

废旧磷酸铁锂电池可持续回收技术研究进展^①

颜群轩¹, 罗碧云^{1,2}, 陈嘉鑫¹, 赵子祥¹, 陈洁¹, 谭群英¹, 肖绍辉¹, 蒋实¹

(1.湖南金凯循环科技有限公司,湖南衡阳 421800; 2.中南大学资源加工与生物工程学院,湖南长沙 410083)

摘要:从回收效率、经济和环境效益、产业化可行性等角度分析了废旧磷酸铁锂电池预处理、湿法冶金工艺及原位再生修复工艺等回收技术的优缺点以及各自的发展方向,可为未来优化和完善磷酸铁锂电池回收工艺提供借鉴。

关键词:废旧电池; 储能材料; 废旧磷酸铁锂; 正极材料; 回收; 湿法冶金; 原位再生修复

中图分类号: TM912

文献标识码: A

doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2023.04.037

文章编号: 0253-6099(2023)04-0174-04

Progress in Sustainable Recycling of Spent LiFePO₄ Batteries

YAN Qunxuan¹, LUO Biyun^{1,2}, CHEN Jiabin¹, ZHAO Zixiang¹, CHEN Jie¹, TAN Qunying¹, XIAO Shaohui¹, JIANG Shi¹
(1.Hunan KeyKing Recycling Technology Co Ltd, Hengyang 421800, Hunan, China; 2.School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China)

Abstract: The advantages and disadvantages of several technologies for recycling spent LiFePO₄ batteries, including pre-treatment, hydrometallurgical process, and direct regeneration and repairing, were presented in terms of recovery efficiency, economic and environmental benefits, and commercial feasibility. The development trend of each technology is also analyzed. All these can serve as reference for optimizing and improving the technologies to recycle spent LiFePO₄ batteries in the future.

Key words: spent batteries; energy-storage materials; waste lithium iron phosphate; cathode material; recycling; hydrometallurgy; in-situ regeneration and repairing

随着全球能源转型升级、碳减排要求不断提高,新能源汽车替代燃油汽车成为未来汽车行业的发展方向,也是我国达成“双碳”目标和经济可持续发展的重要战略选择。在汽车电动化的趋势背景下,锂电池使用和需求急剧扩大。据中国汽车工业协会统计,2022年我国新能源汽车销量呈爆发式增长,新能源汽车产和销分别达到705.8万辆和688.7万辆,同比分别增长96.9%和93.4%^[1],预计到2025年国内新能源汽车销量及保有量将分别达到820万辆和3262万辆^[2]。磷酸铁锂(LFP)作为动力电池的重要正极材料,2022年产量达到了119.6万吨,同比增幅160.6%^[3]。有研究表明,新能源汽车的动力电池的理论寿命为4~8年,第一波动力电池淘汰退役潮已于2020年前后出现,2017年前后国内大量装机的动力电池也预计在2023年迎来回收放量期。如何妥善处理

日益增长的废旧锂电池是当下面临的重大机遇与挑战,回收锂离子电池对减少环境污染、缓解资源压力具有重要意义。

在动力电池发展初期,我国主要推广的是LFP电池。废旧磷酸铁锂(sLFP)电池虽在退役锂离子电池中具有更高占比,但由于其原料中缺乏贵金属、价格低廉,在锂价上涨前LFP电池的回收几乎无法实现经济效益,因而缺乏成熟的回收工艺研究和广泛的产业化。近年来,随着碳酸锂价格不断攀升,回收sLFP经济效益逐渐凸显,新兴的回收sLFP技术和工艺陆续涌现。本文从工艺工业化可行性、经济、环保等角度分析阐述处理sLFP电池的回收领域背景现状,介绍了回收前的预处理工作、传统且易于工业化的湿法冶金技术、极具发展前景的原位再生修复工艺等,总结了近年来不同回收技术的工作进展和最新发展方向。

