

柠檬酸环境破碎粒度对失效锂离子电池锂钴的浸出影响

石贵明, 周意超, 朱浪, 汪成东

(玉溪师范学院化学生物与环境学院, 云南 玉溪 653100)

摘要: 这是一篇冶金工程领域的论文。研究了柠檬酸环境下破碎粒度和浸出条件对失效锂离子电池锂钴的浸出, 为不同类型混合失效锂离子电池回收提供一定参考。结果表明: 混合了不同类型的失效锂离子电池中金属含量占比较大的有 Mn, Al, Ni, Co, Li, 为简化回收工艺及 Co、Li 的回收价值较大, 可只回收 Co、Li。破碎粒度在 -5 mm 范围内对锂钴浸出率的影响较小, 而较大破碎粒度浸出率不高可能是因为锂钴包裹在了颗粒中间而不能与浸出液接触而降低了浸出效果。针对混合了不同类型的失效锂离子电池而言, 在 -5 mm 粒级下, 柠檬酸浓度 1.0 mol/L, 浸出温度 65 °C, 固液比 1 g/100 mL, H₂O₂ 浓度 3%, 浸出时间 55 min, 搅拌速度 30 r/min 条件下进行浸出实验, 获得锂浸出率 97.86%, 钴浸出率 98.01% 的较好浸出效果。

关键词: 冶金工程; 失效锂离子电池; 破碎粒度; 柠檬酸; 回收; 浸出

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.05.013

中图分类号: TD983; TF843 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2023) 05-0070-05

相对于其他电池, 锂离子电池具有超高功率密度、较高能量密度、长寿命、工作温度范围宽、自放电率低、安全性较高、管理系统简单等特点。锂电池作为高功率的储能器既可以单独使用, 也可以与其他储能器件搭配使用, 可以形成由锂离子电池、燃料电池、铅蓄电池等组成的性能更佳的混合储能系统^[1]。目前, 各方面性能均较高的锂离子电池既广泛使用于消费类电子产品, 又在工业动力节能、电力储能、新能源交通、军工等领域被广泛应用^[2-6]。特别是随着新能源汽车的发展, 锂电池的使用也越来越广泛, 所占的市场占比也越来越高。然而我国锂、钴资源却相对匮乏, 且我国锂离子电池的回收利用系统和技术不成熟, 导致国内锂电池回收利用率较低, 大量废旧锂电池被丢弃, 给环境造成巨大威胁和污染, 同时对资源也是一种浪费^[7-9]。

锂离子电池正极材料种类较多, 如 Li-MO₂ (LiCoO₂、LiNiO₂) 系统、锂锰氧化物 (LiMn₂O₄) 系统、锂钒氧化物 (LiV₃O₈) 系统以及磷酸铁锂

(LiFePO₄) 系统^[10-12]等, 回收时容易混合一起, 不易分类回收。本研究以某回收站混合回收失效锂离子电池为研究对象, 以柠檬酸和 H₂O₂ 为浸出剂, 研究其中锂钴较佳回收浸出条件和粒度对浸出率的影响, 具有较为重要的意义。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料与设备

(1) 原料制备: 采用某回收站混合回收的失效锂离子电池, 手工拆解锂离子电池, 分离塑料外壳和电池, 将电池置于 NaCl 溶液中放电 48 h 后手工分离正极和负极材料, 手工将正极材料剪切破碎并用球磨机研磨 20 min 剥离粘接剂, 通过实验振动筛筛分得到 -10+5 mm, -5+2 mm, -2+1 mm, -1+0.5 mm, -0.5 mm 等五个粒级和混合样品。

(2) 试剂: 去离子水; 一水合柠檬酸 (相对分子质量: 210.14), 分析纯; 双氧水 (30%), 分

收稿日期: 2021-12-01

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51964044); 云南省地方高校 (部分) 联合专项项目 (2018FH001-051); 云南省教育厅课题 (2019J0738)

