重液分选在废旧磷酸铁锂电池回收处理中铜铝颗粒分离的应用研究*

吴纪龙[1]，黄自力[1]，肖骁[2]，肖硕[2]

（1.武汉科技大学 资源与环境工程学院， 湖北 武汉 430081；
2.湖南顺华新能源科技有限公司， 湖南 长沙 410012）

摘要：针对采用风力比重分选方法回收磷酸铁锂电池中铜、铝颗粒时分选精度不高的问题，对来自某工厂电池破碎分选系统的电芯破碎筛分后的铜铝混合物、风力比重分选后的铜粒产品、铝粒产品分别进行重液分选。试验结果表明，当重液密度为2.95 g/cm^3，固液比为0.35 g/mL时，粒径大于0.630 mm的铜铝混合物的Al回收率达到96.99%，Cu回收率达到99.72%；粒径为0.630～0.104 mm的铜铝混合物的Al回收率达到97.62%，Cu回收率达到90.02%；铜粒产品的Al回收率达到96.44%，Cu回收率达到99.83%；粒径大于0.630 mm的铝粒产品其Al回收率达到99.66%，Cu回收率达到98.52%，粒径为0.630～0.125 mm的铝粒产品的Al回收率达到90.60%，Cu回收率达到96.46%。大粒径的原料经重液分选可得到铜和铝，小粒径的原料经重液分选可将铜、铝分开。研究结果为后序黑粉和金属颗粒的分选提供了基础。

关键词：废旧磷酸铁锂电池；资源化回收；物理分选；重液分选

中图分类号：X705；TD982 **文献标识码**：A **文章编号**：1005-2763(2026)03-0313-09

Research on the Application of Heavy Liquid Separation for Copper-Aluminum Particle Separation in the Recycling of Spent Lithium Iron Phosphate Batteries

WU Jilong[1], *HUANG Zili*[1], *XIAO Xiao*[2], *XIAO Shuo*[2]

(1.School of Resources and Environmental Engineering,
Wuhan University of Science and Technology, Wuhan, Hubei 430081, China;
2.Hunan Shunhua New Energy Technology Co., Ltd., Changsha, Hunan 410012, China)

Abstract: Aiming at the problem of low separation accuracy when recovering copper and aluminum particles from lithium iron phosphate batteries by wind specific gravity separation method, heavy liquid separation was conducted on three samples: the copper-aluminum mixture obtained after crushing and screening of battery cells from a factory's battery crushing and sorting system, as well as the copper product and aluminum product obtained from air gravity separation. The results show that at a heavy liquid density of 2.95 g/cm^3 and a solid-liquid ratio of 0.35 g/mL, the aluminum recovery rates of the copper-aluminum mixture vary with particle size. For particles $>$0.630 mm, the Al and Cu recovery rates reach 96.99% and 99.72%, respectively; for particles of 0.630-0.104 mm, the corresponding values are 97.62% and 90.02%. The recovery rates of aluminum and copper are 96.44% and 99.83%, respectively. The aluminum recovery rate of particles greater than 0.630 mm reaches 99.66%, and the copper recovery rate reaches 98.52%. The aluminum recovery rate for particles in the 0.630-0.125 mm size range reaches 90.60%, and the copper recovery rate reaches 96.46%. Copper and aluminum can be obtained from raw materials via heavy liquid separation, and separated from raw materials using the same method. The research results provide a basis for the subsequent separation of black powder and metal particles.

Key words: Spent lithium iron phosphate battery, Resource recovery, Physical sorting, Heavy liquid separation

---

* **收稿日期**：2025-03-27
基金项目：甘肃省重大科技专项项目(25ZDLD003)
作者简介：吴纪龙(2000—)，男，重庆合川人，硕士研究生，主要从事二次资源综合利用研究。E-mail：wujilong2830601115@163.com
通信作者：黄自力(1965—)，男，湖南永州人，博士，教授，主要从事尾矿、冶金渣等二次资源综合利用研究。E-mail：huangzili@wust.edu.cn

0 引言

锂离子电池具有能量密度高、无记忆效应、低自放电率、轻便等特点,在很多方面都有应用[1-3]。近年来,随着新能源的兴起,锂离子电池快速更新迭代,产生了大量的废旧电池。如果这些电池得不到有效回收,将导致大量资源浪费,并造成环境污染。

预处理是废旧锂电池固相再生和湿法冶金的上游工艺,包括电池的放电、破碎、物理分选[4-5]等工序。物理分选是指采用浮选、磁选、风选、电选等方法[6-7],利用电池中各组分在可浮性、磁性、密度、导电性等性质上的差异实现组分的精准分离,产出多种有回收价值的物质,如铝制外壳、电解液、正负极活性材料、正负极铝箔和铜箔等[8]。ZHONG 等[9]使用特殊的 Z 字形的气动隔板对电池破碎产物进行风力分选,实现了集流体和隔膜的高精度分离。BI 等[10]采用涡电流分选技术从磷酸铁锂电池破碎物中同时分选出了铜、铝粒。

