

磁场强化废旧锂电池正极粉中钴浸出的研究

周文波^{1,2}, 程晖¹, 徐敏¹, 朱照强¹, 彭畅¹, 王震¹

1. 武汉科技大学 冶金矿产资源高效利用与造块湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430081;
2. 武汉科技大学 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 湖北 武汉 430081

中图分类号: TF816 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2021)01-0127-05
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.01.018

摘要 以废旧锂电池正极粉为原料, 在磁场条件下, 采用硫酸-双氧水体系浸出正极粉中的钴, 探讨了磁感应强度、磁化浸出时间和浸出温度对钴浸出率的影响。结果表明, 在磁感应强度为 230 mT 磁场、浸出时间为 100 min、反应温度为 70 ℃、固液比为 1:100(其中硫酸浓度为 3 mol/L)条件下, 加入 3 mL/g H₂O₂ 进行试验, 钴的浸出率达到 99.61%, 相比较未磁化同等条件下, 钴的浸出率提高了 6.02 个百分点。同时在硫酸用量减少 20% 的情况下, 磁场强化浸出可以提高钴的浸出率 4.62 个百分点。磁场强化浸出的机理是加快了氢离子的扩散速度以及促进双氧水对 Co³⁺ 的还原, 从而提高了该浸出反应中钴的浸出率。

关键词 废旧锂电池; 正极粉; 磁化; 钴; 浸出率

自 21 世纪以来, 锂离子电池已广泛用于各种领域, 包括各种电子产品、医疗设备和各种交通工具^[1-2]。由于人口众多, 中国目前是世界上最大的锂离子电池生产国和消费国。预计到 2025 年, 中国废旧锂电池的报废量将达到 75 万 t, 市场规模超过 200 亿元^[3]。废旧锂电池中含有大量的有价金属, 如 Li、Ni、Co、Mn 等, 若处理不当, 不仅会造成有机物、粉尘以及重金属污染, 还会造成资源浪费^[4-6]。自然界的钴资源短缺且无法再生, 因此锂离子电池中钴资源的回收和利用迫在眉睫^[7]。

针对废旧锂电池有价金属的常用回收方法是湿法冶金。湿法冶金常规采用无机酸(盐酸、硫酸、硝酸等)或有机酸(柠檬酸、苹果酸、乳酸等)和还原剂(双氧水、亚硫酸钠、葡萄糖等)。例如, Zhang 等选取盐酸作为浸取剂, 钴的浸出率大于 99%^[8]。陈亮等采用硫酸和过氧化氢混合液作为浸出剂, 在最优条件下钴的浸出率达到 97%^[9]。湿法冶金虽然有较高回收率, 但工艺流程长、酸碱消耗高、回收成本高。

自然界中的所有物质具有不同程度的磁性, 并且与其化学组成和结构密切相关。磁场中的所有物质都

会受到磁场作用的不同程度的影响, 从而导致该物质的某些物理和化学性质发生变化。这种类型的磁化技术广泛应用于化学工业、环境保护、矿业、农业等领域^[10-11]。研究表明, 在湿法冶金过程中, 引入磁处理技术能够通过加快离子扩散速度影响浸出效果, 提高湿法冶金的浸出效率。例如夏青等人发现在利用常规硫脲浸出、低氧细菌预处理及氧化渣浸金试验中施加磁场可明显提高金的浸出率^[12]。卢丽丽等^[13]发现磁处理对钴浸出率影响较大, 并且磁场强度具有最佳值。鉴于湿法冶金回收的工艺不足以及磁化对于湿法冶金的促进效果, 本文从磁处理的思路出发, 对硫酸-双氧水体系浸出废旧锂电池正极粉中的钴进行研究。

1 试验

1.1 试验材料

试验所用的正极材料是由废旧三元锂离子电池预处理剥离所得。对该正极材料粉末进行 XRD 分析和多元素分析, 分析结果如图 1 和表 1 所示。

收稿日期: 2021-01-20

基金项目: 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室青年基金项目(2018QN19)

