

引用格式:李明川. 废旧三元锂离子电池多级破碎及热解预处理工艺技术研究[J]. 有色设备, 2024, 38(6): 22-28.

LI Mingchuan. Research on multi-stage shredding and pyrolysis pre-treatment technology for spent ternary lithium-ion battery[J]. Nonferrous Metallurgical Equipment, 2024, 38(6): 22-28.

废旧三元锂离子电池多级破碎及热解预处理 工艺技术研究

李明川

(中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

[摘要] 本文以废旧 18650 三元锂离子电池为原料,通过开展多级破碎试验和热解试验,研究了破碎和热解处理过程中有价金属含量的变化以及物相组成的变化,并对预处理工艺过程中产生的 HF 气体和 VOCs 气体浓度进行测定。结果表明,通过多级破碎工艺可以从废旧电池中有效分离出塑料薄膜、铜铝粉、金属外壳以及黑粉,黑粉经热解处理时对物料中氟元素和磷元素的脱除效果并不理想。随着热解反应温度的提高,热解产物中出现了明显的镍、钴的特征峰。经“活性炭+碱吸收”装置处理后,热解尾气中 HF 的最大脱除率为 85.94%, VOCs 气体的最大脱除率为 84.08%。经过热解预处理得到的热解产物可以直接送入湿法工序进一步回收锂、镍、钴、锰等有价值金属元素。本研究的试验现象和结论可为工业生产的设计提供一定的参考和指导。

[关键词] 三元锂离子电池; 破碎; 热解; 回收; 电解液; 尾气处理

[中图分类号] TM912

[文献标志码] A

[文章编号] 1003-8884(2024)06-0022-07

DOI: 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2024.06.003

0 引言

锂离子电池主要由正极(含镍、钴、锰、铝等金属或氧化物)、负极(含碳材料和铜)、隔膜(PP 或 PE)、电解液(含有机氟化物)以及外壳组成。石墨为锂离子电池负极的主要材料,而锂离子电池可根据其正极材料的不同分类为钴酸锂电池(LiCoO_2)、锰酸锂电池(LiMn_2O_4)、磷酸铁锂电池(LiFePO_4)和三元电池($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$)。相较于铅酸电池、镍镉电池、镍氢电池等二次电池,锂离子电池以其能量密度大、循环寿命长、自放电率低等优势,已经广泛应用于便携式电子信息产品、电动工具、电动汽车和电网存储等多个行业领域^[1-3]。在便携式电子信息产品中,锂离子电池的使用寿命为 3~5 年,而在电动汽车中的使用寿命为 5~10 年。由于我国每年锂、镍、钴、锰等资源存在严重短缺,需要依赖进口资源。从资源利用的角度出发,报废后的锂离子电池

中含有锂、镍、钴、锰等金属资源。因此,如何有效回收这些有价值金属元素,已成为当今研究的热点^[4-5]。

从环境保护的角度来看,废旧锂离子电池中含有大量的电解液、黏结剂和隔膜等有机物,如果处理不当,还会对生态环境造成严重的污染^[6]。例如,锂离子电池电解液中常见的有机溶剂组分碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二甲酯(DMC),二者属于高度易燃的溶剂,且接触水和空气会大量挥发,严重污染空气质量,危害人类身体健康;电解质中的 LiPF_6 与水反应会生成有毒物质 HF 和 P_2O_5 ;隔膜中的聚偏氟乙烯属于难降解材料,其燃烧处理过程中,会释放有毒物质 HF,如果处理不当会引发氟污染^[7-9]。因此,无论是基于资源可持续利用考量,还是从环境保护的角度出发,都有必要对废旧的锂离子电池进行无害化资源回收处理^[10-12]。

本文以废旧 18650 三元锂离子电池作为研究对象,采用多级破碎工艺实现废旧电池的初步分选分离,进一步通过热解工艺消解电池中的有机电解液、黏结剂等难分离成分,最终得到可以进一步用于湿法提纯处理的含锂、镍、钴、锰等有价值金属元素的原料。

