

硫酸化焙烧法回收废旧三元电池中锂的研究

李 国 王 变 苏 华

(中冶瑞木新能源科技有限公司, 河北 唐山 063009)

[摘 要] 针对废旧三元动力电池黑粉中锂回收传统方法存在回收工艺流程长、锂损失率高及纯度低的问题,提出了硫酸化焙烧法优先提锂的工艺。本文分析了硫酸化焙烧法提锂的热力学可行性,研究了不同硫酸盐、浓硫酸加入量、煅烧温度、煅烧时间对提锂效果的影响。不同硫酸盐的硫酸化焙烧实验结果表明,采用浓硫酸、硫酸氢钠、硫酸铵进行硫酸化焙烧,锂收率均为95%左右;加入硫酸氢钠得到的焙烧后料较硬;加入浓硫酸得到的焙烧后料蓬松,呈蜂窝煤状;而加入硫酸铵焙烧后料为粉料,易于破碎,但会产生氨气;加入等量硫酸钠焙烧基本得不到磷酸锂,因此综合考虑选择浓硫酸进行硫酸化焙烧。浓硫酸优先提锂的最佳条件为:浓硫酸加入量为理论量的105%,煅烧温度为600℃,煅烧时间为2h。在此条件下,锂收率可高达95.2%,制备的碳酸锂和磷酸锂的杂质浓度低,纯度高。

[关键词] 硫酸化焙烧; 废旧三元动力电池; 优先提锂; 黑粉; 碳酸锂; 磷酸锂; 锂回收; 新能源

[中图分类号] TF826.3; X705

[文献标志码] A

[文章编号] 1008-5122(2023)01-0080-05

DOI:10.19610/j.cnki.cn11-4011/tf.2023.01.011

0 前言

近年来,我国新能源汽车产业迅猛发展。我国的新能源汽车产业在2011年左右起步,2013—2015年随着普惠式补贴政策的出台,行业迎来爆发式增长。随着2020年“双碳”目标的提出,新能源汽车行业发展更是进入快车道。2021年,我国新能源汽车产销双双突破350万辆,分别达到了354.5万辆和352.1万辆,同比均增长了1.6倍,连续7年位居全球第一。随着新能源汽车的蓬勃增长,废旧动力电池也剧增。2021年,中国理论废旧动力电池退役量为29.4万t;EVTank在白皮书中预计2026年中国理论废旧锂离子电池回收量将达到231.2万t。

2021年,全球钴年产量17万t,我国钴资源95%依赖进口,我国电池行业用钴量占到69%;全球镍年产量为276万t,中国镍消耗量154.2万t,电池行业用镍量约23万t,约占15%^[1]。我国探明锂资源540万t,占世界的13.8%,但主要分布在青藏高

原。我国目前70%锂矿为进口,已成为第二大锂产品生产国和第一大消费国。2021年,我国碳酸锂、氢氧化锂产量分别为24万t、17.5万t,同比增长40.4%、88.6%;碳酸锂消耗量30.34万t,占全球碳酸锂消耗量的65%,其中电池行业消耗的锂资源占比高达66.5%。预计2023年世界新能源汽车销量可达1143.8万辆,带动锂资源消耗量达52.1万tLCE,2020—2023年复合年增长率(CAGR)达到59.0%^[2]。

退役动力电池含有大量重金属、有价金属,若未经过循环利用而肆意丢弃,会带来一系列安全、污染和资源浪费问题,如废旧三元正极材料中含3%~5%锂、8%~15%镍、5%~10%钴和7%~20%锰。因此,回收废旧三元锂离子动力电池材料不仅可以节约资源,保护生态环境,同时对促进锂离子电池行业的可持续发展具有积极意义^[3-5]。

目前工业上传统处理废旧三元动力电池提取锂的方法是采用硫酸及双氧水将废旧三元动力电池黑粉溶解,经化学除杂、萃取分离得到萃余液,萃余液经MVR浓缩蒸发除硫酸钠后添加碳酸钠回收碳酸锂^[6-9]。该工艺流程长,且锂属于原子半径最小最活泼的金属元素,每次液固、液液分离均会有锂夹带,造成锂收率低(仅为60%~70%),且得到碳酸锂的纯度较低。

本文利用锂与其他金属的特性差异,在废旧电池中掺入硫酸或硫酸盐,在马弗炉中煅烧,焙烧后料

[收稿日期] 2022-08-10

[基金项目] 京津冀地区新能源汽车动力蓄电池回收利用试点示范项目

[作者简介] 李国(1981—),男,硕士,中级工程师,主要从事废旧动力电池回收、三元前驱体制备工作。

[引用格式] 李国,王变,苏华.硫酸化焙烧法回收废旧三元电池中锂的研究[J].绿色矿冶,2023,39(1):80-84.