作者简介: 周文波(1973-), 男, 湖北红安人, 博士, 副教授。

通信作者: 程晖(1995-), 男, 安徽安庆人, 硕士研究生。

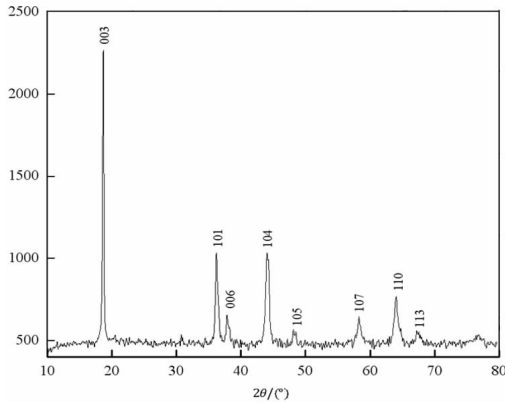


图 1 三元电池正极粉末 XRD 图谱
Fig. 1 XRD pattern of ternary battery cathode powder

表 1 正极粉中金属元素含量 /%

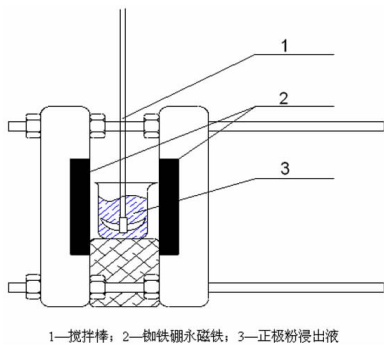
成分	Li	Co	Ni	Mn	Al
含量	7.48	4.60	11.55	41.37	0.27

1.2 试验药剂

浸出所用的试剂为 H_2SO_4 、 H_2O_2 ，均为分析纯；绘制钴的标准曲线所用的试剂为醋酸、醋酸钠、NRS（亚硝基红盐）、 HNO_3 ，均为分析纯，所用钴标准储备液浓度为 20 mg/L；试验用水为去离子水。

1.3 试验仪器和设备

试验所用的仪器有 JJ-1 精密增力电动搅拌器、SHB 循环水式多用真空过滤机、KQ3200E 型超声波清洗器；试验所需的磁场由两块大小形状完全相同且对应平行相对放置的钕铁硼永磁铁提供，两块钕铁硼永磁铁分别固定在两块平行板的两侧（N-S 极相对放置）。通过调节两块平行板的间距来改变中心位置的磁感应强度。磁化装置如图 2 所示，中心磁感应强度见表 2。



1—搅拌棒；2—钕铁硼永磁铁；3—正极粉浸出液
图 2 磁化处理装置示意图
Fig. 2 Schematic diagram of magnetization processing device

表 2 不同磁块间距下磁场中心位置的磁感应强度

Table 2 Magnetic induction intensity at the center of the magnetic field under different magnetic block spacing

磁块间距/cm	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
中心磁感应强度/mT	290	230	195	160	138	115	100	85	72	61	50

注：磁感应强度由 SG-3M 型特斯拉计测得。

2 试验方法

2.1 废电池的预处理

首先把回收的废旧锂电池放进饱和的 NaCl 盐溶液中进行预放电 10 h，在对锂离子电池在进行人工拆解后，实现了正极片、负极片、金属外壳以及隔膜的分。然后将正极片用有机溶剂 NMP 浸泡，在水浴温度 50 °C 超声波处理 0.5 h，实现铝箔与正极活性材料的分离。最后在 450 °C 条件下高温煅烧正极活性材料 2 h，使黏附的少量黏结剂得以完全去除，进而得到试验所需要的正极材料粉末。

2.2 钴在硫酸-双氧水体系的磁化浸出

采用硫酸-双氧水体系（硫酸是浸出剂，双氧水是还原剂），在磁场的条件下，采用单因素试验法测试不同试验条件（主要考虑磁感应强度、磁化浸出时间、浸出温度）对钴的浸出率的影响。

