

文章编号: 1004-0609(2004)04-0697-05

从废旧锂离子二次电池中回收钴和锂^①

吴 芳

(五邑大学 化学与环境工程系, 江门 529020)

摘 要: 采用碱溶解→酸浸出→P204 萃取净化→P507 萃取分离钴、锂→反萃回收硫酸钴和萃余液沉积回收碳酸锂的工艺流程, 从废旧锂离子二次电池中回收钴和锂。实验结果表明: 碱溶解可预先除去约 90% 的铝, $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ 体系浸出钴的回收率达到 99% 以上; P204 萃取净化后, 杂质含量为 Al 3.5 mg/L、 Fe 0.5 mg/L、 Zn 0.6 mg/L、 Mn 2.3 mg/L、 $\text{Ca} < 0.1$ mg/L; 用 P507 萃取分离钴和锂, 在 pH 为 5.5 时, 分离因子 $\beta_{\text{Co/Li}}$ 可高达 1×10^5 ; 95 °C 以上用饱和碳酸钠沉积碳酸锂, 所得碳酸锂可达零级产品要求, 一次沉锂率为 76.5%。

关键词: 固体废物; 锂离子二次电池; 回收; 硫酸钴; 碳酸锂

中图分类号: X 705

文献标识码: A

Recovery of cobalt and lithium from spent lithium-ion secondary batteries

WU Fang

(Department of Chemical & Environmental Engineering,
Wuyi University, Jiangmen 529020, China)

Abstract: The separation and recovery of metal values such as cobalt and lithium from spent lithium-ion batteries were investigated. The results show that more than 90% of aluminum is removed by alkali dissolution, leaching efficiency of more than 99% of cobalt and lithium can be achieved when $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ solution is used at 80 °C. The impurities in the leach liquor is extracted selectively and nearly completely with D2EHPA. The concentrations of impurities are decreased as low as Al 3.5 mg/L, Fe 0.5 mg/L, Zn 0.6 mg/L, Mn 2.3 mg/L and $\text{Ca} < 0.1$ mg/L, respectively. The cobalt in the liquor is extracted selectively with PC-88A in kerosene at equilibrium $\text{pH} \approx 5.5$, and the Co/Li separation factor is as high as 1×10^5 . It is followed by stripping with H_2SO_4 solution. The raffinate is concentrated and the lithium remaining in the aqueous is readily recovered as lithium carbonate precipitate by the addition of a saturated sodium carbonate solution at 95 °C.

Key words: solid waste; lithium-ion secondary battery; recovery; cobalt sulfate; lithium carbonate

根据国家环保局制定的有关我国固体废物的分类方法, 氢镍、镉镍、锂离子电池及其生产废料属于危险废物的范畴, 解决废旧电池污染环境已成为环境保护工作的重点之一。我国是电池生产与消费大国, 随着我国经济的稳步发展和投资环境的优化, 世界上从事电池制造的大型企业纷纷落户中

国, 中国正逐步成为世界电池制造中心。2000 年, 世界锂离子电池的产量达 5 亿只, 国内的产量约 1 亿只。2002 年我国的手机用户在 1.5 亿左右, 预计到 2005 年, 国内的手机用户将达到 3 亿, 成为世界第一大手机使用国, 由于锂离子电池的使用寿命一般为 2~3 年。因此, 我国将成为世界废旧锂离子电

① 基金项目: 广东省科技厅工业攻关资助项目(2003A1100601)

收稿日期: 2003-09-01; 修订日期: 2003-12-04

作者简介: 吴 芳(1971-), 女, 博士, 副教授。

通讯作者: 吴 芳, 博士; 电话: 0750-3311207, 13672982692; E-mail: Wufang@wyu.edu.cn

池第一大国^[1-4]。另外,在电池生产过程中会产生一定量的废料,目前广东省内电池厂家产生的废料约 3.6 kt/a。由于我国的镍、钴资源缺乏,国家每年都要用大量外汇进口镍钴矿及深加工资源,而锂盐也有很大用途,近年来世界碳酸锂消费量剧增^[5, 6],在资源日趋紧张的今天,废旧二次电池及其生产废料的回收再利用的意义更加明显。

