

废旧锂离子电池电解液回收研究进展

路向飞¹ 付强¹ 孙强^{1,2} 王芳¹ 张晓伟¹ 耿乐康¹

(1. 洛阳中硅高科技有限公司, 河南 洛阳 471000; 2. 中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

[摘要] 随着电子产品和电动汽车的快速发展,废旧锂离子电池增长快速。目前大多数研究都集中在废旧锂离子电池的正、负极材料回收上,而忽略了电解液的回收利用。电解液中的有机溶剂和电解质锂盐等物质具有较高的回收价值。文章概述了目前废旧锂离子电池电解液的回收处理方法的原理及应用,如高温热解法、蒸馏-冷凝法、化学法和超临界 CO₂ 萃取法等,比较了不同回收方法的优缺点,并展望电解液回收工艺的发展方向。

[关键词] 电解液; 回收处理; 高温热解法; 蒸馏-冷凝法; 化学法; 超临界 CO₂ 萃取法; 有机质

[中图分类号] TF826.3; X705 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1008-5122(2023)01-0075-05

DOI: 10.19610/j.cnki.cn11-4011/tf.2023.01.010

0 前言

锂离子电池因具有重量轻、体积小、能量高、自放电小、循环寿命长等特点,已成为 21 世纪最理想的储能装置,在消费电子产品的驱动下,近 10 年来锂离子电池的市场需求显著增长^[1-4]。2006 年至今,全球锂电池销售年均增长率一直保持在 25% 以上。目前全球有 71.9 亿台活跃手机,近 10 亿台笔记本电脑;另外,预计电动汽车库存从 2019 年的约 800 万辆增长至 2025 年的约 5 000 万辆,到 2030 年接近 1.4 亿辆^[5-7]。为应对全球气候变暖以及响应环保政策,电动汽车在未来几十年可能会剧增。新的环境法规和政府补贴刺激了汽车行业的技术和制造工艺创新,然而锂离子电池的预期寿命为 3~5 年,2020 年中国废旧锂离子电池的总量超过 250 亿台,重量将超过 50 万 t^[8-9]。虽然废旧锂离子电池的回收技术在不断完善,但大部分技术主要集中在正、负极材料中钴、锂和贵金属的分离、回收和再生,却忽视了电解液的回收利用^[10-12]。电解液中的有机溶剂和电解质锂盐等物质具有较高的回收价值。因此,废旧锂离子电池电解液的有效回收不仅可实现对资源最大限度地循环利用,缓解经济快速发展带来的资源严重短缺问题,而且可以消除有害物质

对环境的影响,减少环境污染。

1 锂离子电池的组成及废旧电解液的危害

锂离子电池由四个主要部件组成:正极、负极、隔膜和电解液。负极由涂有金属氧化物层的铝箔组成;同样,正极主要由石墨、粘合剂和涂在铜箔上的添加剂组成。在电池运行过程中,锂离子在正极和负极之间流动。当前电解液的主要成分是电解质锂盐(如六氟磷酸锂(LiPF₆)、四氟硼酸锂(LiBF₄)等)、有机溶剂(如碳酸乙烯酯/碳酸二甲酯(EC/DMC)等)和其他必要添加剂。导电盐中的 LiPF₆ 对水敏感,热稳定性不好,与水反应可产生剧毒的、具有腐蚀性的氟化氢(HF)^[13-14]。在一定温度范围内,电解液极易发生分解反应,且在封闭的工艺条件下可形成爆炸性混合物^[15]。此外,如果有机电解液和重金属未经适当处理而暴露在环境中,可能会造成严重的土壤污染^[16]。

2 废旧锂离子电池的电解液回收方法

废旧锂离子电池电解液的回收方法有高温热解法、蒸馏-冷凝法、化学法、超临界 CO₂ 萃取法等。

2.1 高温热解法

高温热解法是在高温环境下将废旧锂离子电池中的有机物和碳进行燃烧,得到金属或金属氧化物的方法。高温热解时,电解液、聚丙烯或聚乙烯多孔膜、粘合剂 PVDF 等有机物质挥发或燃烧分解为水汽、CO₂ 和含氟气体,锂盐则会迅速分解放出 PF₅、