① 收稿日期: 2023-02-21

作者简介: 颜群轩(1982—),男,湖南邵阳人,博士,工程师,主要研究方向为冶金物理化学及锂资源综合利用。

通信作者: 罗碧云(1996—),女,安徽黄山人,博士研究生,主要研究方向为湿法冶金分离纯化及锂资源综合利用。

1 磷酸铁锂电池介绍

1.1 磷酸铁锂电池市场前景

正极材料在锂电池材料成本中占比最高,直接影响电池的性能与整体成本。磷酸铁锂(LFP)具有优异的循环寿命、成本低、安全、绿色环保等优势,优先在动力电池正极材料领域推广应用,但由于其能量密度低、振实密度不高,其产销量曾一度低于三元电池,直到比亚迪刀片电池的成功研制,极大改善了LFP电池的性能,这也使得LFP电池和三元电池的竞争格局再次反转,我国LFP产量也在2021年5月再次超越三元材料。随着新能源汽车的性价比优势愈发显现,新能源汽车行业前景不可估量,其市场需求将会持续火热。根据国务院发布的《新能源汽车产业发展规划(2021—2035年)》,到2025年新能源汽车新车年销量占比将达到汽车新车全年总销量的20%左右^[4]。除动力电池外,储能电池市场也在2022年飞速扩展,特别继欧洲能源危机后,全球各地均在加速分布式风电、光伏的发展,据全球风能理事会市场信息平台预计,2021—2026年全球风能新增557 GW装机量,年均新增装机量不低于110 GW^[5];2021年全球光伏累计装机容量已超过940 GW,年均复合增长率达35.16%。未来以风电、光伏发电为主要形式的非化石能源将逐渐占据电力系统的主体地位,绿色电力的发展必然需要储能电池材料的支持。而LFP电池具有的优点,非常适用于绿色电力行业的大规模电力储存、发电站发电安全并网、电网调峰、分布式电站、应急电源系统等领域。

新能源汽车行业和储能行业的爆发式发展极大地拉动了LFP材料的需求,然而随着电池生命周期临近,伴随而来的sLFP电池的回收问题也日益凸显。2022年世界动力电池大会发布的新能源汽车动力电池“退役”预测研究成果表明^[6],未来5年每年退役动力电池量平均将达到20~30 GWh(16万吨),预计到2026年累计退役超过142.2 GWh(92.6万吨),现阶段LFP电池为主要退役电池^[7]。在2021年碳酸锂价格大涨前,LFP电池回收鲜有系统的技术研究和产业化工艺,退役LFP电池绿色拆解回收、关键技术方面短板严重阻碍了其梯次利用、回收行业的绿色可持续性发展,突破LFP电池回收拆解过程中的核心技术壁垒、完善LFP电池回收体系已经刻不容缓。

1.2 磷酸铁锂电池组分

LFP电池主要由正极材料、负极材料、集流器、隔膜、电解液、电池外包装组成。正极材料为涂布有磷酸铁锂、导电剂乙炔黑SP、黏结剂PVDF、溶剂NMP混合

物的铝箔,该部分是LFP回收的核心价值部件;负极材料通常为涂覆有石墨、黏结剂SBR、增稠剂CMC、导电剂乙炔黑SP混合物的铜箔^[8];电解液作为锂离子扩散的重要载体,是电池发生电化学反应的前提,目前商用的电解液是有机溶剂与六氟磷酸锂(LiPF_6)组成的无水系统;隔膜为防止正负极接触短路而分割正负极的屏障,通常由多孔聚乙烯(PE)或聚丙烯(PP)制成;电池外包装主要有钢壳、铝壳、软包装铝塑膜等。以18650圆柱电池为例,磷酸铁锂电池拆解结构见图1。

