



过硫酸钠高级氧化选择性从废旧钴酸锂回收碳酸锂

郑莹^{1,2}, 杨旗², 赵捷龙², 刘逸飞^{1,3}, 胡敬平^{1,3,4}, 梁莎^{1,3,4}, 杨家宽^{1,3,4,✉}

1. 长江流域多介质污染协同控制湖北省重点实验室, 华中科技大学环境科学与工程学院, 武汉 430074; 2. 武昌首义学院城市建设学院, 武汉 430064; 3. 固废处理处置与资源化技术湖北省工程实验室, 华中科技大学, 武汉 430074; 4. 煤燃烧国家重点实验室, 华中科技大学, 武汉 430074

摘要 针对传统火法和湿法在回收废旧锂离子电池过程中存在的能耗高和回收率低的问题, 提出了一种基于过硫酸钠高级氧化技术的选择性回收方法, 旨在高效提取废旧钴酸锂电池中的锂元素。实验系统考察了浸出剂剂量、温度、固液比和时间对锂、钴浸出效率的影响, 并深入探讨了锂浸出反应的动力学和机理。结果显示, 在优化条件下, 锂的浸出效率可达 97.01%, 而钴的浸出效率仅为 1.05%。锂浸出的表观活化能为 $22.03 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 动力学和热力学分析揭示了锂浸出过程主要受表面化学反应和扩散过程的共同控制。浸出机理研究发现, 过硫酸钠通过水解产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 自由基, 将废旧钴酸锂中的钴氧化为 Co_3O_4 并保留在固相, 而仅使锂浸出至液相, 进而通过化学沉淀法实现碳酸锂的选择性回收。此外, 生命周期评价结果表明, 该回收过程的环境影响主要集中在海洋水生生态毒性 (EP)、非生物耗竭 (ADP) 和淡水水生生态毒性 (FWAT) 3 个方面。本研究为废旧钴酸锂电池选择性回收碳酸锂提供了理论基础和技术支撑。

关键词 废旧钴酸锂电池; 锂回收; 高级氧化; 碳酸锂; 生命周期评价

钴酸锂 (LiCoO_2 , LCO) 电池因其卓越的安全性、良好的循环性能、较高的能量密度与工作电压、低自放电率、无记忆效应以及对环境友好的特性, 在智能手机、笔记本电脑以及其他便携式电子设备中得到了广泛应用^[1]。随着科技进步和生活水平的不断提升, 预计市场对 LCO 电池的需求将持续增长, 其大规模使用不可避免地会产生大量废旧钴酸锂 (spent LiCoO_2 , SLCO) 电池。SLCO 电池中不仅含有 Co、Li、Al、Cu 等有价值的金属元素, 还包含有毒电解质和重金属成分^[2]。若未对其进行安全处理, SLCO 电池可能会成为环境污染和生态破坏的源头。因此, 对 SLCO 电池实施无害化和资源化处理, 不仅有助于缓解金属资源的紧张现状, 还能有效降低潜在的环境风险, 实现经济效益和环境效益的双重提升。

当前, 针对 SLCO 电池正极材料的选择性回收, 研究者们已经开发了多种技术, 包括机械化学法、电化学法、湿法冶金以及火法—湿法联合技术等。WANG 等^[3] 采用安全且成本较低的 NaCl 和 SiO_2 作为机械化学反应的试剂, 并使用 Na_2CO_3 作为沉淀剂, 通过机械化学刺激下的离子取代, 从 SLCO 中回收了 92.89% 的 Li。LV 等^[4] 提出了一种基于直流电场驱动脱锂的绿色回收方法, 实验结果表明, 在 $700 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速、 2.0 V 的电压下电解 150 min, 可以有效地从 SLCO 中回收 91.37% 的 Li, 并产生环保气体 H_2 。CHEN 等^[5] 利用 H_3PO_4 和 H_2O_2 对 SLCO 进行选择性的浸出, 实现了 Li 的液相浸出和 Co 以 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉淀形式的回收。在 40°C 、 $0.7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸、4 vol% 过氧化氢 (30% 浓度)、液固比 20:1、浸出 60 min 的优化条件下, Li 的浸出率超过 99%, 而 Co 的浸出率小于 1%, 显示出较高的浸出选择性。ZHANG 等^[6] 开发了一种低温焙烧联合水浸工艺, 以葡萄糖 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) 作为焙烧还原剂, 将 SLCO 还原为水溶性锂盐 (Li_2O 和 Li_2CO_3) 和水不溶性产物 (Co 和 CoO), 有效降低了能源和化学品的消耗。研究结果表明, 在 550°C 下焙烧 1 h,

收稿日期: 2024-08-31 录用日期: 2024-11-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52100160); 湖北省科技计划资助项目 (2024BAA012)

第一作者: 郑莹 (1982—), 女, 博士研究生, 研究方向为废旧锂离子电池资源化利用, hustwb_ying@126.com

✉通信作者: 杨家宽 (1973—), 男, 博士, 教授, 研究方向为固体废物资源化, jkyang@hust.edu.cn

随后以 $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的固液比水浸 30 min, 可以回收的富 Li 溶液和富 Co 残渣分别转化为 Li_2CO_3 和 Co_3O_4 , Li 和 Co 的回收率分别达到 97% 和 99%, 并且可以将其再生为 LCO 电极材料。再生后的 LCO 展现出优异的循环稳定性, 在 4.4 V 电压下经过 800 次循环后, 其容量保持率为 87%。XIAO 等^[7] 则使用廉价的尿素作为还原剂, 通过还原焙烧联合水浸的方法, 在最佳条件下, 实现了正极材料中 Li 99.96% 的浸出, 而 Co 则以滤渣的形式被分离, 从而实现了 Li 的选择性回收。

综上所述, 机械化学法利用机械力诱导离子交换能实现 SLCO 中 Li 的选择性提取, 但存在离子交换不彻底, Li 回收率有待提高的问题。电化学法选择性提 Li 过程包括 Li 的溶解、离子交换、沉积、分离等步骤, 为获得较高的回收率, 须考虑电解质类型、电压、电流等对 Li 选择性回收的影响。此方法虽然有效, 但需要消耗电能, 并且面临着从电解液中高效分离 Li 的挑战。火法—湿法联合技术可实现 Li 的高效选择性浸出, 但依赖于在还原气氛中对废旧电极材料进行焙烧, 将其转化为易溶性锂盐, 其能源消耗大, 且需关注焙烧过程中引起的二次污染。利用具有浸出和沉淀功能的酸可实现 Li 的高效选择性浸出, 但需同时考虑过渡金属沉淀回收的效果及可能导致的二次环境污染。因此, 针对废旧锂离子电池正极材料中 Li 的选择性回收, 1 种有效策略是通过氧化作用将过渡金属转化为高价氧化态并保留在固相, 仅将 Li 浸出至液相, 从而实现 Li 的高效选择性回收。