[收稿日期] 2024-09-06

[第一作者] 李明川(1975—),男,陕西西安人,工程师,大学本科,主要从事火法冶炼设计研发工作。

1 试验原料与装置

试验使用的原料是废旧 18650 三元锂离子电池,单个电池重量约为 43 g,电池正极材料为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 。试验的工艺流程如图 1 所示,主要设备包括多级破碎装置、热解炉、活性炭吸附装置和碱吸收装置,其中试验用多级破碎装置由输送机、撕碎机、破碎机、引风机、气流分选机、隔膜纸集料器、脉冲除尘器、摇摆筛、振动筛、集料器、UV 光解设备等设备组成。废旧锂离子电池经多级破碎后可得到铜铝金属粉、金属外壳、隔膜纸以及黑粉,其中黑粉进一步通过热解处理工艺可以得到热解产物,热解产生的尾气经活性炭吸附和碱吸收处理后排空。

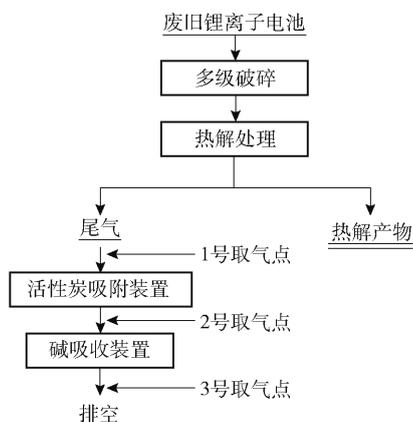


图 1 工艺流程图

Fig.1 Flow chart of the process

2 试验方法

试验前该批次电池已经过放电处理。试验时,采用多级破碎装置对 70 kg 废旧锂离子电池进行分选分离,废旧 18650 电池首先通过输送机送入撕碎机进行撕碎,撕碎后的电池随后进入破碎机进行破碎,同时将电池内部的正负极片及隔膜纸打分散。打散后的物料经引风机进入集料器,通过脉冲除尘器把破碎过程中产生的粉尘收集干净;进入集料器的物料经过气流分选机对隔膜纸进行收集,而其他物料则通过摇摆筛、振动筛等组合工艺进一步分离回收,以实现资源的高效利用。破碎过程中对 UV 光解设备前后的 VOCs 气体和 HF 气体浓度进行测定,分析 UV 光解设备的光解效率。

废旧 18650 三元锂离子电池经过多级破碎处理过程中,塑料隔膜被抽入隔膜纸集料器中,部分物料

分散在多级破碎装置中,塑料隔膜和部分物料损失无法完全回收,最终经破碎处理获得铜铝粉 6 kg、金属外壳 11.88 kg、黑粉 31.2 kg。选取 550 °C、600 °C 和 650 °C 对电池黑粉进行热解试验,热解过程中利用活性炭吸附装置和碱吸收装置处理热解过程中产生的尾气。分别选取位于热解装置出气口(1 号取气点)、活性炭装置出气口(2 号取气点)、碱吸收装置出气口(3 号取气点)对 VOCs 气体和 HF 气体浓度进行测定,进而分析热解尾气中二者的变化趋势。

3 分析方法

VOCs 气体浓度测定过程中,使用气体采样袋采集气体,利用气相色谱-质谱联用仪进行成分分析(HJ734—2014);HF 气体浓度测定过程中,需要以 0.5 L/min 的取气速率取 10 L 气体进行分析,采用离子色谱法(HJ688—2013)进行 HF 含量标定。

4 结果与分析

4.1 多级破碎分选试验

4.1.1 多级破碎产物成分分析

多级破碎产物包括铜铝粉、金属外壳和黑粉,其中铜铝粉可通过重选分离技术进一步分离得到铜粉和铝粉,金属外壳可以通过火法冶炼工艺进一步回收金属铁,黑粉经过热解处理和湿法浸出进一步回收锂、镍、钴、锰等有价值元素。

对黑粉中的主要成分进行分析,结果如表 1 所示。其中 Li 含量为 3.36%、Ni 含量为 22.974%、Co 含量为 15.683%、Mn 含量为 15.099%、Cu 含量为 8.543%、Al 含量为 4.406%、Fe 含量为 0.924%、F 含量为 4.962%、P 含量为 1.245%。部分铜箔和铝箔在破碎过程中会夹杂在正负极材料中,难以得到有效分离。此外,在多级破碎处理废旧 18650 锂离子电池的过程中,会伴随着明显的刺激性气体产生。

