

选择性絮凝强化废旧磷酸铁锂电池电极材料浮选分离^①

赵梅¹, 崔瑞¹, 李盼武², 张明¹

(1. 武汉科技大学 资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430081; 2. 湖北兴发化工集团股份有限公司, 湖北 宜昌 443000)

摘要: 针对废旧磷酸铁锂电池电极材料浮选过程中的夹带和夹杂导致分离效果不佳的问题, 利用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和聚丙烯酸(PAA)选择性絮凝强化废旧磷酸铁锂电池混合电极材料的浮选分离过程, 并分析 PVP 和 PAA 与电极材料的作用机理。结果表明: 先加入的 PVP 通过氢键作用选择性吸附在石墨表面从而抑制石墨自发的疏水性絮凝, 同时通过位点阻断后加入的 PAA 在石墨表面的吸附, 使 PAA 选择性絮凝 LiFePO₄; PVP 和 PAA 的联合使用在有效分散石墨的同时使 LiFePO₄ 正极材料表观粒径(D_{50})由 15.01 μm 增至 26.17 μm , 有效减少了 LiFePO₄ 在混合电极浮选过程中的夹带损失, 使 LiFePO₄ 正极材料的浮选回收率由 71.41% 提升到 83.59%。

关键词: 磷酸铁锂; 废旧电池回收; 正极材料; 石墨; 电极材料; 选择性絮凝; 浮选

中图分类号: X705

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2024.04.024

文章编号: 0253-6099(2024)04-0126-06

Flotation of Electrode Materials in Spent LiFePO₄ Batteries Enhanced by Selective Flocculation

ZHAO Mei¹, CUI Rui¹, LI Panwu², ZHANG Ming¹

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, Hubei, China; 2. Hubei Xingfa Chemical Group Co., Ltd., Yichang 443000, Hubei, China)

Abstract: In the flotation process of electrode materials from spent LiFePO₄ batteries, the occurrence of entrainment and entrapment usually leads to poor separation effect. Aiming at such problem, selective flocculation with polyvinylpyrrolidone (PVP) and polyacrylic acid (PAA) was adopted to enhance the flotation effect in an experimental study, and the interaction mechanism between PVP and PAA and electrode materials was also analyzed. Results show that the firstly added PVP can be selectively adsorbed on the graphite surface by hydrogen bonding, thus inhibiting the spontaneous hydrophobic flocculation of graphite. Then, due to site-blocking effect, the subsequently-added PAA is inhibited to be adsorbed on the graphite surface, leading to selective flocculation of LiFePO₄ by PAA. A combined usage of PVP and PAA can not only make graphite effectively dispersed, but also lead to apparent particle size (D_{50}) of LiFePO₄ cathode material increased from 15.01 μm to 26.17 μm . As a result, the loss of LiFePO₄ due to entrainment in the flotation process of mixed electrode can be effectively reduced, thus the recovery rate of LiFePO₄ cathode material by flotation process can be improved from 71.41% to 83.59%.

Key words: lithium iron phosphate; spent battery recycling; cathode material; graphite; electrode material; selective flocculation; flotation

废旧锂电池是重要的富锂二次资源^[1],若不采取措施有效回收将会造成资源浪费与环境污染问题^[2]。直接回收工艺具有可持续、能源需求低以及排放物少等优点。浮选是利用正极金属氧化物的亲水性和负极石墨天然疏水性分离微细混合电极材料的一种直接回

收手段^[3]。但正、负极材料表面的有机黏结剂附着导致二者润湿性差异变小,直接浮选难以实现高效分离^[4],因此在进行浮选前需对电极材料进行预处理,去除电极材料表面的有机黏结剂。为了尽可能回收电极材料,在直接回收时通常需要将活性材料碎磨至很

① 收稿日期: 2024-06-08

基金项目: 国家自然科学基金(51704215)

作者简介: 赵梅(1999—),女,湖北应城人,硕士研究生,主要研究方向为废旧锂离子电池的回收,固废资源化利用。E-mail: 493566422@qq.com

通信作者: 张明(1985—),男,湖北咸宁人,博士研究生,副教授,主要研究方向为微细粒矿物浮选,固废资源化利用。E-mail: wust5226@126.com

细的粒度^[4-5],后续浮选过程中,过细的正极材料颗粒容易以夹带的形式进入泡沫产品(主要是石墨)中。同时,负极石墨在矿浆中自发的疏水性絮凝会将正极材料包裹在其中,最终导致浮选分离精度不高。因此,如何抑制石墨自发的疏水性絮凝并减少过细的正极材料的夹带是强化废旧电池电极材料浮选分离的关键。

本文以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为分散剂、聚丙烯酸(PAA)为絮凝剂,探究通过选择性絮凝提高混合电极材料中 LiFePO_4 和石墨浮选分离效果的可行性,并分析了PVP和PAA与电极材料的作用机理。

1 试验

1.1 材料准备

试验原料为18650型废旧磷酸铁锂电池。试验药

剂包括氯化钠(分析纯)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP,平均分子量58 000)、聚丙烯酸(PAA,平均分子量3 000 000)、煤油(工业纯)、甲基异丁基甲醇(MIBC,纯度99%)等。

