

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.07.016

废三元锂电池碳热还原焙烧热解研究

邓超群,王海北,刘三平,周起帆,李强

(矿冶科技集团有限公司,北京 100160)

摘要:以废三元锂离子电池正负极片为原料,采用碳热还原焙烧—水浸联合法,通过热力学、TG-DSC 分析,结合 XRD、SEM-EDS 等表征手段,为正极活性材料与铜铝箔之间热解分离、有价金属(Ni、Co、Mn)的还原及 Li 的优先提取进行相关理论研究分析,并简单分析了 P 和 F 的走向。结果表明,正极活性材料有价金属碳热还原理论上是可行的,且经 XRD、SEM-EDS 表征,焙烧后有价金属 Ni、Co、Mn 主要以金属或金属氧化物形式存在, Li 则以 Li_2CO_3 形式存在,且 Ni、Co、Mn 含量分布不均匀。在碳含量 27.33%、焙烧温度 650 ℃ 和焙烧时间 2.5 h 的最佳条件下, Li 的浸出率达到 83.17%, 但该条件下, 正极活性材料与铜铝箔分离效果不是很好, 给后续酸浸净化回收 Ni、Co、Mn 带来一定的麻烦; P 和 F 的走向为原料 → 焙烧料 → 水浸渣。

关键词:废三元锂电池;正负极片;碳热还原法;热解;优先提锂

中图分类号:X758

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2021)07-0098-07

Study on Carbothermal Reduction Roasting and Pyrolysis of Waste Ternary Lithium Battery

DENG Chao-qun, WANG Hai-bei, LIU San-ping, ZHOU Qi-fan, LI Qiang

(BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China)

Abstract: Applying spent ternary LIBs anode and cathode pieces as raw materials and carbothermal reduction roasting-water immersion method to theoretically research and analysis pyrolysis separation between cathode active material and Cu-Al foil, reduction of valuable metals (Ni, Co, Mn) and priority extraction of Li through thermodynamics, TG-DSC analysis, combined with XRD, SEM-EDS and other characterization methods. The trend of P and F was also simply analyzed. It is concluded that carbothermic reduction of valuable metal of cathode active material is theoretically feasible, and after XRD and SEM-EDS characterization, valuable metals of Ni, Co and Mn mainly exist in form of metal or metal oxide after roasting, while Li exists in form of Li_2CO_3 , and content of Ni, Co, Mn is unevenly distributed. Under the optimal conditions of carbon content of 27.33%, roasting temperature of 650 ℃ and roasting time of 2.5 h, Li leaching rate is 83.17%, however, separation effect of cathode active material and Cu-Al foil is not very good, which brings certain troubles to subsequent acid leaching purification and recovery of Ni, Co and Mn. The trend of P and F is raw material → roasting material → water-soaked residue.

Key words: spent ternary LIBs; anode and cathode pieces; carbothermal reduction; pyrolysis; Li priority extraction

收稿日期:2021-01-31

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFC1903103);矿冶科技集团有限公司基金资助项目(04-1907)

作者简介:邓超群(1994-),男,江西赣州人,硕士研究生

锂离子电池具有循环寿命长、比能量高、自放电效应小、体积小、工作电压高、无记忆效应、适用温度范围广、绿色环保等优点,被广泛应用于3C产品、汽车及电动车等领域^[1]。随着锂离子电池技术的不断革新,已开发出多种电池,如:LiCoO₂、LiMn₂O₄、LiNiO₂、LiFePO₄及LiNi_xCo_yMn_zO₂电池等,其中LiNi_xCo_yMn_zO₂因具有较好热稳定性能、较高的能量密度以及较低的生产成本,而得到广泛关注。锂电池的普遍寿命在3~5 a,可以预见,废三元锂电池数量将呈现较大幅度的增加,因此,急需研发相关技术方法对其进行回收,以应对其对环境造成的影响及资源浪费。

当前,对废三元锂电池的回收方法主要分为火法冶金、湿法冶金和生物冶金。火法冶金对原料适应性强,反应迅速,但耗能大(熔炼温度>1500℃)且产生有毒气体^[2-3]。生物冶金所需细菌对环境要求高,且提取金属周期长,一般工业很少提及。湿法冶金因具有条件温和、低能耗及对金属的高选择性等优点得到广泛研究,如有机或无机还原酸浸、还原铵浸,但是造成二次污染成为其最大的应用壁垒^[4-5]。因此,减少湿法冶金二次污染的问题变得尤为重要。基于此,众多学者改变思维角度,选择火法焙烧—湿法冶金联合法作为突破点,既能达到减缓湿法冶金造成的二次污染问题的目的,也能实现Li的优先提取及有价金属结构之间的转型。