本研究提出了一种采用过硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) 高级氧化技术浸出 SLCO, 以实现 Li 的高效选择性回收, 即 Li 高效浸出至液相并以 Li_2CO_3 的形式回收, Co 以氧化物形式保留在浸出渣中。研究 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 用量、反应温度、固液比和时间对 Li、Co 浸出效率的影响; 利用浸出动力学和热力学揭示 Li 选择性浸出机理; 并采用生命周期评价方法对该工艺的环境影响进行评估, 旨在为废旧锂离子电池中 Li 高效选择性回收技术的优化提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验原料与试剂

实验所用的 SLCO 电池来源于华为手机 (型号 HB386280ECW), 购自淘宝网。实验所需化学试剂包括氯化钠 (NaCl)、N-甲基吡咯烷酮 (NMP)、硝酸 (HNO_3)、盐酸 (HCl)、过氧化氢 (H_2O_2)、过硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、碳酸钠 (Na_2CO_3)、甲醇 (CH_3OH , MeOH) 和叔丁醇 (tert-butyl alcohol, TBA), 上述试剂均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司。实验过程中溶液配置和稀释均使用去离子水。

1.2 实验方法

实验流程如图 1 所示, 包括以下几个步骤。

1) 正极材料的预处理及成分分析。首先, 将 SLCO 电池浸泡于 NaCl 溶液中 24 h, 以确保充分放电。随后, 对电池进行拆解, 分离出正极、负极、隔膜和外壳。将分离得到的正极片裁剪至适当大小, 并按照 $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的固液比浸入 NMP 溶液中, 在 50°C 条件下浸渍 1 h, 以便将正极活性物质 LCO 与集流体铝箔分离。分离后, 对正极活性物质进行洗涤和干燥处理。将干燥后的正极活性物质放入马弗炉中, 在 930°C 下煅烧 2 h, 以去除碳黑和黏结剂。煅烧完成后, 通过研磨和过筛, 获得预处理的 SLCO 粉末。接着, 准确称取 2.0000 g 预处理后的 SLCO 粉末放入三颈烧瓶中, 加入 40 mL 王水和 5 mL H_2O_2 , 然后将烧瓶置于 60°C 的恒温水浴中, 以 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速反应 2 h。使用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES 8300, 美国 PerkinElmer 公司) 测定滤液中金属离子的浓度。根据测试结果, SLCO 的质量组成为: Li 9.34%, Co 86.75%, Al 0.33%, Fe 0.11%, Mn 0.02%。

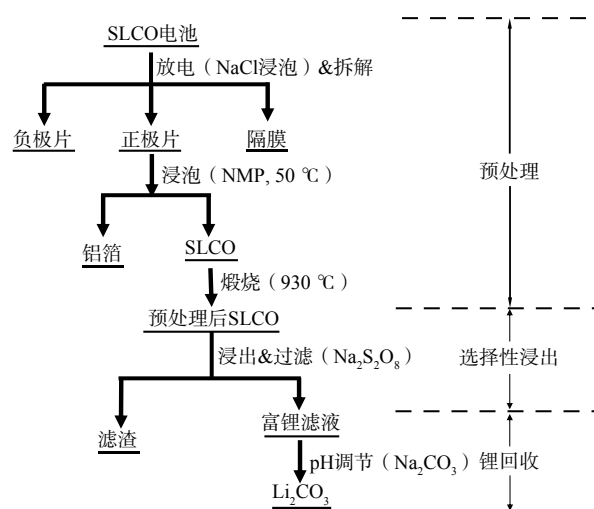


图 1 SLCO 电池回收工艺流程

Fig. 1 Flowchart of the SLCO battery recycling process

2) SLCO 选择性浸出 Li。将预处理后的 SLCO 粉末与去离子水按照预设的固液比加入三颈烧瓶中, 随后加入适量的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 开启机械搅拌器 (JJ-1A 型, 江苏杰瑞尔电器有限公司), 以恒定速度搅拌液相混合物, 浸出反应过程中实时监测体系的温度和 pH 值, 并使用冷凝装置保持体系固液比的稳定。待反应结束后, 抽滤得富 Li 滤液和浸出滤渣。采用 ICP-OES 测定滤液中 Li^+ 和 Co^{2+} 的浓度, 并根据式 (1) 计算 Li 和 Co 的浸出效率。本实验主要探究 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 剂量、反应温度、固液比、时间因素对 Li 和 Co 浸出效率的影响规律。

$$X_i = \frac{c_i \times V \times 10^{-3}}{m \times w_i} \times 100\% \quad (1)$$

式中: i 为 Li 或 Co; c_i 为浸出液中 Li^+ 或 Co^{2+} 的浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为浸出液体积, L; m 为正极材料质量, g; w_i 为正极材料中 Li 或 Co 的质量分数, %。

3) 浸出动力学分析。在上述浸出单因素实验的基础上, 本实验选取了优化的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 剂量和固液比条件, 考察了不同浸出反应温度 (55、65、75、85 和 95 $^{\circ}\text{C}$) 下 Li 浸出效率随时间的变化。分别使用阿夫米方程、经典模型、化学反应模型和扩散模型对实验数据进行拟合, 以确定浸出反应速率常数。

4) 锂回收。对选择性浸出后的滤液进行浓缩处理, 随后测定其中 Li^+ 浓度。将滤液的 pH 值调节至 12, 后按 1:0.6 的摩尔比加入 Na_2CO_3 , 在持续磁力搅拌的条件下, 促使终端产品 Li_2CO_3 的生成。

5) 淬灭实验。依据单因素实验确定的优化条件, 本实验按照特定的摩尔比向浸出体系中分别加入 MeOH 和 TBA。在浸出反应完成后, 测定滤液中 Li^+ 和 Co^{2+} 的浓度, 依此计算 Li 和 Co 的浸出效率。

6) 表征手段。采用 X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD-700, 日本 Shimadzu 公司)、扫描电子显微镜和能谱仪 (Scanning Electron Microscope and Energy Dispersive Spectroscopy, SEM & EDS, JSM-IT200, 日本 JEOL 公司) 对 SLCO 粉末、浸出滤渣和再生 Li_2CO_3 进行晶相、微观形貌和元素组成的表征分析。使用 X 射线光电子能谱 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS, AXIS SUPRA+, 日本 Shimadzu 公司) 对浸出前后材料中的主要元素价态变化进行详细分析。

7) 生命周期评价。根据 ISO14040 和《生命周期评价 要求与指南》(GB/T 24044—2008), 选择实验室中 SLCO 电池选择性回收 Li_2CO_3 过程为研究对象, 对其进行生命周期评价, 以评估回收过程中的环境影响。以回收 1 kg 的 SLCO 正极材料为功能单元, 设定 LCA 的系统边界如图 2 所示。LCA 分析采用 CML2001 方法, 并选取了 10 项环境影响评价指标, 包括非生物耗竭 (ADP)、非生物耗竭 (化石燃料) (ADP fossil fuels)、全球气候变暖 (GWP)、臭氧层耗竭 (ODP)、人体毒性 (HT), 淡水水生生态毒性 (FWAT)、海洋水生生态毒性 (EP)、陆地生态毒性 (TE)、光化学氧化 (PO) 和酸化 (AD)。