电池正负极铜、铝箔的高精度分选在环保和经济上有重要意义。一方面,高品位的铜铝颗粒产品可用作下游产业的优质原材料,有较高的经济价值。另外,回收废旧电池中的铜、铝可以减少对原生矿物的需求,减轻环境污染,符合绿色发展的时代要求。目前分选电池正负极铜铝主要采用的工艺为机械处理和物理分选相结合[11],主要包括破碎、筛分脱粉、比重分选 3 个核心步骤。通过多次破碎和研磨工艺对极片进行脱粉处理,剥离附着于铜铝箔表面的极粉,并通过筛分将大多数的极粉回收,最终利用铜、铝密度的差异,通过风力比重分选实现铜铝箔的精准分离[12]。何双华等[13]设计了立式风选机,建立了铜铝颗粒的风选数学模型,根据不同悬浮速度来进行分离。刘浩然等[14]利用主动脉动气流装置对物料进行气流重力分选,借助对脉动频率、气流流速及给料速率的调整,实现了对废旧锂离子电池中铜箔与铝箔的有效分离。然而,金属颗粒密度较大,导致风力比重分选能耗较高,且此方法产出的铜、铝产品纯度也不够高[15]。

重液分选属于重力分选的一种,通过密度介于两种固体物质之间的重液使固体物质上浮或下沉,达到分选的目的,重液包括有机重液和无机重液,常见的有机重液包括四溴乙烷、三溴甲烷、二碘甲烷等,常见的无机重液包括杜列液(HgI_2+KI 溶液)、克列里奇液(HCOOTI+$CH_2(COOTI)_2$ 溶液)等。有研究证明了将重液分选应用于电池回收的合理性,HAMMAD 等[16]将无机重液应用到电池回收的物理分选中,借助实验室微型离心装置,实现了正极活性材料钴酸锂(LCO)、磷酸铁锂(LFP)、三元锂(NCM)、锰酸锂(LMO)、负极活性材料(石墨)多种物质的相互分离。

研究以电芯破碎筛分后的铜铝混合物、风力比重分选后的铜粒产品、铝粒产品为原料,采用有机重液分选铜、铝箔颗粒,并重点考察了固液比、重液密度、粒径大小对分选效果的影响。重液可反复利用,不消耗电力,对设备要求低。试验结果表明,产品纯度明显优于风力比重分选。

1 试验

1.1 试验原料与试剂

试验所用原料来自某磷酸铁锂电池回收厂,是同一破碎分选系统不同结点的产物,分别为:电芯破碎筛分后的铜铝混合物,风力比重分选后的铜粒产品、铝粒产品,主要组分为铜箔、铝箔、黑粉(正负电极活性材料)。原料中各组分含量不一,粒级分布不同,对上述 3 种试样进行粒级筛分分析,结果见表 1。

表 1 试验原料的筛分结果

Table 1 Sieve analysis results of experimental raw materials

粒级/mm	质量分数/%			各粒级成分特征		
	风选前铜铝混合物	铜粒产品	铝粒产品	风选前铜铝混合物	铜粒产品	铝粒产品
>0.630	45.48	93.29	60.34	铜(铝)粒为主,黑粉很少。	铜(铝)粒为主,黑粉很少。	铜(铝)粒为主,黑粉很少。
0.630~0.125	28.43	6.71	28.95	黑粉、铜(铝)粒混合。	铜(铝)粒为主,黑粉很少。	黑粉、铜(铝)粒混合。
0.125~0.104	25.08	0.00	8.78	黑粉、铜(铝)粒混合。	无	黑粉
0.104~0.074	0.65	0.00	0.48	黑粉	无	黑粉
<0.074	0.36	0.00	1.45	黑粉	无	黑粉

由表 1 可知,铜、铝颗粒主要分布在粗粒级,电池黑粉主要分布在细粒级。3 种样品中,铜铝混合物中超过 0.630 mm 粒级的主要为铜、铝颗粒,黑粉很少;0.630~0.104 mm 粒级为黑粉、铜、铝颗粒混

合;小于 0.104 mm 粒级的主要为黑粉。铜粒产品中超过 0.125 mm 粒级的主要为铜、铝颗粒,且铜颗粒比铝颗粒多,没有低于 0.125 mm 粒级的颗粒。铝粒产品中超过 0.630 mm 粒级的主要为铝、铜颗粒,且铝颗粒比铜颗粒多;0.630~0.125 mm 粒级为黑粉、铜、铝颗粒混合;小于 0.125 mm 粒级的主要为黑粉。3 种原料中,小于 0.104 mm 粒级的主要为黑粉且占比很小,可作为黑粉回收处理。

试验试剂包括四溴乙烷、四氯化碳、无水乙醇、丙酮,均为分析纯,由国药集团化学试剂有限公司生产。

1.2 试验原理

1.2.1 自由沉降

单个颗粒在广阔的介质空间中独自沉降称作自由沉降。固体颗粒在液体中自由沉降的速度取决于颗粒和液体性质。颗粒的自由沉降末速计算公式为:

$$v_0=\sqrt{\frac{\pi d(\delta-\rho)g}{6\psi\rho}} \tag{1}$$

式中:v_0 为颗粒的自由沉降末速,m/s;g 为重力加速度,m/s^2;d 为固体颗粒粒径,m;δ 为固体密度,kg/m^3;ρ 为液体密度,kg/m^3;ψ 为阻力系数,它是颗粒形状和雷诺数 Re 的函数,在颗粒达到沉降末速后,ψ 为常数。

