

车用动力电池回收技术进展

余海军¹, 谢英豪¹, 张铜柱²

(1. 广东邦普循环科技有限公司, 佛山 528244;

2. 中国汽车技术研究中心, 天津 300300)

摘要:近年来, 作为高能汽车动力电池的镍氢电池和锂离子电池凭借其能量密度高、充放电速度快、循环寿命长以及无污染等优点得到快速发展。但经过数百至上千次的循环充放电后其容量下降并最终报废, 从保护环境、节约自然资源角度看, 回收电池再利用成为必然。作者总结了近年来国内外回收利用锂离子电池和镍氢电池的方法, 包括湿法工艺、火法工艺和联合工艺等, 并对各工艺作出了评价; 概述了研究现状中存在的二次污染、安全性问题与解决方法和回收制备产物的种类, 为中国未来动力电池回收利用奠定基础。

关键词:动力电池; 回收利用; 分离; 湿法冶金; 火法冶金

中图分类号: X705; TQ150.9

文献标志码: A

Technical progress on power batteries recovery for electric vehicle

YU Hai-jun¹, XIE Ying-hao¹, ZHANG Tong-zhu²

(1. Guangdong Brunp Recycling Technology Co., Ltd., Foshan 528244, China;

2. China Automotive Technology & Research Center, Tianjin 300300, China)

Abstract: Recently, Ni-MH battery and lithium ion battery as high-energy vehicle power batteries have been developed rapidly for some advantages, such as high energy density, fast process of charge and discharge, long cycle life, non-pollution. However, the battery capacity decreases after hundreds of charge-discharge cycles, which finally leads to the battery scrap. From the view of environmental protection, natural resources conservation and lower the cost, the battery recycling is necessary. The authors summarized the methods of Ni-MH battery and lithium ion battery recycling in domestic and foreign researches, including the hydrometallurgical processing method, pyrometallurgical processing method and combined processing method, and each method was evaluated. And then an overview was given about secondary pollution, security problems and solutions in the existing methods, which lays a foundation for future recycling of traction battery in China.

Key words: power battery; recycling; separation; hydrometallurgy; pyrometallurgy

在能源危机加深和环保意识增强的背景下, 动力汽车得到了迅猛的发展。电动汽车是提高汽车产业竞争力、保障能源安全和发展低碳经济的重要途径。我国电动汽车科技发展“十二五”专项规划中要求加快推进电动汽车科技发展、持续支持电动汽车科技创新。混合动力汽车技术逐步成熟, 已进入产品市场竞争期,

率先实现产业化; 纯电动汽车电池技术进步迅速, 整车产品更加接近消费者的需求。预计在 2020 年, 电动汽车的市场占有额将达到 5%。作为高能绿色动力电池, 镍氢电池和锂离子电池凭借其能量密度高、充放电速度快、循环寿命长以及无污染等优点, 近年来得到迅速发展。镍氢电池和锂离子电池的技术不断成熟,

基金项目: 广东省战略性新兴产业核心技术攻关项目(2011A032302001); 广东省产学研结合项目(2011A090700002)

收稿日期: 2013-06-17; **修订日期:** 2013-09-23

通信作者: 余海军, 学士; 电话: 0757-85615818; E-mail: yuhaijun@brunp.com.cn

其回收利用技术也得到不断发展。我国《节能与新能源汽车产业发展规划(2012~2020年)》电动汽车累计销售到2015年达50万辆,2020年达500万辆。VIKSTRÖM等^[1]预计在未来电动汽车广泛应用时,将有可能出现Li紧缺的情况,届时将不得不寻找新的电池技术。欧盟第2006/66/EC号电池指令要求到2012年9月回收率最低为25%,2016年达到45%,根据电池种类的不同,循环再利用率应达到50%~75%^[2]。本工作分析了近年来国内外镍氢电池和锂离子电池回收利用的方法,为动力电池的低成本回收提供方向性的指导。

1 锂离子电池和镍氢电池组成

不同的厂家生产出来的电池成分不尽相同,因此所回收有价值组分也各有差异,这将会影响后续处理的回收效率和回收成本。

由于锂离子动力电池能量高,但材料稳定性差,容易出现安全问题,虽然钴酸锂电池具有质量轻、体积小等优点,但它的热稳定性差、原料价格高、污染严重,不适合应用于电动车。目前国内外已商品化的锂离子动力电池正极材料普遍采用磷酸铁锂、锰酸锂和三元材料。国外在继续研发现有材料的基础上还重点研发磷酸钒锂正极材料。同时,改进钴酸锂、锰酸锂材料性能的研究也从未停歇。

1.1 锂离子电池组成

图1所示为锂离子电池的组成^[3]。正极制备时通常以粘合剂聚偏氟乙烯(PVDF)将正极材料颗粒固定在电极上制得。负极一般采用石墨结构的碳素材料,如碳/石墨插入材料,由碳素材料、乙炔黑、粘合剂按一定比例混合涂覆在铜箔上制得。具有极好的循环性能和可快充快放高功率特性的钛酸锂($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)有望

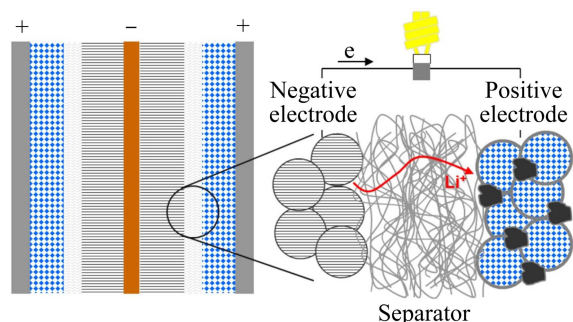


图1 锂离子电池的组成^[3]

Fig. 1 Cell chemistry in lithium-ion battery^[3]

成为新一代锂离子动力电池的主要负极材料^[4]。隔膜主要由聚丙烯、聚乙烯微孔薄膜或二者双层组成,其厚度约10 μm;电解液主要是含锂盐的有机溶剂,其中锂盐通常是 LiPF_6 ,也会用 LiClO_4 或 LiBF_4 ^[5~7],三者各有其局限性, LiPF_6 高温时稳定性差, LiBF_4 常温时离子电导率低, LiClO_4 具有强氧化性^[8];有机溶剂通常为碳酸酯类(碳酸二甲酯、碳酸乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯等);外壳为不锈钢、镀镍钢或铝壳等。

1.2 镍氢电池组成

镍氢电池正极是在镍基材(泡沫镍或冲孔镀镍钢带)上涂覆活性物质 NiOOH 制成;负极是储氢合金的氢化物电极,通常由AB5储氢合金(B为Ni、Co、Mn和Al混合物,A为稀土金属La、Pr、Nd、Sm和Ce混合物)添加少量抗腐蚀剂 Y_2O_3 或 Yb_2O_3 后,将粉末涂覆在铁片或者铜片上制得^[9~10];在正、负极之间有隔膜,隔膜通常采用多孔的尼龙、聚丙烯和维尼纶无纺布等;由于电极材料中的电解质没有完全固化,仍普遍采用一定量的电解液,通常是添加有少量LiOH的KOH水溶液。

图2所示为动力电池的模块结构^[3]。混合动力汽车所用电池组质量为30~100 kg,纯电动小轿车的动力电池质量为300~400 kg,至于电动大巴或电动大货车的动力电池质量达1500~2000 kg。目前,我国汽车行业标准规定锂离子动力电池^[11]和镍氢动力电池^[12]循环寿命最低为500次,最好的动力电池(包括锂离子电池和镍氢电池)循环寿命不超过3000次^[13],根据国内现有纯电动公交车的运行情况来看,动力电池的寿命为3~5年。每年的报废电池在100万t以上,届时将对环境造成巨大的压力。由表1可知,以上废旧镍氢动力电池含有大量Ni、Mn及轻稀土金属^[14];由表2可知,废旧锂离子动力电池含有大量Li、Ni、Mn、

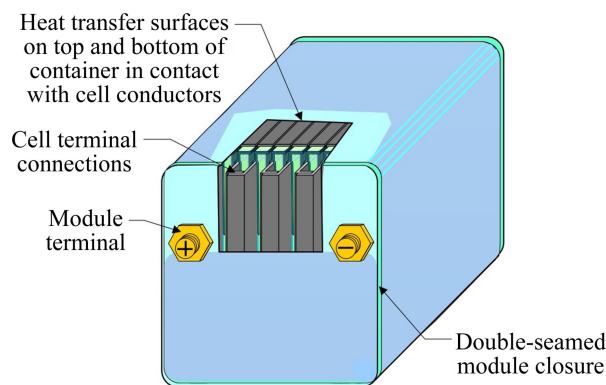


图2 动力电池模块结构^[3]

Fig. 2 Module structure of power battery^[3]

表 1 镍氢电池破碎后物质组成^[14]

