

# 锂电池正极废料选择性解离与高效分选技术研究<sup>①</sup>

康飞<sup>1,2</sup>, 王天雅<sup>1,2</sup>, 赵玉娟<sup>2,3</sup>, 濮永全<sup>4</sup>, 何明明<sup>2</sup>, 孙峙<sup>1,2</sup>

(1.中国科学院大学 化学工程学院,北京 100049; 2.中国科学院过程工程研究所,北京 100190; 3.北京科技大学 冶金与生态工程学院,北京 100083; 4.昆明理工大学 冶金与能源工程学院,云南 昆明 650093)

**摘要:** 采用机械力和温度耦合作用的解离技术,通过调控选择性解离工艺参数,使正极材料脱落,同时铝箔球化。结果表明,喂料电机频率 40 Hz、循环风机频率 40 Hz、解离设备频率 50 Hz 时,选择性解离效果较好,-1.7+0.075 mm 粒级铝箔实现球化,-0.075+0.048 mm 粒级和-0.048 mm 粒级正极材料颗粒表面粗糙,被有机黏结剂包裹,最终得到正极片解离率为 96.35%、正极材料单次回收率为 94.95%、Al 杂质含量小于 0.15% 的指标。基于机械力和温度耦合的选择性解离技术能够实现正极片的高效分离分选,缩短电池处理流程,实现金属高效富集。

**关键词:** 废旧电池回收; 磷酸铁锂; 正极片; 铝箔; 选择性解离; 高效分选; 短流程

中图分类号: TD921

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2023.01.027

文章编号: 0253-6099(2023)01-0123-06

## Selective Dissociation and Efficient Separation of Cathode Material of Spent Lithium-ion Batteries

KANG Fei<sup>1,2</sup>, WANG Tianya<sup>1,2</sup>, ZHAO Yujuan<sup>2,3</sup>, PU Yongquan<sup>4</sup>, HE Mingming<sup>2</sup>, SUN Zhi<sup>1,2</sup>

(1.School of Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 2.Institute of Process Engineering of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 3.School of Metallurgy and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 4.Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China)

**Abstract:** A technique combining mechanical force and heating effect was adopted to selectively disassociate cathode material from spent lithium-ion batteries and roll the aluminum foil by adjusting processing parameters. The results show that a better disassociation effect can be obtained with the frequency of electric motor, air circulation fan and dissociation device at 40 Hz, 40 Hz and 50 Hz, respectively. The aluminum foil with particle size of -1.7 +0.075 mm is rolled to be spherical, and the cathode materials with particle size of -0.075+0.048 mm and -0.048 mm are rough on the surface and wrapped by organic binder. The final dissociation rate of cathode sheet can be up to 96.35%, and the cathode material can be recovered at a rate of 94.95% by single operation, with the content of Al impurity less than 0.15%. It is shown that this selective dissociation technique based on a combination of mechanic force and heating effect can actualize an efficient separation and sorting of cathode sheet, not only shortening the battery disposal process flow but also achieving efficient metal enrichment.

**Key words:** recycling of spent batteries; lithium iron phosphate; cathode sheet; aluminum foil; selective dissociation; efficient sorting; short process flow

随着锂电池产销量不断攀升,报废的锂电池量不断增加,作为新的“城市矿山”亟待处置<sup>[1-2]</sup>。锂电池

中的金属组分主要分布在正极片中,是报废动力电池金属材料回收的核心。正极材料与铝箔的结合强度

① 收稿日期: 2022-08-24

基金项目: 国家自然科学基金(51874269;51934006);中国科学院重点部署项目(ZDRM-CN-2020-1);中国科学院化学化工科学数据中心能力建设( WX145XQ07-12)

作者简介: 康飞(1988—),男,河北灵寿人,博士研究生,工程师,主要研究方向为锂电池高值循环利用。

通信作者: 孙峙(1982—),男,山东临朐人,博士,研究员,主要研究方向为电子废弃物高值循环利用。

大,分离困难<sup>[3-5]</sup>。破碎分选法易实现正极片大批量工业化处理<sup>[6-9]</sup>,且成本低,应用广泛。现有热解-破碎分选法进行极片分离时<sup>[10-11]</sup>,铝箔易发生过热氧化反应,得到的正极活性材料中杂质含量达到2%~5%,正极材料单次回收率仅85%~90%。基于此,本文研究机械力和温度耦合作用的解离设备工艺参数对解离效果的影响,在保证物料纯度的情况下,提高产品回收率,为极片解离分选提供技术支撑。

