箔, 而铝离子对萃取剂具有毒性, 故预处理中除铝的效果直接影响到后续分离步骤。依据有机溶剂能溶解掉正极材料中的粘结剂, 本实验采用有机溶剂(N-甲基吡咯烷酮)浸泡处理正极钴锂膜, 使钴酸锂粉末与铝箔分离, 在不改变铝箔的金属形态的前提下直接回收得到含铝的废料。得到钴酸锂与石墨黑色的混合粉末经过滤、洗涤、烘干后在硫酸与过氧化氢的体系中浸出, 得到用于萃取分离操作的浸出液。浸出过程的化学方程式为:



含钴、锂离子的浸出液先经过萃取剂 P204 萃取操作除去其中的杂质离子, 然后使用萃取剂

收稿日期: 2008-05-22

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(50674060)、国家自然科学基金重点项目(50734005)

作者简介: 徐源来(1983-), 女, 湖北武汉人, 硕士研究生, 研究方向: 化工冶金。

* 通信联系人: 池汝安, 教授, 博士生导师; 徐盛明, 副教授; 邱定蕃, 中国工程院院士。

P507 萃取操作分离水相中的钴、锂离子,得到的富钴有机相使用 2 mol/L 的盐酸溶液反萃,可以得到最终产品氯化钴溶液。

溶液中金属离子的分析:常量分析采用滴定法,微量分析则采用原子吸收分光光度法(SP-3520A APC 原子吸收分光光度计,上海光谱仪器有限公司);而浸出液成分全分析,则采用 ICP OES 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(Optima 5300DV)。

2 实验结果与讨论

2.1 正极材料预处理

拆解电池后得到的正极片主要由铝箔、有机粘结剂和钴酸锂构成,预处理的目的是使钴酸锂粉末从铝箔上脱掉。实验中,将剥离开正极片钴锂膜剪成约 2 cm^2 大小,放入有机溶剂 NMP(N 甲基吡咯烷酮)中,在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下加热并磁力搅拌,约 1 h 后,钴酸锂和石墨的黑色混合粉末与铝箔能完全脱离,取出铝箔,使用真空抽滤将黑色粉末和有机溶剂分开。在这个过程中,待有机溶剂 NMP 完全饱和(每 100 mL NMP 中约能处理 70 g 钴锂膜)后可以蒸馏再生重复使用。预处理前的正极材料钴锂膜和分离后得到的铝箔如图 1、图 2 所示。



图 1 正极材料钴锂膜(预处理前)

Fig. 1 The positive electrode materials LiCoO_2 foils(before pretreatment)

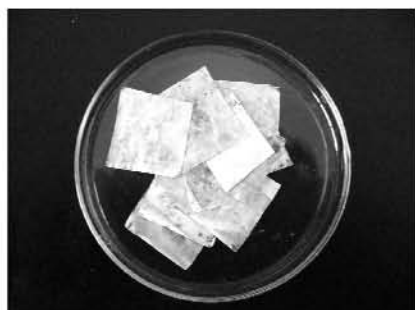


图 2 NMP 预处理后分离出的铝箔(预处理后)

Fig. 2 The Al foils from NMP treating process (after pretreatment)

由图 1、2 可以看出,钴酸锂粉末能从铝箔上完全脱落,钴酸锂进入有机溶剂 NMP,铝箔能以

含铝废料形式回收,分离过程中不改变原料的形态也不产生新的污染物,即钴锂能达到分离目的,使用此方法,不仅能使有色金属资源得到了最大的回收利用,同时也大大的减轻了后续萃取步骤中除铝的工作。

2.2 酸浸出和 P204 萃取净化过程

2.2.1 钴酸锂的浸出 洗涤预处理操作中得到的黑色粉末(包括钴酸锂、石墨和少量的粘结剂),干燥后,将黑色混合粉末投入三口烧瓶,加入硫酸和双氧水,在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的水浴中搅拌使其发生还原浸出反应,得到待萃取分离的浸出液。

LiCoO_2 电极中使用的是 +3 价的钴离子,但 Co^{3+} 不易溶于水,且具有强氧化性。而钴离子在水溶液中一般是以 Co^{2+} 的形式存在,因此 LiCoO_2 电极中 Co 的浸出是个还原浸出过程,只有在具备还原条件的体系中才有较好的浸出效果。实验使用的试剂是 2.0 mol/L 的硫酸、30% 的双氧水,将三者 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的水浴中混合加热。钴和锂的浸出率在 10 min 内即可达到 90% 以上,15 min 后可达 95% 以上,90 min 后锂和钴可以完全进入酸浸出液。酸浸出后溶液呈紫红色,有少量的不溶渣,渣呈黑色胶状,为正极材料中的粘结剂和碳粉等。得到浸出液成分如表 1 所示。

