

doi:10.3969/j.issn.2095-1744.2020.04.009

废旧锂电池正极材料回收技术研究进展

杜璞欣^{1,2,3,4}, 周吉奎^{2,3,4}, 宋卫锋¹, 刘勇^{2,3,4}, 刘牡丹^{2,3,4}

- (1. 广东工业大学 环境科学与工程学院, 广州 510006;
2. 广东省资源综合利用研究所, 广州 510650;
3. 稀有金属分离与综合利用国家重点实验室, 广州 510650;
4. 广东省矿产资源开发和综合利用重点实验室, 广州 510650)

摘要:介绍了当前国内外三种车用锂电池正极材料的回收技术,包括火法冶金技术、湿法冶金技术和生物冶金技术。经过比较,以酸浸出—沉淀/萃取法为工艺流程的湿法技术对设备和能耗要求低、浸出效率高,是工业上方便引入的一种优异技术。

关键词:废旧锂电池;正极材料;工艺流程;湿法冶金

中图分类号:TM912.9

文献标志码:A

文章编号:2095-1744(2020)04-0057-08

Research Progress on Recovery Technology of Cathode Materials for Spent Lithium Batteries

DU Puxin^{1,2,3,4}, ZHOU Jikui^{2,3,4}, Song Weifeng¹, LIU Yong^{2,3,4}, LIU Mudan^{2,3,4}

- (1. School of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China;
2. Guangdong Institute of Resources Comprehensive Utilization, Guangzhou 510650, China;
3. State Key Laboratory of Rare Metals Separation and Comprehensive Utilization, Guangzhou 510650, China;
4. Guangdong Province Key Laboratory of Mineral Resources Development and Comprehensive Utilization, Guangzhou 510650, China)

Abstract: This paper introduces the recycling technology of three kinds of cathode materials for vehicle lithium batteries at home and abroad, including pyrometallurgical technology, hydrometallurgical technology and biometallurgical technology. After comparison, the hydrometallurgical technology with acid leaching-precipitation/extraction method has low requirements on equipment and energy consumption. It is an excellent technology with high leaching efficiency and easy to introduce in industry.

Key words: spent lithium batteries; cathode materials; process; hydrometallurgy

近几年,国家对新能源汽车的扶持一直呈现“保温”势头,根据2018年9月11日中国汽车工业协会的首发数据,截至2018年8月31号,2018年我国

新能源汽车产量和销量分别为59.8万台和59.4万台,动力电池累计产量达38.52 GW·h。动力电池产量比2016年增长22%。日本和韩国是锂离子动力

收稿日期:2019-05-28

基金项目:广东省科学院专项(2019GDASYL-042003);广州市科技计划项目(201804020024)

Fund: Supported by the Guangdong Academy of Sciences Special Project(2019GDASYL-042003); Guangzhou City Science and Technology Plan Project (201804020024)

作者简介:杜璞欣(1995—),男,硕士研究生,主要从事二次资源综合利用研究。

通信作者:刘勇(1966—),男,教授,主要从事冶金工业与二次资源综合利用研究。

引用格式:杜璞欣,周吉奎,宋卫锋,等. 废旧锂电池正极材料回收技术研究进展[J]. 有色金属工程,2020,10(4):57-64.

DU Puxin, ZHOU Jikui, Song Weifeng, et al. Research Progress on Recovery Technology of Cathode Materials for Spent Lithium Batteries[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2020, 10(4): 57-64.

电池的主要生产国。在 2016 年全球动力电池产品出货量方面,日本松下电池排名第一,约为 7.2 GW·h,韩国的 LG 和三星 SDI 分别排名第五位和第九位,出货量分别约为 2.5 GW·h 和 1.1 GW·h,前 10 名中的其他位次则均由中国企业占据^[1]。中国的锂电池市场规模从 2017 年开始迅速扩张,而动力电池的使用寿命只有 3~5 年^[2],预计 2022 年后会产生大量报废电池,对废旧锂电池的资源回收符合环境经济效益,也有助于缓解全球的资源压力。

1 锂电池中的可回收组分和回收流程

锂电池的电芯由不锈钢外壳、极耳、正极片、负极片、隔膜和电解液构成,除隔膜和电解液外,含金属的可回收组分接近 80%^[3]。在国家对高续航里程新能源汽车补贴政策的驱动下,三元动力电池的市场份额远超磷酸铁锂电池。Co、Ni 在废旧三元电池回收价值相对较高,Co、Ni 是磁性金属,从废旧三元电池中回收后能用于合成磁性材料。Li 在废旧磷酸铁锂电池中的回收价值最高。这是因为 Li^+ 能在晶胞中自由脱嵌,其铁基化合物是目前最稳定的电池正极材料。各种金属在锂离子电池中的含量见表 1^[4]。正极材料回收工艺流程图如图 1 所示。

