



废旧锂离子电池资源现状及回收利用

钟雪虎 陈玲玲 韩俊伟 刘维 焦芬 覃文庆

Overview of present situation and technologies for the recovery of spent lithium-ion batteries

ZHONG Xue-hu, CHEN Ling-ling, HAN Jun-wei, LIU Wei, JIAO Fen, QIN Wen-qing

引用本文:

钟雪虎, 陈玲玲, 韩俊伟, 刘维, 焦芬, 覃文庆. 废旧锂离子电池资源现状及回收利用[J]. *工程科学学报*, 2021, 43(2): 161–169. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2020.09.11.004

ZHONG Xue-hu, CHEN Ling-ling, HAN Jun-wei, LIU Wei, JIAO Fen, QIN Wen-qing. Overview of present situation and technologies for the recovery of spent lithium-ion batteries [J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2021, 43(2): 161–169. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2020.09.11.004

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.09.11.004>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

锂离子电池安全性研究进展

Research progress on safety of lithium-ion batteries

工程科学学报. 2018, 40(8): 901 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2018.08.002>

3D打印锂离子电池正极的制备及性能

Preparation and performance of 3D-printed positive electrode for lithium-ion battery

工程科学学报. 2020, 42(3): 358 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.10.09.006>

基于融合模型的锂离子电池荷电状态在线估计

Online estimation of the state of charge of a lithium-ion battery based on the fusion model

工程科学学报. 2020, 42(9): 1200 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.09.20.001>

基于金属有机框架材料设计合成锂离子电池电极材料的研究进展

Research progress of MOFs-derived materials as the electrode for lithiumion batteries — a short review

工程科学学报. 2020, 42(5): 527 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.12.29.001>

无烟煤制备高性能锂离子电池负极材料的研究

High-performance anode materials based on anthracite for lithium-ion battery applications

工程科学学报. 2020, 42(7): 884 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.07.11.005>

具有微米纤维碳的硅/石墨/碳复合材料的制备及在锂离子电池中的应用

Preparation of silicon/graphite/carbon composites with fiber carbon and their application in lithium-ion batteries

工程科学学报. 2019, 41(10): 1307 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.06.08.001>

废旧锂离子电池资源现状及回收利用

钟雪虎, 陈玲玲, 韩俊伟[✉], 刘 维, 焦 芬, 覃文庆

中南大学资源加工与生物工程学院, 长沙 410083

✉通信作者, E-mail: hanjunwei2008@126.com

摘 要 废旧锂离子电池的无害化处理及回收利用已经成为各个科研院所研究的重点及热点内容。本文系统介绍了废旧锂离子电池的资源现状与目前回收利用的各种不同的工艺路线, 并且详细分析了各种工艺路线的优缺点, 以期废旧锂离子电池的回收与利用找到新的思路与方法。最终认为“化学-物理联合法”为当前废旧锂离子电池无害化处置及回收利用的较为理想的方法。

关键词 废旧锂离子电池; 预处理; 物理分选; 化学分选; 回收再利用

分类号 TM912.9

Overview of present situation and technologies for the recovery of spent lithium-ion batteries

ZHONG Xue-hu, CHEN Ling-ling, HAN Jun-wei[✉], LIU Wei, JIAO Fen, QIN Wen-qing

School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China

✉ Corresponding author, E-mail: hanjunwei2008@126.com

ABSTRACT With the rapid population growth, economic development, and technological progress around the world today, energy consumption levels are becoming increasingly huge. Most of the energy consumed comes from coal, oil, natural gas, and other primary energy sources that lead to the greenhouse effect, acid rain, photochemical smog, and other environment problems. Therefore, the identification of greener energy resources has become humanity's great challenge. To reduce the use of primary energy sources, new types of energy have been proposed that are associated with decreased environmental pollution. However, these new energy sources typically require effective storage equipment to facilitate the use of solar, wind or water-driven energy. Lithium-ion batteries (LIBs) were developed to store electrical energy, and due to their unique advantages, today they are widely used in portable devices, electric vehicles, and all kinds of electronic equipment. The advantages of LIBs include a high specific capacity, good cycle performance, and long lifespan. Although life on Earth is greener by the use of LIBs, with the rapidly increasing energy consumption, more spent LIBs are being produced, which contain a range of valuable metals (Cu, Al, Co, Mn, Ni, Li) and harmful substances (HF, organic substances). If these materials are not treated properly, much harm will result to both human beings and the natural environment, and this would also be a great waste of valuable metals. The recovery of spent LIBs has become a research hotspot among the scientific and business communities. To support the discovery of new methods and concepts in the recovery of spent LIBs, in this paper, we reviewed the various methods available and discussed their advantages and disadvantages in detail. Based on this review, we consider the approach that uses a combination of chemical and physical technologies for the recovery of spent LIBs to be the most promising.

KEY WORDS spent lithium ion batteries; pretreatment; physical separation; chemical separation; recovery and reuse

收稿日期: 2020-09-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51804342); 国家重点研发资助项目(2019YFC1907301, 2019YFC1907802); 湖南省标志性创新示范工程资助项目(2019XK2304); 中南大学创新驱动工程资助项目(2020CX038); 湖南省自然科学基金资助项目(2019JJ50805); 中南大学科研启动基金资助项目(218041)

全球范围内的人口猛增、经济发展及科技进步让全世界的能源消耗日益严重^[1], 目前世界上大多数的能源来自于煤、石油、天然气等一次能源^[2], 然而, 这些一次能源的使用会给地球带来如温室效应、光化学烟雾等全球性的重大污染问题^[3]. 为解决化石能源所带来的各类环境问题, 风能、太阳能、地热能、水能等新能源孕育而生^[4], 新能源技术发展到今天已经为全球范围内的环境治理做出了巨大贡献, 然而, 由于新能源的产生比较依赖于自然环境(如: 风速, 日照及河流水量等), 因此产生的能量很不稳定^[5]. 为解决该问题, 人们发明了具有高能量密度、高电压、循环性能好、寿命长、自放电小、环境友好的锂离子电池作为新能源的主要储能装置^[6-8], 而且锂离子电池技术的发展也为便携式设备(手机、手提电脑等)、电动汽车及混合动力汽车的发展带来了强劲的动力^[9], 在未来, 随着国家节能减排政策的实施及人们环保意识的增强, 锂离子电池产业必将得到迅猛发展.