Component	Mass fraction/%		
	AB5-cyln. cell	AB5-pris. cell	AB2-cyln. cell
Ni	36–42	38–40	37–39
Fe	22–25	6–9	23–25
Co	3–4	2–3	1–2
La, Ce, Nd, Pr	8–10	7–8	–
Zr, Ti, V, Cr	0.02–0.1	0.02–0.1	13–14
Carbon black, graphite	<1	<1	–
Organics	3–4	16–19	3–4
Potassium	1–2	3–4	1–2
Hydrogen and oxygen	15–17	16–18	15–17
Others	2–3	3–4	1–2

表 2 混合动力汽车中锂离子电池的物质组成^[15]

Table 2 Material composition of selected Li-ion battery systems for PHEV ^[15]				
Battery	NAC-graphite	LPF-graphite	LMO (spinel)-graphite	LMO (spinel)-LTO
Cathode	LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	LiFePO ₄	LiMn ₂ O ₄	LiMn ₂ O ₄
Anode	Graphite	Graphite	Graphite	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂
Battery mass/kg	75.9	81.6	62.6	106.2
Material composition		Mass fraction/%		
Cathode active material	24.8	22.2	24.4	28.3
Anode active material	16.5	15.3	16.3	18.9
Electrode element		Mass fraction/%		
Li	1.9	1.1	1.4	2.8
Ni	12.1	0	0	0
Co	2.3	0	0	0
Al	0.3	0	0	0
O	8.3	9.0	12.4	22.3
Fe	0	7.8	0	0
P	0	4.4	0	0
Mn	0	0	10.7	12.4
Ti	0	0	0	9.8
C	16.5	15.3	16.3	0
Carbon	2.4	2.1	2.3	4.5
Binder	3.8	3.4	3.7	4.5
Copper part	13.3	13.8	13.5	2.6
Aluminum part	12.7	13.3	12.5	13.7
Aluminum casing	8.9	9.4	9.2	8.8
Electrolyte solvent	11.7	14.2	11.8	13.4
Plastics	4.2	4.6	4.5	3.6
Steel	0.1	0.1	0.1	0.1
Thermal insulation	1.2	1.3	1.2	1.2
Electronic part	0.3	0.3	0.4	0.2

Fe 等金属元素^[15]。DEWULF 等^[16]分析结果认为，回收锂离子电池可节约 51.3%的自然资源，包括减少 45.3%的矿石消耗和 57.2%的化石能源。DUNN^[17]计算出物理法直接回收工艺制备 LiCoO₂ 所消耗的总能量是正常生产工艺的 6%。因此，从降低成本、环境保护和提高资源利用率方面考虑，回收利用废旧动力电池中的有价金属具有重要意义。

2 动力电池回收技术

动力电池回收方法多种多样，通常可以分为两大类：物理方法和化学方法。物理方法包括：重力法、磁力法和静电吸引法；化学方法包括：湿法工艺、火法工艺和联合工艺。在工业化生产中，常通过物理方

法初步分离提纯物料,然后再根据物料成分的特点利用不同的化学方法进行回收。

2.1 湿法工艺

湿法工艺是将废弃电池破碎后溶解,然后选择性分离浸出液中的金属元素。对此方法的研究较多,是目前主要处理废旧镍氢电池和锂离子电池的技术。将废弃的锂离子电池或镍氢电池在高温炉中焙烧,碳和有机物将被高温燃烧去除,燃烧时产生的还原性气氛对金属元素起到一定的保护作用。筛分产生含有金属和金属氧化物的细粉体,将粉体经过酸溶和过滤,调节滤液 pH 值将 Fe、Al 及稀土金属沉淀后以氢氧化物形式回收。滤液再经过萃取和反萃取工艺,分别得到含 Co 和 Ni 的水溶液,最后以电解的手段提炼出高纯金属 Co 和 Ni。Li 则通过添加碳酸盐以碳酸盐沉淀析出^[18]。图 3 所示为湿法工艺回收镍氢电池过程流程图^[19]。

2.1.1 物理分离

物理分离回收动力电池是指将电极活性物、集流体和电池外壳等电池组分经破碎、过筛、磁选分离、

精细粉碎和分类后得到高含量的物质然后再进行下一步回收的过程^[20]。镍氢电池或锂离子电池经切割或者冲击粉碎,由于粉碎后有机聚合物的颗粒较大而电极材料颗粒较小,因此可通过筛选将电极材料和有机聚合物分离。水洗可改善二者的分离效率,同时还可去除固体中的可溶性盐和电解质。磁选可选择性分离钢铁,但该过程会夹带金属形式的镍粉和少量细小的电极材料颗粒^[21]。其他一些颗粒较大的组分是锂离子电池电极上铜箔和铝箔破碎后的粉末。600 °C 真空热解 30 min 可将电极材料从铜箔或铝箔上剥离,使铜箔和铝箔的回收变得简单方便^[22]。ITO 等^[23]针对火法工艺回收镍氢动力电池中 Ni 与 Co 和稀土难分离的问题,研究分离阳极材料和阴极材料的方法,发现在弱磁场 (0.1 T) 下,棱柱型电池阳极活性物集中在磁场一侧,此时可有效分离阳极材料和阴极材料。HUANG 等^[24]破碎电池至粒径为 0.5~2 mm,重力分离可将金属含量提高 75%~90%,分离效率超过 90%,外加磁场时回收率超过 95%。张涛等^[25]发现锂离子电池经湿法冲击破碎后,碳素材料在粒度为 0.125~0.250 mm 和小于

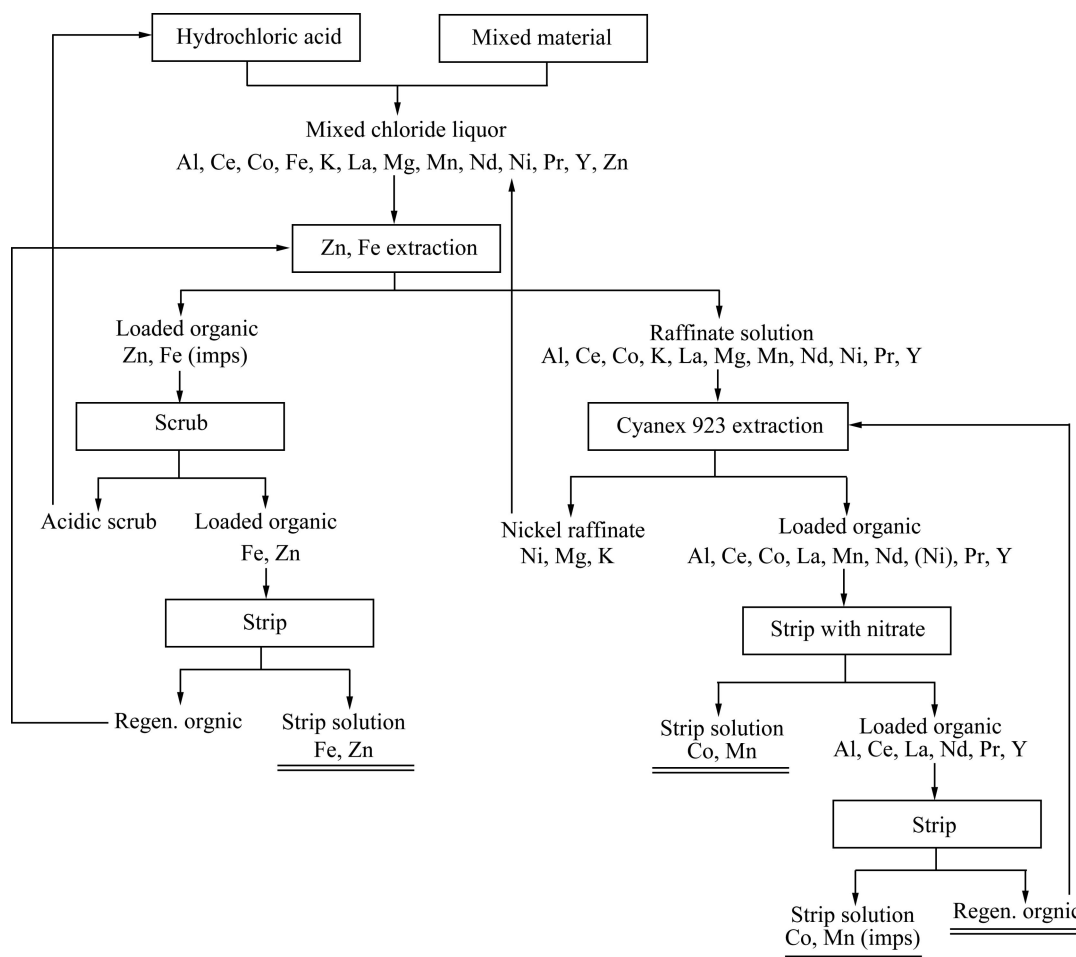


图 3 湿法工艺回收镍氢电池过程流程图^[19]

Fig. 3 Flowchart of generic hydrometallurgical recycling process of Ni-MH batteries^[19]

0.075 mm 这两种破碎产物中富集,其质量分数分别为 73.39%和 72.65%;塑料外壳、隔离膜、铜箔、铝箔等物质主要富集在粒度大于 0.250 mm 的破碎产物中。卢毅屏等^[26]研究发现高温焙烧与物理擦洗法都不能完全使集流体分离出来,而通过稀酸溶解-搅拌擦洗联合作用分离效果良好,铝箔和铜箔可直接作为产品回收。物理分离一般在浸出前进行,这可以提高目标金属元素的回收率和简化后续的提纯工艺^[27]。