4.1.2 破碎过程中气体分析

在破碎过程中产生的气体,对其 VOCs 浓度和 HF 浓度进行了测定,结果如表 2 所示。本次试验共有 2 个取气点,分别位于 UV 光解设备处理之前(1#取气点)和处理之后(2#取气点)。UV 光解设备是利用特制波段(157 ~ 189 nm)的高能紫外线光束照射有机废气和恶臭气体,快速裂解废气和恶臭气体的分子键,使其降解转化成低分子化合物、水分子和二氧化碳。

表1 黑粉中主要元素分析结果表

Table 1 Analysis results of main elements in black powder

物料名称	成分/wt%								
	Li	Ni	Co	Mn	Cu	Al	Fe	F	P
黑粉	3.36	22.974	15.683	15.099	8.543	4.406	0.924	4.962	1.245

表2 破碎过程中气体分析结果

Table 2 Results of gas analysis during crushing process

取气点	废气平均温度/ ℃	废气平均流速/ ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	HF 浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	HF 排放速率/ ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$)	VOCs 浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	VOCs 排放速率/ ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$)
1#	33	21.0	6.74	0.0544	230	1.86
2#	33	26.1	0.29	2.90×10^{-3}	67.9	0.679

电池破碎后,产生的 HF 浓度为 $6.74 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、VOCs 浓度为 $230 \text{ mg}/\text{m}^3$,HF 和 VOCs 的排放速率分别为 $0.0544 \text{ kg}/\text{h}$ 和 $1.86 \text{ kg}/\text{h}$ 。经过 UV 光解处理后,HF 的浓度降低至 $0.29 \text{ mg}/\text{m}^3$,VOCs 的浓度降低至 $67.9 \text{ mg}/\text{m}^3$,相应的排放速率分别为 $2.90 \times 10^{-3} \text{ kg}/\text{h}$ 和 $0.679 \text{ kg}/\text{h}$ 。通过对比排放速率的数值,经 UV 光解处理后,HF 的脱除率为 94.69%,VOCs 的脱除率为 63.49%。

破碎过程中,1#取气点和2#取气点的 VOCs 气体成分组成分别见表3、表4。18650 电池在破碎过程中产生的 VOCs 气体中,含量较高的成分包括苯(C_6H_6 , $151 \text{ mg}/\text{m}^3$)、乙酸乙酯($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, $40.7 \text{ mg}/\text{m}^3$)、甲苯(C_7H_8 , $24.8 \text{ mg}/\text{m}^3$)、环戊酮($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$, $4.08 \text{ mg}/\text{m}^3$)、丙酮(CH_3COCH_3 , $2.83 \text{ mg}/\text{m}^3$)、苯乙烯(C_8H_8 , $2.17 \text{ mg}/\text{m}^3$)、乙苯($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$, $1.91 \text{ mg}/\text{m}^3$)和正庚烷(C_7H_{16} , $1.13 \text{ mg}/\text{m}^3$)。经过 UV 光解处理后,VOCs 气体中含量较高的成分包括乙酸乙酯($58.8 \text{ mg}/\text{m}^3$)和正庚烷($7.96 \text{ mg}/\text{m}^3$)。

在破碎过程中,产生的 VOCs 气体均为刺激性气体或带有芳香味气体。一旦试验人员吸入该有毒气体,会引发强烈的晕眩、恶心、咽痛与乏力等症状,同时这些有毒气体还会刺激人的眼睛和皮肤,使人产生不适感。因此,在破碎过程中,必须做好有毒气体的无害化处理措施。破碎设备应尽可能做到密闭处理,并配备气体吸附及净化设备。除此之外,放置破碎设备的厂房还应确保良好的通风条件,以进一步降低潜在风险。

表3 1#取气点 VOCs 气体检测结果

Table 3 VOCs gas detection results at 1# gas extraction point

检测项目	测定值/ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	检测项目	测定值/ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)
丙酮	2.83	邻二甲苯	0.205
异丙醇	0.099	乙苯	1.91
正己烷	0.287	对间二甲苯	0.496
乙酸乙酯	40.7	2-庚酮	0.089
苯	151	苯乙烯	2.17
六甲基二硅 氧烷	0.017	丙二醇单甲醚 乙酸酯/乳酸乙酯	<0.007
3-戊酮	0.125	苯甲醚	<0.003
正庚烷	1.13	苯甲醛	0.008
甲苯	24.8	1-癸烯	<0.003
环戊酮	4.08	2-壬酮	<0.003
乙酸丁酯	0.084	1-十二烯	0.010