为保证试验安全,在拆解废旧磷酸铁锂电池前需进行放电处理:将电池浸泡在质量分数5%的氯化钠溶液中放电48 h后取出,待其自然风干后进行手工拆解处理,分别得到正极片与负极片^[5]。将正、负极片按片数比例1:1裁剪成小片后与水混合加入MJ-BL1036A型破碎机中,经两段湿式破碎处理后收集0.074 mm筛下部分,真空抽滤,将所得电极材料置于烘箱中80℃干燥、105℃过夜以去除多余电解液,收集备用,制备正极材料(LiFePO_4)、负极材料(石墨)及二者的混合电极材料。电极材料破碎流程如图1所示。

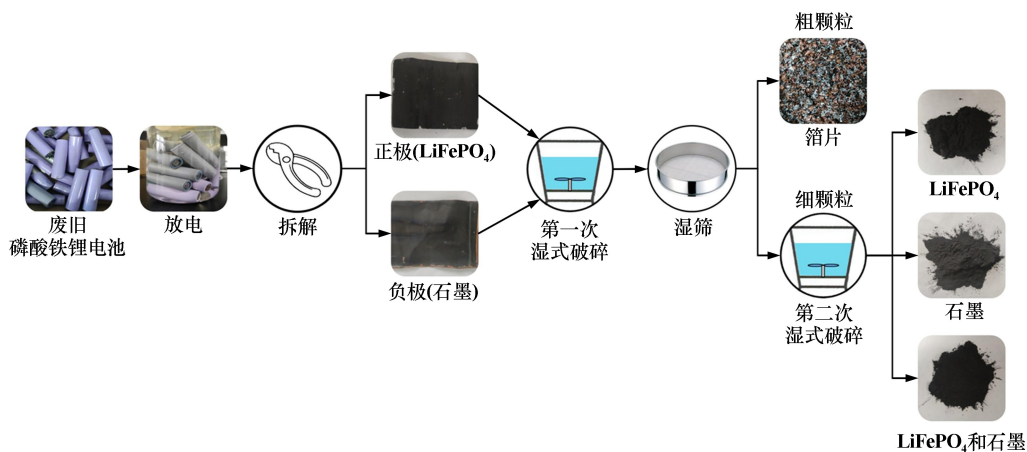


图1 电极材料破碎流程

1.2 试验方法与表征

1.2.1 选择性絮凝试验

在自制的250 mL沉降管中进行絮凝试验^[6]。将7.5 g混合电极材料与200 mL去离子水混合,加入所需量的PVP或PAA。将矿浆转移至250 mL沉降管中并补加去离子水至250 mL,上下翻转沉降管10次后置于水平桌面静止30 s,打开阀门,收集上部悬浮液,将排出的矿浆与管内矿浆烘干、称重并检测Fe质量分数,计算产品中 LiFePO_4 品位^[5]。结合式(1)^[7]对混合电极材料絮凝的选择性进行分析。

$$S = \frac{R_L - R_G}{100} \quad (1)$$

式中: S 为选择性指数; $R_L - R_G$ 为管内矿浆中 LiFePO_4 回收率与管内矿浆中石墨回收率的差值,百分点。

1.2.2 浮选试验

浮选设备为100 mL XFGC实验室浮选机,设置浮选机叶轮转速1 800 r/min、充气量 $0.04 \text{ m}^3/\text{h}$ 。在浮选

槽中加入4 g混合电极材料和100 mL去离子水后搅拌混匀,调节矿浆pH值为8.8。以图2所示浮选流程开展浮选试验,并分别在30 s、60 s、120 s、180 s收集泡沫产品,将所得4组泡沫产品与槽内产品分别称重、过滤、烘干、称重、检测Fe质量分数。

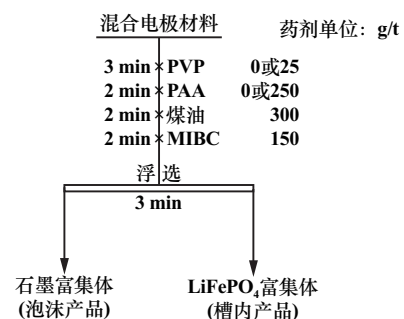


图2 混合电极材料浮选流程

1.2.3 检测方法

根据浮选条件进行调浆,采用激光粒度分析仪

(Malvern Mastersizer 2000)测定 LiFePO_4 和石墨与 PVP 或 PAA 作用前后的粒度分布情况。

将 50 mg 石墨或 LiFePO_4 加入 50 mL 的 1 mmol/L 的 KCl 溶液中,加入所需量 PVP 或 PAA,用稀盐酸或氢氧化钠调节矿浆 pH 值,矿浆沉淀 5 min 后,采用电位分析仪 (Malvern Zetasizer Nano ZS90) 测试上清液 Zeta 电位。

将 1 g 石墨或 LiFePO_4 与 50 mL 去离子水混合,加入所需量 PVP 或 PAA,根据浮选条件进行调浆,再将抽滤后所得样品在真空烘箱中干燥。采用傅里叶红外光谱仪(美国 Thermo Scientific Nicolet 6700)的 KBr 压片程序测量样品红外光谱。