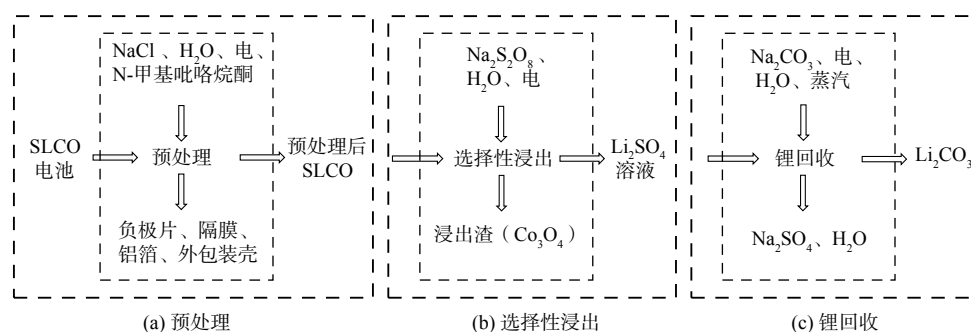


图 2 SLCO 电池选择性回收碳酸锂工艺过程的 LCA 系统边界

Fig. 2 LCA system boundaries of selective recovery lithium carbonate from SLCO batteries

2 结果与讨论

2.1 锂选择性浸出影响规律

本研究利用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 选择性浸出 Li 的实验设计如表 1 所示。

1) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 与 SLCO 的摩尔比的影响。图 3(a) 展示了 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 与 SLCO 的摩尔比对 Li 和 Co 浸出效

表 1 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 选择性浸出 Li 的实验设计参数

Table 1 Experimental design parameters for selective leaching of Li with $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$

实验编号	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 与SLCO的摩尔比	温度/℃	固液比/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	时间/min	搅拌速/($\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$)
L-I	0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6	80	100	90	300
L-II	0.5	25、55、65、75、85、95	100	90	300
L-III	0.5	75	50、100、200、300、400、500	90	300
L-IV	0.5	75	200	30、50、70、90、110、130、150	300

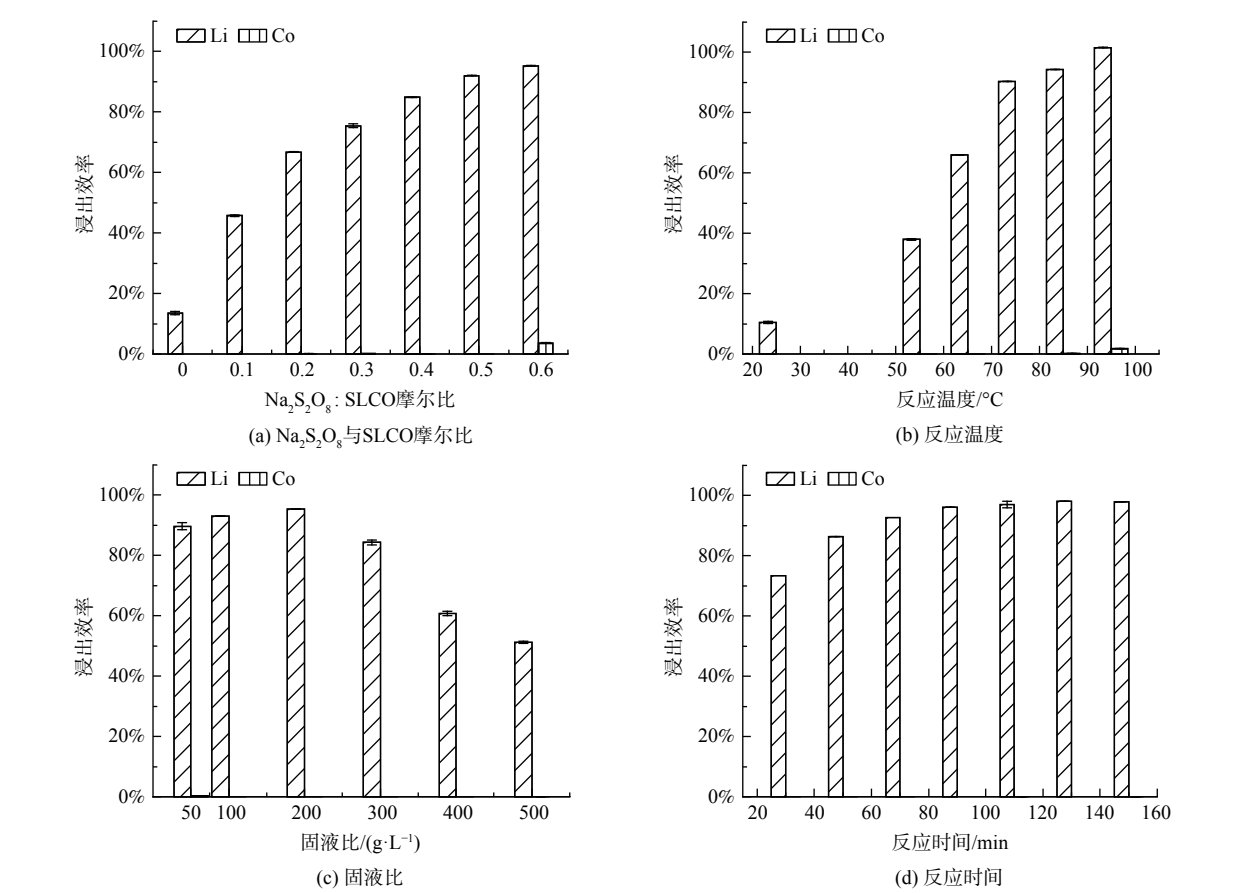


图 3 不同因素对 Li 和 Co 浸出效率的影响

Fig. 3 Effect of different factors on leaching efficiency of Li and Co

率的影响。结果显示，随着 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 用量的增加，Li 的浸出率显著提高。相比之下，Co 的浸出率在较低的摩尔比下保持在较低水平（约 0.1%），但随着摩尔比增加至 0.6 时 Co 的浸出率显著提高至 3.7%，这导致了 Li 浸出选择性的下降。这一现象可能归因于 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 水解产生的 H^+ 浓度增加， H^+ 浓度的增加加速了 Co 的浸出过程，从而不利于 Li 的选择性浸出。因此，为了保持 Li 的高效选择性浸出，选择 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 与 SLCO 的摩尔比为 0.5 作为后续实验的最佳条件。

2) 反应温度的影响。反应温度对 Li 和 Co 浸出效率的影响结果如图 3(b) 所示，Li 的浸出率随温度的升高而显著升高，说明 Li 的浸出为吸热反应，温度越高，浸出反应速率越快，但 Co 的浸出率基本保持不变。这是由于温度的升高，对于 Co 浸出作用较小，故其由固相转化为液相离子被抑制。但当温度高于 75 °C 时，Co 的浸出率略有升高，从而降低了 Li 浸出的选择性。因此，选择温度 75 °C 为后续实验条件。

3) 固液比的影响。固液比对 Li 和 Co 浸出效率的影响结果如图 3(c) 所示。Li 的浸出率随着固液比的增大先升后降, 其原因可能是在低固液比时, SLCO 与浸出液的接触更加充分, 反应过程在一定程度上被强化。而 Co 的浸出基本不受固液比的影响。基于实验结果选择固液比 $200 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 为后续实验条件。

