

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2023.08.004

碳还原焙烧—水浸法处理废旧三元锂离子正极材料

周文隽¹, 蒋训雄^{1,2}

(1. 北京矿冶研究总院, 北京 100160; 2. 矿冶科技集团有限公司, 北京 100160)

摘要: 采用碳还原焙烧—水浸法从废旧三元锂离子正极材料中优先选择性提 Li, 通过热力学分析, 结合 XRD、ICP 等检测手段, 研究了焙烧温度、焙烧时间、配碳量对 Li 浸出率的影响。结果表明, 可以通过碳还原焙烧—水浸法优先提取三元锂离子正极材料中的 Li, 焙砂中 Li 以 Li_2CO_3 形式存在, 在焙烧温度 750 °C、焙烧时间 1 h、配碳量 20% 的条件下, Li 浸出率达到 97.85%, 实现了优先选择性提 Li。

关键词: 废旧三元锂离子电池; 三元正极黑粉; 碳还原焙烧; 水浸; 锂

中图分类号: X758

文献标志码: A

文章编号: 1007-7545(2023)08-0025-07

Treatment of Waste Ternary Lithium Ion Cathode Materials by Carbon Reduction Roasting - Water Leaching Method

ZHOU Wen-jun¹, JIANG Xun-xiong^{1,2}

(1. Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy, Beijing 100160, China;

2. BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China)

Abstract: The method of carbon reduction roasting - water leaching was used for selective extraction of Li from waste ternary Li-ion cathode materials. Through thermodynamic analysis, combined with XRD, ICP and other detection means, the effects of roasting temperature, roasting time and carbon content on Li leaching rate were studied. The results show that Li in ternary Li-ion anode material could be preferentially extracted by carbon reduction roasting - water leaching method. Li in calcine exists as Li_2CO_3 . The leaching rate of Li is 97.85% under the conditions including roasting temperature of 750 °C, roasting time of 1 h, and carbon dosage of 20%, and the preferential selective extraction of Li is achieved.

Key words: spent ternary Li-ion battery; ternary positive electrode powder; carbon reduction roasting; water leaching; lithium

三元聚合物锂离子电池由于具有较高的能量密度、放电平台高、体积小、耐低温、循环性能好的优点^[1], 成为近年来新能源乘用车电池的主流。得益于国家的政策引导与扶持, 电动汽车在国内汽车市场占有率稳步提升, 电动汽车中配备的三元动力电池

在经过三至五年^[2]的使用后将会陆续退役, 随之产生大量的报废动力电池, 需要资源化利用和环境无害化处理^[3]。

三元动力电池由三元正极材料、石墨负极材料、隔膜、电池外壳组成, 三元正极材料的化学成分是镍

收稿日期: 2023-04-12

基金项目: 矿冶科技集团有限公司基金资助项目(02-19JYYJ-1)

作者简介: 周文隽(1996-), 男, 硕士研究生; 通信作者: 蒋训雄(1965-), 男, 教授级高级工程师

钴锰酸锂,其中Li、Ni、Co、Mn等有价元素含量高,拥有极高回收价值的资源。

针对镍钴锰酸锂正极材料,有三种主流的回收技术,分别是湿法冶金回收、火法冶金回收和火法-湿法联合回收技术^[4]。HE等^[5]利用酒石酸浸出废旧三元锂离子电池正极材料,添加4% H₂O₂、2 mol/L 酒石酸、固液比17 g/L、反应温度70℃、浸出30 min后, Li、Co、Ni和Mn的浸出率分别为99.07%、98.64%、99.31%和99.31%。郑晓洪^[6]试验氨-硫酸铵浸出体系处理三元正极黑粉,在最佳工艺条件下, Li、Ni、Co和Mn的浸出率分别为95.3%、89.8%、80.7%和4.3%。任国兴等^[7]使用CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO渣系还原熔炼高锰型废旧锂离子电池,电池与造渣剂在1450℃下熔炼15 min产出锰合金,Co、Ni、Cu富集在锰合金中,其回收率分别为96.03%、96.42%、93.40%。YANG等^[8]使用(NH₄)₂SO₄作为硫酸化试剂,添加进三元正极黑粉中在650℃下焙烧2.5 h,镍钴锰酸锂完全转化为Li₂SO₄、LiMn₂O₄、NiO和Co₃O₄,焙砂常温水浸0.5 h,锂浸出率超过90%。