## 1 实验

### 1.1 实验材料

先将方形铝壳磷酸铁锂电池在5%NaCl溶液中浸泡120 h,然后自然晾干,拆解取一定量的正极片,见图1。将正极片置于180℃氮气氛围的烘箱内干燥30 min,脱离正极片上残留的电解液<sup>[12]</sup>,将正极材料(包含正极活性材料、导电剂和黏结剂)从极片上手工剥离,剩余的铝箔使用NaOH溶液完全溶解,过滤得到未溶解的固体物料烘干后归集到正极材料中,计算正极材料和铝箔的含量,结果见表1。



图1 磷酸铁锂电池正极片废料

表1 磷酸铁锂正极片成分(质量分数) %

正极材料	铝箔
86.2	13.8

### 1.2 实验系统

选择性解离系统主要包括喂料机构、选择性解离设备、集料器、脉冲收尘器、循环风机、控制系统等,如图2所示。其中喂料电机频率、循环风机频率、解离设备频率与喂料速度、解离时间、解离强度呈正相关。具体操作流程是:将200 g极片初步撕碎至5~10 cm,放到入料口,喂料机构将极片输送到选择性解离设备内,解离后的物料被送入集料器,集料器把解离后的物料降速后送到出料口,极少部分轻物料随循环风进入脉

冲除尘器;每次试验完毕,将收尘器中的正极材料放入解离物料中;实验时仍会有少量物料残存于系统内,无法取出。收集物料后,采用孔径为1.7 mm、0.075 mm、0.048 mm的套筛分离物料,并进行分析检测。

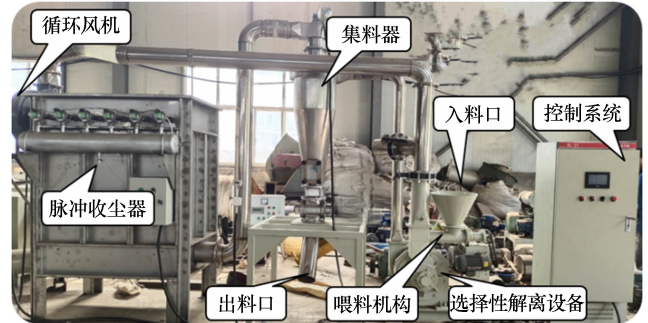
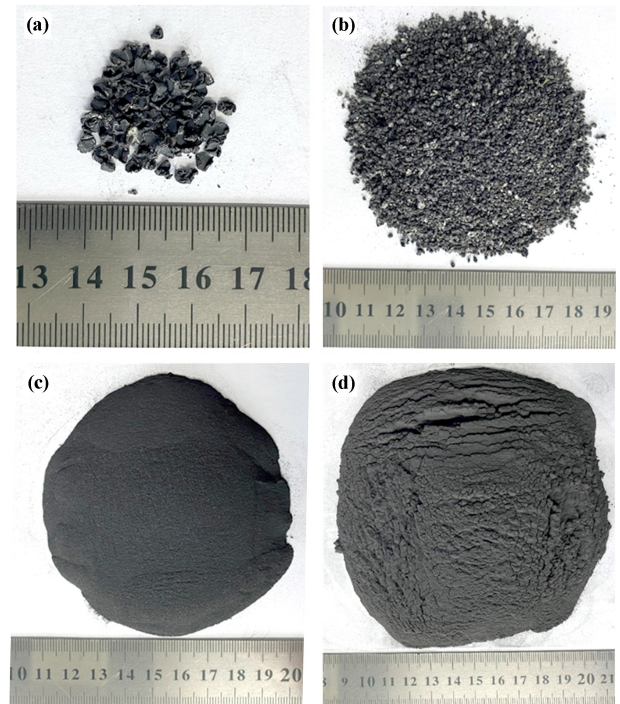