表 1 锂离子电池中主要金属含量

Element	Co	Cu	Al	Fe	Li
Content	15	14	4.7	25	0.1

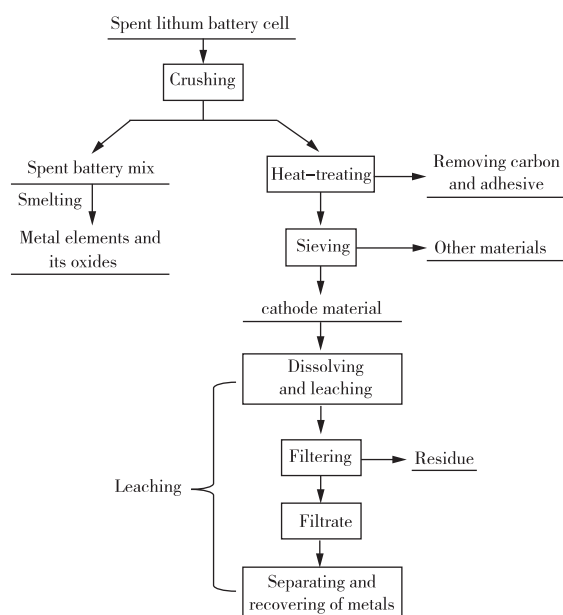


图 1 正极材料回收工艺流程图

Fig. 1 Flowsheet of the cathode material recycling process

2 火法回收和湿法回收预处理方法

预处理的目的是将高价值的金属富集起来,便于后续金属的回收,它包括放电、拆解和电极材料的分离三个过程。报废电池中残余有一定的电量,直接拆解会引起电池内部短路,局部温度过高导致电池起火。盐溶液放电是一种常见的放电手段,该法放电彻底、电量不反弹、操作安全简单。电池经放电晒干后就可进行拆解。拆解有机械拆解和手工拆解两种方法,手工拆解法较为常见。火法回收预处理只用粉碎电芯,将粉碎后的混料置于马弗炉内煅烧,得到不同金属合金和金属氧化物。Umicore 公司和 Bartec 公司采用超高温熔炉,将粉碎后的锂离子电池高温焚烧,得到钴镍合金和氧化稀土,石墨和有机溶剂则作为燃料放出能量^[5-6]。湿法回收技术的预处理需要从混料中筛选出正极材料,将正极材料浸泡在强碱或有机溶剂中除去粘结剂,再经烘干、研磨后可得到正极了粉料。火法回收技术步骤短、处理量大,适合大规模处理种类繁杂的废旧锂电池,常见于国外大型锂电池回收企业。但火法回收得到金属的纯度低,电解液经煅烧后会产生有害气体,污染较大。国内的锂电池回收技术以湿法为主,能耗小,且操作和使用试剂较为容易、污染小,其缺点是回收效率低、人工操作量小。

3 电极材料中有价金属回收方法

正极材料高价金属的回收方法有火法冶炼、湿法浸出和生物浸出法。三种方法均可回收正极活性物质中的所有金属。

3.1 火法冶炼

火法冶炼是采用火冶金技术将废旧锂电池破碎后的混料直接经过高温焙烧得到金属单质及其氧化物^[7]。温度高低取决于焙烧的方法以及要提取金属的种类。高温还原熔炼法是利用焦炭对氧的亲合力大于对 Ni、Co、Cu 亲和力的特点,直接将焦炭作为还原剂加入锂电池混料中焙烧,得到金属合金^[8]。但该法回收 Co、Cu、Ni 缺陷很大,因为需要提供 1 600 °C 高温和专用的熔炼设备,耗材和耗能较大。另外焙烧剩料杂质较多,Co、Cu 回收率不高。相对于高温熔炼,铵盐焙烧法所需温度较低,回收材料纯度高,大部分铵盐在 350 °C 就可以分解产生氨气。硫酸铵分解后产生的氨气和 SO_2 气体将 Co^{4+} 还原为 Co^{2+} , Co^{2+} 更易于与 SO_4^{2-} 结合,Co 从正极材料转移到可溶性的硫酸盐中,再经氨性溶液浸出得到

大部分 Co。Li、Cu、Al、Ni、Mn 均可用此法浸出^[9-10]。铵盐焙烧—氨溶液浸出法将火法焙烧和湿法浸出技术进行结合,对锂电池中各金属均有较好的回收效果,且对设备和能耗需求较小,可为锂电池回收提供一种新的思路。

火法冶金技术需要提供较高温度和大型设备,适合在大型工厂内进行。其工艺简单,处理锂电池的规模大、种类多,是一种简单、便捷的回收方法。

但此法会产生大量有害气体,需要设置尾气处理装置,又增加了火法技术的成本。

3.2 湿法浸出

湿法冶金在矿物分解提取、钢铁冶炼、混合液净化、金属制备等过程中都有很高的实用性。湿法浸出常见试剂是无机酸和有机酸。常见的浸出剂有 $C_4H_6O_5$ 、 $C_2H_2O_4$ 、 $C_6H_8O_7$ 、 H_2SO_4 、 H_3PO_4 和 HNO_3 。浸出的金属种类和浸出率见表 2。

