

废旧锂离子电池 钴酸锂浸出技术

 罗胜联 曾桂生 罗旭彪 著

M912
20



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

014033145

TM912
20

要 容 内

废旧锂离子电池 钴酸锂浸出技术

罗胜联 曾桂生 罗旭彪 著



TM912
20

北 京

冶金工业出版社

2014



北航

C1721961

内 容 提 要

本书分别从常规酸浸、生物浸出、电化学浸出三方面阐述废旧锂离子电池正极材料钴酸锂中钴的浸出,内容包括绪论、钴酸锂的酸浸研究、钴酸锂的生物浸出实验研究、氧化亚铁硫杆菌浸出钴酸锂的电化学机理、金属离子作用下钴酸锂的生物浸出、钴酸锂的电化学浸出探索等。

本书适合高等院校相关专业师生及科研院所的研究人员阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

废旧锂离子电池钴酸锂浸出技术/罗胜联,曾桂生;
罗旭彪著. —北京:冶金工业出版社, 2014. 3

ISBN 978-7-5024-6512-4

I. ①废… II. ①罗… ②曾… ③罗… III. ①锂离子
电池—钴—浸出—研究 IV. ①TM912

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 031708 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 yjcs@cnmip.com.cn

责任编辑 杨盈园 王雪涛 美术编辑 杨 帆 版式设计 孙跃红

责任校对 禹 蕊 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-6512-4

冶金工业出版社出版发行; 各地新华书店经销; 北京百善印刷厂印刷

2014 年 3 月第 1 版, 2014 年 3 月第 1 次印刷

850mm×1168mm 1/32; 4.25 印张; 110 千字; 123 页

18.00 元

冶金工业出版社投稿电话:(010)64027932 投稿信箱:tougao@cnmip.com.cn

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100010) 电话:(010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

前言

电子信息技术产业已经成为我国发展最快的产业之一，由此产生的废弃电子产品也快速增长。大量电子废弃物的无序回收及原始落后的处理方式，造成了资源浪费和严重的环境污染。传统火法或湿法处理废弃锂离子电池均存在不足，采用生物浸出技术处理废弃锂离子电池优势明显，但是仍有诸多关键科学和技术问题尚未解决。作者结合多年的研究及当前企业应用技术，阐述了废旧锂离子电池正极材料钴酸锂的强化技术并研究了其浸出机理。

本书从常规酸浸、生物浸出、电化学浸出三方面阐述废旧锂离子电池正极材料钴酸锂中钴的浸出，以期为废弃锂离子电池的资源化处理提供比较完整的理论基础和技术指导。具体研究内容如下：

(1) 进行了常规酸浸研究分析。目前废弃锂离子电池中金属浸出主要以无机酸为主，现在也逐渐开始采用有机酸进行浸出的研究。目前研究的主要浸出体系包括盐酸、硝酸、硫酸。为了提高钴的浸出率，工业上以硫酸和过氧化氢浸出体系为主，一般采用高温浸出，基本上能使钴和锂全部浸出。

(2) 重点对氧化亚铁硫杆菌浸出废旧锂离子电池中的钴进行了研究，从浸出影响因素、浸出过程电化学机理、金属离子催化三方面进行了对氧化亚铁硫杆菌浸出废弃锂离子电池中金属钴的研究。

1) 从污泥中采集氧化亚铁硫杆菌菌种，采用稀释涂布平

II 前 言

板法对富集培养的菌液分离纯化,对分离纯化后的菌种进行生理和形态鉴定,并系统考察了不同浸出条件(pH值、浸出时间、温度、电池粒度、固液比等)对钴酸锂浸出率的影响。实验结果表明,经过富集、分离、纯化后的细菌菌种为氧化亚铁硫杆菌。最佳浸出实验条件为:接种量为5%、振荡温度为35℃、振荡速率为160r/min、初始pH值为1.5、初始硫酸亚铁浓度为45g/L、固液比为3%。在最佳的浸出条件下,钴浸出率最高可达到48.1%。