图2 选择性解离系统

图3为不同筛网孔径下所得产品的外观。由图3可以看出,极少量的极片没有解离,集中在+1.7 mm粒级中,铝颗粒主要富集在-1.7+0.075 mm粒级内,-0.075+0.048 mm粒级和-0.048 mm粒级均为高纯正极材料。



(a) +1.7 mm; (b) -1.7+0.075 mm; (c) -0.075+0.048 mm; (d) -0.048 mm

图3 筛分产品外观

以XRF检测Fe、P元素含量,表征回收的正极活性材料变化,其中Al元素代表杂质含量变化。将 $-X_{i-1}+X_i$ 区间的产物质量记为 $m_i$ (单位为g),表示粒径范围大于 $X_i$ 但小于 $X_{i-1}$ 区间的解离物料质量,总的

解离物料质量为：

$$m_{\text{总}} = m_1 + m_2 + \dots + m_n + m_{n+1} \quad (1)$$

$$y_i = \frac{m_i}{m_{\text{总}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中  $y_i$  表示  $-X_{i-1}+X_i$  粒级的占比。

铝箔具有较好的塑性和延展性,而正极材料的刚性好、延展性较差。在选择性解离设备作用下,依靠高速转子与固定不动的齿形内衬圈之间产生的剪切搓擦和冲击将正极材料从铝箔上分离。正极材料与铝箔之间以及正极材料颗粒与颗粒之间的黏合作用渐渐减弱直至消失,导致正极材料粉末脱落而富集在较细的粒径范围内。片状铝箔受到冲击卷曲成较大的类球形颗粒,所以铝箔在较粗的粒径范围内富集。这种选择性解离特性,实现了较粗粒级铝箔与细粒级正极材料的分离,剪切搓擦和冲击相结合使正极片在机械力和温度场耦合作用下避免了传统热解过程中铝箔发生的过氧化反应,且该过程不产生有机废气。

## 2 结果与讨论

### 2.1 喂料电机频率对正极片解离效果的影响

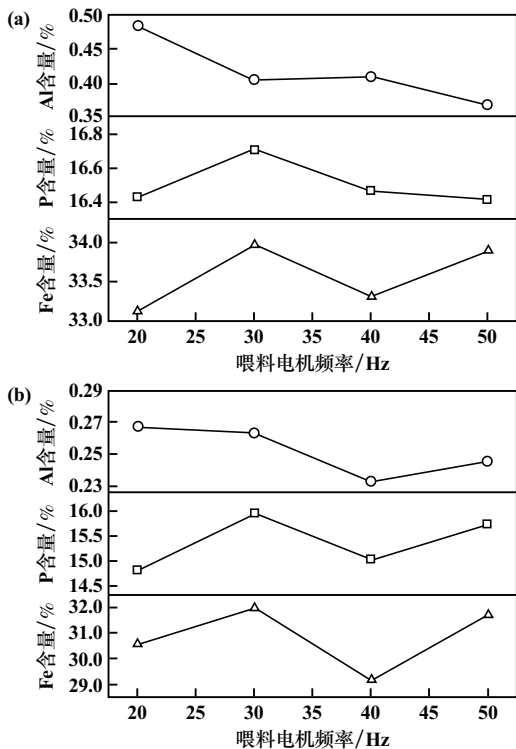
保持循环风机和解离设备频率均为 40 Hz,喂料电机频率对正极片解离效果的影响见图 4。图 4(a)表明,随着喂料电机频率增加,正极材料中 P 元素含量

呈先增加后减少趋势,Fe 元素含量呈先增加后减小再增加的趋势;杂质 Al 含量随着喂料电机频率增加而逐渐减少,最小值出现在 50 Hz 处。从图 4(b)可知,随着喂料电机频率增加,正极材料中 Fe、P 含量均呈现先增加后减少再增长的趋势;喂料电机频率 30 Hz 时,Fe、P 含量达到最大值;杂质 Al 含量最小值出现在 40 Hz 处。在喂料电机频率 30 Hz 条件下,  $-0.075+0.048$  mm 和  $-0.048$  mm<sup>2</sup> 个粒级回收产物中杂质 Al 含量均较低,而 Fe、P 元素含量最高,因此,选择喂料电机频率 30 Hz,对应电机转速为 840 r/min,此时解离效果较好。

