

# Resource recovery of scrap lithium battery

陳明傑、李清華；蔡尚林

E-mail: 9121640@mail.dyu.edu.tw

## ABSTRACT

Scrap lithium batteries contains various metals of lithium (Li), cobalt (Co), aluminum (Al) and nickel (Ni). These metals may seriously pollute the environment, if they are not properly disposal. In order to minimize the pollution problems and to conserve the limited natural resources, a hydrometallurgical procedure is developed in this study to recover these valuable metals (i.e., Li and Co) contained in the scrap lithium batteries. In this study, several methods of electricity discharge, leaching, solvent extraction, cementation, precipitation and electrolytic winning are adopted to investigate the recovery efficiency of lithium and cobalt of scrap lithium battery. The result of this study reveals that the positive electrode of lithium battery mainly contains Li (65400ppm), Co (529000ppm), Ni (11400ppm) and Al (110300ppm). These metals can be leached with 4.0 N HCl at 70 °C (solid/liquid: 3g/100ml; leaching time: 2 hours) to obtain a optimal leaching recovery of 96.4% for Li and 99.7% for Co. After pH adjustment of the optimal leaching solution to 8 with NaOH, the Li can remain in the solution whereas the Co, Ni and Al precipitate as a jelly mixture. After filtration, the Li can be recovered as lithium carbonate precipitate by the addition of saturated sodium carbonate solution at 95 °C. The precipitated jelly mixture was dissolved in the sulfuric acid with ammonia water at pH 4.3 to precipitate Al. Then, the Co and Ni contained in the solution can be recovered as a Co-Ni mixture by electrolytic refining.

Keywords : Scrap ; Lithium ; Cobalt ; Battery ; Recovery ; Recycling

## Table of Contents

封面內頁 簽名頁 授權書.....iii	中文摘要..iv	英文摘要..v	致謝.....vi	目錄.....vii	圖目錄....x	表目錄....xiii	第一章 前言..... 1
1.1 研究緣起..... 1	1.2 研究目的..... 2	第二章 文獻回顧... 3	2.1 鋰離子二次電池之優點及構造..... 4	2.2 鋰離子二次電池中有價金屬與其化合物之性質..8	2.2.1 鋰與其化合物 ...8	2.2.2 鈷與其化合物 ...9	2.3 濕式冶煉法之介紹..... 10
2.3.1 前處理..... 12	2.3.2 浸漬..... 12	2.3.3 固液分離.... 16	2.3.4 純化..... 16	2.3.5 溶媒萃取法.. 20	2.3.6 離子交換樹脂法..... 23	2.3.7 回收..... 24	第三章 研究方法與設備..... 40
3.1 廢鋰離子二次電池收集與放電之研究方法與設備..... 41	3.2 切割分離與成份分析之研究方法與設備..... 41	3.3 浸漬之研究方法與設備... 42	3.4 浸漬液調整pH值之研究方法與設備...43	3.5 溶媒萃取之研究方法與設備..... 44	3.6 置換之研究方法與設備... 44	3.7 沉澱之研究方法與設備... 45	3.8 電解之研究方法與設備... 45
3.9 訂定最佳廢鋰電池之整合性資源回收技術與流程..... 46	第四章 結果與討論..54	4.1 廢鋰離子二次電池收集與放電之結果與討論... 54	4.2 切割分離與成份分析之結果與討論...56	4.3 浸漬之結果與討論..... 57	4.3.1 浸漬劑之選擇 .....57	4.3.2 硫酸之浸漬..... 60	4.3.3 鹽酸之浸漬..... 63
4.3.4 最佳浸漬條件..... 65	4.4 浸漬液調整pH之結果與討論..... 67	4.5 浸漬液純化研究 .....68	4.6 回收之研究..... 69	4.6.1 置換之結果與討論.... 70	4.6.2 沉澱之結果與討論.....70	4.6.3 電解之結果與討論..... 73	4.7 最佳廢鋰電池有價金屬回收技術之討論.....76
第五章 結論與建議..... 118	5.1 結論..... 118	5.2 建議..... 120	參考文獻..... 122	圖目錄 圖1. 鋰鈷化合物之結構圖..... 34	圖2. 鋰離子二次電池與鎳氫、鎳鎘電池的電壓特性比較.... 34	圖3. 鋰離子二次電池的溫度操作特性... 35	圖4. 鋰離子二次電池電容率與充放電次數的關係圖..... 35
圖5. 圓柱形鋰離子二次電池基本構造... 36	圖6. 方形鋰離子二次電池基本構造..... 36	圖7. 各種金屬氫氧化物之安定領域.... 37	圖8. 各種金屬硫化物之安定領域..... 37	圖9. 置換實驗設備之簡圖..... 38	圖10. 二種萃取劑萃取鈷之比較..... 38	圖11. 兩種萃取劑萃取鎘、鈷、鎳等金屬之相對比值變化.... 39	圖12. 本研究廢鋰電池資源再生之整體研究流程圖..... 48
圖13. 本研究所使用之切割機器..... 49	圖14. 本研究所使用之感應耦合電漿原子發射光譜儀..... 49	圖15. 本研究浸漬、置換及沉澱實驗所使用之攪拌機..... 50	圖16. 本研究所使用之震盪裝置..... 50	圖17. 本研究所使用之高速離心機..... 51	圖18. 本研究設計採用之電解槽..... 52	圖19. 本研究電解實驗所使用之電解槽.. 53	圖20. 本研究所收集之廢鋰離子二次電池.....98
圖21. 放電實驗時所使用的廢鋰離子二次電池..... 98	圖22. 不同濃度氯化鈣溶液之放電曲線圖 .....99	圖23. 電池浸泡於氯化鈣溶液放電時的情形..... 99	圖24. 不同濃度氯化鈉溶液之放電曲線圖..... 100	圖25. 連接燈泡進行放電..... 100	圖26. 以燈泡 ( 3.6V ) 放電之趨勢圖..... 101	圖27. 鋰離子二次電池內部構造圖..... 101	圖28. 鋰離子二次電池正極磨碎過篩後之結果..... 102
圖29. 王水浸漬回收率之曲線圖..... 102	圖30. 五種浸漬液對鋰之浸漬效率比較曲線圖..... 103	圖31. 五種浸漬液對鈷之浸漬效率比較曲線圖..... 103	圖32. 不同時間下4N硫酸之浸漬回收曲線圖..... 104	圖33. 不同固液比下4N硫酸之浸漬回收曲線圖..... 104	圖34. 不同溫度下4N硫酸之浸漬回收曲線圖..... 105	圖35. 不同時間下4N鹽酸之浸漬回收曲線圖..... 105	圖36. 不同固液比下4N鹽酸之浸漬回收曲線圖..... 106
圖37. 不同溫度下4N鹽酸之浸漬回收曲線圖..... 106	圖38. 不同溫度下1N鹽酸之浸漬回收曲線圖..... 107	圖39. 不同固液比下4N鹽酸 ( 70 °C ) 之浸漬回收曲線圖..... 107	圖40. 不同時間下固液				