PENG等^[6]采用硝化—焙烧—浸出工艺,首先将三元正极活性材料各金属转变为金属硝酸盐;其次根据其分解温度的不同,确定合适的焙烧温度,确保Li继续以LiNO₃的形式存在,其他有价金属则以金属氧化物的形态存在;最后进行多级逆流水浸富集,达到Li的优先提取。MESHRAM等^[7]采用硫酸化焙烧法对废旧混合正极活性材料(主要含LiCoO₂、Li₂CoMn₃O₈等有价金属进行选择回收,经硫酸化焙烧后,将焙烧物料进行水浸,从而达到Li和Co选择性浸出的目的,但浸出率不高。LIU等^[8]利用碳热还原法对三元活性材料结构进行破坏,此时Li以Li₂CO₃的形式存在,Ni、Co、Mn以单质或氧化物的形式存在。接着对焙烧料依次进行水浸、酸浸,达到回收Li及提取Ni、Co、Mn的目的。ZHANG等^[9]和HU等^[10]也采取该方法提取三元活性材料有价金属,所不同的是利用碳酸水进行选择提取Li,从而提高Li的回收率。但是,上述方法利用的原料均

为正极活性材料(不含铜铝箔片),意味着需对正负极片进行分离、热解等工序,才能进行下一步的焙烧阶段,该过程将严重制约生产进度并产生较大的生产成本。

因此,本文采取成熟的碳热还原工艺对正负极片进行还原焙烧,既能实现对铜铝箔片、粘结剂、电解液等的热解分离,也能达到高效破坏三元结构的目的,从而实现Li的优先提取及各金属之间结构的转型,但不涉及对Ni、Co、Mn的酸浸研究,同时研究了F和P的走向。

1 试验部分

1.1 试验原料

试验所用原料为废三元锂电池正负极片,其制备流程为:1)将含有剩余电量的废锂离子电池浸泡在2 mol/L硫酸钠溶液中,放电24 h以上;2)使用钢锯将电池块头部两边分别切一个小口,倾斜静止放置,待电解液完全流干,将电池头部完全锯开,取出两块同等大小的电池卷包;3)在通风橱下,手动将塑料隔膜剥离剔除,得到正负极片,利用碎纸机将其均匀剪切至2 mm×2 mm大小。

对正负极片进行分析,其各元素含量为(%):Li 4.003、Ni 10.098、Co 11.328、Mn 9.303、C 26.799、Fe 0.005、Al 5.115、Cu 9.761、P 0.380、F 1.920。从分析结果来看,Ni、Co、Mn的摩尔比大致在1:1:1,可推断出该正极材料类型为LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂。还原焙烧所用还原剂为焦粉,经碳硫分析仪检测,其碳含量为55.23%。

1.2 试验步骤

分别取一定质量的正负极片及焦粉,利用自封袋将两者充分混匀后置于刚玉坩埚中。设置管式电阻炉(SKQ13-φ120-7YZ)的升温速率(开始10℃/min,后50℃为5℃/min)、终点温度(500~900℃,间隔50℃)及保温时间(0.5~4 h,间隔0.5 h),在氮气保护下,对物料进行碳热还原焙烧及热解。

经碳热还原焙烧后,Li以微溶于水的Li₂CO₃形式存在,Ni、Co、Mn则以金属或金属氧化物的形式存在,对焙烧料进行水浸,即能实现Li的优先提取。

1.3 分析方法

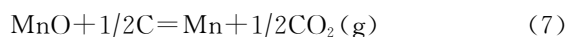
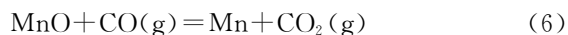
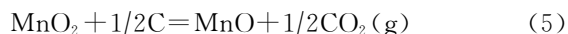
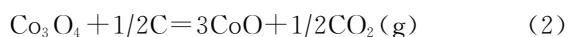
正负极片碳热还原焙烧过程采用同步热分析仪分析(TG/DSC,NETZSCH STA 449C),原料、焙烧料及水浸渣的微观结构和组成采用SEM-EDS分析(SEM,Fei Quanta 600;EDS,Genesis 7000),各金