据有关部门统计, 2017 年, 锂离子电池产量为 111.1 亿只, 同比增长 31.3%; 2018 年 1~10 月, 锂离子电池产量达到 113.9 亿只, 同比增长 11.0%^[10]. 据估计在 2019 年~2023 年间我国锂离子电池产量平均增长率将高达 16.43%, 2023 年我国锂离子电池的产量将高达 283 亿只. 如此大量的锂离子电池使用量必将带来大量的废旧锂离子电池. 据高工产研锂电研究所数据显示^[11], 2018 年我国废旧动力电池(主要为磷酸铁锂、三元电池)总报废量为 7.4 万吨, 数码电池(主要为钴酸锂电池)总报废量为 16.7 万吨. 同时, 2018 年被行业认为是动力电池退役潮元年, 当年的市场规模为 4.32 亿元, 预计到 2025 年动力电池回收市场的规模将达到 203.71 亿元之巨^[12]. 虽然我国每年会产生大量的废旧锂离子电池, 但据高工锂电的统计报告显示, 2018 年我国动力电池回收量为 5472 t, 仅占报废动力电池总量的 7.4%^[13], 由此可见还有大量的废旧动力锂离子电池尚未得到有效的回收与利用^[14]. 虽然锂离子电池在使用过程中不会产生有毒有害的物质, 但如果不能对废弃后的锂离子电池进行正确、有效地处理, 一方面, 废旧锂电池中的低分子有机物(碳酸甲酯、碳酸乙酯、碳酸甲乙酯等)不仅具有易燃易爆的特性, 而且还会给自然环境与人类健康带来严重危害^[15-16]; 另一方面, 废旧锂离子电池中的六氟磷酸锂会与空气中的水反应产生剧毒的 HF, 严重危害自然环境, 而且废旧电池中含有的重金属及塑料等物质也会给环境带来重

大的污染. 而如果能对废旧电池加以回收再利用的话, 不仅可以节约大量的自然矿产资源, 还可以消除废旧电池所带来的各种危害. 因此近年来废旧锂离子电池的回收与利用已经成为了各个科研院所的重点研究内容.

目前, 废旧锂离子电池的回收与利用大致可以分为回收、预处理、活性物质分离及电池活性材料再利用四个阶段. 其中回收与预处理过程基本一致, 因此本文首先综述预处理过程各类方法, 然后再根据活性物质分离及活性材料再利用过程中所使用的主要手段将废旧锂离子电池回收与利用的工艺路线分为物理法、化学法及物理化学联合法. 同时, 本文通过综述近几年废旧锂离子电池典型的回收利用工艺流程, 希望为废旧锂离子电池回收利用领域带来新的技术与理念, 同时也希望找出目前废旧锂离子电池回收与利用流程中急需解决的问题.

1 废旧锂离子电池回收利用现状

1.1 废旧锂离子电池预处理工艺

1.1.1 废旧锂离子电池梯次利用

废旧锂离子电池梯次利用是指将回收回来的废旧锂离子电池 PACK 包或模组中的性能较好的锂离子电池用于储能或其他领域的再利用方法. 废旧锂离子电池的梯次利用能够最大程度地回收再利用废旧锂离子电池中的完好单体. 彭昱等^[17]对退役后的 48 V 软包锰酸锂电池的容量、内阻、放电性能及损耗分布进行了研究, 研究表明大部分损耗后的电池组通过更换个别损耗后的电池单体可以实现废旧锂离子电池组的再利用. 李臻和董会超^[18]将退役后的废旧磷酸铁锂电池手工拆解后进行分选重组, 重组后的磷酸铁锂电池组在容量、内阻、安全性及一致性上都满足梯次利用的各项要求, 该研究表明由于磷酸铁锂电池良好的循环性能, 即使是废旧的磷酸铁锂电池组对其进行拆解梯次利用后, 依然可以用于储能及低速电动车等对电池性能要求不是很严格的领域. 邓浩然^[19]采用内阻法估计废旧磷酸铁锂电池组的电池健康状态, 并且建立起了一整套的电池组健康监测体系及方法, 为废旧磷酸铁锂电池的梯次利用提供了详细的、整套的估算方法, 为实现废旧磷酸铁锂电池的资源化利用提供了监测方法.

废旧锂离子电池的梯次利用能够最大程度的发掘废旧锂离子电池的使用价值, 降低后续回收利用的处理量, 同时也能提高整个废旧锂离子电

池回收利用过程的经济效益。将废旧动力锂离子电池进行梯次利用后,剩下的废旧锂离子电池就会进行废旧锂离子电池回收利用。由于废旧锂离子电池中残留有部分能量,而且废旧锂离子电池中的各种有价成分相互包裹在一起,因此在对废旧锂离子电池进行回收利用之前,需要对废旧锂离子电池进行放电、电解液处理、破碎等。

1.1.2 废旧锂离子电池放电过程

废旧锂离子电池的放电过程,一是可以保证电池负极活性材料上的锂元素回到正极活性材料,提高锂元素的回收率,二是可以消除废旧锂离子电池中的能量,最大程度上的减小回收利用过程中的安全隐患。目前而言,废旧锂离子电池的放电方法主要有溶液放电、放电柜放电、放电介质放电^[20-21]等。

宋秀玲等^[22]对废旧锂离子电池在不同硫酸盐溶液中的放电行为进行了研究,最终表明 $0.8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 MnSO_4 溶液最适合于对废旧锂离子电池进行放电,文中还对pH、溶液温度、抗坏血酸浓度等因素进行进一步研究,研究表明在最佳放电条件下,在溶液中放电8 h左右,废旧锂离子电池的电压可以降低至0.54 V,说明 MnSO_4 溶液可以用于对废旧锂离子电池放电。陈思锦等^[23]对比了用常规的外电路放电及用质量分数为5%的NaCl溶液放电对后续正极粉剥离的影响,实验结果表明虽然两种方法都可以对废旧锂离子电池进行有效放电,但如果采用常规的盐水放电会降低后续废旧锂离子电池中极粉的脱落率,并且采用盐溶液放电会导致溶液污染,增加后续水处理的成本。