2.1.2 浸出

溶解浸出过程通常有一步浸出法和两步浸出法。一步浸出法直接用酸溶解所有金属后,再采用不同的方法回收。两步浸出法先用碱浸出并回收铝,再用酸浸出其他金属后采用一步浸出法相同的分离技术回收其他金属^[28]。常用于溶解浸出的酸有盐酸、硝酸和硫酸。使用盐酸时,Co(III)可将盐酸氧化成 Cl_2 等污染物而导致工作条件恶化,为此普遍采用硫酸中加入还原剂 H_2O_2 ^[22, 29]、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ^[30-31]或抗坏血酸^[32]等作为浸出液,Co 浸出率分别为 99%、99.5%和 94.8%。抗坏血酸既可作为酸又可作为还原剂,用抗坏血酸浸出时,采用固液比为 25 g/L,抗坏血酸浓度为 1.25 mol/L 的条件,在 70 °C 浸出 20 min 后,Co 和 Li 的浸出率分别为 94.8%和 98.5%^[32]。LARSSON 等^[10]研究镍氢动力电池电极活性物质在酸性条件下的溶解规律,发现当利用非氧化性酸(如盐酸和稀硫酸)在贫氧环境下溶解时,酸的用量可节省 37%,因为此时酸可充分溶解阴极活性物质而不会溶解阴极上的金属镍。溶解的最佳条件为 pH=1,反应时间不少于 333 min。

传统的浸出方法能耗大,成本高并且存在严重的二次污染问题。利用无机化能营养、嗜酸硫氧化菌和嗜酸氧化亚铁菌从废旧锂离子电池中溶解金属的生物浸出法是一种新颖的、有发展潜力的浸出方法^[30]。生物法溶解 Li 原理主要是细菌以硫元素和 Fe(II)为能量源,代谢产生硫酸和 Fe(III),将废旧电池电极材料溶解,该方法中 Li 浸出率达 80%^[33]。

2.1.3 回收浸出液中金属元素

浸出液中含有 Ni、Co、Mn、Fe、Li、Al 和 Cu 等多种元素,其中 Ni、Co、Mn、Li 为主要回收的金属元素。Al、Fe(III)金属氢氧化物的 pK_{sp} 分别为 32.9 和 37.4,远远大于其他金属氢氧化物所对应的值,因此,通过调节 pH 将 Al 和 Fe 选择性沉淀出后,再对浸出液中的 Ni、Co、Mn 和 Li 等元素进行下一步的处理回收。常用的回收方法有化学沉淀法、盐析法、离子交换法、萃取法和电沉积法。NOGUEIRA 等^[21]研究发现最优的萃取顺序为稀土、Mn、Co,这样可以

以最低的成本得到最高的分离效率。

1) 回收稀土金属

在回收废旧电池中稀土研究方面,PIETRELLI 等^[34]研究了 AB2 和 AB5 储氢合金中稀土回收的方法,采用 H_2SO_4 浸出金属元素后,以 NaOH 调节 $\text{pH} < 1.5$,对溶液进行加热,稀土元素则以难溶物 $\text{NaRe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Re} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Sc}$) 形式沉淀析出。而通常 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 在 pH 为 2.5~3 时才沉淀,因此,Fe 的存在不会对稀土沉淀造成太大影响。经计算,1 t 废旧镍氢电池可回收 37.5 kg 纯度约 80%的稀土元素。ZHANG 等^[35]调节溶液 $\text{pH} \approx 1.2$,加入 25%的二(2-乙基己基)磷酸(D_2EHPA)煤油溶液作为萃取液,沉淀物用酸溶解后再以草酸进一步沉淀提纯,可将混合稀土氧化物纯度提高至 99%,产率达 98%。FERNANDES 等^[36]萃取除去浸出液中 Zn(II)、Fe(III)、Co(II)、Ni(II)后以 2-乙基己基磷酸-2-乙基己基单酯(PC-88A)为萃取剂在 pH=1 萃取镧系金属,回收率超过 99.9%。INNOCENZI 等^[37]将镍氢电池破碎后的粉末($< 500 \mu\text{m}$)依次采用 2 mol/L H_2SO_4 80 °C 浸出 3 h 和 1 mol/L H_2SO_4 25 °C 浸出 1 h 得到浸出液,不经过萃取除杂直接以 NaOH 调节 $\text{pH} = 1.6$,稀土金属以硫酸盐沉淀析出,回收率为 99%,其中含 64%镧系金属硫酸盐和 28%铈硫酸盐。GASSER 等^[38]合成出一种吸附剂(Mg-Fe-LDH-A),对浸出液中的 La 和 Nd 进行选择吸附分离。在 5 g/L La(III)、5 g/L Nd(III)、pH=1 的溶液里,进行 2 h 吸附,分离因子 $S_{\text{La/Nd}}$ 可达 23.2,La(III)和 Nd(III)的吸附容量分别为 481 mg/g 和 192 mg/g。

2) 回收 Ni、Co 等金属

有机磷萃取剂常用于萃取浸出液中 Ni、Co 和 Cu 等金属元素,常用的有二(2,4,4-三甲戊基)次磷酸(Cyanex 272)、 D_2EHPA 、三烷基氧膦混合物(Cyanex 923)、2-乙基己基磷酸单 2-乙基己基酯(P507)和一些非磷萃取剂三辛胺(TOA)、Acorga M5640^[39-40]等。这些萃取剂能与 Co 结合形成稳定的配合物,分离水相和有机相后将 Co 和其他金属离子分离,调节 pH 值或加入沉淀剂得到相应的 Co 盐。

Cyanex 272 常用作分离 Ni 和 Co 的萃取剂^[41-43]。当 Mn 存在时 Cyanex 272 失去对 Co 的选择性萃取能力,因此 GRANATA 等^[44]采用多种萃取剂分步萃取废旧锂离子电池和镍氢电池混合浸出液中的 Mn、Co 和 Ni。先以 D_2EHPA 在 pH=4, $n(\text{D}_2\text{EHPA})/n(\text{Mn})=2$ 时萃取 Mn,再用 Cyanex 272 在 pH 值为 5~6、 $n(\text{Cyanex})/n(\text{Co})=4$ 时萃取 Co,剩余溶液提纯回收 Ni,总金属回收率超过 50%。ZHANG 等^[35]采用 25%TOA(三辛胺)

煤油溶液几乎可完全萃取回收 Co, 剩余溶液主要含 Ni, 再通过添加草酸铵得到相应草酸盐沉淀; Co 的纯度高达 99%, Co 和 Ni 的回收率分别为 98% 和 96%。INNOCENZI 等^[45]对比 D₂EDPA 和 Cyanex 272 萃取镍氢电池浸出液中的 Mn 和 Zn, 发现 D₂EDPA 比 Cyanex 272 具有更高的萃取率。SUZUKI 等^[40]分步萃取浸出液中的 Al、Cu、Co 和 Li, 先用 Acorga M5640 在 pH 值为 1.5~2.0 时萃取 Cu, 水相溶液用 PC-88A 在 pH 值为 2.5~3.0 时萃取 Al, 后用 PC-88A/TOA 混合萃取剂在 pH=5.4 时萃取 Co, 分离效率 $\beta_{\text{Co},90\%\text{Li}}=1170$ 。ZHANG 等^[46]还研究了用 0.90 mol/L PC-88A 的煤油溶液在 pH≈6.7 时萃取 Co, 有机相中 $w(\text{Li})/w(\text{Co}) < 5 \times 10^{-5}$ 。分离 Co 和 Li 时, PC-88A 比 D₂EDPA 具有更高的选择性并可得到更纯的产品。近年来, 有研究者^[19,47]以 Cyanex 923 萃取废旧电池中金属元素。镍氢电池电极浸出液经预萃取剂(8% Cyanex 923, 10% TBP, 82% 煤油)萃取后, 有机相含有 Fe 和 Zn, 经 3 mol/L 的 HCl 清洗后再进行洗脱得到 Fe 和 Zn 溶液, 有机相分离循环使用; 无机相中含有 Al、Co、K、Mg、Mn、Ni 和 Y, 加入萃取剂(70% Cyanex 923, 10% TBP, 10% 煤油, 10% 1-癸醇)后, 所得无机相含 Ni、Mg 和 K, 有机相含 Al、Co、Mn、Y(可能含有少量 Ni); 用硝酸洗涤有机相, 洗出液含 Co、Mn(可能含有少量 Ni), 有机相含 Al 和 Y; 用 1 mol/L 盐酸洗涤有机相, 洗出液含 Al 和 Y, 有机相可循环使用。如果浸出液含有 Ce、La、Nd、Pr 等其他的稀土元素则回收时这些元素可与 Y 同时被回收。CHEN 等^[48]以 P507 作萃取剂时, Co(II) 萃取率和沉淀得到的草酸钴纯度分别为 93% 和 99.9%。陈亮等^[49]采用 H₂SO₄+H₂O₂ 为浸出剂对锂离子电池活性物质进行浸出, 然后采用黄钠铁矾法去除浸出液中的 Fe, 除 Fe 率为 99.9%; 再采用 N902 萃取分离 Cu, Cu 回收率为 99.9%; 调节 pH=4.3, 通过水解沉淀法除 Al, 最后采用碳酸盐共沉淀法制备镍钴锰碳酸盐前驱体, 该方法能回收废旧锂离子电池中 95% 的 Ni、Co 和 Mn。也有研究者开发绿色萃取剂, 如 LI 等^[50]利用柠檬酸、苹果酸和天冬氨酸在浸出液中回收 Co 和 Li, 发现柠檬酸和苹果酸萃取 Li 的回收率将近 100%, Co 的回收率超过 90%, 使用天冬氨酸效率稍低。