比3/100之4N鹽酸浸漬回收曲線圖..... 108 圖41. 不同時間下固液比4/100之4N鹽酸浸漬回收曲線圖..... 108 圖42. 以NaOH調整不同pH值下之金屬沉澱曲線圖... 109 圖43. 浸漬液調整pH值產生膠凝物之現象 .....109 圖44. 本研究溶媒萃取之實驗結果 (Cyanex 272) ..... 110 圖45. 以PC-88A萃取不同pH浸漬液中金屬之萃取回收曲線圖.. 110 圖46. 以Cyanex 272萃取不同pH浸漬液中金屬萃取回收曲線圖 111 圖47. 以D2EHPA萃取不同pH浸漬液中金屬之萃取回收曲線圖.. 111 圖48. 本研究之置換實驗裝置 (鋁粉置換) ..... 112 圖49. 不同溫度下不同飽和溶液對鋰之沉澱回收曲線圖..... 112 圖50. 不同液液比飽和碳酸鈉溶液對鋰沉澱回收曲線圖..... 113 圖51. 過濾後之膠凝物以硫酸再次酸洗的情形..... 113 圖52. 本研究之電解實驗裝置..... 114 圖53. 不同時間下電解金屬 (鈷、鋁、鎳) 之電解回收曲線圖 114 圖54. 不同時間下電解金屬 (鈷、鎳) 之電解回收曲線圖.... 115 圖55. 電解8小時後之陰極不鏽鋼片..... 115 圖56. 本研究建議之廢鋰電池資源再生之整體技術流程圖.... 116 圖57. 本研究建議之廢鋰電池資源再生之質能平衡圖..... 117 表目錄 表1. 電池中主要金屬成分在自然界中的蘊藏量... 26 表2. 鉛酸、鎳鎘、鎳氫與鋰離子二次電池的優點與限制..... 26 表3. 小型二次電池特性之比較 .....27 表4. 鋰化合物之性質、製法及危險性... 28 表5. 鈷化合物之性質、製法及危險性... 29 表6. 各類金屬氫氧化合物之溶解度積... 30 表7. 二種萃取劑分別在鹽酸溶液中分離鋰、鈷的效率..... 31 表8. 不同濃度下PC-88A萃取出鋰及鈷的百分比..... 31 表9. 各種金屬萃取劑之化學結構圖..... 32 表10. 三種萃取劑對鈷、鎳萃取之百分比 .....33 表11. 浸漬實驗之各操作因子與操作條件..... 47 表12. 不同濃度之氯化鈣溶液放電結果..... 78 表13. 不同濃度之氯化鈉溶液放電結果..... 79 表14. 以燈泡 (3.6V) 人工進行放電結果..... 80 表15. 鋰離子二次電池之基本組成重量百分比..... 81 表16. 本研究收集廢鋰電池中正極各類金屬之成分分析結果.. 82 表17. 不同氨水濃度下浸漬之有價金屬浸漬回收率 (時間: 1 hr、溫度: 室溫、固液比: 1/100、轉速: 140rpm) ...83 表18. 不同醋酸濃度下浸漬之有價金屬浸漬回收率 (時間: 1 hr、溫度: 室溫、固液比: 1/100、轉速: 140rpm) ...83 表19. 不同硝酸濃度下浸漬之有價金屬浸漬回收率 (時間: 1 hr、溫度: 室溫、固液比: 1/100、轉速: 140rpm) ...84 表20. 不同硫酸濃度下浸漬之有價金屬浸漬回收率 (時間: 1 hr、溫度: 室溫、固液比: 1/100、轉速: 140rpm) ...84 表21. 不同鹽酸濃度下浸漬之有價金屬浸漬回收率 (時間: 1 hr、溫度: 室溫、固液比: 1/100、轉速: 140rpm) ...85 表22. 不同王水濃度下浸漬之有價金屬浸漬回收率 (時間: 1 hr、溫度: 室溫、固液比: 1/100、轉速: 140rpm) ...85 表23. 