

退役锂离子电池碳/硫协同选择性提锂技术

徐平^a 张西华^{*,a} 马恩^a 饶富^a 刘春伟^b 姚沛帆^a
孙峙^{*,b} 王景伟^a

(^a 上海第二工业大学电子废弃物研究中心 资源循环科学与工程中心 上海电子废弃物资源化协同创新中心 上海 201209)

(^b 北京市过程污染控制工程技术研究中心 中国科学院过程工程研究所环境技术与工程研究部 中国科学院绿色过程制造创新研究院 北京 100190)

摘要 针对当前退役锂离子电池有价金属提取工艺选择性差、环境风险突出的瓶颈问题,提出了碳/硫协同选择性提锂的新思路.首先在系统考察 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4HSO_4 、 NaHSO_4 和 H_2SO_4 分别作为焙烧剂对退役锂离子电池 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极粉末中锂的浸出选择性、环境友好性和经济性影响的基础上,确定 H_2SO_4 为最佳焙烧剂.基于此,研究了石墨添加量对 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 中锂的浸出选择性的影响,揭示了C/S协同强化锂的浸出选择性的转化路径及其机制.结果表明,在 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 与 H_2SO_4 物质的量比为2:1、石墨添加量为20% (w)、焙烧温度为600 °C、焙烧时间为120 min的最优条件下, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 中锂的浸出率高达93%,回收的 Li_2CO_3 纯度高于电池级 Li_2CO_3 纯度要求;Ni、Co和Mn均进入渣相,经分离纯化后可作为合成正极材料的前驱物,分离得到的石墨可回用于硫化焙烧过程的添加剂.通过对 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 混合粉末(含20 wt.%石墨)硫化焙烧热行为及其产物X射线衍射(XRD)表征表明,石墨的添加降低了硫化焙烧的反应温度,通过C/S协同作用强化了 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 中锂的选择性浸出,且不产生 SO_x 等有毒有害气体.本工作结合硫化焙烧和碳热还原优势,为退役锂离子电池正负极材料的同步循环利用开辟了新思路,实现了 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 中锂的高效选择性清洁提取和废石墨负极的循环利用.

关键词 退役锂离子电池; 硫化焙烧; 废石墨; 选择性提取; 锂

Selective Recovery of Lithium from Spent Lithium-ion Batteries Synergized by Carbon and Sulfur Elements

Ping Xu^a Xihua Zhang^{*,a} En Ma^a Fu Rao^a Chunwei Liu^b Peifan Yao^a
Zhi Sun^{*,b} Jingwei Wang^a

(^a WEEE Research Centre, Research Center of Resource Recycling Science and Engineering, Shanghai Polytechnic University, Shanghai Collaborative Innovation Centre for WEEE Recycling, Shanghai 201209, China)

(^b Beijing Engineering Research Center of Process Pollution Control; Division of Environment Technology and Engineering, Institute of Process Engineering, Innovation Academy for Green Manufacturing, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract Recycling of spent lithium-ion batteries (LIBs) has attracted ever-growing attention globally owing to the scarcity of critical metals and potential environmental risk. To solve the bottlenecks including poor selectivity and prominent environmental risks during the recovery of valuable metals from spent LIBs, the work proposed a novel process for selectively recovery of lithium synergized by carbon and sulfur elements. Firstly, H_2SO_4 was determined as the optimal roasting reagent by systematically investigating the effects of various roasting reagents including NaHSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 and H_2SO_4 on the leaching selectivity of lithium from the $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ active material in spent LIBs, environmental impact and cost of reagents. Then, the effect of graphite dosage on the selectivity of lithium from $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ is investigated. Finally, the conversion path and mechanism under the synergistic effect of C and S elements for enhancing the selectivity of lithium is revealed. It is found that the leaching efficiency can achieve 93% under the following optimal conditions: the molar ratio of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ to H_2SO_4 of 2:1, graphite dosage of 20% (w), roasting temperature of 600 °C, and roasting time of 120 min. The purity of the precipitated Li_2CO_3 from the obtained leachate is higher than that of battery grade Li_2CO_3 . Ni, Co and Mn from $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ almost remains in the leaching residue which can be employed as the precursor materials for synthesizing cathode materials after separation and purification treatment. In addition, the separated graphite can be reused as roasting additive during the sulfation roasting of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$. By analyzing

* E-mail: zhangxh@sspu.edu.cn; sunzhi@ipe.ac.cn

Received March 7, 2021; published July 19, 2021.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51874269), Research fund of Shanghai Polytechnic University (No. EGD20XQD06), and Gaoyuan Discipline of Shanghai – Environmental Science and Engineering (Resource Recycling Science and Engineering).

项目受国家自然科学基金(No. 51874269)、上海第二工业大学校基金(EGD20XQD06)和上海市高原学科—环境科学与工程(资源循环科学与工程)资助。

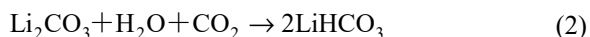
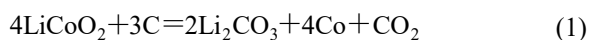
the thermal behavior of the mixed powder of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ and graphite, along with the X-ray diffraction (XRD) characterization of the roasting products, it is found that the roasting temperature can be reduced by the addition of waste graphite, the selectivity of lithium can be enhanced under the synergistic effect of C and S elements. Most importantly, no hazardous gases such as SO_x are generated. This work proposed a new solution for simultaneous recycling of cathode and anode materials by combining the advantages of sulfation roasting and carbothermal reduction, thus the efficient, selective and cleaner extraction of lithium and the circulating utilization of waste graphite can be achieved.

Keywords spent lithium-ion battery; sulfation roasting; waste graphite; selective recovery; lithium

1 引言

目前, 退役锂离子电池的循环利用以提取其正极材料中的锂、钴或镍等高价金属为主要驱动力, 根据控制目标金属分离关键步骤的不同, 通常采用湿法或火法冶金技术处理^[1]. 湿法冶金通常首先利用酸性或碱性等溶液将退役锂离子电池中的有价金属转移至浸出液中, 进而对浸出液进行分离纯化以得到相应的产品^[2-4]. 该工艺具有回收率高、产物纯度高、能耗低、易于实现连续化和自动化等优点, 但除杂流程长、难度高且锂的损失率高(综合损失率高达 40%)^[5]. 此外, 湿法冶金工艺废水排放强度高、处理成本高, 且产生的酸/碱性废水对设备腐蚀严重^[6-10]. 传统的火法冶金工艺需要将退役锂离子电池和添加剂在 1400 °C 以上高温下焙烧, 将退役锂离子电池中的金属及其化合物氧化或还原成合金, 进而通过湿法冶金工艺进行精炼已获得相应的高纯度产品^[11]. 该工艺操作简单、流程短、易于实现工业化, 但锂、铝等有价金属难以回收且有毒有害气体排放强度高, 需配套相应的废气处理设施以满足达标排放要求, 投资和运行成本较高^[1,12].