(1) $\delta>\rho$ 时,则颗粒在液体中下沉;$\delta<\rho$ 时,则颗粒上浮。固体颗粒与液体之间密度差异越大,下沉或上浮的速度越大;固体颗粒与液体之间密度差异越小,下沉或上浮的速度越小。

(2) 颗粒粒径 d 越大,下沉或上浮的速度越大;颗粒粒径 d 越小,下沉或上浮的速度越小。

1.2.2 干扰沉降

颗粒沉降速度除受到自由沉降因素支配外,还受容器器壁及周围颗粒所引起的附加因素的影响。矿粒成群地在有限介质空间里沉降,这种沉降形式称为干扰沉降。

颗粒干扰沉降时所受到的阻力包括机械阻力和介质阻力,大小主要取决于介质中固体颗粒的体积含量,以固体容积浓度 λ 表示:

$$\lambda=\frac{V_g}{V}\times 100\% \tag{2}$$

式中:λ 为固体容积浓度,%;V_g 为悬浮液内固体颗粒所占体积,m^3;V 为悬浮液中固体与液体的体积之总和,m^3。

假设粒群为均匀粒群(密度、粒度均相同的粒群),干扰沉降公式为:

$$v_g=\sqrt{\frac{\pi d(\delta-\rho)}{6\psi\rho}g(1-\lambda)^k}=v_0(1-\lambda)^{k/2} \tag{3}$$

式中:v_g 为颗粒的干扰沉降末速,m/s;k 为与矿粒性质有关的经验指数。

由式(3)可知:固体容积浓度 λ(固体所占体积/总体积)越大,颗粒下沉或上浮的速度越小。

另外,当颗粒群的粒度级别过宽时,对于其中粒度大的颗粒,其周围粒群与介质构成了重悬浮液,从而使颗粒的沉降环境变成了液-固两相流悬浮体,其密度大于介质的密度,因此,颗粒将受到比分散介质更大的浮力作用。

1.3 试验方法

1.3.1 试验步骤

(1) 筛分。首先对原料进行筛分,依据各原料的粒度和成分特征,分为粗粒级、细粒级及黑粉,不同粒级分开试验。其中,粗粒级是指粒级较粗,铜铝为主的颗粒;细粒级是指粒级中等,铜铝黑粉混合的颗粒;黑粉是指粒级较小,几乎只有黑粉,铜铝含量较少,达到作为黑粉回收要求的颗粒。筛分的主要目的是防止形成重悬浮液形式的干扰沉降。

(2) 清洗。样品中有微细黑粉,微细黑粉粒径很小,在重液中移动缓慢,与重液构成重悬浮液,极大影响了分选的效率和精度。微细黑粉由于静电作用吸附在颗粒表面,过筛不能将其去除,只有用液相进行清洗。

因为样品中有石墨等疏水性物质,故采用无水乙醇、丙酮、四氯化碳等作清洗剂。将铜、铝颗粒加入清洗剂中,搅拌 5 min,使微细黑粉从颗粒表面脱离,静置 5 min,再将“粉尘-清洗剂”悬浮液与铜、铝颗粒筛滤分离。筛上物重液分选,筛下浊液过滤,滤液为清洗剂,回用,滤渣为黑粉,回收。

(3) 重液配制。用四溴乙烷与四氯化碳配制不同密度的重液。由于四溴乙烷密度为 2.97 g/cm^3,四氯化碳密度为 1.60 g/cm^3,故重液的密度可在 2.97~1.60 g/cm^3 之间进行调节。

分选对象中各组分的密度是重液配制的重要依据,各组分密度见表 2,其中正极材料(主要成分磷酸铁锂)、负极材料(主要成分石墨)的压实密度通过比重瓶法测得。

表 2 试样中各组分的密度

Table 2 Density of various components in the sample

g/cm³

铜箔	铝箔	正极材料	负极材料
8.91	2.70	3.35	2.21

基于表 2 分析,密度大于 2.7 g/cm³ 的重液,可实现铜、铝颗粒的精确分离;密度在 2.2～2.7 g/cm³ 的重液,可实现铝、石墨颗粒的精确分离。

(4) 重液分选。将清洗后待分选的物料倒入配制好的重液中,搅拌 10 min,静置至液体澄清。澄清后用筛网捞出上浮物,用筛网沥干下沉物。

1.3.2 试验流程

(1) 粗粒级试样重液分选流程。

对于铜粒产品、粒径大于 0.630 mm 的铝粒产品、粒径大于 0.630 mm 的铜铝混合物等粗粒级试样,均采用如图 1 所示的分选流程。重液密度大于 2.7 g/cm³。