表 2 不同浸出剂的浸出率

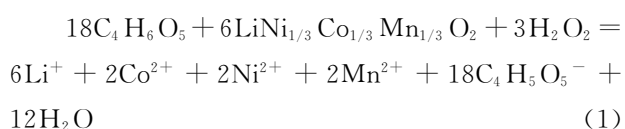
Table 2 Leaching rate of different leaching agents

Name	Chemical expression	Type of cathode material	Condition	Metal type and leaching rate	Source of literature
Malic acid	$C_4H_6O_5$	LiNiCoMnO ₂	Time:30 min Temperature:80 ℃ Acid concentration:1.2 mol/L Volume ratio(liquid/liquid):1.5 % Volume ratio(solid/liquid):40 g/L	Li,98.9 % Co,94.3 % Ni,95.1 % Mn,96.4 %	[11]
Oxalic acid	$C_2H_2O_4$	LiCoO ₂	Temperature:80 ℃ Acid concentration:1 mol/L	Li,98 % Co,98 %	[12]
Citric acid	$C_6H_8O_7$	LiCoO ₂	Time:120 min Temperature:70 ℃ Acid concentration:1 mol/L Volume ratio(solid/liquid):30 g/L	Co,96 %	[13]
Sulfuric acid	H_2SO_4	LiNiCoMnO ₂	Time:120 min Temperature:70 ℃ Acid concentration percentage:10 % Stirring rate:400 r/min Volume ratio(solid/liquid):1:5	Li,94.63 %	[14]
Phosphoric acid	H_3PO_4	LiNiCoMnO ₂	Time:60 min Temperature:60 ℃ Acid concentration:2 mol/L Volume ratio(solid/liquid):50 g/L H_2O_2 volume percentage:4 %	Co,96.3 % Li,100 % Ni,98.8 % Mn,99.5 %	[15]
Nitric acid	HNO_3	LiFePO ₄	Time:150 min Temperature:55 ℃ Acid concentration:4.5 mol/L Volume ratio(solid/liquid):1:8	Li,91.25 %	[16]

3.2.1 直接浸出

直接浸出法是将预处理后的电极材料直接用强酸或是采用向强酸中加入还原剂进行溶解浸出。还原剂可以加快浸出反应速率,阻止 Cl_2 、 SO_2 等酸性气体产生。

例如,苹果酸浸出三元正极的反应方程式^[17]如式 1 所示:



不同酸对不同金属的浸出效果不同,在酸浸出过程中,添加不同还原剂又对浸出结果有着或促进、或抑制的效果。就酸性来说,强酸的单一浸出对大

部分金属的浸出效果较好,弱酸则需要还原剂的辅助才能有显著的浸出效果。即使不辅助添加还原剂, HCl 对 $LiCoO_2$ 中 Co、Li 的浸出率依然可以达到 90 %^[17-18]。陆修远等^[19]通过实验发现, H_2SO_4 可单独浸出三元正极 $LiCoMnNiO_2$ 中的所有金属。当 H_2SO_4 浓度达到 6 mol/L 时,Al、Ni、Co、Li 浸出率分别可以达到 100 %、82.08 %、81.13 %、100 %,而 Mn 浸出率小于 10 %。王百年等^[16]比较了不同酸对 $LiFePO_4$ 正极中 Li 的浸出效果。结果表明,在无机酸中, HNO_3 浸出效果最好,对 Li 的最大浸出率为 79.41 %。而对于 $C_6H_8O_7$ 、 $C_2H_4O_2$ 和 $C_2H_2O_4$,它们可能与铁离子产生络合反应或配合物,导致 Li 浸出率低。姚路^[20]考察了 $LiNiCoMnO_2$ 在两种有

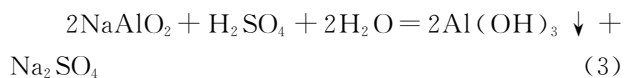
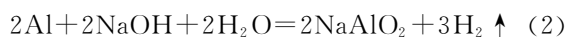
机弱酸—柠檬酸($C_6H_8O_7$)和苹果酸($C_4H_6O_5$)体系中,双氧水用量对金属浸出率的影响,结果表明,在不加双氧水时,苹果酸体系的浸出率为33.6%,与柠檬酸体系非常接近,而加入体积分数为12%的 H_2O_2 后,两种体系的浸出率均大于95%。

