

## Research progress of aluminum removal technology for cathode materials of spent lithium-ion batteries

Hejie ZHANG<sup>1,2</sup>, Xing CHEN<sup>2</sup>, Xing ZOU<sup>1</sup>, Wenke LIU<sup>2</sup>, Shili ZHENG<sup>2</sup>, Yi Zhang<sup>2</sup>, Ping LI<sup>2\*</sup>

1. School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2. National Engineering Laboratory for Hydrometallurgical Cleaner Production Technology, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

**Abstract:** In recent years, lithium-ion batteries (LIBs) have been widely used in portable electronic devices and electric vehicles, because of their lightweight, small volume, low self-discharge, high voltage, high specific energy, no memory effect and long storage life. It is estimated that by 2020, the number and weight of spent LIBs will exceed 25 billion and 500 000 tons, respectively, and the recycling and reuse of spent LIBs are receiving more and more attention. The spent LIBs are generally physically disassembled, crushed, sieved, magnetically selected, washed, and thermally pretreated, to obtain  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{MnO}_z$  positive electrode powders containing a small number of impurities such as Al, Cu, Fe, etc. As one of the main impurities in the  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{MnO}_z$  positive electrode powders, aluminum has attracted extensive attention from many scholars. At present, the neutralization method is mainly adopted to remove aluminum, and the  $\text{Al}(\text{OH})_3$  is removed by adding an alkaline substance such as CaO to the acidic leachate. However, a large amount of slag, difficulty infiltration, and heavy loss of valuable metals such as Ni and Co make it unfavorable for the clean production. Various methods have been developed to solve these problems such as pretreatment, neutralization, solvent extraction methods, etc. In this work, the existing methods of removing aluminum from the  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{MnO}_z$  positive electrode powders were reviewed in detail. The principles, advantages and disadvantages of these methods were briefly introduced, and the development direction of the technology of removing aluminum was prospected.

### Key learning points:

- (1) The existing aluminum removal method for cathode materials of spent lithium-ion batteries was reviewed.
- (2) The selective method should focus on the aspects of efficiency, cost, environmental pollution, application scope and operability.
- (3) The problems existing in the current industrial neutralization method for removing aluminum was pointed out, and the future development was prospected.

**Key words:** spent lithium-ion batteries; cathode material; aluminum removal

收稿: 2019-07-20, 修回: 2019-09-24, 网络发表: 2019-10-14, Received: 2019-07-20, Revised: 2019-09-24, Published online: 2019-10-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 51574212)

作者简介: 张贺杰(1995-), 男, 河北省秦皇岛市人, 硕士研究生, 冶金工程专业, E-mail: zhanghejie163@163.com; 李平, 通讯联系人, E-mail: lipinggnipil@ipe.ac.cn.

**引用格式:** 张贺杰, 陈兴, 邹兴, 等. 废旧锂离子电池正极材料除铝技术研究进展. 过程工程学报, 2020, 20(5): 503-509.

Zhang H J, Chen X, Zou X, et al. Research progress of aluminum removal technology for cathode materials of spent lithium-ion batteries (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2020, 20(5): 503-509, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.219260.

# 废旧锂离子电池正极材料除铝技术研究进展

张贺杰<sup>1,2</sup>, 陈兴<sup>2</sup>, 邹兴<sup>1</sup>, 刘文科<sup>2</sup>, 郑诗礼<sup>2</sup>, 张懿<sup>2</sup>, 李平<sup>2\*</sup>

1. 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083

2. 中国科学院过程工程研究所湿法冶金清洁生产技术国家工程实验室, 北京 100190

**摘要:**近年来,随着锂离子电池的快速发展,相应的废旧锂离子电池回收和再循环过程受到了越来越多的关注。铝作为废旧锂离子电池正极材料的主要杂质之一,吸引了学者们的广泛讨论和深入研究。现阶段工业上主要采用中和法除铝,通过向酸性浸出液中加入CaO等碱性物质生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 脱除,但存在渣量大、过滤难、易造成镍、钴等有价值金属损失等问题。针对上述问题,学者们在预处理除铝、中和除铝和萃取除铝等方法上开展了广泛的研究。本工作通过分析调研国内外相关文献,详细评述了现有的废旧锂离子电池正极材料除铝方法,简要介绍了各方法的原理和优缺点,并展望了除铝方法技术的发展方向。

**要 点:**

- (1) 综述了现有废旧锂离子电池正极材料除铝方法。
- (2) 选取除铝方法应重点考虑效率、成本、环境污染、适用范围、可操作性等方面。
- (3) 指出了现阶段工业上中和法除铝所存在问题,并对未来发展进行了展望。