为突破上述掣肘, 基于火法-湿法相结合的选择性提取技术已成为国内外退役锂离子电池循环利用的热点和发展方向^[12-15]. 通过高温焙烧预处理, 再采用酸浸、沉淀等工艺能够实现退役锂离子电池中有价金属的高效浸出, 但其能耗过高且含重金属酸性废水排放强度较高. 近年来, 研究者提出采用基于焙烧-水浸出的联合工艺提取退役锂离子电池中的有价金属^[8,13-15]. Xiao 等^[16]提出一种基于真空碳热还原-水浸提取退役锂离子电池中有价金属的新工艺. 首先将退役锂离子电池经预处理后得到的混料置于管式炉中, 以废石墨负极材料为还原剂在真空气氛中进行碳热还原反应制备碳酸锂(式 1), 进而通过水浸即可获得碳酸锂. 考虑到碳酸锂在水中的溶解度较低(20 °C 下仅为 13.3 g/L), 难以实现锂的高效提取, Hu 等^[17]在碳热还原法的基础上进行了改进, 采用碳酸水代替纯水浸出焙烧产物以获得碳酸氢锂(式 2), 使得锂的回收率提高至 84.7%, 但浸出液中锂的浓度较低仍然难以满足工业化应用要求.



为了进一步提高锂的回收率, 近年来研究人员开始关注将退役锂离子电池中的锂转化为水溶性更高的硫酸盐或硝酸盐^[18-20]. 通常将退役锂离子电池正极材料与硫酸盐或硝酸盐按照一定比例均匀混合, 进而在一定温度下焙烧后通过水浸即可实现锂的高效提取, 其浸出率高达 90%且浸出液中锂的浓度高达 30 g/L. 尽管硫化焙烧能够实现退役锂离子电池中有价金属(尤其是锂)的高效提取, 且能耗和生产成本均有望大幅降低. 然而, 亦存在以下两方面缺陷: (1)硫酸盐作为添加剂会引入 Na、K 等杂质离子, 降低了产物纯度, 增加了除杂成本; (2)硫酸氢钠、硫酸氢钾、焦硫酸钠和焦硫酸钾等硫酸盐在一定温度下会分解并释放大量 SO_2 等有毒有害气体, 进而威胁生态环境及人体健康^[21-22]. Lin 等^[23]发现, 若能精准调控硫元素在不同物相间的转移转化, 则有望实现锂的高效回收, 且避免 SO_x 等有毒有害气体的产生. 鉴于此, 本研究在筛选锂的高选择性焙烧剂基础上, 通过引入废石墨负极材料, 利用其还原性改善焙烧体系的热力学条件, 以降低焙烧温度, 进而既实现了退役锂离子电池中锂的高选择浸出, 又可避免 SO_x 等有毒有害气体的产生, 以期开辟一种退役锂离子电池中有价金属高效选择性清洁提取的新思路.

2 结果与讨论

2.1 正极粉末成分分析与物相表征

表 1 为本研究退役锂离子电池 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极粉末样品(记为 NCM111)中主要金属组分含量. 由表 1 可知, 该样品所含的主要金属组分有 Li、Co、Ni 和 Mn, 其总含量接近 65%, 每一种有价金属的含量均远远超过精矿中相应金属的含量, 具有极高的资源价值. 此外, 该样品中亦含有少量 Al 和 Fe, 这是由于机械破碎分选等过程导致退役锂离子电池正极集流体铝箔和外壳混入正极粉末样品中. 图 1 为正极粉末样品的 XRD 图谱, 由图 1 可知, 其衍射峰峰型尖锐、结晶度高、无其他杂相峰, 且均与 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的特征衍射峰一致.

表 1 退役锂离子电池正极粉末的主要成分

Table 1 Main composition of cathode material powder from spent LIBs

Composition	Li	Ni	Co	Mn	Al	Fe
Content (w)/%	7.78	22.67	18.28	16.21	0.34	0.04

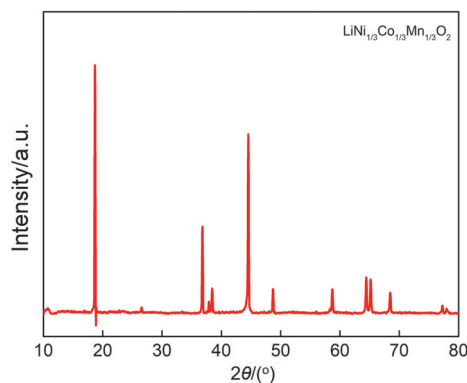


图1 退役锂离子电池 NCM111 正极粉末的 XRD 图谱
Figure 1 XRD pattern of the NCM111 cathode material powder from spent LIBs

2.2 焙烧剂筛选

2.2.1 不同焙烧剂对锂的浸出选择性研究

在焙烧温度为 600 °C、焙烧时间为 120 min 的条件下, 本研究选择以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4HSO_4 、 NaHSO_4 和 H_2SO_4 为焙烧剂, 考察其不同添加量对 NCM111 中锂的浸出选择性影响(图 2)。由图 2c 可知, 以硫酸氢钠为焙烧剂时, 当 NCM111 与 NaHSO_4 的物质的量比为 2:1 时, Li 的浸出率不到 60%; 尽管当其物质的量比降低至 1:1 时, Li 的浸出率激增至 99%, 但同时 Ni、Co 和 Mn 的浸出率亦升高, 进而导致 Li 的浸出选择性变差。当分别以硫酸铵、硫酸氢铵和硫酸为焙烧剂时, 总体而言 Li 的浸出率均随着焙烧剂添加量的增加而增大; 当

NCM111 与焙烧剂的物质的量比降低至 2:1 时, Li 的浸出率均能达到 80% 以上。当以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4HSO_4 为焙烧剂时, Li 的浸出率更是高达 95% 以上, 但此时 Li 的浸出选择性逐渐变差(图 2a, 2b)。尤其当 NCM111 与 NH_4HSO_4 的物质的量比降低至 2:3 时, Ni、Co 和 Mn 的浸出率均超过 80%。当以 H_2SO_4 为焙烧剂时, Li 的浸出率稳定在 80% 左右, 且 Ni、Co 和 Mn 的浸出率均未超过 0.5%, Li 的浸出选择性较好。因此, 为保证 Li 同时具有较高的浸出率和选择性, 本研究选择 NCM111 分别与 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4HSO_4 和 H_2SO_4 的物质的量比均为 2:1, NCM111 与 NaHSO_4 的物质的量比为 1:1。

