

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^①

王红亮¹, 陈燕彬¹, 玉日泉², 周梦轩¹, 谷姝甜¹, 席莉¹

(1.湖南有色金属职业技术学院,湖南 株洲 412006; 2.中南大学,湖南 长沙 410083)

摘要: 采用球磨辅助柠檬酸-过氧化氢体系浸出废旧锂电池正极材料中有价金属,结果表明:球磨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,提高反应速率,缩短浸出时间;在浸出时间 30 min、浸出温度 60 °C、柠檬酸浓度 0.8 mol/L、H₂O₂ 质量分数 20%、液固比 6:1、球磨机转速 60 r/min 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%。该方法成本低、效率高,可为废旧锂电池回收提供一定参考。

关键词: 机械活化; 球磨; 柠檬酸; 湿法浸出; 废旧锂电池; 正极材料; 锂; 镍; 钴; 锰

中图分类号: X705

文献标识码: A

doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2024.04.025

文章编号: 0253-6099(2024)04-0132-04

Ball Milling-Assisted Leaching of Valuable Metals from Spent Lithium Batteries in Citric Acid and Hydrogen Peroxide System

WANG Hongliang¹, CHEN Yanbin¹, YU Riquan², ZHOU Mengxuan¹, GU Shutian¹, XI Li¹

(1.Hunan Nonferrous Metals Vocational and Technical College, Zhuzhou 412006, Hunan, China; 2.Central South University, Changsha 410083, Hunan, China)

Abstract: Ball milling was adopted to assist leaching of valuable metals from the cathode powder of spent batteries in citric acid and hydrogen peroxide system. It is found that ball milling can exert mechanical energy on the reaction solution, leading to changes in its structure and physical and chemical properties. As a result, chemical reactions can occur, which not only increases reaction rate, but also shortens leaching time. It is shown that after 30 min leaching at 60 °C, with citric acid concentration of 0.8 mol/L, H₂O₂ at a mass fraction of 20%, liquid-solid ratio of 6:1, and rotation speed of 60 r/min for a ball mill, the leaching rates of lithium, nickel, cobalt and manganese can reach 99.6%, 99.5%, 99.3% and 98.5% respectively. It is concluded that this processing technique, being characterized by low cost and high efficiency, can provide a certain reference for recycling of spent batteries.

Key words: mechanical activation; ball milling; citric acid; hydrometallurgical leaching; spent lithium battery; cathode material; lithium; nickel; cobalt; manganese

新能源汽车主要的动力来源是锂离子动力电池^[1-3](以下简称锂电池),近些年,随着新能源汽车在汽车整车市场占比迅速增大,锂电池市场规模不断扩大,需求量急剧上升。然而,锂电池经过 500~1 000 次充放电循环后,会出现反应物失活、电池容量下降现象,导致电池报废^[4-6]。随着动力锂电池报废量增加,目前迫切需要对锂电池进行回收处理。

湿法浸出工艺回收废旧锂电池中有价金属,效率

高、成本低和污染较轻,因而受到广泛关注^[7-9]。有机酸因其酸性温和、无二次污染,逐渐作为废弃锂电池浸出剂^[10-12]。在众多有机酸中,柠檬酸因为价格便宜和来源广泛^[13-15],成为常用浸出剂。但由于柠檬酸为弱酸,浸出时间长、浸出率低,研究一种绿色高效、流程简单、适应性强且能明显缩短浸出反应周期的辅助柠檬酸浸出废旧锂电池有价金属的方法具有重要意义。

① 收稿日期: 2024-04-25

基金项目: 湖南有色金属职业技术学院校级重点课题(ZY23Z003);2021年度湖南省普通高校毕业生培养对象遴选立项(湘教通[2022]46号)

作者简介: 王红亮(1988—),男,湖南衡阳人,硕士,副教授,主要研究方向为轻合金制备与加工及资源回收利用。E-mail:hlwang69@163.com

通信作者: 陈燕彬(1981—),女,湖南永州人,硕士,工程师,主要研究方向为储能电池材料制备与综合回收。E-mail:28666277@qq.com

1 实验

1.1 实验原料

实验所用废旧锂电池正极材料来自某废旧电池回收公司,其主要化学成分分析结果见表1。

表1 废旧锂电池正极材料主要化学成分(质量分数) %

锂	镍	钴	锰
7.3	28.5	13.2	17.6

1.2 实验方法及原理

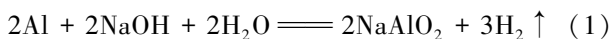
1.2.1 预处理

放电、拆解处理:将废旧三元锂电池进行放电处理后进行人工拆解,拆除锂电池大包外壳和上盖等得到正极片。

粉碎、筛分处理:将得到的正极片粉碎处理,筛下物粉料为锂电池正极材料黑粉。

焙烧^[16-17]:将筛分处理得到的锂电池正极材料黑粉放入马弗炉中进行焙烧,去除锂电池正极材料黑粉中的有机物电解质、聚合物隔膜、导电炭杂质,热解得到的正极材料粉料经冷却后收集备用。