**关键词:** 废旧锂离子电池; 正极材料; 除铝

中图分类号: TF803.25

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2020)05-0503-07

## 1 前 言

锂离子电池(LIBs)具有质量轻、体积小、自放电小、电压高、比能量高、无记忆效应、寿命长等优点,广泛应用于智能手机、笔记本电脑、摄像机、数码相机、新能源汽车等众多领域<sup>[1-3]</sup>。锂离子电池主要分为磷酸铁锂( $\text{LiFePO}_4$ )、钴酸锂( $\text{LiCoO}_2$ )、锰酸锂( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )及镍钴锰三元锂离子电池( $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ )。其中 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 材料具有放电容量大、成本低、热稳定性好等优点,是目前最具发展前景的新型锂离子电池正极材料之一<sup>[4]</sup>。预计2020年,废旧锂离子电池的数量和重量将分别超过250亿只和50万吨<sup>[5,6]</sup>,如不妥善处理,会造成正极材料中锂、镍、钴等金属资源的浪费,还会严重污染环境,因此废旧锂离子电池的回收和再循环利用迫在眉睫。

锂离子电池主要包括正极材料、负极材料、隔膜、电解液、外壳五部分,其中正极材料是由含锂氧化物活性物质(如钴酸锂、锰酸锂等)、导电剂、黏结剂混合后涂覆在铝箔上压片制成,负极材料是由负极活性物质(如石墨等)、导电剂、黏结剂混合后涂覆在铜箔上压片制成。废旧锂离子电池经物理拆解、破碎、筛分、磁选、洗涤、热预处理后,得到含少量Al、Cu、Fe等杂质的 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{MnO}_z$ 正极粉末,一般由5wt%~7wt% Li,

5wt%~10wt% Ni, 5wt%~20wt% Co, 10wt%~15wt% Mn, 1wt%~3wt% Al等组成<sup>[7,8]</sup>,金属元素回收价值高。废旧锂离子电池正极粉末的回收方法包括火法<sup>[9]</sup>、湿法<sup>[10]</sup>和生物法<sup>[11]</sup>等。相比于火法、生物法,湿法回收过程具有金属回收率较高、操作条件温和、对环境污染较小等优点,成为目前国内外研究者广泛采用的方法<sup>[12]</sup>。在湿法回收过程中,通常用酸将电池正极废料浸出,而铝也会随之进入浸出液中,导致难以合成纯度较高的镍盐、锰盐、钴盐或正极材料前驱体。

为得到铝杂质含量较低的浸出液,学者们<sup>[9,13,14]</sup>在预处理除铝、中和除铝和萃取除铝等方法上开展了广泛研究。预处理除铝方法依据铝杂质与正极粉末的浸出特性差异,浸出前对杂质铝预处理,避免其在正极粉末浸出过程中进入溶液。中和除铝的基本流程是在正极粉末浸出液中加入中和剂,将铝生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 脱除。萃取除铝依据铝与镍、钴等元素在萃取溶液中分配系数的差异而实现分离。本工作分析调研了国内外相关文献,详细评述了现有废旧锂离子电池除铝方法,简要介绍了各方法的原理和优缺点,展望了除铝方法技术的发展方向。

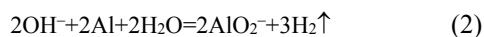
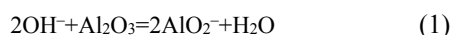
## 2 预处理除铝法

预处理除铝可从源头上脱铝,避免了后续除铝难的问题,是发展前景良好的除铝方法。目前,预处理除铝

法主要有碱浸法、选择性浸出法、电解法、有机溶剂分离法和热处理法。

## 2.1 碱浸法

碱浸法<sup>[15]</sup>根据铝的两性性质,使铝杂质溶解进入碱性溶液,而正极粉末不溶于碱,全部残留在碱浸渣中,过滤后得到除铝后的正极粉末,达到预先除铝的效果,其反应如下:



目前,研究较多的是 NaOH 溶液和 NH<sub>4</sub>OH 溶液。Nan 等<sup>[16]</sup>将废旧 LiCoO<sub>2</sub> 电池经放电、拆分后得到的正极粉末,用 10wt% NaOH 溶液浸出铝。在固液比为 100 g/L、时间 5 h 条件下,正极粉末中 Al 的浸出率 98%,浸出液中 Al<sup>3+</sup>和 Li<sup>+</sup>浓度分别为 7.9 和 0.16 g/L,Co 基本没有溶出。刘更好等<sup>[17]</sup>针对碱浸过程铝浸出率低的问题,提出采用 NaOH 溶液两次浸出正极粉末。在 NaOH 为理论值用量的 1.3 倍、固液比 250 g/L、转速 150 r/min、选用两次浸出条件下,Al 的浸出率为 98.6%,浸出液 pH=8 时,Al(OH)<sub>3</sub> 沉淀率为 99.8%。图 1 为废旧锂离子电池中铝资源回收工艺流程图。

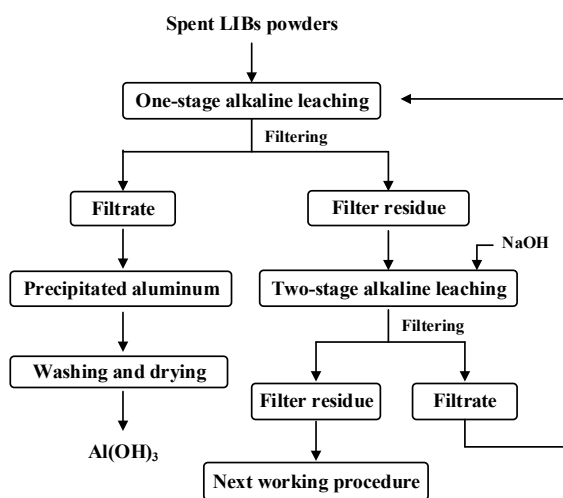


图 1 废旧锂离子电池中铝资源回收工艺流程图

Fig.1 Process flow chart for aluminum resource recycling from spent lithium batteries