2 结果与讨论

2.1 选择性絮凝试验

PVP 和 PAA 单独或联合作用下混合电极材料的絮凝效果如图 3 所示。可以看出,与空白组(不添加 PVP 和 PAA)相比,单独添加 PVP 时,管内矿浆 LiFePO_4 品位由 43.89% 提升到 46.77%,回收率由 61.54% 提升到 65.41%, S 值由空白组的 0.14 增加到 0.19,说明单独使用 PVP 可以对混合电极材料石墨与 LiFePO_4 的分离产生积极影响;单独添加 PAA 时,管内矿浆中 LiFePO_4 品位反而降至 40.72%,虽然回收率高达 94.91%,但其 S 值仅 0.10,这可能是由于 PAA 没有选择性絮凝能力, LiFePO_4 颗粒与石墨颗粒均被絮凝形成没有选择性的团聚物,使得二者更难分离;将 PAA 和 PVP 联合使用时管内矿浆中 LiFePO_4 品位和 LiFePO_4 回收率分别达到 45.24% 和 85.57%,且 S 值增加到 0.22,说明二者联合作用可以提高 PAA 对 LiFePO_4 的选择性絮凝能力。

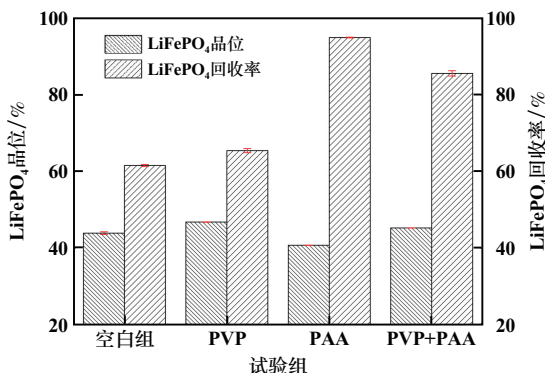


图3 混合电极材料选择性絮凝试验结果

2.2 浮选试验

PVP 和 PAA 对混合电极材料浮选效果的影响如图 4 所示。可以看出,空白组槽内产品 LiFePO_4 品位

和回收率分别为 76.29% 和 71.41%。PVP 单独作用时, LiFePO_4 浮选回收率提高至 81.28%,原因可能是 PVP 通过分散石墨抑制其自发的疏水性絮凝,进而抑制了石墨对 LiFePO_4 的非选择性包裹(夹杂),但同时亲水的 PVP 作用于石墨表面后降低了石墨的可浮性,从而影响槽内 LiFePO_4 品位。PAA 单独作用时,虽然 LiFePO_4 回收率上升但品位却大幅下降,原因可能是 PAA 没有选择性絮凝作用,产生了 LiFePO_4 和石墨的夹杂絮凝物。先添加 PVP 再添加 PAA 能在保证 LiFePO_4 品位小幅降低的情况下大幅提高回收率到 83.59%,说明二者联合选择性絮凝 LiFePO_4 有利于正、负极材料的浮选分离。

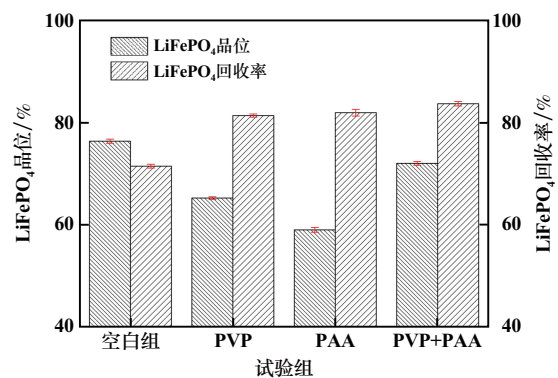


图4 混合电极材料浮选试验结果

2.3 PVP 和 PAA 对粒度分布的影响

PVP 和 PAA 对石墨和 LiFePO_4 粒度分布的影响见图 5,石墨和 LiFePO_4 粒度分布情况如表 1 所示。由图 5 及表 1 可知,单独加入 PVP 时,石墨粒度分布变得更加分散;单独加入 PAA 时,石墨粒度分布曲线发生了明显的右移,说明 PAA 使石墨团聚;先加 PVP 再加 PAA,PVP 的加入明显抑制了 PAA 对石墨的絮凝作用,石墨依旧处于相对分散的状态。添加 PVP 对 LiFePO_4 的分散与团聚并没有明显作用,添加 PAA 可以使 LiFePO_4 团聚;先加 PVP 再加 PAA,PVP 的加入并没有影响 PAA 对 LiFePO_4 的絮凝作用, LiFePO_4 表观粒径(D_{50})由空白组的 15.01 μm 增加至 26.17 μm ,而石墨粒度无明显变化。

由此可见,PAA 对石墨和 LiFePO_4 没有明显的选择性絮凝作用,PVP 会抑制 PAA 对石墨的絮凝,但不影响 PAA 对 LiFePO_4 的絮凝。这表明 PVP 和 PAA 联合使用可以分散石墨,抑制其自发的疏水性絮凝,并使 PAA 选择性絮凝 LiFePO_4 ,增大 LiFePO_4 的表观粒径,从而有望减少 LiFePO_4 在混合电极材料浮选过程中的夹带损失^[8]。