属元素含量采用电感耦合等离子体发射光谱仪分析(ICP-OES, Agilent ICPOES730), P 含量采用分光光度法分析, F 含量采用离子色谱分析(青岛盛瀚 SH-D160 型)。

2 试验结果与讨论

2.1 热力学计算

试验所用焙烧原料为剪切后的正负极片, 其含有三元正极活性材料、负极石墨、铜铝箔片、粘结剂及少量的电解质、塑料隔膜等。在氮气保护下, 对正负极片与焦粉混合进行高温碳热还原焙烧及热解, 正极活性材料层状结构将发生裂解, 可能发生的反应如式(1)~(10)所示。



利用 HSC Chemistry6.0 软件对上述反应进行标准吉布斯自由能计算, 其结果如图 1 所示。由图 1 可知, 在 300 °C 以后, NiO、CoO、MnO₂ 与 C 反应的吉布斯自由能 ΔG 小于 0, 说明在该温度下金属氧化物的还原是自发进行的, 但是却与实际情况相差很大, 原因在于, 金属氧化物与 Li₂O 是以层状结构的形式存在, 具有牢固的晶格及强的金属—氧键。要达到金属氧化物的完全被还原, 需要升高到 600 °C 及以上, 但是 MnO 与 C 的还原吉布斯自由能始终为正, 意味着 MnO 与 C 的还原反应不会自发进行, MnO₂ 只能被还原为 MnO。且从 $\Delta G-T$ 图可以看出, NiO、CoO 被还原为单质的自发进行程度相当,

这也意味着在同一温度下, Ni、Co 的存在形式可能一样, 这可以从 XRD 图及 SEM-EDS 图佐证得出。

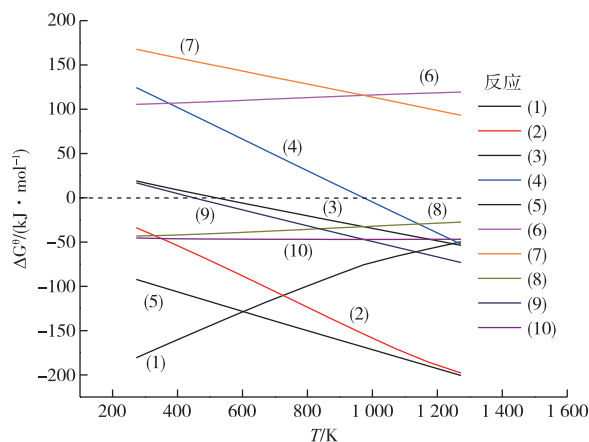


图 1 反应式(1)~(10)的标准吉布斯自由能与温度的关系

Fig. 1 Relationship between standard Gibbs free energy and temperature for reactions(1)—(10)

2.2 还原焙烧过程热分析

利用正负极片为原料, 焦粉为还原剂, 其正极活性材料镍钴锰酸锂本身又是 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构, 属于多种过渡金属的复合化合物, 导致碳热还原焙烧过程更加复杂及多样化。因此有必要查明正负极片在各个温度区间发生的分解反应及其还原产物, 对设置合适的焙烧条件具有重要意义。测试条件为: 升温速率 10 °C/min, 25~1 000 °C, 气氛为氮气保护。其结果如图 2 所示。由图 2 可知, 正负极片的反应区间为 600~670 °C, 正负极片与焦粉的反应区间为 100~135 °C 和 550~670 °C。在 100~135 °C 下, 可能是焦粉的水分蒸发, 导致质量下降; 在 550~670 °C、600~670 °C 下, TG 曲线都呈上升的趋势, 可能是 N₂ 与 Al 发生反应生成 AlN, 导致质量的增加, 且从 TG 曲线的变化幅度可以看出, 焦粉的添加对正负极片的还原热解有一定的促进作用。