Nayl 等<sup>[18]</sup>将废旧三元电池正极粉末筛选出小于 0.5 mm 的颗粒(含 0.234wt% Al),用 NH<sub>4</sub>OH 溶液溶出正极粉末中的铝和铜,在 4 mol/L NH<sub>4</sub>OH 溶液、固液比 66.7 g/L、温度 60℃、时间 1 h、转速 250 r/min 下反应,正极粉末中 Al, Cu, Li, Ni, Co, Mn 的浸出率分别为 97.8%, 64.7%, 11%, 4.5%, <1%, <1%。碱浸法应用范围广,适用

于不同种类的废旧锂离子电池。将铝从正极废料中浸出,有利于后续浸出液有价元素的提取和分离,但会伴随大量含铝碱性废液的产生,存在工艺复杂、去除不彻底、含铝废液需再处理等问题。

## 2.2 选择性浸出法

选择性浸出法是使用浸出剂将电池粉末中特定的元素浸出,使 Al 与其他元素分离,从而达到除铝的效果。Ku 等<sup>[19]</sup>将废旧锂离子电池粉末经放电、拆分、粉碎处理后得到正极粉末,以(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>为还原剂、NH<sub>4</sub>OH 和 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 为缓冲剂进行浸出。在 0.5 mol/L (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, 0.5 mol/L (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 1 mol/L NH<sub>4</sub>OH 溶液、固液比 10 g/L、温度 80℃、时间 1 h、转速 300 r/min 的条件下, Ni, Mn, Co, Al 和 Cu 的浸出率分别为 25%, 1%, 80%, 2%和 100%。浸出液中 Al<sup>3+</sup>的浓度为 0.0046 g/L,基本没有被浸出,且电池粉末中 75%的 Ni, 99%的 Mn 及 20%的 Co 也未被浸出,与其他元素没能有效分离。Wang 等<sup>[7]</sup>以 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>为还原剂,用 NH<sub>4</sub>OH 和 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 选择性浸出废旧三元锂电池粉末中有价金属, Li, Ni, Co 的浸出率分别为 81.2%, 96.4%, 96.3%, Mn 和 Al 很难被浸出,达到了 Li, Ni, Co 与 Mn, Al 的有效分离。

宋佳丽等<sup>[20]</sup>使用自制有机酸 IPE-A 浸出废旧三元锂电池正极废料,在 IPE-A 浓度 3.5 mol/L、还原剂 4wt% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、固液比 40 g/L、温度 60℃、时间 40 min 的条件下,正极粉末中 Al 浸出率仅为 2.07%, Li, Ni, Co, Mn 的浸出率分别为 98.17%, 93.45%, 94.54%, 96.41%, 浸出液中 Al<sup>3+</sup>的浓度为 0.065 g/L,实现了有价元素选择性浸出,与铝箔有效分离。Zhang 等<sup>[21]</sup>将废旧 LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> 正极粉末用三氟乙酸(TFA)对铝箔进行选择性浸出,粉末中含 18.32wt% Ni, 18.65wt% Co, 17.57wt% Mn, 6.15wt% Li, 7.86wt% Al。在 15vol% TFA 溶液、固液比 125 g/L、温度 40℃、时间 3 h、持续搅拌反应条件下, Al 的浸出率为 90.13%, 滤液中 Al<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Li<sup>+</sup>浓度占比分别为 99.06%, 0.03%, 0.03%, 0.03%, 0.01%。其他金属与铝分离效果较好。主要发生以下反应:



选择性浸出的优点是可根据工艺需求有效分离多种元素,避免了后续杂质脱除过程,但大多采用氨液、碱液或有机酸等物质,成本较高,此外还存在元素选择性单一、效率低、应用范围小等问题。

## 2.3 电解法

电解法<sup>[22]</sup>是利用外加电流的阴极保护原理实现废旧锂离子电池正极粉末的选择性浸出,使铝箔以金属形

式回收,同时电解时产生的  $H_2$  可替代常规硫酸法浸出流程中添加的  $H_2O_2$ ,从而提高 Co 的浸出率。根据热力学和电化学的优化结果,在电位  $E > -0.277 + 0.0296 \log[Co^{2+}]$  且  $pH > 2.636 - 0.33 \log[Al^{3+}]$  情况下,赵鹏飞等<sup>[23]</sup>以硫酸为电解液对废旧  $LiCoO_2$  电池粉末进行电解浸出,在电流密度  $15.63 \text{ mA/cm}^2$ 、硫酸浓度  $0.4 \text{ mol/L}$ 、温度  $45^\circ\text{C}$ 、时间  $2 \text{ h}$  的条件下,Co 的电解浸出率为  $91.85\%$ ,Al 溶解率为  $6.28\%$ ;而覃远根等<sup>[24]</sup>在柠檬酸质量浓度  $36 \text{ g/L}$ 、硫酸浓度  $0.4 \text{ mol/L}$ 、电流密度  $15.6 \text{ mA/cm}^2$ 、温度  $25^\circ\text{C}$ 、电解时间  $2 \text{ h}$  的条件下,对电池粉末进行电解浸出,渣中 Co 和 Al 浸出率分别为  $90.85\%$  和  $5.80\%$ ,溶液中  $Co^{2+}$  和  $Al^{3+}$  的浓度分别为  $5.029$  和  $0.085 \text{ g/L}$ ,表明添加柠檬酸对浸出效果影响不大。