2.3 亚硝基 R 盐分光光度法测钴的浓度

分析钴离子浓度的原理是在醋酸醋酸钠的缓冲溶液中（pH 5.5 ~ 6.0），钴离子可与亚硝基红盐-R 盐（1-亚硝基-2-萘酚-3,6 二磺酸钠，简称 NRS）溶液形成可溶性红色配合物。其络合比 $n(\text{Co}) : n(\text{NRS}) = 1 : 3$ ，形成的可溶性红色配合物在波长 425 nm 和 530 nm 处有两个特征吸收峰。本试验选择在 530 nm 处进行比色。在该波长下，测定钴的标准曲线为 $y = 0.2181x - 0.0319$ ， $R^2 = 0.9991$ 。

3 试验结果与讨论

3.1 磁感应强度对钴的浸出率的影响

在磁化浸出时间为 100 min、固液比为 1 : 100、加入 3 mL/g 的 H_2O_2 、浸出温度 70 °C 的条件下，分别设置磁感应强度为 0、50、160、195、230、290 mT 进行试验，研究不同的磁感应强度对溶液中钴的浸出率的影响，进而找出适合工艺条件的较优磁感应强度，结果如图 3 所示。

由图 3 可知，随着磁感应强度的增强，钴的浸出率逐渐提高，在 230 mT 时钴的浸出率达到 99.61%，之后

钴的浸出率有所下降,几乎趋于平缓。这是由于作用于该浸出反应的磁场的磁感应强度越大,越能促进浸出过程中氢离子的扩散,同时所受到的洛伦兹力也相应增大,能更有效地促进双氧水对钴、氧键的破坏,提高钴的浸出率。因此综合考虑,本试验采用的最优磁感应强度为 230 mT。

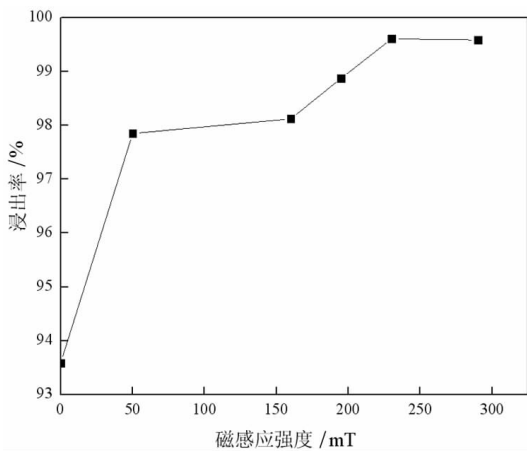


图 3 不同磁感应强度下钴的浸出率

Fig. 3 The leaching rate of cobalt under different magnetic induction intensity

3.2 磁化浸出时间对钴的浸出率的影响

在固液比为 1 : 100、 H_2O_2 用量 3 mL/g、浸出温度 70 °C、磁感应强度为 230 mT 的条件下,在总浸出时间为 120 min 的情况下,分别设置磁化浸出时间为 0、40、70、80、90、100、120 min 进行试验,研究不同的磁化浸出时间对溶液中钴的浸出率的影响,进而找出适合工艺条件的较优磁化浸出时间,结果如图 4 所示。

