



文章栏目：固体废物处理与资源化

DOI 10.12030/j.cjee.201904118

中图分类号 X773

文献标识码 A

高瑞, 王继芬. 废旧锂电池正极材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 中钴的回收[J]. 环境工程学报, 2020, 14(2): 506-514.

GAO Rui, WANG Jifen. Recovery of cobalt from the $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode of waste lithium-ion batteries[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(2): 506-514.

废旧锂电池正极材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 中钴的回收

高瑞, 王继芬*

上海第二工业大学文理学部理学院, 资源循环科学与工程中心, 上海 201209

第一作者: 高瑞(1990—), 女, 硕士研究生。研究方向: 电子废弃物资源化。E-mail: 1073531287@qq.com

*通信作者: 王继芬(1975—), 女, 博士, 教授。研究方向: 能源材料等。E-mail: wangjifen@sspu.edu.cn

摘要 随着新能源汽车工业的快速发展, 废旧三元动力锂电池的量在不断地增加。三元动力锂电池中含有丰富的 Co、Mn、Li 和 Ni 资源, 回收三元动力锂电池是防止环境污染和回收贵金属的理想选择。利用抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)的酸性和还原性对废旧三元锂电池正极材料进行浸出, KMnO_4 的强氧化性回收浸出液中的 Co 制备 $\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 采用浓度为 $1.3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, 在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下对正极材料浸出 20 min, 向浸出液中加入 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 反应 20 min 后加入 KMnO_4 继续反应 1 h, 制得 $\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。实验结果表明, Co 的回收率达 91%, Li 的浸出率可达 96.4%, Mn 和 Ni 完全浸出, 可实现简单环保地浸出有价金属并回收 Co。

关键词 废旧三元锂电池; 正极材料; 浸出; $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$; $\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

近年来, 世界各国将开发新能源汽车作为一项极为重要的工作。中国科技部“863”计划中启动电动汽车专项这一措施推动了电动汽车产业的快速发展, 与此同时, 也促进了动力电池产业的发展^[1]。预计到 2020 年, 我国的纯电动汽车年产量将会超过 2×10^6 辆, 产销量累计将达到 5×10^6 辆^[2]。这预示着报废的动力锂电池的数量必将大幅度增长。预测到 2020 年, 中国的报废电池量将达到 $5\times 10^5\text{ t}$ ^[3]。废旧动力电池含有贵金属和电解液有机溶剂等, 若随意丢弃或不妥当处理, 不仅对周围环境造成严重的破坏, 同时也会造成废旧电池中钴、锂和镍等有价金属的流失, 可见废旧电池的回收在资源回收的同时也减少了对环境的污染^[4]。

目前, 锂电池回收的方法主要有酸浸取工艺、电化学工艺和生物浸取工艺等。电化学工艺浸出时, 对电解液组成成分要求比较高且耗电量较大, 生物浸取工艺中, 在较高的金属浓度下细菌容易中毒失活, 导致浸出效率受到了限制, 同时, 培养菌类要求条件苛刻且菌种易受到污染, 最终导致浸出效率低^[5]。酸浸取工艺一般分为有机酸和无机酸, 无机酸一般采用 H_2SO_4 ^[6]、 HCl ^[7] 和 HNO_3 ^[8] 配合 H_2O_2 作为还原剂, 无机酸在浸取的过程中会产生硫氧化物、氮氧化物和氯化物等有毒气体, 对环境造成二次污染, 同时 H_2SO_4 、 HCl 和 HNO_3 都是强酸, 具有强腐蚀性, 对设备要求较高, 因此, 近年来人们探索采用有机酸来代替无机酸, 如苹果酸($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_5$)^[9]、草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)^[10]、琥珀酸($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$)^[11]、柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)^[12-13] 和抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)^[14] 等。

收稿日期: 2019-04-18; 录用日期: 2019-09-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51776116); 上海第二工业大学研究生基金项目(EGD18YJ0031); 上海市高原学科-环境科学与工程(资源循环科学与工程)