电解法具有不引入杂质、污染小、产物纯度高等优点,但在实际电解过程中,浸出液金属元素复杂,难以将铝与其他元素有效分离,此外,还存在电能消耗大、浸出不彻底等问题。

## 2.4 有机溶剂分离法

用有机溶剂将电池正极粉末与铝箔间的黏合剂溶解,可达到正极粉末与铝箔分离的效果。秦毅红等<sup>[25]</sup>用特定的有机溶剂溶解聚偏氟乙烯(PVDF)黏合剂,使钴酸锂粉末从铝箔上分离,正极材料和有机溶剂最佳配比  $1.34 \text{ g}:10 \text{ mL}$  条件下,钴酸锂与铝箔分离效果很好,但部分钴酸锂和乙炔黑粉末分散于溶剂中难以滤出,导致正极材料回收率仅为  $86.9\%$ ,有机溶剂回收率为  $90\%$ 。He 等<sup>[26]</sup>用超声和有机溶剂结合法分离铝箔上粘附的正极材料,有机溶剂的剥离效果为  $N\text{-甲基吡咯烷酮(NMP)} > \text{二甲基乙酰胺(DMAC)} > \text{二甲基甲酰胺(DMF)} > \text{二甲基亚砜(DMSO)} > \text{乙醇}$ ,在选择 NMP、温度  $70^\circ\text{C}$ 、超声波功率  $240 \text{ W}$ 、时间  $90 \text{ min}$  的优化条件下,正极材料的剥离率约为  $99\%$ ,铝箔用  $HCl$  溶液洗后回收,有机溶剂蒸馏回收后循环利用。图 2 为超声和有机溶剂结合回收铝箔的流程图。有机溶剂分离法目前还处于实验室研究阶段,主要通过手动拆卸废旧电池,用有机溶剂将铝箔以金属形式回收,但存在回收效率低、有机溶剂成本高、易污染环境等问题。

## 2.5 热处理法

热处理法<sup>[27]</sup>是用高温热解处理铝箔和废旧锂离子电池粉末间的有机黏合剂,使正极材料从铝箔上有效分离。常见的有机黏合剂为 PVDF,一般加热温度为  $600^\circ\text{C}$ 。Sun 等<sup>[28]</sup>针对废旧正极活性材料中铝箔难以分离的问题,提出了一种真空热解法分离正极材料的新方法,重点研究了真空热解温度的影响。当热解温度低于

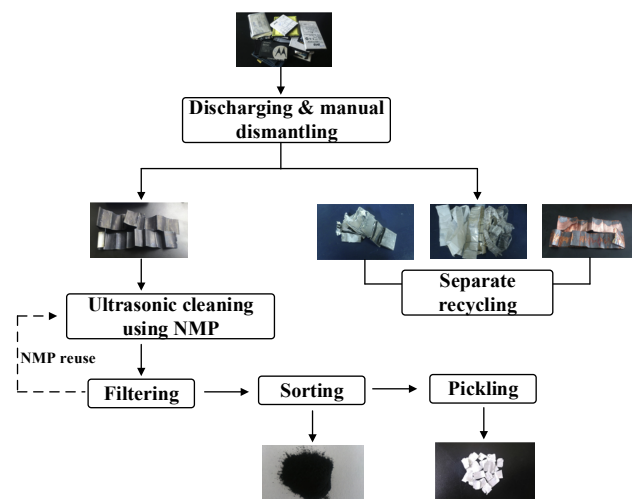


图2 有机溶剂与超声结合回收铝箔的流程图

Fig.2 Flow chart of organic solvent combined with ultrasonic to recover aluminum foil

$450^\circ\text{C}$ 时,正极材料基本无变化; $500\sim 600^\circ\text{C}$ 时,随温度升高,正极材料与铝箔的分离效果逐渐显著;但热解温度高于  $600^\circ\text{C}$ 时,铝箔变得易碎致使正极材料难以分离。选取  $600^\circ\text{C}$ 为最佳温度,此时黏合剂基本完全穿孔或分解,正极活性材料与铝箔有效分离。Yang 等<sup>[29]</sup>通过热重分析发现在  $500^\circ\text{C}$ 时 PVDF 开始分解,  $550^\circ\text{C}$ 时乙炔黑与正极材料发生氧化还原反应,  $650^\circ\text{C}$ 时达铝箔熔点,因此选取加热温度为  $600^\circ\text{C}$ 。将正极粉末在  $600^\circ\text{C}$ 下通入高纯氮气反应  $15 \text{ min}$ ,活性物质基本完全从铝箔上剥离,用水洗净后,完整的铝箔可直接回收利用。热处理法除铝工艺简单,可有效分离正极活性材料与铝箔,但能耗高、且黏合剂在热解过程中会产生有毒气体,处置不当会对环境和人体健康造成极大威胁。