不同時間下4N硫酸浸漬之有價金屬浸漬回收率 (溫度: 室溫、固液比: 1/100、轉速: 140rpm) .....86 表24. 不同固液比下4N硫酸浸漬之有價金屬浸漬回收率 (時間: 1 hr、溫度: 室溫、轉速: 140rpm) .....86 表25. 不同溫度下4N硫酸浸漬之有價金屬浸漬回收率 (時間: 1 hr、固液比: 1/100、轉速: 140rpm) .....87 表26. 不同時間下4N鹽酸浸漬之有價金屬浸漬回收率 (溫度: 室溫、固液比: 1/100、轉速: 140rpm) .....87 表27. 不同固液比下4N鹽酸浸漬之有價金屬浸漬回收率 (時間: 1 hr、溫度: 室溫、轉速: 140rpm) .....88 表28. 不同溫度下4N鹽酸浸漬之有價金屬浸漬回收率 (時間: 1 hr、固液比: 1/100、轉速: 140rpm) .....88 表29. 不同溫度下1N鹽酸浸漬之有價金屬浸漬回收率 (時間: 1 hr、固液比: 1/100、轉速: 140rpm) .....89 表30. 不同固液比下4N鹽酸浸漬之有價金屬浸漬回收率 (時間: 1 hr、溫度: 70 °C、轉速: 140rpm) .....89 表31. 不同時間下4N鹽酸浸漬之有價金屬浸漬回收率 (溫度: 70 °C、固液比: 3/100、轉速: 140rpm) .....90 表32. 不同時間下4N鹽酸浸漬之有價金屬浸漬回收率 (溫度: 70 °C、固液比: 4/100、轉速: 140rpm) .....90 表33. 以NaOH調整浸漬液不同pH值下之金屬沉澱率 (1g樣品溶於100ml浸漬液中) .....91 表34. 以PC-88A萃取不同pH浸漬液中金屬萃取回收率 (萃取1小時、萃取劑/稀釋劑: 1/9、O/A: 1:1) .....92 表35. 以Cyanex 272萃取不同pH浸漬液中金屬萃取回收率 (萃取1小時、萃取劑/稀釋劑: 1/9、O/A: 1:1) .....92 表36. 以D2EHPA萃取不同pH浸漬液中金屬萃取回收率 (萃取1小時、萃取劑/稀釋劑: 1/9、O/A: 1:1) .....93 表37. 不同pH浸漬液下以鋁粉置換金屬之置換回收率 (時間: 1 hr、溫度: 室溫、固液比: 1/100、轉速: 140rpm) ...93 表38. 不同pH浸漬液下以鋅粉置換金屬之置換回收率 (時間: 1 hr、溫度: 室溫、固液比: 1/100、轉速: 140rpm) ...94 表39. 不同pH浸漬液下以鐵粉置換金屬之置換回收率 (時間: 1 hr、溫度: 室溫、固液比: 1/100、轉速: 140rpm) ...94 表40. 不同pH浸漬液下以碳酸鈉沉澱金屬之沉澱回收率 (時間: 1 hr、溫度: 室溫、液液比: 1/1、轉速: 140rpm) ..95 表41. 不同溫度下不同飽和溶液對鋰之沉澱回收率 (時間: 1 hr、固液比: 1/100、轉速: 140rpm) .....95 表42. 不同液液比下碳酸鈉飽和溶液對鋰之沉澱回收率 (時間: 1 hr、溫度: 95 °C、轉速: 140rpm) .....96 表43. 電解實驗時固定電流密度後之電壓變化 (1.5A/dm<sup>2</sup>) .....96 表44. 不同時間下電解金屬之電解回收率 (pH = 2.0, 電解液中含有鈷、鋁、鎳離子) .....97 表45. 不同時間下電解金屬之電解回收率 (pH = 4.3, 電解液中含有鈷、鎳離子) .....97