4.2 热解试验结果分析

4.2.1 热解产物成分分析

以多级破碎工序产出的黑粉为原料,分别在 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下开展 10 kg 级热解试验。圆柱形电池黑粉的热解失重率如图2所示,在 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下,物料的热解失重率分别为 12.35%、14.30% 和 13.80%。当反应温度高于 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,热解失重率受反应温度影响较小。

对热解处理后的黑粉物料中的有价金属元素进

表 4 2#取气点 VOCs 气体检测结果

Table 4 VOCs gas detection results at 2# gas extraction point

检测项目	测定值/ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	检测项目	测定值/ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)
丙酮	0.41	邻二甲苯	0.007
异丙醇	0.507	乙苯	<0.006
正己烷	0.059	对间二甲苯	0.010
乙酸乙酯	58.8	2-庚酮	<0.001
苯	0.043	苯乙烯	0.012
六甲基二硅	0.002	丙二醇单甲醚	<0.007
氧烷	0.002	乙酸酯/乳酸乙酯	<0.007
3-戊酮	0.055	苯甲醚	<0.003
正庚烷	7.96	苯甲醛	<0.007
甲苯	0.023	1-癸烯	0.005
环戊酮	0.011	2-壬酮	<0.003
乙酸丁酯	0.003	1-十二烯	0.020

行分析检测,结果如表 5 所示。经过热解处理后黑粉物料中 Li 含量为 3.45% ~ 3.86%、Ni 含量为 20.424% ~ 23.785%、Co 含量为 13.712% ~ 15.948%、Mn 含量为 13.890% ~ 15.659%、Cu 含量为 8.815% ~ 10.577%、Al 含量为 4.660% ~ 7.102%、Fe 含量为 0.902% ~ 1.272%、F 含量为

表 5 热解后的黑粉中有价元素分析检测结果

Table 5 Analysis results of valuable elements in black powder after pyrolysis

热解温度	Li	Ni	Co	Mn	Cu	Al	Fe	F	P
550 °C	3.45	23.785	15.948	15.659	8.815	4.660	0.902	2.284	1.063
600 °C	3.82	20.694	14.475	14.524	10.114	7.102	1.272	3.206	0.744
650 °C	3.86	20.424	13.712	13.890	10.577	7.035	1.196	4.735	0.867

不同热解温度下热解产物的 XRD 图谱如图 3 所示。当反应温度为 500 °C 时,热解产物主要由 C、Cu、Al、CoO、MnO、 $\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}$ 、 $\text{Li}_{1.15}(\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x})_{0.85}\text{O}_2$ 等物相组成。随着反应温度的提高,CoO、 $\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}$ 、 $\text{Li}_{1.15}(\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x})_{0.85}\text{O}_2$ 逐渐与碳发生还原反应,产物中出现 Ni、Co 的特征峰。

4.2.2 热解过程中气体分析

如图 1 所示,在 600 °C 黑粉热解的过程中,对热解过程中产生的尾气进行分析。试验过程中一共有 3 个取气点,每个取气点分别测量 2 次数据,气体分

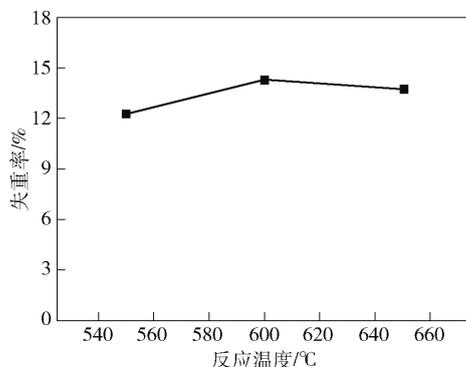


图 2 黑粉热解失重率

Fig. 2 Ratio of weight loss caused by pyrolysis black powder

2.284% ~ 4.735%、P 含量为 0.744% ~ 1.063%。根据元素含量检测结果可知,经过热解处理后 F 元素的挥发率为 18.25% ~ 60.95%、P 元素的挥发率 27.57% ~ 54.89%,在热解处理过程中,对物料中氟元素和磷元素的脱除效果并不理想。还原过程中 F 可能和金属铝形成 AlF_3 ,该物质在还原气氛下可以稳定存在,且沸点为 1537 °C,难以挥发进入烟气。由上述试验结果可知,废旧锂离子电池中的 F 元素和 P 元素在热解过程无法完全脱除,必然会伴随着物料进入下一步湿法工序,因此有必要关注湿法工艺废水中 F、P 的含量。