作者简介: 石贵明 (1982-), 男, 博士, 教授, 研究方向为磨矿分级优化、电子废弃物利用。

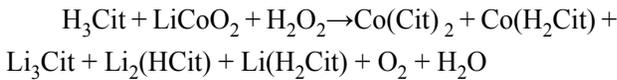
通信作者: 周意超 (1990-), 女, 硕士, 研究方向为磨矿分级优化与控制、电子废弃物利用。

析纯。

(3) 实验仪器：79-1 磁力加热搅拌器；101 型电热鼓风干燥箱；电子天平。

1.2 实验原理

电极材料中锂、钴与柠檬酸+H₂O₂ 溶液发生反应，将锂、钴浸出为离子形态存在于溶液中，便于后续置换为高纯度的锂、钴单质。



1.3 实验方法

1.3.1 元素含量化验

分别取各样品和浸出液样品寄样至委托化验机构，通过完全消解，ICP 全扫检测混合样品各元素含量，各粒级样品和浸出液中锂钴的含量。

1.3.2 变量实验

称取 2.0 g 样品，将样品分别倒入不同浓度的柠檬酸溶液中，同时添加双氧水，置于磁力加热搅拌器进行加热浸出，完成后将溶液分别过滤，并用去离子水多次浸润滤渣反复过滤，减少滤渣上附着的残留，将滤液分别用去离子水定容至 250 mL，取 8 mL 滤液寄样至检测机构进行 ICP 检测。

2 结果与讨论

2.1 样品元素含量

通过 ICP 全扫检测混合样品各元素含量见表 1、各粒级样品中锂钴含量见表 2。

表 1 混合样品元素含量/%
Table 1 Element content of mixed samples

Al	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Ni
11.92	6.55	0.02	0.06	0.23	3.70	18.71	7.90

表 2 各粒级样品中锂钴含量
Table 2 Content of lithium and cobalt in each particle size sample

粒级/mm	Co/%	Li/%
-0.25	6.65	3.87
-0.5+0.25	5.94	3.42
-1+0.5	5.78	3.42
-2+1	6.95	3.39
-4+2	6.25	3.23
混合粒级	6.55	3.70

由表 1 可知混合样品中含量占比较大的有 Mn, Al, Ni, Co, Li, 其中锂钴的含量为

3.70%、6.55%，与正极材料为钴酸锂的失效锂离子电池中锂钴含量相差不大，为简化回收工艺及 Co、Li 的回收价值较大，故本研究后续只回收 Co、Li。由表 2 可知当钴元素在在 -4 mm 区间内，-0.25 mm，-2+1 mm 区间含量较高。而锂元素在 -0.25 mm 区间含量较高，并随着粒径的减小含量增大。

2.2 柠檬酸浓度的影响

取混合样品 2.0 g，在柠檬酸浓度分别为 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 mol/L，浸出温度 60 °C，固液比 2 g/100 mL，H₂O₂ 2.4%，浸出时间 30 min，搅拌速度 20 r/min 条件下进行浸出实验，实验结果见图 1。

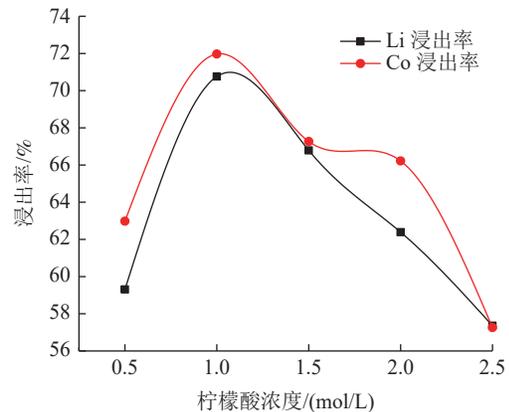


图 1 柠檬酸浓度与浸出率的关系

Fig.1 Relationship between citric acid concentration and leaching rate

由图 1 中看出锂、钴浸出率随柠檬酸浓度增加呈先增后减的趋势，在柠檬酸浓度为 1.0 mol/L 时，锂和钴浸出率达到较大，因此确定后续柠檬酸浓度为 1.0 mol/L。