4) 反应时间的影响。反应时间对 Li 和 Co 浸出效率的影响结果如图 3(d) 所示。由图可知, Li 的浸出效率随着浸出时间的延长而增加, 在 110 min 后趋于平缓。当反应时间超过 110 min 后, Li 浸出效率趋于稳定, 表明此时浸出反应已基本完成, 后再延长反应时间对提高浸出效率效果并不显著。因此, 选择 110 min 作为浸出时间。

基于以上单因素实验, 得到浸出优化条件为: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 与 SLCO 摩尔比 0.5, 固液比 $200 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、反应温度 75°C , 搅拌速率 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 浸出 110 min, 在此条件下 Li 和 Co 的浸出效率分别达到 97.01% 和 1.05%, Li 具有显著的浸出选择性。

2.2 选择性浸出动力学

目前用于拟合废旧锂离子电池正极活性物质浸出过程动力学模型包括: 阿夫拉米方程 (Avrami Equation) [8-9]、经典模型 [10-11]、化学反应模型 [12] 和扩散模型 [13-14] 等。本研究利用这些模型对在优化条件下 Li 的浸出效率随时间的变化进行拟合, 结果如图 4(a)~(d) 所示。结果表明, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 选择性浸出 Li 的过程更符合阿夫拉米方程。

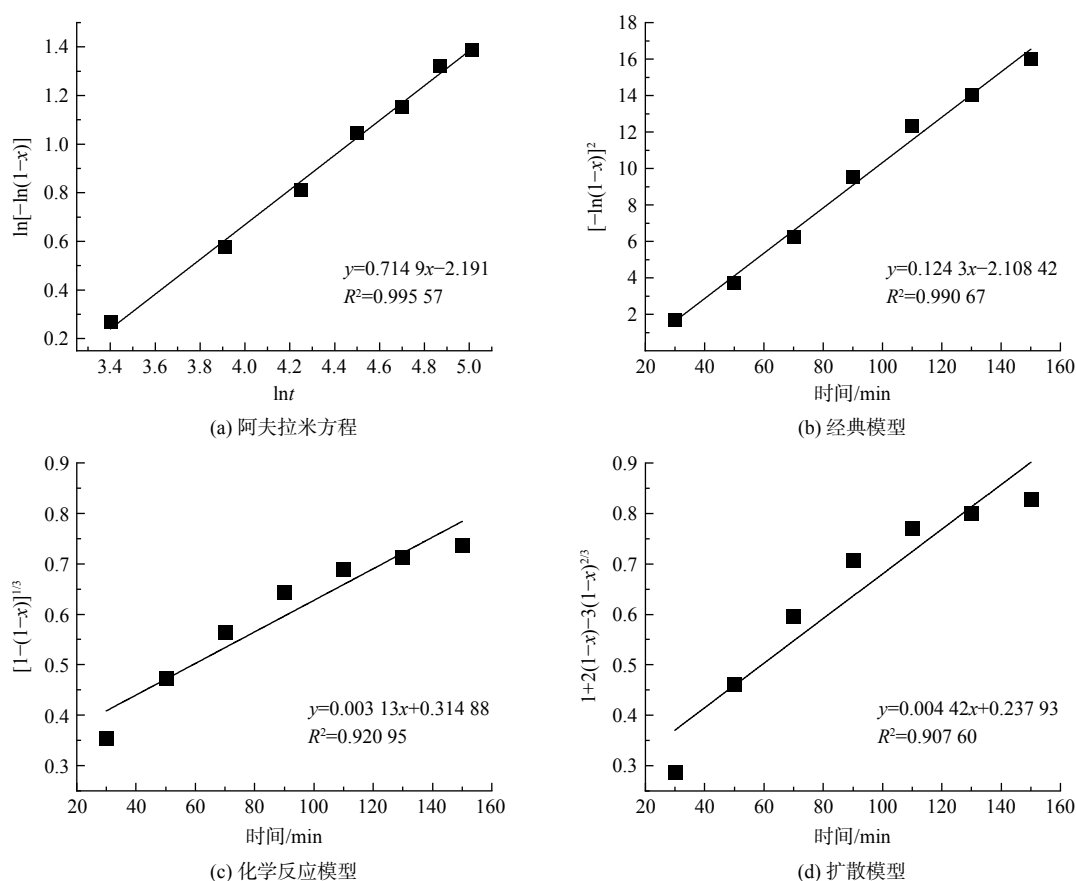


图 4 不同动力学模型对 Li 浸出过程的拟合

Fig. 4 The parameters and fitted results of different kinetic models for lithium leaching process

图 5(a) 展示了不同反应温度 (328、338、348、358 和 368 K) 下 Li 的浸出效率随时间变化的阿夫拉米方程拟合结果, 图 5(a) 显示, 阿夫拉米方程能较好拟合上述浸出温度的反应速率常数 k ($R^2 > 0.98$), 具体拟合数据见表 2。由此可见, 随着反应温度的升高, Li 的浸出反应速率常数逐渐增大, 证实了 Li 的浸出为吸热反应, 与温度对 Li 浸出效率的影响规律一致。为了进一步分析 Li 选择性浸出的动力学特性, 采用阿雷尼乌

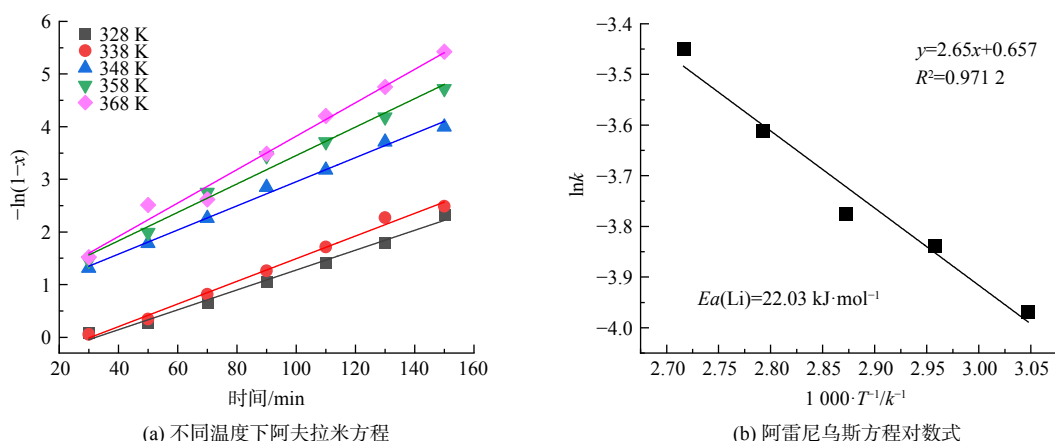


图 5 不同反应温度下阿夫拉米方程数据拟合及阿雷尼乌斯方程对数式拟合

Fig. 5 Parameters and fitted results of the Avrami equation and Arrhenius equation logarithmic at different reaction temperatures