在利用电沉积法回收 Ni、Co、Cu 等金属元素方面, FREITAS 等^[51]将锂离子电池按不同的部分拆解分离正极、负极和外壳等, 用水洗去正极的电解液后, 用 HCl 和 H₂O₂ 的混合溶液浸出 Co; 在 pH=5.4、电荷密度为 10.0 C/cm² 时, 电沉积得到 100% 金属 Co, 电

荷效率为 96.9%。FREITAS 等^[52]对拆解出的负极溶解后, 加热至 120 °C 保温 24 h 使电解液挥发, 过滤除去石墨后电沉积 Co, 发现在 pH=2.7 时 Co 为瞬时成核, 此时 Co 的还原伴随吸附氢的形成^[53]; 当 pH=5.4 时 Co 为连续成核, 溶液中的 Cu 和 Co 可发生共沉积。SANTOS 等^[54]在浸出液中直接电解得到电沉积物含有 Ni、Co、CoO、Co(OH)₂ 和 Mn₃O₄, 电势为 -1.1 V (vs Ag/AgCl), 电荷密度为 -90 C/cm², 电荷效率达 83.7%。电沉积法简单、易行, 但能耗较高, 对浸出液直接电沉积通常得到的是镍钴合金, 萃取分离后再进行电沉积可得到纯度较高的金属 Ni 和 Co^[55], 但会使得工艺复杂, 成本增加。

除了常用的萃取法和电沉积法还有一些其他的方法, 如李长东等^[56]提出镍氢电池正极废料中提取制备超细金属镍粉, 用硫酸和双氧水浸出后, 经反萃取和萃取, 再以水合肼作为还原剂制得粒径约 0.4 μm 镍粉, 回收率达 98.5%, 纯度高于 99.7%。李丽等^[57]以柠檬酸、苹果酸、琥珀酸或天冬氨酸等有机酸和双氧水溶解废旧锂离子电池正极材料得到 Li⁺、Co²⁺的有机酸盐溶液, 过滤后加入锂盐或钴盐使 $n(\text{Li}^+)/n(\text{Co}^{2+})$ 为 0.95~1.6, 加热后滴加氨水后干燥制得干凝胶, 煅烧后得到电池材料 LiCoO₂, 该方法成本较低、工艺简单、适宜工业化。

3) 回收 Li

早期回收 Li 是通过以 LiOH 作为碱, 调节浸出液的 pH 值将锂盐沉淀, 过滤后用 H₂SO₄ 清洗, 在洗出液中通入 CO₂ 或加入饱和 Na₂CO₃, 将 Li 以 Li₂CO₃ 沉淀形式回收。TEDJR 等^[58]通过将废旧电池破碎、磁选分离制得超细粉体(粒径小于 3 mm), 该粉体在溶液中可发生剧烈的水解, 然后加入 CO₂ 饱和溶液得到 Li₂CO₃ 沉淀。赵存良等^[59]采用火湿法联合工艺回收废旧锂离子电池中的 Li: 将电池放电后进行碱浸处理, 在 75 °C 的 NaOH 溶液中搅拌 1.5 h, 然后与硫酸盐一起焙烧, 使电池中的 Li 转化成可溶于水的硫酸盐, 而其他金属化合物基本难溶于水; 经水洗得到含锂离子的滤液, 滤液沉淀后回收 Li, 回收率达 90%。马伟等^[60]采用浸没式超滤膜和经酸洗后的 LiMg_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 形成离子筛, 作为吸附剂, 对浸出液中的 Li⁺ 选择性吸附, 用盐酸可完全洗脱锂离子, 得到含锂离子的溶液。谭群英等^[61]通过对废旧锂离子电池或极片破碎、焙烧、碱洗、酸洗后加入铁粉除去 Cu²⁺, 调节 pH 值到 4.0~5.0, 将大部分 Fe 和 Al 去除, 然后加入氟盐得到 LiF 沉淀。经多次碱洗、酸洗、除杂和沉淀可得到纯度高达 98% 的 LiF, 回收率为 75%~92%。

湿法工艺比火法工艺制得的产品具有更高的纯度, 反应过程更容易控制, 对环境影响较小, 但是再生有机溶剂和水使得成本较高, 工艺复杂, 对原材料成分敏感, 原料成分差异对产率和纯度影响较大。

2.2 火法工艺

将废旧锂离子电池或镍氢电池破碎并通过振动筛和磁选分离塑料包装、电池金属部分和电极材料部分, 将电极材料部分放入电弧炉中加热, 加入适当的熔剂使金属形成合金^[62], 对加入的熔剂要求一方面是对 Co 和 Mn 有较小的溶解度, 另一方面是对 Li 有较大的溶解度。钴锰合金可通过真空感应炉进一步提纯制备钴基超级合金。高温反应容器的材料通常是石墨, 虽然长期使用石墨会有损耗, 但 MgO 和 Al₂O₃ 材料高温下可与稀土发生如下反应^[63], 更不适宜采用。



式中: RE 为稀土元素; Me 为金属元素。

图 4 所示为火法工艺回收镍氢电池过程流程图^[64]。不同的熔渣对火法工艺影响很大, 所选用的熔剂要满足以下 6 点^[64]:

- 1) 熔剂组分蒸汽压低;
- 2) 黏度尽可能小;
- 3) 熔剂与金属的密度差大(至少为 2 g/cm³);
- 4) 对稀土氧化物有较强的溶解能力(溶解度至少可达 20%);
- 5) 对 Si 和其他杂质有较强的溶解能力;
- 6) 对 Ni 和 Co 溶解度小(最大不超过 1%)。

常用的熔剂有 SiO₂、SiC、Al₂O₃、MgO、CaO 和 CaF 等, 含 Cl 的熔剂不适合使用, 因为温度超过 1 500 °C 时, 氯化钙的高蒸汽压会引起其蒸发^[65]。

王常春等将锂离子电池^[66]或镍氢电池^[67]放电、破碎、筛分, 对筛上物进行磁选分离后进行热处理, 然后在真空熔炼炉坩埚中加入熔剂($w(\text{CaO}) \geq 50\%$ 、 $w(\text{MgO}) \leq 20\%$ 、 $w(\text{SiO}_2) \leq 20\%$ 、 $w(\text{Al}_2\text{O}_3) \leq 10\%$ 、 $w(\text{B}_2\text{O}_3) \leq 10\%$)和还原焦炭进行熔炼, 筛上钢壳在 1 500~2 500 °C 熔炼后得到铁镍基合金, 筛下物在 1 800~2 800 °C 熔炼后分别得到钴基合金和镍基合金, 金属元素回收率达 99%。CHERET 等^[68]在 SiO₂-CaO 熔剂中加入少量 Al₂O₃、Pb、Fe, 将熔炼温度降低至 1 200~1 450 °C, Ni 的回收率可达 99.5%。BROUSSELY 等^[69]将电池破碎后直接加入到高温炉中, 包装塑料、石墨和有机溶剂既可提供还原气氛又可作为燃料降低成本, 但燃烧后会产生有毒废气, 需要对其净化处理才能排放。

火法工艺通常具有更高的成本效益, 对废旧电池原材料组成要求较低, 但火法需要消耗大量的能量, 回收的过程可能将金属氧化, 并且焚烧含 Al、Li 和有机物的电极回收过程, 环境控制难度较大。

2.3 联合工艺

火法最大的缺点就是不能回收 Li, 因此火湿法联合工艺应运而生。图 5 所示为物理分离、火法、湿法工艺回收锂离子电池过程^[9]。电池破碎后无需再经过任何预处理直接送到特制的熔炉里融化, 炉渣中 Cu、Fe、Mn 则通过湿法工艺回收, 而 Al、Li 等金属则因沸点较低难以得到回收^[70]。少部分 Li 以炉渣的形式回收, 将炉渣破碎研磨至粒径小于 100 μm 后用熔剂浸出回收 Li; 由于多次使用后熔剂对 Co 和 Mn 溶解饱和, 因此后续使用时可减少 Co 和 Mn 成渣^[70]。但大部分的 Li 是以烟道灰的形式形成了锂精矿, 烟道灰的颗粒很小, 不需要研磨可直接进行浸出。