2.3 温度的影响

取混合样品 2.0 g，在柠檬酸浓度为 1.0 mol/L，浸出温度分别为 30, 45, 60, 75, 90 °C，固液比 2 g/100 mL，H₂O₂ 2.4%，浸出时间 30 min，搅拌速度 20 r/min 条件下进行浸出实验，实验结果见图 2。

由图 2 看出，锂、钴浸出率随温度上升呈先增后减的趋势，在 75 °C 时钴离子浸出率较大，在 60 °C 时锂离子浸出率较大，而后即使温度继续增加，浸出率增加趋于平缓甚至减少。最终综合考虑加热成本及锂钴浸出率相差不大，确定温度为 65 °C。

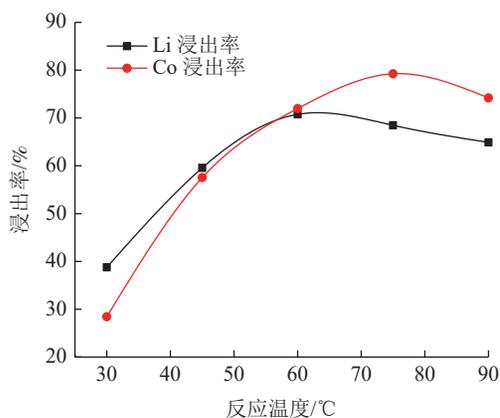


图 2 温度与浸出率的关系
Fig.2 Relationship between temperature and leaching rate

2.4 液固比的影响

取混合样品 2.0 g，在柠檬酸浓度为 1.0 mol/L，浸出温度为 65 °C，固液比分别为 1 g/100 mL，2 g/100 mL，3 g/100 mL，4 g/100 mL，5 g/100 mL，H₂O₂ 2.4%，浸出时间 30 min，搅拌速度 20 r/min 条件下进行浸出实验，实验结果见图 3。

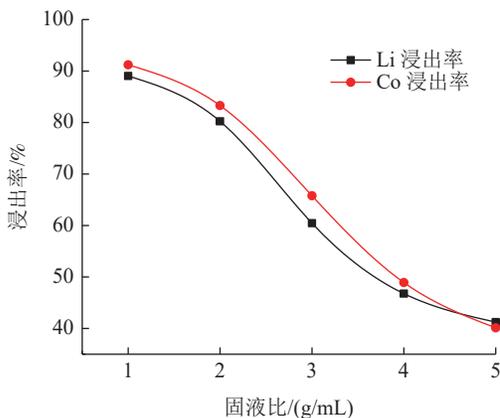


图 3 固液比与浸出率的关系
Fig.3 Relationship between solid-liquid ratio and leaching rate

由图 3 看出，锂、钴浸出率随固液比的增大呈明显下降趋势，考虑到在 1 g/100 mL 时，浸出率达到 90% 以上，综合考虑浸出率与生产效率，最终确定固液比为 1 g/100 mL。

2.5 浸出时间的影响

取混合样品 2.0 g，在柠檬酸浓度为 1.0 mol/L，浸出温度为 65 °C，固液比 1 g/100 mL，H₂O₂ 2.4%，浸出时间分别为 5，30，55，80，105 min，搅拌速度 20 r/min 条件下进行浸出实验，实验结果见图 4。

由图 4 看出，锂、钴浸出率随浸出时间的增大呈上升趋势，在浸出时间达到 55 min 后浸出率

曲线趋于平缓，综合考虑浸出率与时间消耗，最终确定浸出时间为 55 min。

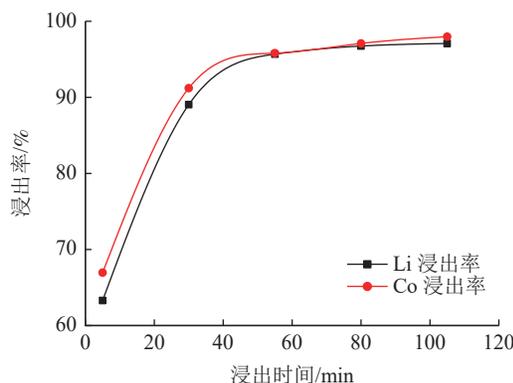


图 4 浸出时间与浸出率的关系
Fig.4 Relationship between leaching time and leaching rate

2.6 搅拌速度的影响

取混合样品 2.0 g，在柠檬酸浓度为 1.0 mol/L，浸出温度为 65 °C，固液比 1 g/100 mL，H₂O₂ 2.4%，浸出时间为 55 min，搅拌速度分别为 10，20，30，40，50 r/min 条件下进行浸出实验，实验结果见图 5。