在 NCM111 分别与 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4HSO_4 和 H_2SO_4 的物质的量比为 2:1、与 NaHSO_4 的物质的量比为 1:1、焙烧时间为 120 min 条件下, 焙烧温度对 NCM111 正极粉末中有价金属浸出率的影响如图 3 所示。当焙烧温度由 400 °C 升高至 800 °C、分别以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4HSO_4 和 H_2SO_4 为焙烧剂时, Li 的浸出率总体上均呈现出先增大后逐步趋于稳定的趋势, 这是由于当焙烧温度较低时 NCM111 正极粉末中的 Li 未被完全转化。而以 NaHSO_4 为焙烧剂时, NCM111 正极粉末中的 Li 基本被完全浸出且保持稳定, 这说明当焙烧温度为 400 °C 时 NaHSO_4 即可将 NCM111 正极粉末中的 Li 基本完全转化为 Li_2SO_4 , 但此时 Ni、Co 和 Mn 的浸出率相对较高, Li 的浸出选择性较差。此外, 由图 3 可知, 当焙烧温度升高至 600 °C 时, Li 的浸出率达到稳定, 进一步升高温度其浸出率基本不变。因此, 综合考虑 Li 的浸出选择性和能耗, 本研究选择的最佳焙烧温度为 600 °C。

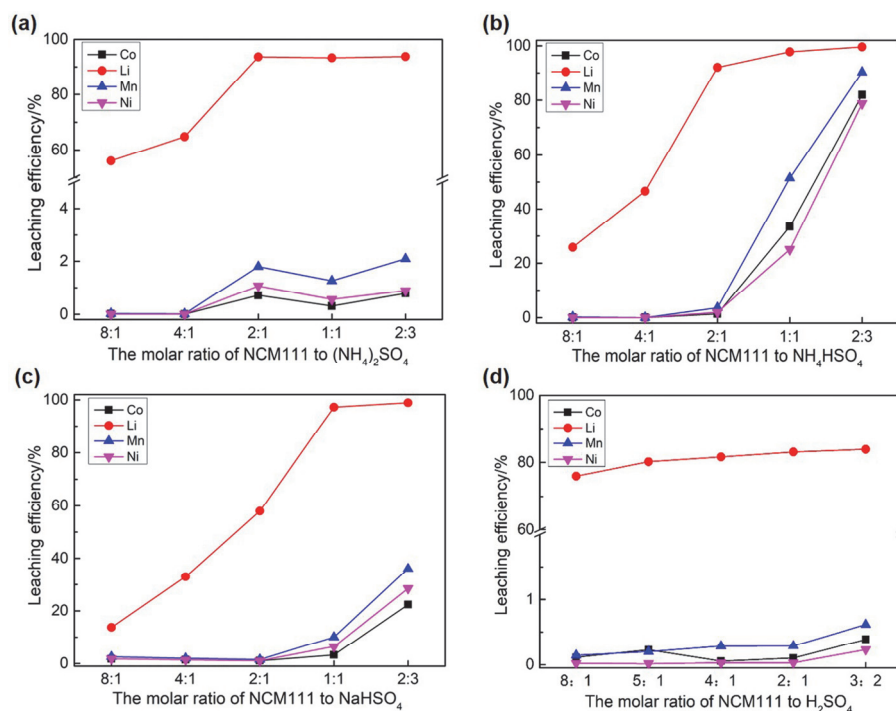


图2 焙烧剂添加量对 NCM111 正极粉末中有价金属浸出率的影响: (a)硫酸铵; (b)硫酸氢铵; (c)硫酸氢钠; (d)硫酸
Figure 2 Effects of different roasting reagents on the leaching efficiencies of valuable metals from the roasted products of NCM111 cathode material powder: (a) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; (b) NH_4HSO_4 ; (c) NaHSO_4 ; (d) H_2SO_4

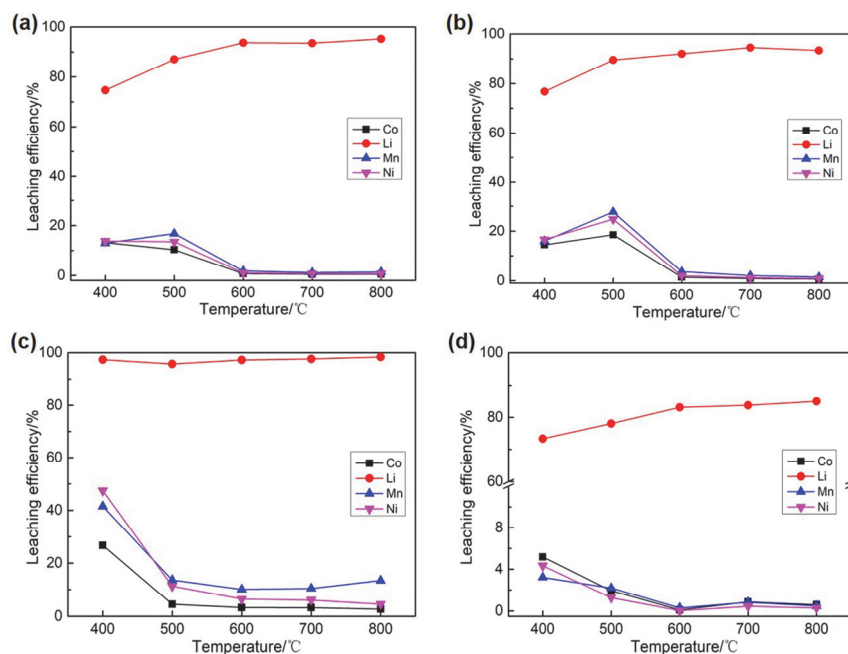


图3 焙烧温度对NCM111正极粉末中有价金属浸出率的影响: (a)硫酸铵; (b)硫酸氢铵; (c)硫酸氢钠; (d)硫酸

Figure 3 Effects of different roasting temperatures on the leaching efficiencies of valuable metals from the roasted products of NCM111 cathode material powder: (a) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; (b) NH_4HSO_4 ; (c) NaHSO_4 ; (d) H_2SO_4