综上,还原剂对于弱酸体系的浸出率有明显的改善功能。锂电池正极材料中不同金属的浸出反应实质上是金属离子从正极材料转移到浸出液的过程。当酸把正极材料的层状结构破坏后,低价离子易于进入溶液中,高价离子则迁移缓慢。还原剂的作用是把高价离子的化合价降低,使其更容易转移到溶液中。浸出反应常用的还原剂有 H_2O_2 、 $C_6H_{12}O_6$ 、 $Na_2S_2SO_3$ 、 Na_2SO_3 、 $C_6H_8O_6$ 、 NH_4FeSO_4 。不同还原剂对金属浸出结果的作用不同,有促进作用的例子包括: H_2SO_4 为浸出剂, H_2O_2 、 $C_6H_{12}O_6$ 、 Na_2SO_3 为还原剂,对 Ni^{3+} 、 Co^{3+} 、 Mn^{3+} 离子的浸出^[19], H_2SO_4 - H_2O_2 体系对 $LiFePO_4$ 中 Li^+ 、 Fe^{2+} 的浸出^[21]和 H_2SO_4 - NH_4FeSO_4 体系对 Cr^{6+} 的浸出^[22]、 H_2SO_4 抗坏血酸体系对 Mn^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Co^{3+} 、 Fe^{3+} 的浸出^[23];抑制浸出速率的例子有 $Na_2S_2SO_3$ 对 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Co^{3+} 、 Li^+ 浸出过程的抑制作用^[24]。整体上,大部分还原剂对浸出速率和金属回收率有显著提升效果,只要选择合适的还原剂,就不会抑制浸出反应的速率。

采用直接浸出法浸出废旧锂电池正极材料中的有价金属,成本低廉,中温常压下反应,能耗较少,反应温度易于控制,浸出效果好。

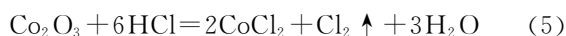
3.2.2 碱溶解—酸浸出

粉碎后的锂电池混合料中含有不锈钢碎片、正负极碎片、导电炭黑、塑料膜,碱溶解—酸浸出法可以从电池混合料中高效回收正极铝片,实现废旧锂电池全组分无害化回收目标。回收原理是根据铝的两性性质,先用强碱溶解铝箔,让铝以 AlO_2^- 的形式进入到溶液,而 $LiFePO_4$ 不溶于碱。过滤掉不溶性的物质,往滤液中加入 H_2SO_4 ,沉淀 Al^{3+} 以 $Al(OH)_3$ 的形式回收铝。相应的化学反应式^[25]为:



吴越等^[26]用 $NaOH$ 溶解铝箔集流体,再用 H_2SO_4 溶液调节pH值为9浸出铝,得到的 $Al(OH)_3$ 可达化学纯级别,硝酸法沉淀 $Fe(OH)_3$ 纯度达到98.7%,而热法沉淀 Li_2CO_3 可达零级产品要求,一次沉锂率超过80%上。潘泽强^[27]采用碱煮法除铝锂、酸浸

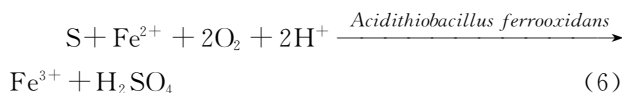
出溶钴、草酸铵沉钴的工艺回收钴锂膜废料中的有价金属。把钴锂膜加入到用1.0~1.5 mol/L的 $NaOH$ 溶液后将溶液升温到80℃并保温0.5 h,使反应充分进行。过滤后,调节滤液pH值小于9。经过此工序,铝的浸出率大于85%,锂基本被浸出,同时可使带状原料转化成粉状。相关的反应式为:



采用有机溶剂法去除粘结剂,有机溶剂选择不当会有少量正极活性物质残留在铝箔上,造成铝料纯度降低。加热法去除粘结剂会产生有机废气污染。而碱溶法预处理将多数铝转移到溶液,经酸浸出回收 $Al(OH)_3$,回收的铝产品纯度高。碱溶解—酸浸出法在有效收集铝的同时,降低了稀有金属Li、Co、Ni、Mn的回收效率,同时增加了尾液处理的难度。

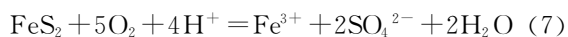
3.3 生物浸出

生物浸出技术又叫生物冶金技术,是利用微生物的代谢活动产生的酸溶解可溶性物质,回收其中有价成分的一项新技术。自然界中存在某些以矿石为食物的细菌,它们被称为“适温”细菌。这些细菌生活在温泉、火山地区等含硫的酸性环境中。在高温条件下,它们能够氧化矿石中的金属元素,使金属元素以离子形态进入溶液变成可提取的状态。某些学者从生物浸矿中受到启发,尝试用微生物菌液浸出废旧锂电池的正极材料,并取得了良好的效果。MISHRA等^[28]采用无机自养型嗜酸氧化亚铁硫杆菌浸出钴酸锂中的钴和锂。这种细菌以元素硫和亚铁离子作为能源,产生硫酸和三价铁离子,硫酸能够溶解钴酸锂中的钴和锂。研究结果发现嗜酸氧化亚铁硫杆菌在被接种到含有亚铁离子和硫源的培养基上培养后,细菌菌液能够快速浸出钴酸锂中的钴和锂,且钴的溶解速度比锂快。可能涉及的反应为:

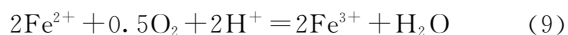


XIN等^[29]探讨了嗜酸性硫氧化和铁氧化细菌协同培养时,细菌对废旧锂电池中钴和锂的浸出机制。研究结果发现锂和钴生物浸出机制略有不同:锂在三种生物浸出体系中的溶解都表现为生物酸溶解,而钴在不同体系中表现出的溶解机制不同。在S体系中,钴的溶解表现为生物酸溶机制,而在 $S+FeS_2$ 或 FeS_2 体系中,钴的释放是由生物酸溶解和 Fe^{2+} 的还原性共同作用的结果。

FeS₂ 浸出体系的反应为:



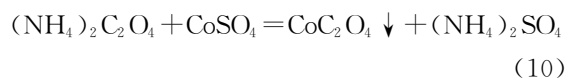
S+FeS₂ 浸出体系的反应为:



相比于传统的湿法工艺,生物浸出法消耗试剂量小、浸出率高,浸出条件温和,浸出体系环保、污染小,是未来废旧锂电池回收行业发展的一个理想方向。但目前对生物浸出的研究尚未成熟,并且浸出菌种培育周期长、适应性差。要推广生物浸出技术必须进一步缩短菌种培育周期,驯化出高效吸附金属离子的特异型菌种。

采用以上三种方法回收正极材料时,正极材料经过预处理、酸碱溶解后,Li、Co、Ni、Mn、Fe等均离子形式进入到溶液,尾端处理是从浸出液中分离目标元素,回收高纯单质。通常有沉淀法和萃取法。

沉淀法是利用金属阳离子和酸根阴离子能够发生复分解反应产生沉淀的原理,从浸出液中回收复盐产品。NaOH+H₂SO₄体系回收铝的纯度高,H₂SO₄+NH₃·H₂O体系分离铁锰较彻底,草酸盐溶液对钴镍有较好沉淀效果,以草酸根沉Li⁺、Co²⁺,在最适宜的条件下,一次沉淀率分别为100%、96.3%^[30-31]。饱和Na₂SO₄溶液一次沉锂率可达80%。草酸根的沉淀原理如方程式10所示。



沉淀法回收浸出液中的金属在适宜的pH值和温度下便可以达到较高的浸出率,且对设备要求低、操作简单,合成产品路径广泛,工业推广容易。但酸浸液中多种金属离子的沉淀顺序需要严格控制,否则会发生共沉淀而使回收产品不纯。

萃取的原理是萃取剂和目标金属形成仅溶于有机相的稳定配合物,从水相中分离出来。多级萃取可以把不同金属离子从浸出液中依次脱除。比较常见的萃取剂有:铜萃取剂AcorgaM 5640、钴萃取剂Cyanex 272。吴芳^[32]采用两种萃取剂多次萃取分离钴锂,用P204萃取分离Al、Fe、Ca、Mn,净化除杂后的溶液再用P507二次萃取,得到只含钴锂的萃取液,最后用2 mol/L H₂SO₄反萃钴,碳酸根沉钴锂的回收率可达99%,碳酸根一次沉锂率为76.5%。

多级萃取法能够获得纯度很高的金属单质,但会使用较多萃取剂。萃取剂是有毒的有机溶剂,成本高,易挥发产生VOCs,使用萃取法提取金属要做好防护措施,佩戴防毒面具。

3.4 其他方法

3.4.1 离子交换法

离子交换法的核心是离子交换树脂,离子交换过程实质上是一个吸附—解析的过程,首先利用阳离子型交换树脂把浸出液中的部分金属阳离子吸附到树脂上,然后再用相应溶液冲洗树脂,这样就可以把某一金属离子从浸出液中剥离出来。冯佳等^[33]采用TP207树脂吸附浸出液中的Cu²⁺,并用NaOH溶液回收洗脱液中的Co²⁺。在浸出液pH值为2.5的条件下,铜的去除率可达到97.44%,钴的回收率达到90.2%。

离子交换法工业应用广泛,但离子交换树脂易污染、价格昂贵、再生困难,此方法还需要做进一步的改进,如开发新型稳定度高的改性螯合树脂,该树脂能够在重金属溶液中稳定、高效地吸附金属离子。

3.4.2 盐析法

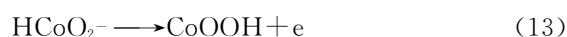
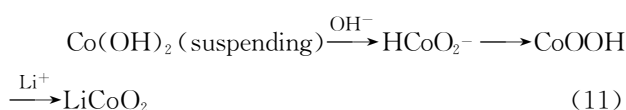
盐析法是将溶解度很高的电解质加入到浸出液至饱和状态,再用低介电常数溶剂降低混合液的介电常数,使浸出液中的金属离子析出。金玉健等^[34]采用盐析法从锂离子电池正极浸出液中回收钴盐。经试验得知,当浸出液、硫酸铵溶液和无水乙醇的体积比为2:1:3时,Co²⁺的析出率可达到92%。