总的来说,酸浸法浸出选择性弱,Co、Ni、Li、Mn、Fe、Al等多种元素均在浸出液中溶解^[9],酸耗大,有价金属分离和提取的难度与成本高,沉淀法分离金属步骤多、操作复杂,而萃取法存在金属损失率大的问题^[10]。氨氮废水处理难度高、易造成环境污染,这使氨浸法应用困难。火法回收技术能同时处理不同类型的锂离子电池,对原料适应性强,反应过程速度快,但金属损耗大、能耗较高,火法处理的产物只能作为生产流程的中间产物^[11-12],还需要后续处理分离回收有价金属。火法-湿法回收联合回收技术^[13-14]结合火法冶金和湿法冶金的优点,既能降低火法过程的能耗,又能减少湿法过程的二次污染,同时可以在回收镍、钴、锰金属前优先将锂选择性回收,实现较高的锂回收率。

本文使用火法碳还原焙烧-湿法水浸联合回收技术对废旧三元锂离子电池正极材料进行试验,研究火法-湿法冶金联合工艺实现锂的优先提取,探究火法焙烧过程条件参数的选择对碳还原焙烧过程中Li、Ni、Co、Mn元素走向的影响,找出碳还原焙烧工艺中的关键影响因素,得到最佳的碳还原焙烧工艺条件。

1 试验部分

1.1 原料

试验所用原料为某企业提供的废旧三元锂离子

电池正极黑粉,其化学成分质量分数为(%): Co 8.64、Li 7.34、Ni 38.48、Mn 11.71、C 0.092、Al 0.016、Mg 0.009 6、Fe 0.026、Ti 0.007。可知,正极黑粉的主要元素组成是镍、锰、钴、锂,杂质元素含量均低于0.1%。由镍、钴、锰比例推测,这些正极黑粉可能是622型与523型镍钴锰酸锂正极粉的混合物。正极黑粉的XRD表征结果如图1所示。还原焙烧还原剂采用分析纯炭粉。

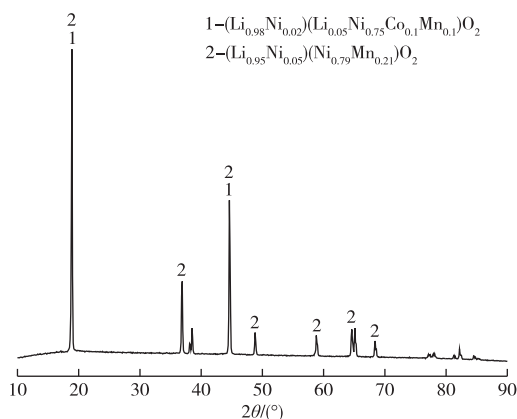


图1 试验所用电池正极黑粉的XRD谱

Fig. 1 XRD pattern of battery positive electrode powder used in the test

1.2 设备与分析仪器

碳还原焙烧使用XY-1200型马弗炉,使用XZM-100型振动磨样机细磨焙砂,使用Agilent 730型电感耦合等离子体发射光谱仪检测原料、还原焙烧产物及水浸渣的元素含量,使用D2 PHASER型X射线衍射仪分析原料及还原焙烧产物的化学相和晶体结构变化。

1.3 方法

1.3.1 碳还原焙烧过程

分别取30 g正极黑粉与一定量炭粉充分混匀,置于加盖刚玉坩埚中,待马弗炉炉膛温度升温到焙烧温度条件后,将坩埚放入马弗炉中保温,达到焙烧时间后立刻取出坩埚,并置于空气中冷却。进行单因素控制试验,依次改变焙烧温度、焙烧时间与配碳量三个条件,对物料进行碳还原焙烧。

1.3.2 锂的浸出率测定

如图2所示,三元锂离子电池正极粉末碳还原焙烧产物中Li以可溶解于水的Li₂CO₃形式存在,通过水浸过程将焙砂产物中碳酸锂充分溶解,从而可以借助Li水浸浸出率变化指示不同焙烧条件对正极黑粉碳还原焙烧进行程度的影响。