[收稿日期] 2022-07-27

[作者简介] 路向飞(1984—),男,陕西宝鸡市人,硕士,高级工程师,从事硅基材料技术研究。

[引用格式] 路向飞,付强,孙强,等.废旧锂离子电池电解液回收研究进展[J].绿色矿冶,2023,39(1):75-79,84.

HF 等气体,石墨材料则在高温下氧化生成 CO_2 。

Sun 等^[17]采用 600 °C 真空热解技术分离废旧锂离子电池中的有机粘结剂和电解液。在温度 600 °C、压力 -1.0 kPa 的条件下真空蒸发 30 min,在 -10 °C 的冷阱中收集热解产物的冷凝气体,经分析,冷凝产物为碳氟化合物。若用氮气保护热解,热解产物主要为轻烯烃、芳香长链烯烃和轻醇。Zhong 等^[18]将废旧锂离子电池放电,然后将电池粉碎并放置在平板玻璃管中加热到 120 °C,将高纯氮气以 0.5 L/min 的流量通入玻璃试管中进行保护,有机电解液挥发后用冷凝管冷凝,回收率达 99.91%。将电解液中的电解质盐在 550 °C 下热解 2 h,热解气体主要含有轻烯烃、芳香族长链烯烃和轻醇,热解后最终残留物中有害氟元素含量较少(0.067%),说明 LiPF_6 得到了无害处理。Tao 等^[19]通过环保热解和湿法冶金浸出实现废旧锂离子电池的全组件回收。在温度 500 °C 下热解 20 min,并以 300 mL/min 的流量通入高纯氮气进行保护,在热解气体和正极石墨的协同作用下,负极材料被分解和还原,实现了对有机物的去除和回收,特别是有机物中的氟在热解气体中转化为氟化氢,然后被饱和的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液吸收,避免污染环境。

高温热解法通过高温煅烧处理废旧锂离子电池,工艺简单,处理量大,适用于处理各种废旧锂离子电池,但产生的尾气中含有氟化物等有害物质,在实际生产中需要建立专门的尾气处理设备,增加了后续的处理成本,同时经过高温热解后再冷凝的电解液已热分解,无回收价值。

2.2 蒸馏-冷凝法

由于锂离子电池电解液极易挥发,可将废旧锂离子电池放电完成后置于密闭的装置内,在负压或者惰性气体的保护下根据电解液中不同组分的沸点不同,通过多次蒸馏-冷凝的方法回收电解液。

赖延清等^[20]将废旧锂离子电池短路放电,再在压力 -100 ~ -40 kPa 条件下拆解破碎,然后经温度 240 ~ 260 °C 的热气流吹扫,吹扫速率为 0.3 ~ 10 m/s;吹扫后的气流再经冷凝处理,得到固液混合物和冷凝尾气;然后进行冷凝、过滤,获得较纯的有机溶剂。陈嵩等^[21]对高温处理法进行改进,将废旧锂离子电池单体在温度 140 °C 中真空烘干 4 h,使电池芯完全被烘干;产生的蒸汽依次在温度 0 °C、-20 °C、-50 °C 和 -75 °C 下冷凝。采用气相色谱(GC)-质谱(MS)和液相色谱(LC)-MS 分别对冷凝液和残留液成分

进行分析,发现冷凝液主要成分为碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二乙酯(DEC)、DMC 和 EC,杂质含量较少;电解液成分中无非电解液杂质,且不同电解液成分在冷凝过程中对温度并无选择性。周立山等^[22]将清洁干净的废旧锂离子电池放电后放入干燥间或惰性气体保护的保护箱中,然后取出电池中的电解液放入料罐中,经过高真空减压精馏分离得到有机溶剂,然后将有机溶剂进行精馏纯化回收。