在NCM111分别与 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4HSO_4 和 H_2SO_4 的物质的量比为2:1、与 NaHSO_4 的物质的量比为1:1、焙烧温度为600 °C条件下,焙烧时间对NCM111正极粉末中有价金属浸出率的影响如图4所示。当以硫酸盐为焙烧剂时,对NCM111正极粉末焙烧15 min后,其浸出液中Li的浸出率即可超过80%;当焙烧时间超过30 min时,Li的浸出率均能超过90%,但此时浸出液中Ni、Co和Mn的浸出率则相对较高,Li的浸出选择性较

差(图4a~4c)。当以 H_2SO_4 为焙烧剂时,随着焙烧时间由15 min增加至120 min,浸出液中Li的浸出率逐渐提高并趋于稳定,这是由于当焙烧时间少于120 min时NCM111中的Li转化率低。当焙烧时间为120 min时,Li的浸出率达到83%,且浸出液中Ni、Co和Mn的浸出率均不超过0.2%。因此,为保证Li的高效选择性浸出,本研究选择的最佳焙烧时间为120 min。

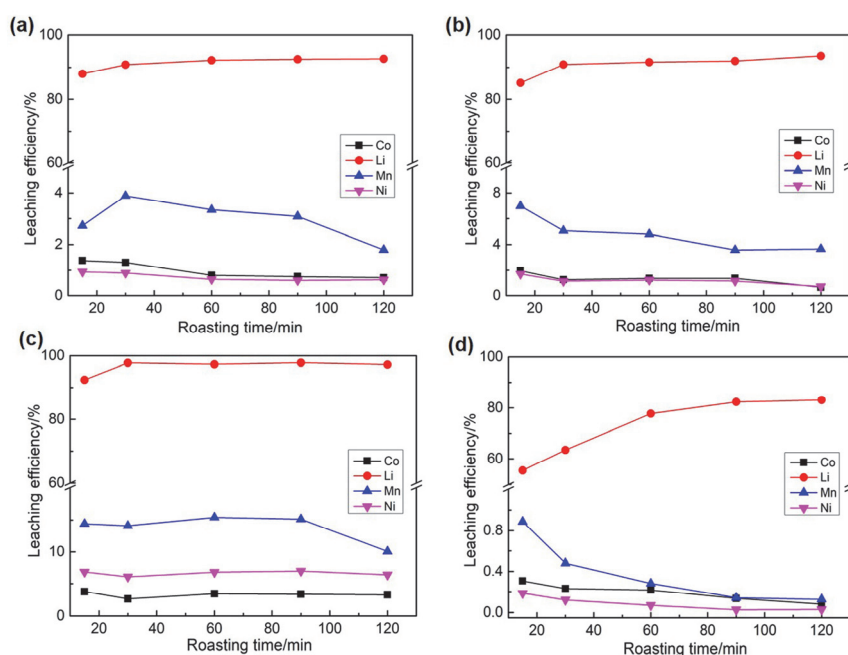


图4 焙烧时间对NCM111正极粉末中有价金属浸出率的影响: (a)硫酸铵; (b)硫酸氢铵; (c)硫酸氢钠; (d)硫酸

Figure 4 Effects of different roasting time on the leaching efficiencies of valuable metals from the roasted products of NCM111 cathode material powder: (a) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; (b) NH_4HSO_4 ; (c) NaHSO_4 ; (d) H_2SO_4

在焙烧温度为 600 °C、焙烧时间为 120 min 的最优焙烧条件下, 分别以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4HSO_4 、 NaHSO_4 和 H_2SO_4 为焙烧剂时对 NCM111 正极粉末中 Li 浸出选择性的影响如图 5 所示. 当焙烧剂为硫酸盐时, 尽管 Li 的浸出率均能达到 90% 以上, 但此时浸出液中 Ni、Co 和 Mn 的浸出率相对较高, 进而导致 Li 的浸出选择性变差. 此外, 当以硫酸盐为焙烧剂时, 会引入其他杂质离子, 进而增加了浸出液中金属的分离纯化成本. 相较于硫酸盐, 以硫酸为焙烧剂时, Li 的浸出率可达 83%, 且浸出液中 Ni、Co 和 Mn 的浸出率均不超过 0.2%, 因而 Li 的浸出选择性较好. 因此, 当以 H_2SO_4 为焙烧剂时, 其对 Li 的浸出选择性优于硫酸盐, 且不会向浸出液中引入其他杂质离子.

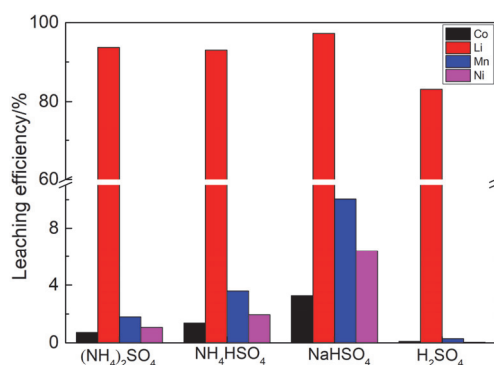


图5 最佳焙烧条件下不同焙烧剂对 NCM111 正极粉末中金属浸出率的影响

Figure 5 Effects of different roasting reagents on the leaching efficiencies of valuable metals from the roasted products from NCM111 cathode material powder under optimal roasting conditions

2.2.2 不同焙烧剂的环境影响和经济性分析

为检测不同焙烧剂在焙烧过程中的气体产生情况, 在相同条件下分别对其进行热重-质谱分析(TG-MS), 其结果如图 6 所示. 相较于 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4HSO_4 和 NaHSO_4 , H_2SO_4 在整个焙烧过程中不产生含硫废气, 这是因为其中的 S 元素被转化为 SO_4^{2-} , 因而不产生含硫废气^[24], 而硫酸盐则会在高温下分解为相应的氧化物和 SO_2 ^[19]. 图 7 为在最佳焙烧条件下处理 1 t NCM111 正极粉末分别消耗的焙烧剂量和相应的试剂成本. 由图 7 可知, 处理 1 t NCM111 正极粉末消耗的 NH_4HSO_4 量最高(>1.2 t), 而 H_2SO_4 的消耗量最低(0.5 t). 根据本研究所选择的硫酸盐和硫酸的市场价估算, 以 H_2SO_4 为焙烧剂, 处理 1 t NCM111 正极粉末材料的试剂成本最低, 约为 250 元.

因此, 综合考虑在 NCM111 正极粉末中添加不同焙烧剂对锂的浸出选择性影响、环境影响和试剂成本, 本研究选择 H_2SO_4 为最优焙烧剂.