工业生产过程中,需保持喂料速度适中,否则会出现解离不充分或者过粉碎的情况,导致解离效果较差。

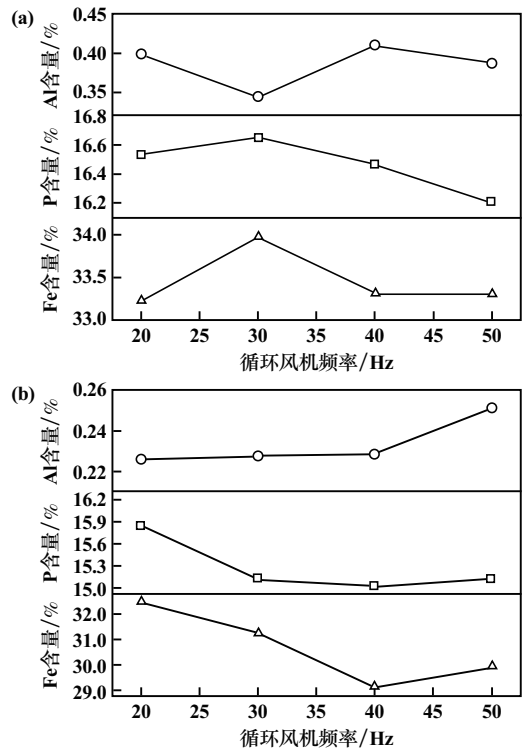
### 2.2 循环风机频率对正极片解离效果的影响

保持喂料电机和解离设备的频率均为 40 Hz,循环风机频率对正极片解离效果的影响见图 5。由图 5(a)可见,随着循环风机频率增加,正极材料中杂质 Al 含量先减少后增加随后再次减少,在循环风机频率 30 Hz 时,杂质 Al 含量出现最小值,此时正极材料中 Fe、P 含量最高,表明物料中正极活性材料含量达到最大值。由图 5(b)可见,随着循环风机频率增加,正极材料中杂质 Al 含量略微增加,其中在循环风机频率 20~40 Hz 区间,杂质 Al 含量基本平稳;但循环风机频率大于 40 Hz 后,杂质 Al 含量增加。与此相反的是 Fe、P 含量在 20~40 Hz 区间下降较快,40 Hz 后基本平稳。杂质



(a)  $-0.075+0.048$  mm 粒级; (b)  $-0.048$  mm 粒级

图 4 喂料电机频率对正极片解离效果的影响



(a)  $-0.075+0.048$  mm 粒级; (b)  $-0.048$  mm 粒级

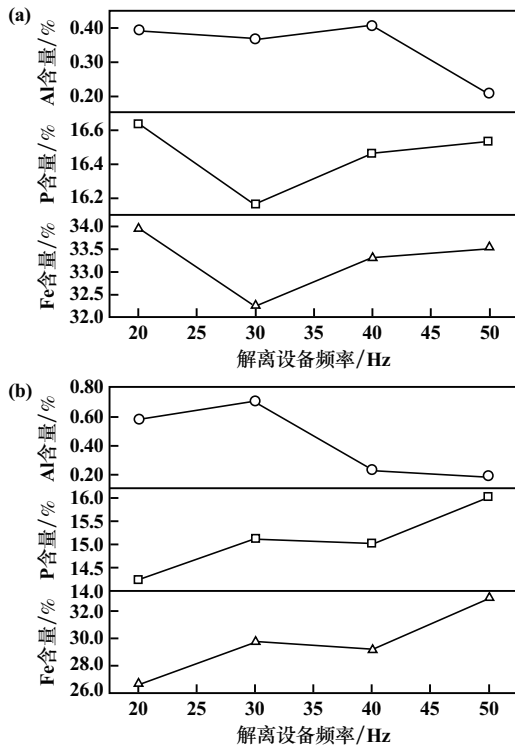
图 5 循环风机频率对正极片解离效果的影响

Al 含量最小值和 Fe、P 含量最大值均出现在 20 Hz 处。

对于-0.075+0.048 mm 和-0.048 mm 粒级的正极材料,在喂料电机频率和解离设备频率均为 40 Hz、循环风机频率 20~30 Hz(即循环风机转速为 1 160~1 740 r/min)时,所得产物中活性材料有较大值,杂质 Al 含量较低,选择性解离效果较好。随着循环风机频率增加,即循环风速变大,正极片在解离设备内作用时间逐渐变短,可能出现正极材料脱落不完全、铝箔搓擦球化不充分的情况,导致正极材料回收率低,同时杂质含量升高。