蒸馏-冷凝法能高效简单地回收废旧锂离子电池中的电解液,具有成本低、易于控制和清洁环保的优点,但是电解液中的金属锂盐不具挥发性,不能有效地回收,而且电解液溶剂回收率不高。

2.3 化学法

化学法是将废旧锂离子电池拆解后添加化学试剂,引入化学反应对电解液进行处理的方法。该方法解决了 LiPF_6 遇水易分解、直接法回收利用难度大的问题,通过引入试剂(如 NaOH 、 KOH 、 H_2SO_4 等)使电解液发生化学转化,生成较为稳定的锂盐(如 LiPO_2F_2 、 Li_2CO_3 等)加以回收,从而消除电解液分解对环境的影响。

He 等^[23]将废旧锂离子电池放电后,从顶部切开,分成负极板、正极板、隔膜、外壳和凸耳,然后将电解液转移到提取液中,电解液在 25 min 内基本完全溶解,其中的 EC 和碳酸丙烯酯(PC)可溶于水, LiPF_6 可与提取液反应形成水溶性锂盐和 NaPF_6 ,然后将溶液混合并转移到旋转蒸发冷凝器中,通过蒸馏从水溶液中回收电解液,电解液的回收率达到 95.6%;锂盐和 NaPF_6 则通过过滤回收。夏永高等^[24]采用有机溶剂 DMC 和四甲基氧硅烷(TMOS)对破碎的电池物料进行反复冲洗浸取,过滤收集得到混合液,其主要成分为 EC、EMC、DMC、TMOS 以及 LiPF_6 等锂盐。将上述混合液加热到 60 ~ 80 °C,使其中的 TMOS 与 LiPF_6 发生反应,转化成 LiPO_2F_2 固体,避免 LiPF_6 分解产生 HF 对人和环境产生危害。对上述反应的产物进行过滤,过滤剩下的固体 LiPO_2F_2 经过重结晶纯化可以循环利用。陈亚等^[25]配制了一种含大阳离子半径、氯化物浓度为 0.5 ~ 2 mol/L 的水溶液,将废旧锂离子电池电解液缓慢加入该溶液进行搅拌,在温度 20 ~ 30 °C 下反应 90 ~ 120 min 得到含锂溶液,然后加入 NaOH 、 KOH 、 $\text{NH}_3(\text{aq})$ 等可溶性碱,调整 pH 值为 12 ~ 13,在温度 40 ~ 60 °C 下搅拌反应 30 ~ 60 min,过滤得到净化液;再向净化液中加入可溶性碳酸盐,并在温度

70~90℃下反应60~90 min,得到含 Li_2CO_3 的溶液,经过压滤、洗涤、干燥, Li 回收率可达85%以上, Li_2CO_3 纯度达98.5%以上。Wang等^[26]提出了一种湿法冶金工艺,使用6%的 H_2SO_4 ,在80℃条件下保持液固比为2:1,反应60 min,锂浸出率约为98%。加入 NaOH 调节pH至11,然后加入3 g/L的乙二胺四乙酸(EDTA),依次纯化得到 Li_2SO_4 溶液;使用过量的 Na_2CO_3 在95℃下沉淀50 min,得到 Li_2CO_3 的纯度为99.5%。Peng等^[27]通过“硝化烘烤-水浸出”和碳化工艺生产电池级 Li_2CO_3 。在温度70℃条件下硝化5 h,保持酸固比为2:1,再在250℃条件下焙烧1 h并进行4级交叉流水浸出,锂提取率高达93%,而钴、镍、铜等其他金属提取率也达到93%;然后将获得的富锂溶液在温度95℃条件下碳酸化30 min得到 Li_2CO_3 ,其纯度高达99.95%,高于 Li_2CO_3 级电池的最低标准。该新工艺的应用可以显著提高废旧锂离子电池的锂回收率。