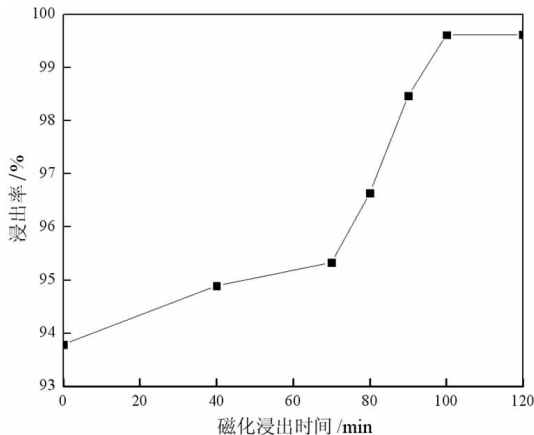


图 4 不同磁化浸出时间钴的浸出率

Fig. 4 The leaching rate of cobalt with different magnetization leaching time

由图 4 可知,随着磁化浸出时间的增加,钴的浸出率是逐渐提高的,在 100 min 时钴的浸出率达到 99.62%。这是由于磁场作用于该浸出反应的时间越长,磁场促进浸出过程中氢离子的扩散的时间也就越长,同时所受到的洛伦兹力的时间增长,能更有效地促进双氧水对钴、氧键的破坏,提高钴的浸出率。当磁化浸出时间超过 100 min 后,浸出率变化趋于平缓,因此综合考虑,本试验采用的最优磁化浸出时间为 100 min。

3.3 浸出温度对钴的浸出率的影响

在磁化浸出时间为 100 min、固液比为 1 : 100、加入 3 mL/g 的 H_2O_2 、磁感应强度为 230 mT 的条件下,分别设置浸出温度为 50、55、60、65、70、75、80 °C 进行条件试验,研究不同的浸出温度对溶液中钴的浸出率的影响,进而找出适合工艺条件的较优浸出温度,结果如图 5 所示。

由图 5 可知,随着浸出温度的增加,钴的浸出率是逐步提高的,在 70 °C 时钴的浸出率达到 99.61%,之后随着温度升高,浸出率提升不明显。这是由于温度升高会提高活性分子的百分比,提高化学反应速率,但温度过高,会加速双氧水的分解,降低了双氧水的利用率,从而影响浸出效果。因此综合考虑,本试验采用的最优浸出温度为 70 °C。

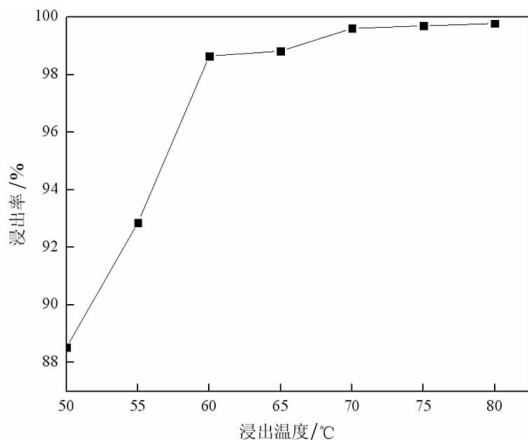


图 5 不同浸出温度钴的浸出率

Fig. 5 The leaching rate of cobalt at different leaching temperatures

3.4 常规硫酸浸出与磁场强化硫酸浸出对比

由于磁场对废旧锂电池中钴的浸出过程有明显的影响,为了进一步考察磁场对钴的浸出过程的影响规律,在相同浸出条件和减少硫酸用量及缩短浸出时间的条件下,进行了磁场强化硫酸浸出与常规硫酸浸出的对比试验。浸出试验的条件与结果如表 3 所示。

表3 磁场强化硫酸浸出与常规硫酸浸出对比

Table 3 Comparison of magnetic field enhanced sulfuric acid leaching and conventional sulfuric acid leaching

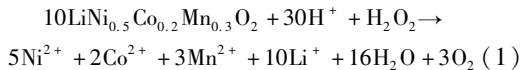
浸出方式	硫酸浓度/(mol·L ⁻¹)	磁感应强度/mT	双氧水用量/(mL·g ⁻¹)	温度/℃	固液比	磁化时间/min	浸出率/%
常规浸出	3	0	3	70	1:100	0	93.59
磁化浸出	3	230	3	70	1:100	100	99.61
磁化浸出	3	230	3	70	1:90	90	98.39
磁化浸出	3	230	3	70	1:80	100	98.21