蔡乐等^[15]采用 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的稀 H_2SO_4 与质量分数为 30% 的 H_2O_2 浸出体系, 在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下, 反应 1 h, 然后在浸出液中加入 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 继续反应 3 h, 从而制得 α 型 MnO_2 颗粒。实现三元锂电池的正极材料中 Ni、Co 和 Li 的浸出及 Mn 的回收。有研究^[16]利用 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 、 $\text{dl-C}_6\text{H}_4\text{O}_5$ 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ 等不同有机酸从废旧锂离子电池中回收 Co 和 Li 的环保工艺。采用响应面法 (RSM) 对固液比、温度、酸浓度、有机酸类型、 H_2O_2 浓度等浸出参数进行了优化。根据优化过程得到的结果, 温度被认为是影响最大的参数。LI 等^[17]采用 $1.25\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 和 10% H_2O_2 , 固液比为 $20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $90\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下反应 1 h, H_2O_2 添加时间间隔为 30 min, 从废旧锂电池中提取了近 100% 的 Li 和 90% 以上的 Co, 实现锂电池正极材料中 Co 和 Li 的浸出。CHEN 等^[18]用 $4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 和 10% H_2O_2 体系 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下反应 2 h, 固液比为 1:10, Co 和 Li 的浸出效率分别为 95% 和 96%。通过调节 pH, 析出浸出液中 Fe(III) 、 Cu(II) 、 Mn(II) 杂质离子。然后用皂化 P507(2-乙基己基膦酸单-2-乙基己基酯) 从纯化水相中选择性地提取 Co(II) , 并在条状液中以 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的形式进行化学沉积制备 CoC_2O_4 , CoC_2O_4 的产率为 93%。MENG 等^[19]将废旧 LiCoO_2 分散于 20 mL 的 $1.25\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_5$ 和 $0.3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 混合溶液中, 温度为 $80\text{ }^\circ\text{C}$, 浸出时间为 180 min。最终 Co 和 Li 的浸出效率分别达到 99.87% 和 100%。紧接着向浸出液中添加摩尔比为 1.15 的 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, 调节 pH 为 2.0, 在 $55\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 40 min, 可分离出 98% 的 Co。为了消除强酸在浸出反应过程中的二次污染问题, 我们在不牺牲高浸出效率的前提下, 寻找了强酸的替代品。 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 是一种廉价易得的有机酸^[20], 为乙烯基羧酸以及温和的还原性有机酸, 在浸出过程中, 反应比较温和^[21]。 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 的工业生产已有 80 多年的历史。大多数商业生产的 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 是通过传统的七步赖希斯坦法合成的^[22]。近年来, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 的生产技术得到了进一步发展, 这不仅提高了 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 的生产效率, 也降低了生产成本^[23-24]。

针对三元锂电池的回收提出以 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 为浸出剂和还原剂, 直接浸出废旧三元锂电池正极材料中的 Co、Mn、Li 和 Ni 有价金属, 同时添加 H_2SO_4 和 KMnO_4 简便快速地制备 $\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 颗粒的方法。溶液中过量的 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 在强氧化剂 (KMnO_4) 的作用下生成脱水抗坏血酸, 进而生成二酮古洛糖酸, 二酮古洛糖酸继续被氧化, 最终氧化成草酸^[25], 草酸参与反应回收 Co^[26]。由于剩余的抗坏血酸在溶液中被氧化消耗, 即减少了废液中的有机酸含量。实现正极材料中有价金属的有效浸出和 Co 的回收。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验所涉及的废旧三元锂电池正极材料由湖南杉杉能源科技股份有限公司拆解后提供。实验所用试剂为抗坏血酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), 硝酸 (HNO_3), 盐酸 (HCl), 浓硫酸 (H_2SO_4), 高锰酸钾 (KMnO_4), 以上试剂均为分析纯。

1.2 三元锂电池正极材料分析

对三元动力锂电池正极材料进行 XRD 分析, 初步确定正极活性材料中的金属种类, 以便消解后进行 ICP 测定。通过与标准卡片对比分析, 确定该正极活性材料为镍钴锰酸锂的衍射峰, 见图 1。

对原材料中有价金属 Co、Mn、Li 和 Ni 的质量分数进行实际分析, 采用王水 ($\text{HNO}_3\text{:HCl} = 1\text{:}3$) 消解, 将配置好的王水置于通风橱中 3 min, 之后称量三元锂电池正极材料, 置于王水中反

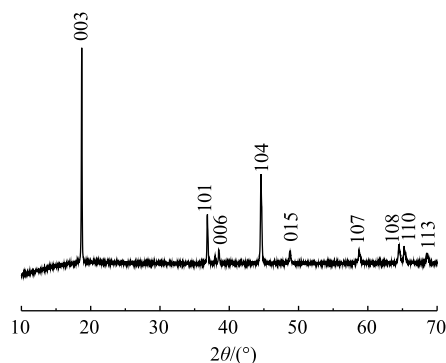


图 1 三元锂电池正极材料的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of cathode materials in waste ternary lithium batteries