采用化学法处理,废旧锂离子电池电解液中的锂盐回收率高,但是溶剂回收率低。由于该过程中涉及新增的化学试剂,它们可能对环境有害并增加回收成本。

2.4 超临界 CO_2 萃取法

超临界 CO_2 萃取法是利用超临界 CO_2 溶解非极性物质的优良性质,有效地从废旧锂离子电池中分离出电解液的方法,更适用于锂离子电池电解液的回收。

Liu等^[28]研究了在不同的萃取参数(温度30~50℃、压力15~35 MPa和时间25~65 min)对萃取成分的性能、顺序和收率的影响。在一定的范围内,加压或降低温度可以增强超临界 CO_2 的极性。Liu等^[29]还研究了 CO_2 萃取、树脂、分子筛纯化以及成分补充相结合的废旧锂离子电池电解液回收方法。采用超临界 CO_2 萃取分离电解液,然后用树脂和分子筛进行纯化,得到的电解液离子电导率在温度20℃时为0.19 mS/cm,具有稳定的电学性能。用该电解液生产的锂离子电池在0.2 C倍率下的首次放电比容量为115 mAh/g,循环充放电100周期后容量仍保持66%。Mu等^[30]用超临界 CO_2 萃取的方法萃取锂离子电池中的电解液,研究了萃取压力、温度和时间等工艺参数对回收率的影响,研究表明萃取压力是电解液萃取的主要影响因素,压力越高,温度越低,萃取速率越高。Mönnighoff等^[31]采用超临界流体萃取方法将电解液和共溶剂从 CO_2 流中冷凝出来,并

按重量测定产率,然后采用GC、电子冲击(EI)电离和质量选择性检测方法来鉴定老化产物的量,通过老化产物的量进一步研究电解液的老化机理。Rothermel等^[32]研究了高压 CO_2 作为萃取液对锂离子电池电解液的适用性。首先,在静态实验中评估超临界 CO_2 的萃取能力,在此基础上进行改进,将静态实验设置改为动态流动法,使碳酸盐的损失最小化。其次,评估了优化后的压力条件,将温度调整到40℃,在8~30 MPa之间重复改变 CO_2 压力。研究表明,压力的变化对回收率的影响不显著,电解液回收率达到89.4%。

王威^[33]采用超临界 CO_2 静态萃取和动态萃取相结合的工艺萃取电解液,并使用响应面分析法对温度、压力、时间三个因素进行优化,得到最佳萃取工艺参数:萃取压力26.68 MPa,温度40℃,静态萃取30 min,动态萃取20 min,控制 CO_2 流量10 mL/min,电解液萃取率为69.16%。为了提高萃取率,在最佳超临界 CO_2 萃取电解液的工艺条件下添加两类夹带剂,结果表明当加入6%的N,N-二甲基甲酰胺(DMF)夹带剂时,电解液萃取率为84.24%,使用DMF夹带剂的电解液萃取液经过除杂、补充所缺组分,配制成的再利用电解液的离子电导率为0.15 mS/cm,在0.2 C倍率下充放电50周期后,该电解液容量保持率为89.35%,库伦效率为99.59%,实现了超临界 CO_2 萃取回收锂离子电池电解液的实际应用。

超临界 CO_2 萃取法具有效率高、对环境无二次污染、溶剂无残留和产物还原度好等一系列优点,能克服高温焚烧法和化学法带来的不利因素,且 CO_2 还具有价廉易得、性质稳定、无毒、无可燃性、安全性高等特性。该方法有利于助力我国“碳中和”目标的实现,是比较有前景的方法。但由于超临界 CO_2 萃取法对温度和压力的变化较敏感,从而影响废旧锂离子电池电解液的回收率,并且超临界 CO_2 萃取法是在高压条件下进行的,对设备要求较高。因此通过构建一个经济上可行的萃取系统,实现废旧锂离子电池电解液中有价值成分的回收和利用,是未来要研究和解决的重点问题。此外,实验室阶段的超临界 CO_2 萃取法在工艺上没有考虑尾气中的 CO_2 收集回收,实际生产中要达到环保节能目的,需要对 CO_2 重复使用,从而真正实现废旧锂离子电池电解液无毒和循环利用。目前超临界 CO_2 萃取技术大多处于实验室阶段,要将实验室研究转化为工业