2) 采用电化学的理论及技术研究细菌浸出钴酸锂中金属过程电化学行为,并探讨浸出过程的电化学机理。通过电化学点腐蚀实验表明,无菌条件下的开路电位在0.34V,而在有菌条件下为0.32V,表明细菌促进了钴酸锂的氧化腐蚀;有菌条件下和无菌条件下的循环伏安曲线都表明在0.581V时,电流随着电位的增加而明显增加,在1.172V左右出现阳极峰,但有菌条件下的峰电流明显大于无菌条件下的峰电流;钴酸锂的阳极极化曲线表明在25℃、扫描速度10mV/s条件下,钴酸锂在溶液中的腐蚀电位为0.420V,致钝电位为0.776V,钝化电位为0.802V,而在无菌条件下氧化电流小,所以不产生钝化膜。由不同扫描速率下的阳极极化曲线可知,钴酸锂细菌浸出阳极氧化反应不可逆,且反应速率受钴酸锂电化学反应和扩散步骤的混合控制;浸出过程的Tafel曲线表明,细菌的加入有利于钴酸锂阳极反应的进行,抑制阴极反应的进行。

3) 研究了不同价态金属离子 Ag^+ 、 Cu^{2+} 和 Bi^{3+} 等强化氧化亚铁硫杆菌浸出废旧锂离子电池中钴的浸出。通过测定浸出前后溶液中pH值和Eh的变化,以及细菌浓度的变化来说

明其与浸出效率曲线之间的关系，并通过 XRD、EDS 和 SEM 等手段来推测金属离子催化细菌浸出废旧锂离子电池中金属的机理。结果表明，0.02g/L 银离子可使钴浸出率在第 5 天达到 99.4%，0.75g/L 的铜离子可使钴浸出率在第 6 天达到 99.9%。铋离子浓度为 5g/L 时，钴酸锂的浸出率在第 7 天才达到了 80.4%，催化效果明显不如铜和银。

(3) 最后进行了电化学方法浸出废旧锂离子电池中钴的可行性探索，并提出 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 循环使用的反应器。研究表明 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的循环使用是可行的。该反应器通过盐桥传递电子的原理使反应池中 Fe^{3+} 在阴极区得到电子转化成 Fe^{2+} ， Fe^{2+} 与 LiCoO_2 作用生成 Fe^{3+} 和 Co^{2+} ，生成的 Fe^{3+} 继续获取电子生成 Fe^{2+} ，反应过程中 Fe^{3+} 循环使用，整个浸出过程中钴酸锂转化成 Co^{2+} 并消耗反应器中的 H^+ ，在浸出过程中需向反应池中补充一定量的酸，以保证反应的进行。

本书生物浸出部分实验工作由研究生邓孝荣完成。对本书中参考资料的作者们表示感谢。

本书若有不妥之处，望读者批评指正。

感谢国家自然科学基金委员会的资助 (51266011)，感谢南昌航空大学对本书出版的支持。

作 者

2013 年 12 月

3 钴酸锂的生物浸出实验研究

3.1 实验原料

3.2 实验研究方法

3.2.1 钴酸锂浸出

3.2.2 细菌计数方法

目 录

1 绪论	1
1.1 锂离子电池简介	1
1.2 废旧锂离子电池回收处理的意义	3
1.2.1 废旧锂离子电池的危害	3
1.2.2 国家政策背景	4
1.2.3 废旧锂离子电池回收的经济效益分析	6
1.3 废旧锂离子电池回收技术研究现状	8
1.3.1 废旧锂离子电池的干法回收	8
1.3.2 废旧锂离子电池的湿法回收	9
1.3.3 生物浸出研究现状	17
1.4 本章小结	26
2 钴酸锂的酸浸研究	28
2.1 Li-Co-H ₂ O 系的 Eh-pH 值图	28
2.2 碱浸工艺	30
2.2.1 理论分析	30
2.2.2 试验过程与结果	31
2.3 酸溶	31
2.3.1 盐酸浸出	33
2.3.2 硫酸浸出	37
3 钴酸锂的生物浸出实验研究	45
3.1 实验原料	45
3.2 实验研究方法	46
3.2.1 摇瓶浸出	46
3.2.2 细菌计数方法	47