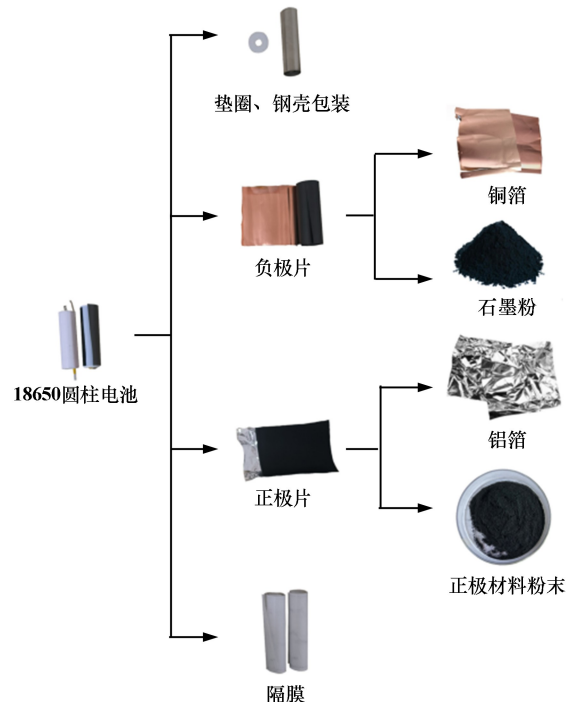


图1 失效磷酸铁锂电池拆解分离示意

2 废旧LFP电池正极材料的回收工艺

废旧LFP电池回收工艺如图2所示。退役电池包经放电处理后再进行破碎分选处理,或在保护性气氛中直接带电破碎,而后通过选矿手段将正极材料、负极材料、隔膜、电解液、金属外包装等核心组分进行分离。目前LFP电池的回收主要集中于正极 LiFePO_4 材料的回收,正极材料的主流回收工艺可分为化合物湿法冶金回收和正极材料直接再生修复两大类。

2.1 传统湿法冶金回收

传统湿法冶金回收工艺是采用无机酸(HCl 、 H_2SO_4 、 HNO_3 、 H_3PO_4 等)将正极材料废料中的Li、P、Fe等元素完全浸出,再通过添加 H_2O_2 氧化剂将浸出液中 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,而后采用 NaOH 或 NH_4OH 将浸出体系pH值调节至固相 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的稳定区,促使氧化后的 Fe^{3+} 与浸出液中的 PO_4^{3-} 结合为 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

沉淀,从而与溶液中 Li 分离;除去 Fe、P 后的酸度较高的 Li 溶液可再多次循环浸出以实现 Li 的富集,后调节 pH 值至 10~11、投加 Na_2CO_3 即可将高浓度 Li 液转化为 Li_2CO_3 沉淀进行回收。该工艺原料适应性差,在处理杂质含量较高的废料时会因杂质干扰而导致浸出渣中锂损失较高,回收所得 Li_2CO_3 也会相对粗糙,尚需进一步除杂净化。该工艺为先酸浸后调碱,存在大量酸碱中和而造成的试剂浪费,伴随产生大量高盐废水。同时正极材料废料中少量的含氟有机黏结剂及电解液使锂液和废水中含有氟元素,含氟废水和废盐的无害化处理导致该工艺安环成本激增,对环境存在较大潜在危害。如何实现绿色、短流程、高效的回收工艺是当前的技术瓶颈。