析数据如表 6 所示,热解尾气中 HF 的初始浓度平均值为 $0.65 \text{ mg}/\text{m}^3$,VOCs 的初始浓度平均值为 $84.35 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。经过“活性炭吸附 + 碱吸收”装置,热解尾气中 HF 的最大脱除率为 85.94%,VOCs 气体的最大脱除率为 84.08%。

在热解过程中,1#、2#、3#取气点的 VOCs 成分如表 7 至表 12 所示。对于 1#取气点,VOCs 的主要成分由苯、甲苯、乙酸乙酯、丙酮、苯乙烯、乙苯等组成;对于 2#取气点,VOCs 的主要成分由苯、甲苯、乙酸乙酯、苯乙烯、乙苯等组成;对于 3#取气点,VOCs

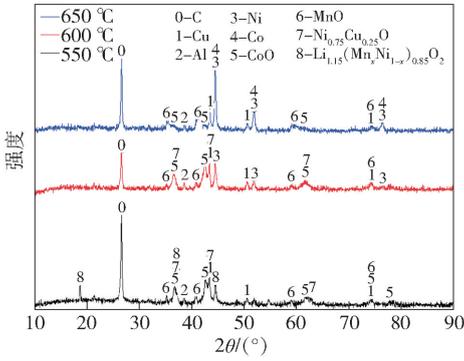


图3 热解产物 XRD 图谱

Fig.3 XRD pattern of pyrolysis products

表6 热解过程气体分析结果

Table 6 Gas analysis results of the pyrolysis process

取气点	温度/°C	HF 浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	VOCs 浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)
1#-1	20	0.66	85.8
2#-1	20	0.61	27.7
3#-1	20	0.26	17.7
1#-2	20	0.64	82.9
2#-2	20	0.38	27.6
3#-2	20	0.09	13.2

表7 1#-1 点 VOCs 气体成分分析结果

Table 7 VOCs gas detection results at 1#-1 gas extraction point

检测项目	检测结果/ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	检测项目	检测结果/ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)
丙酮	1.32	邻二甲苯	0.303
异丙醇	0.992	乙苯	1.97
正己烷	0.235	对间二甲苯	0.603
乙酸乙酯	3.45	2-庚酮	<0.001
苯	59.3	苯乙烯	3.04
六甲基二硅	0.059	丙二醇单甲醚	<0.007
氧烷	0.059	乙酸酯/乳酸乙酯	<0.007
3-戊酮	0.024	苯甲醚	<0.003
正庚烷	0.706	苯甲醛	0.080
甲苯	12.3	1-癸烯	0.006
环戊酮	1.39	2-壬酮	0.026
乙酸丁酯	0.050	1-十二烯	0.022

表8 1#-2 点 VOCs 气体成分分析结果

Table 8 VOCs gas detection results at 2#-1 gas extraction point

检测项目	检测结果/ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	检测项目	检测结果/ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)
丙酮	3.56	邻二甲苯	0.527
异丙醇	0.955	乙苯	2.08
正己烷	0.379	对间二甲苯	0.915
乙酸乙酯	10.6	2-庚酮	0.099
苯	39.6	苯乙烯	4.67
六甲基二硅	0.004	丙二醇单甲醚	0.527
氧烷	0.004	乙酸酯/乳酸乙酯	0.527
3-戊酮	0.194	苯甲醚	<0.003
正庚烷	2.69	苯甲醛	0.138
甲苯	15.8	1-癸烯	<0.003
环戊酮	0.59	2-壬酮	<0.003
乙酸丁酯	0.050	1-十二烯	0.017