HEEGN 等^[65]利用火湿法联合工艺对镍氢电池回收进行了研究。因 MgO 和 SiO₂ 作为熔渣体系时具有较大的黏度, 不利于重力分离。而以 15%CaO、85%CaF₂ 作为熔剂体系可得到较低的共熔温度 1360 °C, 稀土的氟化物和氯化物具有较高的沸点, 不会气化蒸发而是以炉渣形式回收, 而 Ni、Co 和 Mn 则以合金形式回收。炉渣中稀土元素通过湿法进行提纯, 球磨至粒径小于 0.1 mm 后, 用 H₂SO₄ 溶解, 过滤后往滤

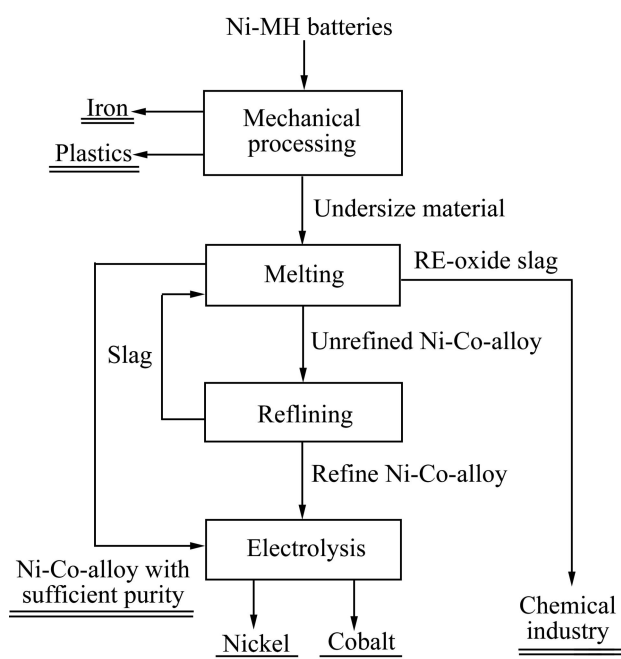
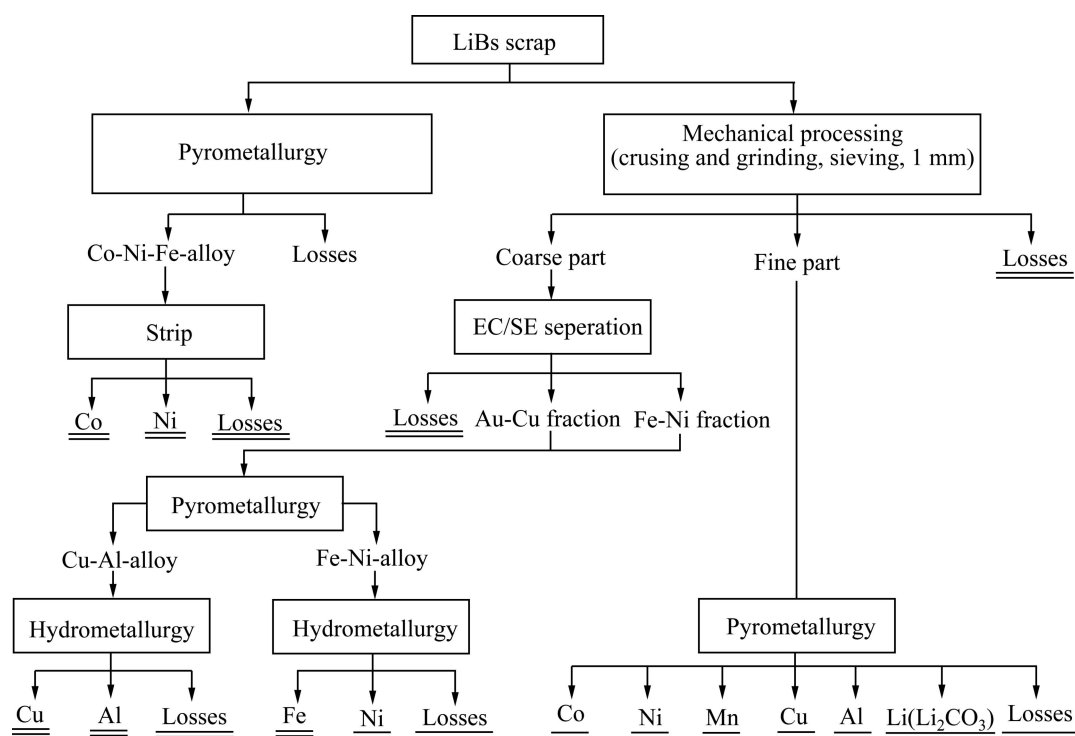


图 4 火法工艺回收镍氢电池过程流程图^[64]

Fig. 4 Flowchart of generic pyrometallurgical recycling process of Ni-MH batteries^[64]

图 5 物理分离、火法、湿法工艺回收锂离子电池过程^[9]Fig. 5 Li-ion batteries recycling by mechanical processing, pyrometallurgy and hydrometallurgy^[9]

液添加 NaOH 调节 pH 值, 稀土元素以难溶物 $(\text{RE})_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 形式析出。但高氟的熔渣并不利于后续的浸出工艺^[63]。

3 动力电池工业化回收技术

表 3 所列为国外电池回收公司的工艺^[14, 28, 69-84]。由表 3 可知, AEA 公司回收锂离子电池通过在低温下破碎后, 分离出钢材后加入乙腈作为有机溶剂提取电解液, 再以 N-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂提取粘合剂(PVDF), 然后对固体进行分选, 得到 Cu、Al 和塑料, 在 LiOH 溶液中电沉积回收溶液中的 Co, 产物为 CoO ^[85]。

Recupyl 公司在惰性混合气体保护下对电池进行破碎, 磁选分离得到纸、塑料、钢铁和铜, 以 LiOH 溶液浸出部分金属离子, 不溶物再用 H_2SO_4 浸出, 加入 Na_2CO_3 得到 Cu 和其他金属的沉淀物, 过滤后滤液溶液中加入 NaClO 氧化处理得到 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 沉淀和 Li_2SO_4 的溶液, 将惰性气体中的 CO_2 通入含 Li 的溶液中得到 Li_2CO_3 沉淀。

Umicore 公司通过特制的熔炉回收锂离子电池和镍氢电池制得 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{CoCl}_2$ 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, 石墨和有机溶剂则作为燃料放出能量, Cu、Zn、Mn 和 Fe 则用湿法回收, CoCl_2 制备电极材料 LiCoO_2 出售^[86]。

Mitsubishi 公司采用液氮将废旧电池冷冻后拆解, 分选出塑料, 破碎、磁选、水洗得到钢铁, 振动分离, 经分选筛水洗后得到铜箔, 剩余的颗粒进行燃烧得到 LiCoO_2 , 排出的气体用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 吸收得到 CaF_2 和 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 。

IME 公司回收锂离子电池通过分选电池外壳和电极材料后, 将电极材料置于反应罐中加热至 250°C 使电解液挥发后冷凝回收, 再对粉末进行破碎、筛选、磁选分离和锯齿形分类器将大颗粒(粒径大于 $200\ \mu\text{m}$, 主要含有 Fe 和 Ni)和小颗粒(粒径小于 $200\ \mu\text{m}$, 主要含有 Al 和电极材料)分离。采用电弧炉熔解小颗粒部分, 制得钴合金; 采用湿法溶解烟道灰和炉渣制得 Li_2CO_3 。

低温可大大降低 Li 的化学反应活性, Toxco 公司^[41]在 -198°C ($74\ \text{K}$) 下将电池破碎后加入固体 NaOH, 此时金属 Li 转化成 LiOH, 再加入 CO_3^{2-} 使 LiOH 反应生成 Li_2CO_3 。球磨后, 粉末在颠选板上洗涤, LiCoO_2 和 Li_2CO_3 等电极材料与塑料分离。 LiCoO_2 和 Li_2CO_3 等电极材料可直接售往电池制造企业。有研究^[87]报道, LiFePO_4 电极材料经低温处理后较简单的回收具有更大的容量(接近理论值 $170\ \text{mA}\cdot\text{h/g}$)。低温球磨法具有工艺简单、环境友好、成本低等优点。

OnTo 公司采用 CO_2 超临界流体恢复锂离子电池的容量^[88], 将电池放在干燥的环境下, 调节适当的压力和温度, 液态的 CO_2 溶解电池中的电解液转移到回