盐析法提取的金属盐产品纯度低,混有其他杂质,缺陷较大,相关研究少。

3.4.3 电解法

电解就是电流通过电解质溶液在电极引起氧化还原反应的过程。电解法是在正极材料的浸出液两端外加直流电压,使浸出液中的金属离子在阴极还原成金属单质,从而达到分离富集的效果。申勇峰^[35]将除杂后的浸出液直接电沉积钴,得到的钴符合GB 6517—86的1A[#]标准,直收率大于93%。LI等^[36]采用电解法从LiCoO₂正极材料的浸出液中回收LiCoO₂,重新制备LiCoO₂薄膜。再生的LiCoO₂具备良好的电化学性能,初次放电容量为127 mA·h,充电效率为97.2%。经过30次循环后,放电容量降低不到4%,充电效率为99.1%。

反应途径^[37]见式(11)~(13):



电解法处理浸出液节省了化学试剂的用量,不会引入新离子,但多种金属离子之间沉淀的顺序难

以控制,容易产生共沉淀效应,使目标产品不纯,并且电解废液难以处理,引发环保问题。

3.5 技术比较

各种技术所用方法的优缺点见表 3。

表 3 不同技术方法的比较

Table 3 Comparison of different technical methods

Technology type	Method	Advantage	Disadvantage
Pyrometallurgical technology	High temperature roasting	Simple operation,a large scale and variety of treatments	High energy consumption,producing a large amount of exhaust
Hydrometallurgical technology	Acid leaching-Precipitation	Simple operation, high metal recovery	Producing a little qualitative waste water
	Acid leaching-Extraction	Simple operation,low energy consumption,high metal recovery	Producing organic waste water and VOCs
Biometallurgical technology	Bioleaching	Low cost,energy efficient, environmental	Immature
Other methods	Ion exchange	Short process,simple operation	Low recovery rate of cobalt
	Saltingout method	Simple operation,low cost	Low recovery rate
	Electrolytic method	less reagents,no impurities	The system is complex and easy to produce co-precipitation of multi-metal. Difficult to handle electrolytic waste liquid

4 总结

火法回收、湿法回收和生物浸出回收三种技术相比,火法回收缺陷过大,如能耗和设备要求太高,金属回收率低。在我国推行蓝天碧水保卫战计划的大环境下难以实施。生物浸出回收在整体上效率低,菌种生存条件严苛,在我国生物冶金研究相对稀缺的现状下不易推广。而湿法回收技术成熟,Li、Co 等多种金属的浸出率均大于 95%。成本低、能耗小、对设备要求低,工业上引入途径广。废旧锂电池回收在未来数年应该以湿法为主,针对湿法回收工艺的整个回收过程,建议从以下两个方向进行完善:

1) 提高预处理的效率

湿法回收工艺流程长的一个较大原因是预处理复杂。锂电池粉碎后,需要筛选、分拣、去除粘结剂、研磨,手工操作效率低。如果能够开发出机械去壳—智能分选的一体化拆解设备将会极大地提高电池处理量和处理效率。这是锂电池回收研究的关键技术点。

2) 减少试剂使用

国家的环保政策要求各个工业企业对废水处理、固体废弃物处置必须做到“无害化、减量化、资源化”,对湿法回收锂电池的企业来说,浸出废液的成分需要严格控制。所以在湿法回收时,应该尽可能减少试剂种类,控制酸根阴离子的数量,萃取剂和酸碱最好避免同时使用,降低尾液资源化难度。同时,要对湿法浸出机理深入研究,选择高效、易处理的浸出试剂。

参考文献:

[1] 刘国芳,赵立金,王东升. 国内外锂离子动力电池发展

现状及趋势[J]. 汽车工程师,2018(3):11-13.

LIU Guofang, ZHAO Lijin, WANG Dongsheng. Development status and trend of lithium-ion battery in China and foreign countries[J]. Auto Engineer, 2018(3):11-13.

[2] SIT K, LI P K C, IP C W, et al. Studies of the energy and power of current commercial prismatic and cylindrical Li-ion cells[J]. Journal of Power Sources, 2004, 125(1): 124-134.

[3] 任国兴. 废旧锂离子电池直接还原熔炼高效分离回收有价金属研究[D]. 长沙:长沙矿冶研究院,2014.
REN Guoxing. Research of valuable metals separation and recovery from spent lithium-ion battery by reduction smelting[D]. Changsha: Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy, 2014.

[4] 欧秀芹,孙新华,程耀丽. 废锂离子电池的综合处理方法[J]. 中国资源综合利用,2002(6):18-19.
OU Xiuqin, SUN Xinhua, CHENG Yaoli. Comprehensive treatment method for waste lithium ion battery[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2002(6): 18-19.

[5] LINDA G. To recycle or not to recycle that is the question; Insights from life-cycle-analysis [J]. MRS Bulletin, 2012, 4(37): 333-338.