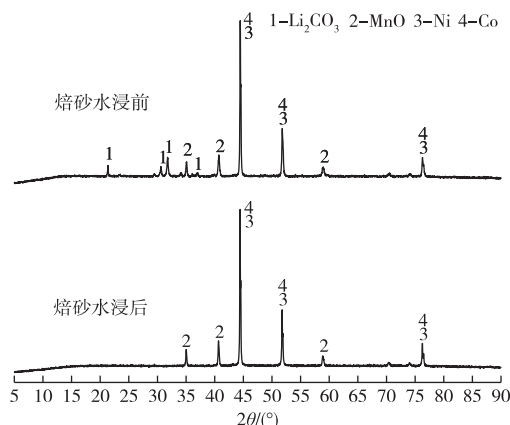


图 2 正极黑粉焙烧产物水浸前后 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of positive electrode powder roasting products before and after water leaching

将焙烧料在振动磨样机中研磨 15 s, 进行水浸。由于碳酸锂在水中的溶解度较小, 在 20 °C 下仅 13.3 g/L, 为保证焙砂中的碳酸锂充分溶解, 本文采用大的液固比进行浸出, 设置浸出条件为: 体系固液比 20 g/L、浸出温度 25 °C、浸出时间 2 h、机械搅拌强度 400 r/min。保持浸出条件不变, 考察焙烧过程不同因素对 Li 浸出率的影响。Li 浸出率计算公式为:

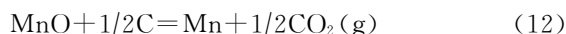
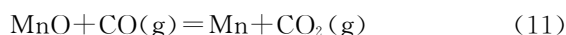
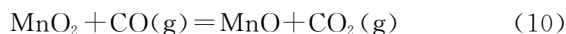
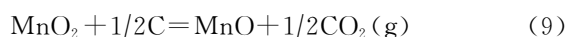
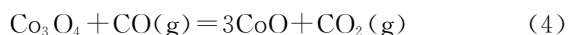
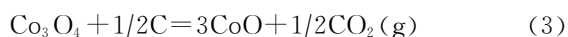
$$\eta = \left(1 - \frac{w_1 \times m_1}{w_0 \times m_0}\right) \times 100\%$$

式中, η 为 Li 浸出率(%); w_0 为焙砂中 Li 的质量分数(%); w_1 为水浸滤渣中 Li 的质量分数(%); m_0 为焙砂质量(g); m_1 为水浸滤渣质量(g)。

2 结果与讨论

2.1 碳还原焙烧过程热力学研究

试验使用的焙烧原料是废三元锂电池正极黑粉, 在马弗炉中对正极黑粉与炭粉混合进行碳还原焙烧, 正极黑粉中镍钴锰酸锂成分与碳发生氧化还原反应, 多种金属元素价态降低, 该过程可能发生的多种反应有:



绘制上述反应标准吉布斯自由能如图 3 所示。

由图 3 可知, 在温度大于 250 °C 时, CoO、NiO 被 C、CO 还原生成 Co、Ni 反应的 $\Delta G < 0$; 在 0~1 600 °C 内, Li_2O 与 CO_2 结合反应 $\Delta G < 0$, MnO_2 被 C、CO 还原为 MnO 反应的 $\Delta G < 0$, 而 MnO 被 C、CO 还原为 Mn 反应的 $\Delta G > 0$ 。这说明, 仅从热力学角度判断, 在温度大于 250 °C, 碳质还原剂充足的情况下, CoO、NiO 还原为 Co、Ni 单质, MnO_2 还原为 MnO, Li_2O 转化为 Li_2CO_3 都是自发进行的。因此判断, 当焙烧温度足够使镍钴锰酸锂分解并发生碳还原反应时, 镍钴锰酸锂碳热还原焙烧产物为 Li_2CO_3 、Ni、Co 与 MnO。