表 3 国外电池回收公司的工艺

Table 3 Methods for battery recycling used by abroad organizations

Organisation	Process	Inactivation of lithium	Headquarters location	Scale of implementation	Lithium recovery	Other output	Reference
AEA	Hydrometallurgical and electrochemical process	Inert atmosphere	UK	—	LiOH	Co ₂ O ₃ , Al, Cu, stell, electrolyte	[71–72]
BATREC	Pyrometallurgical	Inert atmosphere	Switzerland	Industry scale	—	Nickel-base alloys, non-ferrous Metals, Co, MnO ₂	[73–74]
IME	Pyrometallurgical and Hydrometallurgical	—	Germany	Industry scale	Li ₂ CO ₃	Cobalt-base alloys, electrolyte, Al, Fe-Ni	[14, 70]
Mitsubishi	Pyrometallurgical	Cryogenic treatment	Japan	—	LiCoO ₂	Al, Cu, Fe	[75–76]
OnTo	Refurbishment of spent batteries	Liquid CO ₂	USA	Demonstration scale	LiCoO ₂	Electrode material, electrolyte, Cu, Al, stell	[77–79]
Recupyl	Hydrometallurgical	Inert atmosphere	France	Industry scale	Li ₂ CO ₃ or Li ₃ PO ₄	Stell, Cu, alloy	[28, 80]
Toxco	Cryomilling	Submerge in lithium-brine solution	USA	Industry scale	Li ₂ CO ₃	Co, Ni, scrap metal	[81–83]
Umicore	Pyrometallurgical	—	Belgium	Industry scale	—	CoCl ₂ , Cu, slag	[69, 84]

收的容器后改变温度和压力使 CO₂ 气化,电解液析出。电解液被循环的超临界 CO₂ 携带出来,注入新的电解液后用环氧树脂封口,使电池恢复充放电能力。

4 回收电池的安全问题

回收处理锂离子电池时需要注意两个问题。1) 如何处置有害废弃物; 2) 如何避免机械处理过程引起锂离子电池发生爆炸。

火法工艺中磁选分离有机物隔膜和塑料可避免高温处理时电极隔膜和塑料外壳燃烧释放出有毒废气。湿法工艺中常见的酸浸和萃取会产生大量含有 Ni、Co、Mn、Cu 的废水,不经处理直接排放不仅浪费有价金属,还对环境造成二次污染。李长东等^[89]对废水先进行分步混凝沉降后进行砂滤、炭滤和离子交换处理。分步混凝沉淀是将废水用碳酸钠饱和溶液调节 pH 值至 8.5~9.8,加入絮凝剂聚合氯化铝和助凝剂聚丙烯酰胺使 Ni 和 Co 沉淀析出,再加入碱液和絮凝剂使 Mn 和 Cu 以沉淀析出。然后以硫酸调节 pH 值至

8.1~8.5 依次进行砂滤、炭滤和离子交换处理,离子交换单元采用弱酸性 Na 型离子树脂。出水水质达到了国家污水综合排放标准。

正常使用时锂离子电池发生爆炸的概率较低,但当电池在非正常条件下工作时,如充电回路失效或过充电,则有可能产生金属 Li^[90]。回收时拆解出的金属 Li 接触到水后将发生反应,放出大量的 H₂ 和热量引起爆炸。这个潜在的问题在工业规模回收时不容忽视,解决方法大致有以下 5 个途径:

- 1) 在惰性或保护气氛下进行机械处理;
- 2) 低温处理;
- 3) 火法处理;
- 4) 在锂盐溶液中进行机械处理;
- 5) 避免采用机械处理。

虽然低温处理可以避免爆炸,但是维持低温需要消耗大量的液氮,成本很高。SOHN 等^[91]将锂离子电池用 0.5 mol/L 的硫酸浸泡放电,电池中的金属 Li 大部分溶解在硫酸中,以此避免破碎时发生爆炸。火法工艺也有爆炸的可能,当有机溶剂在电池单体中被外壳困住,受热时突然挥发并瞬间释放出大量有机溶剂,

引起温度骤升导致爆炸。采用分阶段缓慢升温可使有机溶剂蒸汽安全地从电池中逸出的方式避免爆炸^[57]。

5 小结与展望

大规模推广电动汽车,可以降低汽车对石油的依赖,减少温室气体的排放。但是昂贵的造价不是每个消费者都能承受,降低电池的成本成为必然的趋势。目前,动力汽车电池的研究主要集中在锂离子电池上,预计将来的电极材料将采用成本较低的 LiFePO_4 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 LiTi_4O_7 和 LiSi_x 等。昂贵的金属 Co 将不再使用,因此需要对现有的回收工艺作出适当调整;另一方面,回收的利润下降,未来应加强废电池回收综合利用技术的工业化研究,寻求更廉价、更环保高效的回收处理技术,如超临界流体技术。另外,处理过程中产生的污染和安全性问题也需要进行系统的研究。由于不同的厂家生产出来的锂离子电池成分不尽相同,回收的动力电池成分必然各有差异,并且动力电池更新换代较快,因此对原料成分要求低、适用范围广、低能耗、低污染的回收工艺成为今后研究的重点。

REFERENCES

- [1] VIKSTRÖM H, DAVIDSSON S, HÖÖK M. Lithium availability and future production outlooks[J]. *Applied Energy*, 2013, 110(10): 252–266.
- [2] MIEDEMA J H, MOLL H C. Lithium availability in the EU27 for battery-driven vehicles: The impact of recycling and substitution on the confrontation between supply and demand until 2050[J]. *Resources Policy*, 2013, 38(2): 204–211.
- [3] NELSON P A, BLOOM K G, I DEES D W. Modeling the performance and cost of lithium-ion batteries for electric-drive vehicles (No. ANL-11/32)[R]. 2011. Argonne National Laboratory (ANL), Argonne, IL (United States). <http://www.ipd.anl.gov/anlpubs/2011/10/71302.pdf>.
- [4] 池永庆, 孙彦平. 锂离子动力电池负极材料研究进展[J]. *材料导报*, 2012, 26(21): 20–24, 55.
CHI Yong-qing, Sun Yan-ping. Research progress in anode materials for power Li-ion batteries[J]. *Materials Review*, 2012, 26(21): 20–24, 55.
- [5] BERNARDES A M, ESPINOSA D C R, TENÓRIO J A S. Recycling of batteries: A review of current processes and technologies[J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 130(1): 291–298.
- [6] ZAGHIB K, STRIEBEL K, GUERFI A, SHIM J, ANNAUD M, GAUTHIER M. LiFePO_4 /polymer/natural graphite: Low cost Li-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 50(2): 263–270.
- [7] MAROM R, HAIK O, AURBACH D, HALALAY I C. Revisiting LiClO_4 as an electrolyte for rechargeable lithium-ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, 157(8): A972–A983.
- [8] 尹成果, 马玉林, 程新群, 尹鹤平. 锂离子电池高温电解液[J]. *化学进展*, 2013, 25(1): 54–59.
YIN Cheng-guo, MA Yu-lin, CHENG Xin-qun, YIN Ge-ping. Elevated-temperature electrolytes for Li-ion batteries[J]. *Progress in Chemistry*, 2013, 25(1): 54–59.
- [9] AL-THYABAT S, NAKAMURA T, SHIBATA E, IIZUKA A. Adaptation of minerals processing operations for lithium-ion (LiBs) and nickel metal hydride (NiMH) batteries recycling: Critical review[J]. *Minerals Engineering*, 2013, 45: 4–17.
- [10] LARSSON K, EKBERG C, ØDEGAARD-JENSEN A. Dissolution and characterization of HEV NiMH batteries[J]. *Waste Management*, 2013, 33(3): 689–698.
- [11] QC/T 743—2006. 电动汽车用锂离子蓄电池[S].
QC/T 743—2006. Lithium-ion batteries for electric vehicles[S].
- [12] QC/T 744—2006. 电动汽车用金属氢化物镍蓄电池[S].
QC/T 744—2006. Nickel-metal hydride batteries for electric vehicles[S].
- [13] RIEGEL B, SAUER D U. Vehicle batteries in China and Germany[EB/OL]. 2009. http://m.dena.de/fileadmin/user_upload/Projekte/Verkehr/Dokumente/GCSFP-Study_-_Vehicle_Batteries_in_China_and_Germany.pdf.
- [14] MÜLLER D I T. Development of a new metallurgical process for closed-loop recycling of discarded nickel-metalhydride-batteries[C]// *Proceedings of EMC*, 2003: 1. http://www.metallurgie.rwth-aachen.de/data/publications/development_of_a_new_id_52_53.pdf.
- [15] GAINES L, SULLIVAN J, BURNHAM A, BELHAROUAK I. Life-cycle analysis for lithium-ion battery production and recycling[EB/OL]. 2011. Metal Kokkola. <http://www.transportation.anl.gov/pdfs/B/855.pdf>.
- [16] DEWULF J, van der VORST G, DENTURCK K, van LANGENHOVE H, GHYOOT W, TYTGAT J, VANDEPUTTE K. Recycling rechargeable lithium ion batteries: Critical analysis of natural resource savings[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2010, 54(4): 229–234.
- [17] DUNN J B, GAINES L, SULLIVAN J, WANG M Q. Impact of recycling on cradle-to-gate energy consumption and greenhouse gas emissions of automotive lithium-ion batteries[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(22): 12704–12710.
- [18] 林俊仁, 张怡隆, 江玉琳, 许哲源. 从废二次电池回收有价金属的方法. 中国, ZL 200310103584.7[P]. 2003–11–11.
LIN Jun-ren, ZHANG Yi-long, JIANG Yu-lin, XU Zhe-yuan. Method for recovering valuable metal from waste secondary cell: CN, 200310103584.7[P]. 2003–11–11.
- [19] LARSSON K, EKBERG C, ØDEGAARD-JENSEN A. Using Cyanex 923 for selective extraction in a high concentration