应用,仍然需要开展大量的研究。

2.5 废旧锂离子电池电解液回收方法对比

废旧锂离子电池电解液的各种回收工艺有其各

自特点(表1)。实际应用中应因地制宜,根据不同类型的原料、工厂制备高价值产品的环境等因素选择合适的方法、技术和工艺。

表1 废旧锂离子电池电解液回收方法优缺点

方法	优点	缺点
高温热解法	工艺简单,处理量大,适用于各种废旧锂离子电池	能耗高,电解液仅无害化处理不能回收,且产生大量的含氟废气需要处理
蒸馏-冷凝法	成本低、易于控制和清洁环保	电解液溶剂回收率不高,金属锂盐不能有效地回收
化学法	锂盐回收率高、容易控制和分离	溶剂有损耗,引入新的试剂可能产生新的污染
超临界 CO ₂ 萃取法	回收率高,原料无毒、廉价、易得,安全性能高	设备要求高,投入成本大,不易工业化

3 结束语

目前废旧锂离子电池回收虽然产业化,但是主要集中在正负极金属材料的回收,电解液大多数采用高温热解法进行无害化处理,未对有机溶剂和锂盐进行回收,造成资源的浪费。因此,将废旧锂离子电池全组分回收并转化为高附加值产品将具有显著社会经济价值,但回收过程应注意以下几个方面:

1) 确保废旧锂离子电池拆解过程的安全是回收电解液的前提和基础。电解液中的 LiPF₆ 具有易挥发性、易燃性和毒性,且拆解过程易产生一种无色、有刺激性气味的毒性气体 HF,操作时应做好自身防护,并对电解液回收工艺进行安全性评估。

2) 目前废旧锂离子电池电解液回收利用技术大多还处于实验室阶段。在废旧锂离子电池电解液回收工业化应用过程中如何经济、便捷地再次利用好失效电解液,减小电解液对环境的不利影响,以及实现金属锂资源的回收再利用,是今后工业化应用过程中应重点考虑的一个方向。

3) 近年来锂离子电池种类越来越多,电解液的组分越来越复杂,在对废旧锂离子电池电解液回收工艺的产业化过程中,回收工艺只有适应废旧锂离子电池种类的变化,才能满足市场需求。

[参考文献]

[1] CHEN X P, LUO C B, ZHANG J X, et al. Sustainable Recovery of Metals from Spent Lithium-Ion Batteries: A Green Process[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015, 3(12):3104-3113.

[2] ZUO P A phase field model coupling lithium diffusion and

stress evolution with crack propagation and application in lithium ion batteries [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, 17(1):287-297.

[3] DING X, HUANG X B, JIN J L, et al. Advanced and safer lithium-ion battery based on sustainable electrodes [J]. Journal of Power Sources, 2018, 379:53-59.

[4] ZUO P, ZHAO Y P. Phase field modeling of lithium diffusion, finite deformation, stress evolution and crack propagation in lithium ion battery [J]. Extreme Mechanics Letters, 2016(9):467-479.

[5] Goyal M R, Eilu E. Digital Media and Wireless Communications in Developing Nations: Agriculture, Education, and the Economic Sector[M]. CRC Press, 2019.

[6] YU W H, GUO Y, SHANG Z, et al. A review on comprehensive recycling of spent power lithium-ion battery in China[J]. eTransportation, 2022,11.

[7] ARAMBARRI J, HAYDEN J, ELKURDY M, et al. Lithium ion car batteries: Present analysis and future predictions[J]. Environmental engineering research, 2019, 24(4):699-710.