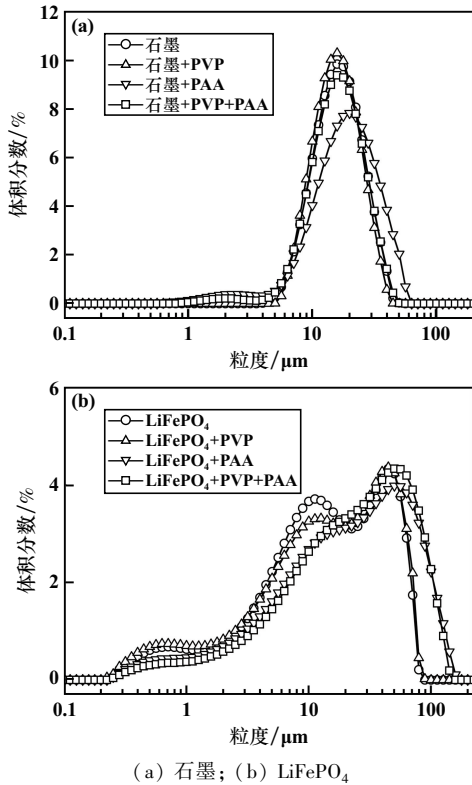


图 5 PVP 和 PAA 对石墨和 LiFePO₄ 粒度分布的影响

表 1 正、负极电极材料粒度分布

试验组	石墨粒度特征参数/ μm			LiFePO ₄ 粒度特征参数/ μm		
	D_{10}	D_{50}	D_{90}	D_{10}	D_{50}	D_{90}
空白组	9.49	17.14	30.11	2.09	15.01	54.25
PVP	9.52	16.53	28.30	1.70	15.80	55.68
PAA	8.50	19.79	39.30	3.02	23.79	84.53
PVP+PAA	8.83	16.92	30.35	3.87	26.17	83.03

2.4 PVP 和 PAA 对夹带的影响

PVP 和 PAA 作用前后泡沫产品中 LiFePO₄ 回收率和水回收率的关系如图 6 所示。由图 6 可以发现,泡沫产品中 LiFePO₄ 回收率与水回收率呈线性关系,说明夹带是 LiFePO₄ 进入泡沫相的重要方式^[8]。

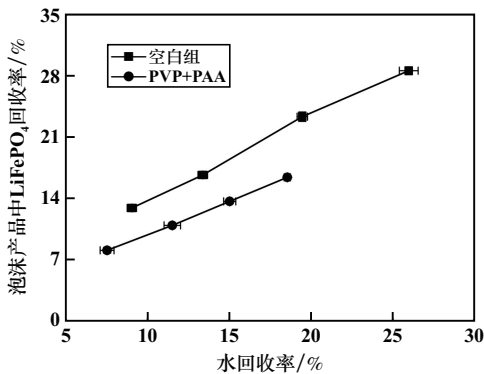


图 6 PVP 和 PAA 作用前后泡沫产品中 LiFePO₄ 回收率和水回收率的关系

与空白组相比,混合电极材料在加入 PVP 和 PAA 后,泡沫产品中水回收率和 LiFePO₄ 回收率均有所降低。为更直观展现 PVP 和 PAA 对混合电极材料夹带行为的影响,采用经典 Warren 模型^[9]对混合电极材料浮选过程 LiFePO₄ 回收率与水回收率进行拟合分析,拟合公式为:

$$R_M = F_M + E_{NT}R_W \quad (2)$$

式中: R_M 为 LiFePO₄ 在泡沫产品中的总回收率,%; F_M 为 LiFePO₄ 在泡沫产品中的真浮选回收率,%; E_{NT} 为浮选夹带指数,介于 0~1 之间,其值越大,夹带越严重^[10]; R_W 为水回收率,%。

式(2)拟合结果如表 2 所示。由表 2 可知,添加 PVP 和 PAA 后,混合电极材料的真浮选回收率 F_M 降低。更重要的是,PVP 和 PAA 的添加使浮选夹带指数 E_{NT} 由空白组的 0.95 降至 0.76,说明 PVP 和 PAA 的联合作用降低了混合电极材料浮选过程中的夹带程度,减少了 LiFePO₄ 进入泡沫产品中的量。

表 2 混合电极粉浮选夹带模型拟合结果

试验组	E_{NT}	F_M	R^2
空白组	0.95	4.33	0.996 3
PVP+PAA	0.76	2.26	0.999 5

2.5 Zeta 电位测试

石墨和 LiFePO₄ 颗粒与药剂作用前后的 Zeta 电位随 pH 值的变化关系见图 7。由图 7 可见,石墨与 PVP 单独作用后 Zeta 电位发生正向偏移,而与 PAA 单独作用后 Zeta 电位发生负向偏移,说明 PVP 和 PAA 均能与石墨作用。但石墨先与 PVP 作用后再加入 PAA 时,其 Zeta 电位发生正向偏移且偏移量较单独添加 PVP 时小,说明此时 PVP 和 PAA 都在石墨表面吸附,同时 PVP 有效阻碍了 PAA 在石墨表面的吸附。LiFePO₄ 与 PVP 单独作用后 Zeta 电位无明显偏移,说明 PVP 与 LiFePO₄ 几乎不作用;LiFePO₄ 先与 PVP 作用后再加入 PAA,其 Zeta 电位相较于单独与 PAA 作用时未发生明显偏移,表明 PVP 的加入并未影响 PAA 在 LiFePO₄ 表面的吸附。综上可知,PVP 先一步与石墨作用后能够有效抑制 PAA 在石墨表面吸附,但 PVP 并不影响 PAA 在 LiFePO₄ 表面的吸附。