VI 目 录

3.2.3	亚铁滴定测定细菌活性.....	48
3.2.4	悬菌液制备.....	48
3.2.5	游离菌和吸附菌测定.....	48
3.2.6	钴含量分析方法.....	49
3.2.7	其他分析测定方法.....	50
3.3	氧化亚铁硫杆菌的分离培养.....	50
3.3.1	菌种采集.....	50
3.3.2	菌种富集.....	51
3.3.3	菌种纯化.....	51
3.3.4	菌种保存.....	53
3.3.5	菌种驯化.....	53
3.3.6	菌种生理、形态特征鉴定.....	53
3.4	钴酸锂生物浸出影响因素.....	55
3.4.1	接种量对钴酸锂浸出的影响.....	55
3.4.2	温度对钴酸锂浸出的影响.....	56
3.4.3	初始 pH 值对钴酸锂浸出的影响.....	57
3.4.4	初始亚铁离子加入量对钴酸锂浸出的影响.....	58
3.4.5	固-液比对钴酸锂浸出的影响.....	59
3.4.6	粉末粒径对钴酸锂浸出的影响.....	60
3.4.7	振荡速率对钴酸锂浸出的影响.....	60
3.4.8	不同能源物质对钴酸锂浸出的影响.....	62
3.4.9	生物浸出前后钴酸锂表面的变化.....	63
3.5	本章小结.....	64
4	氧化亚铁硫杆菌浸出钴酸锂的电化学机理.....	66
4.1	浸出过程的 pH 值和 Eh 变化.....	66
4.1.1	pH 值随时间变化.....	67
4.1.2	Eh 随时间变化.....	67
4.2	钴酸锂生物浸出过程电化学机理.....	70
4.2.1	电化学测量方法.....	70
4.2.2	钴酸锂在 9K 培养液中的点腐蚀电位.....	72
4.2.3	钴酸锂浸出的氧化还原过程.....	72

4.2.4 LiCoO_2 细菌浸出阳极氧化过程动力学	76
4.3 本章小结	79
5 金属离子作用下钴酸锂的生物浸出	81
5.1 银离子催化	81
5.1.1 银离子催化下 pH 值和 Eh 变化	81
5.1.2 银离子催化下钴酸锂浸出	83
5.1.3 银离子催化机理	85
5.2 铜离子催化	89
5.2.1 铜离子催化下 pH 值和 Eh 变化	89
5.2.2 铜离子催化下钴酸锂浸出	92
5.2.3 铜离子催化条件下细菌的生长	95
5.2.4 铜离子催化机理	96
5.3 铋离子催化	97
5.3.1 铋离子催化下 pH 值和 Eh 变化	97
5.3.2 铋离子催化钴酸锂浸出	99
5.3.3 铋离子催化机理	101
5.4 本章小结	102
6 钴酸锂的电化学浸出探索	103
6.1 无外加电压时 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的酸浸实验	104
6.2 无外加电压时 Fe^{2+} 加入量对钴浸出的影响	104
6.3 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的循环实验	106
6.3.1 实验装置图	106
6.3.2 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的循环可行性实验	107
6.3.3 外加电压和硫酸铁加入量对钴浸出的影响	108
6.4 本章小结	110
7 结论	111
参考文献	114

绪 论

1.1 锂离子电池简介

锂离子电池是继 Ni-MH 电池后新一代充电电源,它的出现称得上是二次电池历史上的一次飞跃。锂离子电池比能量是镍镉电池的 2~3 倍、镍氢电池的 1.5~2 倍,自放电小、电池能量密度高、质量轻、无记忆效应、充放电循环寿命可达到 1000 次以上,被称为充电电池的极品,是移动电话、摄像机、笔记本电脑等便携式电器上的理想电源,也是未来电动汽车用轻型高能动力电池的首选电源。在笔记本电脑和通信领域,锂离子电池占有 90% 以上的市场,而且,这个比例还将继续加大。所以可以预测,在未来的发展中,锂离子电池将会占有一席之地,市场占有率将日益扩大。

2000 年,我国锂离子电池产量约 0.2 亿节,占全球份额的 3.6%;2001 年,随着深圳的比亚迪、邦凯、比克,以及天津力神等锂离子电池巨头公司的迅速发展,我国的锂电池行业迅速扩张,到 2005 年,产量已高达 7.6 亿节,占全球份额的 37.1%,仅次于日本。2005~2008 年,我国的锂离子电池在全球的市场占有率为 34%。2010 年和 2011 年我国的锂离子电池产量分别为 20 亿节和 29.6 亿节,市场占有率明显增加,如图 1-1 所示。赛迪经智统计数据显示,2012 年全球锂离子电池产量达到 58.6 亿节,同比增长 26.3%;产业规模达到 207 亿美元,同比增长 35.3%,而中国锂离子电池在 2012 年产量达到 39.2 亿节,同比

