

锂电池用 NMP 回收工艺设计优化

高怀*, 李伟, 王艳飞

(中国轻工业长沙工程有限公司, 湖南长沙 410007)

摘要:通过对 NMP 溶液回收装置的模拟分析研究,研究了 NMP 回收塔板数、回流比、进料情况对 NMP 纯度的影响,同时对本工况隔壁塔精馏工艺进行分析。结果表明,在同工况下,一级精馏塔为 12 块塔板,一级精馏塔回流比为 0.12,二级精馏塔塔板数为 10 块;二级精馏塔在回流比为 0.10 时,塔顶 NMP 纯度达到 99.98%,满足锂离子电池对 NMP 纯度的要求,同时塔顶水中 NMP 含量亦在控制指标之下。隔壁塔 T1 的塔板数为 8 块,T2 的塔板为 6 块,T3 部分的板数为 5 块时,同时隔板把从 T3 进 T1 部分的气量分割为占比约 0.75 时,隔壁塔顶产品 D2 中 NMP 的含量为 99.989%。

关键词:锂电池;NMP 回收;隔壁塔

中图分类号:TM911

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)S2-0472-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S2.082

Design and optimization of NMP recycling process for lithium-ion batteries

GAO Huai*, LI Wei, WANG Yan-fei

(China CEC Engineering Corporation, Changsha 410007, China)

Abstract:The influences of the number of plates, reflux ratio, and feed conditions of NMP recycling column on the purity of NMP product are studied through conducting simulation analysis on the NMP solution recovery unit, while the dividing wall column (DWC) process under these working conditions is analyzed. It is shown that the purity of NMP at the top of the column reaches 99.98%, meeting the requirements of lithium-ion batteries for NMP purity, and the content of NMP in water at the top of the column is also below the control index when the first-stage distillation column has 12 plates and a reflux ratio of 0.12, the second-stage distillation column has 10 plates and a reflux ratio of 0.10 while other conditions remain constant. The content of NMP in D2 product at the top of DWC is 99.989% when T1 of DWC has 8 plates, T2 has 6 plates, T3 has 5, and the gas volume from T3 to T1 is divided into about 0.75.

Key words:lithium battery; NMP recycling; dividing wall column

N-甲基吡咯烷酮(NMP)是锂离子电池正极材料生产工艺中不可缺少的溶剂。正极材料是锂离子电池中较重要的组成部分,关系到锂电池的性能稳定性,造价占锂电池电芯材料成本 1/3 左右^[1-5]。NMP 主要在锂电池正极材料搅拌制浆工序添加,主要作用是溶解/溶胀分散黏结剂聚偏氟乙烯(PVDF),同时稀释浆料然后利用涂布机将正极浆料、黏结剂、导电剂和 NMP 溶剂的混合物均匀涂抹在铝箔的两侧。浆料涂覆完成后进入烘干箱烘干,这时有大量的 NMP 挥发出来^[6-7]。

在过去 5~10 年间,锂离子电池行业快速发展,带动 NMP 消费快速增长,导致 NMP 市场价格依旧维持在高位^[8],且国内 NMP 总缺口已超 20 万 t 以上^[9]。另外我国在纯度较高的 NMP 产品研发上较发达国家晚,尤其是高纯度的 NMP 工艺生产被发达国家控制着,NMP 产品质量也直接影响高端电子产

品的生产与质量,电子行业中的 NMP 原材料还主要依赖进口。目前锂离子电池在迅猛发展,因此 NMP 的需求量也在日益剧增。当 NMP 价格依旧较高时就严重影响到我国锂电行业的健康迅速发展^[10-11]。

锂离子电池正极材料生产中烘干工段产生大量的 NMP 废气,若不对 NMP 进行回收利用,不仅造成环境污染,同时也造成了大量昂贵材料的浪费。因此回收处理 NMP 不仅是锂电池绿色生产过程中的重要环保环节,也是节约成本,增大收益所需。而目前 NMP 的回收尚未实现很好的工业化,缺乏公开的研究数据^[12-13]。因此开发研究满足锂电池生产工艺所需求的高纯度 NMP 的回收工艺具有较大的应用背景和经济效益。

