

废锂离子电池的资源化利用及环境控制技术

余海军，袁杰，欧彦楠

（佛山市邦普循环科技有限公司，广东 佛山 528244）

摘要：随着电池在日常生活中的使用量越来越大，电池的产销量与日俱增，继而产生大量废弃电池的回收处理、处置问题。本文立足于废旧锂离子电池的循环利用，介绍了废锂离子电池的组成成分及当前国内外废旧电池的回收处理技术，以及由废旧电池到电池材料的“定向循环”技术，并针对在其循环利用过程中遇到的“重金属-氨氮复合废水”环境污染问题，提出了控制解决方法。

引言

随着人类社会能源需求的不断增长，电池作为一种便携式能量储蓄器，在人们的日常生活中所占的比例越来越大，成为第三大消费品之一^[1]

。2010年，我国锂电池产量达13.5亿只，并以年均15%的增长率持续增加，我国已成为当今世界上最大的锂电池生产、消费和出口国。由于锂电池的广泛应用，报废量也必然会大幅度提高。锂电池中含有六氟磷酸锂、有机酸酯、铜、钴、镍、锰等化学物质，这些物质在填埋、焚烧以及小型和土法冶炼厂回收电池时进入环境后，会造成环境污染，也会对人体造成伤害。因此，对废旧锂离子电池资源化技术的开发，不仅有利于环境保护，还可有较大的经济效益^[2]。

1 锂离子电池的组成

锂离子电池外层为塑料、铝、铁质外壳包裹，内层分为正极活性物质、负极活性物质、铝或铜箔集流体、黏结剂和聚乙烯或

聚丙烯多孔隔膜材

料、电解液（碳酸酯类有机溶剂）及

其溶解的电解质盐（一般为LiPF₆）等部分^[2]

。其中正极活性物质多位锰酸锂、镍钴锰酸锂、磷酸铁锂、钴酸锂等。负极活性物质多为石墨炭粉、

钛酸锂等。以钴酸锂电池为例，钴酸锂电池中平均含钴12%~18%，锂1.2%~1.8%，铜8%~10%，铝4%~8%，壳体合金30%，这些金属都属一次资源，极具回收价值。尤其是金属钴和镍，价格较贵，是国民经济建设和国防建设不可缺少的重要原料，也是高、精、尖技术的必备材料。

2 废旧锂离子电池的回收处理技术

目前对于废旧锂离子电池的回收利用研究主要集中于对钴酸锂电池中钴的回收利用方法。在对废锂离子电池进行了放电、拆解等预处理之后，根据回收过程中所采用的主要技术，可以将废锂电池的资源化处理过程分为火法、湿法和生物法这三大类。

2.1 火法

火法主要是通过高温焚烧分解去除起黏结作用的有机物，以实现锂电池组成材料间的分离，同时可使电池中的金属及其化合物氧化、还原并分解，在其以蒸气形式挥发后，用冷凝等方法将其收集^[3]。

日本的索尼/住友公司研究表明，于1000℃以下对未拆解的废锂电池进行焚烧，可有效去除其所含的电解液及隔膜等有机物质而实现电池的破解，焚烧后的残余物质包括Fe、Cu、Al等，可以通过筛分、磁选使其相互分离^[4]。

2.2 湿法

湿法是将锂电池分类，然后用适当的溶剂进行溶解分离、萃取，获得相应的金属及金属化合物材料^[5]。

南俊民^[6]

等人先用碱溶液浸取除铝，并用硫酸和过氧化氢混合体系溶解锂离子电池的电极材料，然后分别使用萃取剂Acorga M 5640和Cyanex272萃取铜和钴，铜的回收率可达98%，钴的回收率可达97%，而剩余的锂可用碳酸钠将其以碳酸锂的

形式沉淀出来。这些材料可作为制备锂离子电池正极钴酸锂电极材料的前驱体。该工艺不需将正、负极分开处理，所使用的萃取剂分离效果良好，洗脱后又可重复使用；同时，回收物质可用于制备电极材料，增加了回收的经济效益。