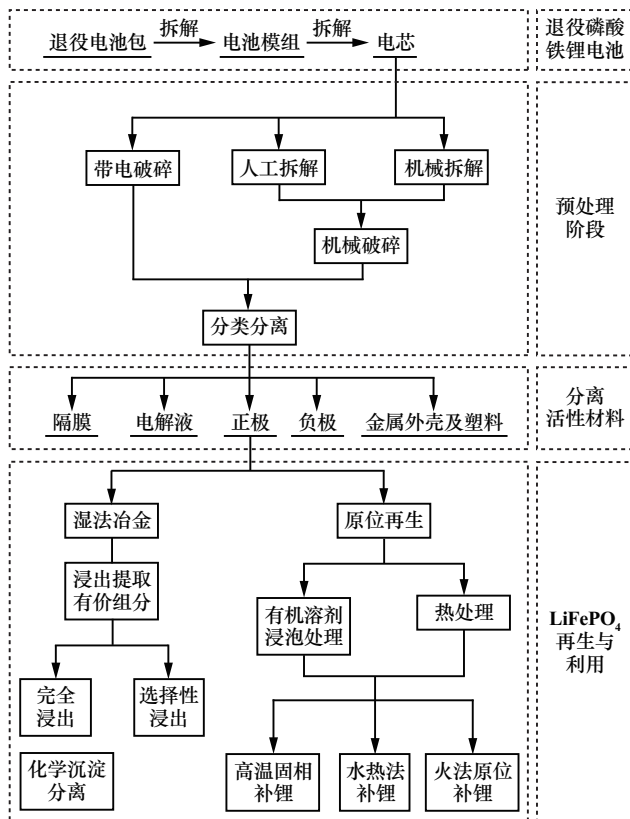


图2 磷酸铁锂电池回收示意图

酸浸浸出效率高、反应体系成熟,依旧是 sLFP 回收工艺中的热点研究方向,为避免辅料试剂的无用内耗及形成的大量废盐造成环境危害,sLFP 湿法冶金回收工艺开始向高度选择性浸出方向发展。Li-Fe-P- H_2O 系热力学研究表明^[9],理论上,在较高氧化还原电位、pH=2.4~7.1 的酸性条件下,LFP 被氧化释放出 Li^+ ,Fe、P 元素以 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 形式稳定在固相,可实现 Li^+ 的选择性浸出。以此为依据,文献[10]提出采用“过氧化氢+硫酸”体系选择性浸出废料中的锂,实

现 Li 浸出率大于 98%,Fe、P 浸出率小于 0.1% 的良好效果,后续通过添加 Ca 盐除 F^- 、 PO_4^{3-} 以及离子交换工艺脱除 Li 液中的杂质,最终通过碳化法精制得到高纯度电池级碳酸锂。

文献[11]选用 0.8 mol/L 乙酸作为选择性提锂试剂,在浸出步骤避免了 Fe、P、Al 等主要杂质的浸出,减少后续除杂试剂耗量,最终通过加 Na_2CO_3 沉锂回收 Li,Li 收率大于 95%。

文献[12]研究结果表明,使用 H_2O_2 和甲酸作为络合剂也可有效实现废旧 LFP 中 Li 的选择性浸出,在浆料密度 10%、 HCOOH 与 Li 物质的量比 3.23、体积浓度 10%的 H_2O_2 用量 50%、30 °C 下浸出 30 min,即可实现 Li 的选择性浸出,后续通过投加饱和 Na_3PO_4 溶液原位沉淀,即可得到纯度 99%的 Li_3PO_4 ,Li 整体收率大于 99.5%。

除 H_2O_2 外,过硫酸盐($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)也可作为一种良好的氧化剂被用于选择性脱出 sLFP 材料中的 Li,最优条件下锂回收率高达 99%,远高于 Fe(0.048%)、P(0.587%) 的浸出率,且避免了酸的使用^[10]。

文献[10]提出了氧压-硫酸体系选择性溶解 sLFP 电池中 Li 的工艺。以 O_2 为氧化剂、硫酸为浸出剂,97%的 Li 选择性进入液相,99%的 Fe 保留在渣相,最终通过调节 pH 值除 Fe 和投加磷酸沉锂,可回收 95% 的 Li。

由于橄榄石结构的 LFP 具有较高的稳定性,为实现锂元素的充分提取,往往需要远高于理论化学剂量的强酸/强碱破坏其化学结构,使用过量酸碱,废酸废碱造成的二次污染不可避免,显著增加了工艺的安环成本。