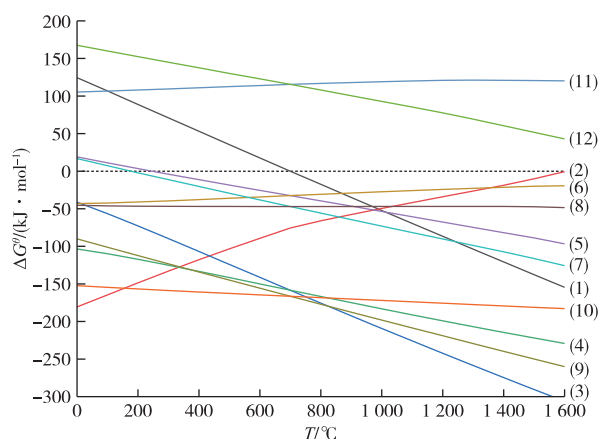


图 3 反应式(1)–(12)的标准吉布斯自由能与温度的关系

Fig. 3 Relationship between standard Gibbs free energy and temperature of reactions (1)–(12)

2.2 碳还原焙烧工艺研究

2.2.1 焙烧温度对 Li 浸出率的影响

图 4 是配碳量 20%, 在不同焙烧温度下焙烧 1 h 得到的焙烧料的 XRD 谱。

图 5 是焙烧温度对 Li 浸出率的影响曲线, 焙烧反应条件: 配碳量 33.3%、焙烧时间 2 h、焙烧温度分别为 500、550、600、650、700、750、800、850、900、950 °C。

通过分析不同焙烧温度下焙烧料的 XRD 谱(图 4), 可以得知, 在温度 500 °C 时, 正极材料基本未发生反应, 主要成分不变; 随着温度升高, 镍钴锰酸锂在碳还原剂的作用下, 层状结构发生破坏, 发生分解, 生成分子量更小、元素价态更低的金属化合物, 其中镍、