增长 32%；产业规模达到 556.8 亿元，同比增长 39.4%，如图 1-2 所示。目前，中国、日本及韩国生产的锂离子电池占全球产量的 90% 以上。中国已成为锂离子电池的最大生产、消费和出口国。未来五年，传统小型锂离子电池将在平板电脑和超级本的带动下呈现稳定增长的趋势，动力电池和储能电池将是锂离子电池产业新的增长点。

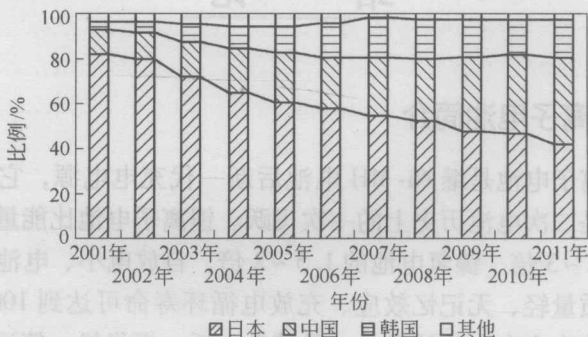


图 1-1 2001 ~ 2011 年全球锂离子电池三大生产国市场份额图

(数据来源：赛迪顾问 2012 年 2 月)

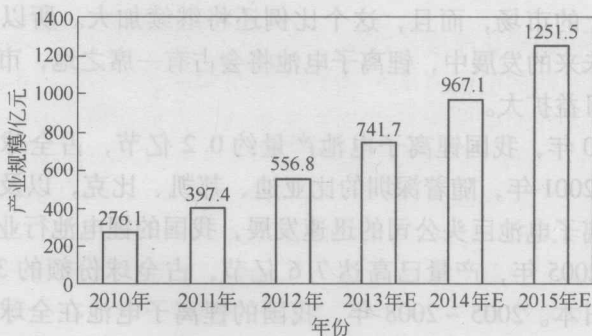
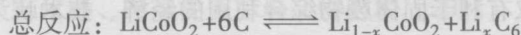
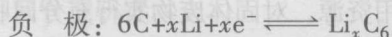
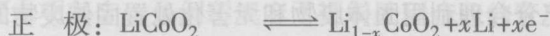


图 1-2 2010 ~ 2015 年中国锂电池产业规模

锂离子电池可分为一次和二次锂离子电池。一次锂离子电池的阴极为金属锂，锂容易燃烧，甚至爆炸，安全性得不到保障，所以，运用受到了极大地限制。而二次锂离子电池的负极为炭

粉；电解液为 LiClO_4 、 LiBF_4 和 LiPF_6 。正极材料已经从单一的钴酸锂材料，发展到锰酸锂、镍钴酸锂、镍钴锰酸锂、磷酸铁锂等。目前国内市场上锂电池正极材料主要有钴酸锂和锰酸锂。钴酸锂作为第一代商品化的锂电池正极材料是目前最成熟的正极材料，在短时间内，特别是在通信电池领域还有不可取代的优势。相比较于一次锂离子电池，二次锂离子电池的安全性得到了保障，但加入了金属 Co 和其他金属的氧化物，而这些金属都是有毒重金属。

二次锂离子电池的组成为：金属和塑料外壳及内芯，其中内芯包括正极、负极和电解液。而正极由 LiCoO_2 、黏合剂和乙炔黑混合后涂布于铝箔上；负极由炭粉、乙炔黑导电剂、黏合剂组成。将它们混合后涂布于铜箔上，用聚乙烯或聚丙烯将正负极隔开，并在电池内芯冲入六氟磷酸锂作为电解液。电极工作原理如下：



1.2 废旧锂离子电池回收处理的意义

1.2.1 废旧锂离子电池的危害

巨大的电池生产消费带来了数目惊人的废电池，一系列的环境问题也显现出来。电池经过无数次的充电放电之后，电池的充电量将会逐渐减小，直至报废，所以必然会产生大量的废旧锂离子电池。如果对这些废旧锂离子电池不循环重复利用，一方面锂离子电池中的电解液 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 会泄露于环境中，正极材料中的钴和镍等有毒的金属氧化物也会进入生态系统中，这些物质都会对生态环境造成极大的危害，并影响到人类的健康。如六氟磷酸锂有强腐蚀性，遇水易分解产生 HF，易与强氧化剂发生反应，燃烧产生 P_2O_5 ，若采用简单掩埋的方法处理，必将