表 1 P204 萃取除杂结果

Table 1 The results of P204 extract impurity ions

	质量浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$								
	Co	Li	Al	Fe	Cu	Mg	Ca	Mn	Zn
浸出液	40 245	2 130	147.5	115	58.4	8.6	7.6	3	0.15
萃余液	39 196	2 080	52.1	0.5	8.65	5.5	0.8	0	0

由表 1 中浸出液的成分分析可以看出,选择双氧水作为还原剂,不会带入任何杂质,且还原效果好,但由于双氧水易分解,故需对滴加速度进行控制。除钴、锂两种金属离子,其他杂质离子的浓度都是微量的,特别是对萃取剂有毒性的铁、铝、离子含量少,这样极大的减轻了后续萃取分离操作的难度。

2.2.2 P204 萃取净化过程 萃取剂 P204、萃取剂 P507 属于酸性萃取剂,其对各种金属阳离子的萃取平衡 pH 值都不同。根据此特性,实验通过控制水相中不同的 pH 值来实现金属离子的萃取分离^[10~11]。

使用萃取剂 P204 萃取操作除去浸出液中的杂质离子,操作条件为:相比 1:1,萃取平衡 pH 值为 2.6, P204 的浓度(体积分数,下同)为 25%、皂化率为 75%,稀释剂使用磺化煤油,萃取级数两级。由表 1 可以看出,在此操作条件下,大部分的杂质离子 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 等都能进

入有机相,而 Co^{2+} 、 Li^{+} 仍留在水相,净化效果明显.但也可以看到, Mg^{2+} 的除去量不足一半,这是因为在湿法冶金中,从溶液中除镁至今仍是一个难题,因此,寻找除镁新方法是值得深入研究的重要课题.

2.3 P507 萃取分离钴、锂

为了水相中钴离子与锂离子分离,采用萃取剂 P507 进行此分离操作.由课题组的前期试验得知:在 $\text{pH} < 5$ 时,钴的萃取率随 pH 值增大急剧增加;锂在 $\text{pH} < 5.5$ 时几乎不发生萃取, $\text{pH} > 5.5$ 时有少部分萃入有机相; $\text{pH} = 5.5$ 时,钴和锂的分离因子 $\beta_{\text{Co/Li}}$ 可高达 1×10^4 .所以,本论文中将钴锂分离的水相 pH 值固定为 5.5^[12-13].

2.3.1 考查萃取混合时间 在室温下,考查萃取混合时间对钴萃取率的影响,如图 3 所示.萃取剂 P507 的浓度为 25%、稀释剂为磺化煤油、萃取剂的皂化度为 75%、水相 pH 为 5.50、相比为 1:1.

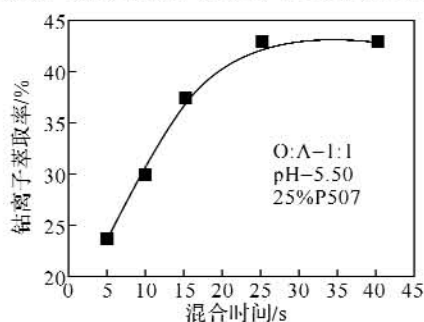


图 3 混合时间对钴萃取率的影响

Fig. 3 Effect of mixing time on the extracted rate of cobalt

由图 3 可以看出,在振荡器上混匀时间达到 25 s 后,萃取率趋于平衡.故后续实验的混合时间均选择为 30 s,以保证萃取操作的完全平衡.

2.3.2 考查相比 在室温下,相比与钴离子萃取率的关系如图 4 所示.萃取剂 P507 的浓度为 25%、稀释剂为磺化煤油、萃取剂的皂化度为 75%、水相 $\text{pH} = 5.50$ 、相比分别取为 0.5:1、1:1、1:2 和 1:3.

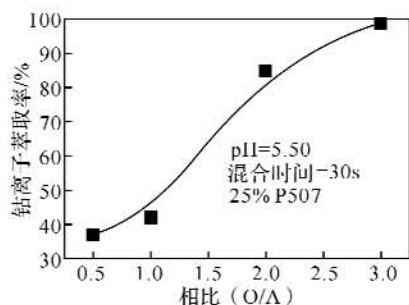


图 4 相比对钴萃取率的影响

Fig. 4 Effect of the ratio of water phase to organic phase on the extracted rate of copper

由图 4 可以看出,随着相比的增大,钴离子的

萃取率随之增加.当相比大于 1 后,两相分层速度明显变慢,但两相的分界仍是清晰的.