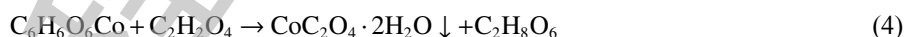
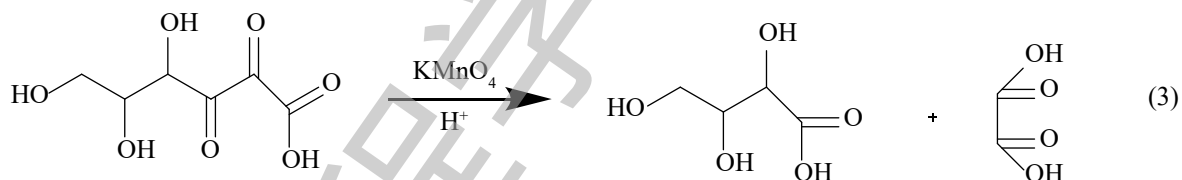
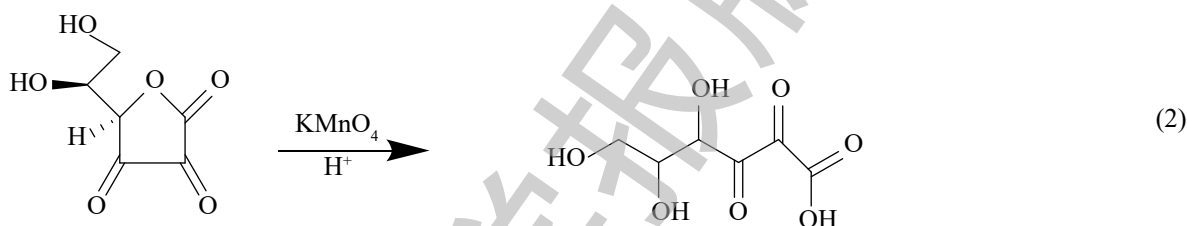
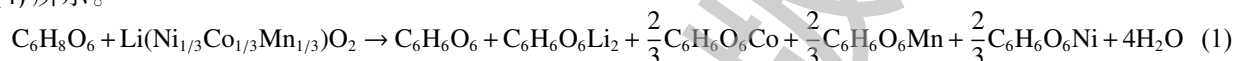
应 12 h, 稀释待测液 1 000 倍, 取 15 mL 左右的稀释待测液于试管中备用, 本研究采用 ICP 法测定滤液中的金属组分及其浓度, 测试误差不大于 5%。结果表明, 正极材料中 Co、Mn、Li 和 Ni 的质量百分数分别为 22.24%、18.17%、5.74%、17.83%。

1.3 实验原理及方法

实验采用 $C_6H_8O_6$ 、 H_2SO_4 配合 $KMnO_4$ 对三元锂电池正极材料进行浸出, 同时分离 Co 制备 $\beta-CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 颗粒。

$C_6H_8O_6$ 又称维生素 C, 是一种温和的有机还原酸, 它可以被一个电子氧化成自由基, 也可以被双重氧化成稳定的脱氢抗坏血酸 ($C_6H_6O_6$), 抗坏血酸作为有机酸和还原剂的反应如图 2 所示。

实验中所涉及的主要反应方程如式 (1)~式 (4) 所示。



由式 (1) 可知, 抗坏血酸可将正极材料中的金属盐浸出, 由式 (4) 可知, 溶液中存在的 Co^{2+} 可反应生成 $\beta-CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$, 降低溶液中 $C_6H_6O_6Co$ 含量, 同时生成 $C_6H_8O_6$, 促使反应式 (1) 加速向右进行。

实验采用湿法冶金技术对三元动力锂电池进行浸出反应, 分别采用 $C_6H_8O_6$ 作为浸出体系, 探究了反应温度、 $C_6H_8O_6$ 浓度、固液比对浸出的影响; $C_6H_8O_6$ 浸出 10 min 后加 H_2SO_4 , 而后加入 $KMnO_4$ 从浸出液中提取并制备量 $\beta-CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 颗粒, 探究了反应温度、 H_2SO_4 添加量、 $KMnO_4$ 添加量及 $KMnO_4$ 添加时间对 $\beta-CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 回收率的影响, 使用不同转速条件下制备的 $\beta-CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 颗粒, 分离洗涤干燥, 对其进行 XRD、SEM 等表征, 探究反应转速对制备 $\beta-CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 形貌及粒径的影响。其回收技术方案路线如图 3 所示。