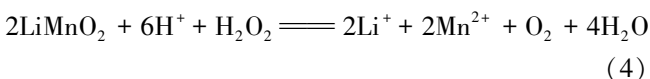
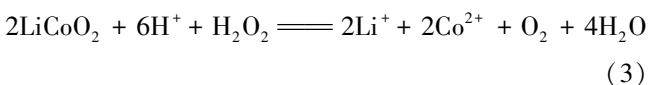
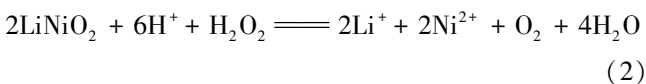
碱浸:使用0.1 mol/L的NaOH溶液,按照液固比5:1,对正极材料粉料进行碱浸处理,去除正极材料中残余Al,过滤得到碱浸渣。碱浸过程中发生的化学反应如下:



1.2.2 有价金属浸出

球磨辅助浸出:取一定浓度的柠檬酸和一定质量分数的H₂O₂加入球磨机,同时向球磨机中按一定液固比加入预处理后得到的碱浸渣,反应完成后,放出料浆,过滤分离。

球磨辅助浸出的目的是使正极材料粉料中的活性物质与酸发生反应,使有价金属以离子形式溶于溶液中,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,并诱发化学反应,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。浸出过程化学反应如下:



有价金属浸出率按下式计算:

$$\mu = \frac{\rho V}{mw} \times 100\% \quad (5)$$

式中: μ 为金属浸出率,%; ρ 为浸出液中金属离子的质量浓度,mg/L; V 为浸出液体积,L; m 为正极材料质量,mg; w 为废旧锂电池正极材料中金属元素质量分数,%。

2 实验结果与讨论

本文探究不同浸出时间、浸出温度、柠檬酸浓度、H₂O₂质量分数、柠檬酸过氧化氢混合液与正极材料液固比(简称液固比)、球磨机转速等条件对各金属浸出率的影响。

2.1 浸出时间的影响

浸出温度40℃、柠檬酸浓度0.6 mol/L、H₂O₂质量分数15%、液固比5:1、球磨机转速50 r/min条件下,浸出时间对各金属浸出率的影响如图1所示。由图1可知,浸出时间由10 min提升至30 min,各金属元素浸出率不断上升,锂浸出率由70.4%升至86.3%,镍浸出率由50.2%升至78.2%,钴浸出率由52.9%升至76.6%,锰浸出率由54.6%升至72.1%;继续延长浸出时间,各金属元素浸出率无明显变化。因此,适宜的浸出时间为30 min。

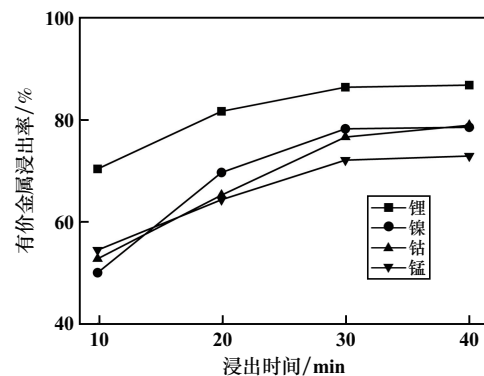


图1 浸出时间对各金属浸出率的影响

2.2 浸出温度的影响

浸出时间30 min,其他条件不变,浸出温度对各金属浸出率的影响如图2所示。由图2可知,浸出温度由20℃升至60℃,各金属元素浸出率不断上升,锂浸出率由76.2%升至90.3%,镍浸出率由69.6%升至87.8%,钴浸出率由68.8%升至83.9%,锰浸出率由67.2%升至79.3%;继续提高浸出温度,各金属元素浸出率无明显变化。因此,适宜的浸出温度为60℃。

2.3 柠檬酸浓度的影响

浸出温度60℃,其他条件不变,柠檬酸浓度对各

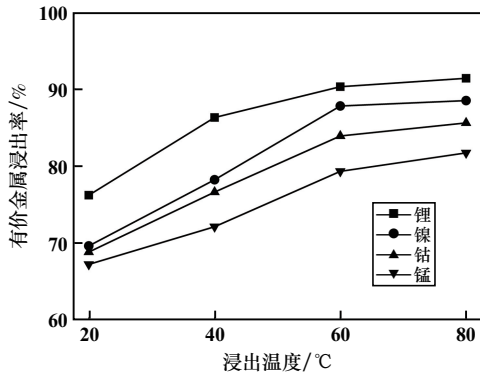


图2 浸出温度对各有价金属浸出率的影响

有价金属浸出率的影响如图3所示。由图3可知,柠檬酸浓度由0.4 mol/L升至0.8 mol/L,各有价金属元素浸出率不断上升,锂浸出率由82.2%升至93.2%,镍浸出率由79.7%升至92.6%,钴浸出率由75.3%升至89.1%,锰浸出率由77.6%升至88.6%;继续提高柠檬酸浓度,各有价金属元素浸出率无明显变化。因此,适宜的柠檬酸浓度为0.8 mol/L。