本文中对某企业年处理量为 3.2 万 t NMP 溶液的回收装置进行研究模拟分析,以为锂电池 NMP 溶剂回收工艺的工业化提供理论依据。

收稿日期:2025-02-26;修回日期:2025-07-15

作者简介:高怀(1984-),男,硕士,高级工程师,从事化工新材料行业设计工作,通讯联系人 gaohuai100@126.com。

1 NMP 双塔精馏工艺及其模拟分析

1.1 NMP 双塔精馏工艺

某企业年处理量 3.2 万 t 的 NMP 生产装置,进料混合液的成分组成见表 1,总进料质量流量为 4 000 kg/h,物流入口的温度约有 70℃,NMP 精馏塔最终精馏出的 NMP 纯度达到 99.9% 以上。

表 1 一级精馏塔的进料组成

| 主要成分 | 水 | NMP | 重组分 |
|------|-------|------|-------|
| 质量分数 | 0.215 | 0.77 | 0.015 |

由于 NMP 的物性在温度超过 120℃ 水解反应会加剧,这将影响 NMP 的品级^[14-15],为减少 NMP 的水解产物对 NMP 产品纯度的影响,本双塔精馏工艺的 2 个精馏塔均保持负压真空操作。依据 NMP 物流属性、混合液进料状态及产品要求,对该生产装置进行模拟计算分析,流程模拟简图如图 1 所示。

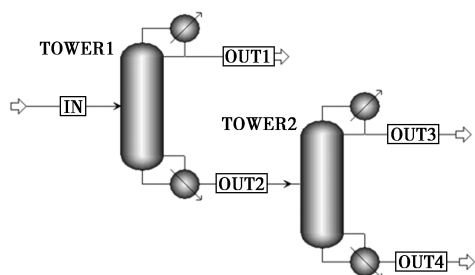


图 1 流程模拟简图

经过滤预热后的 NMP 混合有机液(温度约 70℃)首先泵入一级精馏塔进行脱水,控制塔顶压力约 15 kPa(绝压),从塔顶馏出含 NMP 低于 400×10^{-6} 的废水,塔釜物料进入二级精制塔进行脱重;二级精馏塔的塔顶压力控制在 10 kPa(绝压)左右,塔顶采出纯度大于 99.9% 的 NMP 产品,塔釜排出重组分残液。

1.2 精馏塔板数对塔顶组分的影响

精馏塔的塔板数数量不同,产品的纯度及收率也不同。精馏塔塔顶产出产品时,同工况下塔板数增加馏出物的纯度就会更高。对于本生产装置,由于对废水中 NMP 的含量要求小于 400×10^{-6} ,对 NMP 产品的纯度也要求高于 99.9%。废水是在一级精馏塔塔顶采出,NMP 产品是在二级精馏塔塔顶采出,因此 2 塔都需控制塔顶采出组分,但一级精馏塔的塔釜组分情况也影响制约着二级精馏。

为了分析本工况下一级精馏塔塔板数对塔顶馏出废水组分的影响,同工况下对精馏塔塔板数逐渐

增多塔顶馏出组分的变化情况进行分析对比,研究结果见图 2。

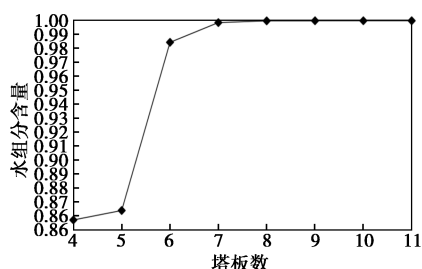


图 2 塔板数对塔顶水组分含量的影响

由图 2 可看出,同工况下随着塔板数的逐渐增加,塔顶水组分含量逐渐升高,当板数增加到 8 块以后,塔顶水组分的含量达到了 99.96% 以上,这时水中的 NMP 含量在限制指标之内,同时水含量的增加速度也基本保持稳定。同理,同工况下对二级精馏塔馏出 NMP 产品纯度随板数的变化情况进行分析研究,结果见图 3。