斯方程对数式 (式 (2)) 对 $\ln k$ 与 $1000 \cdot T^{-1}$ 进行拟合, 如图 5(b) 所示。根据拟合直线斜率计算 Li 选择性浸出的表观活化能 E_a 为 $22.03 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。该数值低于 $40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 表明 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 选择性浸出 Li 的过程由表面化学反应和扩散共同控制^[15]。

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

式中: k 为反应速率常数, min^{-1} ; A 为指前因子; E_a 为反应表观活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 为理想气体状态常数, $8.314 \text{ J} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}$; T 为反应温度, K。

2.3 材料表征

预处理后 SLCO、浸出渣和再生 Li_2CO_3 的 XRD 图谱如图 6 所示, 可以看出 SLCO 主要衍射峰与 LiCoO_2 标准物质卡片晶面位置相吻合, 未出现明显杂峰, 这表明 SLCO 的主要成分是 LiCoO_2 , 且具有较高的纯度。最佳浸出条件下滤渣的 XRD 图谱分析显示, 其主要成分为 $\text{Li}_{0.065}\text{Co}_{0.935}\text{O}_2$ 、 Co_3O_4 和少量未反应完的 LiCoO_2 。通过化学沉淀法从浸出液中再生得到的 Li_2CO_3 的 XRD 图谱与标准卡片较为一致, 其纯度经全浸出测定达 99.50%。

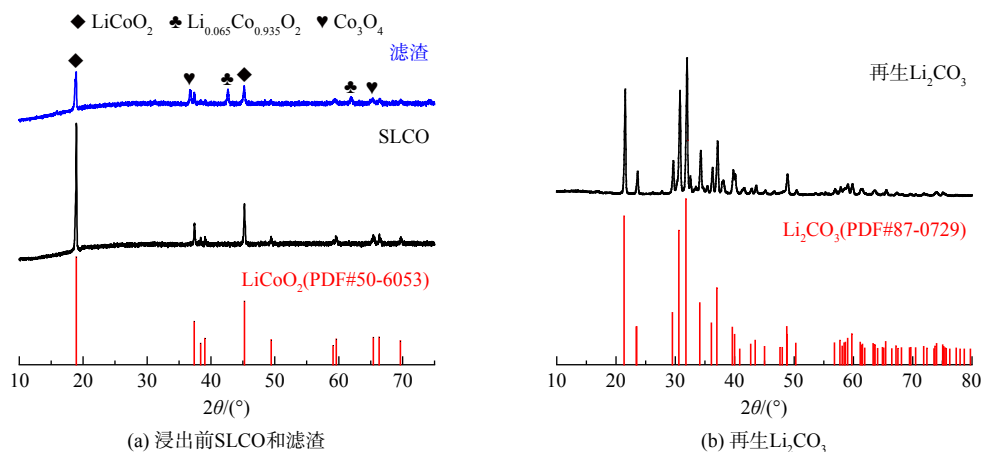


图 6 浸出前后及再生样品 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of samples before and after leaching and regeneration

表 2 不同温度下 Li 浸出反应速率常数 k Table 2 Values of the leaching reaction constant k for Li at different temperatures

温度/K	k/min^{-1}	R^2
328	0.018 88	0.988 35
338	0.021 52	0.992 03
348	0.022 92	0.994 42
358	0.027 01	0.985 57
368	0.031 76	0.984 06

图7展示了SLCO在浸出前后及再生 Li_2CO_3 的形貌。SLCO在浸出前的粒径约为20~30 μm ，而浸出后的样品粒径显著减小，其结构从层状转变为立方体。结合浸出前SLCO和浸出渣全浸滤液的ICP-OES分析和粉末样品的EDS分析结果显示，浸出前后Co与O的质量比分别为68.08%与31.92%以及67.15%与31.99%，表明浸出后氧的含量略有增加。再生 Li_2CO_3 呈现出较为规则的棒状结构，并伴有少量不规则的片状团聚体。

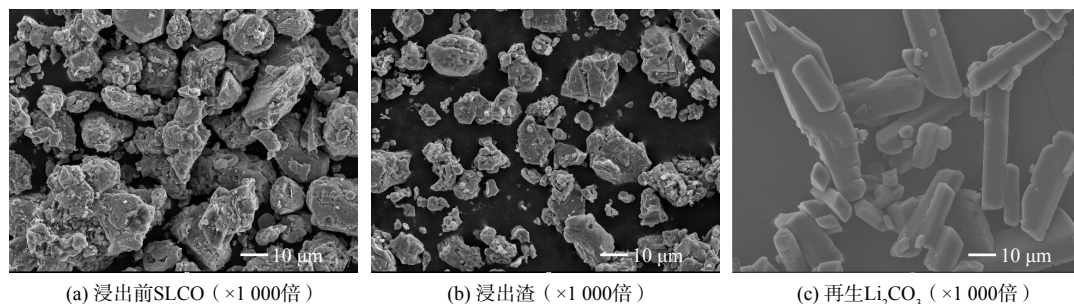


图7 浸出前后及再生样品的SEM图像

Fig. 7 SEM images of samples before and after leaching and regeneration

为深入探究 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 选择性浸出Li的反应机制和金属元素转化的路径，对浸出前后样品进行XPS分析，结果如图8所示。浸出前材料的Co 2p的高分辨率光谱（图8(a)）为2个自旋轨道双峰和2个卫星峰。结合能为779.8 eV和795.0 eV的峰，分别对应 Co^{3+} ($\text{Co } 2p_{3/2}$)和 Co^{2+} ($\text{Co } 2p_{1/2}$) [16]，789.4 eV和804.7 eV