### 2.3 解离设备频率对正极片解离效果的影响

保持喂料电机和循环风机频率均为 40 Hz,解离设备频率对正极片解离效果的影响见图 6。由图 6(a)可知,随着解离设备频率增加,正极材料中 Fe、P 含量先减少后增加,在 20 Hz 处 Fe、P 元素达到最大值,表明此时所得产品中活性材料含量达到最大。解离设备频率在 20~40 Hz 区间内,正极材料 Al 杂质含量变化很小,40~50 Hz 区间内,Al 杂质含量迅速减少,50 Hz 时 Al 杂质含量有最小值。由图 6(b)可见,随着解离设备频率增加,正极材料中 Fe、P 含量均呈现逐步增长趋势,在 50 Hz 处回收物料中活性材料含量有最大值;在 20~30 Hz 区间范围内正极材料中的 Al 杂质略微增加,30~50 Hz 区间内,杂质 Al 含量逐步下降,在 50 Hz 处有最小值。



(a) -0.075+0.048 mm 粒级; (b) -0.048 mm 粒级

图 6 解离设备频率对正极片解离效果的影响

对于-0.075+0.048 mm 粒级和-0.048 mm 粒级正极材料,解离设备频率 50 Hz(即解离设备转速为 2 930 r/min)时,选择性解离效果较好。随着解离设备频率增加,即解离设备转速增加,解离设备作用强度增大,正极材料脱落及铝箔球化效果逐步优化,故选择解离设备频率 50 Hz,此时 Fe、P 含量最高,即产物中正极活性材料含量最高,同时杂质 Al 含量最低。

### 2.4 解离产物粒度及质量分布

优先考虑质量占比大于 50%的-0.048 mm 粒级物料,得到解离效果较好的 3 个条件(喂料电机/循环风机/解离设备频率分别为 30/40/40 Hz、40/20/40 Hz、40/40/50 Hz)下物料质量分布见表 2。

表 2 不同频率下不同粒级正极片解离物料质量分布

粒级/mm	不同频率下物料质量分布/g		
	30/40/40 Hz	40/20/40 Hz	40/40/50 Hz
+1.7	0.82	0.66	0.41
-1.7+0.075	32.77	34.34	32.82
-0.075+0.048	70.53	55.61	50.57
-0.048	91.25	103.94	113.30
合计	195.37	194.55	197.10

由表 2 可见,喂料电机频率 40 Hz、循环风机频率 40 Hz、解离设备频率 50 Hz 条件下,+1.7 mm 粒级未解离物料占比最少,约为 0.21%;此条件下解离物料中正极活性材料杂质含量最低,而解离产物中正极活性材料回收量最大,为 163.87 g,正极片解离效果最优。利用公式(1)和(2)计算得到最佳解离条件下各粒级产率及累计产率如图 7 所示。由图 7 可以看出,-1.7+0.075 mm 粒级产物(主要为铝颗粒)占比 16.65%。正极材料粒径一般在 0.050 mm 以下<sup>[13-14]</sup>,-0.075+0.048 mm 粒级部分物料为正极材料团聚体,说明正极材料已与铝箔分离,但部分正极颗粒在 PVDF 作用下仍以团聚体形式存在,该粒径占比为 25.66%;-0.048 mm 粒级产物占比为 57.48%,多为正极材料单体颗粒。