放电过程对整个废旧锂离子电池的回收与利用过程具有重要的意义,该过程不仅会影响到锂元素的回收率,同时也会对整个回收过程的安全及其他工艺过程产生一定的影响,但目前的放电方法存在放电时间长、放电过程污染严重的缺点,因此急需开发出一种高效的放电方法以利于废旧锂离子电池回收利用的工业化生产。由于废旧锂离子电池中的有价成分复杂,废旧锂离子电池的回收利用过程需要物理与化学方法相结合,本文根据废旧锂离子电池回收利用过程中主要使用的方法将废旧锂离子电池的回收与利用分为物理法、化学法及物理化学联合法。

1.1.3 电解液回收利用

电解液是废旧锂离子电池中污染最大的物质,因而废旧锂离子电池处理的目的之一就是废旧锂离子电池中的电解液进行无害化处理。目

前,废旧锂离子电池中电解液的处理方法主要有:机械法、萃取法^[24]等。严红^[25]将废旧锂离子电池置于保护气氛下进行手工拆解后,将拆解后的废旧锂离子电池进行高速离心,使得电解液以液体形式从废旧电池中脱离出来,从而达到回收再利用电解液的目的,该方法虽然能够回收电解液,但回收流程长、操作复杂、电解液回收率不高,因此,手工拆解及高速离心不适用于工业化大规模生产。赵阳等^[26]先将废旧锂离子电池进行穿孔,防止回收利用过程中电池炸裂,穿孔后从孔中注入一定量的有机溶剂将废旧锂离子电池中的电解液清洗干净,清洗干净后,采用减压蒸馏的方式将废旧锂离子电池中残留的电解液及有机溶剂去除,该方法虽然可以去除部分电解液,但同样比较繁琐且有机溶剂污染较大,难以在工业上应用。Mu等^[27]采用超临界二氧化碳萃取废旧锂离子电池电解液中的有机物及无机盐类化合物,在该工艺中超临界二氧化碳萃取可以在常温常压下进行,且超临界二氧化碳萃取的萃取回收率可达90%以上,但该方法的成本较高且得到的电解液成分复杂难以再制成电解液。Liu等^[28-29]深入研究了用二氧化碳萃取法得到的锂离子电池电解液进行再生再成为锂离子电池电解液的可能性,结果表明用超临界二氧化碳萃取得到的电解液可以再生为锂离子电池电解液,为废旧锂离子电池电解液再生提供了理论依据。

虽然近年来的电解液回收与再利用已经成为了各个科研院所研究的重点内容,但由于废旧锂离子电池电解液本身成分就很复杂且锂离子电池对电解液要求极为严格,因此对废旧锂离子电池电解液回收利用的研究,应该着重于将回收得到的电解液用于其他领域或是得到其他工业副产品,而不是将其用于再制成电解液。

1.2 废旧锂离子电池回收再利用工艺

1.2.1 物理回收再利用技术

物理法回收再利用废旧锂离子电池是利用废旧锂离子电池中各种有价成分的物理性质(颜色、密度、磁性、粒径大小、表面物理性质等)对废旧锂离子电池中有价成分进行分离的方法。例如,可利用金属铜、铝的颜色不同使用色选对其进行分离,可以利用隔膜与正负极片及极柱之间的密度差使用风选对其进行分离,可以利用金属铁与其他物质之间的铁磁性差异使用磁选对其进行分离,可以利用物料粒径的不同使用筛分对隔膜、集流体及活性材料进行分离,可以利用正负极活性

物质表面物理性质之间的差异使用浮选对其进行分离。金泳勋等^[30]先用立式剪切式破碎机对废旧锂离子电池进行破碎,破碎后采用风力摇床对废旧锂离子电池中的隔膜、极片及极粉进行分选,分选后将得到的极粉进行热处理,除去其中含有的聚偏氟乙烯(PVDF)等物质,同时改变正极钴酸锂粉末表面的亲疏水性,使得用浮选分离正负极材料更加容易。用浮选法对正负极粉进行分离,分离后正极粉的回收率可达 97% 以上,适合于工业化的大规模生产。Bertuol 等^[31]首先研究了不同的废旧锂离子电池的物理与化学组成情况,根据废旧电池的物理和化学组成再采用破碎加喷动床淘析的方法对废旧锂离子电池进行有效回收与利用。物理分选方法具有成本低廉,分选效率高等优点,但同样由于物理分选法不能有效地使正负极活性物质从正负极片上脱落,因此,采用物理分选法分选有价金属后,活性物质及极片的回收率都不会太高。因此物理法在废旧锂离子电池回收利用方面大多作为辅助流程。

1.2.2 化学回收再利用技术

化学法是利用废旧锂离子电池中有价成分的化学性质对废旧电池进行无机酸浸、有机酸浸、碱浸、氨浸、电解、焙烧或热解^[32-34]使得有价成分得以分离回收,然后再对有价元素进行回收再利用或是对正负极活性物质进行再生利用。同时,也可使用碱溶液法、有机溶剂溶解法、以及高温煅烧法、电解法等化学法对活性物质进行分离。总体而言,化学法适用的废旧锂离子电池种类多且回收得到的物质纯度高,回收得到的物质可应用的领域广,因而近年来受到很多学者的重视。

Jha 等^[35]先将废旧钴酸锂电池进行人工拆解得到外壳、隔膜等物质,剩下的活性物质先进行酸浸,浸出渣为石墨及酸不溶的低价值的物质,将浸出液进行溶剂萃取,得到含钴离子的盐溶液,蒸发结晶后得到纯净的硫酸钴产品,采用该方法后,可以回收正极活性物质中 99.99% 的钴及 95% 的锂,其回收利用流程图如图 1 所示。无机酸浸出后还可以结合溶胶凝胶法对正极材料进行再生。Yang 等^[36]针对废旧锰酸锂电池的回收利用使用硝酸加双氧水将锰酸锂正极活性物质进行溶解,溶解后加入 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 制成溶胶,最终做成 $\text{LiFe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$ 电极材料,在 0.1C (C 表示倍率,1C 表示电池在 1 h 内释放全部额定容量所需的电流值)下其比容量可达 $141.3 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,