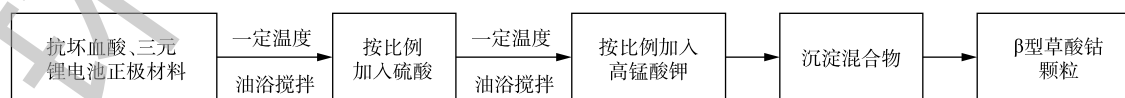


图 3 回收技术方案

Fig. 3 Scheme of recycling technology

1.4 仪器设备

液相中金属元素的检测采用日本日立公司生产的 S-4800 型电感耦合等离子体光谱仪; 实验中涉及 CoC_2O_4 颗粒的表征设备有 X 射线衍射仪 (D8 ADVANCE), 场发射扫描电子显微镜 SEM (S-4800, 扫描电压为 10 kV), 激光粒度仪 (MS2000); 实验中涉及的称量仪器采用上海恒平科学仪器有限公司生产的 FA2004 型电子天平; 浸出实验加热设备采用郑州长城仪器有限公司生产的 HWCL-5 型集热式恒温磁力搅拌油浴锅。

2 结果与讨论

2.1 浸出前后正极材料相貌分析

用扫描电镜观察正极材料粉末及其浸出后残渣的形貌, 如图 4 所示。图 4(a) 为反应前正极材料的电镜图, 图 4(b) 为反应后正极材料的电镜图, 电池正极材料主要为 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 。由图 4(a) 可以看出, 正极材料形态不规则, 含有较大的二次粒子, 粒径分布较广, 与浸出前相比, 浸出后的浸出渣形态不规则, 粒度分布较窄, 粒度减小。根据浸出前后形态和尺寸的分析, 表明 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 存在优良的还原性能和浸出性能, 可以对废旧正极材料进行有效浸出。

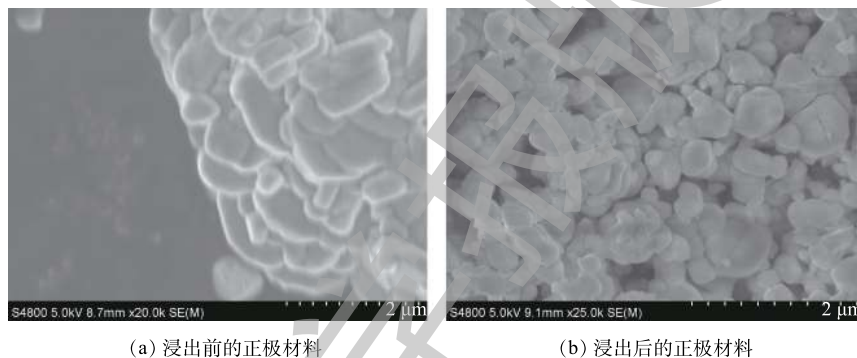


图 4 浸出前后正极材料扫描电镜图

Fig. 4 SEM images of anode materials before and after leaching

2.2 浸出前后正极材料物相结构分析

图 5 为浸出前后正极材料的 XRD 图谱。由图 5 可以看出, 浸出后其中部分峰发生了变化, 浸出后的正极活性材料 X 射线衍射强度变低, 材料结构有序度减弱。杂峰变多, 101、006、015、107、108、110 和 113 峰被杂峰覆盖, 只剩下 003 峰和 104 峰。这可能由于反应浸液残留导致杂峰变多, 从而掩盖材料的部分特征峰。部分峰强度发生了变化是由于浸出过程中部分金属浸出导致峰强度降低, 这说明 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 具有优良的还原性能和浸出性能, 可以有效地浸出废旧正极材料。

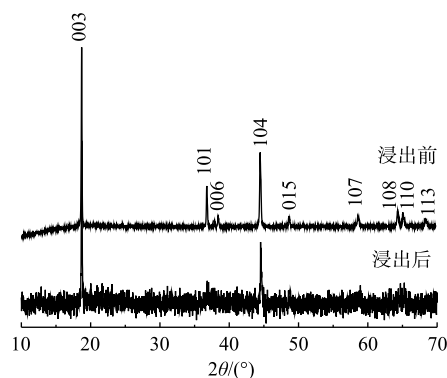


图 5 浸出前后正极材料 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of anode materials before and after leaching