2.3.3 考查萃取级数 使用萃取剂 P204 净化后的浸出液,用 P507 进行萃取分离钴锂离子,在 pH 值为 5.5 时,锂是不被萃取的,重点考察钴离子的萃取率.在相比为 1:1 时,萃取条件为:P507 的浓度为 25%、稀释剂使用磺化煤油、萃取剂的皂化度为 75%,混合时间控制为 30 s.

表 2 P507 的萃取结果(相比 1:1)

Table 2 The result of P507 extraction (O/A: 1/1)

萃取级数	一级	二级	三级
Co 萃取率/%	42.62	80.47	99.94

由表 2 可知,三级萃取操作后,钴离子的萃取率能达到 99.94%,基本能将浸出液中的钴离子完全回收,达到工艺预定的目的.

在相比为 1:2 时,萃取条件为:P507 的浓度为 25%、稀释剂使用磺化煤油、萃取剂的皂化度为 75%,混合时间控制为 30 s.得到的结果如表 3 所示.

表 3 P507 的萃取结果(相比 1:2)

Table 3 The result of P507 extraction (O/A: 1/2)

萃取级数	一级	二级
Co 萃取率/%	85.88	99.63

同样,在相比为 1:2 的条件下,二级也能达到同样的效果,但由表 3 中的数据能够看出,在第二级的萃取操作中,有机相未能达到其他饱和容量,且分层速度变慢,故选择相比为 1:1 更经济合理.

2.3.4 考查反萃混合时间 在电化学性能方面的应用中,氯化钴是优于硫酸钴的,考虑到产品的应用,采用 2 mol/L 的盐酸溶液来反萃富钴有机相,得到的产品为氯化钴溶液.

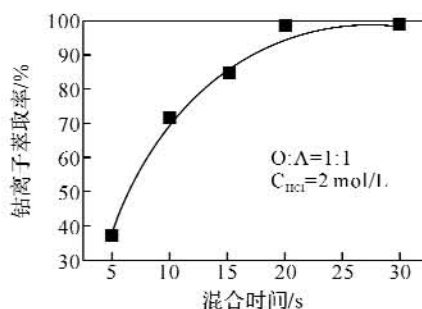


图 5 混合时间对钴反萃率的影响

Fig. 5 Effect of mixing time on the stripped rate of copper

对于反萃操作,首先考察的是混匀时间,取富钴有机相和盐酸溶液的体积比为 1:1,在室温下考察混合平衡时间.

由图 5 可以看出,在振荡器上混匀时间超过 20 s 时,反萃就可达平衡.平衡时间短、且速度快,利于操作.

2.3.5 考查反萃级数 在室温下,取相比为1:1,混合时间为20 s,得到的实验结果如表4所示。可以看出,一级反萃就可基本反萃出有机相中的钴离子,二级能达到100%。所得到的水相反萃液中钴离子的浓度为13.54 g/L。

表4 盐酸反萃的结果

Table 4 The result of HCl stripping

反萃级数	一级	二级
Co反萃率/%	99.80	100

3 讨论

a. 正极材料钴锂膜投入NMP(N-甲基吡咯烷酮)中,在100℃下磁力搅拌约1 h后,黑色粉末能从铝箔上脱离,铝箔以金属形态回收,得到钴酸锂和石墨混合粉末;

b. 使用硫酸-双氧水体系,钴酸锂混合粉末在80℃的水浴中反应约90 min后,钴和锂的金属离子能完全进入浸出液。浸出液主要成分为 Co^{2+} 和 Li^+ 。在水相pH为2.6时,使用萃取剂P204萃取除杂。室温下,萃取剂浓度为25%,皂化度为75%,相比为1:1时,两级萃取能除去浸出液中大部分的 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等杂质离子;

c. 使用萃取剂P507可以实现钴锂的较好分离,其最佳操作条件为:室温下,水相pH值为5.5,相比为1:1,混合时间控制为30 s,三级的萃取率能达到99.94%。富钴相用2 mol/L的盐酸溶液反萃,两级便能反萃完全,水相中钴离子的浓度为13.54 g/L;

d. 通过该工艺,正极材料中钴的回收率为97.33%,铝箔以单质形态回收,达到锂离子电池正极材料中有色金属分离回收的目的。

参考文献:

[1] 徐盛明,刘晓步,徐刚,等.二次电池及其材料循环

利用的研究进展[J].中国有色金属学报,2005,15(专刊2):20-24.

[2] 牛冬杰,马俊伟,赵由才.电子废弃物的处理处置与资源化[M].北京:冶金工业出版社,2007:5-28.

[3] 申勇峰.从废旧锂离子电池中回收钴[J].有色金属,2002,54(4):70-71,77.