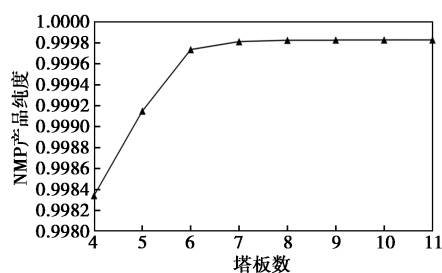


图 3 塔板数对塔顶 NMP 纯度的影响

由图 3 中可见,同工况下塔顶产品纯度同样随着精馏塔板数的增多而逐渐变得更纯,当板数增加到 7 块以后,产品纯度达到了 99.98% 以上,这时 NMP 产品中水含量在限制指标之内,同时产品纯度也基本保持稳定。

通过 2 塔的模拟研究分析可知,随精馏塔板数增多馏出组分分离得更好,塔顶馏出物纯度更高。但塔板数的增加也意味着塔设备的制作成本会增加。考虑到一级精馏塔的分选效果也直接影响着二级精馏塔的塔顶产品纯度,同时在和生产工人的沟通中也知晓一级精馏塔的实际进料各组分占比也会微变。因此针对本工况,建议一级精馏塔的塔板数为 12 块,二级精馏塔塔板数为 10 块。

1.3 回流比对产品的影响

回流比是影响精馏塔馏出组分的另一要素,当然回流比增大的同时也会带来精馏塔能耗的增加。分别对一级精馏塔及二级精馏塔进行回流比变化下馏出组分的变化情况进行分析研究,塔顶组分随回

流比的变化情况见图 4、图 5。

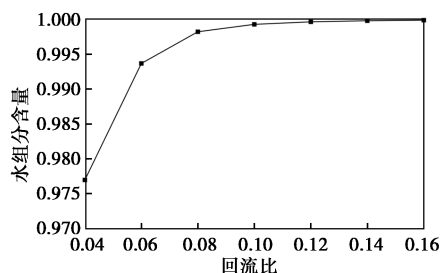


图 4 一级精馏塔水组分随回流比的变化

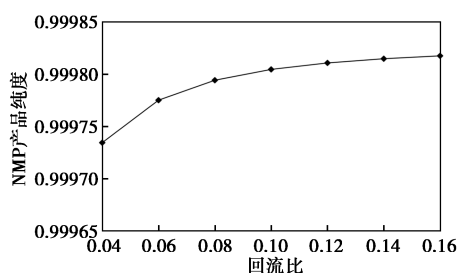


图 5 二级精馏塔 NMP 纯度随回流比的变化

从图 4、图 5 中可见,双精馏塔塔顶轻组分含量随着回流比的增加都在增加,塔顶组分在回流比较小变化时较敏感,后面变化趋势变缓。但随着回流比的增加精馏塔的能耗等操作成本也会增加,因此精馏塔的操作回流比要选在合适的位置。对于本研究工况,一级精馏塔在回流比为 0.12 时塔顶水组分达到 99.96%,此时 NMP 含量已在控制指标之下;二级精馏塔在回流比为 0.1 时塔顶 NMP 纯度达到 99.98%,此时水含量亦在控制指标之下;实际工况时 2 塔均可适当提高回流比数值。

1.4 进料情况对产品的影响

精馏塔的进料量对塔板数影响不大,由于气液两相通量的原因,使其主要影响到塔径以及精馏塔的热冷负荷的大小。塔径选择合适,气液两相流接触充分,换热均匀,操作就顺畅,当塔内温度梯度变化较大时,只需对应调节塔顶冷媒及塔底热媒的负荷就可使 NMP 精馏塔稳定运行。

同工况下,当塔进料组分变重时,NMP 精馏塔塔顶组分纯度会变低,其中重组分的含量会增大,塔顶冷凝器的负荷也会变大,能耗随之变大,精馏段负荷将会加重,严重时会使塔顶产品不合格。只有通过增加塔的回流比等操作参数来稳定所需产品的质量。

保持其他操作条件不变,对进料混合物中 NMP 质量分数从 65% 变换到 85% 进行模拟计算分析,模拟结果详见图 6。

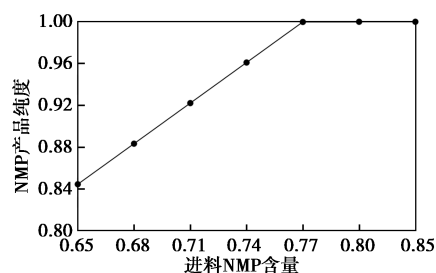


图 6 进料组分对塔顶产品纯度的影响

从图 6 中可见,随着进料混合液中 NMP 含量的增加,前期二级精馏塔塔顶产品纯度也斜线增加,纯度从 84.40% 迅速增加到 99.98%,然后基本保持稳定。从这里可以看出,进料混合液中 NMP 含量较低时,二级精馏塔塔顶产品纯度已经不能满足要求,要想满足电池产品的需求,需要调整回流比等操作参数才能保持塔顶产品稳定。因此,企业项目运营生产过程中,要保持对原料液进行固定频次监测分析,以便发现组分异常时及时调整工艺操作参数,生产出连续稳定的高品质产品。