2.3 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 浓度对浸出率的影响

图 6 为 70 °C 恒温条件下, 磁力搅拌正极材料进行反应 20 min, 固液比为 $25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 不同浓度的 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 对 Ni、Co、Mn 和 Li 浸出率的影响结果。由图 6 可知, 随着 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 浓度的增加, Ni、Mn 和 Li 的浸出率逐渐增加, Co 在 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 为 $1.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 其浸出率达到 100%, 可见 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 浓

度对 Co 浸出的影响较大, 当 $C_6H_8O_6$ 的浓度大于 $1.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Ni、Mn 和 Li 浸出率会有所降低, 有机酸到达一定浓度后, 由于溶液浓度导致抗坏血酸黏度也变大, 不利于金属的浸出。以上结果表明, 在 $C_6H_8O_6$ 的浓度小于 $1.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 其浓度与有价金属元素的浸出率成正比, 其中 $C_6H_8O_6$ 浓度对 Co 的浸出率影响最大。

2.4 固液比对浸出率的影响

图 7 为 70°C 恒温条件下磁力搅拌正极材料进行反应 20 min, $C_6H_8O_6$ 浓度为 $1.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 不同固液比对 Ni、Co、Mn 和 Li 浸出率的影响。由图 7 可知, 随着固液比的升高 Ni、Co、Mn 和 Li 的浸出率逐渐降低, 这说明固液比与有价金属元素的浸出率成反比关系, 当固液比为 $22 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Co 可以达到完全浸出, Ni、Co、Mn 在固液比为 $22 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时可以达到完全浸出, 同时 Li 的浸出率可以达到 97.64%。综合考虑, 反应最佳固液比确定为 $22 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.5 温度对各元素浸出率的影响

图 8 为 $C_6H_8O_6$ 浓度为 $1.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 固液比为 $25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 恒温磁力搅拌正极材料进行反应 20 min, 不同反应温度对 Ni、Co、Mn 和 Li 浸出率的影响结果。由图 8 可知, 随着温度的升高, Ni、Co、Mn 和 Li 的浸出率基本呈上升的趋势, 其中 Co 和 Mn 浸出率得到明显提升, 说明 Co 和 Mn 的浸出率受温度的影响较大, Ni、Co 和 Mn 在 65°C 条件下能够实现完全浸出, 当反应温度为 70°C 和 75°C 时, Mn 和 Li 的浸出率有所降低, 这可能是因为此温度下 $C_6H_8O_6$ 部分分解导致酸的浓度及还原性降低, 从而导致 Mn 和 Li 浸出率下降, 说明 Mn 和 Li 的浸出率受抗坏血酸浓度的影响较大。由图 8 可知, 与其他元素相比, Li 浸出率受温度影响最小。综合考虑, 确定反应最佳温度为 65°C 。

2.6 不同条件下草酸钴的制备

图 9 为不同实验条件对钴浸出率的影响结果。由图 9(a) 和图 9(b) 可知, 随着温度的不断升高和 KMnO_4 添加比不断增加, Co 的浸出率不断降低, 即 $\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的回收率在不断地增加, KMnO_4 量的增加促使 $C_6H_8O_6$ 氧化产生 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 从而沉淀 Co(II) 生成 $\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。由图 9(c) 可知, 随着 H_2SO_4 添加比的不断增加, Co 的浸出率不断地增加, 即 $\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的回收率在不断地降低, 说明 H_2SO_4 的增加导致溶液的 pH 减小, pH 过低不利于 $\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的沉淀, 过量 H_2SO_4 的加入使得溶液 pH 不利于 $\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的沉淀。由图 9(d) 可知, KMnO_4 的添加时间对 Co 的浸出率基本上没有影响。