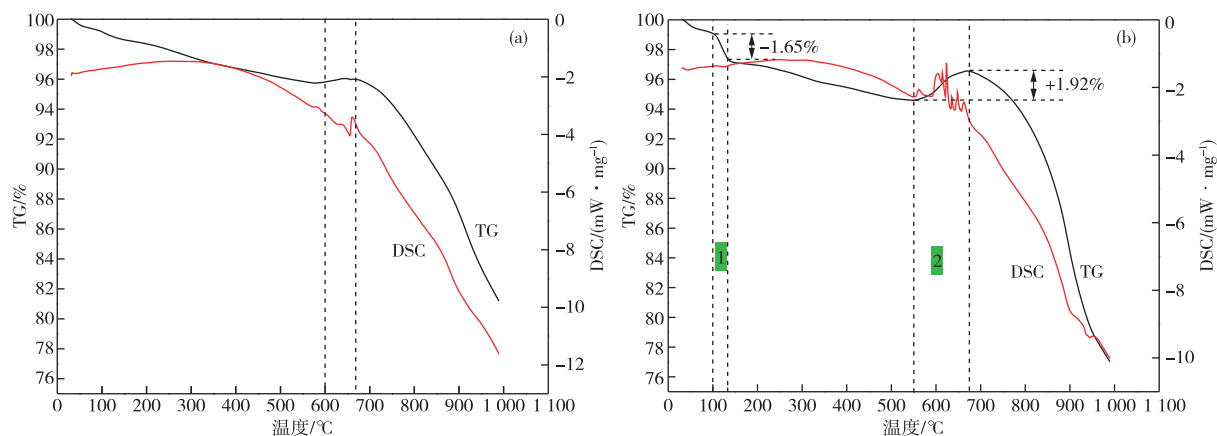


图2 正负极片(a)及正负极片+焦粉(b)的 TG-DSC 曲线

Fig. 2 TG-DSC curves of anode and cathode pieces(a) and anode and cathode pieces+coke powder(b)

2.3 焙烧料 XRD 分析

在 N₂ 保护条件下,控制碳含量、焙烧时间条件不变,研究焙烧料(由于有铜铝箔,为便于分析主金属物相变化,对其进行筛分,取 100 目筛下黑粉进行分析表征,下同)物相的变化情况,找到最佳的焙烧温度及其对应反应后物相。其对应筛下产物 XRD 如图 3 所示。从图 3 可以看出,在 500~700 °C,随着焙烧温度的升高,三元材料独有的特征峰逐渐减弱,相应的 I_{111}/I_{400} 值逐渐降低,在 500 °C 出现了 Li₂CoMn₃O₈ 和 LiNi₂O₄ 的特征峰,550 °C 出现了 Li_{1.47}Co₃O₄ 和 Ni₆MnO₈ 的特征峰,说明焦粉对氧原子较大的吸引力导致氧六面体发生坍塌, Li、Mn、Co、Ni 原子从坍塌的氧六面体中逸出,致使三元结构逐渐被还原破坏。在 600 °C 时,三元结构被完全破坏,以 Li₂CO₃、NiO、Ni、Co、CoO、MnO 形式存在,在 650~700 °C 时, NiO、CoO 基本被转化为金属单质,其中 650 °C 未观察到含 Mn 物相的特征峰,而 700 °C 能观察到含 Mn 物相的特征峰,可能是 650 °C 下含 Mn 物相被其它物相包裹^[8]。

2.4 SEM-EDS 分析

为了解正负极片焙烧前后发生的形貌变化及物相变化,对其分别进行 SEM-EDS 分析,结果如图 4、

表 1 所示。从图 4 可以看出,焙烧前颗粒大小分布均匀,且从区域 1 中 EDS 元素分析可知, Ni、Co、Mn 比例大致为 1 : 1 : 1;焙烧后颗粒更加细小,且各元素分布不均匀,区域 2 中出现大块白色亮斑,对其进行 EDS 分析,发现该白点 Mn 含量占 65.15%, Ni、Co 含量非常低,对附近区域 3、4 进行分析,发现 Ni、Co、Mn 含量比例相差也较大。因此得出:焙烧后,正负极片内的正极活性材料层状结构发生破坏,导致 Ni、Co、Mn 从结构中释放,使得元素含量分布不均匀。

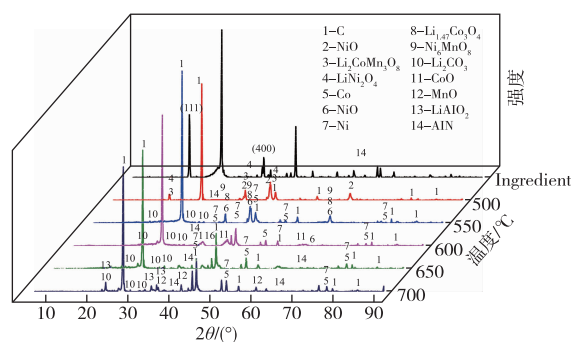


图3 不同温度下焙烧料的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of roasting materials at different temperatures