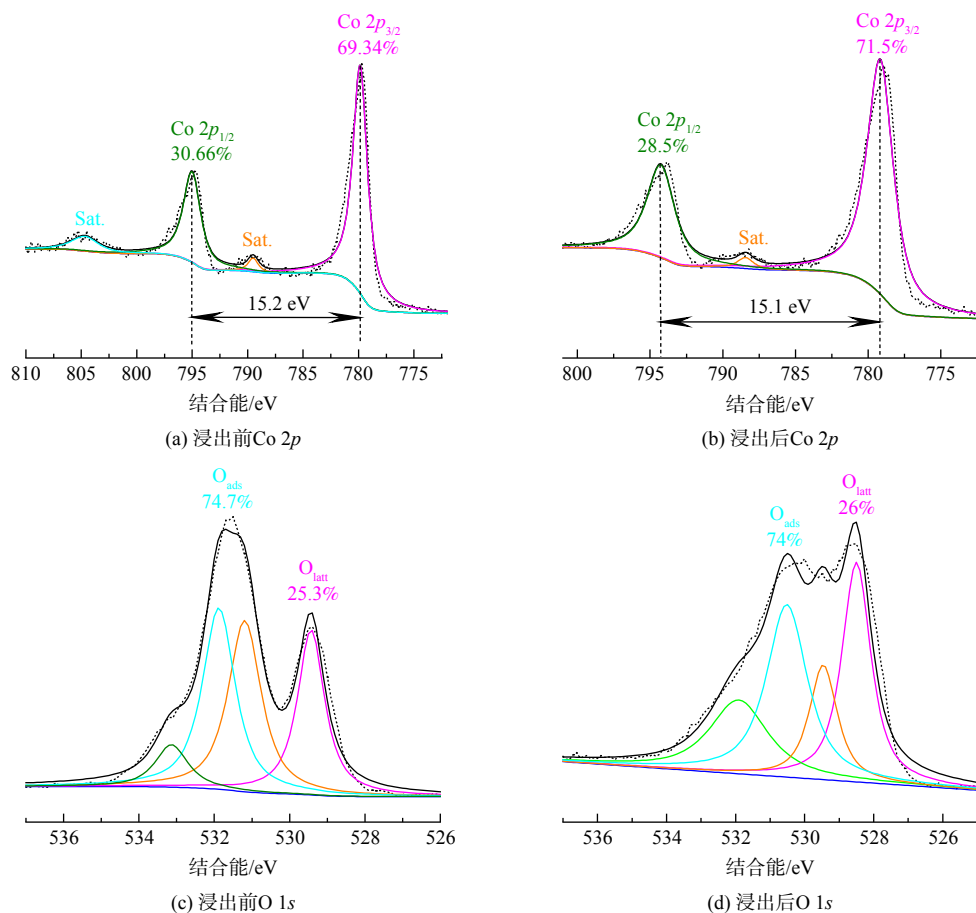


图8 浸出前后样品的XPS图谱

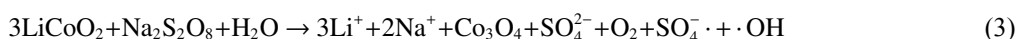
Fig. 8 XPS spectra of samples before and after leaching

处为 Co 的卫星峰。Co $2p_{3/2}$ 和 Co $2p_{1/2}$ 峰之间的差异接近 15.2 eV, 表明样品中同时存在 Co^{3+} 和 Co^{2+} 物种, 其比例分别为 69.34% 和 30.66%。滤渣的 Co $2p$ 的高分辨率光谱 (图 8(b)) 分为 2 个自旋轨道双峰和 1 个卫星峰。结合能为 779.2 eV 和 794.3 eV 的峰, 分别对应 Co^{3+} (Co $2p_{3/2}$) 和 Co^{2+} (Co $2p_{1/2}$), 其比例分别为 71.5% 和 28.5%, 788.4 eV 处为 Co 的卫星峰。由此可见, 经 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化浸出后, Co^{2+} 部分氧化为 Co^{3+} 。浸出前材料中 O $1s$ 的高分辨率 XPS 光谱出现在 529.4 eV 和 531.2 eV, 533.1 eV 处, 分别对应晶格氧 (O_{latt}) 和吸附氧 (O_{ads}) [17]。滤渣中 O $1s$ 的高分辨率 XPS 光谱出现在 528.4 和 530.5 eV, 531.9 eV 处, 分别对应 O_{latt} 和 O_{ads} , 且浸出前后 O_{latt} 的含量由 25.3% 增加到 26%, 与浸出过程中 Co 的氧化态增加一致。

2.4 选择性浸出机理分析

图 9 为 75 °C 下 Li-Co- H_2O 系 pH-Eh 相图。从图中可以看出, 当浸出体系的 pH 值低于 5 时, 电位在 1.50~1.62 V 范围内, Li 以 Li^+ 的形式存在, 而 Co 以 Co_3O_4 的形式存在, 为实现 Li 的选择性浸出提供了可能。在优化的浸出条件下, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 选择性浸出 SLCO 体系的 pH 值维持在 4.5, 氧化还原电位为 1.0 V, 该条件与 Li^+ 和 Co_3O_4 共存的优势区基本吻合。因此, 优化条件下 Li 具有较好的浸出选择性。将仅调节浸出体系 pH 为 4.5 作为空白对照实验, 其氧化还原电位为 0.4 V, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浸出体系的电位较空白对照实验高, 原因可能是 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 水解产生了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 自由基提高了浸出体系的电位。为验证浸出过程中自由基的存在, 开展了 MeOH 和 TBA 淬灭实验, 淬灭实验结果如图 10 所示, MeOH 淬灭时 Li 和 Co 的浸出效率分别为 48.83% 和 14.42%; 而 TBA 淬灭时 Li 和 Co 的浸出效率分别为 19.09% 和 2.60%。这是由于 MeOH 可同时淬灭体系中的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$, TBA 仅可淬灭 $\cdot\text{OH}$ [18], 因此, MeOH 淬灭实验中 Li 和 Co 的浸出效率较高。与空白对照实验相比, TBA 淬灭实验的结果与空白对照实验更为相似, 这表明在 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浸出过程中, $\cdot\text{OH}$ 在抑制 Co 的浸出和促进 Li 的选择性浸出中起主导作用。

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 选择性浸出 SLCO 的过程, 可分为 3 个阶段: 第 1 阶段 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 水解生成 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 在高温和过渡金属的作用下产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$; 第 2 阶段 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 水解产生 $\cdot\text{OH}$ 和 HSO_4^- , HSO_4^- 电离产生 H^+ 和 SO_4^{2-} ; 第 3 阶段 Na^+ 或 H^+ 替代 LiCoO_2 中的 Li, Co 则被自由基氧化成 Co_3O_4 , 存在于固相中。该选择性浸出过程的总化学反应方程如式 (3) 所示。



2.5 生命周期评价

LCA [19] 以回收 1 kg 正极材料 (对应 5 kg SLCO 电池) 为功能单元, 收集实际实验过程的投入产出数据以搭建生命周期数据清单。其中耗热量由 Aspen 软件模拟计算得出, 如表 3 所示。利用 SimaPro 9 软件进行建模核算, 选用 CML-2001 方法进行评价。

根据上述数据清单, 并结合特征化因子, 对每一项环境影响进行汇总计算, 得到其生命周期过程对环境影响的强度, 具体数值见表 4。并对其归一化处理 ($x' = x \div 10^k$, 其中, k 是使得最大的绝对值的 x' 小

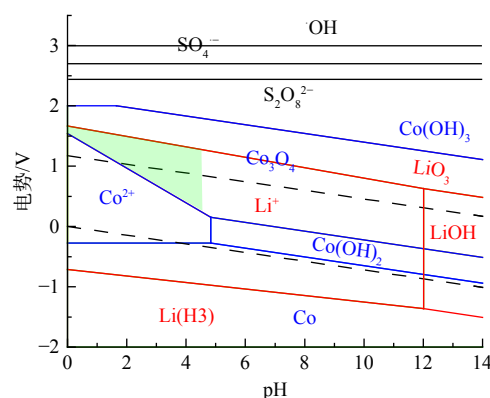


图 9 75 °C 下 Li-Co- H_2O 体系的 pH-Eh 相图

Fig. 9 pH-Eh phase diagrams of Li-Co- H_2O at 75 °C

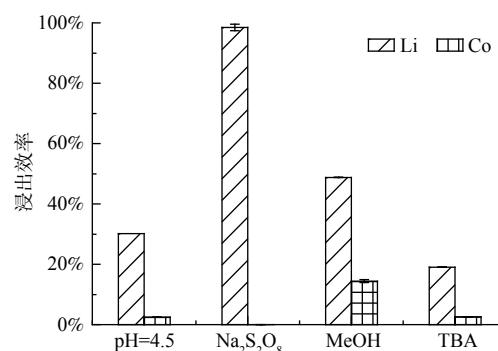


图 10 pH 调节为 4.5、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浸出、淬灭实验结果对比

Fig. 10 Comparative results of pH adjustment to 4.5, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ leaching, MeOH quenched, and TBA quenched