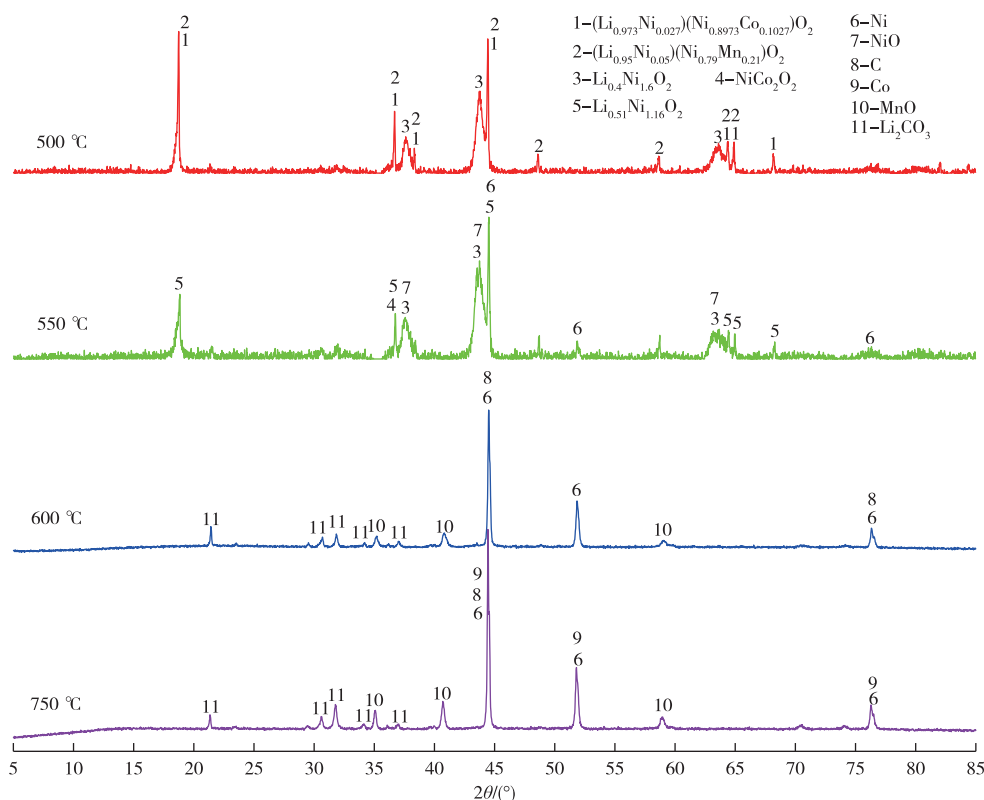


图4 不同焙烧温度下焙烧料的XRD谱

Fig. 4 XRD patterns of roasted materials at different roasting temperatures

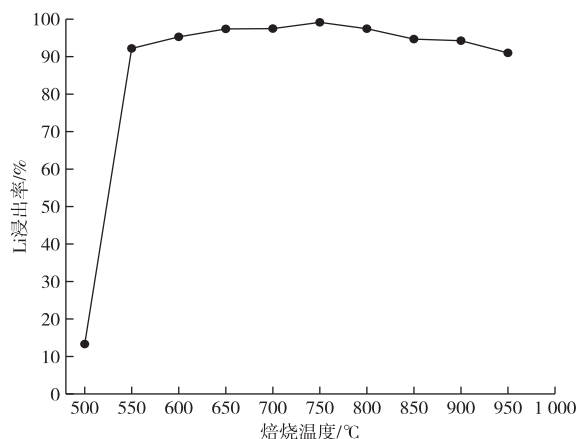
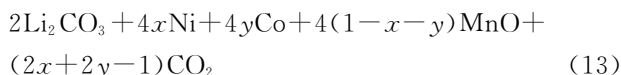
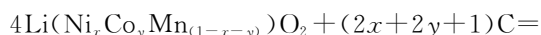


图5 焙烧温度对Li浸出率的影响

Fig. 5 Effects of roasting temperature on Li leaching rate

钴元素与C、CO反应,价态逐渐降低,在温度550℃时部分被还原为金属氧化物NiO、CoO,在温度600℃以上被还原为单质,而正极材料中的锰只被还原为MnO,可以得到此时镍钴锰酸锂碳热分解过程中发生的化学反应式为:



而从焙烧温度对Li浸出率影响曲线(图5)可看出,Li浸出率随着焙烧温度的上升先增加然后逐渐趋于平稳,在750℃到达峰值,继续提高温度Li的浸出率会降低。在500~750℃,镍钴锰酸锂与炭粉反应程度逐渐加深,Li浸出率提高;在焙烧温度大于750℃时, Li_2CO_3 开始熔化,焙烧料烧结变得致密坚硬,细磨难度增加,对磨矿产生负面影响,同时在过高的温度下,熔融的 Li_2CO_3 可能与氧化铝(刚玉坩埚主要成分)发生反应^[15],从而造成Li的损失。从图6的对比可见,在过高温度下焙烧,坩埚发生显著腐蚀。综合考虑还原焙烧效率与Li的回收率,选定750℃为最佳焙烧温度。

2.2.2 焙烧时间对Li浸出率的影响

在配碳量33.3%,焙烧温度750℃的条件下,设置焙烧时间分别为0.1、0.5、1、1.5、2、2.5、3h,得到焙烧时间对Li浸出率影响曲线如图7所示。从图7可看出,焙烧时间1h时,Li浸出率达到最大值,之后增加焙烧时间,Li浸出率基本不变,维持在97%以上。因此焙烧时间选择1h。