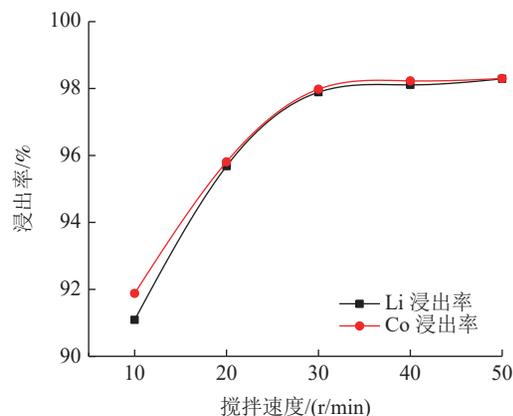


图 5 搅拌速度与浸出率的关系
Fig.5 Relationship between stirring speed and leaching rate

由图 5 看出，锂、钴浸出率随搅拌速度的增加呈先上升后平缓的趋势，在搅拌速度达到 30 r/min 后浸出率基本不变，综合考虑最终确定搅拌速度为 30 r/min。

2.7 H₂O₂ 浓度的影响

取混合样品 2.0 g，在柠檬酸浓度为 1.0 mol/L，浸出温度为 65 °C，固液比 1 g/100 mL，H₂O₂ 浓度分别为 0%，2.4%，4.8%，7.2%，9.6%，浸出时间为 55 min，搅拌速度 30 r/min 条件下进行浸出实验，实验结果见图 6。

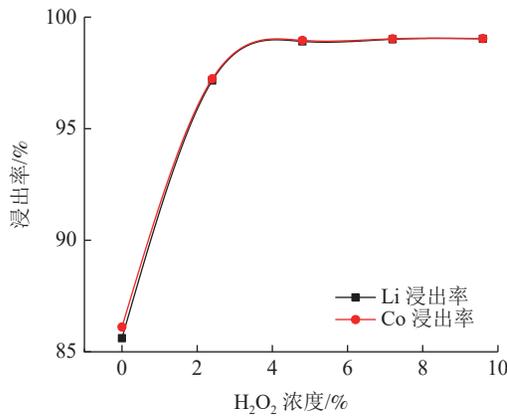


图6 H₂O₂浓度与浸出率的关系
Fig.6 Relationship between H₂O₂ concentration and leaching rate

由图6看出，锂、钴浸出率随H₂O₂浓度的增加呈先上升后平缓的趋势，在H₂O₂浓度达到3%之后浸出率趋于不变，综合考虑最终确定H₂O₂浓度为3%。

2.8 粒度的影响

取-10+5 mm, -5+2 mm, -2+1 mm, -1+0.5 mm, -0.5 mm 五个粒度样品各 2.0 g, 在柠檬酸浓度为 1.0 mol/L, 浸出温度为 65 °C, 固液比 1 g/100 mL, H₂O₂ 浓度为 3%, 浸出时间为 55 min, 搅拌速度 30 r/min 条件下进行浸出实验, 实验结果见图7。