1C 下循环 400 次后其容量保持率可达 86.4%。除用无机酸浸外,还有很多学者对用有机酸浸出废旧锂离子电池^[37-38]进行了深入研究。Li 等^[39]人分别采用柠檬酸、苹果酸和天冬氨酸在双氧水存在的作用下对废旧钴酸锂电池进行酸浸,结果表明柠檬酸和苹果酸的浸出效果较好,酸浸后其金属回收率均在 90% 以上,而用天冬氨酸浸出后废旧锂离子电池中的金属的回收率较低,有机酸浸出废旧电池的机理可能是废旧锂离子电池中的有价金属钴、锂等在浸出过程中与有机酸进行螯合,从而提高废旧锂离子电池中有价金属的回收率。对废旧锂离子电池有机酸浸过程分析发现,有机酸浸相比普通的无机酸浸而言能够减少浸出过程中能源消耗及二氧化碳排放。姚路^[40]用柠檬酸及苹果酸对废旧三元电池进行还原性酸性浸出,将废旧三元电池中的有价元素浸出后,以柠檬酸为凝胶剂,通过煅烧及水热法制备三元前驱体,实现了废旧锂离子电池从废旧材料到前驱体的回收再利用过程,其回收工艺流程如图 2 所示。化学浸出过程能够有效地利用废旧锂离子电池中的有价元素,但浸出过程中含氟化合物及低分子有机化合物会进入水中,导致浸出后废水的处理及废水中氟化物的处理比较困难,而且湿法浸出液中含有的混合盐类也很难进行有效处理。

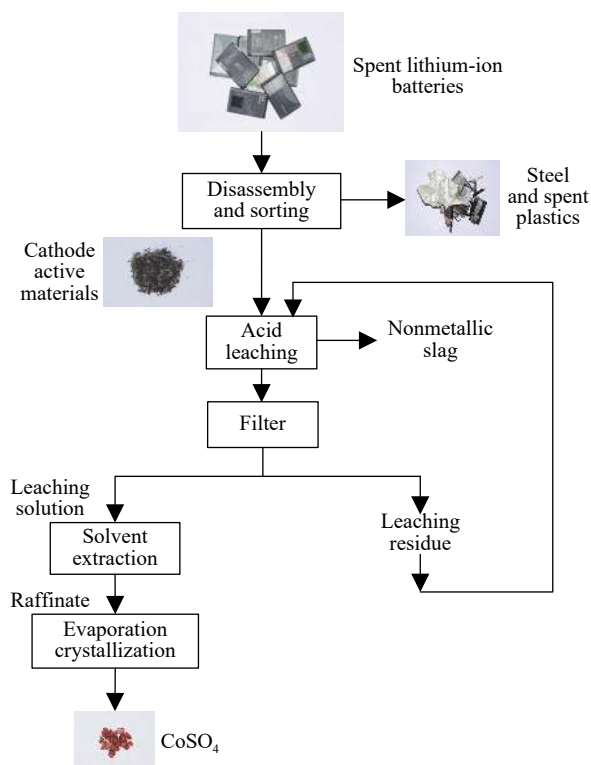


图 1 废旧锂离子电池的典型酸浸流程图^[35]

Fig.1 Typical flowchart of acid leaching of spent LIBs^[35]

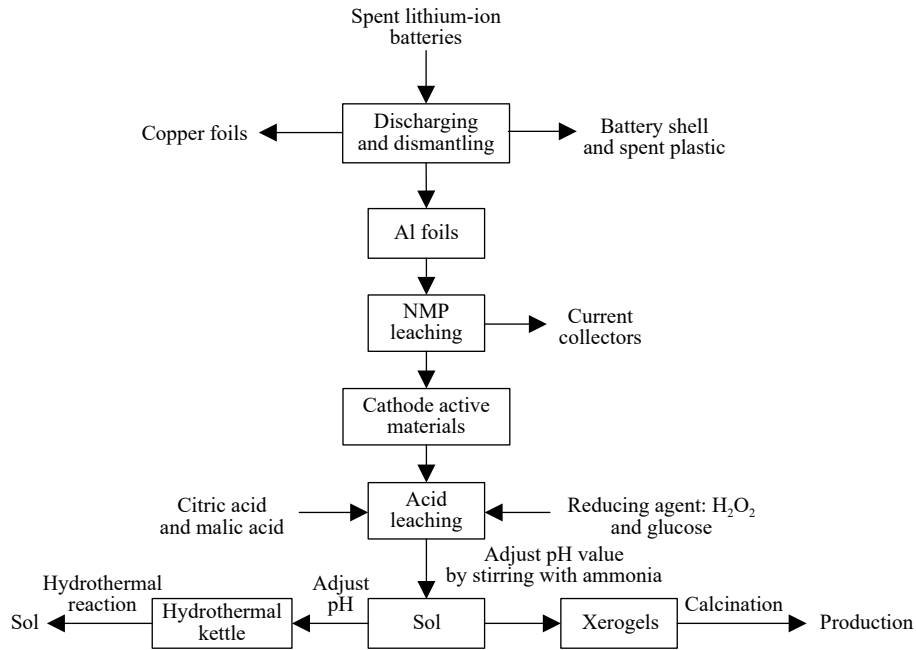


图2 废旧三元电池酸浸再生工艺流程^[40]

Fig.2 Flowchart of acid leaching and regeneration of spent Li(NiCoMn)O₂ batteries^[40]

由于湿法浸出存在一定缺点,许多学者将研究重点转向了在环保上有其独特优势的火法冶金^[41-42].火法冶金^[43]是利用废旧锂离子电池中各种有价成分在不同温度下的物理化学性质不同而对废旧锂离子电池中的有价成分进行分离的方法.在火法冶金回收利用过程中电解液有机物质会首先挥发出来,PVDF等高分子有机物质在较高温度下会热分解掉而成为小分子物质,高温下废旧锂离子电池中的金属会形成合金,从而达到回收再利用废旧锂离子电池的目的.目前,日本住友、优美科国际等企业均采用火法冶金的方法对废旧锂离子电池进行回收与利用.