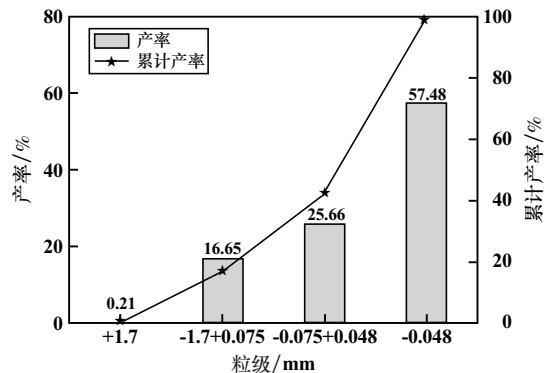


图 7 最佳解离条件下各粒级物料产率

## 2.5 正极片解离产物分布及物相分析

为研究正极片选择性解离效果及组成情况,对 $-0.075+0.048$  mm 粒级和 $-0.048$  mm 粒级正极材料进行了 SEM 分析和 EDS 面扫描分析,结果如图 8~11 所示。

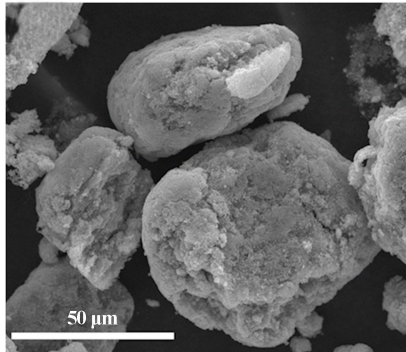


图 8  $-0.075+0.048$  mm 粒级正极材料 SEM 图

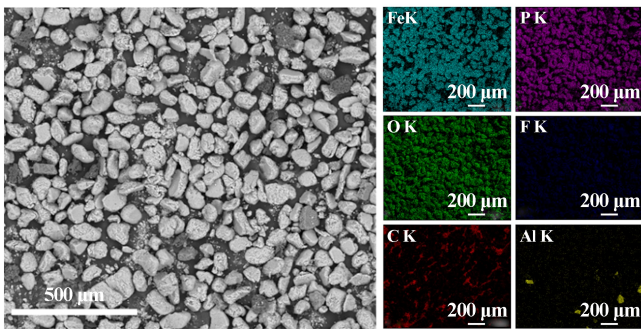


图 9  $-0.075+0.048$  mm 粒级正极材料 EDS 面扫图

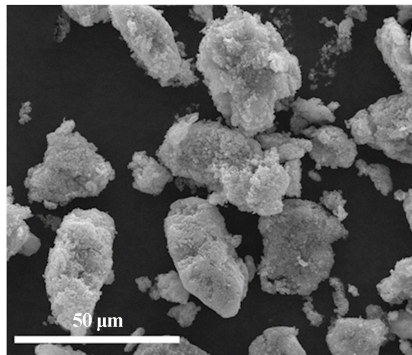


图 10  $-0.048$  mm 粒级正极材料 SEM 图

$-0.075+0.048$  mm 粒级正极材料颗粒与铝箔已完全分离,正极材料在黏结剂作用下形成团聚体,且团聚体表面粗糙,被有机黏结剂包裹,正极材料团聚体之间有较多孔隙。解离后正极材料主要元素为 Fe、P、O,并有少量的大颗粒杂质 Al,通过 C 和 F 元素分布看出,解离后的正极材料表面残留大量 PVDF 黏结剂,部分颗粒连接在一起,这也是 $-0.075+0.048$  mm 粒级正极材料有较大团聚体的主要原因。

$-0.048$  mm 粒级正极材料大部分为小颗粒,与商

用正极材料颗粒尺寸相当,颗粒表面粗糙,被有机黏结剂包裹。解离后物料主要元素为 Fe、P、O,且分散性比 $-0.075+0.048$  mm 粒级内 Fe、P、O 元素要好,所得物料中有少量小颗粒杂质 Al,通过 C 和 F 元素分布看出,解离后的正极材料表面残留 PVDF 黏结剂,正极材料解离充分,解离效果较好。