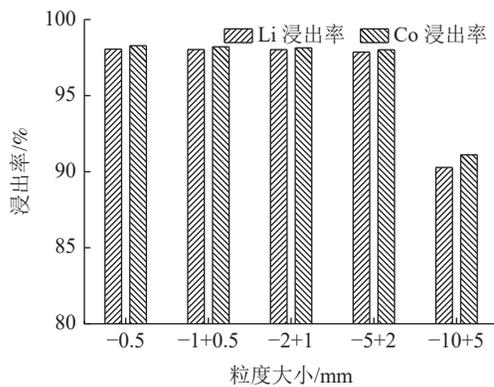


图7 粒度大小与浸出率的关系
Fig.7 Relationship between particle size and leaching rate

由图7看出，锂、钴浸出率随粒度的减少呈先上升后平缓的趋势，在粒度-5 mm 之后浸出率变化不大，可认为破碎粒度在-5 mm 范围内对浸出率的影响较小，而较大破碎粒度浸出率不高可能是因为锂钴包裹在了颗粒中间而不能与浸出液接触而降低了浸出效果。该结果可为工业上破碎失效锂电池浸出回收提供一定的参考。

综上所述，针对混合了不同类型的失效锂离子

电池而言，锂、钴始终是其最重要的回收金属，所以在-5 mm 粒度下，柠檬酸浓度 1.0 mol/L, 浸出温度 65 °C, 固液比 1 g/100 mL, H₂O₂ 浓度 3%, 浸出时间 55 min, 搅拌速度 30 r/min 条件下进行浸出实验，获得锂浸出率 97.86%，钴浸出率 98.01% 的较好浸出效果。

3 结论

(1) 混合了不同类型的失效锂离子电池中含量占比较大的有 Mn, Al, Ni, Co, Li, 其中锂钴的含量为 3.70%、6.55%，与正极材料为钴酸锂的失效锂离子电池中锂钴含量相差不大，为简化回收工艺及 Co、Li 的回收价值较大，可只回收 Co、Li。

(2) 破碎粒度在-5 mm 范围内对锂钴浸出率的影响较小，而较大破碎粒度浸出率不高可能是因为锂钴包裹在了颗粒中间而不能与浸出液接触而降低了浸出效果。该结果可为工业上破碎失效锂电池浸出回收提供一定的参考。

(3) 针对混合了不同类型的失效锂离子电池而言，在-5 mm 粒度下，柠檬酸浓度 1.0 mol/L, 浸出温度 65 °C, 固液比 1 g/100 mL, H₂O₂ 浓度 3%, 浸出时间 55 min, 搅拌速度 30 r/min 条件下进行浸出实验，获得锂浸出率 97.86%，钴浸出率 98.01% 的较好浸出效果。

参考文献:

- [1] 张晓虎, 孙现众, 张熊, 等. 锂离子电容器在新能源领域应用展望[J]. 电工电能新技术, 2020, 39(11):48-58.
ZHANG X H, SUN X Z, ZHANG X, et al. Prospect of lithium-ion capacitor application in new energy field[J]. Advanced Technology of Electrical Engineering and Energy, 2020, 39(11):48-58.
- [2] 王萌萌, 张付申. 废旧锂电池的机械化学处理方法与机制[J]. 环境工程学报, 2017, 11(2):1069-1074.
WANG M M, ZHANG F S. Mechanochemical recycling of spent lithium-ion battery and reaction mechanisms clarification[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017, 11(2):1069-1074.
- [3] 李金龙, 何亚群, 付元鹏, 等. 废弃锂离子电池正极材料酸浸出实验研究[J]. 矿产综合利用, 2020(2):128-134.
LI J L, HE Y Q, FU Y P, et al. Study on leaching cathode materials of spent lithium-ion batteries[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(2):128-134.

