

氧化焙烧预处理对废旧磷酸铁锂电池负极材料回收的影响^①

李海森, 阮丁山, 张鹏, 孟志远, 周游, 李强

(广东邦普循环科技有限公司, 广东 佛山 528137)

摘要:为了解决废旧磷酸铁锂电池粉中正、负极材料难浮选分离的问题,采用氧化焙烧预处理磷酸铁锂电池粉,再通过浮选分离磷酸铁锂正、负极材料。结果表明,与未预处理电池粉相比,磷酸铁锂电池粉经500℃氧化焙烧处理30min后浮选所得负极石墨产品碳品位从47.63%提高至97.70%,正极产品中碳品位由24.00%降至1.01%,分选效果明显增强。未预处理的电池粉表面存在蛛网状长碳链有机物,使得电池正、负极材料发生粘连,浮选分离效果较差;通过氧化焙烧预处理,能有效消除正、负极材料上的长碳链有机物,增强正、负极材料间表面性质差异,强化浮选分离效率,实现废旧磷酸铁锂电池粉中石墨负极材料的回收。

关键词:废旧电池回收;磷酸铁锂;负极回收;氧化焙烧;表面改性;浮选;石墨负极

中图分类号: X705

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2024.04.020

文章编号: 0253-6099(2024)04-0105-04

Effect of Oxidative Roasting Pretreatment on Recycling of Anode Materials from Spent Lithium Iron Phosphate Batteries

LI Haisen, RUAN Dingshan, ZHANG Peng, MENG Zhiyuan, ZHOU You, LI Qiang

(Guangdong Brunp Recycling Technology Co., Ltd., Foshan 528137, Guangdong, China)

Abstract: Cathode and anode materials in spent lithium iron phosphate battery powder are difficult to be separated by flotation. In order to solve this problem, it was proposed that lithium iron phosphate battery powder was pretreated by oxidative roasting, and then subjected to a flotation process for separation between the cathode and anode materials of lithium iron phosphate. The results show that after lithium iron phosphate battery powder is pretreated by oxidative roasting at 500 °C for 30 minutes, the subsequent flotation process can lead to the graphite-based anode material with carbon grade up from 47.63% to 97.70%, and the cathode material with carbon grade down from 24.00% to 1.01%, presenting a significant separation effect. In comparison, the battery powder without pretreatment has cobweb-like long carbon-chain organic matter on its surface, which causes adhesion between cathode and anode materials of batteries, resulting in poor separation effect by flotation. The pretreatment of oxidative roasting can effectively eliminate the long carbon-chain organic matter on those cathode and anode materials, thus enhancing the difference in surface properties between cathode and anode materials. As a result, the enhanced flotation separation effect makes graphite-based anode material recycled from spent lithium iron phosphate batteries.

Key words: recycling of spent battery; lithium iron phosphate; recycling of anode material; oxidative roasting; surface modification; flotation; graphite-based anode material

磷酸铁锂电池具有优异的循环性能和安全性能,在电池市场中的份额不断增加。受电池使用寿命限制,未来市场中磷酸铁锂电池的报废总量会不断攀升^[1-5]。电池作为高污染物,如果不能合理处理,会对环境产生极大污染;此外,电池中富含高价值金属以及

石墨等材料,合理回收可以创造良好效益。因此,从环境保护和资源利用两方面考虑,都需要对废旧电池进行回收处理^[6-7]。目前,磷酸铁锂电池的回收利用主要集中在电池正极材料修复再生以及对电池中的Li、Fe、P元素进行回收,对负极石墨材料的回收^[8-11]报道

① 收稿日期: 2024-02-19

作者简介: 李海森(1997—),男,重庆人,硕士研究生,主要从事矿石分选及废旧锂电池资源化利用研究。E-mail: 547819064@qq.com

通信作者: 阮丁山(1987—),男,江西九江人,博士,工程师,主要从事废旧锂离子电池资源化利用研究。E-mail: rds@brunp.com.cn

较少。为完善磷酸铁锂电池全组分回收利用体系,本文采用氧化焙烧预处理、浮选分离方法,对磷酸铁锂电池负极石墨进行回收,为后续磷酸铁锂电池全组分回收提供技术支撑。

1 试验原料及试验装置

1.1 试验试剂及设备

试剂:捕收剂煤油(淄博宝君有限责任公司,工业级,纯度50%),起泡剂2#油(湖南明珠选矿药剂有限责任公司,工业级,纯度50%),调整剂BP01(广东邦普循环科技有限公司自主研发)。