用水浸出,得到硫酸锂溶液,进一步将镍钴锰等微量杂质除去后,加入饱和碳酸钠溶液沉锂,得到高纯工业级碳酸锂,从而提高锂的收率及纯度。

1 实验

1.1 材料与试剂

实验所用原料废旧三元动力电池黑粉来自河南新乡,主要化学成分见表1。实验中使用的试剂为浓硫酸、硫酸氢钠、硫酸铵和硫酸钠,除硫酸铵为分析纯外,其他均为工业纯。

表1 实验所用废旧三元动力电池黑粉的主要化学成分

| 元素 | Ni | Co | Li | Al | Cu | C |
|----|------|------|------|-----|------|-------|
| 含量 | 12.1 | 5.41 | 3.43 | 4.2 | 1.67 | 37.89 |

1.2 实验方法和步骤

优先提锂工艺流程如图1所示。将100 g黑粉与浓硫酸或硫酸盐按一定比例混合均匀,在设定温度和时间下于马弗炉中进行焙烧,焙烧后料经破碎筛分后放置于烧杯中,按一定液固比与水混合后,放置于设定温度的水浴锅中进行水浸提锂,得到的水浸液加入一定量的氢氧化钠进行除杂,在得到的除杂后液中加入过量的磷酸钠将除杂后液中的锂转化为磷酸锂沉淀,再将沉淀得到的磷酸锂烘干后,称量其质量,用以计算锂回收率,计算公式见式(1)。

$$\text{锂收率} = (m_1 * 6.94 * 3 / M_1) / (m_2 * x) \quad (1)$$

式中, M_1 为磷酸锂分子量; m_1 为回收得到的磷酸锂重量; m_2 为黑粉重量; x 为黑粉中锂重量百分含量,%。

1.3 反应原理

废旧三元动力电池黑粉与硫酸焙烧,可能发生的反应见式(2)。



依据吉布斯自由能函数关系式^[10], Li_2MeO_2 硫酸化焙烧的 $\Delta_r G^\theta - T$ 关系如图2所示。

由图2可知,在标准状态下反应式(2)在800 K (527 °C)时 $\Delta_r G^\theta = 0$;反应温度大于527 °C,反应式(2)即可进行,证明硫酸化焙烧在原理上可行。根据王大辉等^[11-12]研究,硫酸化焙烧可以将正极材料中的镍、钴、锰全部转变为硫酸盐,因此硫酸化焙烧中硫酸根不可过量,否则会导致镍、钴、锰随锂浸出,达不到优先提锂目的。按一定比例将浓硫酸或硫酸盐与黑粉混合后煅烧,将锂转变为硫酸锂,而其中的

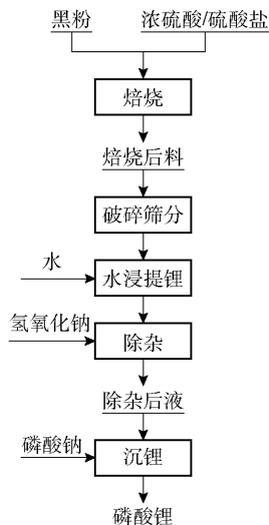


图1 优先提锂工艺流程图

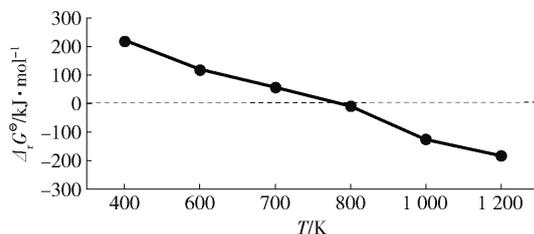


图2 LiMeO_2 硫酸化焙烧的 $\Delta_r G^\theta - T$ 关系图

镍、钴、锰转化为低价氧化物,然后通过水浸即可实现锂的优先提取。

2 实验结果与讨论

2.1 不同形式硫酸盐对提锂的影响

取100 g黑粉,按照黑粉中锂含量所需硫酸根理论量的105%分别加入浓硫酸、硫酸氢钠、硫酸铵和硫酸钠并充分混匀,在温度600 °C下焙烧2 h,得到焙烧后料经破碎筛分后按照液固比5:1进行水浸,水浸液加氢氧化钠调整pH值至10除杂,除杂后液加入磷酸钠得到磷酸锂,考察不同硫酸盐对提锂的影响,结果如图3所示。