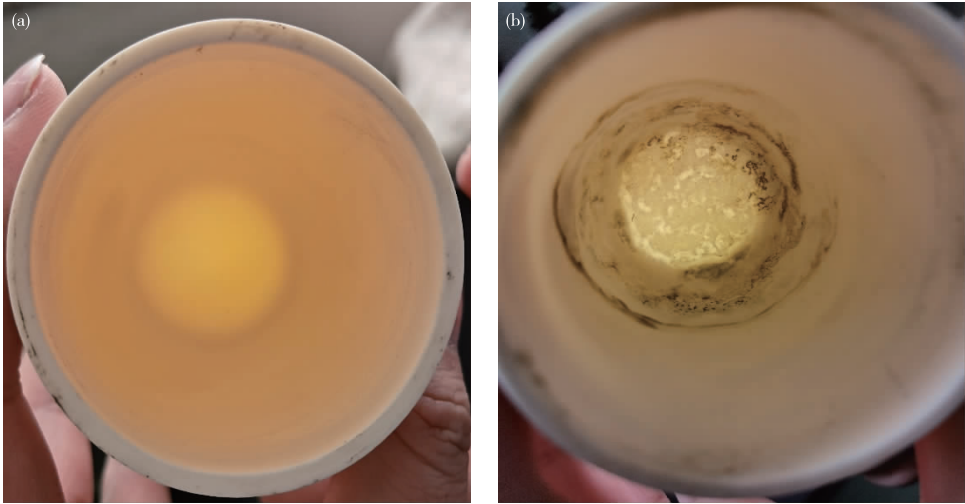


图 6 在 1 000 °C 焙烧前(a)和焙烧后的坩埚(b)形貌

Fig. 6 Morphologies of crucible before (a) and after (b) roasting at 1 000 °C

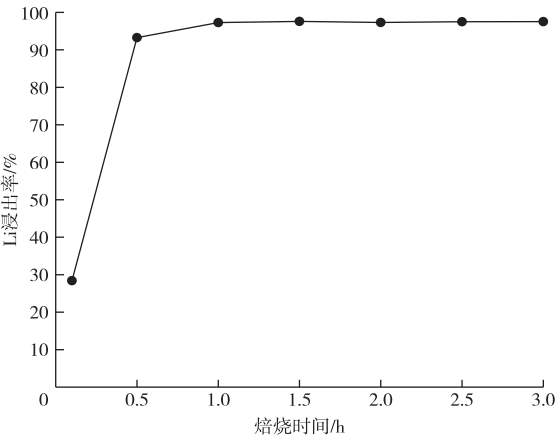


图 7 焙烧时间对 Li 浸出率的影响

Fig. 7 Effects of roasting time on Li leaching rate

2. 2. 3 配碳量对 Li 浸出率的影响

图 8 是在焙烧温度 750 °C 条件下焙烧 1 h 的不同配碳量焙烧料的 XRD 谱。在焙烧温度 750 °C，焙烧时间 1 h 条件下，改变配碳量，Li 浸出率曲线如图 9 所示。

观察不同配碳量条件的焙烧后料的 XRD 谱(图 8),分析认为:不添加碳质还原剂时,镍钴锰酸锂在 750 °C 下保持稳定。随着配碳量增加,在碳还原剂不足(配碳量 2%)时,镍、钴、锰元素首先被转化为价态更低的多金属氧化物,如 NiCo_2O_4 ;进一步增加炭粉使配碳量达到 5%,部分多金属氧化物分解为低价态单一金属氧化物,如 NiO 、 CoO ;配碳量 8%时,较高价态金属氧化物进一步被还原,焙烧后料中镍、钴元素以 Ni 、 NiO 、 CoO 形式存在, Ni 单质波峰最为明显,同时可以观察到 Li_2CO_3 对应的波峰;在充分提供碳还原剂情况下,镍、钴均被还原为金属单质,锰被还原为 MnO , Li 存在于 Li_2CO_3 中。这些结论也与配碳量对 Li 浸出率影响曲线一致,从图 8 可知,在未添加外源碳还原剂情况下,镍钴锰酸锂在 750 °C 时基本不发生分解,此时焙砂水浸过程 Li 浸出率只达到 5%,随着配碳量的提高,镍钴锰酸锂分解越发充分, Li 浸出率显著增大,在配碳量大于 20%时, Li 浸出率达到峰值 97.85%,之后基本不变。因此焙烧配碳量选择 20%,此时 Li 浸出率为 97.85%。