试验仪器:0.75L-XFD型浮选机(吉林探矿设备厂),扫描电镜(Nova Nano SEM 450,赛默飞世尔科技有限公司),HCS-140型红外碳硫分析仪(上海德凯仪器有限公司),KSL-1200X-M型马弗炉(合肥科晶材料技术有限公司),Mastersizer 2000激光粒度仪(马尔文公司)。

1.2 试验原料

试验原料由广东邦普循环科技有限公司回收的废旧磷酸铁锂电池经放电、拆解、破碎、打粉、筛分等流程后获得,取代表性原料分别进行元素分析、XRD分析和扫描电镜分析,结果分别见表1及图1~3。

表1 废旧磷酸铁锂电池粉主要元素(质量分数) %

C	Li	Fe	P	Cu	Al	其他
34.18	2.66	24.15	12.77	0.25	1.20	24.79

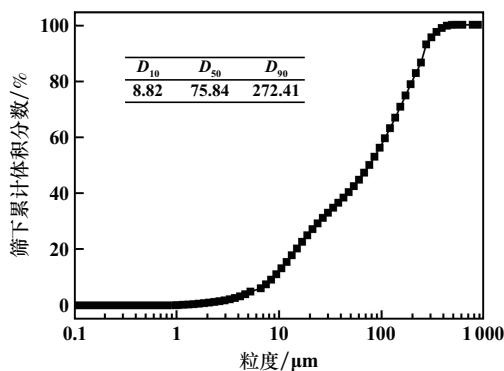


图1 废旧磷酸铁锂电池粉粒度分布图

1.3 焙烧试验

称取120 g磷酸铁锂电池粉,置于宽×长×高为5 cm×7 cm×4 cm的方形坩埚中,放入马弗炉中,在升温速率5 °C/min条件下由室温(25 °C)升至预定焙烧温度,维持预定焙烧时间,然后自然冷却至室温,将物料从马弗炉中取出。

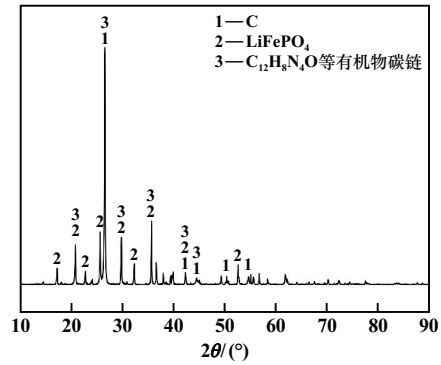


图2 废旧磷酸铁锂电池粉原料XRD图谱

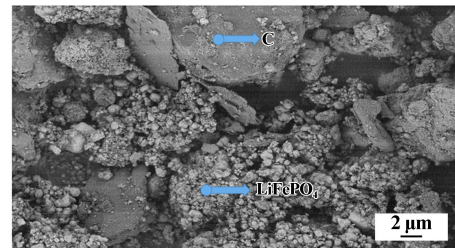


图3 废旧磷酸铁锂电池粉原料SEM图

1.4 浮选试验

称取焙烧预处理后的磷酸铁锂电池粉100 g,置于750 mL浮选槽中,加入去离子水至指定液面,设定浮选机搅拌转速1 998 r/min,依次加入BP01、煤油、2#油,待药剂与物料充分混合后,开启充气与刮泡刮板(充气量0.05 m³/h),其中刮出泡沫为浮选精矿(负极石墨材料),留在搅拌槽中的矿浆为浮选尾矿(正极材料),浮选试验所得产品经过滤烘干后分别称重,经化学元素分析后计算回收率。浮选工艺流程见图4。