[6] CHERET D, SANTEN S. Battery recycling; US 7169206[P]. 2005-04-18.

[7] 何宏恺,王粤威,陈朝方,等. 废旧动力电池回收利用技术的进展[J]. 广州化学,2014,39(4):81-86.
HE Hongkai, WANG Yuewei, CHEN Chaofang, et al. Advances in waste power lithium battery recycling technology[J]. Guangzhou Chemistry, 2014, 39(4): 81-86.

- [8] 袁文辉,邱定蕃,王成彦. 还原熔炼失效锂离子电池的研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2007(4):5-7,26.
YUAN Wenhui, XUE Dingfan, WANG Chengyan. Research on recycling of spent lithium ion battery by reducing smelting process[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2007(4):5-7,26.
- [9] 李敦钊,王成彦,尹飞,等. 从硫酸铵焙烧废旧锂离子电池产物中浸出有价金属[J]. 过程工程学报,2009,9(2):264-268.
LI Dunfang, WANG Chengyan, YIN Fei, et al. Leaching of valuable metals from roasted residue of spent lithium-ion batteries with ammonium sulfate[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2009, 9(2):264-268.
- [10] 杨仲平,靳晓珠,朱国才. 铵盐焙烧法处理低品位锰矿的工艺研究[J]. 中国锰业,2006,24(3):12-14.
YANG Zhongping, JIN Xiaozhu, ZHU Guocai. Process of techniques researches on low-grade manganese ore by roasting with ammonium salt [J]. China's Manganese Industry, 2006, 24(3):12-14.
- [11] 周涛,徐莉萍,范百林,等. 从废旧钴镍锰酸锂电池中回收有价金属的新工艺[J]. 徐州工程学院学报(自然科学版),2017,32(1):6-12.
ZHOU Tao, XU Liping, FAN Bailin, et al. New process for recovering valuable metals from waste LiCoNiO_2 batteries[J]. Journal of Xuzhou Institute of Technology (Natural Sciences Edition), 2017, 32(1):6-12.
- [12] ZHANG P W, YOKOYAMA T, ITABASHI O, et al. Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries[J]. Hydrometallurgy, 1998, 47(2/3):259-271.
- [13] 孙晓琳,赵琪,吕晓姝,等. 从废旧锂电池中酸浸有价元素钴的研究[J]. 辽宁科技学院学报,2018,20(3):18-19,30.
SUN Xiaolin, ZHAO Qi, LYU Xiaozhu, et al. Study on recovering valuable cobalt from the waste lithium-ion batteries by acid leaching[J]. Journal of Liaoning Institute of Science and Technology, 2018, 20(3):18-19,30.
- [14] 李强,陈若葵,谭群英,等. 从废旧锂电池处理废渣中硫酸浸出锂的动力学研究[J]. 矿冶工程,2018,38(5):103-106.
LI Qiang, CHEN Ruokui, TAN Qunying, et al. Kinetics of leaching lithium from waste residue of spent lithium battery by sulfuric acid[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2018, 38(5):103-106.
- [15] 曹玲,刘雅丽,康铎之,等. 废旧锂电池中有价金属回收及三元正极材料的再制备[J]. 化工进展,2019,38(5):2499-2505.
CAO Ling, LIU Yali, KANG Duoqi, et al. Recovery of valuable metals from spent lithium ion battery and the resynthesis of $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ materials[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(5):2499-2505.
- [16] 王百年,王宇,刘京,等. 废旧磷酸铁锂电池中锂元素的回收技术[J]. 电源技术,2019,43(1):57-59,116.
WANG Bainian, WANG Yu, LIU Jing, et al. Recovery technology of lithium in waste lithium iron phosphate battery[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2019, 43(1):57-59,116.
- [17] 朱莹,李泉,吕志强. 从废旧锂电池正极材料钴酸锂中浸出钴[J]. 河南机电高等专科学校学报,2015,23(1):15-17,21.
ZHU Ying, LI Quan, LYU Zhi-qiang. Leaching cobalt from cathode material of lithium cobalt in waste lithium battery[J]. Journal of Henan Mechanical and Electrical Engineering College, 2015, 23(1):15-17,21.
- [18] ZHANG P W, YOKOYAMA T, ITABASHI O, et al. Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent nickel-metal hydride secondary batteries[J]. Hydrometallurgy, 1998, 50(1):61-75.
- [19] 陆修远,张贵清,曹佐英,等. 采用硫酸-还原剂浸出工艺从废旧锂离子电池中回收 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ [J]. 稀有金属与硬质合金,2017,45(6):14-23.
LU Xiuyuan, ZHANG Guiping, CAO Zuoying, et al. Recovery of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ from spent lithium ion batteries by leaching with H_2SO_4 and reductants[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2017, 45(6):14-23.
- [20] 姚路. 废旧锂离子电池正极材料回收再利用研究[D]. 新乡:河南师范大学,2016.
YAO Lu. Study on recycling of cathode material from waste lithium ion batteries[D]. Xinxiang: Henan Normal University, 2016.
- [21] 韩小云,徐金球. 沉淀法回收废旧磷酸铁锂电池中的铁和锂[J]. 广东化工,2017,44(4):12-16.
HAN Xiaoyun, XU Jinqu. Recover of iron and lithium from spent lithium iron phosphate batteries by precipitation process[J]. Guangdong Chemical Industry, 2017, 44(4):12-16.
- [22] 周立岱. 硫酸亚铁铵还原铬渣的实验研究[J]. 辽宁工业大学学报(自然科学版),2012,32(2):135-137.
ZHOU Lidai. Experimental study on ammonium ferrous sulfate for reduction of chromium slag[J]. Journal of Liaoning University of Technology (Natural Science Edition), 2012, 32(2):135-137.