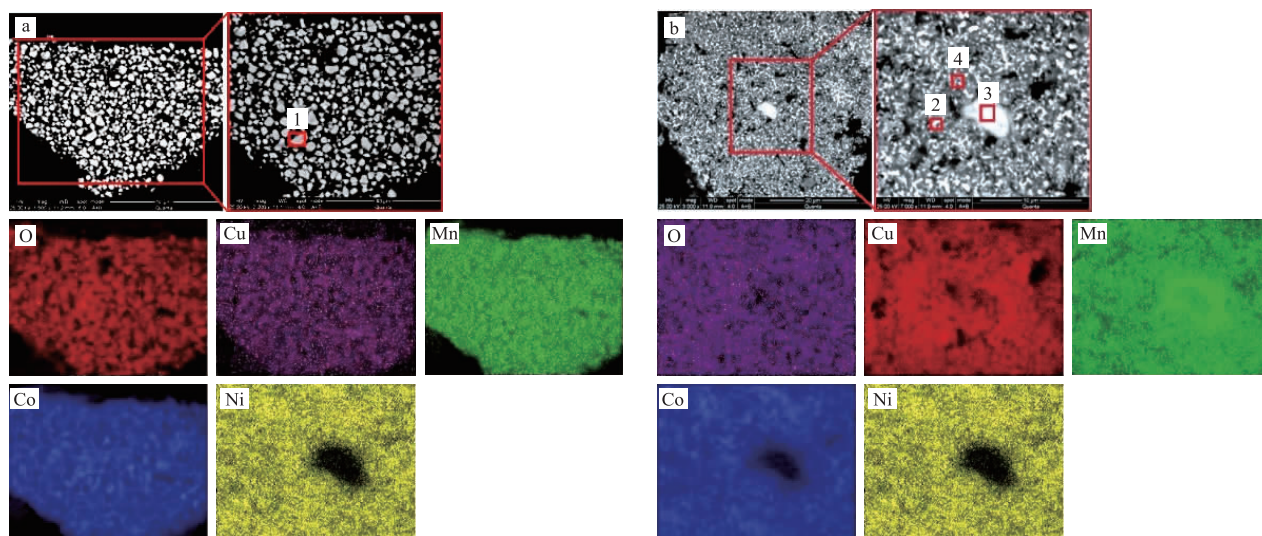


图4 焙烧前(a)与焙烧后(b)的扫描电镜图像与EDS面扫图

Fig. 4 SEM morphologies and EDS mapping before roasting (a) and after roasting (b)

表1 EDS元素分析结果

Table 1 EDS elemental analysis results /%

元素	区域1	区域2	区域3	区域4
Ni	25.76	3.15	7.96	32.03
Co	27.93	2.30	55.06	23.20
Mn	21.24	65.15	6.22	8.03
Cu	0.42	0.15	0.40	0.64
C	—	—	22.82	25.65
O	24.65	29.25	7.56	10.43

2.5 碳热还原焙烧提锂研究

2.5.1 焙烧温度对Li浸出率的影响

在碳含量30.43%、焙烧时间2 h条件下,改变焙烧温度,Li浸出率如图5所示。由图5可知,500~650 ℃内,Li的浸出率随着焙烧温度升高而增加,说明正极活性材料与焦粉进行碳热还原反应的程度逐渐增强,Li不断从三元结构中释放并形成可溶于水的 Li_2CO_3 ;650~750 ℃内,Li的浸出率基本保持不变,说明继续升高温度不再增加Li的浸出率或增加很小;750 ℃以上,Li的浸出率随着温度升高反而下降,可能的原因是Li与Al箔发生反应形成了难溶于水的 LiAlO_2 ,导致水浸渣残存大量Li含量。综上,选择最佳的焙烧温度为650 ℃,此时Li浸出率为68.42%。

2.5.2 焙烧时间对Li浸出率的影响

在碳含量30.43%、焙烧温度650 ℃条件下,改变焙烧时间,Li浸出率见图6。由图6可知,随着焙烧时间的增加,Li的浸出率先增加后趋于稳定,说明在反应前期,三元正极活性材料结构随着焙烧时间的