2.3 退役锂离子电池中锂的强化选择性浸出

2.3.1 石墨对退役锂离子电池中锂浸出选择性影响

在 NCM111 与 H_2SO_4 物质的量比为 2 : 1、焙烧温

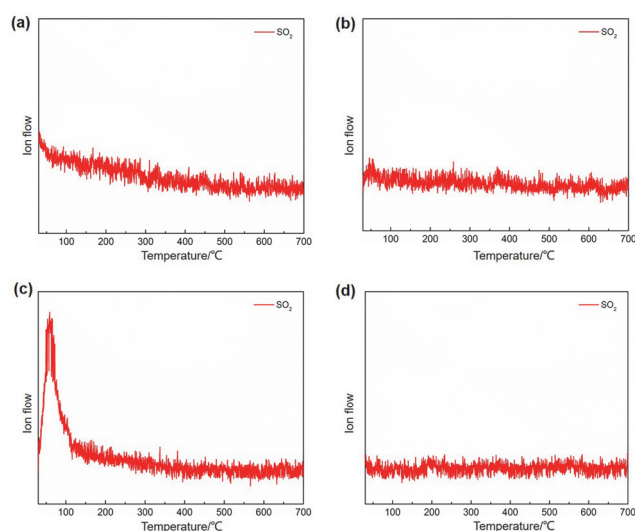


图6 不同焙烧剂焙烧过程中 SO_2 产生情况: (a)硫酸铵; (b)硫酸氢铵; (c)硫酸氢钠; (d)硫酸

Figure 6 The generation of SO_2 during the roasting process of different roasting reagents: (a) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; (b) NH_4HSO_4 ; (c) NaHSO_4 ; (d) H_2SO_4

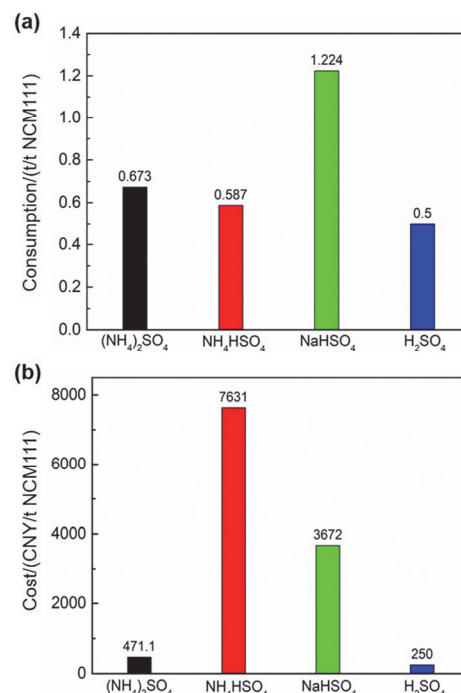


图7 最佳焙烧条件下不同焙烧剂的消耗量(a)与试剂成本(b)

Figure 7 Consumption of different roasting reagents (a) and the corresponding costs (b) under the optimal roasting conditions

度为 600 °C、焙烧时间为 120 min 的最优条件下, 本研究考察了石墨对 NCM111 转化程度的影响(图 8). 由图 8 可知, NCM111 的焙烧产物主要是硫酸锂和镍钴锰的氧化物, 相较于未添加石墨的 NCM111 样品, 当加入 20% (w) 石墨后其焙烧产物的 XRD 图谱中未发现 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的特征峰, 这表明石墨能够有效促进 NCM111 的转化, 进而有利于锂的选择性浸出. 图 9 为石墨对退役锂离子电池中有价金属浸出率的影响. 由图 9 可知, 相较于未添加石墨的 NCM111 样品, 加入

20% (w)石墨后锂的浸出率由 81%提升至 93%, 且 Ni、Co 和 Mn 的浸出率均低于 0.2%, 锂的浸出选择性得以强化. 因此, 本研究得到的 NCM111 中锂的强化选择性浸出最优条件是: NCM111 与 H_2SO_4 物质的量比为 2:1、NCM111 与石墨的质量比为 4:1、焙烧温度为 600 °C、焙烧时间为 120 min.

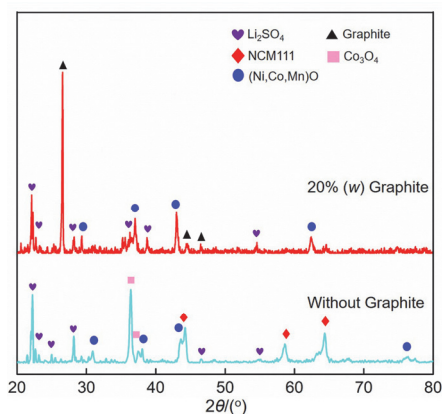


图 8 石墨对 NCM111 焙烧产物物相结构的影响

Figure 8 Effect of graphite on the phase structure of the roasted products

2.3.2 碳酸锂回收

制备的碳酸锂的 X 射线衍射(XRD)图谱和扫描电子显微镜(SEM)图谱如图 10 所示. 回收的碳酸锂样品的特征衍射峰与其标准卡片(JCPDS 卡: 01-0801307)的衍射峰非常吻合(图 10a), 其形貌呈簇状, 由棒状分布的块状一次聚集组成(图 10b). 为进一步确定制备碳酸锂的纯度, 取少量碳酸锂样品用王水完全溶解后采用 ICP-OES 测定溶液中金属离子浓度, 进而确定碳酸锂中金属的含量(见表 2). 由表 2 可知, 回收的碳酸锂纯度高达 99.64%, 超过电池级碳酸锂纯度标准(>99.5%)^[25]. NCM111 正极粉末中的 Ni、Co 和 Mn 则保留在水浸出后得到的残渣(主要成分为镍钴锰的氧化物和石墨)中, 其中镍钴锰的氧化物可用于制备正极材料的前驱物, 分离出的石墨可用作 NCM111 硫化焙烧过程中的添加剂.