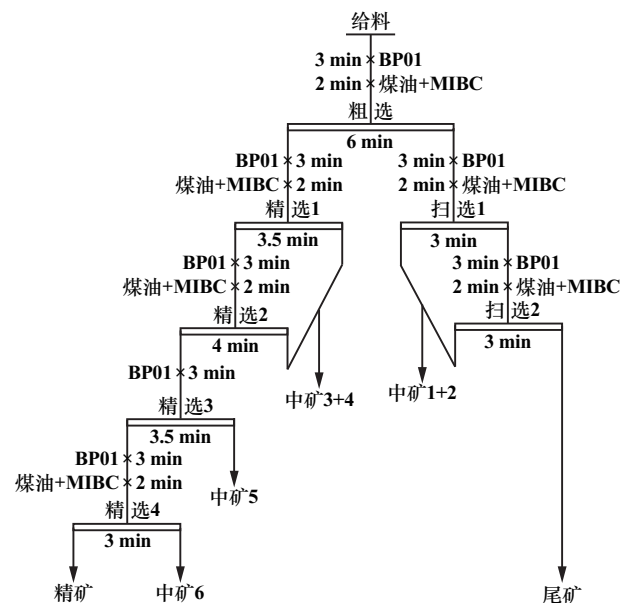


图4 浮选工艺流程

2 试验结果与讨论

2.1 条件试验

2.1.1 焙烧温度试验

空气气氛条件下,焙烧时间 30 min,研究了焙烧温度对磷酸铁锂电池粉分选指标的影响,结果如图 5 所示。由图 5 可知,随着焙烧温度升高,精矿碳品位和回收率先增加后基本维持稳定。与未焙烧预处理的原料相比,磷酸铁锂电池粉经 500 °C 氧化焙烧处理后浮选所得负极石墨产品碳品位从 47.63% 升至 97.70%,正极产品碳品位由 24.00% 降至 1.01%,浮选分离效果明显;焙烧温度超过 500 °C 后,精矿品位和回收率基本不变,尾矿碳品位先下降后上升,这是因为在较高温度下,电池粉中长碳链有机物及碳包覆膜基本被消除,正极材料亲水性得到恢复,但继续升高温度无法进一步增强正极材料亲水性,浮选所得精矿品位基本维持稳定。焙烧温度过高会导致磷酸铁锂材料热解出更小粒度的颗粒,比表面积很大的颗粒易于吸附在石墨表面,使得较小粒度的石墨无法上浮而进入尾矿中。综合考虑,适宜的焙烧预处理温度为 500 °C,此条件下通过浮选开路试验可获得碳品位 97.70%、回收率 76.05% 的石墨精矿。

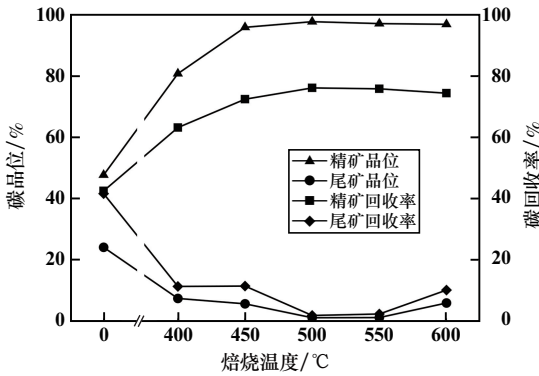


图 5 焙烧温度对磷酸铁锂电池粉分选指标的影响

2.1.2 焙烧时间试验

焙烧温度 500 °C,其他条件不变,探究了焙烧时间对磷酸铁锂电池粉分选指标的影响,结果如图 6 所示。由图 6 可知,随着焙烧时间延长,电池粉浮选所得尾矿产品碳品位均不超过 1.53%,石墨精矿产品碳品位先增大后维持不变。随着焙烧时间延长,电池粉中正、负极材料表面的长碳链有机物分解程度不断加深,焙烧时间超过 30 min 后,电池粉中正、负极材料表面的长碳链有机物基本被分解,再继续延长焙烧时间不会提高精矿产品碳品位;石墨精矿碳回收率先增大后减小,主要原因是随着焙烧时间延长,空气中的氧气先与长

碳链有机物反应,浮选效果变好,长碳链有机物基本被分解后,部分石墨材料会与氧气反应(反算的原矿碳品位下降),造成碳回收率下降。综合考虑,氧化焙烧时间 30 min 为宜。