2.2 原位再生修复工艺

原位再生修复工艺避免了湿法冶金工艺中多个金属离子分离的工序,极大简化了 sLFP 回收再生流程,以短工艺将废旧材料再生为新材料,形成退役正极材料到再生正极材料的闭路循环。该工艺可有效缩短回收工艺流程,减少再生过程中温室气体的排放,且材料修复所需试剂成本较低,修复所得正极材料产品附加值高,经济效益显著。

文献[13]公开了一种在 H_2/Ar 混合气氛中 650 °C 高温处理直接修复再生废旧 LiFePO_4 材料的小型生产线模型,修复所得正极粉末在高电流密度下放电比容量和能量密度与新 LFP 材料相近。文献[14]提出了类似的全固相修复工艺,将 LFP 正极废料重新合成 LiFePO_4/C 材料。采用二段空气煅烧工艺剥离正极材料与集流体并氧化分解去除电极材料表面的黏结剂和

导电剂,煅烧后的LFP氧化为 Fe_2O_3 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$,配入适量的 Li_2CO_3 、碳源进行球磨,焙烧后即可再生为 LiFePO_4/C 材料,优化条件下再生正极材料在0.5C倍率下的放电容量为141 mAh/g,与未使用材料的初始放电容量(143.5 mAh/g)相差较小。这种火法修复再生材料工艺减少了废酸废碱的产生,有效避免了二次环境污染。

文献[15]提出了一种以添加新 LiFePO_4 来回收sLFP材料的技术,先采用DMAC溶剂浸泡预处理正极片,在分离铝箔获得纯净的sLFP材料后,与新LFP以7:3的比例在700℃下进行固相焙烧。高温条件下,未使用的LFP材料可促进sLFP中 P_2O_5 、 FePO_4 、 Fe_2O_3 和 Li_3PO_4 等杂相间的反应,减少sLFP材料中的杂相,促进sLFP材料再生。最终sLFP可再生为0.1C倍率下放电容量144 mAh/g的新LFP材料。

文献[7]研究发现,sLFP中缺失锂的橄榄石型磷酸铁可在锂溶液、还原剂组成的溶液中模拟锂离子电池放电、正极嵌锂过程,实现正极材料Li的补充修复并转化为LFP,从而建立sLFP的“一步法”水热修复体系,优化条件下,经水热修复再生的正极材料在1C倍率下的放电比容量可达141.9 mAh/g,200次充放电循环后容量保持率高达99.5%。水热修复法避免了高温焙烧的尾气污染以及待修复料与锂源间为固-固反应而导致产品不均一的问题。

原位再生技术虽极具前景,但也存在一些问题和挑战:该工艺对杂质非常敏感,只有在严控杂质含量的条件下才有可能对废旧 LiFePO_4 正极材料进行直接再生。因而工艺前期均需一系列热处理或DMAC溶剂浸泡处理,剥离正极粉末和集流体,除去失效LFP材料上的导电剂、黏结剂和碳包覆层之后得到相对纯净的sLFP材料后才可进行修复再生,否则残留的PVDF分解产生的HF可能破坏再合成 LiFePO_4 的结构,残留的Al杂质则可能在再生过程中将LFP还原,影响再合成正极材料的电化学性能。

再生修复工艺更适用于仅存在可逆锂损失、微小缺陷或裂纹的正极材料,对于发生严重不可逆相变或杂质含量高的原料则可能无法达到预期修复效果,因此在正极材料精准化处理方面,尚且缺乏相关快速检测分析、精准分类标准。

材料修复再生技术往往缺乏有效的除杂手段,再生正极材料组分和杂质含量几乎完全取决于原失效材料,在面临各种复杂来源的正极材料废料时,修复再生工艺无法产出性能稳定、成分均一的正极材料产品。在废旧正极材料杂质含量高时,再生修复类技术也不