[8] 王存,袁智勇,王亦伟,等. 退役动力电池梯次利用关键技术概述[J]. 新能源进展,2021,9(4):327-341.

[9] ZENG X, LI J, SINGH N. Recycling of Spent Lithium-Ion Battery: A Critical Review[J]. Critical Reviews in Environmental Science & Technology, 2014, 44(10):1129-1165.

[10] FAN E, LI L, WANG Z, et al. Sustainable recycling technology for Li-ion batteries and beyond: challenges and future prospects[J]. Chemical reviews, 2020, 120(14):7020-7063.

[11] 曹远鹏,张艺博,段建国,等. 废旧锂离子电池钴酸锂正极材料回收研究进展[J]. 中国有色冶金,2022,51

- (5):23-31.
- [12] 苟海鹏,裴忠冶,周国治,等. 火法处理废旧三元锂离子电池工艺研究[J]. 中国有色冶金, 2019, 48(4): 79-83.
- [13] TEBBE J L, FUERST T F, MUSGRAVE C B. Mechanism of hydrofluoric acid formation in ethylene carbonate electrolytes with fluorine salt additives[J]. Journal of Power Sources, 2015, 297(30):427-435.
- [14] JO C H, ST M yung. Efficient recycling of valuable resources from discarded lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2019, 426(30):259-265.
- [15] ANTONIO N, JAN M, MICHAEL K, et al. Toxic Gas Emissions from Damaged Lithium Ion Batteries-Analysis and Safety Enhancement Solution[J]. Batteries, 2016, 2(1):5.
- [16] RAJ T, CHANDRASEKHAR K, KUMAR A N, et al. Recycling of cathode material from spent lithium-ion batteries: challenges and future perspectives[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022:429(5): 1-23.
- [17] SUN L, QIU K. Vacuum pyrolysis and hydrometallurgical process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 194:378-384.
- [18] ZHONG X H, LIU W, HAN J W, et al. Pyrolysis and physical separation for the recovery of spent LiFePO₄ batteries[J]. Waste Management, 2019, 89:83-93.
- [19] TAO R, XING P, LI H Q, et al. Recovery of spent Li-CoO₂ lithium-ion battery via environmentally friendly pyrolysis and hydrometallurgical leaching[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2022, 176: 105921.
- [20] 赖延清,张治安,闫霄林,等. 一种废旧锂离子电池电解液回收方法:CN, 106684487B[P]. 2019-07-02.
- [21] 陈嵩,阮丁山,周游,等. 蒸发-冷凝法回收锂离子电池电解液[J]. 电池, 2022, 52(01):114-117.
- [22] 周立山,刘红光,叶学海,等. 一种回收废旧锂离子电池电解液的方法:CN102496752B[P], 2013-08-28.
- [23] HE K, ZHANG Z Y, ALAI L, et al. A green process for exfoliating electrode materials and simultaneously extracting electrolyte from spent lithium-ion batteries[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 375: 43-51.
- [24] 夏永高,左秀霞,程亚军. 一种废旧动力电池电解液的无害化回收方法:CN110380150B[P]. 2022-01-11.
- [25] 陈亚,曹利涛,关杰豪,等. 一种从锂离子电池废电解液中回收锂的方法:CN108155434A. [P]. 2018-06-12.
- [26] WANG W, CHEN W, LIU H. Hydrometallurgical preparation of lithium carbonate from lithium-rich electrolyte[J]. Hydrometallurgy, 2019, 185: 88-92.
- [27] PENG C, LIU F, WANG Z, et al. Selective extraction of lithium (Li) and preparation of battery grade lithium carbonate (Li₂CO₃) from spent Li-ion batteries in nitrate system[J]. Journal of Power Sources, 2019, 415 (MAR.1):179-188.
- [28] LIU Y, MU D, DAI Y, et al. Analysis on extraction behaviour of lithium-ion battery electrolyte solvents in supercritical CO₂ by gas chromatography[J]. Int. J. Electrochem. Science, 2016, 11(9): 7594-7604.
- [29] LIU Y, MU D, LI R, et al. Purification and characterization of reclaimed electrolytes from spent lithium-ion batteries[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(8): 4181-4187.
- [30] MU D, LIU Y, LI R, et al. Transcritical CO₂ extraction of electrolytes for lithium-ion batteries: optimization of the recycling process and quality-quantity variation[J]. New Journal of Chemistry, 2017, 41(15): 7177-7185.
- [31] MONNIGHOFF X, FRIESEN A, KONERSMANN B, et al. Supercritical carbon dioxide extraction of electrolyte from spent lithium ion batteries and its characterization by gas chromatography with chemical ionization[J]. Journal of Power Sources, 2017, 352: 56-63.
- [32] ROTHERMEL S, GRUTZKE M, MONNIGHOFF X, et al. Electrolyte Extraction-Sub and Supercritical CO₂ [M]. Recycling of Lithium-Ion Batteries. Springer, Cham, 2018: 177-185.
- [33] 王威. 基于超临界 CO₂ 萃取技术的锂离子电池电解液回收及再利用研究[D]. 常州大学, 2021.