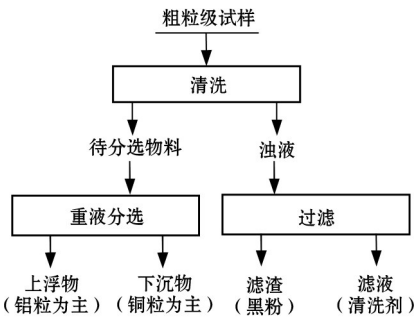


图 1 粗粒级试样分选流程

Fig.1 Separation process of coarse-grained samples

(2) 细粒级试样重液分选流程。

对于 0.630～0.104 mm 的铜铝混合物、0.630～0.125 mm 的铝粒产品等较细粒级的试样,采用如图 2 所示的分选流程。两种重液的密度分别为 2.2～2.7 g/cm³、大于 2.7 g/cm³。

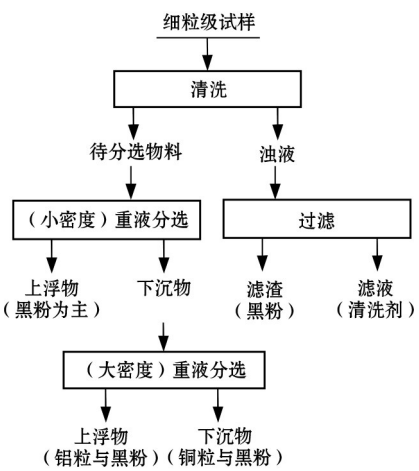


图 2 细粒级试样分选流程

Fig.2 Separation process of fine-grained samples

2 结果与讨论

2.1 重液密度对分选的影响

对铜铝混合物进行重液分选,在固液比为 0.35 g/mL 的条件下,考察重液密度对铜铝回收率的影响,结果如图 3 所示。由图 3 可以看出,随着重液密度的增加,大于 0.630 mm 粒级试样中铜的回收率变化不明显,这是因为铜的密度较大,重液密度的变化对铜粒下降速度影响有限。铝的回收率呈现先上升后平稳的趋势。重液密度为 2.85 g/cm³ 时,铝回收率达 96.39%,继续提高重液密度,铝回收率变化不明显。随着重液密度升高,重液与铝的密度差变大,铝颗粒上浮速度变快,分选效果变好。

随着重液密度的增加,0.630～0.104 mm 粒级试样中铜的回收率变化不明显,铝的回收率呈现先上升后平稳的趋势。重液密度为 2.9 g/cm³ 时,铝回收率达 96.98%,继续提高重液密度,铝回收率变化不明显。

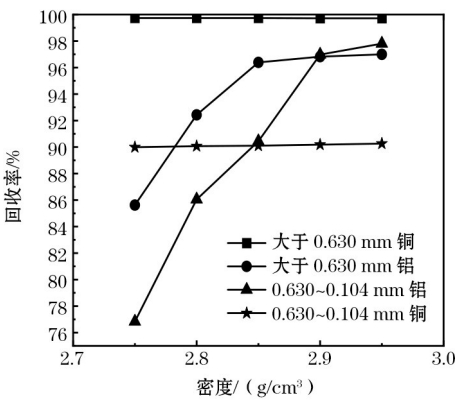


图 3 重液密度对铜铝回收率的影响

Fig.3 Effect of density of heavy liquid on the recovery rates of copper and aluminum

在固液比为 0.35 g/mL 的条件下,考察重液密度对各产品品位的影响,结果见表 3。由表 3 可知,分选大于 0.630 mm 粒级的试样,重液密度大于 2.85 g/cm³ 时,上浮物铝的品位在 94.78%以上,下沉物铜的品位在 96.9%以上;分选 0.630～0.104mm 粒级的试样,重液密度大于 2.9 g/cm³ 时,上浮物铝的品位在 54.86%以上,下沉物铜的品位在 8.52%以上。

综合考虑铜和铝的回收率、品位等因素,确定大于 0.630 mm 粒级试样分选的重液密度在 2.85 g/cm³ 以上为宜,0.630～0.104 mm 粒级试样分选的重液密度在 2.9 g/cm³ 以上为宜。

表 3 重液密度对铜铝品位的影响

Table 3 Effect of density of heavy liquid on grades of copper and aluminum

重液密度/(g/cm³)	品位/%			
	大于 0.630 mm 上浮物铝品位	大于 0.630 mm 下沉物铜品位	0.630～0.104 mm 上浮物铝品位	0.630～0.104 mm 下沉物铜品位
2.75	84.19	96.92	43.46	8.50
2.80	90.89	96.92	48.68	8.51
2.85	94.78	96.92	51.16	8.52
2.90	95.21	96.90	54.86	8.52
2.95	95.38	96.90	55.33	8.53

2.2 固液比对分选的影响

对铜铝混合物进行重液分选,在重液密度为 2.95 g/cm³ 的条件下,考察固液比对铜铝回收率的影响,结果如图 4 所示。由图 4 可以看出,随着固液比的增加,大于 0.630 mm 粒级试样中铜的回收率呈现先平稳后降低再平稳的趋势。当固液比为 0.35 g/mL 时,铜的回收率为 99.72%,继续增加固液比到 0.4 g/mL,铜的回收率下降到 98.10%,再增加固液比,铜回收率变化不大。大于 0.630 mm 粒级试样中铝的回收率随固液比增加而降低,当固液比从 0.25 g/mL逐步提高到 0.45 g/mL 时,铝回收率从 97.35%下降至 96.15%。这是因为大于 0.630 mm 的大颗粒之间有较多空隙,这些空隙占据了颗粒的空间,当增加固液比时,颗粒在有限空间内分散不开,并形成阻隔层,阻碍了颗粒的运动,导致铜的回收率下降。