吴芳 [7]

的方法与之相似。采用碱溶解电池材料，预

先除去90%的铝。然后使用 $H_2SO_4+H_2O_2$ 体系酸浸滤渣，酸浸后的滤液中含有 Fe^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 等杂质，使用 P_2O_4

（磷酸二辛酯）萃取得到钴和锂的混合液，然后用 P_5O_7

（有机磷酸萃取剂）萃取分离钴、锂，经反萃回收得到硫酸钴，萃余液沉积回收碳酸锂，从而从废旧锂离子二次电池中回收钴和锂。得到的碳酸锂达到了零级产品要求，一次沉锂率为76.5%。

2.3生物法

生物法利用具有特殊选择性的微生物菌类的代谢过程来实现对钴、锂等元素的浸出。

Debaraj

Mishra等人^[8]使用一种名为Acidithiobacillus-ferrooxidans的嗜酸菌，它能以硫元素和亚铁离子为能量源，代谢产生硫酸和高铁离子等产物，从而有助于废锂离子电池中金属元素的溶解。

从前述的废锂离子电池资源化方法来看，采用火法对设备、能耗的要求较高。湿法工艺的除铝、除铜成本较高，并且仅仅是将电极材料中的某一种金属元素进行分离提纯变成基本化工原料，有较大的局限性。生物浸出技术虽具有成本低、污染小等优点，但是目前仍处于研究阶段。随着电池正极材料的多元化发展，单纯针对钴酸锂电池中钴的回收方法已经不适用，锂离子电池的回收也不是仅仅局限于资源化利用，还应该包含无害化处置。

3定向循环技术

废锂离子电池回收技术并不复杂，关键在于该回收技术能够产业化、规模化。该技术采用先进的分选识别系统将废旧锂离子电池进行物理除杂，以国际领先水平的萃取分离和固相合成技术，将废旧电池完全“定向循环”制备成高端储能电极材料^[9]，真正实现废旧电池循环再生过程的短程、节能、高效。该技术工艺流程图见图1。

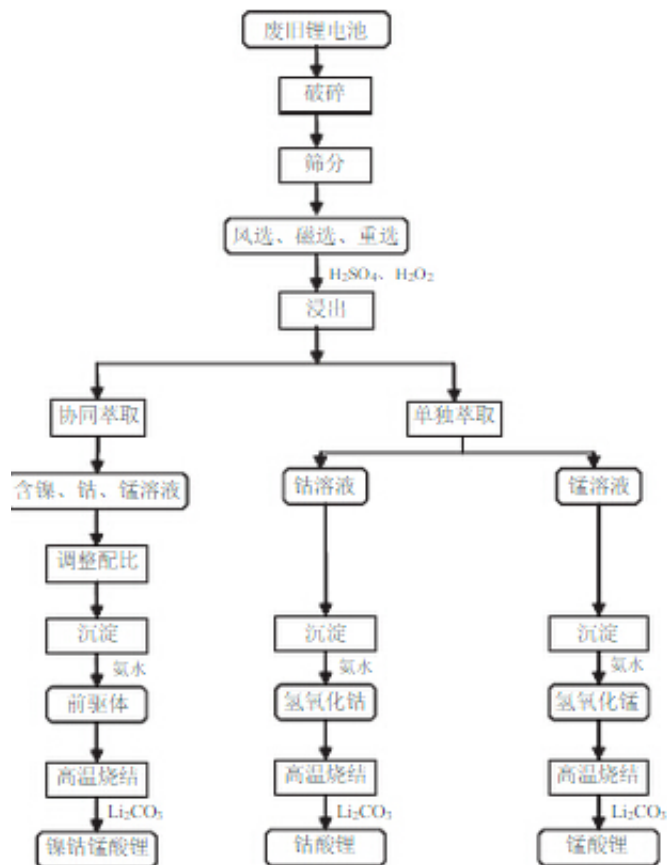


图1 定向循环流程图

该技术工艺的关键技术有：

(1) 预处理工序

废旧电池通过破碎分选后，通过风选分离塑料、隔膜纸，磁选分离铁，重选分离出铜铝，得到粗制正极材料粉末。

(2) 协同萃取和单独萃取

采用 P_2O_4

萃取除杂，通过控制水相pH值，可以将水相中铁、锌、铜、钙、镁等杂质萃取进入有机相，萃余液成分主要为含镍、钴、锰的混合溶液。根据需要，采用P5O7萃取分离镍钴元素，控制pH为5~5.5，钴元素进入有机相，锰元素留在水相，分别得到含钴溶液、含锰溶液。