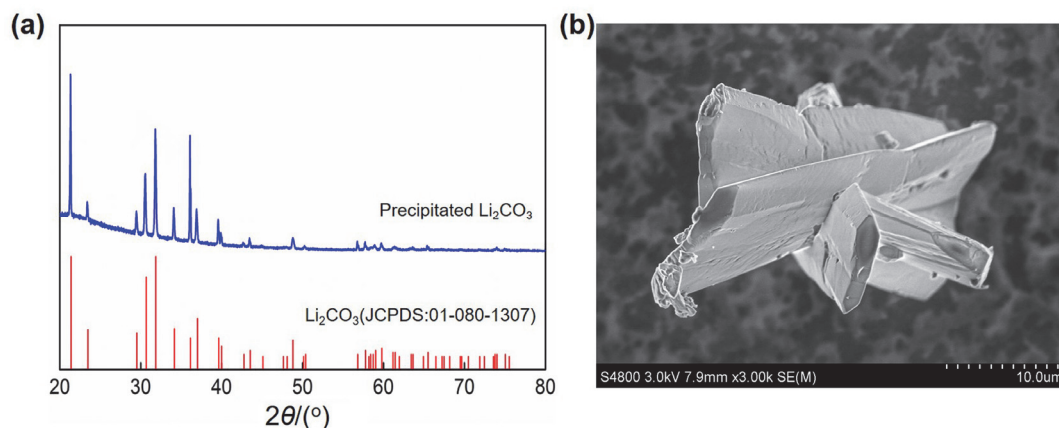


图 10 沉淀回收碳酸锂的 XRD 图谱(a)和 SEM 图谱(b)

Figure 10 XRD pattern (a) and the SEM image (b) of the precipitated Li_2CO_3 sample

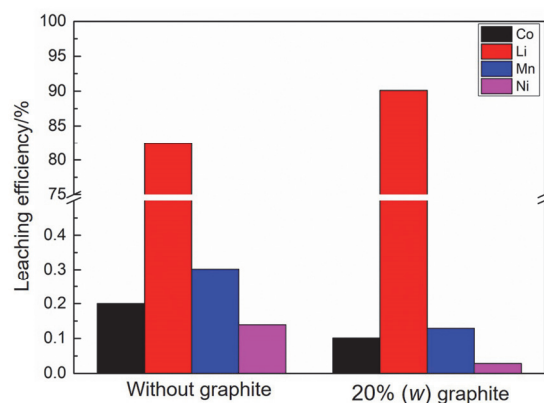


图 9 石墨对 NCM111 焙烧产物中有价金属浸出率的影响

Figure 9 Effect of graphite on the leaching efficiencies of valuable metals from the roasted products

表 2 沉淀回收 Li_2CO_3 的成分

Table 2 Composition of the precipitated Li_2CO_3 sample

Composition	Li	Ni	Co	Mn	Na	Others
Content (w)/%	99.64	0.01	0.03	0.02	0.08	0.22

2.3.3 反应过程热行为分析

本研究采用热重-质谱联用仪(TG-MS)分析 NCM111 混合粉末(含 20% (w)石墨)在硫化焙烧过程中的热力学行为, 检测的气体包括 H_2O 、 SO_2 和 CO_2 , 其结果如图 11 所示.

由图 11a 可知, NCM111 混合粉末硫化焙烧过程中有三个明显的失重阶段, 第一阶段发生在 25~100 °C, 其失重率为 0.75%, 在对应的差热分析(DTA)曲线上 90 °C 开始出现吸热峰, 这是由于样品中吸附水的蒸发引起的. 随着温度继续升高, 在 100~300 °C 之间出现第二个失重台阶, 其失重率约为 1.55%, 这是由于生成的水合硫酸钴失去结晶水导致的^[23]. 在 300~600 °C 之间出现一个较大的失重台阶, 其失重率约为 2.2%, 相应的 DTA 曲线在 450~550 °C 之间出现一个非常明显的吸热峰, 其原因是由于混合粉末中的硫酸钴、未转化完

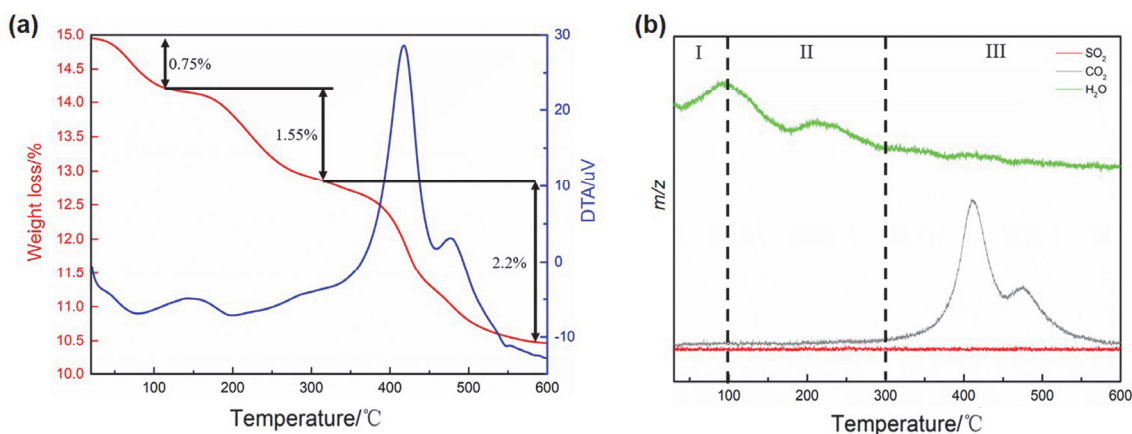


图 11 NCM111 混合粉末($n(\text{NCM111}) : n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 : 1$, 20% (w) 石墨)的 TG-DTA 曲线(a)及其产生气体的质谱图($m/z(\text{H}_2\text{O}) = 18$ 、 $m/z(\text{CO}_2) = 44$ 、 $m/z(\text{SO}_2) = 64$) (b)

Figure 11 TG-DTA curve of the mixed NCM111 powder ($n(\text{NCM111}) : n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 : 1$, 20% (w) graphite) (a) and the mass spectrogram of the generated gases ($m/z(\text{H}_2\text{O}) = 18$ 、 $m/z(\text{CO}_2) = 44$ 、 $m/z(\text{SO}_2) = 64$) (b)

全的 NCM111 和石墨之间发生固-固反应引起的. 由图 11b 可知, NCM111 混合粉末硫化焙烧过程中产生大量 CO_2 , 而在整个硫化焙烧过程中未检出 SO_2 . 因此, 通过调控硫化焙烧过程中混合粉末成分和焙烧条件, 可以使 H_2SO_4 中的硫元素在硫化焙烧过程中转化为 SO_4^{2-} , 由此避免了 SO_2 等有毒有害气体的排放, 最终实现 NCM111 的高效清洁转化.

2.3.4 转化路径及反应机理

综上, 可推测出 NCM111 混合粉末(含 20% (w) 石墨)在硫化焙烧过程中的转化路径及其机理(见图 12). 在室温下, 部分 NCM111 首先与 H_2SO_4 反应生成 Li_2SO_4 和 Ni、Co 与 Mn 的硫酸盐(见式 3)^[26]. 当焙烧温度达到

300 °C, CoSO_4 失去所有的结合水. 随着焙烧温度升高至 600 °C, 过渡金属硫酸盐 CoSO_4 、 NiSO_4 和 MnSO_4 的热稳定性开始减弱, 其易与反应体系中结构不稳定的 NCM111、石墨反生固-固反应, 最终的产物为 Li_2SO_4 、镍钴锰的氧化物和未反应的石墨(见式 4 和图 13). 由于 Li_2SO_4 在水中的溶解度较高, 故可通过简单的水浸即可实现退役锂离子电池 NCM111 中锂的强化选择性提取.