本文采用全湿法流程回收废旧锂离子二次电池中的钴和锂,用溶剂萃取法除杂和分离钴、锂,使得钴回收率高达 99% 以上。废电池中的主要元素钴、铝、锂都有无害于环境的安全出路,不产生二次污染。

1 实验

1.1 实验原料

锂离子二次电池由外壳和内部电芯组成,外壳为不锈钢、镀镍金属钢壳或塑料外壳;电池的內部电芯为卷式结构,主要由正极,负极,隔离膜,电解液组成。一般电池的正极材料由约 90% 钴酸锂活性物质,7%~8% 乙炔黑导电剂和 3%~4% 有机粘和剂,均匀混合后涂抹于厚度约 20 μm 铝箔集流体上;电池的负极由约 90% 负极活性物质碳素材料,4%~5% 乙炔黑导电剂和 6%~7% 粘和剂均匀混合后涂抹在厚度为 15 μm 铜箔集流体上。正负极的厚度约 0.18~0.20 mm,中间用厚度约 10 μm 隔离膜隔开,隔离膜一般用聚乙烯或聚丙烯膜,电解液为六氟磷酸锂的有机碳酸酯溶液。将废旧锂离子二次电池除去包装及外壳,取出电芯,分离出正极材料^[7, 8]。

表 1 所列为实验原料的成分分析结果。根据 X 射线衍射分析^[9], LiCoO_2 为六面体结构,其中钴为低自旋 Co^{3+} 。

表 1 实验原料的成分(质量分数,%)

Table 1 Composition of spent anode material (mass fraction, %)

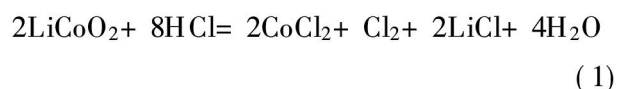
Co	Ni	Li	Al	Fe	Mn	Zn	Ca
45.90	0.08	12.50	5.20	0.09	0.09	0.04	0.11

1.2 实验原理及方法

作为集流体的铝箔为两性金属,为避免后续萃取除铝负荷过大,先用 NaOH 溶解,使铝以 NaAlO_2 的形式进入溶液。

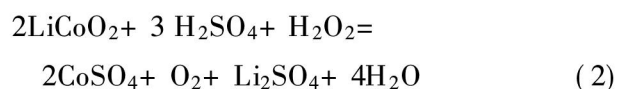
对于碱浸渣的酸浸出,文献[10]对 H_2SO_3 ,

$\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 和 HCl 等体系进行比较选择,发现用 H_2SO_3 和 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 浸出时钴和锂的浸出率低,而用 HCl 浸出时,浸出反应为



由于浸出过程产生 Cl_2 ,使得工作条件恶劣,而且在实验过程中使用了 HCl ,容易导致后续流程除 Cl^- 困难。

本文采用 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ 体系进行浸出,发生的反应为^[11]



酸浸出后的滤液中还含有 Fe^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 和部分 Al^{3+} 等杂质,用 P507 萃取分离钴和锂时,在萃钴操作的 pH 条件下,会同时萃钙、锰和铝。因此,应先用 P204 萃取除杂,除杂净化后的溶液,再用 P507 萃取分离钴和锂,负钴有机相用硫酸反萃得到 CoSO_4 ,萃余液用饱和 Na_2CO_3 溶液沉淀得到 Li_2CO_3 。综上所述,实验工艺流程如图 1 所示。

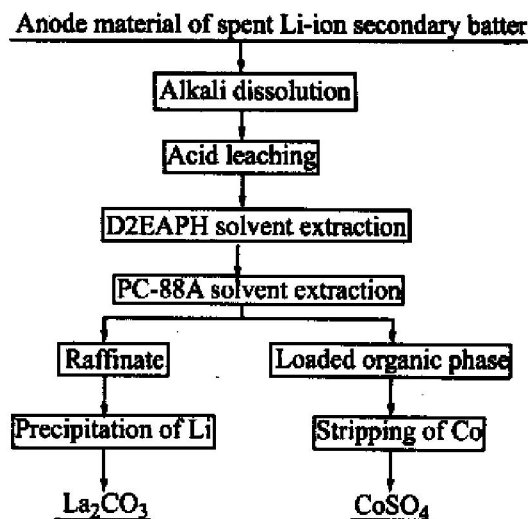


图 1 废旧锂离子二次电池回收钴、锂的工艺流程图

Fig. 1 Flowsheet of hydrometallurgical process for recovery of cobalt and lithium from spent lithium-ion batteries