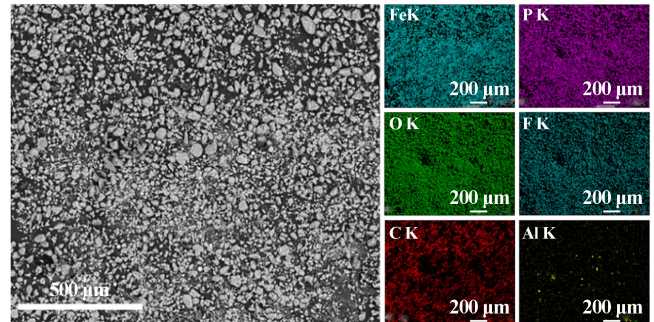


图 11  $-0.048$  mm 粒级正极材料 EDS 面扫图

由解离得到的正极材料 X 射线衍射图谱如图 12 所示。回收的 $-0.075+0.048$  mm 粒级和 $-0.048$  mm 粒级正极材料与市售的磷酸铁锂衍射峰位置基本保持一致,解离所得  $\text{LiFePO}_4$  正极粉料为正交晶系橄榄石结构。其余部分衍射峰位置与磷酸铁重合,所得正极活性材料中有磷酸铁物相,该物相为正交晶系,空间群为 Pnma,推测可能是电池失效后锂离子难以回到正极或氯化钠溶液深度放电过程中形成,此时  $\text{LiFePO}_4$  出现 Li 空位缺陷,Fe 占据 Li 位,导致  $\text{Fe}^{2+}$  氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ ,电池电荷存储容量出现损失。XRD 谱图中没有其他明显的杂峰存在,该正极材料晶体结构相对完整。

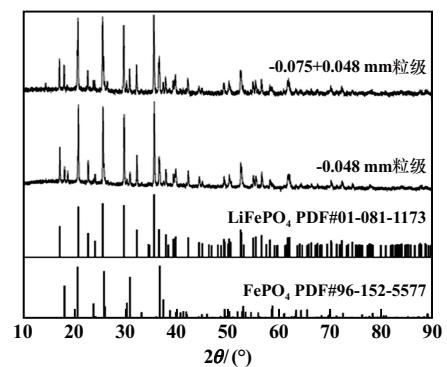


图 12 正极材料 X 射线衍射图谱

## 2.6 正极材料回收率

解离物料可以看作是铝箔与正极材料的混合矿物体系,以正极材料脱离率及分选难易程度来评价解离效果<sup>[15]</sup>。解离物料中所有的物料分为连生体和单体,连生体主要是指未解离的正极片和未充分解离的铝

箔,单体包括解离的正极材料,所得正极材料质量占解离物质总质量的百分比即为解离率。通过 ICP 检测最佳解离条件下 $-0.075+0.048$  mm 粒级和 $-0.048$  mm 粒级正极材料中铝杂质含量,分别为 0.12% 和 0.10%,此时正极片解离率和正极材料回收率计算如下:

$$\eta = \frac{m_3 \times P_3 + m_4 \times P_4}{M \times \delta} \quad (3)$$

$$\alpha = \frac{m_3 \times P_3 + m_4 \times P_4}{Q \times \delta} \quad (4)$$

式中  $\eta$  为正极片解离率,%;  $\alpha$  为正极材料回收率,%;  $M$  为解离物料总重,取 197.10 g;  $-0.075+0.048$  mm 粒级正极材料质量为  $m_3$ (g),纯度  $P_3$  为 99.88%;  $-0.048$  mm 粒级正极材料质量为  $m_4$ ,纯度  $P_4$  为 99.9%; 正极片总重  $Q$  为 200 g,正极片中正极材料的原始含量  $\delta$  为 86.2%。

利用公式(3)~(4)计算得到正极片的解离率为 96.35%,正极材料单次回收率为 94.95%。与现有工业处理技术相比(见表3),本文的选择性解离技术效果较优,适宜规模化应用。

表3 不同处理技术解离效果对比

处理技术	解离率/%	回收率/%	杂质铝含量/%	能耗/kW	处理能力/(kg·h <sup>-1</sup> )
现有技术	90~92	85~90	2~5	23~25	300
选择性解离	96.35	94.95	<0.15	18	300