延长,其结构不断遭到破坏,最终在2.5 h左右达到最大值,继续延长时间对Li的浸出率反而不利。因此,焙烧时间选择2.5 h,Li浸出率为72.5%。

2.5.3 碳含量对Li浸出率的影响

在焙烧温度650 ℃、焙烧时间2.5 h条件下,改变碳含量,Li浸出率如图7所示。由图7可知,在不添加焦粉条件下(即碳含量为25.47%),Li浸出率达到82.29%,添加焦粉使碳含量达到27.33%时,Li浸出率为83.17%,继续添加焦粉后,Li的浸出率反而下降。原因可能是过多的C会与Li进行结合,形成难溶于水的碳锂化合物,或者可能是焦粉具有一定的吸附性能,随着焦粉用量的增大,导致Li被吸附的量相应增加。因此,碳含量选择27.33%,此时Li浸出率为83.17%。

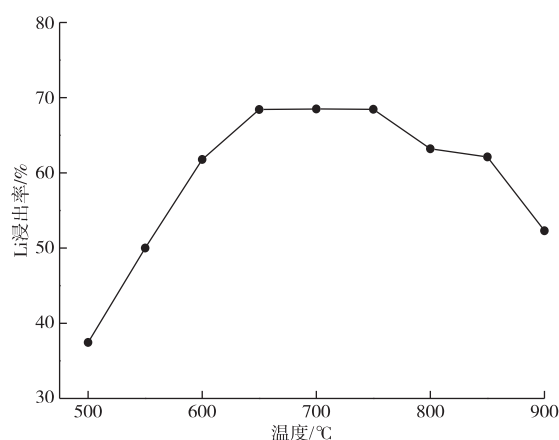


图5 焙烧温度对Li浸出率的影响

Fig. 5 Effects of roasting temperature on Li leaching rate

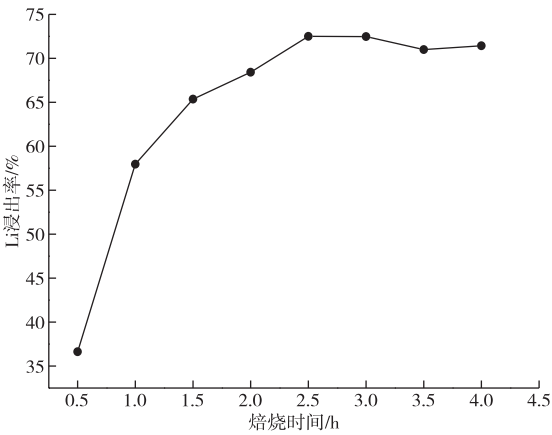


图 6 焙烧时间对 Li 浸出率的影响

Fig. 6 Effects of roasting time on Li leaching rate

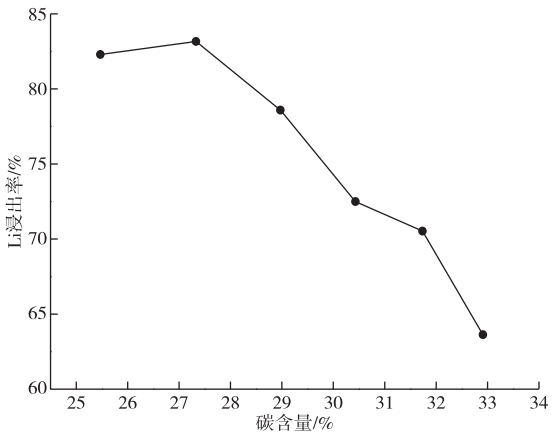


图 7 碳含量对 Li 浸出率的影响

Fig. 7 Effects of carbon content on Li leaching rate

在碳含量 27.33%、焙烧温度 650 ℃ 和焙烧时间 2.5 h 的最佳条件下,研究 P 和 F 的走向。对原料、焙烧料、水浸渣进行分析可以得出,原料:P 0.38%、F 1.92%,焙烧料:P 0.43%、F 2.47%,水浸渣:P 0.53%、F 2.52%。从分析结果可知,P 和 F 的走向均为:原料→焙烧料→水浸渣,即 P 和 F 未在焙烧过程进入烟气,未在水浸过程进入富 Li 溶液,基本在水浸渣中富集。