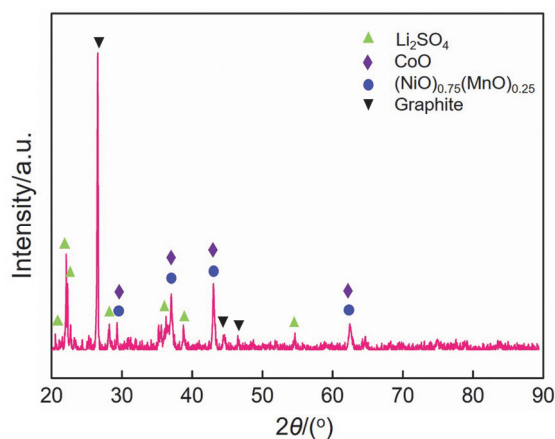
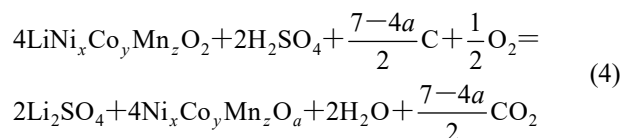


图 13 NCM111 硫化焙烧产物的 XRD 图谱

Figure 13 XRD pattern for the roasted products of the mixed NCM111 powder by H_2SO_4



其中, M 为 Ni、Co 或 Mn.

3 结论

本研究结合硫化焙烧和碳热还原优势, 开发了一种

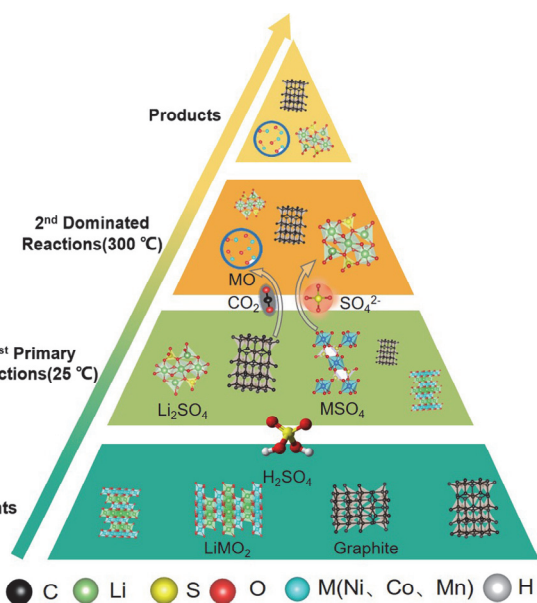


图 12 NCM111 混合粉末硫化焙烧过程的转化路径及机理图

Figure 12 Conversion path and mechanism for the mixed NCM111 powder during the roasting process by H_2SO_4

通过调控碳/硫协同作用实现退役锂离子电池 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极粉末中锂的高效高选择性清洁提取的新思路. 通过对比 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4HSO_4 、 NaHSO_4 和 H_2SO_4 四种焙烧剂对 NCM111 中锂的浸出选择性、环境影响和经济性的基础上, 以 H_2SO_4 作为最佳焙烧剂, 考察了石墨添加量对硫化焙烧后 NCM111 中锂选择性浸出的影响, 揭示了其转化路径和机理. 结果表明, 在 NCM111 与 H_2SO_4 物质的量比为 2:1、NCM111 与石墨的质量比为 4:1、焙烧温度为 600 °C、焙烧时间为 120 min 的最优条件下, 锂的浸出率高达 93%, 且 Ni、Co 和 Mn 的浸出率均低于 0.2%, 锂的浸出选择性得以强化. 从含锂浸出液中制备的碳酸锂纯度高达 99.75%, 超过电池级碳酸锂纯度要求(>99.5%). NCM111 混合粉末(含 20% (w)石墨)硫化焙烧过程 TG-MS 分析表明, 石墨的加入改善了焙烧体系的热力学条件, C/S 协同作用降低了焙烧反应温度(600 °C), 且不产生 SO_x 等有毒有害气体, 强化了锂的选择性浸出. 本工作为退役动力电池正极材料中锂的高效选择性清洁提取开辟了新思路和方法.

4 实验部分

4.1 样品预处理

实验所用锂离子电池 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM111) 正极废料由赣州市豪鹏科技有限公司提供, 首先将其剪成尺寸约 20 mm×20 mm 的片状, 置于马弗炉中加热至 600 °C 并保持 240 min 以去除正极废料中的粘结剂, 接着将热处理后的样品过 80 目标准筛得到正极粉末样品. 取约 0.1 g 充分干燥后的正极粉末样品置于消解罐中, 并加入 3 mL 浓盐酸、1 mL 浓硝酸和 2 mL 超纯水, 然后将消解罐置于微波消解仪中, 将消解温度首先由室温升高至 150 °C 保持 5 min, 进而升高至 170 °C 保持 5 min, 最后升高至 180 °C 并保持 30 min. 将得到的消解液过滤并定容至 100 mL 后稀释一定倍数, 采用美国热电公司(Thermo Scientific)的电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, ICAP 6300 Radial)定量测定其金属组分含量.

4.2 焙烧剂筛选

本研究采用硫化焙烧-水浸工艺选择性提取锂离子电池 NCM111 正极粉末中的锂, 选择硫酸盐 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4HSO_4 和 NaHSO_4 与浓硫酸为焙烧剂. 首先将干燥后的正极粉料样品与焙烧剂按一定物质的量比(8:1, 4:1, 2:1, 1:1, 2:3)混合均匀后置于马弗炉中焙烧, 焙烧温度为 400~800 °C, 焙烧时间为 15~120 min. 接着将焙烧产物在温和条件下用水浸出, 经过滤得到浸出液和浸出残渣. 分别测定其金属组分含量, 进而计算相应金属的浸出效率(见式 5), 通过对比不同焙烧剂对 NCM111 正极粉末中锂的浸出选择性的影响,

综合考虑不同焙烧剂的环境影响与经济效益, 以筛选出最佳的焙烧剂.

$$\text{LE}_M = \frac{c_1 \cdot V_1 + c_2 \cdot V_2}{c_1 \cdot V_1 + c_2 \cdot V_2 + m_r \cdot W} \quad (5)$$

其中, LE_M 为金属 M 的浸出率; c_1 、 c_2 分别为浸出液及其洗液中金属 M 的浓度(mg/L); V_1 、 V_2 分别为浸出液及其洗液的体积(L); m_r 为浸出残渣的质量(mg); W 为浸出残渣中金属 M 的含量(% (w)).