(3) 合成工序

1) 镍钴锰酸锂合成：将含镍、钴、锰的混合溶液，加入适量的硫酸镍与硫酸锰，根据产品牌号调节溶液中镍、钴、锰的摩尔比；加入理论量比例的沉淀剂和适量氨水，通过控制反应温度、时间和溶液pH，得到晶型完好的前驱体沉淀物；将前驱体沉淀物与碳酸锂按一定比例配比，混合均匀后，进行分段程序升温热处理，冷却后得到煅烧的镍钴锰酸锂产品。

2) 钴酸锂合成：往钴溶液里分别加入理论量比例的沉淀剂和适量氨水，通过控制反应温度、时间和溶液pH值，得到晶型完好的沉淀物；将沉淀物与碳酸锂按一定比例配比，混合均匀后，进行分段程序升温热处理，冷却后得到煅烧的钴酸锂产品。

3) 锰酸锂合成：往含锰溶液里分别加入理论量比例的沉淀剂和适量氨水，通过控制反应温度、时间和溶液pH值，

得到晶型完好的沉淀物；将沉淀物与碳酸锂按一定比例配比，混合均匀后，进行分段程序升温热处理，冷却后得到煅烧的锰酸锂产品。

“定向循环”工艺的预处理以物理法除去铝箔、铜箔、隔膜纸、钢壳，采用协同萃取和单独萃取相结合的方式，直接将废旧锂离子电池制备成电极材料。相比于传统的碱溶酸浸渍，单独萃取制备化工盐的方式，不仅成本更低，而且更环保、产品附加值更高。

4环境控制技术

废旧锂离子电池资源化“定向循环”生产模式过程中主要产生的污染物是“重金属-氨氮”复合废水，根据《铜镍钴工业污染物排放标准》（GB 25467-2010）的规定，自2012年1月1日起，现有企业直接排放的氨氮限制为8mg/L，总镍为0.5mg/L，总钴为1.0mg/L，其控制标准远高于《污水综合排放标准》（GB 8978-1996），可见国家对于污水中重金属和氨氮的排放控制越来越严格。

目前，“重金属-氨氮”复合废水的处理方法大致可以分为三大类：化学处理法、物理处理法、生物处理法^[10]。

钟理等人^[10、11]通过对比MgO+H₃PO₄和MgHPO₄对水中污染物NH₃的去除效果，得出前一种药剂较优，其在pH=9~11、n(Mg²⁺):n(PO₄³⁻):n(NH₄⁺)=1:1:1、n(H₃PO₄)

₂HPO₄和MgSO₄的实验进一步发现磷酸盐的投加量对氨氮的去除效率影响最大，pH次之，Mg的投加量和反应温度对其影响相对较小。

单独使用化学法处理大量废水，处理费用就会升高，因此受到限制而不能大规模推广应用。而采用物理分离方法，通过自制的精馏脱氨装置来回收氨氮资源，回收氨氮资源后，废水中主要含有重金属，然后采用溶解、萃取、除杂等工艺，可将贵重金属高效回收，实现资源化回收利用，并可适用于较大规模的污水处理。

废水中的氨氮存在形态分NH₄⁺与NH₃两种，二者随温度的变化而相互转化。其反应式如下：



在压强为1atm的不同温度条件下，氨的溶解度见下表：

不同温度条件下氨溶解度汇总表

| 温度(℃) | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 80 | 100 |
|-------------------------|----|------|----|------|----|----|-----|
| 溶解度(g/cm ³) | 56 | 44.5 | 34 | 26.5 | 20 | 11 | 7 |