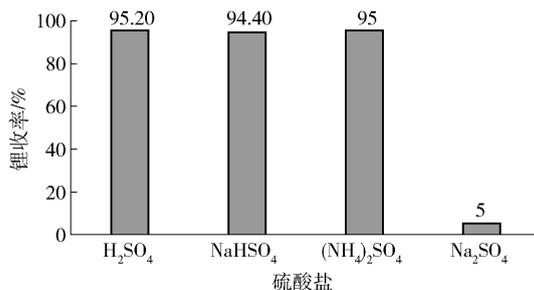


图3 不同硫酸根与锂收率关系

由图3可知,在同样条件下焙烧,加入同量的浓

硫酸、硫酸氢钠和硫酸铵, 锂收率均为 95% 左右, 加入硫酸氢钠得到的焙烧后料较硬, 加入浓硫酸得到的焙烧后料蓬松, 呈蜂窝煤状, 而加入硫酸铵得到的焙烧后料为粉料, 易于破碎, 这是因为在高温下硫酸铵焙烧分解产生大量气体, 使黑粉变成疏松多孔样, 但是硫酸铵焙烧会产生氨气。在同样条件下, 加入等量硫酸钠进行硫酸化焙烧, 基本得不到磷酸锂, 说明硫酸钠无法进行硫酸化焙烧。

综上所述, 采用浓硫酸和硫酸铵进行硫酸化焙烧的效果最好, 但考虑到成本及尾气治理等因素, 优选浓硫酸进行硫酸化焙烧。

2.2 不同浓硫酸加入量对提锂的影响

取 100 g 黑粉, 按照黑粉中锂含量所需硫酸根理论量的 95%、100%、105% 和 110% 加入浓硫酸, 在温度 600 °C 下焙烧 2 h, 得到的焙烧后料经破碎筛分后按照液固比 5:1 进行水浸, 水浸液加氢氧化钠调整 pH 值至 10 除杂, 除杂后液加入磷酸钠得到磷酸锂, 考察不同浓硫酸加入量对提锂的影响, 结果如图 4 所示。

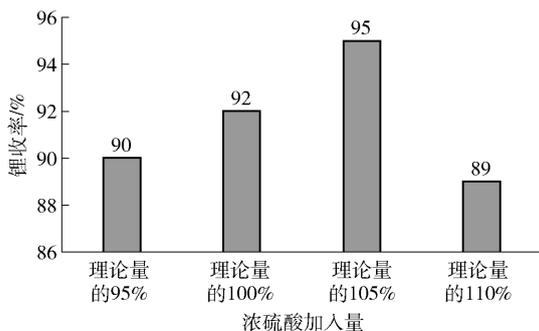


图 4 不同浓硫酸添加量与锂收率的关系

由图 4 可知, 当浓硫酸添加量为黑粉中锂含量所需硫酸根理论量的 95% ~ 100% 时, 水浸液为无色, 加入氢氧化钠调 pH 仅有微量浑浊, 说明水浸液中仅有少量有价金属杂质变成了沉淀, 过滤后添加磷酸钠得到磷酸锂, 锂收率均为 90% 以上; 当浓硫酸添加量为理论量的 105% 时, 浸出液略成黄色, 加入氢氧化钠调 pH 有少量沉淀, 过滤后添加磷酸钠得到磷酸锂, 锂收率为 95%; 当浓硫酸添加量为 110% 时, 水浸液呈黄褐色, 加入氢氧化钠调 pH 有较多沉淀产生, 过滤后添加磷酸钠得到磷酸锂, 锂收率仅 89%。这说明随着硫酸加入量的增加, 在硫酸化焙烧时, 有镍、钴和锰开始变为硫酸盐, 且硫酸过量越多, 水浸出的硫酸镍、硫酸钴、硫酸锰越多, 但当浓硫酸量少于理论量时, 硫酸化焙烧不完全, 水浸渣中还有锂存在。因此废旧三元电池黑粉优先提锂时