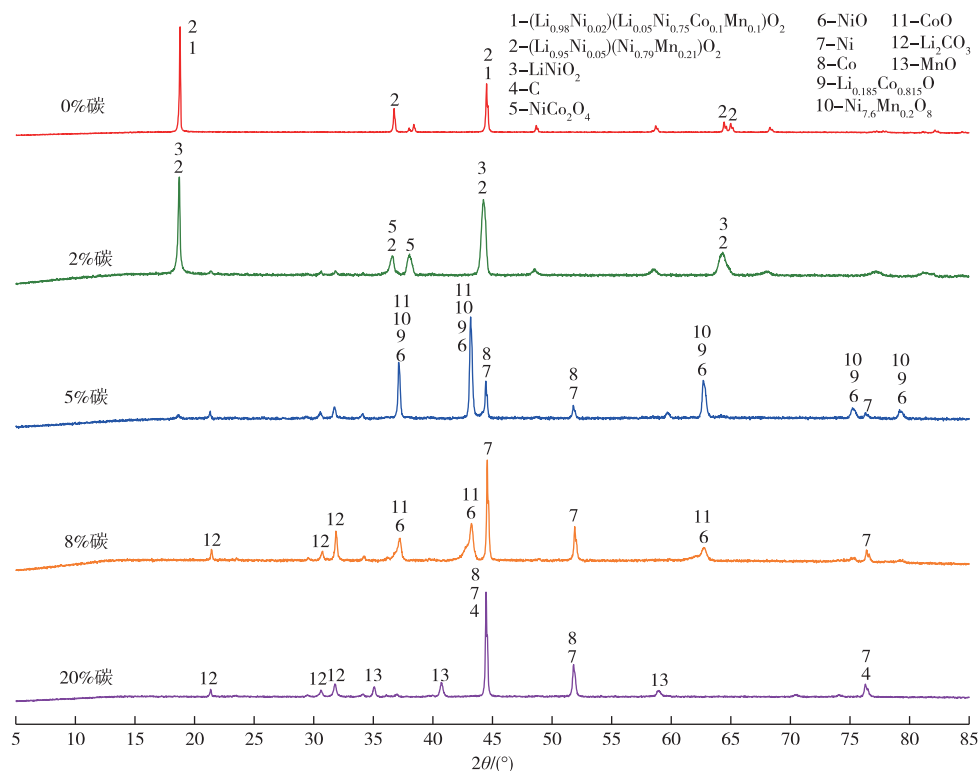


图8 不同配碳量焙烧料的XRD谱

Fig. 8 XRD patterns of roasted materials with different carbon dosage

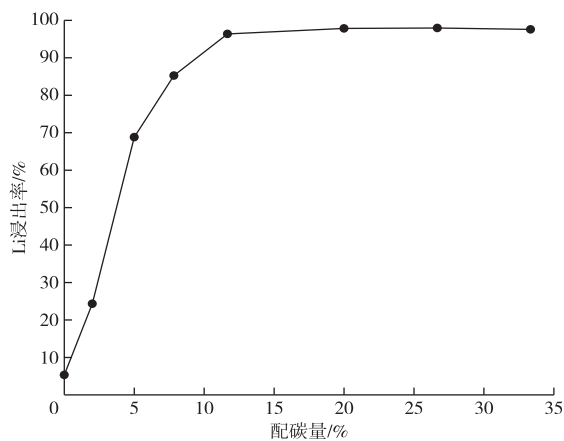


图9 配碳量对Li浸出率的影响

Fig. 9 Effects of carbon dosage on Li leaching rate

影响,并对碳还原焙烧工艺中的关键制约因素进行分析,得出以下结论:

1)热力学分析及XRD谱表明,在碳还原剂充足,焙烧温度大于600℃条件下,废旧三元锂离子正极材料碳还原焙烧产物为Ni、Co、MnO及 Li_2CO_3 。

2)对比不同温度、不同配碳量得到的焙砂XRD谱,可知焙烧工艺关键影响因素是焙烧温度。

3)碳还原焙烧温度过高时,熔融的 Li_2CO_3 可能与刚玉坩埚主要成分氧化铝发生反应,从而造成Li的损失。

4)通过单因素控制试验,得出在焙烧温度750℃、焙烧时间1h、配碳量20%的最佳焙烧条件下产出的焙砂通过 Li_2CO_3 在水中的溶解过程,97.85%的Li浸出到溶液中,而Ni、Co、MnO留在渣中,实现Li的选择性提取。

3 结论

本文通过对使用火法碳还原焙烧-湿法水浸联合回收技术处理的三元锂离子电池正极材料进行热力学分析及XRD表征,研究火法过程不同焙烧条件对碳还原焙烧过程中Li、Ni、Co、Mn元素走向的

参考文献

- [1] 田庆华,邹艾玲,童汇,等.废旧三元锂离子电池正极材料回收技术研究进展[J].材料导报,2021(1):11-22.
TIAN Q H, ZOU A L, TONG H, et al. Research progress on recycling technology of cathode materials for spent ternary lithium-ion batteries [J]. Materials