- chloride medium on nickel metal hydride battery waste[J]. Hydrometallurgy, 2012, 129/130: 35–42.
- [20] KOSARAJU S. Investigation of HEV Li-ion batteries for lithium recovery[EB/OL]. 2012. <http://publications.lib.chalmers.se/records/fulltext/163605.pdf>.
- [21] NOGUEIRA C A, MARGARIDO F. Battery recycling by hydrometallurgy: Evaluation of simultaneous treatment of several cell systems[R]. Energy Technology 2012: Carbon Dioxide Management and Other Technologies, 2012: 227–234.
- [22] 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(30): 378–384.
- [23] ITO M, KASHIWAYA K, SUMIYA N, HIROYOSHI N, TSUNEKAWA M. Anode activating agent recovery by magnetic separation from the <0.075 mm fraction of crushed nickel metal hydride batteries from hybrid vehicles[J]. Separation and Purification Technology, 2009, 69(2): 149–152.
- [24] HUANG K, LI J, XU Z. Enhancement of the recycling of waste Ni-Cd and Ni-MH batteries by mechanical treatment[J]. Waste Management, 2011, 31(6): 1292–1299.
- [25] 张涛, 吴彩斌, 王成彦, 何亚群. 废弃手机锂离子电池机械破碎的基础研究[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2012, 43(9): 3355–3362.
- ZHANG Tao, WU Cai-bin, WANG Cheng-yan, HE Ya-qun. Mechanical crushing properties of spent cell phone lithium-ion batteries[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2012, 43(9): 3355–3362.
- [26] 卢毅屏, 夏自发, 冯其明, 龙涛, 欧乐明, 张国范. 废锂离子电池中集流体与活性物质的分离[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(6): 997–1001.
- LU Yi-ping, XIA Zi-fa, FENG Qi-ming, LONG Tao, OU Le-ming, ZHANG Guo-fan. Separation of current collectors and active materials from spent lithium-ion secondary batteries[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(6): 997–1001.
- [27] YU H J, ZHANG T Z, YUAN J, LI C D, LI J M. Trial study on EV battery recycling standardization development[J]. Advanced Materials Research, 2013, 610: 2170–2173.
- [28] 吴越, 裴锋, 贾路路, 刘晓磊, 张文华, 刘平. 废旧锂离子电池中有价金属的回收技术进展[J]. 稀有金属, 2013, 37(2): 320–329.
- WU Yue, PEI Feng, JIA Lu-lu, LIU Xiao-lei, ZHANG Wen-hua, LIU Ping. Overview of recovery technique of valuable metals from spent lithium ion batteries[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2013, 37(2): 320–329.
- [29] FERREIRA D A, PRADOS L M Z, MAJUSTE D, MANSUR M B. Hydrometallurgical separation of aluminium, cobalt, copper and lithium from spent Li-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2009, 187(1): 238–246.
- [30] 谢光炎, 凌云, 钟胜. 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): 97–101.
- XIE Guang-yan, LING Yun, ZHONG Sheng. Overview of recovery techniques of spent lithium-ion batteries[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 32(4): 97–101.
- [31] WANG J, CHEN M, CHEN H, LUO T, XU Z. Leaching study of spent Li-ion batteries[J]. Procedia Environmental Sciences, 2012, 16: 443–450.
- [32] LI L, LU J, REN Y, ZHANG X X, CHEN R J, WU F, AMINE K. Ascorbic-acid-assisted recovery of cobalt and lithium from spent Li-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2012, 218(15): 21–27.
- [33] XIN B, ZHANG D, ZHANG X, XIA Y, WU F, CHEN S, LI L. Bioleaching mechanism of Co and Li from spent lithium-ion battery by the mixed culture of acidophilic sulfur-oxidizing and iron-oxidizing bacteria[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(24): 6163–6169.
- [34] PIETRELLI L, BELLOMO B, FONTANA D. Rare earths recovery from NiMH spent batteries[J]. Hydrometallurgy, 2002, 66(1): 135–139.
- [35] ZHANG P, YOKOYAMA T, ITABASHI O. Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent nickel-metal hydride secondary batteries[J]. Hydrometallurgy, 1998, 50(1): 61–75.
- [36] FERNANDES A, AFONSO J C, DUTRA A J B. Separation of nickel (II), cobalt (II) and lanthanides from spent Ni-MH batteries by hydrochloric acid leaching, solvent extraction and precipitation[J]. Hydrometallurgy, 2013, 133: 37–43.
- [37] INNOCENZI V, VEGLIO F. Recovery of rare earths and base metals from spent nickel-metal hydride batteries by sequential sulphuric acid leaching and selective precipitations[J]. Journal of Power Sources, 2012, 211(1): 184–191.
- [38] GASSER M S, ALY M I. Separation and recovery of rare earth elements from spent nickel-metal-hydride batteries using synthetic adsorbent[J]. International Journal of Mineral Processing, 2013, 121(10): 31–38.
- [39] NAN J, HAN D, ZUO X J. Recovery of metal values from spent lithium-ion batteries with chemical deposition and solvent extraction[J]. Power Sources, 2005, 152(1): 278–284.
- [40] SUZUKI T, NAKAMURA T, INOUE Y, NIINAE M, SHIBATA J. A hydrometallurgical process for the separation of aluminum, cobalt, copper and lithium in acidic sulfate media[J]. Separation and Purification Technology, 2012, 98(19): 396–401.
- [41] KANG J, SENANAYAKE G, SOHN J, SHIN S M. Recovery of cobalt sulfate from spent lithium ion batteries by reductive leaching and solvent extraction with Cyanex 272[J]. Hydrometallurgy, 2010, 100(3): 168–171.
- [42] PROVAZI K, CAMPOS B A, ESPINOSA D C R, TENÓRIO J A S. Metal separation from mixed types of batteries using selective precipitation and liquid-liquid extraction techniques[J]. Waste