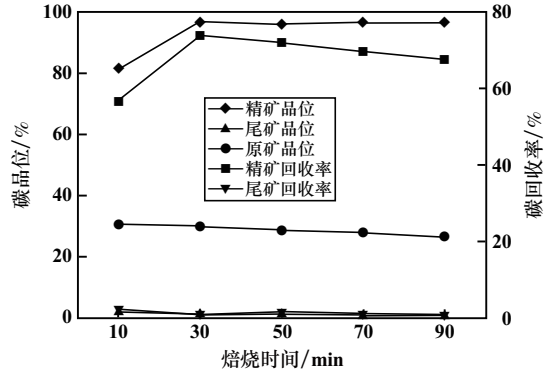


图 6 焙烧时间对磷酸铁锂电池粉分选指标的影响

2.2 机理分析

2.2.1 焙烧温度对电池粉物相的影响

不同焙烧温度下所得磷酸铁锂电池粉物相分析结果如图 7 所示。由图 7 可知,焙烧温度 400 °C 时,焙烧后物料主要物相为 LiFePO_4 、 C 、 $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{O}$ 等;焙烧温度 450 °C 时,物料中 LiFePO_4 物相仍未改变,但长碳链有机物物相基本消失,表明电池粉正、负极间的长碳链有机物得到了分解;焙烧温度超过 500 °C 后, LiFePO_4 被氧化破坏为 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 和 Fe_2O_3 ,物料中主要物相为 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 Fe_2O_3 和 C 。

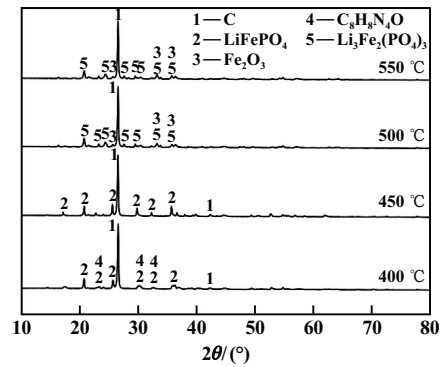
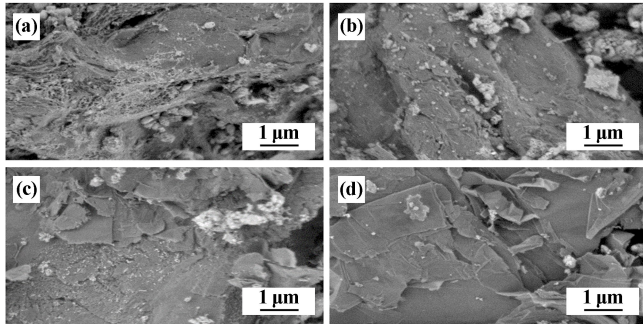


图 7 不同焙烧温度下磷酸铁锂电池粉物相分析结果

2.2.2 不同焙烧温度下磷酸铁锂电池粉 SEM 分析

不同焙烧温度下磷酸铁锂电池粉 SEM 照片如图 8 所示。由图 8 可知,焙烧温度 400 °C 时,电池材料表面存在大量蛛网状物质,正极材料和负极石墨粘连程度很高,导致浮选所得石墨产品碳品位和回收率较低;焙烧温度 450 °C 时,电池粉表面蛛网状物质明显减少,但仍有部分正极材料黏附于石墨材料表面,证实了正极材料的黏附使得部分石墨无法上浮,尾矿碳品

位增加;焙烧温度 500 ℃ 时,正、负极材料黏附程度进一步降低,电池粉表面碳链有机物被有效分解,石墨表面变得更光滑,与正极材料间的粘连程度更弱,正、负极浮选分离效果较好;焙烧温度更高时,正极材料被热解为很小粒度的颗粒黏附于负极材料表面,证实了焙烧温度超过 500 ℃ 后浮选尾矿碳品位有所增加,恶化了浮选效果。



(a) 400 ℃; (b) 450 ℃; (c) 500 ℃; (d) 550 ℃

图 8 不同焙烧温度下磷酸铁锂电池粉 SEM 照片

2.2.3 焙烧时间对电池粉物相的影响

不同焙烧时间下磷酸铁锂电池粉物相分析结果如图 9 所示。由图 9 可知,焙烧时间 10 min 时,焙烧后电池粉主要物相为 LiFePO_4 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、C 和 $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{O}$ 等;焙烧时间 30 min 时, LiFePO_4 的氧化程度不断增加, LiFePO_4 及长碳链 $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{O}$ 衍射峰基本消失,其主要物相为 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 和 C;焙烧时间超过 50 min 后,电池粉中 Fe_2O_3 衍射峰增多, LiFePO_4 氧化程度进一步加深,其主要物相为 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、C、 Fe_2O_3 。由此可知,焙烧 30 min 后可以基本实现石墨表面长碳链有机物的分解。