- [4] 吴西顺, 孙艳, 王登红, 等. 国际锂矿开发技术现状、革新及展望[J]. *矿产综合利用*, 2020(6):110-120.
WU X S, SUN Y, WANG D H, et al. International lithium mine utilization technology: current status, innovation and prospects[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(6):110-120.
- [5] 吴西顺, 王登红, 黄文斌, 等. 全球锂矿及伴生铍铌钽的采选冶技术发展趋势[J]. *矿产综合利用*, 2020(1):1-9.
WU X S, WANG D H, HUANG W B, et al. Global technical development trends of lithium minerals and associated beryllium-niobium-tantalum exploitation[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(1):1-9.
- [6] 朱华炳, 卫道柱, 葛晓倩, 等. 废旧动力电池回收的机械拆解系统[J]. *机械工程师*, 2017(12):69-72.
ZHU H B, WEI D Z, GE X Q, et al. Mechanical dismantling system for recycling waste power battery[J]. *Mechanical Engineer*, 2017(12):69-72.
- [7] 邓孝荣, 曾桂生, 李卓, 等. 氧化亚铁硫杆菌浸出废旧锂离子电池的工艺条件[J]. *环境化学*, 2012, 31(9):1381-1386.
DENG X R, ZENG G S, LI Z, et al. Optimization conditions of bioleaching spent lithium-ion batteries by thiobacillus ferrooxidans[J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 31(9):1381-1386.
- [8] 刘星, 李成秀, 程仁举, 等. 国外某锂多金属矿选矿实验[J]. *矿产综合利用*, 2019(2):65-69.
LIU X, LI C X, CHENG R J, et al. Test of the beneficiation of one lithium polymetallic ore overseas[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(2):65-69.
- [9] 魏锦雯, 杜英, 谢丽娟, 等. 电动汽车废旧电池回收工艺研究[J]. *内燃机与配件*, 2020(1):23-24.
WEI J W, DU Y, XIE L J, et al. Research on recycling process of electric vehicle waste battery[J]. *Internal Combustion Engine & Parts*, 2020(1):23-24.
- [10] 张飞, 陆颖舟. 一步法回收和再生废旧钴酸锂电池中的钴酸锂[J]. *化工进展*, 2019, 38(8):3874-3880.
ZHANG F, LU Y Z. One-step recovery and regeneration of LiCoO₂ from the spent lithiumcobalt oxide battery[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2019, 38(8):3874-3880.
- [11] 陈超, 张裕书, 张少翔, 等. 川西九龙地区低品位锂辉石浮选实验研究[J]. *矿产综合利用*, 2019(4):55-58.
CHEN C, ZHANG Y S, ZHANG S X, et al. Flotation test of low-grade spodumene in the Jiulong area of west Sichuan[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(4):55-58.
- [12] 席国喜, 高修艳, 姚路. 柠檬酸溶解废旧锂离子电池正极材料的研究[J]. *化学研究与应用*, 2013, 25(8):1114-1119.
XI G X, GAO X Y, YAO L. Study on the dissolution conditions of waste lithium-ion battery anode material in the citric acid[J]. *Chemical Research and Application*, 2013, 25(8):1114-1119.

Effect of Crushing Particle Size for Leaching of Lithium and Cobalt with Citric Acid from Spent Lithium Ion Battery

Shi Guiming, Zhou Yichao, Zhu Lang, Wang Chengdong

(School of Chemical Biology and Environment, Yuxi Normal University, Yuxi, Yunnan, China)

Abstract: This is an essay in the field of metallurgical engineering. The effects of crushing particle size and leaching conditions on the leaching of lithium cobalt from spent lithium-ion batteries in the citric acid environment were studied, which provided some reference for the recovery of different types of mixed spent lithium-ion batteries. The results showed that Mn, Al, Ni, Co and Li accounted for a large proportion of the contents in mixed different types of spent lithium-ion batteries. Due to the larger recovery value of Co and Li and simplify the recovery process, only Co and Li be recovered. The crushing particle size has little influence on the leaching rate of lithium cobalt in the range of -5 mm, while the leaching rate of lithium cobalt in the larger crushing particle size is not high, which may be lithium and cobalt wrapped in the middle of particles and cannot contact with the leaching solution, thus reducing the leaching effect. For mixed different types of spent lithium-ion batteries, under the conditions of -5 mm particle size, citric acid concentration 1.0 mol/L, leaching temperature 65 °C, solid-liquid ratio 1 g/100 mL, H₂O₂ concentration 3%, leaching time 55 min, stirring speed 30 r/min, the lithium leaching rate of 97.86% and cobalt leaching rate of 98.01% are obtained.

Keywords: Metallurgical engineering; Spent lithium ion battery; Crushing size; Citric acid; Recycling; Leaching