2.6 红外光谱分析

图 8(a)为 PVP 的红外光谱图。由图 8(a)可以看出,PVP 有几个明显的特征峰,分别出现在 2 948.22 cm^{-1} 、1 661.71 cm^{-1} 、1 425.50 cm^{-1} 和 1 280.79 cm^{-1} 处。3 500~3 000 cm^{-1} 的钝峰归因于水的 O—H 拉伸振动^[11]。

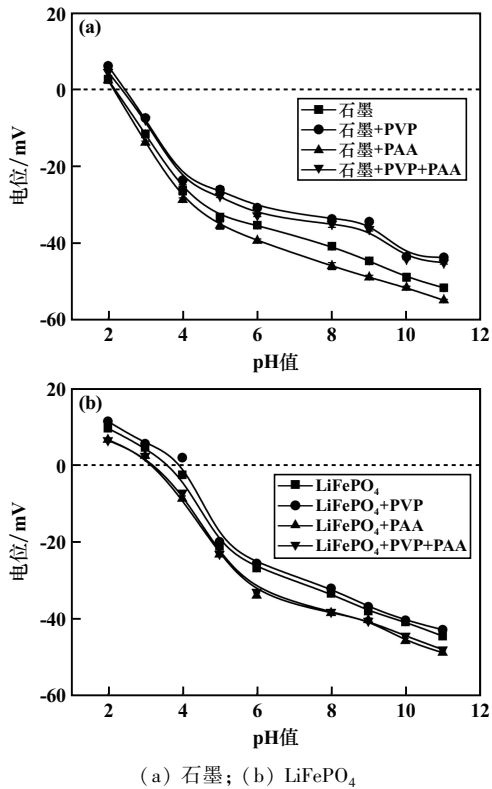
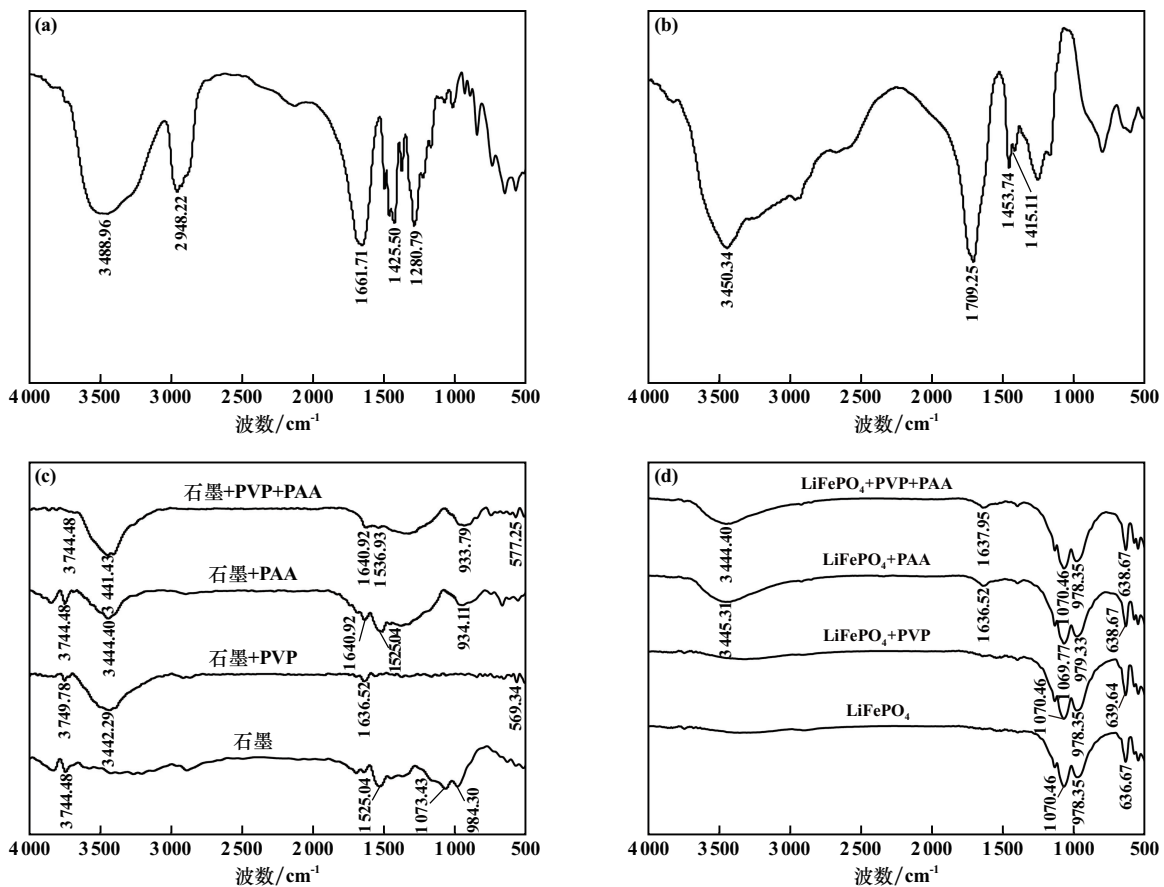
(a) 石墨; (b) LiFePO_4 图7 PVP和PAA对石墨和 LiFePO_4 颗粒Zeta电位的影响