于 1 的最小整数)，具体数值见表 5。

表 3 实验室回收过程物质清单
Table 3 Material list of laboratory recycling process

工艺流程	输入	质量/电量	输出	质量
预处理	SLCO 电池	5.00 kg	石墨	1.08 kg
	NaCl	0.75 kg	隔膜	0.23 kg
	H ₂ O	5.00 kg	铝箔	0.25 kg
	电	4.18 kW·h	铜箔	0.75 kg
	N-甲基吡咯烷酮	1.85 kg	外包装壳	1.69 kg
选择性浸出	Na ₂ S ₂ O ₈	1.61 kg	浸出渣	0.86 kg
	H ₂ O	5.00 kg	—	—
	电	0.22 kW·h	—	—
锂回收	Na ₂ CO ₃	0.74 kg	Na ₂ SO ₄	0.96 kg
	电	0.28 kW·h	Li ₂ CO ₃	0.48 kg
	H ₂ O	3.88 kg	H ₂ O（蒸发）	5.00 kg
	天然气	0.15 m ³	—	—

表 4 实验室回收阶段各指标特征值
Table 4 Characteristic values of indicators in laboratory recycling phase

影响类型	单位	预处理	选择性浸出	锂回收
非生物耗竭（ADP）	kg Sb eq	0.025	0.022	0.008
非生物耗竭（化石燃料）（ADP fossil fuels）	MJ	264.090	258.550	93.389
全球气候变暖（GWP）	kg CO ₂ eq	22.731	22.055	7.713
臭氧层耗竭（ODP）	kg CFC-11 eq	2.29×10 ⁻⁶	2.50×10 ⁻⁶	8.83×10 ⁻⁷
人体毒性（HT）	kg 1,4-DB eq	187.180	168.073	57.114
淡水水生生态毒性（FWAT）	kg 1,4-DB eq	85.028	77.351	26.213
海洋水生生态毒性（EP）	kg 1,4-DB eq	128 493.140	118 422.990	40 133.739
陆地生态毒性（TE）	kg 1,4-DB eq	0.227	0.205	0.070
光化学氧化（PO）	kg C ₂ H ₄ eq	0.016	0.014	0.005
酸化（AD）	kg SO ₂ eq	0.350	0.324	0.110

表 5 实验室回收阶段环境影响指标归一化值
Table 5 Normalized values of environmental impact indicators in laboratory recycling phase

影响类型	选择性浸出	预处理	锂回收	总值
非生物耗竭（ADP）	2.62×10 ⁻¹⁰	2.99×10 ⁻¹⁰	8.91×10 ⁻¹¹	6.50×10 ⁻¹⁰
非生物耗竭（化石燃料）（ADP fossil fuels）	8.22×10 ⁻¹²	8.40×10 ⁻¹²	2.97×10 ⁻¹²	1.96×10 ⁻¹¹
全球气候变暖（GWP）	4.39×10 ⁻¹²	4.52×10 ⁻¹²	1.53×10 ⁻¹²	1.04×10 ⁻¹¹
臭氧层耗竭（ODP）	2.80×10 ⁻¹⁴	2.57×10 ⁻¹⁴	9.89×10 ⁻¹⁵	6.36×10 ⁻¹⁴
人体毒性（HT）	2.17×10 ⁻¹¹	2.41×10 ⁻¹¹	7.37×10 ⁻¹²	5.32×10 ⁻¹¹
淡水水生生态毒性（FWAT）	1.49×10 ⁻¹⁰	1.64×10 ⁻¹⁰	5.06×10 ⁻¹¹	3.64×10 ⁻¹⁰
海洋水生生态毒性（EP）	1.01×10 ⁻⁹	1.10×10 ⁻⁹	3.44×10 ⁻¹⁰	2.45×10 ⁻⁹
陆地生态毒性（TE）	4.23×10 ⁻¹²	4.67×10 ⁻¹²	1.44×10 ⁻¹²	1.03×10 ⁻¹¹
光化学氧化（PO）	1.70×10 ⁻¹²	1.85×10 ⁻¹²	5.82×10 ⁻¹³	4.13×10 ⁻¹²

CML-2001 评价方法中 10 项环境影响指标归一化计算后所得到的生命周期评价结果如图 11 所示。由图 11 所示, 在 10 种影响类别中, 海洋水生生态毒性 (EP)、非生物耗竭潜力 (ADP) 和淡水水生生态毒性 (FWAT) 在 SLCO 电池回收过程中具有显著影响。其中预处理阶段对环境的影响最大, 原因可能是预处理中的焙烧环节需要输入电能, 而电由火力发电产生, 其燃料为原煤, 煤燃烧产生的环境影响较多。此外, 预处理阶段产生的环境影响还体现在淡水水生生态毒性和非生物耗竭潜力上, 这是由于预处理中化学试剂 NMP 的使用和废水的排放。值得注意的是在酸化 (AD) 指标上预处理和选择性浸出阶段都有不可忽视的贡献, 因此需要对 SLCO 电池回收过程中酸性物质排放进一步改善。锂回收阶段对降低总体环境影响起到了积极的作用, 同时也需要调整回收工艺, 使其对环境的影响更小。

3 结论

1) 在 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 与 SLCO 的摩尔比为 0.5、固液比为 $200 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、温度为 75°C 、浸出 110 min 条件下, Li 和 Co 的浸出效率分别为 97.01% 和 1.05%, 具有较好的浸出选择性。

2) 阿夫拉米方程对浸出过程的拟合度最好为 0.995 57, Li 浸出表观活化能 E_a 为 $22.03 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 表明锂的选择性浸出受到表面化学反应和扩散的共同作用。

3) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 从 SLCO 中选择性浸出 Li 的机理为, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 水解产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 起到主要的氧化作用, 在 Li 浸出的同时将 SLCO 中的 Co 氧化成 Co_3O_4 , 实现 Li 的选择性浸出。

4) 采用 CML-2001 评价方法对 SLCO 选择性回收 Li_2CO_3 的过程进行 LCA, 发现该回收工艺在海洋水生生态毒性 (EP)、非生物耗竭潜力 (ADP) 和淡水水生生态毒性 (FWAT) 方面影响显著。可通过在预处理阶段简化流程和改进除杂工艺, 在选择性浸出中开发浸出率高、反应时间短、反应温度低、化学试剂用量少的工艺, 以有效降低环境影响。