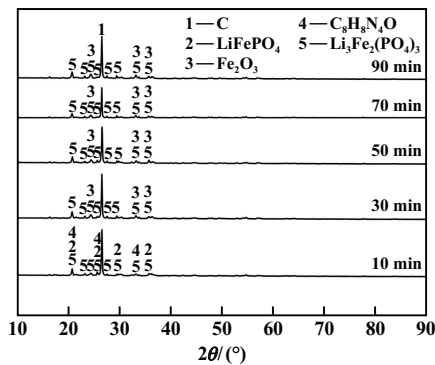
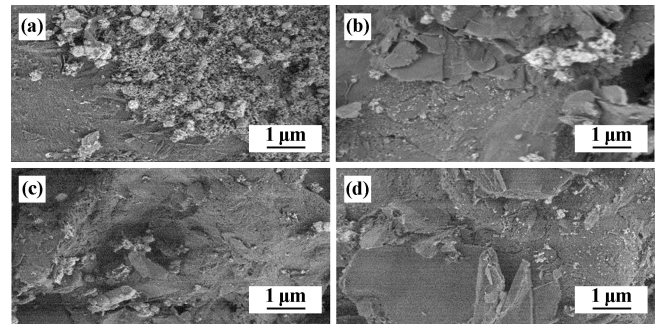


图 9 不同焙烧时间下磷酸铁锂电池粉物相分析结果

2.2.4 不同焙烧时间下电池粉 SEM 分析

不同焙烧时间下磷酸铁锂电池粉物料 SEM 照片如图 10 所示。由图 10 可知,焙烧时间 10 min 时,电池粉表面存在大量蜂窝状物质,致使正极材料与石墨

发生粘连;焙烧时间 30 min 时,蜂窝状物质基本消失,正极材料与石墨粘连程度减弱;随着焙烧时间进一步延长,大颗粒磷酸铁锂材料被分解为小颗粒,其正极材料结构被破坏。由此可知,焙烧 30 min 后可以基本实现石墨表面长碳链等有机物的分解。



(a) 10 min; (b) 30 min; (c) 50 min; (d) 70 min

图 10 不同焙烧时间下磷酸铁锂电池粉 SEM 照片

3 结 论

1) 合理控制氧化焙烧预处理条件,能有效去除磷酸铁锂电池粉中长碳链有机物,降低正、负极材料的粘连,增强浮选回收效果,适宜的氧化焙烧温度为 500 ℃、焙烧时间为 30 min。该条件下通过开路浮选能得到碳品位 97.70%、回收率 76.05% 的石墨精矿,尾矿中碳品位低于 1.53%。

2) 焙烧温度超过 500 ℃ 后, LiFePO_4 正极材料氧化分解为 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 和 Fe_2O_3 ;焙烧温度过高会造成磷酸铁锂正极材料分解产生更多细粒物质,恶化浮选效果;氧化焙烧时间过长,会造成石墨材料被氧化,碳回收率降低。

参考文献:

- [1] 姚健,刘朝阳,王海,等. 正负极混合宏量回收废旧磷酸铁锂电池的探索[J]. 储能科学与技术, 2022,11(12):3759-3767.
- [2] GEORGI-MASCHLER T, FRIEDRICH B, WEYHE R, et al. Development of a recycling process for Li-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2012,207:173-182.
- [3] HE L P, SUN S Y, MU Y Y, et al. Recovery of lithium, nickel, cobalt, and manganese from spent lithium-ion batteries using l-tartaric acid as a leachant[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017,5(1):714-721.
- [4] 谭义勇. 浅析磷酸铁锂电池[J]. 信息记录材料, 2019,20(6):50-51.
- [5] 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.
- [6] 曹贺,闻雷,郭震强,等. 炭材料在低温型磷酸铁锂材料中的应用分析及展望[J]. 新型炭材料, 2022,37(1):46-58.

(下转第 114 页)