4.3 硫化焙烧-水浸选择性提取锂

将正极粉末干燥后, 向其中一组加入 20% (w)的废石墨负极材料, 同时保留另一组原正极粉末样品作为对照组. 将上述两组实验样品分别与浓硫酸按物质的量比 2:1 混合均匀后于 600 °C 马弗炉中恒温焙烧 120 min, 最后将得到的焙烧产物在室温(25 °C)下水浸, 经过滤分别得到浸出液和浸出残渣.

4.4 产物回收

向得到的浸出液(主要成分为 Li_2SO_4)中缓慢加入过量饱和碳酸钠溶液并于 90 °C 下反应得到碳酸锂沉淀, 经过滤、热水洗涤并烘干后得到碳酸锂产品.

4.5 材料表征

采用德国 Bruker 公司的 X 射线衍射仪(XRD, D8 ADVANCE 型, Cu-K α 靶)分析样品的晶体结构, 扫描角度(2θ)范围为 20°~80°. 采用德国耐驰公司的同步热分析-质谱联用仪(TG-MS, STA 449C 型)系统分析样品的热化学行为, 测试温度范围为 30~600 °C, 升温速率为 5 °C/min. 采用美国 Thermofisher 公司 ICP-OES 测定溶液中的金属离子浓度. 采用日本 Hitachi 公司的扫描电子显微镜(SEM, S4800 型)于 20 kV 电压下观测固体样品的形貌.

References

- [1] Zeng, X. L.; Li, J. H.; Singh, C. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2014**, *44*, 1129.
- [2] Wang, M. M.; Zhang, C. C.; Zhang, F. S. *Waste Manage.* **2016**, *51*, 239.
- [3] Nie, H. H.; Xu, L.; Song, D. W.; Song, J. S.; Shi, X. X.; Wang, X. Q.; Zhang, L. Q.; Yuan, Z. H. *Green Chem.* **2015**, *17*, 1276.
- [4] Li, L.; Bian, Y. F.; Zhang, X. X.; Guan, Y. B.; Fan, E. S.; Wu, F.; Chen, R. J. *Waste Manage.* **2018**, *71*, 362.
- [5] Yang, Y.; Xu, S. M.; He, Y. H. *Waste Manage.* **2017**, *64*, 219.
- [6] Pagnanelli, F.; Moscardini, E.; Granata, G.; Cerbelli, S.; Agosta, L.; Fieramosca, A.; Toro, L. *J. Ind. Eng. Chem.* **2014**, *20*, 3201.
- [7] Mishra, D.; Kim, D. J.; Ralph, D.; Ahn, J. G.; Rhee, Y. H. *Waste Manage.* **2008**, *28*, 333.
- [8] Meshram, P.; Abhilash; Pandey, B. D.; Mankhand, T. R.; Deveci, H. *J. Ind. Eng. Chem.* **2016**, *68*, 2613.
- [9] Kim, S.; Yang, D.; Rhee, K.; Sohn, J. *Res. Chem. Intermed.* **2014**, *40*, 2447.
- [10] Harper, G.; Sommerville, R.; Kendrick, E.; Driscoll, L.; Slater, P.; Stolkin, R.; Walton, A.; Christensen, P.; Heidrich, O.; Lambert, S.; Abbott, A.; Ryder, K.; Gaines, L.; Anderson, P. *Nature* **2019**, *575*, 75.
- [11] Georgi-Maschler, T.; Friedrich, B.; Weyhe, R.; Heegn, H.; Rutz, M. *J. Power Sources* **2012**, *207*, 173.
- [12] Dewulf, J.; Vorst, G. V. D.; Denturck, K.; Langenhove, H. V.

- Ghyoot, W.; Tytgat, J.; Vandeputte, K. J. R. *Resour. Conserv. Recycl.* **2010**, *54*, 229.
- [13] Ma, Y. Y.; Tang, J. J.; Wanaldi, R.; Zhou, X. Y.; Wang, H.; Zhou, C. Y.; Yang, J. J. *Hazard Mater.* **2020**, 123491.
- [14] Li, H.; Xing, S. Z.; Liu, Y.; Li, F. J.; Guo, H.; Kuang, G. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2017**, *5*, 8017.
- [15] He, L. P.; Sun, S. Y.; Song, X. F.; Yu, J. G. *Waste Manage.* **2017**, *64*, 171.
- [16] Xiao, J. F.; Li, J.; Xu, Z. M. *J. Environ. Sci. Technol.* **2017**, *51*, 11960.
- [17] Hu, J. T.; Zhang, J. L.; Li, H. X.; Chen, Y. Q.; Wang, C. Y. *J. Power Sources* **2017**, *351*, 192.
- [18] Wang, D. H.; Zhang, X. D.; Chen, H. J.; Sun, J. Y. *Miner. Eng.* **2018**, *126*, 28.
- [19] Wang, D. H.; Wen, H.; Chen, H. J.; Yang, Y. J.; Liang, H. Y. J. *Chem. Res. Chin. Univ.* **2016**, *32*, 674.
- [20] Peng, C.; Liu, F. P.; Wang, Z. L.; Wilson, B. P.; Lundström, M. *J. Power Sources* **2019**, *415*, 179.
- [21] Sun, J. Y. *M.S. Thesis*, Lanzhou University of Technology, Lanzhou, **2015** (in Chinese). (孙建勇, 硕士论文, 兰州理工大学, 兰州, **2015**.)
- [22] Wen, H. *M.S. Thesis*, Lanzhou University of Technology, Lanzhou, **2016** (in Chinese). (文豪, 硕士论文, 兰州理工大学, 兰州, **2016**.)
- [23] Lin, J.; Liu, C. W.; Cao, H. B.; Chen, R. J.; Yang, Y. X.; Li, L.; Sun, Z. *Green Chem.* **2019**, *21*, 5904.
- [24] Lin, J.; Li, L.; Fan, E. S.; Liu, C. W.; Zhang, X. D.; Cao, H. B.; Sun, Z.; Chen, R. J. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 18482.
- [25] Yang, Y. X.; Meng, X. Q.; Cao, H. B.; Lin, X.; Liu, C. W.; Sun, Y.; Zhang, Y.; Sun, Z. *Green Chem.* **2018**, *20*, 3121.
- (Cheng, B.)