通过表3结果可知,磁场作用的效果十分明显。当浸出条件相同时,磁场强化硫酸浸出的钴浸出率比常规硫酸浸出提高了6.02个百分点;在浸出时间缩短10%、硫酸用量减少10%的条件下,磁场强化硫酸浸出的浸出率相比较常规硫酸浸出钴的浸出率提高了4.8个百分点;在减少硫酸用量20%的条件下,磁场强化硫酸浸出的浸出率相比较常规硫酸浸出仍有较大提升,钴的浸出率提高了4.62个百分点。

3.5 机理分析

离子和电子在磁场中会受到磁场力的作用,使其物理化学性质发生变化而促使进一步的物化效应发生。一方面,磁场改变了溶液的物理和化学性质^[14],增加了溶剂中溶解氧的量,改善了难溶盐的溶解并增强了离子扩散速度,加快浸出速度并提高浸出效果^[15-16]。另一方面,在磁场中,溶液内的正负离子和极性分子受到洛伦兹力的作用而做相反方向运动,使氢键扭断,也能有效破坏其它化学键,提高浸出效果。

废旧锂电池正极有价金属的硫酸-双氧水体系的浸出是在水溶液体系中进行的,存在着离子的扩散和化学键的破坏,其反应方程式为



由式(1)可知,磁处理对该浸出反应的影响主要体现在两个方面:(1)氢离子的扩散速度影响正极粉的溶解速度,磁场强化湿法冶金是将浸出反应置于磁场作用中,促使氢离子扩散速度加快,渗透能力增强,钴的浸出速率提高;(2)在磁场条件下,受洛伦兹力的作用,也能有效地促进双氧水对钴-氧化学键的破坏,提高双氧水对Co³⁺的还原效果,加快了Co³⁺到Co²⁺的还原过程,进而促进了该浸出反应中钴的浸出率。

4 结论

(1)本文通过自制的磁化装置作用于硫酸-双氧水体系对废旧锂电池正极粉中钴的浸出,探究了磁感应强度、磁化浸出时间、浸出温度对钴浸出率的影响。结果表明,在磁感应强度230 mT、磁化浸出时间100 min、浸出温度70℃条件下钴的浸出率能达到

99.61%,相比于未磁化条件下的浸出率提高了6.02个百分点。

(2)在其它条件相同的情况下,浸出时间缩短10%、硫酸用量减少10%的条件下,磁场强化硫酸浸出的浸出率相比较常规硫酸浸出,浸出率提高了4.8个百分点;在减少硫酸用量20%的条件下,磁场强化硫酸浸出相比较常规硫酸浸出,钴的浸出率提高了4.62个百分点。该试验结果表明磁化浸出有很好的应用前景,不仅可以减少化学试剂的使用,减少污染,而且不需要消耗其它能源,效益显著。

(3)硫酸浸出正极粉反应中存在着离子的扩散和化学键的破坏。在磁场作用下,氢离子扩散速度加快,溶液的渗透能力增强,同时受洛伦兹力的作用,也能有效地促进双氧水对钴-氧化学键的破坏,提高双氧水对Co³⁺的还原效果,进而促进了钴的浸出。

参考文献:

- [1] GU F, GUO JF, YAO X, et al. An investigation of the current status of recycling spent lithium-ion batteries from consumer electronics in China [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 161: 765-780.
- [2] PEREZ E, ANDRE M L, AMADOR R N, et al. Recovery of metals from simulant spent lithium-ion battery as organophosphonate coordination polymers in aqueous media [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 317: 617-621.
- [3] 郝涛,张英杰,董鹏,等.废旧三元动力锂离子电池正极材料回收的研究进展[J].*硅酸盐通报*,2018,37(8):2450-2456.
- [4] LV W G, WANG Z H, CAO H B, et al. A critical review and analysis on the recycling of spent lithium-ion batteries [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(2): 1504-1521.
- [5] WEI S P, SUN J, ZHOU T, et al. Research development of metals recovery from spent lithium-ion batteries [J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2017, 6(6): 1196-1207.
- [6] 张英杰,宁培超,杨轩,等.废旧三元锂离子电池回收技术研究新进展[J].*化工进展*,2020,39(7):2828-2840.
- [7] 谢英豪,欧彦楠,余海军,等.废旧车用动力电池安全放电研究[J].*工业安全与环保*,2017,43(9):44-47.
- [8] Zhang P W, Yokoyama T, Itabashi O, et al. Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries. 1998, 47(2):259-271. Yusuf K O, Ogunlela A O. Impact of magnetic treatment of irrigation water on the growth and yield of tomato [J]. *Notulae Scientia Biologicae*, 2015, 7(3): 345-348.
- [9] 陈亮,唐新村,张阳,等.从废旧锂离子电池中分离回收钴镍锰[J].*中国有色金属学报*,2011,21(5):1192-1198.