### 3 结 论

1) 通过机械力-温度耦合调控,实现解离物料颗粒的形貌调控,使片状铝箔物料更加趋近球形,正极材料粒度更小,强化两者差异,实现高效分选。

2) 最佳解离条件为:喂料电机频率 40 Hz、循环风机频率 40 Hz、解离设备频率 50 Hz,即喂料电机、风机、解离设备转速分别在 1 120 r/min、2 320 r/min 和 2 930 r/min,此时正极片的解离效果较好,解离率为 96.35%,材料单次回收率为 94.95%,杂质 Al 含量小于 0.15%。

3) 最佳解离条件下,+1.7 mm 粒级未解离正极片占比 0.21%, $-1.7+0.075$  mm 粒级解离物料为铝颗粒,占比 16.65%; $-0.075+0.048$  mm 粒级解离物料大部分为正极材料团聚体,占比 25.66%; $-0.048$  mm 级粒产物多为正极材料单体颗粒,占比 57.48%。

4)  $-0.075+0.048$  mm 粒级和 $-0.048$  mm 粒级正

极材料中主要元素有 Li、Fe、P、O、C、F 等,还有少量 Al 杂质,正极材料颗粒表面粗糙,被有机黏结剂包裹,解离后的正极材料物相含有  $\text{LiFePO}_4$  和  $\text{FePO}_4$ 。

### 参考文献:

- [1] Dewulf J, Vorst G, Denturck K, et al. Recycling rechargeable lithium ion batteries: Critical analysis of natural resource savings [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2010,54(4):229-234.
- [2] CHANG T C, YOU S J, YU B S, et al. A material flow of lithium batteries in Taiwan [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009,163(2-3):910-915.
- [3] 欧阳石保,李 强,陈若葵,等. 酸浸-浮选法分离废旧锂电池正极片中铝箔和正极物料的研究 [J]. 矿冶工程, 2020,40(3):87-90.
- [4] Priyono S, Sari T D, Ramlan, et al. Effect of polymer binders on the electrochemical Performance of Al-doped lithium titanate electrode [J]. Journal of Physics: Conference Series, 2019,1282:012056.
- [5] 高 勇,朱华炳,祖 磊,等. 废动力锂电池正极材料与集流体的分离研究 [J]. 电源技术, 2019,43(8):1266-1269.
- [6] 卢世杰,周宏喜,郎平振,等. 动力电池电芯破碎试验研究 [J]. 矿冶工程, 2021,41(5):166-169.
- [7] ZHONG X, LIU W, HAN J, et al. Pneumatic separation for crushed spent lithium-ion batteries [J]. Waste Management, 2020,118:331-340.
- [8] Or T, Gourley S W D, Kaliyappan K, et al. Recycling of mixed cathode lithium-ion batteries for electric vehicles: Current status and future outlook [J]. Carbon Energy, 2020,2(1):6-43.
- [9] 周 旭,朱曙光,次西拉姆,等. 废锂离子电池负极材料的机械分离与回收 [J]. 中国有色金属学报, 2011,21(12):3082-3086.
- [10] Lombardo G, Ebin B, Foreman M, et al. Incineration of EV Lithium-ion batteries as a pretreatment for recycling-Determination of the potential formation of hazardous by-products and effects on metal compounds [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020,393:122372.
- [11] YUN L, LIN H D, SHUI L, et al. Metallurgical and mechanical methods for recycling of lithium-ion battery pack for electric vehicles [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2018,136:198-208.
- [12] ZHONG X, LIU W, HAN J, et al. Pyrolysis and physical separation for the recovery of spent  $\text{LiFePO}_4$  batteries [J]. Waste Management, 2019,89:83-93.
- [13] HSIEH H W, WANG C H, HUANG A F, et al. Green chemical delithiation of lithium iron phosphate for energy storage application [J]. Chemical Engineering Journal, 2021,418:129191.
- [14] 付元鹏. 微波辅助废旧锂电池电极材料有价金属提取与重组基础研究 [D]. 徐州:中国矿业大学化工学院, 2021.
- [15] 刘建远,陈 蓁. 矿物解离问题:进展与现状 [J]. 国外金属矿选矿, 1992(4):1-11.

引用本文: 康 飞,王天雅,赵玉娟,等. 锂电池正极废料选择性解离与高效分选技术研究 [J]. 矿冶工程, 2023,43(1):123-128.