表9 2#-1 点 VOCs 气体成分分析结果

Table 9 VOCs gas detection results at 2#-1 gas extraction point

检测项目	检测结果/ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	检测项目	检测结果/ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)
丙酮	0.72	邻二甲苯	0.086
异丙醇	0.030	乙苯	0.580
正己烷	0.145	对间二甲苯	0.172
乙酸乙酯	1.62	2-庚酮	0.035
苯	17.3	苯乙烯	0.682
六甲基二硅	0.014	丙二醇单甲醚	0.011
氧烷	0.014	乙酸酯/乳酸乙酯	0.011
3-戊酮	0.027	苯甲醚	<0.003
正庚烷	0.310	苯甲醛	0.016
甲苯	4.89	1-癸烯	<0.003
环戊酮	0.937	2-壬酮	<0.003
乙酸丁酯	0.050	1-十二烯	<0.008

的主要成分由苯、甲苯、乙酸乙酯、苯乙烯、乙苯等组成,2#点和3#点的 VOCs 的主要成分相似,但是 3#点的主要成分明显低于 2#点。根据电池工业污染物排放标准(GB30484—2013),对于锂离子/锂电池

表 10 2#-2 点 VOCs 气体成分分析结果

Table 10 VOCs gas detection results at 2#-2 gas extraction point

检测项目	检测结果/ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	检测项目	检测结果/ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)
丙酮	0.36	邻二甲苯	0.126
异丙醇	1.11	乙苯	0.478
正己烷	1.44	对间二甲苯	0.209
乙酸乙酯	0.200	2-庚酮	0.025
苯	17.2	苯乙烯	0.793
六甲基二硅 氧烷	0.034	丙二醇单甲醚 乙酸酯/乳酸乙酯	<0.007
3-戊酮	0.058	苯甲醚	0.024
正庚烷	0.066	苯甲醛	0.034
甲苯	5.14	1-癸烯	0.008
环戊酮	0.244	2-壬酮	0.012
乙酸丁酯	0.026	1-十二烯	<0.008

表 11 3#-1 点 VOCs 气体成分分析结果

Table 11 VOCs gas detection results at 3#-1 gas extraction point

检测项目	检测结果/ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	检测项目	检测结果/ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)
丙酮	0.38	邻二甲苯	0.076
异丙醇	0.019	乙苯	0.520
正己烷	0.172	对间二甲苯	0.143
乙酸乙酯	0.995	2-庚酮	0.025
苯	10.5	苯乙烯	0.559
六甲基二硅 氧烷	0.011	丙二醇单甲醚 乙酸酯/乳酸乙酯	<0.007
3-戊酮	0.014	苯甲醚	<0.003
正庚烷	0.066	苯甲醛	0.027
甲苯	3.56	1-癸烯	<0.003
环戊酮	0.612	2-壬酮	<0.003
乙酸丁酯	0.044	1-十二烯	<0.008

企业,要求其非甲烷总烃排放浓度低于 $50 \text{ mg}/\text{m}^3$,本次热解尾气处理后符合其排放要求。

5 结论

本文针对废旧 18650 三元锂离子电池开展了多

表 12 3#-2 点 VOCs 气体成分分析结果

Table 12 VOCs gas detection results at 3#-2 gas extraction point

检测项目	检测结果/ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	检测项目	检测结果/ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)
丙酮	0.23	邻二甲苯	0.157
异丙醇	0.068	乙苯	0.631
正己烷	0.209	对间二甲苯	0.243
乙酸乙酯	0.728	2-庚酮	0.026
苯	5.79	苯乙烯	1.48
六甲基二硅 氧烷	0.010	丙二醇单甲醚 乙酸酯/乳酸乙酯	<0.007
3-戊酮	0.010	苯甲醚	0.014
正庚烷	0.187	苯甲醛	0.068
甲苯	3.00	1-癸烯	0.005
环戊酮	0.359	2-壬酮	<0.003
乙酸丁酯	0.020	1-十二烯	0.014

级破碎试验,通过破碎得到了铜铝粉、金属外壳以及黑粉。随后,以多级破碎所得的黑粉为原料,在 $550 \sim 650 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下对其进行热解处理,利用活性炭吸附装置和碱吸收装置处理了热解尾气,并研究了热解处理过程中有价金属含量的变化以及物相组成的演变。基于上述试验结果和数据分析,主要得到了以下结论。