## 3 中和法

中和法除铝是将废旧锂离子电池粉末通过无机酸( $H_2SO_4$ <sup>[30]</sup>,  $HCl$ <sup>[31]</sup>,  $HNO_3$ <sup>[32]</sup>等)或有机酸(琥珀酸<sup>[33]</sup>、柠檬酸<sup>[34]</sup>、L-酒石酸<sup>[35]</sup>等)浸出,再向浸出液中加入  $CaO$  或  $NaOH$  等碱性物质调节溶液  $pH$ ,使溶液中  $Al^{3+}$ 生成  $Al(OH)_3$  沉淀脱除。图 3 为常见的中和除铝工艺流程图。

Kang 等<sup>[14]</sup>通过  $H_2SO_4$  和  $H_2O_2$  溶液将电池粉末浸出后,用  $NaOH$  和  $CaO$  调节浸出液  $pH=6.5$ 。浸出液中 Al, Cu, Fe 的沉淀率分别为  $99.8\%$ ,  $99.9\%$ ,  $99.4\%$ , Ni, Co, Mn 损失率分别为  $19.4\%$ ,  $6.7\%$ ,  $15\%$ ,此时溶液中  $Al^{3+}$  浓度仅为  $0.000214 \text{ g/L}$ ,但 Ni, Co, Mn 损失严重。陈欢等<sup>[36]</sup>以  $Na_2CO_3$  为中和剂,用倒序加料法脱除废旧锂离子电池硫酸浸出液中的 Al 和 Fe。在反应体系  $pH=4.1$ 、 $Na_2CO_3$  浓度  $100 \text{ g/L}$ 、加料速度  $13 \text{ mL/min}$ 、温度  $70^\circ\text{C}$ 、

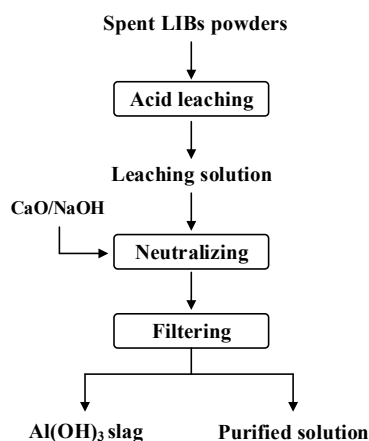
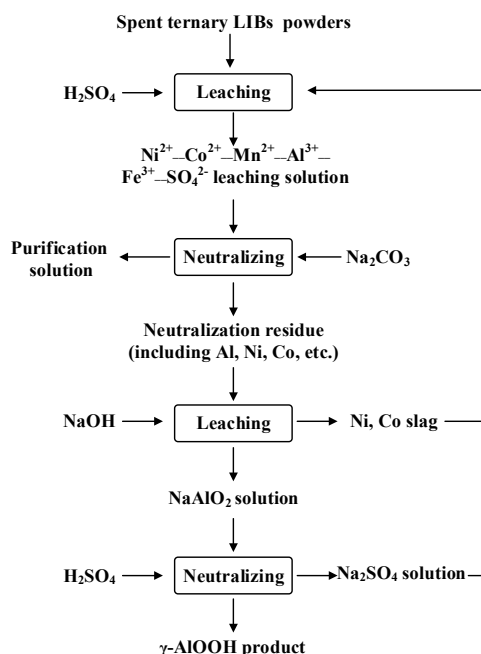


图3 中和除铝工艺流程图

Fig.3 Flow chart of neutralization process for aluminum removal

搅拌速度 250 r/min 的条件下, Fe 和 Al 沉淀率分别为 99.49% 和 86.25%, 中和渣中 Ni, Co 浓度分别为 0.68wt% 和 0.24wt%。但浸出液中  $\text{Al}^{3+}$  浓度仍约 1 g/L, 难以满足工业需求。Porvali 等<sup>[37]</sup>使用 HCl 溶液浸出电池粉末, 浸出液中 Li, Co, Ni, Mn, Cu, Al, Fe 浓度分别为 2.548, 16.82, 2, 2.15, 2.15, 1.52 和 0.74 g/L, 再用 NaOH 调节浸出液 pH=5, 此时 Fe, Al, Cu 的沉淀率分别为 99%, 80.5%, 80%, 溶液中  $\text{Al}^{3+}$  浓度为 0.3 g/L, 其中 Ni, Co, Li 的损失率分别为 9.6%, 1.6%, 2.28%。