- [10] Yusuf K O, Ogunlela A O. Impact of magnetic treatment of irrigation water on the growth and yield of tomato[J]. Notulae Scientia Biologicae, 2015, 7(3) : 345 - 348.
- [11] GERALDO B N, RODINI E F J, QUIRINO L M J, et al. Water treatment by magnetic field increases bone mineral density of rats[J]. Journal of Clinical Densitometry, 2017, 20(4) : 526 - 531.
- [12] 夏青,王健. 提高含铜难浸金矿金浸出率的细菌预处理研究[J]. 金属矿山,2010(5) :77 - 80.
- [13] 卢丽丽,廖婵娟,邓娜,等. 磁场对细菌浸出尾矿中铜、锌的影响[J]. 当代化工,2015,44(11) :2524 - 2527.
- [14] 牛梓璇,胡源,张艳,等. 磁效应对水处理的影响研究[J]. 广州化工,2016,44(16) :21 - 25.
- [15] 程海翔,张辉,徐天有,等. 铜矿尾矿资源化利用研究进展[J]. 化工进展,2015,34:192 - 195.
- [16] 卢丽丽. 电磁场强化细菌浸出铜尾矿重金属技术研究[D]. 重庆:重庆大学,2012.

Study on Magnetic Field Intensification of Cobalt Leaching From Anode Powder of Used Lithium Battery

ZHOU Wenbo^{1,2}, CHENG Hui¹, XU Min¹, ZHU Zhaoqiang¹, PENG Chang¹, WANG Zhen¹

1. Hubei Provincial Key Laboratory of Efficient Utilization of Metallurgical Mineral Resources and Lumping, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, Hubei, China;

2. State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, Hubei, China;

Abstract: Using used lithium battery cathode powder as raw material, under the condition of a magnetic field, the cobalt in the cathode powder is leached by sulfuric acid - hydrogen peroxide system. The influence of magnetic induction intensity, magnetization leaching time and leaching temperature on the cobalt leaching rate are discussed. The results show that, in a magnetic field of 230 mT, the leaching time is 100 min, the reaction temperature is 70 °C, and the solid - to - liquid ratio is 1 : 100 (the sulfuric acid concentration is 3 mol/L), and 3 mL/g H₂O₂ is added for the test. The leaching rate of cobalt reaches 99.61%. Compared with the same condition without magnetization, the leaching rate of cobalt is increased by 6.02 percentage point. At the same time, when the amount of sulfuric acid is reduced by 20%, magnetic field enhanced leaching can increase the leaching rate of cobalt by 4.62 percentage point. The mechanism of magnetic field - enhanced leaching is to accelerate the diffusion rate of hydrogen ions and promote the reduction of Co³⁺ by hydrogen peroxide, thereby increasing the leaching rate of cobalt in the leaching reaction.

Key words: used lithium battery; positive electrode powder; magnetization; cobalt; leaching rate

引用格式:周文波,程晖,徐敏,朱照强,彭畅,王震. 磁场强化废旧锂电池正极粉中钴浸出的研究[J]. 矿产保护与利用,2021,41(1) :127 - 131.

Zhou WB, Cheng H, Xu M, Zhu ZQ, Peng C, and Wang Z. Study on magnetic field intensification of cobalt leaching from anode powder of used lithium battery[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(1) : 127 - 131.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E - mail: kcbh@chinajournal.net.cn