该工艺利用氨溶解度随温度波动的特性，采用直接蒸汽蒸氨：将进料氨水与塔釜经换热器加热至90℃左右后进入压力在0.12M~0.16MPa的蒸塔中，利用蒸汽直接进行汽提蒸馏。产生的浓氨蒸汽经换热器冷却后进入高位吸氨器回收使用，蒸氨后的液相直接进入塔内回流。其工艺流程见图2。

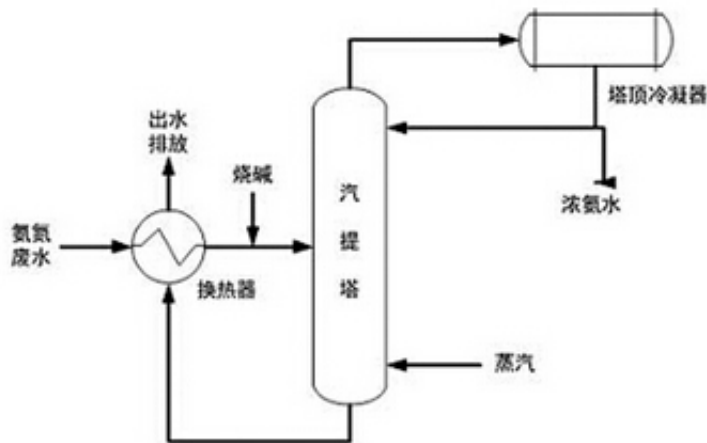


图2 脱氨处理工艺

5 结语

废旧锂离子电池的回收是一件利国利民的大事，随着电池材料的多元化，“定向循环”技术以其环保性、经济性、应用型成为处理废旧电池的最佳方式，综合回收率达到了98.5%，且已成功实现了规模化生产，非常值得在行业内推广。

虽然目前废锂电池中有价金属元素的回收已经达到了很高的回收率，并能有效控制好回收过程中的环境污染，但对于负极材料、隔膜纸等物质的回收处理还处于初始阶段，这将成为新的技术课题。

参考文献：

- [1]唐艳芬，高虹.国内外废旧电池回收处理现状研究[J].有色冶金，2007，23（4）：50-52.
- [2]凌云，谢光炎，等.废旧锂离子电池资源化技术研究[J].再生资源与循环经济，2008，1（3）：36-39.
- [3]谢光炎，凌云，等.废旧锂离子电池回收处理技术研究进展[J].环境科学与技术，2009，32（4）：97-100.
- [4]张骁君.废锂离子电池资源化回收利用研究[D].上海：同济大学，2009.
- [5]C.Lupi，M.Pasquali，A.Dell’Era. Nickel and cobalt recycling from lithium—ion batteries by electrochemical processes[J]. Waste Management，2005，25（2）：215-220.
- [6]方海峰，黎宇科，黄永和.电动汽车废旧动力蓄电池的回收利用技术及发展[J].汽车与配件，2011（11）：27-29.
- [7]南俊明，陈尔梅，崔明，等.溶剂萃取法从废旧锂离子电池中回收有价金属[J].电池，2004，34（4）：309-311.
- [8]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.
- [9]Mishra，D，et al. Biorecovery of metals from spent lithium ion secondary batteries. Waste Management（2007），doi：10.1016/j.was-man.2007.01.010.
- [10]李长东，余海军，等.从废旧锂电池中回收制备三元正极材料的研究[J].资源再生，2011（8）：62-65.
- [11]钟理，詹怀宇，D.O.Hill. 化学沉淀法去除废水中的氨氮及其反应的探讨[J].重庆环境科学，2000，22（6）：54-55.
- [12]钟理，严益群.化学沉淀法去除废水中的氨及其机理的研究[J].广州化工，1999，24（3）：38-41.

[13]黄稳水,王继徽.化学沉淀法预处理高浓度氨氮废水的研究[J].湖南大学学报,2003,30(3):96-98.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/98880.html>