1.2.3 化学物理联合技术

火法冶金相较于湿法冶金具有一定的环保优势,但其成本太高,而且目前常见的火法冶金方法通常忽视对锂元素的回收,锂往往残留在残渣中难以回收,因此需要结合湿法冶金技术进行锂的回收,同时其存在能耗高、废气污染等缺点.为了弥补湿法冶金和火法冶金回收过程中的不足,许多学者采用化学-物理联合法对废旧锂离子电池进行回收再利用.用物理方法对经过湿法冶金或火法冶金处理后的废旧锂离子电池进行处理可以有效减少湿法冶金过程中带来的水污染及降低火法冶金中的能源消耗. Huang等^[44]针对废旧磷酸铁锂和废旧三元电池的回收利用提出了浸出加离子浮选的流程,其先将电池活性物质的混合物用盐酸加双氧水浸出活性物质中的有价成分,用离子

浮选的方法选出浸出液中的铁离子,浮选过程中添加的捕收剂可以循环使用,保证了整个过程的绿色、环保,选出铁离子后剩下的溶液再用分步沉淀回收其中的锂和锰元素,其回收利用流程如图3所示.

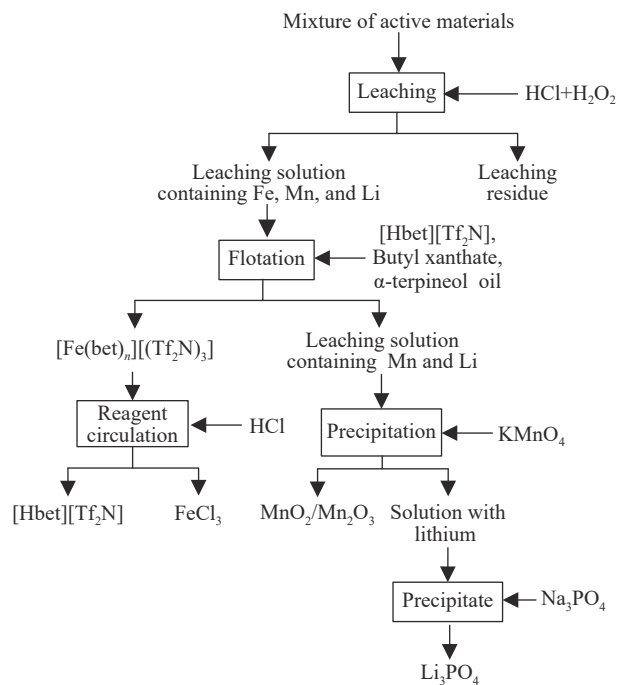


图3 浸出与浮选联合回收废旧磷酸铁锂及锰酸锂电池^[44]

Fig.3 Recovery of spent LiFePO₄ and LiMn₂O₄ through acid leaching and flotation^[44]

Zhong等^[45]针对废旧磷酸铁锂电池提出了“低温热解加物理分选的方法”.他们先将废旧磷

酸铁锂电池进行放电、破碎,再用热处理对废旧磷酸铁锂电池中的电解液进行回收再利用,去除电解液后,对废旧磷酸铁锂电池进行低温热解处理以除去残留的电解液及 PVDF,使得正极活性物质能够更好地从正极片上脱落,经过低温热处理后,用破碎、筛分的方法分离正极片上的正极活性物质,不能脱落的正极活性物质采用高压水冲洗的方法使得正极活性物质脱落下来。活性物质脱落后,金属铜、铝采用色选分离,而正负极活性物质则采用浮选进行分离,并且浮选得到的正极活性物质可以用于再制成电池。该方法的流程如图 4 所示。化学-物理联合法有效地避免了单一化学法处理废旧锂离子所带来的问题,因此,该方法应该会成为未来废旧锂离子电池回收利用的主要研究方法之一。

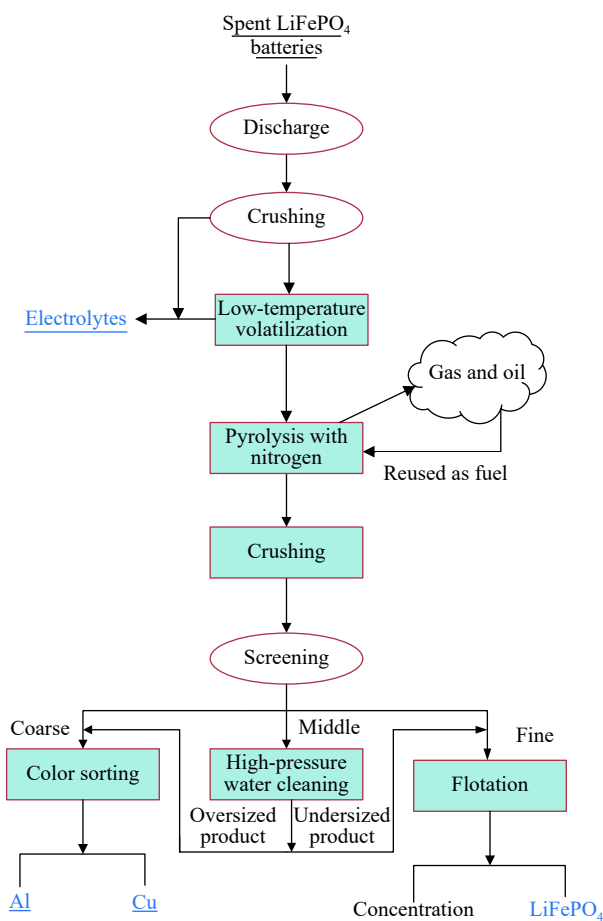


图 4 低温热解加物理法回收废旧磷酸铁锂电池^[45]

Fig.4 Recovery of spent LiFePO₄ batteries through pyrolysis and physical^[45]

1.2.4 生物处理技术

目前,生物法处理废旧锂离子电池大多是在浸出过程中利用氧化亚铁硫杆菌的高酸性或某些生物质的还原性对废旧锂离子电池的正极活性物质进行浸出。生物浸出的最大特点是环保性好、