[4] Lee Churl Kyoung, Rhee Kang-In. Reductive leaching of cathodic active materials from lithium ion battery wastes[J]. Hydrometallurgy, 2003, 68(1-3): 5-10.

[5] 钟海云,李荐,柴立元.从废旧锂离子电池中铝-钴膜碎片中回收钴[J].稀有金属与硬质合金,2001,(1):1-4.

[6] 王晓峰,孔祥华,赵增营.从废旧锂离子电池中回收贵金属[J].电池,2001,31(1):14-15.

[7] 童东革,赖琼钰,吉晓洋.废旧锂离子电池正极材料钴酸锂的回收[J].化工学报,2005,(10):1967-1970.

[8] 温俊杰,李荐.废旧锂离子二次电池回收有价金属工艺研究[J].环境保护,2001,12(6):39-40.

[9] Contestabile M, Pancro S, Scrosati B. A laboratory-scale lithium-ion battery recycling process[J]. Journal of Power Sources, 2001, 92: 65-69.

[10] 徐光宪,王文清,吴瑾光,等.萃取化学原理[M].上海:上海科学技术出版社,1984:24-27.

[11] 杨俊庸,刘大星.萃取[M].北京:冶金工业出版社,1988:1-14.

[12] Wu Fang, Xu Shengming, Liu Xiaobu, et al. Hydrometallurgical process of waste cathodic materials from lithium ion battery plants [A]. Proceedings of Earth 2005 symposium [C]. Beijing: International Academic Publisher, 2005: 386-389.

[13] 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):697-701.

A technology of recovery of spent lithium-ion secondary battery positive electrode materials

XU Yuan-lai^{1,2}, XU Sheng-ming², CHI Ru-an¹, WANG Cheng-yan³, QIU Ding-fan³

(1. Hubei Key Lab of Novel Chemical Reactor & Green Chemical Technology, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China; 2. Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 3. Beijing General Research Institute of Mining & Metallurgy, Beijing 100044, China)

Abstract: Spent lithium ion secondary batteries contain amounts of scarce non ferrous metals as Co, Cu and toxic substance LiPF_6 , so the recovery of spent lithium-ion secondary battery and innocent

treatment are necessary and beneficial. In this paper, a recovery procedure of spent lithium-ion secondary battery is proposed as follows: "splitting → pretreating the positive electrode material with NMP → leaching the cobalt in positive electrode material → removing impurities extracted with P204 → separating cobalt ion from lithium ion extracted with P507", obtaining qualified cobalt chloride solution. The characteristics of this process flow are: the aluminum foil in positive electrode material is recovered as simple substance, and the recovery rate of cobalt in the positive electrode material is 97.33% in form of cobalt chloride solution, which has a good effect on the separation and recovery of non-ferrous metals in spent lithium ion secondary batteries positive electrode material.

Key words: spent lithium-ion secondary batteries; positive electrode materials; recovery; cobalt

本文编辑: 萧 宁



湖北省等离子体化学与新材料重点实验室

湖北省等离子体化学与新材料重点实验室成立于 1998 年, 主要致力于等离子体技术开发与新材料的制备研究. 研究方向包括等离子体技术、功能材料制备与性能研究、微细加工与表面改性技术、新型微波反应器设计与应用研究等, 涵盖了“材料学”、“材料物理与化学”、“材料加工工程”三个省级重点学科, 设有三个湖北省“楚天学者计划”特聘教授岗位, “材料学”、“材料物理与化学”、“材料加工工程”、“高分子化学与物理”拥有硕士学位授予权. 实验室现有教授 9 人、副教授 7 人, 与中国科学院等离子体物理研究所、纳米技术及应用国家工程研究中心、武汉理工大学等高校和科研院所联合招收博士研究生.

实验室现有用房面积 700 余平方米, 固定资产 680 余万元, 拥有系列功率的高稳定度微波源、微波等离子体化学气相沉积装置、微波电子回旋共振等离子体装置、ICP 刻蚀机、磁控溅射镀膜机等大型专用设备 10 余台. 实验室重产研成果的开发, 近年来先后承担了国家计委产业化示范工程项目、国家“863”计划、国家自然科学基金及省部级项目 30 余项. 获国家科学技术进步二等奖、湖北省科技进步二等奖各 1 项, 发表 SCI 收录论文 120 余篇, 授权国家发明专利 6 项.

重点实验室实行“开放、流动、联合、竞争”的运行机制, 重视优秀人才的培养和高层次人才引进工作, 加强等离子体技术及其在新材料制备和传统产业的改造等方面的应用研究, 为社会的可持续发展作出贡献.