## REFERENCES

- 1.蕭聰明, “ 鋰離子電池可能造成的污染公害及回收處理 ”, 工業材料 146期, 88年二月。 2.一銀產銷資訊第435期, 90年6月。
- 3.Timothy J. Boyle, David Ingersol, Todd M. Alam, Cory J. Tafoya, Mark A. Rodriguez, Karel Vanheusden, Daniel H. Doughty, “ Rechargeable Lithium Battery Cathodes. Nonaqueous Synthesis, Characterization, and Electrochemical Properties of LiCoO<sub>2</sub> ”, Chem. Mater. 1998, 10. 2270-2276. 4.吳齊昇, “ 二次鋰離子電池正極材料介紹 ”, 化學第五十七卷第二期, 88年6月。 5.Joseph A. Carcone, “ Performance of Lithium-ion Battery Systems ”, SANYO Energy (U.S.A) Corporation, 2001. 6.Pingwei Zhang, Toshiro Yokoyama, Osamu Itabashi, Toshishige M. Suzuki, Katsutoshi Inoue, “ Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries ”, Hydrometallurgy Vol.47, pp.259-271, 1998. 7.周子仁, “ 日本二次鋰電池的市場及技術現況 ”, 工業材料154期, 88年10月。 8.劉如喜,

“ 鋰離子二次電池材料簡介 ”，化學第五十七卷第二期，88年6月。9.薛立人，“二次電池之回顧與展望”，工業材料146期，88年2月。10.洪傳獻，“小型鋰二次電池技術發展趨勢分析”，化學第五十七卷第二期，88年6月。11.  
[http://my3c.com/bat\\_res/liion/liion\\_main.html](http://my3c.com/bat_res/liion/liion_main.html)。12.Kawakami Soichiro，“Method for recovering lithium cell materials”，1999-03-16。13.楊長榮，“鋰鈷二次電池電化學特性研究”，工業材料157期，89年1月。14.賴耿陽譯著，“最新電池工學”，復漢出版社，79年2月。15.“Battery Lesson Plan”，created by Keep Indianapolis Beautiful。16.C.H. Cheng, C.Y. Yao, W.M. Hung, “Electrical Properties Study of Electrolyte in Lithium Rechargeable Battery”，Chinese Journal of Materials Science, Vol. 26, No. 1, PP. 81- 83(1994)。17.林聖富，楊得仁，黃榮茂，王禹文編譯，“化學化工百科辭典”，曉園出版社，76年3月。18.成大上課講義教材。19.蔡尚林，“燃油飛灰性質及資源化研究”，國立成功大學資源工程研究所博士論文，87年6月。20.Barbara Elvers, Stephom Hawkins, Gail Schulz, “Lithium and Lithium Compounds”，Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry。21.C. W. Kamienski, K. R. Martin, “Lithium Corporation of America”，Encyclopedia of Polymer Science and Technology。22.John Wiley, Sons, “Liquid-Level Measurement”，Encyclopedia of Chemical Technology, 1981-4-30。23.田福助，“電化學理論與應用”，高立圖書有限公司，80年5月。24.Liyuan Chai, Masazumi Okido, Xiaobo Min, Haiyun Zhong, Chuanfu Zhang, “Recovery of Valuable Metals from a Cobalt-based Alloy Waste Utilized in Battery”，Central South University of Technology, Changsha 410083, P. R. China。25.魯君牙，“再生有色金屬”，中南工農大學出版社，79年3月。26.Pingwei Zhang, Toshiro Yokoyama, Osamu Itabashi, Toshishige M. Suzuki, Katsutoshi Inoue, “Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent nickel-metal hydride secondary batteries”，Hydrometallurgy 50 (1998) 61-75。27.C.A. Nogueira, F. Delma, “New flowsheet for the recovery of cadmium, cobalt and nickel from spent Ni-Cd batteries by solvent extraction”，Hydrometallurgy 52 (1999) 267-287。