成本较为低廉。张建^[46]采用电解剥离加生物质酸浸的方法对废旧钴酸锂电池进行回收再利用,电解剥离铝实现了金属铝与正极活性物质之间的有效分离,避免了后续湿法冶金溶液中铝离子难以处理的难题,后续还原性浸出时采用生物质燕麦秸秆粉作还原剂,硫酸做浸出剂,在实现钴离子的高效浸出的同时也实现了秸秆粉的废物利用,大大降低了湿法冶金的浸出成本。浸出用草酸沉钴得到纯度较高的草酸钴产品。邓孝荣等^[47]采用氧化亚铁硫杆菌浸出废旧锂离子电池,利用氧化亚铁硫杆菌浸出过程产生的高酸性代替稀硫酸作为浸出剂,氧化亚铁硫杆菌浸出时接种量、震荡条件、正极活性物质的粒度等因素对浸出的影响不是很大,在最佳浸出条件下,废旧钴酸锂电池中金属钴的浸出率为 47.6% 且浸出时间在 10 d 以上。用氧化亚铁硫杆菌虽然能够对废旧锂离子电池进行浸出,但浸出时间长、浸出率低。为解决该类问题,辛亚云^[48]采用生物淋滤的方法对废旧锰酸锂、三元电池及锰酸锂电池的混合物进行浸出,通过改变实验条件探究生物淋滤的最佳条件,通过调酸促进细菌生长从而提高生物浸出效率,在最优浸出条件下,锂、镍、钴、锰的浸出率均在 95% 以上,同时他还研究了胞外多聚物对废旧锂离子电池生物浸出的促进机理,研究表明,少量的胞外多聚物就可以极大地促进金属的浸出,加入胞外多聚物后,废旧锂离子电池中金属浸出率的平均增长率约为 100%,促进效果显著。生物浸出具有环境友好、成本低廉等优点,但生物法同样具有浸出率低、合适菌种难以培育等缺点,如何克服这些缺点将是生物法处理废旧锂离子电池的研究方向。

1.2.5 回收再利用后的物料用于其他领域

由于废旧锂离子电池中各种物料的材料性能较好,而且回收回来的废旧电池材料的各项性能下降不是很大,经过一定的技术手段进行再生后是可以直接重复再生为电池材料的。因此有很多学者对回收得到的废旧锂离子电池材料进行了用途上的探索,均取得了一定的成效, Liang 等^[49]将回收后得到的废旧锂离子电池石墨进行处理后用作钠离子电池的阳极,得到了较好的电化学性能的钠离子电池,说明废旧锂离子电池中的石墨经过处理后可以用于再制作钠离子电池。Nie 等^[50]将回收得到的废旧锰酸锂电池的正极活性材料锰酸锂用于制作钠离子电池的阴极,电化学测试表明该正极活性材料具有很好的储钠性能,在 50 次

循环后钠离子电池的可逆容量可达 $163.2 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。该研究为废旧锂离子电池回收利用拓宽了新的思路, 同时也为废旧锂离子电池资源化利用提供了新方法思路。

2 结论

废旧锂离子电池回收与利用可以分为回收、预处理、活性物质分离、正极活性物质回收再利用四个过程, 预处理过程可以分为拆解、梯次利用及放电等过程。活性物质分离可以分为碱浸、热处理及溶剂萃取, 正极活性物质回收再利用可以分为物理法、化学法、物理化学联合法及生物法。虽然目前的锂离子电池回收再利用工艺都能够对废旧锂离子电池中的有价成分进行回收再利用, 但目前的回收再利用工艺普遍存在回收成本高、回收工艺复杂、回收过程中的污染物质难以处理等缺点。未来, 废旧锂离子电池正、负极材料的再生利用及如何全面、高效、环保地回收废旧锂离子电池中有价成分将是今后废旧锂离子电池回收再利用研究的重点内容。

参 考 文 献

- [1] Wu Z F. Strategy and countermeasures for the development of low carbon economy in China. *Chin Foreign Entrepreneurs*, 2016(17): 32
(吴志锋. 我国发展低碳经济的战略与对策探究. *中外企业家*, 2016(17): 32)
- [2] Dai X D, Yu R, Liu X N, et al. Statistics and future outlook of global energy in 2007. *Nat Gas Oil*, 2019, 37(1): 94
(代晓东, 于睿, 刘晓娜, 等. 2017年全球能源统计与未来展望. *天然气与石油*, 2019, 37(1): 94)
- [3] Chen L F. *Photo-induced Water Oxidation by Ru Complexes* [Dissertation]. Dalian: Dalian University of Technology, 2016
(陈丽芳. 钌金属配合物光驱动水氧化反应的研究[学位论文]. 大连: 大连理工大学, 2016)
- [4] Zhao H M. Discussion and analysis of on wind power technology in the new era. *Sci Technol Innovation Herald*, 2018(1): 67
(赵泓明. 针对新时期新能源风力发电相关技术讨论分析. *科技创新导报*, 2018(1): 67)
- [5] Zhang Y. Development and application of forecasting technology for wind and photovoltaic power generation. *J Zhejiang Water Conserv Hydropower College*, 2018, 30(1): 68
(张怡. 新能源风光发电预测技术的发展及应用. *浙江水利水电学院学报*, 2018, 30(1): 68)
- [6] Jiang X Y, Zhu H, Xu S H, et al. Research progress of lithium battery equalization topology and strategy for electric vehicles. *Auto Time*, 2019(1): 73
(蒋旭吟, 朱红, 徐善红, 等. 电动汽车锂电池均衡拓扑及策略的研究进展. *时代汽车*, 2019(1): 73)
- [7] Zhong X H, Jiao F, Liu T, et al. Overview of recovery technology for spent Li-ion battery. *Battery Bimonthly*, 2018, 48(1): 63
(钟雪虎, 焦芬, 刘桐, 等. 废旧锂离子电池回收工艺概述. *电池*, 2018, 48(1): 63)
- [8] Chen F. *Synthesis and Electrochemical Performance Study of Tin Sulfide/Graphene Composites* [Dissertation]. Shanghai: Shanghai University, 2018
(陈芳. 石墨烯负载硫化亚锡复合材料及储锂机理研究[学位论文]. 上海: 上海大学, 2018)
- [9] An F Q, Zhao H L, Cheng Z, et al. Development status and research progress of power battery for pure electric vehicles. *Chin J Eng*, 2019, 41(1): 22
(安富强, 赵洪量, 程志, 等. 纯电动车用锂离子电池发展现状与研究进展. *工程科学学报*, 2019, 41(1): 22)
- [10] Ju Da Large. China has become the most active area of lithium battery development in the world [EB/OL]. Ju Da lithium (2018-10-25)[2020-07-20]. <http://www.juda.cn/news/40181.html>
(钜大LARGE. 中国已成为全球锂电池发展最活跃地区 [EB/OL]. 钜大锂电 (2018-10-25) [2020-07-20]<http://www.juda.cn/news/40181.html>)
- [11] High tech lithium grid. GGII: Theoretical scrapping of domestic lithium batteries in 2018 are 241000 t [EB/OL]. High tech lithium grid (2019-03-18) [2020-07-20]. <https://auto.gasgoo.com/News/2019/03/180845434543170094215C501.shtml>
(高工锂电网. GGII: 2018年国内锂电池理论报废量24.1万 [EB/OL]. 高工锂电网 (2019-03-18) [2020-07-20]. <https://auto.gasgoo.com/News/2019/03/180845434543170094215C501.shtml>)
- [12] Ju Da Large. Analysis on needs and market scale of lithium ion recycling in 2019 [EB/OL]. Ju Da lithium (2019-10-27) [2020-07-20]. <http://www.juda.cn/news/105680.html>
(钜大LARGE. 2019年动力电池回收需求和市场规模分析 [EB/OL]. 钜大锂电 (2019-10-21) [2020-07-20]<http://www.juda.cn/news/105680.html>)
- [13] Jiao K Y. It's suggested to establish a city-level network to avoid the risk of power battery recycling and storage of new energy vehicle. *Resource Recycl*, 2018(8): 34
(矫坤远. 新能源汽车动力电池回收利用存风险建议预先建立市级网络予以解决. *资源再生*, 2018(8): 34)
- [14] Zhao Y J, Xia M H, Yu Y, et al. Study on the reuse and valuable metals recovery of spent power lithium-ion batteries. *Recycl Res*, 2014, 7(7): 27
(赵煜娟, 夏明华, 于洋, 等. 失效动力锂离子电池再利用和有用金属回收技术研究. *再生资源与循环经济*, 2014, 7(7): 27)
- [15] Tang Z W, Hou X, Pei B, et al. Research progress of the electrolyte for lithium-ion battery. *Marine Electr Electron Technol*, 2017, 37(6): 14
(唐子威, 侯旭, 裴波, 等. 锂离子电池电解液研究进展. *船电技术*, 2017, 37(6): 14)
- [16] Hou Y Z. Research progress of novel high voltage electrolytes for lithium batteries. *Educ Chin After-school*, 2018(9): 114