2 NMP 隔壁塔精馏工艺及分析

精馏塔里面上下垂直加入一块分隔板就为隔壁塔(DWC),隔壁塔虽只有 1 个塔,但可以将塔内物料进行进行一次分割,减少设备数量的同时也增加了分离的效率,对于 NMP 精馏工艺来讲,效果同于将一级精馏塔与二级精馏塔在 1 个精馏塔内耦合完成^[16]。研究者发现,隔壁塔可使精馏塔能耗大大降低,节约操作成本,同时由于只有 1 个精馏塔,设备制作成本也大大降低^[17-19]。精馏塔的能耗及造价成本降低约 30%。由于隔壁塔相当于在其内部设置了 2 个精馏塔,且 2 塔的操作参数紧密关联,相互影响干涉,这导致隔壁塔自由变量较多,操作难度也更大。本模拟研究以期为 NMP 的隔壁精馏操作提供理论依据。根据本混合进料液的特性,NMP 溶液回收装置采用上隔板式隔壁塔形式,如图 7 所示。

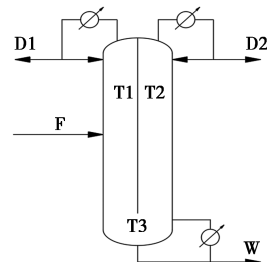


图 7 隔壁塔结构形式

经过对本工况的模拟分析研究,发现当隔壁塔

T1 部分的塔板数为 8 块, T2 部分的板数在 6 块, T3 部分的板数为 5 块时就能满足产品的纯度要求, 同时隔板需保证从 T3 进 T1 部分的气量占比在 0.75 左右。此时塔顶精馏产品 D2 中 NMP 的含量为 99.989%, 超过锂离子电池对 NMP 纯度的要求, 同时塔顶馏出物 D1 的组成中水分为 99.97%, 也满足 NMP 的控制指标。但由于隔壁塔的自由变量较多, 各个参数之间影响较敏感, 实际工况应预留较大的冗余。

3 结论

经过对 NMP 溶液的回收装置进行模拟分析研究, 发现对于 NMP 双塔精馏工艺, 一级精馏塔的塔板数为 12 块, 二级精馏塔塔板数为 10 块; 一级精馏塔回流比为 0.12 时塔顶水组分达到 99.96%, 此时 NMP 含量已在控制指标之下; 二级精馏塔在回流比为 0.1 时塔顶 NMP 纯度达到 99.98%, 此时水含量 99.96% 亦在 NMP 控制指标之下; 随着进料混合液中 NMP 含量的增加, 二级精馏塔塔顶产品纯度斜线增加, 纯度从 84.40% 迅速增加到 99.98%, 然后基本保持稳定; 当隔壁塔 T1 的塔板数为 8 块, T2 的塔板为 6 块, T3 部分的板数为 5 块时, 同时隔板把从 T3 往塔顶去的气相量分成进 T1 的部分与进 T2 部分的气量比在 1:3 左右。此时塔顶精馏产品 D2 中 NMP 的含量为 99.989%, 超过锂离子电池对 NMP 纯度的要求, 同时塔顶馏出物 D1 的组成中水分为 99.97%, 也满足 NMP 的控制指标。由于实际操作时受影响的因素较多, 实际工况应预留更大的冗余, 以便在产品不满足生产要求时有调整空间。

参考文献

- [1] 沈众, 付益伟, 何卿, 等. 锂电池回收液 NMP 精馏小试研究[J]. 环境科技, 2014, 27(5): 32-36.
[2] 康炎平. 锂电池极片涂布机 NMP 回收系统的设计与研究[D].

天津: 河北工业大学, 2019.