可避免地需要与湿法冶金工艺相结合进行除杂处理。上述问题致使再生修复类工艺面临难以工业化的挑战。

3 结 语

当前LFP市场呈爆发式扩张,回收sLFP技术的研发成为解决环境污染和能源危机的热点课题。本文综述了当前回收LFP电池的研究概况,从回收效率、环境效益、经济效益、产业化可行性等多角度对各工艺的利弊进行分析。

1) 湿法回收LFP电池正极材料是当前产线化回收sLFP的主流技术,它具有工艺体系成熟、回收高效、原料适应性广、废气污染小等优势,但为实现充分浸出而过量使用的酸碱也不可避免地导致了二次污染的发生,增加了该工艺的环保压力和回收成本。绿色高效浸出剂替代传统酸碱、高度选择性浸出闭路循环的新兴工艺是湿法冶金回收sLFP的未来发展方向。

2) 原位再生修复工艺成本低廉,修复所得正极材料产品附加值高,是一种经济效益相当可观的短流程、绿色回收再生废旧正极材料工艺,非常具有市场前景。但该工艺对待修复材料纯度要求严苛,且缺乏有效的除杂手段,因而仅适用于与电解液黏结剂完全剥离的、杂质含量较低、未发生严重不可逆相变的正极材料。该工艺的产业化需要尽快建立电池材料失效机制的快速检测分析、精准分类标准。

参考文献:

- [1] 杨毅. 新能源汽车行业进入全面市场化拓展期[N]. 金融时报, 2023-02-09(006).
- [2] 方彬楠,袁泽睿. 产量增幅160%!磷酸铁锂产能过剩吗[N]. 北京商报,2023-02-02(002).
- [3] 漆询,文婕,杨经纬. 新能源汽车动力电池正极材料回收技术进展[J]. 现代化工, 2023,43(3):51-56.
- [4] 国务院办公厅印发《新能源汽车产业发展规划(2021—2035年)》[J]. 汽车零部件, 2020(12):33.
- [5] 夏云峰. 2021年全球新增风电装机93.6GW[J]. 风能, 2022(6):38-43.
- [6] 汪志伟. “退役”动力电池百亿市场加速开启[J]. 徽商, 2020(9):66-69.
- [7] 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.
- [8] Forte F, Pietrantonio M, Pucciarmati S, et al. Lithium iron phosphate batteries recycling: An assessment of current status[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2021, 51(19):2232-2259.
- [9] 荆乾坤. 典型锂离子电池正极材料的湿法回收与再生基础研究[D]. 北京:北京科技大学冶金与生态工程学院, 2021.

(下转第181页)

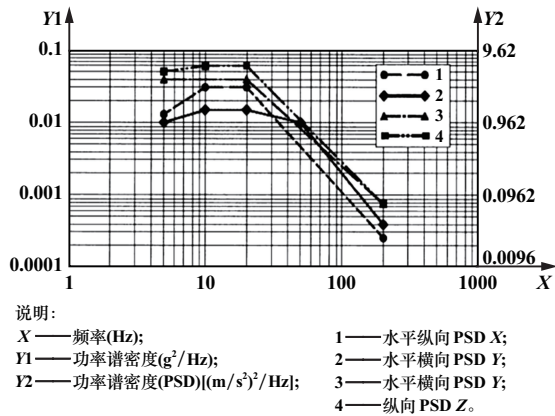


图6 电池包或系统的振动测试功率谱密度曲线

根据试验测试结果可以判定,基于有限元仿真分析方法可保证电池包在规定的工况下随机振动的可靠性,该有限元仿真分析结果可以直接指导电池包结构件的设计。

3 结 论

针对车用电池包总成振动损伤频发的现象,对某重载矿用电池包总成进行了模态仿真分析、随机振动仿真分析以及试验验证,主要结论如下:

1) 电池包总成的第1阶模态频率为33.85 Hz,大于车架传递的外激励频率(30 Hz),可以避免低阶频率的共振,从而提高结构的振动可靠性。

2) 电池包箱体加强筋、下箱体、上盖和电池安装支架等关键零部件的随机振动仿真计算应力最大值为302.9 MPa,小于对应材料的屈服强度(420 MPa),电池包结构件满足强度可靠性要求。

(上接第177页)

- [10] 王朵朵,荆乾坤,张家靓,等. 磷酸铁锂正极废料选择性提锂制备电池级碳酸锂[J]. 有色金属(冶炼部分), 2022(9):63-70.
- [11] YANG Y, MENG X, CAO H, et al. Selective recovery of lithium from spent lithium iron phosphate batteries: a sustainable process[J]. Green Chemistry, 2018, 20:3121-3133.
- [12] Mahandra H, Ghahreman A. A sustainable process for selective recovery of lithium as lithium phosphate from spent LiFePO₄ batteries[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2021, 175:105883.
- [13] CHEN J, LI Q, SONG J, et al. Environmentally friendly recycling and effective repairing of cathode powders from spent LiFePO₄ batteries[J].

3) 随机振动试验中,电池包总成结构件均未出现永久变形、损伤等现象,验证了仿真计算结果的可靠性。

参考文献:

- [1] 胡旭. 电动汽车动力电池箱有限元仿真及模态分析[D]. 长沙:湖南大学机械与运载工程学院, 2015.
- [2] PENG H G, ZHANG M. Numerical simulation of material wear of an automotive brake device based on finite element simulation[J]. International Journal of Materials and Product Technology, 2022, 64(3/4):242-253.
- [3] 邓旭辉,郭法良,史浩浩,等. 不同构形扬矿软管的流固耦合模态分析[J]. 矿冶工程, 2018, 38(6):6-11.
- [4] 李达耀,金成国,黄伟新. 太阳能电池钙矿材料模拟计算研究[J]. 矿冶工程, 2022, 42(2):120-124.
- [5] 韩锋钢,张思泉,林有淮,等. 某车用电池箱随机振动仿真分析[J]. 机电技术, 2016(4):9-12.
- [6] Azadi S, Azadi M, Zahedi F. NVH analysis and improvement of a vehicle body structure using DOE method. J Mech Sci Technol, 2009, 23:2980-2989.
- [7] LI Junqiu, Helei Tan, Puen Wu. Analysis of random vibration of power battery box in electric vehicles[C]//2014 IEEE Conference and Expo, Transportation Electrification Asia-Pacific (ITEC Asia-Pacific), 2014.
- [8] 王鹏利,郭瑞峰,袁文康. 基于数值模拟载荷谱的车辆前桥随机振动疲劳寿命分析[J]. 工程机械, 2013, 44(10):39-42.
- [9] 马瑞雪,王欣,张科峰,等. 客车骨架结构的随机振动疲劳分析[J]. 机械研究与应用, 2011, 24(1):54-57.
- [10] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 电动汽车用锂离子动力电池包和系统第3部分:安全性要求与测试方法;GB/T 31467.3—2015[S]. 北京:中国标准出版社, 2015.

引用本文:张明军,李睿鑫,段维. 重载矿用锂离子电池包随机振动可靠性研究[J]. 矿冶工程, 2023, 43(4):178-181.

Green Chemistry, 2016, 18:2500-2506.

- [14] SUN Q, LI X, ZHANG H, et al. Resynthesizing LiFePO₄/C materials from the recycled cathode via a green full-solid route[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 818:153292.
- [15] SONG X, HU T, LIANG C, et al. Direct regeneration of cathode materials from spent lithium iron phosphate batteries using a solid phase sintering method[J]. RSC Advances, 2017, 7:4783-4790.

引用本文:颜群轩,罗碧云,陈嘉鑫,等. 废旧磷酸铁锂电池可持续回收技术研究进展[J]. 矿冶工程, 2023, 43(4):174-177.