1.3 分析方法

钴的常量分析用 722 型分光光度计,微量钴和水溶液中其他金属离子的含量分析用 NITACHI Z-8230 型原子吸收光谱, P507 萃取后有机相中的锂用 0.5 mol/L HCl 反萃后再测定, pH 值用 HM-30S 型 pH 计测定。

2 结果与讨论

2.1 碱溶解过程

原料中的铝以金属形态存在，用 10% NaOH 溶液溶解正极废料，可使两性金属铝以 NaAlO₂ 的形式进入溶液，覆盖在铝箔上的疏松钴酸锂膜可以加速铝与 NaOH 的反应，平均实验结果如表 2 所列。

由表 2 的结果可见，LiCoO₂ 不溶于碱，全部进入碱浸渣，而 NaAlO₂ 全部进入碱浸液，因此过滤分离后，锂可与大部分的铝分离。碱浸液中的 NaAlO₂ 用硫酸中和，将铝以氢氧化铝的形式沉淀下来，据文献[12]报导，沉淀得到的氢氧化铝产品可达到化学纯试剂标准。

2.2 酸浸出和 P204 萃取净化过程

在前期研究的基础上^[13]，确定的实验条件为：硫酸浓度 2.0 mol/L，双氧水用量为 1 g 原料 3 mL/g，浸出温度为 80 ℃，浸出时间为 90 min，固液比约为 1/8~ 1/10。酸浸出后还有约 6% 的不溶渣，渣呈黑色胶状，为正极材料中的粘结剂和碳粉等。由表 3 可见，锂和钴可以完全进入酸浸出液。过滤后，调整浸出液 pH 值，用 P204 萃取除杂。萃取实验条件：P204 浓度为 25%，稀释剂为工业煤油，皂化率为 75%，萃取平衡 pH 值为 2.5~ 3.0，相比为 1，采用二级逆流萃取。实验平均结果如表 3 所列。

表 2 碱溶解实验结果

Table 2 Experimental results of alkali dissolution

Residue/ %	Co		Al	
	Concentration/ (g·L ⁻¹)	Dissolution percent/ %	Concentration/ (g·L ⁻¹)	Dissolution percent/ %
86.7		0	10.2	93.2

由表 3 可见，在此条件下，Al、Fe、Zn、Mn、Ca 等杂质进入有机相，Co、Li、Ni 等仍留在水相，

净化后，Al、Fe、Zn、Mn、Ca 等有害杂质含量很低。

2.3 P507 萃取分离钴和锂

P507 属于有机磷酸萃取剂，平衡 pH 值对萃取影响很大^[14]。实验条件：P507 浓度 1.0 mol/L，稀释剂为煤油，皂化率 75%，相比为 2，实验结果如图 2 所示。

由图 2 可见，在 pH < 5 时，钴的萃取率随 pH 值增大急剧增加；pH 约为 6 时，接近完全萃取；锂在 pH < 5.5 时几乎不发生萃取；pH > 5.5 时，有少部分萃入有机相；而当 pH = 5.5 时，钴和锂的分离因子 β_{Co/Li} 可高达 1 × 10⁵ (β_{Co/Li} = D_{Co}/D_{Li}, D = [M]_o/[M]_A)。

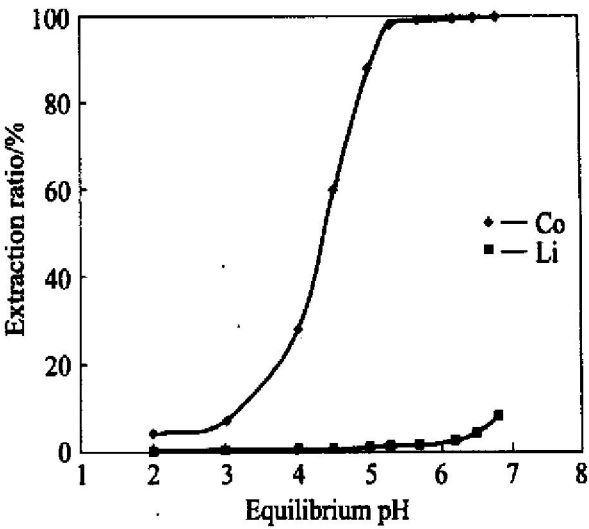


图 2 钴、锂萃取率与平衡 pH 值的关系

Fig. 2 Relation of extraction ratio of cobalt and lithium with equilibrium pH in kerosene