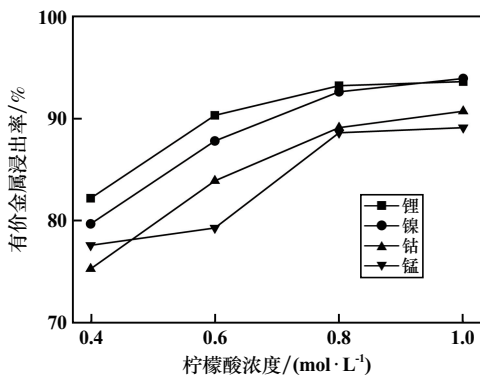
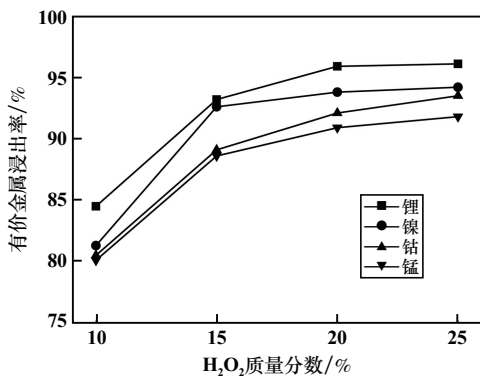


图3 柠檬酸浓度对各有价金属浸出率的影响

2.4 H₂O₂ 质量分数的影响

柠檬酸浓度0.8 mol/L,其他条件不变,H₂O₂质量分数对各有价金属浸出率的影响如图4所示。由图4可知,H₂O₂质量分数由10%提高到20%,各有价金属

图4 H₂O₂质量分数对各有价金属浸出率的影响

元素浸出率不断上升,锂浸出率由84.5%升至95.9%,镍浸出率由81.3%升至93.8%,钴浸出率由80.5%升至92.1%,锰浸出率由80.1%升至90.9%;继续提高H₂O₂质量分数,各有价金属元素浸出率变化较小。因此,适宜的H₂O₂质量分数为20%。

2.5 液固比的影响

H₂O₂质量分数20%,其他条件不变,液固比对各有价金属浸出率的影响如图5所示。由图5可知,液固比由4:1增加到6:1,各有价金属元素浸出率不断上升,锂浸出率由89.1%升至97.3%,镍浸出率由91.3%升至96.9%,钴浸出率由83.9%升至96.5%,锰浸出率由85.1%升至95.9%;继续提高液固比,各有价金属元素浸出率无明显变化。因此,适宜的液固比为6:1。

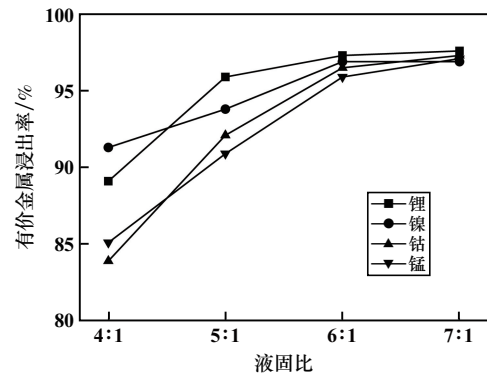


图5 液固比对各有价金属浸出率的影响

2.6 球磨机转速

液固比为6:1,其他条件不变,球磨机转速对各有价金属浸出率的影响如图6所示。由图6可知,球磨机转速由40 r/min升至60 r/min,各有价金属元素浸出率不断上升,锂浸出率由95.5%升至99.6%,镍浸出率由93.7%升至99.5%,钴浸出率由93.9%升至99.3%,锰浸出率由95.1%升至98.5%;继续提高球磨机转速,各有价金属元素浸出率无明显变化。因此,适宜的球磨机转速为60 r/min。

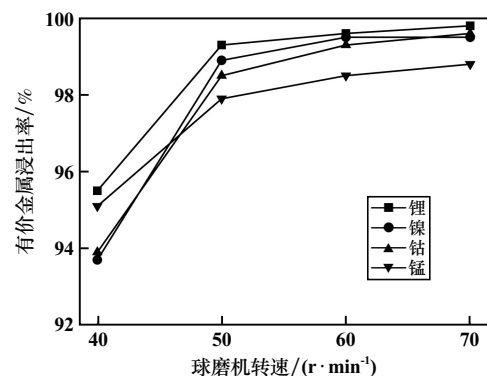


图6 球磨机转速对各有价金属浸出率的影响

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 °C、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 °C、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钼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, ELBASYONY 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.