(下转第84页)

Study on Recovery of Lithium from Waste Ternary Battery by Sulphating Roasting

LI Guo, WANG Bian, SU Hua

Abstract: Aiming at the problems of long recovery process, high lithium loss rate and low purity in the traditional method of lithium recovery from waste ternary power battery black powder, a process of priority extraction of lithium by sulfation roasting was proposed. In this paper, the thermodynamic feasibility of lithium extraction by sulfation roasting was analyzed. The effects of different sulfate, concentrated sulfuric acid addition, calcination temperature and calcination time on lithium extraction were studied. The results of sulfation roasting experiments of different sulfates show that the lithium yield is about 95% when concentrated sulfuric acid, sodium bisulfate and ammonium sulfate are used for sulfation roasting. The roasted material obtained by adding sodium bisulfate is harder; the roasted material obtained by adding concentrated sulfuric acid is fluffy and honeycomb-like; the material after roasting with ammonium sulfate is powder, which is easy to break, but will produce ammonia gas. Lithium phosphate can not be obtained by roasting with the same amount of sodium sulfate, so concentrated sulfuric acid is selected for sulfation roasting. The optimum conditions for the preferential extraction of lithium are as follows: the amount of concentrated sulfuric acid is 105% of the theoretical amount, the calcination temperature is 600 °C, and the calcination time is 2 h. Under these conditions, the lithium yield can be as high as 95.2%. The prepared lithium carbonate and lithium phosphate have low impurity concentration and high purity.

Key words: sulfated roasting; waste ternary power battery; priority extraction of lithium; black powder; lithium carbonate; lithium phosphate; lithium recovery

(上接第 79 页)

Research Progress on Electrolyte Recovery of Spent Lithium Ion Batteries

LU Xiangfei, FU Qiang, SUN Qiang, WANG Fang, ZHANG Xiaowei, GENG Lekang

Abstract: With the rapid development of electronic products and electric vehicles, spent lithium-ion batteries grow rapidly. At present, most of the research focuses on the recovery of the positive and negative materials of spent lithium ion batteries, while ignoring the recovery and utilization of the electrolyte. Organic solvents and lithium salts in electrolyte have high recovery value. This paper summarized the principle and application of current recovery and treatment methods of spent lithium-ion battery electrolyte, including high-temperature thermolysis, distillation-condensation method, chemical method and supercritical CO₂ extraction method, compared the advantages and disadvantages of different recovery methods, and look forward to the development direction of electrolyte recovery process.

Key words: electrolyte; recycling; high-temperature thermolysis; distillation-condensation method; chemical method; supercritical CO₂ extraction; organic matter