2.5.4 粒度分析

由于试验原料为正负极片,在高温下还原后,经过简单的水浸、湿筛仍有大量的 Cu/Al/Fe 杂质将残留于黑粉中。考虑到黑粉与铜铝箔片粒度上存在一定的差异,故利用不同筛孔尺寸的筛子进行筛分,探索能否起到一定的分离效果。利用筛孔尺寸 0.037~0.150 mm(对应筛孔目数为 400~100 目)的筛子,对水浸后物料进行湿筛,随后烘干,分析结果如表 2 所示。从表 2 结果可以看出,粒度-0.150 mm 的黑粉主要集中在-0.037 mm(占比 66%),而-0.150+0.037 mm 的黑粉相对较少;杂质 Cu/Al 在-0.150 mm 的各个粒度区间含量基本差不多,Ni、Co、Mn 的含量在~-0.150+0.037 mm 较高,在-0.037 mm 较低,Li 的含量随着粒径的减小相应降低,说明黑粉粒度大对提锂不利。因此,对焙烧料的筛分只需用筛孔尺寸为 0.150 mm 筛子(对应筛孔目数为 100 目)即可,通过降低筛子尺寸对初步筛分除杂起不到较好的效果。

表 2 不同粒度下的渣率及各金属元素含量

Table 2 Slag rate and contents of each metal element at different particle sizes								/%
粒度/mm	渣率	Cu	Al	Fe	Co	Ni	Mn	Li
+0.150	13.06	含有大量铜铝箔片,未检测分析						
-0.150+0.075	11.35	3.33	4.53	0.04	27.01	24.24	21.44	1.50
-0.075+0.048	6.24	2.90	4.26	0.08	25.70	22.68	20.50	1.04
-0.048+0.037	3.55	4.11	7.19	0.39	21.38	18.99	17.02	0.99
-0.037	66.00	3.68	3.27	0.50	10.43	9.34	8.31	0.73

3 结论

1)采用从废三元锂离子电池拆解得到的正负极片为原料,对其直接进行碳热还原原解处理,虽能减少前期预处理分离铜铝箔的步骤,但是却引入了过多的 Cu、Al 杂质,给后续酸浸净化回收镍钴锰溶液带来一定的难度。

2)经热力学计算,并结合 XRD、SEM-EDS 等表征手段,得出 Ni、Co、Mn 有价金属分别以 Ni、Co、MnO 形式存在于黑粉中,Li 以 Li₂CO₃ 的形式存在

于水溶液中,从而达到优先提 Li 的目的。

3)通过单因素控制,得出在碳含量 27.33%、焙烧温度 650 ℃ 和焙烧时间 2.5 h 的最佳条件下,Li 的浸出率达到 83.17%。

4)P 和 F 的走向为原料→焙烧料→水浸渣,基本在水浸渣中富集,意味着烟气中 P 和 F 的含量很少,烟气及富 Li 液的处理压力相对较小。

参考文献

[1] 李本盛. 废旧锂离子电池中 Li、Ni、Co 的湿法工艺回收

- 与利用[D]. 江西赣州:江西理工大学,2020.
- LI B S. Recycling and utilization of Li, Ni and Co from spent lithium-ion batteries by wet process [D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2020.
- [2] 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.
- [3] REN G X, XIAO S W, XIE M Q. 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.
- [4] 孙明藏,叶华,陈武杰,等. 从废旧锂离子电池中回收有价值金属的研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2019(3): 68-72.
- SUN M Z, YE H, CHEN W J. Study on recovering metals from spent lithium-ion batteries[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2019(3): 68-72.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] MESHRAM P, ABHILASH, PANDAY B D, et al. Acid baking of spent lithium ion batteries for selective recovery of major metals; A two-step process [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2016, 43: 117-126.
- [8] LIU P C, XIAO L, CHEN Y F, et al. Recovering valuable metals from $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ cathode materials of spent lithium ion batteries via a combination of reduction roasting and stepwise leaching[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 783. DOI: 10. 1016/j. jallcom. 2018. 12. 226.
- [9] ZHANG J L, HU J T, ZHANG W J, et al. Efficient and economical recovery of lithium, cobalt, nickel, manganese from cathode scrap of spent lithium-ion batteries[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 204: 437-446.
- [10] 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.