- Reports, 2021(1):11-22.
- [2] 吴小龙,王晨麟,陈曦,等. 废旧锂离子电池市场规模及回收利用技术[J]. 环境科学与技术, 2020, 43(增刊2): 179-183.
- WU X L, WANG C L, CHEN X, et al. Market scale and recycling technology of waste lithium-ion batteries[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 43(S2): 179-183.
- [3] SOMMERVILLE R, ZHU P C, RAJAEIFAR M A, et al. A qualitative assessment of lithium ion battery recycling processes [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2021, 165: 105219. DOI: 10. 1016/j. resconrec. 2020. 105219.
- [4] 周文隽,蒋训雄. 废旧三元动力电池正极材料中有用元素提取技术进展[J]. 有色金属(冶炼部分), 2023(4): 96-104.
- ZHOU W J, JIANG X X. Progress in extraction technology of valuable elements from cathode materials of waste ternary power batteries [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2023(4):96-104.
- [5] 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, 2017, 5(1): 714-721.
- [6] 郑晓洪. 基于氨-铵盐体系选择性浸出的动力电池正极废料回收的基础研究[D]. 北京:中国科学院大学, 2017.
- ZHENG X H. Fundamental study on selective leaching spent lithium-ion batteries cathode scraps based on ammonia-ammonium system[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2017.
- [7] 任国兴,潘炳,谢美求,等. 含锰废旧聚合物锂离子电池还原熔炼回收有价金属试验研究[J]. 矿冶工程, 2015, 35(3):75-78.
- REN G X, PANG B, XIE M Q, et al. Recovery of valuable metals from spent Mn-containing lithium-ion polymer batteries by reduction smelting process [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2015, 35(3):75-78.
- [8] YANG C, ZHANG J L, CAO Z H, et al. Sustainable and facile process for lithium recovery from spent $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ cathode materials via selective sulfation with ammonium sulfate[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020(41):15732-15739.
- [9] LI P W, LUO S H, SU F X, et al. Optimization of synergistic leaching of valuable metals from spent lithium-ion batteries by the sulfuric acid-malonic acid system using response surface methodology [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(9):11359-11374.
- [10] WANG K, ZHANG G Q, LUO M Z, et al. Separation of Co and Mn from acetic acid leaching solution of spent lithium-ion battery by Cyanex272[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(5): 108250. DOI:10. 1016/j. jece. 2022. 108250.
- [11] 袁文辉,邱定蕃,王成彦. 还原熔炼失效锂离子电池制备 Co-Cu-Fe 合金[J]. 材料科学与工艺, 2010, 18(4):455-458.
- YUAN W H, QIU D F, WANG C Y. Co-Cu-Fe alloy recycled from spent lithium ion batteries by reducing smelting process [J]. Materials Science and Technology, 2010, 18(4):455-458.
- [12] 任国兴,肖松文,谢美求,等. 基于 $\text{FeO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 渣型的废旧铝壳锂离子电池还原熔炼回收有价金属(英文)[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27(2):450-456.
- 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 $\text{FeO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ slag system [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27(2):450-456.
- [13] 张贤,蒋训雄,赵峰,等. 废旧锂电池正极材料低温碳还原熟化过程动力学研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(5):31-35.
- ZHANG X, JIANG X X, ZHAO F, et al. Study on kinetic of recycling cathode material from lithium-ion batteries by low temperature carbon reduction and acid curing[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(5):31-35.
- [14] 郭苗苗,席晓丽,张云河,等. 报废动力电池镍钴锰酸锂三元正极材料高温氢还原-湿法冶金联用回收有价金属[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(6): 1415-1426.
- GUO M M, XI X L, ZHANG Y H, et al. Recovering valuable metals from waste ternary cathode materials of power battery by combined high temperature hydrogen reduction and hydrometallurgy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(6):1415-1426.
- [15] 张朝纲,李继东,路金林,等. 以氧化铝为骨料真空热分解碳酸锂的正交实验及动力学过程分析[J]. 材料与冶金学报, 2020, 19(3):196-202.
- ZHANG C G, LI J D, LU J L, et al. Orthogonal experiment and kinetic analysis of thermal decomposition of Li_2CO_3 with Al_2O_3 as aggregate in vacuum [J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2020, 19(3):196-202.