最优浓硫酸加入量宜为理论量的 105%。

2.3 不同煅烧温度对提锂的影响

取 100 g 黑粉, 按照黑粉中锂含量所需硫酸根理论量的 105% 加入浓硫酸并充分混匀, 在不同温度下焙烧 2 h, 得到的焙烧后料经破碎筛分后按照液固比 5:1 进行水浸, 水浸液加氢氧化钠调整 pH 至 10 除杂, 除杂后液加入磷酸钠得到磷酸锂, 考察不同煅烧温度对提锂的影响, 结果如图 5 所示。

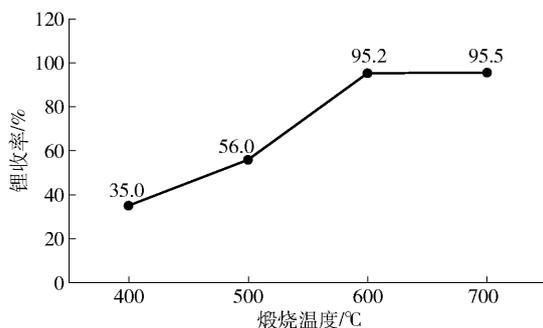


图 5 不同煅烧温度与锂收率的关系

由图 5 可知, 在温度 400 °C 下煅烧 2 h, 锂收率仅 35%, 反应基本没有发生; 随着温度的升高, 锂收率快速增加。在温度 600 °C 下煅烧 2 h, 锂收率达到 95.2%; 在温度 700 °C 下煅烧 2 h, 锂收率达到 95.5%。这说明随着温度升高, 锂收率快速提高, 但温度超过 600 °C 以后, 再提高温度对提锂效率没有显著帮助, 且会增加能耗, 因此, 优选 600 °C 作为硫酸化焙烧的最佳反应温度。

2.4 不同煅烧时间对提锂的影响

取 100 g 黑粉, 按照黑粉中锂含量所需硫酸根理论量的 105% 加入浓硫酸并充分混匀, 在温度 600 °C 下焙烧不同时间, 得到的焙烧后料经破碎筛分后按照液固比 5:1 进行水浸, 水浸液加氢氧化钠调整 pH 至 10 除杂, 除杂后液加入磷酸钠得到磷酸锂, 考察不同煅烧时间对提锂的影响, 结果如图 6 所示。

由图 6 可知, 在同样条件下, 当煅烧时间为 1 h 时, 锂收率为 85%; 当煅烧时间为 2 h 时, 锂收率达

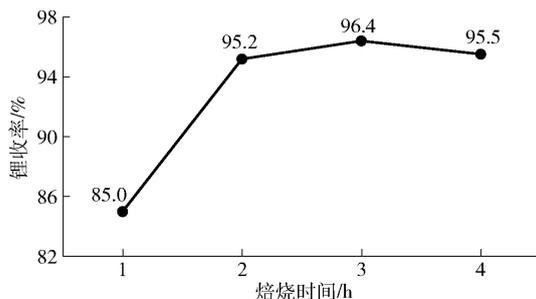


图 6 不同的焙烧时间与锂收率关系

到95.2%；继续延长反应时间，锂收率增加不明显。这说明随着煅烧时间的延长，锂收率逐渐增加，硫酸化焙烧2 h即可反应完全，再增加焙烧时间，对锂收率没有显著帮助，且会增加电耗、降低产能，因此，选择2 h为最佳硫酸化焙烧时间。

2.5 优化条件实验

综上所述，黑粉优先提锂的最佳条件为：选取

浓硫酸进行硫酸化焙烧，浓硫酸加入量为理论量的105%，煅烧温度为600℃，煅烧时间为2 h。采用最佳工艺条件制备得到的磷酸锂和碳酸锂分析结果见表2，碳酸锂XRD图如图7所示。由表2可知，制备的磷酸锂和碳酸锂的纯度高，杂质浓度低；由图7可知，制备后产品的主要成分是碳酸锂。

表2 磷酸锂和碳酸锂的成分分析

| 元素含量/% | Ni | Co | Ca | Fe | Al | Li | P | F | Na | H ₂ O |
|--------|----|----|------|----|------|------|--------|------|------|------------------|
| 碳酸锂 | - | - | 0.20 | - | 0.04 | 17.8 | 0.001 | 0.35 | 0.64 | 14.7 |
| 磷酸锂 | - | - | 0.22 | - | 0.05 | 17.4 | 26.600 | 0.08 | 0.32 | 12.3 |