对环境造成危害；难降解有机溶剂及其分解和水解产物，如 DME（二甲氧基乙烷）、甲醇、甲酸等，这些有毒有害物质会对大气、水、土壤造成严重的污染并对生态系统产生危害。美国已将锂离子电池归类为一种包括易燃性、浸出毒性、腐蚀性、反应性等有毒有害性的电池，是各类电池中包含毒性物质最多的电池。另外，废旧锂离子电池中含有大量的可循环利用的贵重金属（如钴、锰、镍等），这些贵重金属如果不重复利用，也造成资源的极大浪费。目前我国还没有建立起完善的废旧锂电池的回收体系，所以从资源的回收和环境问题两方面综合考虑，锂离子电池的回收技术亟待解决。

1.2.2 国家政策背景

2004 年 12 月通过的《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》规定：国家对固体废物污染环境的防治，实行减少固体废物的产生、充分合理利用固体废物和无害化处置固体废物的原则。国家鼓励、支持综合利用资源，对固体废物实行充分回收和合理利用，并采取有利于固体废物综合利用的经济、技术政策和措施。

2006 年 2 月，由国家环保总局、信息产业部等国家四部委联合下发的《电子信息产品污染管理办法》要求，电子产品要标记安全使用期限，超期产品要作强制回收处理，禁止再流入市场。该《办法》要求在 2007 年 3 月起开始实行。

2007 年 9 月 7 日，国家环境保护总局（现国家环境保护部）通过《电子废物污染环境防治管理办法》，自 2008 年 2 月 1 日起施行。该《办法》规定，无照经营电子废物拆解的，最高可处罚 50 万元，且今后将禁止露天焚烧电子废物和直接填埋的方式，废旧电子电器产品必须在专门作业场所进行拆解。

2008 年 6 月 6 日，国家环保部、国家发改委联合发布 2008 年 1 号令，根据《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》，特制定、颁布《国家危险废物名录》，自 2008 年 8 月 1 日起施

行。根据该《名录》，在工业生产、生活和其他活动中产生的废电子电器产品、电子电气设备，经拆散、破碎、砸碎后分类收集的铅酸电池、镉镍电池、氧化汞电池、汞开关、阴极射线管和多氯联苯电容器等部件，以及废弃的印刷电路板等废弃物均被列为危险废物（废物类别：HW49）。根据《危险废物经营许可证管理办法》的规定，在中华人民共和国境内从事危险废物收集、贮存、处置经营活动的单位，应当依法领取《危险废物经营许可证》。非法经营者，环保主管部门可依法进行经济处罚直至追究刑事责任。

2008年8月20日，国务院总理温家宝主持召开国务院常务会议，审议并原则通过了《废弃电器电子产品回收处理管理条例》，2009年6月22日以国务院令551号发布，将于2011年1月1日起实施。《条例》规定对废弃电器电子产品处理实行目录管理、多渠道回收和集中处理制度，国家建立废弃电器电子产品处理专项基金，条例还规定了拆解处理企业的资质认定制度与政府监督管理职责。

财政部、国家税务总局文件财税〔2011〕115号，关于调整完善资源综合利用产品及劳务增值税政策的通知，其中提到对销售下列自产货物实行增值税即征即退50%的政策：以废旧电池、废感光材料、废彩色显影液、废催化剂、废灯泡（管）、电解废弃物、电镀废弃物、废线路板、树脂废弃物、烟尘灰、湿法泥、熔炼渣、河底淤泥、废旧电机、报废汽车为原料生产的金、银、钯、铑、铜、铅、汞、锡、铋、碲、铟、硒、铂族金属，其中综合利用危险废弃物的企业必须取得《危险废物综合经营许可证》，生产原料中上述资源的比重不低于90%。

因此，做好废旧锂离子电池的回收利用工作，既可以减少环境污染，又实现了资源的合理利用。国家有关部门正在研究制定一项新的环保制度——生产者延伸制度，即电子产品的制造商有责任对其产品废弃后的回收和处理。随着人们环保意识的不断提高，废弃电池的回收利用工作将越来越引起国家环保部门的重

视。同时,国家明确利用废电池提取的有色金属纳入享受国家资源综合利用税收优惠政策的范围,体现了国家鼓励综合利用发展的政策导向。因此,如何在治理“电池污染”的同时,实现废旧电池有色金属资源尤其是钴的综合循环回收,已成为社会关注的热点。