图8(b)为PAA的红外光谱图, $3\,450.34\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,709.25\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,453.74\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,415.11\text{ cm}^{-1}$ 处的峰均为PAA的特征峰。

图8(c)为石墨与PVP和PAA作用前后的红外光谱图。经PVP处理后,谱图中 $3\,442.29\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,636.52\text{ cm}^{-1}$ 处的新峰来自PVP的O—H的拉伸振动和C=O伸缩振动^[12],其中 $1\,500\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现了谱带消失或强度降低,这是PVP与石墨之间形成氢键^[13]造成的。经PAA处理后,谱图中 $3\,440.40\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,640.92\text{ cm}^{-1}$ 处的新峰来自PAA的—COOH基团O—H拉伸振动和—COO—反对称拉伸振动^[14]。PAA中的—COOH基团可以与C表面的OH基团形成强氢键^[15]。经PVP和PAA联合作用后,石墨 $800\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 范围内谱带的消失或强度降低表明PVP通过氢键作用吸附在石墨表面;同时谱图中发现了来自PAA的—COOH基团O—H拉伸振动以及—COO—反对称拉伸振动,说明此时PAA与PVP共同吸附在石墨表面。

图8(d)为 LiFePO_4 与PVP和PAA作用前后的红外光谱图,PVP处理前后 LiFePO_4 峰型几乎没有变化,

(a) PVP; (b) PAA; (c) 石墨+药剂; (d) LiFePO_4 +药剂图8 石墨和 LiFePO_4 与药剂作用前后的红外光谱

由此可知 PVP 并未吸附在 LiFePO_4 表面。有研究^[16]表明,非离子型聚合物在氧化矿物表面的吸附多由氢键作用驱动, LiFePO_4 自身水化作用很强,导致 PVP 很难替换 LiFePO_4 表面牢固结合的水分子形成吸附^[17]。 LiFePO_4 经 PAA 处理后在 $3\,445.31\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,636.52\text{ cm}^{-1}$ 处分别出现了来自 PAA 的 $-\text{COOH}$ 基团 $\text{O}-\text{H}$ 拉伸振动和 $-\text{COO}-$ 反对称拉伸振动。PAA 能通过 $-\text{COO}-$ 基团与 LiFePO_4 共轭表面位点间的氢键作用在后者表面形成吸附^[18]。先经 PVP 处理、再经 PAA 处理的 LiFePO_4 出现了与单独添加 PAA 时几乎一样的新带,表明 PAA 可以吸附在经 PVP 处理后的 LiFePO_4 表面,添加 PVP 对 LiFePO_4 吸附 PAA 无明显影响。

2.7 选择性絮凝机理分析

由上述试验结果可知,先加 PVP、再加 PAA, PAA 虽然能与 PVP 共同吸附在石墨表面,但此时石墨与 PAA 的作用强度和石墨颗粒的絮凝程度相较于单独添加 PAA 时均大幅降低。这说明石墨经 PVP 处理后,再加入的 PAA 对石墨的絮凝作用十分有限,它只选择性絮凝 LiFePO_4 ,原因在于经 PVP 处理的石墨表面可供 PAA 吸附的氢键作用位点数量大幅减少。

PVP 和 PAA 选择性分散絮凝石墨和 LiFePO_4 的机理如图 9 所示。可见 PVP 和 PAA 实现选择性絮凝浮选电极材料可分为三个阶段:

1) 分散阶段:分散剂 PVP 选择性吸附在石墨表面而不与 LiFePO_4 作用,PVP 抑制了石墨自发的疏水性絮凝,从而减少 LiFePO_4 因石墨疏水性絮凝而被夹带进入泡沫产品的量。

2) 选择性絮凝阶段:石墨表面的作用位点被先加入的 PVP 占据,从而阻碍了 PAA 对石墨的絮凝; LiFePO_4 不与 PVP 作用,使得 PAA 可通过氢键作用吸附在其表面,进而实现 LiFePO_4 的选择性絮凝。