- Management, 2011, 31(1): 59–64.
- [43] JHA A K, JHA M K, KUMARI A, SAHU S K, KUMAR V, PANDEY B D. Selective separation and recovery of cobalt from leach liquor of discarded Li-ion batteries using thiophosphinic extractant[J]. Separation and Purification Technology, 2013, 104(5): 160–166.
- [44] GRANATA G, PAGNANELLI F, MOSCARDINI E. Simultaneous recycling of nickel metal hydride, lithium ion and primary lithium batteries: Accomplishment of European guidelines by optimizing mechanical pre-treatment and solvent extraction operations[J]. Journal of Power Sources, 2012, 212(15): 205–211.
- [45] INNOCENZI V, VEGLIÒ F. Separation of manganese, zinc and nickel from leaching solution of nickel-metal hydride spent batteries by solvent extraction[J]. Hydrometallurgy, 2012, 129/130: 50–58.
- [46] ZHANG P, YOKOYAMA T, ITABASHI O, SUZUKI T M, INOUE K. Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries[J]. Hydrometallurgy, 1998, 47(2): 259–271.
- [47] LARSSON K, EKBERG C, ØDEGAARD-JENSEN A. Using Cyanex 923 for selective extraction in a high concentration chloride medium on nickel metal hydride battery waste. Part II: Mixer-settler experiments[J]. Hydrometallurgy, 2013, 133: 168–175.
- [48] CHEN L, TANG X, ZHANG Y, LI L, ZENG Z, ZHANG Y. Process for the recovery of cobalt oxalate from spent lithium-ion batteries[J]. Hydrometallurgy, 2011, 108(1): 80–86.
- [49] 陈亮, 唐新村, 张阳, 瞿毅, 王志敏. 从废旧锂离子电池中分离回收钴镍锰[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(5): 1192–1198.
- CHEN Lian, TANG Xin-cun, ZHANG Yan, QU Yi, WANG Zhi-min. Separation and recovery of Ni, Co and Mn from spent lithium-ion batteries[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(5): 1192–1198.
- [50] LI L, DUNN J B, ZHANG X X, GAINES L, CHEN R J, WU F, AMINE K. Recovery of metals from spent lithium-ion batteries with organic acids as leaching reagents and environmental assessment[J]. Journal of Power Sources, 2013, 233(1): 180–189.
- [51] FREITAS M, GARCIA E M. Electrochemical recycling of cobalt from cathodes of spent lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2007, 171(2): 953–959.
- [52] FREITAS M, CELANTE V G, PIETRE M K. Electrochemical recovery of cobalt and copper from spent Li-ion batteries as multilayer deposits[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(10): 3309–3315.
- [53] GARCIA E M, SANTOS J S, PEREIRA E C, FREITAS M B J G. Electrodeposition of cobalt from spent Li-ion battery cathodes by the electrochemistry quartz crystal microbalance technique[J]. Journal of Power Sources, 2008, 185(1): 549–553.
- [54] SANTOS V E O, CELANTE V G, LELIS M F F, FREITAS M B J G. Chemical and electrochemical recycling of the nickel, cobalt, zinc and manganese from the positives electrodes of spent Ni–MH batteries from mobile phones[J]. Journal of Power Sources, 2012, 218(15): 435–444.
- [55] LUPI C, PASQUALI M. Electrolytic nickel recovery from lithium-ion batteries[J]. Minerals Engineering, 2003, 16(6): 537–542.
- [56] 李长东, 黄国勇, 徐盛明. 从镍氢电池正极废料中回收、制备超细金属镍粉的方法: 中国, ZL 200710031418.9[P]. 2007. 2007–11–16.
- LI Chang-dong, HUANG Guo-yong, XU Sheng-ming. Method for recycling and preparing superfine nickel powder from nickel-hydrogen cell: CN, 200710031418.9[P]. 2007–11–16.
- [57] 李丽, 吴锋, 陈人杰, 葛静, 陈实, 吴伯荣. 利用废旧锂离子电池回收制备钴酸锂的方法: 中国, ZL 200910093727.8[P]. 2009–09–25.
- LI Li, WU Feng, CHEN Ren-jie, GE Jing, CHEN Shi, WU Bo-rong. Method for recovering and preparing lithium cobalt oxide by using disused lithium battery: CN, 200910093727.8[P]. 2009–09–25.
- [58] TEDJAR F, FOUADRAZ J. Method for the mixed recycling of lithium-based anode batteries and cells: US, 7820317 B2[P]. 2005–04–04.
- [59] 赵存良, 孙玉壮, 孟志强, 欧阳赛兰. 一种从废旧电池中回收锂金属的方法: 中国, ZL 201110116172.1[P]. 2011–05–06.
- ZHAO Cun-liang, SUN Yu-zhuang, MENG Zhi-qiang, OUYANG Sai-lan. Method for recovering lithium metal from used batteries: CN, 201110116172.1[P]. 2011–05–06.
- [60] 马伟, 王刃, 田丽妍, 王禄, 秦承欢, 程子洪, 杨港. 一种从锂离子电池中分离回收锂和钴的方法: 中国, ZL 200910300759.0[P]. 2009–03–09.
- MA Wei, WANG Ren, TIAN Li-yan, WANG Lu, QIN Cheng-huan, CHENG Zhi-gang, YANG Gang. Method for separating and recovering lithium and cobalt from lithium ion cell: CN, 200910300759.0[P]. 2009–03–09.
- [61] 谭群英, 周汉章, 唐红辉, 王皓, 蒋快良, 李长东. 一种从废旧电池中回收锂金属的方法: 中国, ZL 201010523257.7[P]. 2010–10–28.
- TAN Qun-ying, ZHOU Han-zhang, TANG Hong-hui, WANG Hao, JIANG Kuai-liang, LI Chang-dong. Method for recovering lithium from waste lithium ion battery and waste pole piece: CN, 201010523257.7[P]. 2010–10–28.
- [62] GEORGI D I T. Investigation of a slag system for a Li-ion battery recycling process in the EAF[C]// Proceedings of EMC. 2007: 1.
- [63] MÜLLER T, FRIEDRICH B. A new metallurgical process for recycling of discharged nickel-metalhydride-batteries[C]// TMS Fall 2002 EPD Meeting on Recycling and Waste Treatment in Mineral and Metal Processing, 2002. http://www.metallurgie.rwth-aachen.de/data/publications/2002_tms_paeper_id_4409.pdf.
- [64] MÜLLER T, FRIEDRICH B. Development of a recycling

- process for nickel-metal hydride batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 158(2): 1498–1509.
- [65] HEEGN H P, FRIEDRICH B, MÜLLER T, WEYHE R. Closed-loop recycling of nickel, cobalt and rare earth metals from spent nickel-metalhydride batteries[C]// Proc: XXII International Mineral Processing Congress, Cape Town, South Africa, 2003. http://www.metallurgie.rwth-aachen.de/data/publications/uvr_heegn_paepe_id_4020.pdf.
- [66] 王常春, 郭靖洪, 姜波, 沈欣. 一种从废旧锂电池中回收金属的方法: 中国, ZL 201110192260.X[P]. 2011-07-08.
WANG Chang-chun, GUO Jing-hong, JIANG Bo, SHEN Xin. Method for recovering metal from waste lithium battery: CN, 201110192260.X[P]. 2011-07-08.
- [67] 王常春, 郭靖洪, 姜波, 沈欣. 一种从废旧镍氢电池中回收金属的方法: 中国, ZL 201110173754.3[P]. 2011-06-25.
WANG Chang-chun, GUO Jing-hong, JIANG Bo, SHEN Xin. Method for recycling metals from waste nickel-hydrogen batteries: CN, 201110173754.3[P]. 2011-06-25.
- [68] CHERET D C, SANTÉN S. Battery recycling: EP, 1589121 B1[P]. 2005-03-30.
- [69] BROUSSELY M, PISTOIA G. Industrial applications of batteries from cars to aerospace and energy storage[M]. Oxford, UK: Elsevier, 2007: 691–736.
- [70] GEORGI-MASCHLER T, FRIEDRICH B, WEYHE R, HEEGN H, RUTZ M. Development of a recycling process for Li-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 207(1): 173–182.
- [71] LAIN M J. Recycling of galvanic cells: US, 6447669B1[P]. 1998-12-03.
- [72] LAIN M J. Recycling of lithium ion cells and batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 97: 736–738.
- [73] BATRE C. Lithium battery recycling[EB/OL]. 2009-07-28. http://www.batrec.ch/files/downloads/8c91f7dd0ab6693ccfd78380164a346d/S.18_Flyer%20Lithium.pdf.
- [74] FISHER K, WALLÉN E, LAENEN P P, COLLINS M. Battery waste management life cycle assessment[EB/OL]. 2006. <http://www.lcm2007.org/paper/424.pdf>.
- [75] TANII T, TSUZUKI S, HONMURA S, KAMIMURA T, SASAKI K, YABUKI M, NISHIDA K. Method for crushing cell: US, 6524737[P]. 1999-09-27.
- [76] ELLIS T W, MIRZA A H. Battery recycling: defining the market and identifying the technology required to keep high value materials in the economy and out of the waste dump[EB/OL]. 2011. http://www.nist.gov/tip/wp/pswp/upload/245_battery_recycling_defining_the_market.pdf.
- [77] SLOOP S E. System and method for removing an electrolyte from an energy storage and/or conversion device using a supercritical fluid: US, 7198865[P]. 2003-01-09.
- [78] SLOOP S E, KERR J B, KINOSHITA K. The role of Li-ion battery electrolyte reactivity in performance decline and self-discharge[J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 119/121(1): 330–337.
- [79] SLOOP S E. Recycling methods for lithium-ion and other batteries[C]//13th International Battery Materials Recycling Seminar, Ft. Lauderdale, FL. 2009.
- [80] TEDJAR F, FOUADRAZ J C. Method for the mixed recycling of lithium-based anode batteries and cells: WO, 2005101564[P]. 2005-10-27.
- [81] MILLER D G, MCLAUGHLIN B. Recycling the lithium battery[J]. *Industrial Chemistry Library*, 2001, 10: 263–293.
- [82] MCLAUGHLIN W, ADAMS T S. Li reclamation process: US, 5888463[P]. 1999-01-02.
- [83] JUNGST R G. Recycling of advanced batteries for electric vehicles[C]// 11th international battery waste management seminar, Deerfield Beach, FL (US)[EB/OL]. <http://www.osti.gov/energycitations/servlets/purl/14070-HUPGbA/web.1999>.
- [84] CHERET D, SANTEN S. Battery Recycling: US, 7169206[P]. 2005-04-18.
- [85] VADENBO C O. Prospective environmental assessment of lithium recovery in battery recycling[EB/OL]. 2009. <http://www.uns.ethz.ch/pub/publications/pdf/1717.pdf>.
- [86] HAGELÜKEN C, REFINING U P M, GREINERSTRAAT A. Recycling of electronic scrap at Umicore's integrated metals smelter and refinery[C]// Proceedings of EMC, 2005: 307–323.
- [87] KOTAICH K, SLOOP S E. Cobalt-free batteries, a new frontier for advanced battery recycling[C]// IEEE International Symposium on Sustainable Systems and Technology, 2009. ISSST'09, IEEE, 2009: 1.
- [88] SLOOP S E. System and method for removing an electrolyte from an energy storage and/or conversion device using a supercritical fluid: US, 7858216[P]. 2007-03-29.
- [89] 李长东, 黄国勇, 龙桂花. 废旧电池处理过程中产生的镍钴锰废水的处理方法: 中国, ZL 200910044152.0[P]. 2009-08-18.
LI Chang-dong, HUANG Guo-yong, LONG Gui-hua. Treatment method of nickel-cobalt-manganese wastewater generated in waste and old battery treatment process: CN, 200910044152.0[P]. 2009-08-18.
- [90] BECKER-IRVIN C, HONDA M Y. Battery overtemperature control system and method: US, 6928381B2[P]. 2003-12-17.
- [91] SOHN J S, SHIN S M, YANG D H, KANG J G, YOO K. Study of physical treatment of spent military use lithium primary batteries for recycling[J]. *Geosystem Engineering*, 2007, 10(2): 27–30.

(编辑 何学锋)