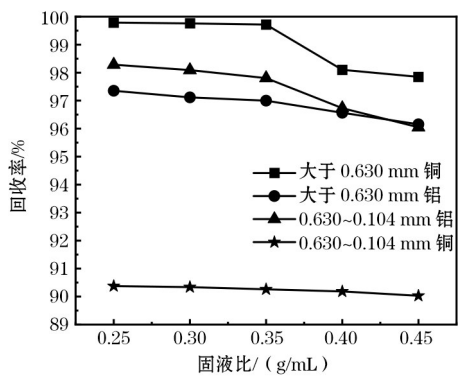


图 4 固液比对铜铝回收率的影响

Fig.4 Effect of solid-to-liquid ratio on the recovery rates of copper and aluminum

0.630～0.104 mm 粒级试样中铜的回收率随固液比增加有少许下降。当固液比从 0.25 g/mL 逐步提高到 0.45 g/mL,铜回收率从 90.38%下降至 90.03%,变化不明显。铝的回收率随固液比增加呈现先平稳后降低的趋势,当固液比为 0.35 g/mL 时,铝的回收率为 97.80%,继续增加固液比到 0.45 g/mL,铝的回收率下降至 96.05%。这是因为 0.630～0.104 mm 粒级试样中有较多黑粉,黑粉容易黏附于铜铝颗粒而影响分选效果,增加固液比,加剧了黑粉的黏附现象,导致铝的回收率下降。

在重液密度为 2.95 g/cm³ 的条件下,考察固液比对各产品品位的影响,结果见表 4。由表 4 可知,当固液比为 0.35 g/mL 时,粒径大于 0.630 mm 上浮物铝品位为 95.38%,粒径大于 0.630 mm 下沉物铜品位为 96.90%;0.630～0.104 mm 上浮物铝品位为 55.33%,0.630～0.104 mm 下沉物铜品位为 8.53%。

综合考虑铜和铝的回收率、品位等因素,分选大于 0.630 mm 粒级试样与 0.630～0.104 mm 粒级试样时,适宜的固液比都为 0.35 g/mL。

表 4 固液比对铜铝品位的影响

Table 4 Effect of solid-to-liquid ratio on grades of copper and aluminum

固液比/(g/mL)	品位/%			
	大于 0.630 mm 上浮物铝品位	大于 0.630 mm 下沉物铜品位	0.630～0.104 mm 上浮物铝品位	0.630～0.104 mm 下沉物铜品位
0.25	95.73	96.97	55.33	8.54
0.30	95.50	96.94	55.33	8.54
0.35	95.38	96.90	55.33	8.53
0.40	94.96	95.33	54.72	8.52
0.45	94.55	95.09	54.34	8.51

2.3 最佳条件分选试验结果

2.3.1 粗粒级试样

分选粗粒级试样的分选条件为:固液比 0.35 g/mL,重液密度 2.95 g/cm³。分选结果见表 5、表 6、表 7。由 3 种试样的分选结果可知,铜铝混合物经重液分选可获得铝品位 98.08%的上浮物和铜品位 98.12%的下沉物,铝的回收率为 96.99%,铜的回收率为 99.72%;铜粒产品经重液分选可获得铝品位 99.15%的上浮物和铜品位 99.1%的下沉物,铝的回收率为 96.44%,铜的回收率为 99.83%;粒径大于 0.630 mm 铝粒产品经重液分选可获得铝品位 99.13%的上浮物和铜品位 99.05%的下沉物,铝的回收率为 99.66%,铜的回收率为 98.52%。3 种试样中的黑粉占比都很少,下沉物的铜品位和回收率、上浮物的铝品位和回收率都达到了较高的水平。

表 5 大于 0.630 mm 粒级铜铝混合物的分选结果

Table 5 Separation results of copper-aluminum mixture with particle size over 0.630 mm

产品	产率/%	品位/%				回收率/%			
		C	$LiFePO_4$	Cu	Al	C	$LiFePO_4$	Cu	Al
上浮物(铝)	33.41	0.54	0.85	0.53	98.08	51.67	39.56	0.27	96.99
下沉物(铜)	66.21	0.12	0.23	98.12	1.53	22.75	21.21	99.72	2.99
清洗出黑粉	0.38	23.50	74.11	0.97	1.42	25.58	39.23	0.01	0.02

表 6 铜粒产品分选结果

Table 6 Separation results of copper particle products

产品	产率/%	品位/%				回收率/%			
		C	$LiFePO_4$	Cu	Al	C	$LiFePO_4$	Cu	Al
上浮物(铝)	18.94	0.11	0.06	0.68	99.15	9.43	1.83	0.16	96.44
下沉物(铜)	80.27	0.03	0.02	99.10	0.85	10.89	2.57	99.83	3.51
清洗出黑粉	0.79	22.30	75.32	1.05	1.33	79.68	95.60	0.01	0.05