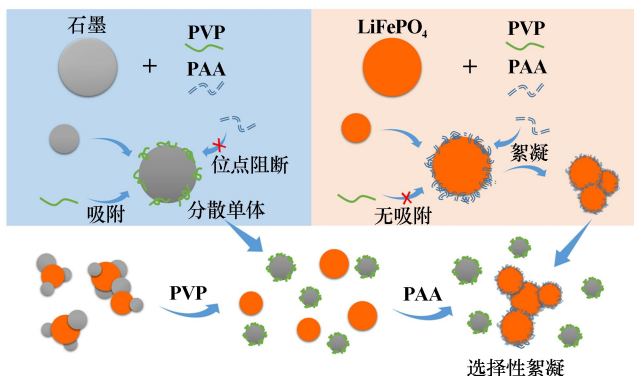


图9 PVP 和 PAA 选择性分散絮凝石墨和 LiFePO_4 的机理

3) 浮选阶段:充气浮选时,疏水的石墨被气泡捕获进入泡沫产品,亲水的 LiFePO_4 颗粒絮团留在浮选槽内。

3 结 论

1) 分散剂 PVP 和絮凝剂 PAA 的联合作用可以实现石墨和 LiFePO_4 的选择性分散和絮凝。先 PVP 后 PAA 的加药方式可以使 LiFePO_4 正极材料的浮选回收率由常规浮选的 71.41% 提升到 83.59%。

2) 单独使用 PVP 或 PAA 时,PVP 可以通过氢键作用吸附在石墨表面,但并不作用于 LiFePO_4 表面; PAA 能通过氢键作用同时吸附在石墨和 LiFePO_4 表面。PVP 和 PAA 联合作用时,PVP 先一步与石墨作用,然后有效阻碍后加入的 PAA 在石墨表面吸附,使石墨保持分散状态;而 PVP 不影响 PAA 对 LiFePO_4 的絮凝,从而实现 LiFePO_4 的选择性絮凝。

3) PVP 和 PAA 通过选择性絮凝 LiFePO_4 有效降低了 LiFePO_4 在混合电极材料浮选过程中的夹带损失。

参考文献:

- [1] 廖财斌,任国兴,赵卫夺,等.三元正极材料废粉氢还原-水浸提锂过程典型杂质的影响[J]. 矿冶工程, 2022,42(1):85-89.
- [2] 乔延超,邓浩臻,阮丁山,等.废旧三元锂电池回收中间产物铝渣的资源化研究[J]. 矿冶工程, 2022,42(6):100-104.
- [3] ZHANG G W, DING L X, YUAN X, et al. Recycling of electrode materials from spent lithium-ion battery by pyrolysis-assisted flotation[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021,9(6):106777.
- [4] YU J D, HE Y Q, GE Z Z, et al. A promising physical method for recovery of LiCoO_2 and graphite from spent lithium-ion batteries: grinding flotation[J]. Separation and Purification Technology, 2018,190:45-52.
- [5] LIU J S, WANG H F, HU T T, et al. Recovery of LiCoO_2 and graphite from spent lithium-ion batteries by cryogenic grinding and froth flotation[J]. Minerals Engineering, 2020,148:106223.
- [6] ZHANG M, XU Z P, LEI W. Ultrasonic treatment improves the performance of starch as depressant for hematite flotation[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2022,82:105877.
- [7] WEISSENBORN P K, WARREN L J, DUNN J G. Optimisation of selective flocculation of ultrafine iron ore[J]. International Journal of Mineral Processing, 1994,42(3):191-213.
- [8] WANG D W, LIU Q. Influence of aggregation/dispersion state of hydrophilic particles on their entrainment in fine mineral particle flotation[J]. Minerals Engineering, 2021,166:106835.
- [9] WARREN L J. Determination of the contributions of true flotation and entrainment in batch flotation tests[J]. International Journal of Mineral Processing, 1985,14(1):33-44.

(下转第 135 页)

2.7 优化条件实验

根据单因素实验结果,得到球磨辅助柠檬酸-过氧化氢体系浸出废旧锂电池中有价金属的适宜工艺参数为:浸出时间 30 min、球磨机转速 60 r/min、浸出温度 60 ℃、液固比 6:1、柠檬酸浓度 0.8 mol/L、 H_2O_2 质量分数 20%,此条件下进行优化条件实验,得到锂浸出率 99.6%、镍浸出率 99.5%、钴浸出率 99.3%、锰浸出率 98.5%,较好地实现了废旧电池中有价金属的浸出。

3 结 论

1) 通过球磨辅助柠檬酸-过氧化氢体系浸出废旧锂电池正极材料中的有价金属,对反应液体施加机械能,诱导其结构及物理化学性质发生变化,诱发化学反应,可以提高反应速率,减少浸出液用量,降低成本,缩短湿法回收周期。

2) 球磨辅助柠檬酸-过氧化氢体系浸出废旧锂电池正极材料中有价金属的适宜工艺参数为:浸出时间 30 min、浸出温度 60 ℃、柠檬酸浓度 0.8 mol/L、 H_2O_2 质量分数 20%、液固比 6:1、球磨机转速 60 r/min,在此条件下,锂浸出率 99.6%、镍浸出率 99.5%、钴浸出率 99.3%、锰浸出率 98.5%。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 顾菊平,蒋凌,张新松,等. 基于特征提取的锂离子电池健康状态评估及影响因素分析[J]. 电工技术学报, 2023,38(19):5330-5342.
- [3] 张剑泉,殷德顺. 锂电池电极狭缝挤压涂布内外流场分析[J]. 能

源与环保, 2023,45(5):161-166.