28.Pingwei Zhang, Toshiro Yokoyama, Osamu Itabashi, Toshishige M. Suzuki, Katsutoshi Inoue, “Recovery of metal values from spent nickel-metal hydride rechargeable batteries”，Journal of Power Sources 77 (1999) 116-122。29.C. K. Gupta, T. K. Mukherjee, “Hydrometallurgy in Extraction Processes”，Science and Engineering Library, 1990。30.Ching-Hwa Lee, “Recovery of Gold and Silver from Tolovana Ore, Fairbanks, Alaska”，M. S. thesis, University of Alaska, September 1985。31.Hwa Young Lee, Sung Gyu Kim and Jong Kee Oh, “Cementation Behavior of Gold and Silver Onto Zn, Al, and Fe, Powders from Acid Thiourea Solutions”，Canadian Metallurgical Quarterly, Vol. 36, No. 3, pp. 149-155, 1997。32.George Owusu, “Selective extraction of copper from acidic zinc sulfate leach solution using LIX 622”，Hydrometallurgy, Vol. 51, pp. 1-8, 1999。33.N. B. Devi, K. C. Nathasarma, V. Chakravorty, “Separation and recovery of cobalt(II) and nickel(II) from sulphate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC-88A and Cyanex 272”，Hydrometallurgy 49 (1998) 47-61。34.Chu Yong Cheng, “Purification of synthetic laterite leach solution by solvent extraction using D2EHPA”，Hydrometallurgy 56 (2000) 369-386。35.Brian Tait, “Two-phase Potentiometric Metal Extraction Titrations of Silver(I), Copper(II) and Cadmium(II) Using Some Cation-exchangers as Extractants”，Talanta, Vol. 42, No. 1, pp. 137-142, 1995。36.F. A. Baczek, B. C. Wojcik, D. M. Lewis, R. C. Emmett, “The Electroslurry process for Copper Recovery from smelter and wastes”，Process and Fundamental considerations of Selected Hydrometallurgical Systems, pp. 125-141, 1981。37.METHOD 7430, “Lithium (Atomic Absorption, Direct Aspiration)”。38.METHOD 7200, “Cobalt (Atomic Absorption, Direct Aspiration)”。39.洪為民，“二次鋰離子電池技術、發展趨勢與市場”，化學第五十七卷第二期，88年6月。40.John J. Mcketta, “Lithium and Lithium Compounds”，Encyclopedia of Chemical Process and Design, 1986。41.Hillary A. Thompson, George A. Parks, Gordon E. Brown, “Dynamic interactions of dissolution, surface adsorption, and precipitation in an aging cobalt ( )-clay-water system”，Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 63, No. 11/12, pp. 1767-1779, 1999。42.V. Doge, J. Dreher, G. Hambitzer, “High Energy Li/CoO<sub>2</sub> Battery System in Inorganic Solution”。43.K C Teague, D R Swinbourne, S Jahanshahi, “Activity coefficient of cobalt oxide in non-ferrous smelting slags - a review”，The AusIMM Proceedings, No.1, 1998。44.  
<http://www.shmet.com/xhjydt/xhjydt.htm>。45.田中正三郎著，賴耿陽譯，“應用電化學”，復漢出版社，1994。7。46.郁仁貽譯，“實用理論電化學”，徐氏基金會，1984。11。47.田福助編，“電化學 - 基本原理與應用”，五洲出版社，1988。10。