1) 废旧 18650 锂离子电池在破碎过程中会释放出刺激性的气体。因此,有必要对破碎过程实施封闭管理,并确保对产生的尾气进行有效的净化处理。

2) 多级破碎分选得到黑粉经热解后,主要物相由 C、Cu、Al、CoO、MnO、 $\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}$ 、 $\text{Li}_{1.15}(\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x})_{0.85}\text{O}_2$ 等组成。

3) 通过采用“活性炭 + 碱吸收”装置进行处理后,热解尾气中 HF 的最大脱除率为 85.94%,VOCs 气体的最大脱除率为 84.08%。

4) 在黑粉的热解过程中,并不能完全有效脱除废旧 18650 电池中的 F、P 元素。因此,在后续的湿法提纯处理工艺过程中,需要重点关注 F、P 元素的分布及走向,以确保有效防止任何形式的二次污染问题发生。

[参考文献]

[1] Etacheri V, Marom R, Ran E, et al. Challenges in the devel-

- opment of advanced Li-ion batteries: a review[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(9): 3243–3262.
- [2] 苟海鹏,裴忠治,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.
- [3] Arshad F, Li L, Amin K, et al. A comprehensive review of the advancement in recycling the anode and electrolyte from spent lithium ion batteries[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(36): 13527–13554.
- [4] Hendrickson T P, Kavvada O, Shah N, et al. Life-cycle implications and supply chain logistics of electric vehicle battery recycling in California[J]. *Environmental Research Letters*, 2015, 10(1): 014011.
- [5] 徐正震,梁精龙,李慧,等. 废旧锂电池正极材料中有价金属的回收工艺研究进展[J]. *矿产综合利用*, 2022(4): 119–122, 142.
- [6] 苟海鹏,裴忠治,周国治,等. 废旧三元锂离子电池热解工艺研究[J]. *中国有色冶金*, 2019, 48(5): 74–79.
- [7] Lv W, Wang Z, Cao H, et al. A critical review and analysis on the recycling of spent lithium ion batteries[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018(6): 1504–1521.
- [8] Kai H, Zyza B, Laa B, et al. A green process for exfoliating electrode materials and simultaneously extracting electrolyte from spent lithium-ion batteries-Science Direct[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019(375): 43–51.
- [9] Swain B. Recovery and recycling of lithium: a review[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 172: 388–403.
- [10] 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.
- [11] 赵晓惠,孟奇,董鹏. 废旧锂离子电池负极材料回收再生利用研究进展[J]. *有色设备*, 2023, 37(1): 12–15.
- [12] 刘诚,陈宋璇,吕东,等. 废旧动力电池回收关键技术探讨[J]. *中国有色冶金*, 2018, 47(2): 44–48, 62.

Research on multi-stage shredding and pyrolysis pre-treatment technology for spent ternary lithium-ion battery

LI Mingchuan

(China ENFI Engineering Corporation, Beijing 100038, China)

Abstract: In this paper, using spent 18650 ternary lithium-ion batteries as raw materials, the changes of valuable metal content and phase composition during comminution and pyrolysis were investigated by carrying out multi-stage crushing process and pyrolysis process, and the concentrations of HF gas and VOCs gas generated in the pretreatment process were measured. The results show plastic film, copper and aluminum powder, metal shell and black powder can be effectively separated from waste batteries by multi-stage crushing process. The black powder has an unsatisfactory effect on the removal of fluorine and phosphorus in the materials after pyrolysis process. With the increase of pyrolysis reaction temperature, the characteristic peaks of metal nickel and metal cobalt appear in the pyrolysis products. After treatment by ‘activated carbon + alkali absorption’ device, the maximum removal rate of HF and VOCs gas from pyrolysis tail gas was 85.94% and 84.08%, respectively. The pyrolysis products obtained by pyrolysis pretreatment can be directly fed into the wet process to further recover lithium, nickel, cobalt, manganese and other valuable metal elements. The experimental phenomena and conclusions of this study can provide some reference and guidance for the design of industrial production.

Keywords: ternary lithium-ion battery; multi-stage crushing process; pyrolysis process; recycle; electrolyte; tail gas treatment