- [4] 杨希峰,何京恩,法芸,等. 废旧锂电池有价金属的有机酸浸出动力学研究[J]. 电源技术, 2023,47(8):997-1001.
- [5] 赵光金,夏大伟,胡玉霞,等. 废旧锂离子电池正极材料有价金属湿法浸出[J]. 中国有色金属学报, 2023(5):1611-1624.
- [6] 李铠镔,刘付朋,马帅兵,等. 废旧特斯拉电池 $LiNi_{0.815}Co_{0.15}Al_{0.035}O_2$ 正极物料选择性焙烧转型提锂[J]. 有色金属科学与工程, 2023,14(1):40-50.
- [7] 范培强,童雄,谢贤,等. 湿法回收废旧锂电池正极材料中有价金属的研究进展[J]. 稀有金属, 2023,47(9):1274-1286.
- [8] 余浪,任维. 湿法处理对垃圾焚烧底灰中重金属和盐类浸出的影响[J]. 中国锰业, 2022,40(5):75-79.
- [9] 牛飞,徐文彬,谭杰,等. 废旧磷酸铁锂电池再生及湿法回收技术研究进展[J]. 矿冶工程, 2022,42(6):146-152.
- [10] 杨希峰,何京恩,法芸,等. 废旧锂电池有价金属的有机酸浸出动力学研究[J]. 电源技术, 2023,47(8):997-1001.
- [11] 安家康,王露珠,邓立锋,等. 有机酸下失活脱硝催化剂钨浸出率的正交实验优化研究[J]. 应用化工, 2022,51(6):1555-1558.
- [12] 李春艳. 废旧三元锂离子电池中镍钴锰锂的分离回收研究[D]. 徐州:中国矿业大学, 2022.
- [13] 彭腾,冉雪玲,杨宁,等. 采用柠檬酸浸出-电沉积法回收废旧锂电池中的钴[J]. 湿法冶金, 2021,40(3):196-201.
- [14] 康立佳,谢锋,王伟,等. 树脂吸附柠檬酸盐-硫代硫酸盐浸出液中的银[J]. 有色金属(冶炼部分), 2022(8):59-64.
- [15] 孟飞. 废弃三元锂离子电池金属元素选择性浸出及分离特性研究[D]. 重庆:重庆大学, 2020.
- [16] 吴洁. 废旧锂电池正极材料优先回收锂的工艺[J]. 化学工程, 2023,51(8):89-94.
- [17] 丁立鑫,刘子孟,姜涛,等. 预先除杂-多段焙烧强化废旧锂电材料选择性优先提锂[J]. 有色金属(冶炼部分), 2023(9):115-121.

引用本文: 王红亮,陈燕彬,王日泉,等. 球磨辅助柠檬酸-过氧化氢体系浸出废旧锂电池中有价金属研究[J]. 矿冶工程, 2024,44(4):132-135.

(上接第 131 页)

- [10] 包永红,张义,陈警卫,等. 脉石矿物在细粒煤浮选过程的夹带回收特性研究[J]. 矿产综合利用, 2021(6):20-25.
- [11] RAO J S, SHEN C Y, YANG Z C, et al. Facile microfluidic fabrication and characterization of ethyl cellulose/PVP films with neatly arranged fibers[J]. Carbohydrate Polymers, 2022,292:119702.
- [12] FRANCA T, GONCALVES D, CENA C. ATR-FTIR spectroscopy combined with machine learning for classification of PVA/PVP blends in low concentration[J]. Vibrational Spectroscopy, 2022,120:103378.
- [13] ATTA M M, HENAISH A M A, ELBASIONY A M, et al. Structural, optical, and thermal properties of PEO/PVP blend reinforced biochar[J]. Optical Materials, 2022,127:112268.
- [14] GUO M J, XIANG C, HU Y Y, et al. A dual force cross-linked γ -PGA-PAA binder enhancing the cycle stability of silicon-based anodes for lithium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2022,425:140704.

- [15] MAGASINSKI A, ZDYRKO B, KOVALENKO I, et al. Toward efficient binders for Li-ion battery Si-based anodes: polyacrylic acid[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2010,2(11):3004-3010.
- [16] HE P, LIU J L, CUI W J, et al. Investigation on capacity fading of $LiFePO_4$ in aqueous electrolyte[J]. Electrochimica Acta, 2011,56(5):2351-2357.
- [17] KOKSAL E, RAMACHANDRAN R, SOMASUNDARAN P, et al. Flocculation of oxides using polyethylene oxide[J]. Powder Technology, 1990,62(3):253-259.
- [18] RAVISHANKAR S A, PRADIP, KHOSLA N K. Selective flocculation of iron oxide from its synthetic mixtures with clays: a comparison of polyacrylic acid and starch polymers[J]. International Journal of Mineral Processing, 1995,43(3):235-247.

引用本文: 赵梅,崔瑞,李盼武,等. 选择性絮凝强化废旧磷酸铁锂电池电极材料浮选分离[J]. 矿冶工程, 2024,44(4):126-131.