图4 新工艺流程图<sup>[38]</sup>Fig.4 Flow chart of new process<sup>[38]</sup>

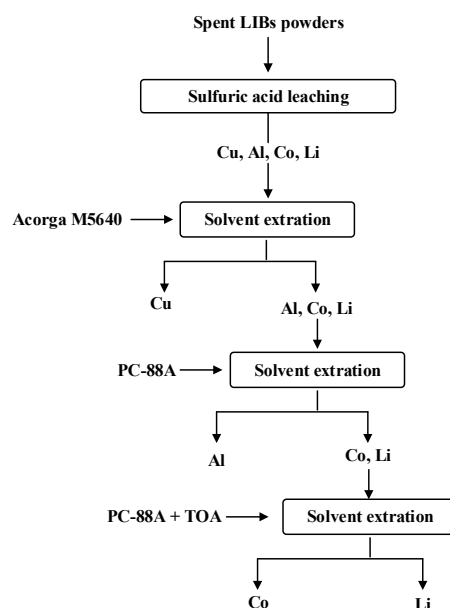
由于成本低、应用范围广、步骤少、易操作等优点, 中和法除铝在工业中普遍应用, 但中和过程存在渣量

大、过滤困难、Ni, Co 等金属损失大等问题, 亟待解决。李平等<sup>[38]</sup>提出了一种废旧锂离子电池硫酸浸出液除铝及铝资源高值化新方法, 其工艺流程见图 4。具体步骤: 将废旧三元电池粉末用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液浸出, 再通过强化中和过程工艺条件, 将浸出液中  $\text{Al}^{3+}$  生成碱式硫酸铝沉淀以提高过滤性能, 进一步采用碱液将中和渣中的 Al 与 Ni, Co 等元素分离, 不溶的 Ni, Co 等元素渣返回再次浸出回收; 最后将含  $\text{Al}^{3+}$  的碱液加酸制备高附加值的  $\gamma\text{-AlOOH}$  产品。整个工艺流程实现了 Ni, Co 等有价值元素零排放及中和渣中 Al 的高值化利用, 有望解决现有的工业问题, 其工业化应用尚有待验证。

## 4 萃取法

萃取法是利用金属离子或其化合物在两相介质中溶解度或分配系数的不同, 由水溶液转入与水不相溶的液体有机相中, 以达到分离、富集或纯化金属的目的。废旧锂离子电池浸出液中常用的萃取剂有 PC-88A<sup>[39]</sup>, P204<sup>[40]</sup>, Cyanex 272<sup>[35,41,42]</sup>, Acorga M5640<sup>[39,42]</sup>, Ionquest 801<sup>[42]</sup>, D2EHPA<sup>[43]</sup>等。

Suzuki 等<sup>[39]</sup>为避免中和除铝过程与 Ni, Co, Mn, Cu 等金属产生共沉淀现象造成损失, 采用萃取法提取废旧  $\text{LiCoO}_2$  电池浸出液中的金属元素, 用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和 NaOH 调节浸出液 pH 值。萃取流程按 Cu, Al, Co 依次提取, 萃取剂和 pH 范围分别为 Acorga M5640, pH=1.5~2.0; PC-88A, pH=2.5~3.0; PC-88A+TOA, pH=5.5~6, 三种元素的萃取率分别为 98.7%, 100%, 98.9%。图 5 为萃取工艺的流程图。

图5 萃取工艺流程图<sup>[39]</sup>Fig.5 Flow chart of solvent extraction process<sup>[39]</sup>

徐筱群等<sup>[40]</sup>将废旧  $\text{LiCoO}_2$  电池电解浸出后, 溶液中  $\text{Al}^{3+}$  的浓度为  $0.085 \text{ g/L}$ , 再将浸出液用 P204 萃取。在室温、萃取剂为 15vol% P204+80vol% 磺化煤油+5vol% TBP、皂化率 20%、相比 1:1、时间 5 min、 $\text{pH}=2.6$  的条件下进行萃取, 其一次和二次 Al 的萃取率分别为 90.2% 和 99.5%, 萃余液中  $\text{Al}^{3+}$  浓度分别降至  $0.0083$  和  $0.0004 \text{ g/L}$ , 而 Co 没有损失。

与其他方法相比, 萃取法除铝具有条件温和、能耗低、分离效果好等优点, 但存在萃取剂成本较高、回收率低、易污染环境等问题, 限制了萃取法在工业上的应用与发展。

## 5 结语与展望

实现废旧锂离子电池的资源高效利用与过程污染控制是我国电池中有价资源综合利用的发展方向。对于杂质铝, 预处理法除铝可从源头上将铝去除, 但工艺复杂、去除不彻底; 中和法除铝成本低、可操作性强, 但产生的渣量大、有价金属损失严重; 萃取法除铝效果好, 但存在对环境污染大、成本偏高等问题。综上, 结合实际生产情况, 未来研究应重点考虑以下方面:

(1) 针对除铝过程中存在的杂质去除不彻底、渣量大等问题, 应着手开发铝等多杂质深度分离及渣减量化新技术。

(2) 针对中和渣中铝和部分有价金属资源回收再利用问题, 应结合现有技术开发中和渣处理新工艺, 实现铝等资源的高附加值利用。

(3) 加大过程污染控制力度, 使整个工艺流程向绿色化和清洁化方向发展。

## 参考文献

- [1] Barik S P, Prabakaran G, Kumar L. Leaching and separation of Co and Mn from electrode materials of spent lithium-ion batteries using hydrochloric acid: laboratory and pilot scale study [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 147: 37–43.
- [2] Li J, Shi P X, Wang Z F, et al. A combined recovery process of metals in spent lithium-ion batteries [J]. *Chemosphere*, 2009, 77(8): 1132–1136.
- [3] Wang J B, Chen M J, Chen H Y, et al. Leaching study of spent Li-ion batteries [J]. *Procedia Environmental Sciences*, 2012, 16(4): 443–450.
- [4] 沈棒, 顾卫星, 袁海平, 等. 废旧三元锂离子电池浸出及纯化技术研究进展 [J]. *环境科学与技术*, 2018, 41(2): 114–121.  
Shen B, Gu W X, Yuan H P, et al. A review on leaching and purification technologies of spent ternary Li-ion batteries [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 41(2): 114–121.
- [5] Zhou H M, Zhao X X, Yin C J, et al. Regeneration of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  cathode material from spent lithium-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 291: 142–150.
- [6] Li L, Fan E S, Guan Y B, et al. Sustainable recovery of cathode materials from spent lithium-ion batteries using lactic acid leaching system [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(6): 5224–5233.
- [7] Wang H Y, Huang K, Zhang Y, et al. Recovery of lithium, nickel, and cobalt from spent lithium-ion battery powders by selective ammonia leaching and an adsorption separation system [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(12): 11489–11495.
- [8] Shin S M, Kim N H, Sohn J S, et al. Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes [J]. *Hydrometallurgy*, 2005, 79(3/4): 172–181.
- [9] Zheng X H, Zhu Z W, Lin X, et al. A mini-review on metal recycling from spent lithium ion batteries [J]. *Engineering*, 2018, 4(3): 361–370.
- [10] Ordoñez J, Gago E J, Girard A. Processes and technologies for the recycling and recovery of spent lithium-ion batteries [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 60: 195–205.
- [11] Zeng G S, Deng X R, Luo S L, et al. A copper-catalyzed bioleaching process for enhancement of cobalt dissolution from spent lithium-ion batteries [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 199: 164–169.
- [12] 陈艳, 胡显智. 电子废料中贵金属的回收利用方法 [J]. *中国矿业*, 2006, 15(12): 102–104.  
Chen Y, Hu X Z. Recovering and reusing methods of precious metal from electron waste [J]. *China Mining Magazine*, 2006, 15(12): 102–104.
- [13] 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 G Y, Ling Y, Zhong S. Overview of recovery techniques of spent lithium-ion batteries [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 32(4): 97–101.
- [14] Kang J, Senanayake G, Sohn J, et al. Recovery of cobalt sulfate from spent lithium ion batteries by reductive leaching and solvent extraction with Cyanex 272 [J]. *Hydrometallurgy*, 2010, 100(3/4): 168–171.
- [15] 张笑笑, 王鸯鸯, 刘媛, 等. 废旧锂离子电池回收处理技术与资源化再生技术进展 [J]. *化工进展*, 2016, 35(12): 4026–4032.  
Zhang X X, Wang Y Y, Liu Y, et al. Recent progress in disposal and recycling of spent lithium-ion batteries [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2016, 35(12): 4026–4032.
- [16] Nan J M, Han D M, Zuo X X. Recovery of metal values from spent lithium-ion batteries with chemical deposition and solvent extraction [J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 152: 278–284.
- [17] 刘更好, 周汉章, 唐红辉, 等. 废旧锂离子电池中铝资源回收工艺研究 [J]. *电池工业*, 2012, 17(1): 17–19.  
Liu G H, Zhou H Z, Tang H H, et al. Research on the technology of recovering aluminum from spent Li-ion batteries [J]. *Chinese Battery Industry*, 2012, 17(1): 17–19.
- [18] Nayl A A, Elkhatab R A, Badawy S M, et al. Acid leaching of mixed spent Li-ion batteries [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2017, 10: S3632–S3639.
- [19] Ku H, Jung Y, Jo M, et al. Recycling of spent lithium-ion battery cathode materials by ammoniacal leaching [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 313: 138–146.
- [20] 宋佳丽, 孙峙, 高文芳, 等. 锂离子电池正极废料中有价元素的选择性回收及其动力学模型 [J]. *过程工程学报*, 2017, 17(4): 845–852.