- [23] 孙传尧,张亚辉,王淀佐. 大洋多金属结核抗坏血酸还原酸浸研究[J]. 有色金属,1997,49(2):37-41.
SUN Chuanyao,ZHANG Yahui,WANG Dianzuo. Acid leaching of ocean polymetallic nodules using ascorbic acid as reductant[J]. Nonferrous Metals,1997,49(2):37-41.
- [24] 潘晓勇,彭玲,陈伟华,等. 废旧锂离子电池中钴和锂的回收及综合利用[J]. 中国有色金属学报,2013,23(7):2047-2054.
PAN Xiaoyong,PENG Ling,CHEN Weihua,et al. Recovery of Co and Li from spent lithium-ion batteries and their comprehensive utilization[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2013,23(7):2047-2054.
- [25] CONSTANTINO V R L, ARAKI K. Preparation of aluminum compounds from bauxite: Considerations about some aspects involved in a didactic experiment[J]. Quimica Nova,2002,25(3):490.
- [26] 吴越,裴锋,贾璐璐,等. 从废旧磷酸铁锂电池中回收铝、铁和锂[J]. 电源技术,2014,38(4):629-631.
WU Yue,PEI Feng,JIA Lulu,et al. Recovery of aluminum,iron and lithium from spent lithium iron phosphate batteries[J]. Chinese Journal of Power Sources,2014,38(4):629-631.
- [27] 潘泽强. 从钴废料回收钴产品[D]. 长沙:中南大学,2004.
PAN Zeqiang. Recovering cobalt products from waste bearing cobalt[D]. Changsha:Central South University,2004.
- [28] 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.
- [29] XIN B P,ZHANG D,ZHANG X,et al. Bioleaching mechanism of Co and Li from spent lithium-ion battery by the mixed culture of acidophilic sulfur-oxidizing and iron-oxidizing bacteria[J]. Bioresource Technology,2009,100(24):6163-6169.
- [30] 李欢. 废旧 LiFePO_4 锂离子电池中有价金属的回收技术研究[D]. 福州:福州大学,2016.
LI Huan. Investigation of LiFePO_4 -based spent lithium-ion battery for the recovery of valuable metals[D]. Fuzhou:Fuzhou University,2016.
- [31] 胡传跃,郭军,汪形艳,等. 从废旧锂离子电池中回收钴和铝的工艺[J]. 电池,2006,36(6):481-482.
HU Chuanyue,GUO Jun,WANG Xingyan,et al. Recycling technology for Co and Al from spent Li-ion batteries[J]. Battery Bimonthly,2006,36(6):481-482.
- [32] 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.
WU Fang. Recovery of cobalt and lithium from spent lithium-ion secondary batteries[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2004,14(4):697-701.
- [33] 冯佳,章骅,邵立明,等. 废旧锂离子电池中钴的离子交换法回收[J]. 环境卫生工程,2008,16(6):1-3.
FENG Jia,ZHANG Hua,SHAO Liming,et al. Cobalt recovery from lithium-ion battery by ion-exchange method[J]. Environmental Sanitation Engineering,2008,16(6):1-3.
- [34] 金玉健,梅光军,李树元. 盐析法从锂离子电池正极浸出液中回收钴盐的研究[J]. 环境科学学报,2006,26(7):1122-1125.
JIN Yujian,MEI Guangjun,LI Shuyuan. Study on cobaltous recovery from cathode leachate of lithium-ion battery by salting out[J]. Acta Scientiae Circumstantiae,2006,26(7):1122-1125.
- [35] 申勇峰. 从废锂离子电池中回收钴[J]. 有色金属,2002,54(4):69-70,77.
SHEN Yongfeng. Recovery cobalt from discarded lithium ion cells[J]. Nonferrous Metals,2002,54(4):69-70,77.
- [36] LI L,CHEN R J,SUN F,et al. Preparation of LiCoO_2 films from spent lithium-ion batteries by a combined recycling process[J]. Hydrometallurgy,2011,108(3/4):220-225.
- [37] TAO Y,ZHU B J,CHEN Z H. Studies on the morphologies of LiCoO_2 films prepared by soft solution processing[J]. Journal of Crystal Growth,2006,293(2):382-386.