表 7 大于 0.630 mm 粒级铝粒产品的分选结果

Table 7 Separation results of aluminum particle products with particle size over 0.630 mm

产品	产率/%	品位/%				回收率/%			
		C	$LiFePO_4$	Cu	Al	C	$LiFePO_4$	Cu	Al
上浮物(铝)	70.28	0.11	0.16	0.60	99.13	27.66	15.47	1.45	99.66
下沉物(铜)	28.93	0.06	0.09	99.05	0.80	6.21	3.58	98.52	0.33
清洗出黑粉	0.79	23.40	74.47	1.11	1.02	66.13	80.95	0.03	0.01

2.3.2 细粒级试样

分选细粒级试样分选的固液比为 0.35 g/mL。经风选后的 0.630～0.125 mm 粒级的铝粒产品经 2.5 g/cm^3 的重液分选可得到黑粉,但 0.630～0.104 mm 粒级铜铝混合物经 2.5 g/cm^3 的重液分选得到的上浮物中有较多的铝,故只用 2.95 g/cm^3 的重液分选。

分选结果见表 8、表 9。由两种试样的分选结果可知,0.630～0.104 mm 粒级铜铝混合物经 2.95 g/cm^3 重液分选得到的上浮物主要为铝和黑粉,下沉物主要为黑粉和铜;铝的回收率为 97.62%,铜的回收率为 90.02%。0.630～0.125 mm 粒级铝粒产品经 2.5 g/cm^3 重液分选得到的上浮物中铜、铝含量仅有 0.3%和 1.45%,可作为黑粉回收。下沉物继续经 2.95 g/cm^3 重液分选得到的上浮物主要为黑粉和铝,下浮物主要为黑粉和铜;铝的回收率为 90.60%,铜的回收率为 96.45%。0.125～0.104 mm 粒级铝粒产品成分分析结果见表 10,铜、铝含量仅有 2%和 1.19%,可作为黑粉回收。

表 8 0.630～0.104 mm 铜铝混合物分选结果

Table 8 Separation results of copper-aluminum mixture with particle size of 0.630－0.104 mm

产品	产率/%	品位/%				回收率/%			
		C	$LiFePO_4$	Cu	Al	C	$LiFePO_4$	Cu	Al
上浮物(铝)	26.12	31.03	11.10	2.54	55.33	70.82	4.33	9.71	97.62
下沉物(铜)	72.08	4.07	86.95	8.53	0.45	25.64	93.65	90.02	2.20
清洗出黑粉	1.80	22.50	74.97	1.01	1.52	3.54	2.02	0.27	0.18

表 9 0.630～0.125 mm 铝粒产品分选结果

Table 9 Separation results of aluminum particle products with particle size of 0.630－0.125 mm

产品	产率/%	品位/%				回收率/%			
		C	$LiFePO_4$	Cu	Al	C	$LiFePO_4$	Cu	Al
2.50 g/cm^3 上浮物	33.35	32.07	66.18	0.30	1.45	63.08	31.17	1.68	7.74
2.95 g/cm^3 上浮物	29.47	11.50	68.92	0.30	19.28	19.99	28.68	1.48	90.60
2.95 g/cm^3 下沉物	35.28	6.93	76.53	16.30	0.24	14.41	38.13	96.45	1.32
清洗出黑粉	1.90	22.45	75.21	1.22	1.12	2.52	2.02	0.39	0.34

表 10 0.125～0.104 mm 铝粒产品检测结果

Table 10 Composition testing results of aluminum particle products with particle size of 0.125 -0.104 mm %

C	$LiFePO_4$	Cu	Al
20.26	76.55	2.00	1.19

2.3.3 电池厂风选数据对比

经对重液分选检测结果的计算,并结合工厂铜粒、铝粒产品的产率,可得出工厂风选的结果,见表 11。

由风选结果可知,铜粒产品的 Cu 品位为 79.68%,铝粒产品的 Al 品位为 44.10%,与重液分选有较大差距。风力分选 Cu 回收率为 77.87%,Al 回收率为 72.51%,使用重液分选铜铝混合物时,粗粒级 Cu、Al 回收率分别提高了 21.85 个百分点和 24.48 个百分点,细粒级 Cu、Al 回收率分别提高了 12.15 个百分点和 25.11 个百分点。

表 11 工厂风力分选结果

Table 11 Wind separation results in the plant

产品	产率/%	品位/%				回收率/%			
		C	$LiFePO_4$	Cu	Al	C	$LiFePO_4$	Cu	Al
铜粒产品	46.20	0.22	0.62	79.68	19.47	2.68	1.77	77.87	27.49
铝粒产品	53.80	6.86	29.59	19.45	44.10	97.32	98.23	22.13	72.51