共萃入有机相的少量锂，可用 CoSO₄+ H₂SO₄ 溶液洗涤除去。

负钴有机相用 2 mol/L H₂SO₄ 反萃，反萃相比为 3~ 4，反萃液中钴的浓度约 110 g/L，pH 值约为 1。反萃所得是高纯度的硫酸钴溶液，可以直接用于电池原料或电镀的生产。

表 3 酸浸出和 P204 萃取净化实验结果

Table 3 Experimental results of acid leaching and D2EHPA solvent extraction

Process	Concentration/ (g·L ⁻¹)		Concentration/ (mg·L ⁻¹)						Recovery percent/ %	
	Co	Li	Al	Ni	Fe	Mn	Zn	Ca	Li	Co
Leaching	59.40	6.53	1 045.00	106.00	121.00	135.00	69.40	128.00	99.70	99.50
Extraction	60.10	6.72	3.50	112.00	0.50	2.30	0.60	—	99.90	99.60

2.4 锂的回收

溶剂萃取回收钴后的萃余液经浓缩后, 加入饱和碳酸钠溶液使锂以碳酸锂的形式沉淀。碳酸锂在 100 g 水溶液中的溶解度(w)与温度成反比, 0 °C 时, $w(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 1.52 \text{ g}$; 100 °C 时, $w(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 0.71 \text{ g}$, 因此选用沉淀温度大于 95 °C^[15]。滤饼用热水洗涤两次后, 除去结晶母液和 SO_4^{2-} , 再烘干。实验结果以及 Li_2CO_3 产品国标见表 4。实验所得的一次沉锂率为 76.5%。

由表 4 可见, 所得碳酸锂可达零级产品要求。

表 4 实验所得产品与 Li_2CO_3 产品国标的对比

Table 4 Comparison of standard with experimental product for Li_2CO_3
(mass fraction, %)

Grade	Li_2CO_3	Na_2O	Fe_2O_3	CaO
GB11075-89-0	99.00	0.20	0.003 0	0.05
Product	99.60	0.06	0.000 1	-
Grade	SO_4^{2-}	Cl^-	residue	H_2O
GB11075-89-0	0.20	0.005	0.005 0	0.60
Product	0.08	0.003	0.000 2	0.02

3 结论

1) 采用碱溶解 → 酸浸出 → P204 萃取净化 → P507 萃取分离钴、锂 → 硫酸反萃回收硫酸钴和萃余液沉积回收碳酸锂的工艺流程, 从废旧锂离子二次电池中回收钴和锂是可行的。

2) 本工艺钴的直收率达到 99% 以上, 产品硫酸钴中杂质含量为 Al 3.5 mg/L, Fe 0.5 mg/L, Zn 0.6 mg/L, Mn 2.3 mg/L, Ca < 0.1 mg/L。