1.2.3 废旧锂离子电池回收的经济效益分析

废旧锂离子电池中钴含量较钴精矿中含量还要高。实现废旧锂离子电池的资源化回收,能有效缓解我国金属资源的短缺问题。再生处理废旧锂离子电池能获得多种金属及其盐,根据目前该类产品的市场行情,将获得巨大的经济效益,这也是推动废旧锂离子电池回收处理行业发展的主要动力。根据锂离子电池的材料组成分析,其中含有大量的有价金属。以手机电池为例,其中含有约15%的钴、14%的铜、4.7%的铝、25%的铁、0.1%的锂。钟海云等通过对锂离子电池的正极废料铝钴膜回收处理生产草酸钴。结合市场行情,估算了处理1t铝钴膜的成本为13.5万元,销售收入19.0万元,纯利4.56万元。常州某能源新材料有限公司采用常规碱煮—酸浸—萃取工艺,其项目财务评价分析如下。

1.2.3.1 产品成本分析

原料钴锂膜约为195000元/t;以1500t/a锂钴再生料计,生产总成本如表1-1所示。

表 1-1 生产总成本

序号	费用名称	单位/万元	序号	费用名称	单位/万元
1	原料费用	29250	6	管理费用	30
2	公用工程费用	112	7	财务费用	15
3	工资及附加	150	8	销售费用	15
4	包装费用	15		小 计	29662
5	折旧费用	75			

1.2.3.2 经济效益分析

销售收入为 $1500\text{t} \times 240000 \text{ 元/t} = 36000 \text{ 万元}$ 。经济效益分析如表 1-2 所示。

表 1-2 经济效益分析

序号	名 称	单位	数量
1	生产能力	t/a	
	锂钴再生料	t/a	1500
2	总投资	万元	15000
	其中：建设投资	万元	6000
	建设期利息	万元	0
	流动资金	万元	9000
3	销售收入	万元	36000
4	年总成本	万元	29662
5	年利税总额	万元	6338
6	年利润总额	万元	5261
7	销售利税率	%	17.6
8	销售利润率	%	14.6
9	投资利税率	%	42.25
10	投资利润率	%	35.07
11	投资回收期	a	3.0

1.2.3.3 财务评价结论

按设定的全部条件及基础数据进行建设，本项目投入资金 15000 万元，年销售收入 36000 万元，投入产出比为 1:2.4，销售利润率 17.6%。由此分析，回收利用废旧锂离子电池，将获得可观的经济效益和显著的社会效益。

1.3 废旧锂离子电池回收技术研究现状

废旧锂离子电池的回收对于资源的循环利用和环境生态保护有重大的意义,而且废旧锂离子电池中的钴和锂属于贵金属,具有较高的回收价值。在锂离子电池中,钴、铝金属主要存在于正极材料钴锂膜中,钴锂膜的处理是回收再生废弃锂离子电池的重点。因为起步晚,当前仍然缺乏高效、经济的锂离子电池回收处理综合利用工艺。回收废旧锂离子电池是重点、热点研究课题,目前回收的方法主要包括干法、湿法和生物法。

1.3.1 废旧锂离子电池的干法回收

干法回收是通过物理方法对废旧锂离子电池进行破碎筛选分离,从而直接获得钴酸锂的方法。金泳勋等采用浮选法回收废旧锂离子电池,回收的流程如图 1-3 所示。先拆除金属外壳,获得正极材料的混合粉末,然后在高温条件下于马弗炉中对混合粉末进行高温煅烧,最终得到钴酸锂钴锂氧化物电极材料。浮选法回收废旧锂离子电池的优点是不增加新的污染,能量消耗低,并且

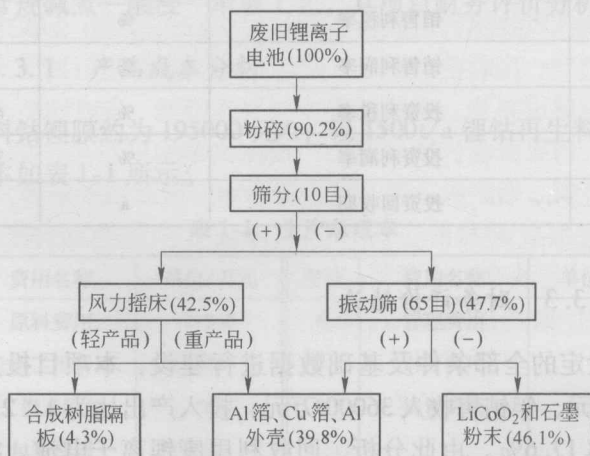


图 1-3 浮选法回收废旧锂离子电池流程