- (侯永珍. 新型高电压电解液用于锂电池的研究进展. 中国校外教育, 2018(9): 114)
- [17] Peng Y, Guo M M, Ying D W. Echelon use of 48 V flexible packing power Li-ion manganite battery in electric vehicles. *Chin J Environ Eng*, 2018, 12(12): 3498
(彭昱, 郭明明, 应迪文. 48 V 软包锰酸锂电动车动力电池的梯次利用. *环境工程学报*, 2018, 12(12): 3498)
- [18] Li Z, Dong H C. Feasibility study of secondary utilization of retired power lithium-ion battery. *Chin J Power Sources*, 2016, 40(8): 1582
(李臻, 董会超. 退役锂离子动力电池梯次利用可行性研究. *电源技术*, 2016, 40(8): 1582)
- [19] Deng H R. *Study on State of Health Evaluation for Lithium Ion Power Battery Pack and Echelon Utilization* [Dissertation]. Baoding: North China Electric Power University, 2018
(邓浩然. 锂离子动力电池组健康状态评价及梯次利用[学位论文]. 保定: 华北电力大学, 2018)
- [20] Bin Z Y, Liu J H, Wu H G, et al. Study on comprehensive utilization of spent lithium ion secondary battery. *Hunan Nonferrous Met*, 2008, 24(5): 27
(宾智勇, 刘景槐, 吴海国, 等. 废旧锂离子电池的综合利用试验研究. *湖南有色金属*, 2008, 24(5): 27)
- [21] Pan Y J. *Recycling and Reuse of Spent Lithium-ion Battery that is used LiFePO₄ as Cathode Material* [Dissertation]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2012
(潘英俊. 以磷酸铁锂为正极材料的废旧锂离子电池回收及再利用[学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012)
- [22] Song X L, Dai S Q, Xu Y S, et al. Experimental study on the discharge of the waste lithium ion battery. *Appl Chem Ind*, 2015, 44(4): 594
(宋秀玲, 戴书琪, 徐永胜, 等. 废旧锂离子电池放电的实验研究. *应用化工*, 2015, 44(4): 594)
- [23] Chen S J, Shen B, Sun T H, et al. Effect of conventional discharge and impregnation discharge on the UN sieving rate of spent lithium battery cathode materials after heat treatment // 2016 Annual Academic Meeting of Chinese Society of Environmental Sciences. Haikou, 2016: 3514
(陈思锦, 沈棒, 孙同华, 等. 常规放电和浸渍放电对废旧锂电池正极材料热处理后未过筛率的影响 // 中国环境科学学会 2016 年学术年会. 海口, 2016: 3514)
- [24] Zhang Y Y, Xiang W Q, Zhao W J, et al. Research situation of waste lithium-ion battery electrolyte recycling. *Zhejiang Chem Ind*, 2018, 49(8): 12
(张勇耀, 项文勤, 赵卫娟, 等. 废旧锂离子电池电解液回收研究. *浙江化工*, 2018, 49(8): 12)
- [25] Yan H. *Recovery Method of Spent Lithium Ion Battery Electrolyte*: China Patent, CN104282962B. 2015-1-14
(严红. 废旧锂离子电池电解液的回收方法: 中国专利, CN104282962B. 2015-1-14)
- [26] Zhao Y, Diao Q, Zhang T. *A Safe and Easy to Implement Recycling Process for Spent Lithium-Ion Batteries*: China Patent, CN201610101058.4. 2016-8-10
(赵阳, 刁泉, 张涛. 一种安全易于实施的废旧锂离子电池的回收处理工艺: 中国, CN201610101058.4. 2016-8-10)
- [27] Mu D Y, Liu Y L, Li R H, et al. Transcritical CO₂ extraction of electrolytes for lithium-ion batteries: optimization of the recycling process and quality-quantity variation. *New J Chem*, 2017, 41(15): 7177
- [28] Liu Y L, Mu D Y, Zheng R J, et al. Supercritical CO₂ extraction of organic carbonate-based electrolytes of lithium-ion batteries. *RSC Adv*, 2014, 4(97): 54525
- [29] Liu Y L, Mu D Y, Li R H, et al. Purification and characterization of reclaimed electrolytes from spent lithium-ion batteries. *J Phys Chem C*, 2017, 121(8): 4181
- [30] Jin Y X, Song T G M, Dong X H, et al. Recovery of lithium cobalt oxide from spent lithium ion batteries by flotation. *Metallic Ore Dressing Abroad*, 2003(7): 32
(金泳勋, 松田光明, 董晓辉, 等. 用浮选法从废旧锂离子电池中回收锂钴氧化物. *国外金属矿选矿*, 2003(7): 32)
- [31] Bertuol D A, Toniasso C, Jimenez B M, et al. Application of spouted bed elutriation in the recycling of lithium ion batteries. *J Power Sources*, 2015, 275: 627
- [32] Weng Y Q, Xu S M, Huang G Y, et al. Synthesis and performance of Li[(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})_{1-x}Mg_x]O₂ prepared from spent lithium ion batteries. *J Hazard Mater*, 2013, 246-247: 163
- [33] Pant D, Dolker T. Green and facile method for the recovery of spent lithium nickel manganese cobalt oxide (NMC) based lithium ion batteries. *Waste Manage*, 2017, 60: 689
- [34] Liu W, Zhong X H, Han J W, et al. Kinetic study and pyrolysis behaviors of spent LiFePO₄ batteries. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2019, 7(1): 1289
- [35] Jha A K, Jha M K, Kumari A, et al. Selective separation and recovery of cobalt from leach liquor of discarded Li-ion batteries using thiophosphinic extractant. *Sep Purif Technol*, 2013, 104: 160
- [36] Yang Y, Guo J Z, Gu Z Y, et al. Effective recycling of the whole cathode in spent lithium ion batteries: from the widely used oxides to high-energy/stable phosphates. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2019, 7(14): 12014
- [37] Li L, Ge J, Chen R J, et al. Environmental friendly leaching reagent for cobalt and lithium recovery from spent lithium-ion batteries. *Waste Manage*, 2010, 30(12): 2615
- [38] Nayaka G P, Pai K V, Manjanna J, et al. Use of mild organic acid reagents to recover the Co and Li from spent Li-ion batteries. *Waste Manage*, 2016, 51: 234
- [39] Li L, Dunn J B, Zhang X X, et al. Recovery of metals from spent lithium-ion batteries with organic acids as leaching reagents and environmental assessment. *J Power Sources*, 2013, 233: 180
- [40] Yao L. *Study on Recycling of Cathode Material from Waste Lithium Ion Batteries* [Dissertation]. Xinxiang: Henan Normal University, 2016
(姚路. 废旧锂离子电池正极材料回收再利用研究[学位论文]. 新乡: 河南师范大学, 2016)