3) 本工艺所得碳酸锂可达零级产品要求, 一次沉锂率为 76.5%。

REFERENCES

- [1] 聂永丰, 李金惠. 危险废物管理国家行动方案研究 [A]. 固体废物污染控制及其资源化国际会议论文集 [C]. 长沙: 中南大学出版社, 2001. 4-7.
NIE Yong-feng, LI Jin-hui. Study on national plan for hazardous waste management in China [A]. Proceedings of International Symposium on Pollution Control & Re-utilization of Solid Wastes [C]. Changsha: Central South University Press, 2001. 4-7.
- [2] 杨绍斌, 胡浩权. 锂离子电池 [J]. 辽宁工程技术大学学报, 2000, 19(6): 659-663.
YANG Shao-bin, HU Hao-quan. Lithium-ion battery and battery industry [J]. Journal of Liaoning Technical University, 2000, 19(6): 659-663.
- [3] 罗方承, 郑景宜, 吕广文. 配位催化液相沉淀法生产氢氧化镍 [J]. 江西冶金, 2001, 21(6): 16-17.
LUO Fang-cheng, ZHEN Jing-yi, LYU Guang-wen. Production nickel hydroxide by ligand catalytic liquid phases precipitation method [J]. Jiangxi Metallurgy, 2001, 21(6): 16-17.
- [4] 胡信国, 阎智刚, 章宁琳, 等. 国外电动车电池的发展近况 [J]. 电池, 2001, 31(3): 138-141.
HU Xin-guo, YAN Zhi-gang, ZHANG Ning-lin, et al. Recent development of overseas batteries used for electric vehicles [J]. Battery Bimonthly, 2001, 31(3): 138-141.
- [5] 孙晓刚, 肖明. 世界锂的生产消费及中国锂工业的发展问题 [J]. 世界有色金属, 2000, 9: 7-8.
SUN Xiao-gang, XIAO Ming. Study on consumption and production of lithium [J]. World Nonferrous Metals, 2000, 9: 7-8.
- [6] 王晓峰, 孔详华, 赵增营. 锂离子电池中重金属的回收 [J]. 电池, 2001, 31(1): 14-15.
WANG Xiao-feng, KONG Xiang-hua, ZHAO Zeng-ying. Recovery of noble metal in lithium ion battery [J]. Battery Bimonthly, 2001, 31(1): 14-15.
- [7] 申勇峰. 影响球形氢氧化镍质量的因素分析与控制 [J]. 湿法冶金, 2002, 21(2): 76-80.
SHEN Yong-feng. Analysis and control of factors of influencing quality of spherical nickel hydroxide [J]. Hydrometallurgy of China, 2002, 21(2): 76-80.
- [8] 申勇峰. 从废锂离子电池中回收钴 [J]. 有色金属, 2002, 54(4): 69-71.
SHEN Yong-feng. Recovery cobalt from discarded lithium ion cells [J]. Nonferrous Metals, 2002, 54(4): 69-71.
- [9] 高虹, 翟玉春, 翟秀静. 锂离子电池阴极材料 LiCoO_2 的合成 [J]. 中国有色金属学报, 1998, 8(S1): 185-187.
GAO Hong, ZHAI Yu-chun, ZHAI Xiujing. Preparation of LiCoO_2 as cathode in secondary lithium battery [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1998, 8(S1): 185-187.

- [10] ZHANG Ping-wei, Toshiro Y, Osamu H, et al. Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries [J]. Hydrometallurgy, 1998, 47: 259 - 271.
- [11] 钟海云, 李 荐, 柴立元. 从锂离子二次电池正极废料—铝钴膜中回收钴的工艺研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2001(1): 1 - 4.
- ZHONG Haiyun, LI Jian, CHAI Liyuan. Study on technology for recycling cobalt from Li-ion secondary battery anode scrap of Al-Co film [J]. Rare Metal & Cemented Carbides, 2001(1): 1 - 4.
- [12] 温俊杰, 李 荐. 废旧锂离子二次电池回收有价值金属工艺研究[J]. 环境保护, 2001, 12(6): 39 - 40.
- WEN Junjie, LI Jian. Study on technology for recycling valuable metal from used Li-ion secondary battery [J]. Environmental Protection, 2001, 12(6): 39 - 40.
- [13] 廖 华, 吴 芳, 罗爱平. 废旧镍氢电池正极材料中镍和钴的回收[J]. 五邑大学学报, 2003, 17(1): 52 - 56.
- LIAO Hua, WU Fang, LUO Aiping. Recovery of nickel and cobalt from anode material of waste NiMH battery [J]. Journal of Wuyi University, 2003, 17(1): 52 - 56.
- [14] 杨俊庸, 刘大星. 萃取[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995.
- YANG Jiaoyong, LIU Daxing. Extraction [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995.
- [15] 汪剑岭, 王继民, 朱建春, 等. 硫酸盐法从锂云母制取碳酸锂的研究[J]. 广东有色金属学报, 1994, 4(2): 107 - 111.
- WANG Jianling, WANG Jimin, ZHU Jianchun, et al. Extracting lithium carbonate by sulphate process from lepidolite [J]. Journal of Guangdong Nonferrous Metals, 1994, 4(2): 107 - 111.

(编辑 李艳红)