- [3] 侯长建, 张卿源. 锂电池生产过程中 NMP 有机液回收提纯方法[J]. 大氮肥, 2023, 46(6): 393-395.
[4] 孟祥龙. 一种新型新能源工程 NMP 系统[J]. 安装, 2024, 45(12): 64-67.
[5] Zhai J, Liu Y, Li L, *et al.* Applications of dividing wall column technology to industrial-scale cumene production[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2015, 102: 138-149.
[6] 张佳怡, 何佳莉. 渗透汽化技术用于锂电池生产中 NMP 回收的研究进展[J]. 化工学报, 2023, 35(9): 34-37.
[7] 李雅萱, 徐先华. 储能锂离子电池制造用 NMP 溶剂回收工艺对比[J]. 蓄电池, 2023, 60(5): 245-250.
[8] 郑晓舟, 刘建楠, 迪建东, 等. 由一条工艺路线浅谈 NMP 的回收[J]. 广东化工, 2020, 47(2): 89-91.
[9] 郭晓俊, 马立津, 王荷芳, 等. 隔壁塔(DWC)在 NMP 精制过程中的应用[J]. 河北工业大学学报, 2023, 52(2): 35-42.
[10] 郑世富, 黄佩佩, 黄子威, 等. *N*-甲基吡咯烷酮回收液提纯工艺模拟研究[J]. 浙江化工, 2022, 53(3): 36-39.
[11] 欧玉静, 王晓梅, 李春雷, 等. *N*-甲基吡咯烷酮的应用进展[J]. 化工新型材料, 2016, 45(8): 270-272.
[12] 马晓冬, 黄卫, 李聚魁, 等. 锂电池生产中 NMP 溶剂回收工艺的模拟与优化[J]. 电池工业, 2022, 26(3): 141-144.
[13] 秦振宝. 电渗析法对 NMP 溶剂脱盐回收的分析[J]. 广州化工, 2023, 51(20): 83-86.
[14] 寇晨辉, 彭雷, 杜增智, 等. 电池级 NMP 回收工艺的模拟与优化研究[J]. 计算机与应用化学, 2020, 37(2): 117-122.
[15] 李璟, 张井峰, 邓国平. 三塔精馏从废溶剂中回收高纯度 *N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)的模拟分析[J]. 精细石油化工进展, 2024, 25(3): 47-51.
[16] 何西涛, 干爱华. 分壁精馏塔分离苯/甲苯/二甲苯的模拟工艺研究[J]. 化学工业与工程, 2012, 29(2): 51-57.
[17] Halvorsen I J, Skogestad S. Shortcut analysis of optimal operation of Petlyuk distillation[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2004, 43(14): 3994-3999.
[18] 齐乐丹. 锂电池废液中 *N*-甲基吡咯烷酮回收工艺研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2022.
[19] Enriquez-Gutierrez V M, Jobson M, Ochoa-Estopier L M, *et al.* Retrofit of heat-integrated crude oil distillation columns[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2015, 99: 185-198. ■

(上接第 471 页)

- [4] 范永梅. 环己烷-叔丁醇-水共沸精馏模拟研究[J]. 天津化工, 2015, 29(4): 20-23.
[5] 夏清, 陈常贵. 化工原理[M]. 天津: 天津大学出版社, 2007.
[6] Toth A J, Szilagyi B, Haaz E, *et al.* Enhanced separation of maximum boiling azeotropic mixtures with extractive heterogeneous-azeotropic distillation[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2019, 147: 55-62.
[7] 朱振峰, 郭海燕, 种道皇, 等. 基于 Aspen Plus 的异丙醇脱水共

沸精馏模拟与优化[J]. 化工与医药工程, 2024, 45(3): 1-9.

- [8] 叶启亮, 赵成辉, 孙浩, 等. 乙腈法抽提丁二烯流程模拟与优化[J]. 现代化工, 2023, 43(12): 204-212.
[9] 李海涛, 刘学宽, 许长春, 等. 环己酮的提纯分离与模拟[J]. 现代化工, 2022, 42(5): 246-248.
[10] 杨光, 靳权, 张冰. 分子筛合成 MTBE 反应精馏工艺的模拟和优化[J]. 现代化工, 2017, 37(6): 189-192.
[11] 王树楹. 现代填料塔技术指南[M]. 北京: 中国石化出版社, 1998. ■