2.4 细粒级颗粒的聚集及解决方法

对比粗、细粒级试样的分选检测结果发现,同种试样的细粒级 Cu、Al 回收率较其粗粒级都有一定程度的下降。产生这种现象的原因一是因为粒径越小,颗粒沉降速度越慢,颗粒沉降时的动能小,则更容易受到其他颗粒干扰。另外,从细粒级试样的分选检测结果可以看出,石墨和磷酸铁锂虽然也有分开的趋势,但回收率都不高,这说明石墨、磷酸铁锂相互聚集成团,且粒径较小的铜、铝颗粒也会和石墨、磷酸铁锂相互聚集,导致 Cu、Al 回收率下降。

2.4.1 细粒级颗粒聚集机理

由于细粒级物料具有很大的比表面积,是一个热力学不稳定体系,故细粒物料之间的粘附可自发产生,且由于范德华力使颗粒之间相互依附,常呈现无选择性的聚集状态。

经典 DLVO 理论通过综合考虑颗粒间的范德华力和静电斥力来解释分散体系中胶体凝聚稳定机制。当静电斥力大于范德华吸引力,胶体保持稳定;反之,当静电斥力小于范德华吸引力时,发生凝聚作用。

在重液体系的有机液相中,离子强度较低,颗粒表面电荷的双电层被压缩,静电排斥力显著减弱,范德华力成为物料聚集的核心因素。

2.4.2 用分散剂消除聚集

空间位阻理论可用于解决有机溶剂体系内颗粒凝聚的问题[17]。该理论中分散剂分子一端为亲水基团,附着在颗粒表面,一端为亲油链段,溶解在有机溶剂中。分散剂分子在颗粒表面形成空间位阻,克服范德华力,防止团聚。

选用磷酸三丁酯(TBP)作为分散剂,在固液比为 0.35 g/mL,重液密度为 2.95 g/cm^3,并分别添加 1%、2%、3%、4%的磷酸三丁酯条件下,对 0.630～0.104 mm 粒级的铜铝混合物进行重液分选试验,分选结果见表 12。

表 12 磷酸三丁酯含量对 0.630～0.104 mm 铜铝混合物 Cu、Al 回收率的影响

Table 12 Effect of TBP content on the recovery rates of Cu and Al in 0.630 -0.104 mm Cu-Al mixture

TBP 含量/%	回收率/%	
	Cu	Al
0	90.02	97.62
1	92.64	97.63
2	93.07	97.98
3	92.75	97.97
4	92.42	97.81

由表 12 中的分选结果可知,在磷酸三丁酯含量为 2%时,对比空白组 Cu 的回收率提高了 3.05 个百分点,Al 的回收率提高了 0.36 个百分点,分选效果得到改善。然而,磷酸三丁酯的加入会导致重液黏度上升,从而降低分选效率,未来可通过离心分选的方法来强化分选效果。

3 成本分析

重液分选电池铜铝粒的主要成本包括:购置重液及损耗、设备及维护、能源消耗等。购置重液是工艺投产的最大成本,由武汉吉业升化工有限公司于 2025 年 4 月给出的工业级四溴乙烷价格为 1 元/kg,重液使用过程中会有损耗,可采用水冲洗法、溶剂萃

取法和热蒸发法等方法回收四溴乙烷,减少损耗。分选设备可使用结构简单、易维护的分选槽,同时配备搅拌、振动、自动滤网等装置,能耗远低于风力分选。

4 结论

本研究以某电池回收厂的电芯破碎筛分后的铜铝混合物、风力比重分选后的铜粒产品、铝粒产品为研究对象,通过原料性质分析和重液分选试验,获得了重液分选磷酸铁锂电池中铜、铝颗粒的关键工艺条件,取得了较为理想的分离指标,主要结论如下。

(1) 电芯破碎颗粒成分复杂,粒级范围大,给重液分选造成了困难。大于 0.630 mm 粒级的颗粒其黑粉含量少,经重液分选可以直接得到高品位的铜、铝颗粒。小于 0.630 mm 粒级的颗粒中存在较多的黑粉,增加了分选难度。为了提高分选效率以及防止细粒级颗粒形成的重悬浮液对粗粒级分选产生干扰,通常将小于 0.630 mm 粒级的颗粒和大于 0.630 mm 粒级的颗粒分别进行重液分选。

(2) 将粗、细粒级铜铝混合物分别进行重液分选,粗粒级颗粒分选的重液密度应在 2.85 g/cm^3 以上,固液比为 0.35 g/mL;细粒级颗粒分选的重液密度应在 2.9 g/cm^3 以上,固液比为 0.35 g/mL。在此条件下,可获得较优的铜铝分离指标。

(3) 在粗、细粒级的最佳分选条件下,分别对 3 种原料进行重液分选试验,铜铝混合物大于 0.630 mm 粒级的颗粒其 Al、Cu 回收率分别达到 96.99% 和 99.72%;0.630~0.104 mm 粒级的颗粒其 Al、Cu 回收率分别达到 97.62% 和 90.02%;铜粒产品的 Al、Cu 回收率分别达到 96.44% 和 99.83%;铝粒产品大于 0.630 mm 粒级的颗粒其 Al、Cu 回收率分别达到 99.66% 和 98.52%,0.630~0.125 mm 粒级颗粒的 Al、Cu 回收率分别达到 90.60% 和 96.46%。3 种原料经重液分选均可获得较高的 Al、Cu 回收率,实现了铜、铝颗粒的有效分离。