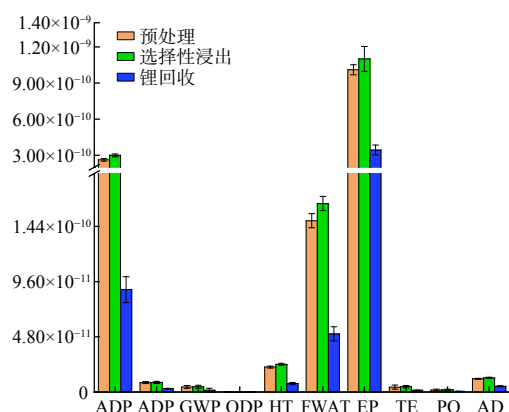


图 11 CML-2001 评价方法的环境影响评价结果

Fig. 11 Results of environmental impact assessment by CML-2001

参考文献

- [1] DIOUF B, PODE R. Potential of lithium-ion batteries in renewable energy[J]. *Renewable Energy*, 2015, 76: 375-380.
- [2] MROZIK W, RAJAEIFAR M A, HEIDRICH O, et al. Environmental impacts, pollution sources and pathways of spent lithium-ion batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(12): 6099-6121.
- [3] WANG M M, TAN Q Y, LIU L L, et al. Selective regeneration of lithium from spent lithium-ion batteries using ionic substitution stimulated by mechanochemistry[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 279: 123612.
- [4] LV H, HUANG H J, HUANG C, et al. Electric field driven de-lithiation: A strategy towards comprehensive and efficient recycling of electrode materials from spent lithium ion batteries[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 283: 119634.
- [5] CHEN X P, CAO L, KANG D Z, et al. Recovery of valuable metals from mixed types of spent lithium ion batteries. Part II: Selective extraction of lithium[J]. *Waste management*, 2018, 80: 198-210.
- [6] ZHANG B C, XU Y L, MAKUZA B, et al. Selective lithium extraction and regeneration of LiCoO_2 cathode materials from the spent lithium-ion battery[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 452: 139258.
- [7] XIAO J F, NIU B, XU Z M. Highly efficient selective recovery of lithium from spent lithium-ion batteries by thermal reduction with cheap ammonia reagent[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 418: 126319.
- [8] SOHBATZADEH L, SHAFAEI T S Z, NOAPARAST M, et al. A comparative study of malonic and L-Glutamic acids for metal leaching from spent lithium-ion batteries: Kinetic and optimization analysis[J]. *Minerals*, 2023, 13(8): 1104.
- [9] FAN E S, YANG J B, HUANG Y X, et al. Leaching mechanisms of recycling valuable metals from spent lithium-ion batteries by a malonic acid-based leaching system[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(9): 8532-8542.
- [10] REN J, ZHANG Z W, CHEN Z K, et al. Interfacial process engineering of a co-grinding agent for recycling spent lithium-ion batteries[J]. *Green Chemistry*, 2023, 25(23): 9795-9804.
- [11] DANG H, LI N, CHANG Z D, et al. Lithium leaching via calcium chloride roasting from simulated pyrometallurgical slag of spent lithium ion battery[J].

- Separation and Purification Technology*, 2020, 233: 116025.
- [12] FANG J H, DING Z P, LING Y, et al. Green recycling and regeneration of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ from spent Lithium-ion batteries assisted by sodium sulfate electrolysis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 440: 135880.
- [13] SAHU S, DEVI N. Two-step leaching of spent lithium-ion batteries and effective regeneration of critical metals and graphitic carbon employing hexuronic acid[J]. *RSC Advances*, 2023, 13(11): 7193-7205.
- [14] CHEN M J, WANG R, QI Y P, et al. Cobalt and lithium leaching from waste lithium ion batteries by glycine[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 482: 228942.
- [15] LI C Y, DAI G F, LIU R Y, et al. Separation and recovery of nickel cobalt manganese lithium from waste ternary lithium-ion batteries[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 306: 122559.
- [16] ZHAO Y L, YUAN X Z, JIANG L B, et al. Reutilization of cathode material from spent batteries as a heterogeneous catalyst to remove antibiotics in wastewater via peroxymonosulfate activation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 400: 125903.
- [17] WANG Z Z, LI Z B, ZHONG J, et al. A low-temperature solid-to-solid reaction for lithium-ion battery recycling and the utilization of defect-enriched Co_3O_4 from spent LiCoO_2 batteries for efficient oxygen evolution reaction[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2024: 123873.
- [18] LV W G, WANG Z H, ZHENG X H, et al. Selective recovery of lithium from spent lithium-ion batteries by coupling advanced oxidation processes and chemical leaching processes[J]. *ACS sustainable chemistry & engineering*, 2020, 8(13): 5165-5174.
- [19] 周诗雨, 何婷, 付彤彤, 等. 退役锂离子电池湿法回收生命周期和经济评价[J]. *无机盐工业*, 2023, 55(1): 26-32.

(责任编辑: 陶雪)

Selective recovery of lithium carbonate from spent lithium cobalt oxide using sodium persulfate based advanced oxidation

ZHENG Ying^{1,2}, YANG Qi², ZHAO Jielong², LIU Yifei^{1,3}, HU Jingping^{1,3,4}, LIANG Sha^{1,3,4}, YANG Jiakuan^{1,3,4,*}

1. Hubei Key Laboratory of Multi-media Pollution Cooperative Control in Yangtze Basin, School of Environmental Science & Engineering, Huazhong University of Science and Technology (HUST), Wuhan 430074, China; 2. School of Urban Construction, Wuchang Shouyi University, Wuhan 430074, China; 3. Hubei Provincial Engineering Laboratory of Solid Waste Treatment, Disposal and Recycling, Huazhong University of Science and Technology (HUST), Wuhan 430074, China; 4. State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology (HUST), Wuhan 430074, China

*Corresponding author, E-mail: jkyang@hust.edu.cn

Abstract To address the issues of high energy consumption and low recovery efficiency in traditional pyrometallurgical and hydrometallurgical recycling of spent lithium-ion batteries, a selective lithium recovery method from spent lithium cobalt oxide batteries based on sodium persulfate advanced oxidation technology was proposed. The effects of leaching agent dosage, temperature, solid-liquid ratio, and time on lithium and cobalt leaching efficiency were investigated experimentally, along with the lithium leaching reaction kinetics and mechanisms. Results showed that under optimized conditions, leaching efficiency of lithium reached 97.01%, while leaching efficiency of cobalt was only 1.05%. The apparent activation energy for lithium leaching was $22.03 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, and kinetic and thermodynamic analyses indicated that lithium leaching was primarily controlled by surface chemical reactions and diffusion processes. Mechanistic studies revealed that $\text{SO}_4^{\cdot-}$ and $\cdot\text{OH}$ radicals generated from sodium persulfate hydrolysis oxidized cobalt in spent lithium cobalt oxide to Co_3O_4 , which remained in the solid phase, while only lithium was leached into the liquid phase, enabling selective recovery of lithium carbonate through chemical precipitation. Life cycle assessment of this recovery process showed that its environmental impacts were mainly concentrated in marine ecotoxicity potential (EP), abiotic depletion potential (ADP), and freshwater aquatic toxicity (FWAT). This study provides theoretical foundation and technical support for selective recovery of lithium carbonate from spent lithium cobalt oxide batteries.

Keywords spent lithium cobalt oxide batteries; lithium recovery; advanced oxidation; lithium carbonate; life cycle assessment