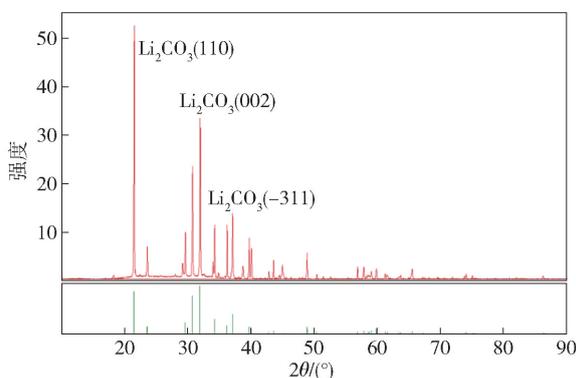


图7 碳酸锂的XRD图

3 结论

1) 采用浓硫酸、硫酸氢钠、硫酸铵进行硫酸化焙烧，锂收率均为95%左右；采用硫酸钠焙烧基本得不到磷酸锂。加入硫酸氢钠得到的焙烧后料较硬；加入浓硫酸得到的焙烧后料蓬松，呈蜂窝煤状；而加入硫酸铵焙烧后料为粉料，易于破碎，但会产生氨气；因此选择浓硫酸进行硫酸化焙烧较好。

2) 按照黑粉中锂含量理论耗酸量的105%加入浓硫酸，在温度600℃下置于马弗炉中焙烧2 h，得到焙烧后料经破碎筛分后按照液固比5:1进行水浸，锂收率可高达95.2%。

3) 焙烧后料为镍、钴、锰低价氧化物，在后续酸浸出时大幅减少了还原剂的加入。

4) 硫酸化焙烧法提锂对废旧三元动力电池黑粉适应性强，无论锂处于何种状态，均可提取，但要注意的是硫酸化焙烧腐蚀性强，对金属设备腐蚀严重。

[参考文献]

[1] 中国有色金属工业协会:2021年中国原生镍消费量占

全球消费总量的56% [EB/OL]. [2022-3-17]. <https://baijiahao.baidu.com/s?id=1727539248426550854&wfr=spider&for=pc>.

- [2] 郑连声,张珂. 2022年锂资源行业研究报告[R/OL]. https://libattery.ofweek.com/2022-10/ART-36001-8420-30575751_3.html
- [3] 王英东,杨敬增,张承龙,等. 退役动力磷酸铁锂电池梯次利用的情况分析与建议[J]. 再生资源与循环经济, 2017(4):23-26.
- [4] 曾诗涵,张继享,吴燕芳,等. 退役动力电池磷酸铁锂正极材料的应用现状和回收利用技术[J]. 再生资源与循环经济, 2022, 15(3):28-32.
- [5] 韩路,贺狄龙,刘爱菊,等. 动力电池梯次利用研究进展[J]. 电源技术, 2014, 38(3):548-550.
- [6] 陈学刚,苟海鹏,王传龙,等. 一种废旧锂离子电池黑粉的回收方法及系统:CN111118296A[P]. 2020-05-08.
- [7] 赵春龙,孙峙,郑晓洪,等. 碳酸锂的制备及其纯化过程的研究进展[J]. 过程工程学报, 2018, 18(1):20-28.
- [8] 祝增虎,朱朝梁,温现明,等. 碳酸锂生产工艺的研究进展[J]. 盐湖研究, 2008, 16(3):64-72.
- [9] 冯炎飞,陶帅,章方灵,等. 一种从电池料萃余液中回收制备粗制碳酸锂的方法:CN113582206A[P], 2021-11-02.
- [10] 叶大伦,胡建华. 实用无机物热力学数据手册(第2版)[M]. 北京:冶金工业出版社, 2002.
- [11] 王大辉,王利. 锂离子电池正极材料废料盐化焙烧及硫酸钠的作用[J]. 粉末冶金工业, 2013, 23(5):42-45.
- [12] 陈武超,张荣荣,李伟鑫,等. 用氨化P507从三元锂电池电极材料硫酸浸出液中提纯浓缩镍钴锰[J]. 广东化工, 2020, 47(2):49-51.

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