- [5] SCHIAVI P G, ALTIMARI P, BRANCHI M, et al. Selective recovery of cobalt from mixed lithium ion battery wastes using deep eutectic solvent[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 417:129249.
- [6] TRAN M K, RODRIGUES M-T F, KATO K, et al. Deep eutectic solvents for cathode recycling of Li-ion batteries[J]. *Nature Energy*, 2019, 4(4):339-345.
- [7] LUO Y, OU L, YIN C. A green and efficient combination process for recycling spent lithium-ion batteries[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 396:126552.
- [8] WANG S, ZHANG Z, LU Z, et al. A novel method for screening deep eutectic solvent to recycle the cathode of Li-ion batteries[J]. *Green Chemistry*, 2020, 22(14):4473-4482.
- [9] CHEN Y, LU Y, LIU Z, et al. Efficient dissolution of lithium-ion batteries cathode LiCoO₂ by polyethylene glycol-based deep eutectic solvents at mild temperature[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(31):11713-11720.
- [10] ROLDÁN-RUIZ M J, FERRER M L, GUTIÉRREZ M C, et al. Highly efficient p-toluenesulfonic acid-based deep-eutectic solvents for cathode recycling of li-ion batteries[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(14):5437-5445.
- [11] CHEN Y, WANG Y, BAI Y, et al. Significant improvement in dissolving lithium-ion battery cathodes using novel deep eutectic solvents at low temperature[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(38):12940-12948.
- [12] TANG S, ZHANG M, GUO M. A novel deep-eutectic solvent with strong coordination ability and low viscosity for efficient extraction of valuable metals from spent lithium-ion batteries[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(2):975-985.
- [13] LU Q, CHEN L, LI X, et al. Sustainable and convenient recovery of valuable metals from spent li-ion batteries by a one-pot extraction process[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(41):13851-13861.
- [14] MA C, SVÄRD M, FORSBERG K. Recycling cathode material LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ by leaching with a deep eutectic solvent and metal recovery with antisolvent crystallization[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2022, 186:106579.
- [15] LI H, CHEN N, LIU W, et al. A reusable deep eutectic solvent for the regeneration of Li and Co metals from spent lithium-ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 966:171517.
- [16] LUO Y, OU L, YIN C. Extraction of precious metals from used lithium-ion batteries by a natural deep eutectic solvent with synergistic effects[J]. *Waste Management*, 2023, 164:1-8.
- [17] 何喜红,王薪尧,崔雅茹,等. 磷酸基低共熔溶剂浸出钴酸锂中的金属元素[J]. *中国有色金属学报*, 2022, 32(11):3448-3455.
- [18] CHEN Y, LIU C, WANG Y, et al. Efficient recovery of valuable metals from lithium-ion battery cathodes using phytic acid-based deep eutectic solvents at a mild temperature[J]. *Energy & Fuels*, 2023, 37(7):5361-5369.
- [19] CHEN L, CHAO Y, LI X, et al. Engineering a tandem leaching system for the highly selective recycling of valuable metals from spent Li-ion batteries[J]. *Green Chemistry*, 2021, 23(5):2177-2184.
- [20] PEETERS N, BINNEMANS K, RIAÑO S. Solvometallurgical recovery of cobalt from lithium-ion battery cathode materials using deep-eutectic solvents[J]. *Green Chemistry*, 2020, 22(13):4210-4221.
- [21] PACHUTA K G, PENTZER E B, SEHIRLIOGLU A. Cation deficiency associated with the chemical exfoliation of lithium cobalt oxide[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, 102(9):5603-5612.
- [22] CHANG X, FAN M, GU C F, et al. Selective extraction of transition metals from spent LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O₂ cathode via regulation of coordination environment[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2022, 61(24):e202202558.
- [23] ZHU A, BIAN X, HAN W, et al. The application of deep eutectic solvents in lithium-ion battery recycling: A comprehensive review[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2023, 188:106690.
- 引用本文: 邱思,何喜红. 二元羧酸低共熔溶剂浸出钴酸锂中金属元素的研究[J]. *矿冶工程*, 2024, 44(4):109-114.

(上接第108页)

- [7] 郭慧芳,程树国,郑舒. 从电解液看磷酸铁锂动力电池失效[J]. *电池*, 2023, 53(5):549-553.
- [8] 鲁俊雀,黄宁湘,刘勇奇,等. 磷酸铁锂正极粉选择性提锂[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2023(12):32-37.
- [9] TANG S J, YANG Z Y, ZHANG M, et al. A simple green method for in-situ selective extraction of Li from spent LiFePO₄ batteries by synergistic effect of deep-eutectic solvent and ozone[J]. *Environmental Research*, 2023, 239, Part2:117393.
- [10] ZHAO T Y, RAJASHEKHAR M, Harshit M, et al. Direct selective leaching of lithium from industrial-grade black mass of waste lithium-ion batteries containing LiFePO₄ cathodes[J]. *Waste Management*, 2023, 171:134-142.
- [11] WEN Q Q, LIU Q S. High-selective lithium extraction from spent LiFePO₄ by battery roasting-water leaching method[J]. *Jom*, 2023, 75(9):3655-3662.
- 引用本文: 李海森,阮丁山,张鹏,等. 氧化焙烧预处理对废旧磷酸铁锂电池负极材料回收的影响[J]. *矿冶工程*, 2024, 44(4):105-108.