- [41] Wang F, Zhang B S, Liu G Q, et al. Progress in recycling technology of waste power battery resources. *China Resour Comprehens Utiliz*, 2018, 36(10): 106
(王芳, 张邦胜, 刘贵清, 等. 废旧动力电池资源再生利用技术进展. *中国资源综合利用*, 2018, 36(10): 106)
- [42] Liu G Q, Wang F. Status of power lithium ion battery recycle technology. *China Resour Comprehens Utiliz*, 2018, 36(5): 88
(刘贵清, 王芳. 锂离子动力电池湿法回收工艺研究现状. *中国资源综合利用*, 2018, 36(5): 88)
- [43] Ju Da Large. How to deal with and process waste lithium batteries after recycling [EB/OL]. Ju Da lithium (2019-07-31) [2020-07-20]. <http://www.juda.cn/news/92717.html>
(钜大LARGE. 废旧锂电池回收后如何处理与加工[EB/OL]. 钜大锂电 (2019-07-31) [2020-07-20]<http://www.juda.cn/news/92717.html>)
- [44] Huang Y F, Han G H, Liu J T, et al. A stepwise recovery of metals from hybrid cathodes of spent Li-ion batteries with leaching-flotation-precipitation process. *J Power Sources*, 2016, 325: 555
- [45] Zhong X H, Liu W, Han J W, et al. Pyrolysis and physical separation for the recovery of spent LiFePO_4 batteries. *Waste Manage*, 2019, 89: 83
- [46] Zhang J. *Recycling Cobalt from Spent Li-ion Batteries by Electrolytic Stripping and Biomass Acid Leaching Method* [Dissertation]. Changsha: Central South University, 2014
(张建. 电解剥离-生物质酸浸回收废旧锂离子电池中的钴[学位论文]. 长沙: 中南大学, 2014)
- [47] Deng X R, Zeng G S, Li Z, et al. Optimization conditions of bioleaching spent lithium-ion batteries by thiobacillus ferrooxidans. *Environ Chem*, 2012, 31(9): 1381
(邓孝荣, 曾桂生, 李卓, 等. 氧化亚铁硫杆菌浸出废旧锂离子电池的工艺条件. *环境化学*, 2012, 31(9): 1381)
- [48] Xin Y Y. *Study on Bioleaching of Valuable Metal Ions from Spent Li-ion Batteries and Mechanism Exploration* [Dissertation]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2016
(辛亚云. 废旧锂离子电池中有价金属离子的生物淋滤及其机理研究[学位论文]. 北京: 北京理工大学, 2016)
- [49] Liang H J, Hou B H, Li W H, et al. Staging Na/K-ion de-/intercalation of graphite retrieved from spent Li-ion batteries: in operando X-ray diffraction studies and an advanced anode material for Na/K-ion batteries. *Energy Environ Sci*, 2019, 12(12): 3575
- [50] Nie X J, Xi X T, Yang Y, et al. Recycled LiMn_2O_4 from the spent lithium ion batteries as cathode material for sodium ion batteries: Electrochemical properties, structural evolution and electrode kinetics. *Electrochim Acta*, 2019, 320: 134626