(4) 使用重液分选电池正负极铜、铝颗粒的好处在于,重液分选能耗小、重液可反复使用,残留在颗粒表面的重液也可通过冲洗、萃取、热蒸发等方法回收。粗粒级颗粒经重液分选得到的产品品位明显高于风力比重分选的产品品位。但细粒级颗粒产品中仍有大量黑粉,后续可利用铜、铝金属与黑粉延展性的差异,进一步采用研磨、挤压、筛分等方法使铜、铝金属与黑粉分离。

参考文献(References):

[1] LI Li, ZHAI Longyu, ZHANG Xiaoxiao, et al. Recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries by ultrasonic-assisted leaching process[J]. Journal of Power Sources,2014,262:380-385.

[2] LI Li, QU Wenjie, ZHANG Xiaoxiao, et al. Succinic acid-based leaching system:a sustainable process for recovery of valuable metals from spent Li-ion batteries[J]. Journal of Power Sources,2015,282:544-551.

[3] COSTA Ana Javorsky Da, MATOS José Fidel, BERNARDES Andréa Moura, et al. Beneficiation of cobalt, copper and aluminum from wasted lithium-ion batteries by mechanical processing[J]. International Journal of Mineral Processing,2015,145:77-82.

[4] NEUMANN Jonas, PETRANIKOVA Martina, MEEUS Marcel, et al. Recycling of lithium - ion batteries:current state of the art, circular economy, and next generation recycling[J]. Advanced Energy Materials, 2022, 12(17):2102917.

[5] BAI Yaocai, YU Lu, BELHAROUAK Ilias. Sequential separation of battery electrode materials and metal foils in aqueous media[J]. Journal of Power Sources, 2024, 592:233954.

[6] YU Wenhao, GUO Yi, XU Shengming, et al. Comprehensive recycling of lithium-ion batteries: fundamentals, pretreatment, and perspectives[J]. Energy Storage Materials,2023,54:172-220.

[7] REN Xibing, TONG Zheng, DAI Yanshan, et al. Effects of mechanical stirring and ultrasound treatment on the separation of graphite electrode materials from copper foils of spent LIBs:a comparative study[J]. Separations,2023,10(4):246.

[8] KIM H J, KRISHNA T N V, ZEB K, et al. A comprehensive review of Li-ion battery materials and their recycling techniques[J]. Electronics,2020,9(7):1161.

[9] ZHONG Xuehu, LIU Wei, HAN Junwei, et al. Pneumatic separation for crushed spent lithium-ion batteries[J]. Waste Management,2020,118:331-340.

[10] BI Haijun, ZHU Huabing, ZU Lei, et al. A new model of trajectory in eddy current separation for recovering spent lithium iron phosphate batteries[J]. Waste Management, 2019,100:1-9.

[11] SANEIE Roozbeh, ABDOLLAHI Hadi, GHASSA Sina, et al. Recovery of copper and aluminum from spent lithium-ion batteries by froth flotation: a sustainable approach[J]. Journal of Sustainable Metallurgy,2022,8(1):386-397.

[12] 陈欢欢.废旧锂离子电池前处理技术研究及工业化运用[J].世界有色金属,2024(22):183-185.

CHEN Huanhuan. Research and industrial application of waste lithium-ion batteries pretreatment technology[J]. World Nonferrous Metals,2024(22):183-185.

[13] 何双华,朱华炳,柏宇轩.废动力电池破碎产物的风选特性分析及试验[J].中国科技论文,2017,12(10):1118-1123.
HE Shuanghua, ZHU Huabing, BAI Yuxuan. Pneumatic separation characteristic analysis and test on the crushed products of spent power batteries[J]. China Sciencepaper, 2017,12(10):1118-1123.

[14] 刘浩然.电动汽车废旧锂电池铜铝回收脉冲气流分选装置研究[D].沈阳:沈阳工业大学,2024:54-68.
LIU Haoran. Study on pulse air flow sorting device for copper and aluminum recycling of waste lithium battery in electric vehicles[D]. Shenyang: Shenyang University of Technology,2024:54-68.

[15] 祖磊,李华兵,朱华炳,等.废动力电池破碎产物风选过程参数分析[J].电源技术,2021,45(9):1122-1124+1163.
ZU Lei, LI Huabing, ZHU Huabing, et al. Parameters analysis of crushed products of spent power batteries in process of pneumatic separation[J]. Chinese Journal of Power Sources,2021,45(9):1122-1124+1163.

[16] AL-SHAMMARI Hammad, FARHAD Siamak. Heavy liquids for rapid separation of cathode and anode active materials from recycled lithium-ion batteries[J]. Resources, Conservation and Recycling,2021,174:105749.

[17] 赵敏敏,雷跃文.银浆料用有机载体的分散剂研究[J].材料导报,2013,27(增刊1):215-217+240.
ZHAO Minmin, LEI Yuewen. Study on dispersant of organic carrier in silver past[J]. Materials Reports,2013,27 (Suppl.1):215-217+240.