- Song J L, Sun Z, Gao W F, et al. Selective recovery and kinetics of valuable elements from waste lithium-ion battery cathodes [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2017, 17(4): 845–852.
- [21] Zhang X H, Xie Y B, Cao H B, et al. A novel process for recycling and resynthesizing  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  from the cathode scraps intended for lithium-ion batteries [J]. *Waste Management*, 2014, 34(9): 1715–1724.
- [22] Prabakaran G, Barik S P, Kumar N, et al. Electrochemical process for electrode material of spent lithium ion batteries [J]. *Waste Management*, 2017, 68: 527–533.
- [23] 赵鹏飞, 尹晓莹, 满瑞林. 电解法在废旧锂电池浸出过程中的应用 [J]. *中国有色冶金*, 2014, (5): 73–78.
- Zhao P F, Yin X Y, Man R L. Application of electrolytic method in spent Li-ion battery leaching process [J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2014, (5): 73–78.
- [24] 覃远根, 满瑞林, 尹晓莹, 等. 废旧锂离子电池正极材料与铝箔电解剥离浸出研究 [J]. *现代化工*, 2013, (8): 49–52.
- Qin Y G, Man R L, Yin X Y, et al. Leaching cobalt and stripping aluminum foil from cathode electrode of spent Li-ion batteries by the electrolytic technology [J]. *Modern Chemical Industry*, 2013, (8): 49–52.
- [25] 秦毅红, 齐申. 有机溶剂分离法处理废旧锂离子电池 [J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2006, (1): 13–16.
- Qin Y H, Qi S. The treatment of waste lithium-ion batteries by organic solvent partition process [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2006, (1): 13–16.
- [26] He L P, Sun S Y, Song X F, et al. Recovery of cathode materials and Al from spent lithium-ion batteries by ultrasonic cleaning [J]. *Waste Management*, 2015, 46: 523–528.
- [27] 孙亮. 废旧锂离子电池回收利用新工艺的研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2012: 11–15.
- Sun L. A novel reclamation process for spent lithium-ion batteries [D]. Changsha: Central South University, 2012: 11–15.
- [28] Sun L, Qiu K Q. Vacuum pyrolysis and hydrometallurgical process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 194: 378–384.
- [29] Yang Y, Huang G Y, Xu S M, et al. Thermal treatment process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries [J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 165: 390–396.
- [30] Meshram P, Pandey B D, Mankhand T R. Hydrometallurgical processing of spent lithium ion batteries (LIBs) in the presence of a reducing agent with emphasis on kinetics of leaching [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 281: 418–427.
- [31] Joulié M, Laucournet R, Billy E. Hydrometallurgical process for the recovery of high value metals from spent lithium nickel cobalt aluminum oxide based lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 247: 551–555.
- [32] Lee C K, Rhee K I. Reductive leaching of cathodic active materials from lithium ion battery wastes [J]. *Hydrometallurgy*, 2003, 68(1): 5–10.
- [33] Li L, Qu W J, Zhang X X, et al. Succinic acid-based leaching system: a sustainable process for recovery of valuable metals from spent Li-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 282: 544–551.
- [34] Li L, Ge J, Wu F, et al. Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 176(1/2/3): 288–293.
- [35] He L P, Sun S Y, Mu Y Y, et al. Recovery of lithium, nickel, cobalt, and manganese from spent lithium-ion batteries using L-tartaric acid as a leachant [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 5(1): 714–721.
- [36] 陈欢, 张银亮, 谭群英, 等. 废旧电池回收过程中硫酸镍钴锰溶液除铁铝工艺研究 [J]. *湿法冶金*, 2018, (6): 482–486.
- Chen H, Zhang Y L, Tan Q Y, et al. Removal of iron and aluminum from nickel-cobalt-manganese sulfate solution during recovery of spent batteries [J]. *Hydrometallurgy of China*, 2018, (6): 482–486.
- [37] Porvali A, Aaltonen M, Ojanen S, et al. Mechanical and hydrometallurgical processes in HCl media for the recycling of valuable metals from Li-ion battery waste [J]. *Resources, Conservation & Recycling*, 2019, 104: 257–266.
- [38] 李平, 张贺杰, 陈兴, 等. 一种废旧锂离子电池正极材料中铝元素的回收方法: CN110373545A [P]. 2019–10–25.
- Li P, Zhang H J, Chen X, et al. A recovery method of aluminum element in the cathode material of waste lithium ion batteries: CN110373545A [P]. 2019–10–25.
- [39] Suzuki T, Nakamura T, Inoue Y, et al. A hydrometallurgical process for the separation of aluminum, cobalt, copper and lithium in acidic sulfate media [J]. *Separation and Purification Technology*, 2012, 98: 396–401.
- [40] 徐筱群, 满瑞林, 张建, 等. 电解剥离-生物质酸浸回收废旧锂电池 [J]. *中国有色金属学报*, 2014, 24(10): 2576–2581.
- Xu X Q, Man R L, Zhang J, et al. Electrolytic stripping-biomass acid leaching-recycling spent Li-ion battery [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, 24(10): 2576–2581.
- [41] Zhao J M, Shen X Y, Deng F L, et al. Synergistic extraction and separation of valuable metals from waste cathodic material of lithium ion batteries using Cyanex272 and PC-88A [J]. *Separation & Purification Technology*, 2011, 78(3): 345–351.
- [42] Pranolo Y, Zhang W, Cheng C Y. Recovery of metals from spent lithium-ion battery leach solutions with a mixed solvent extractant system [J]. *Hydrometallurgy*, 2010, 102(1/2/3/4): 37–42.
- [43] Chen X P, Chen Y B, Zhou T, et al. Hydrometallurgical recovery of metal values from sulfuric acid leaching liquor of spent lithium-ion batteries [J]. *Waste Management*, 2015, 38: 349–356.