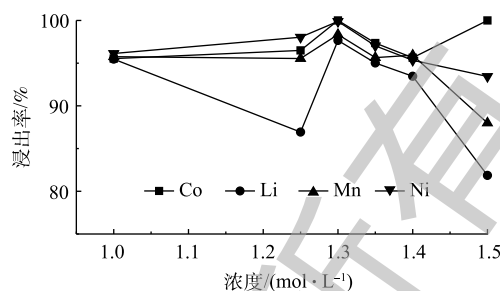


图 6 $C_6H_8O_6$ 浓度对各元素浸出率的影响

Fig. 6 Effect of ascorbic acid concentration on leaching rate of each element

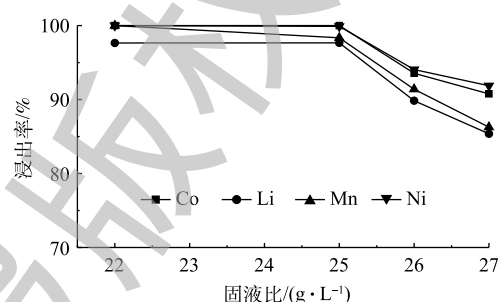


图 7 固液比对各元素浸出率影响

Fig. 7 Effect of solid-liquid ratio on leaching rate of each element

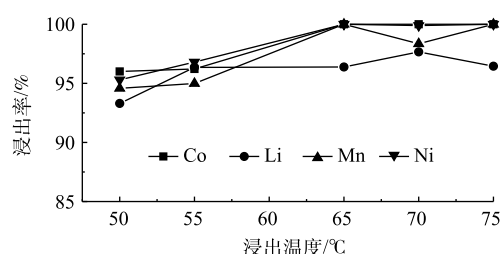


图 8 温度对各元素浸出率的影响

Fig. 8 Effect of temperature on leaching rate of each element

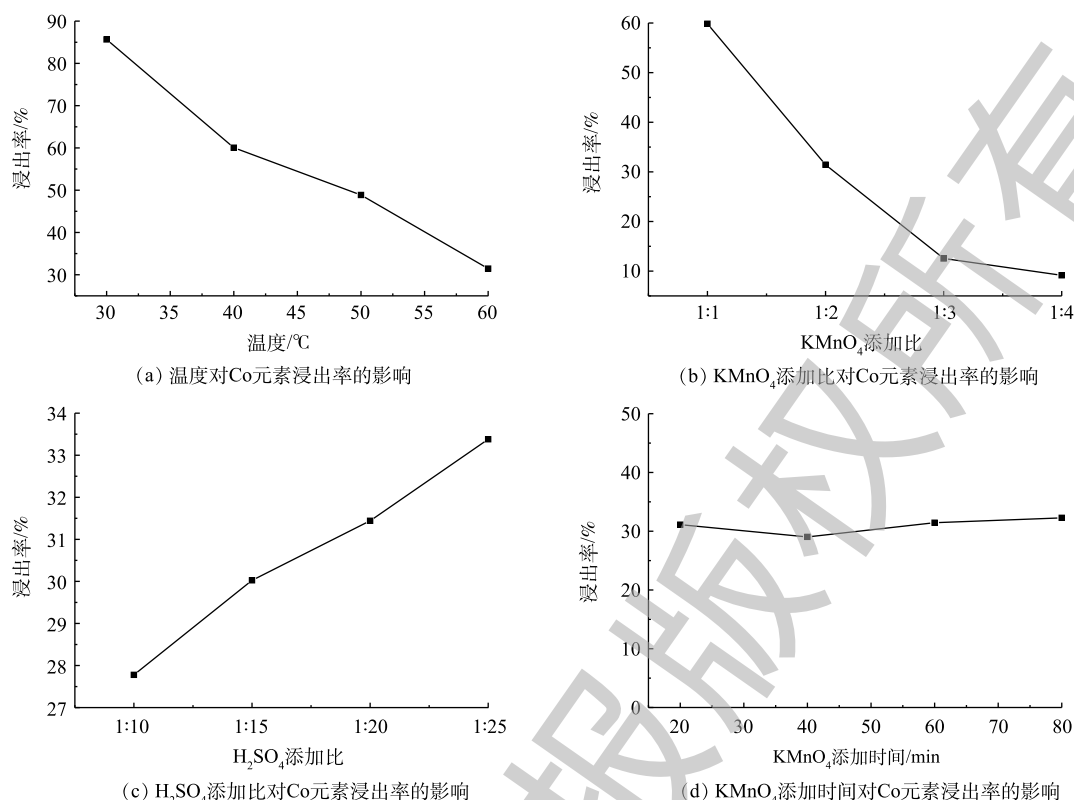


图9 不同条件下钴的浸出率

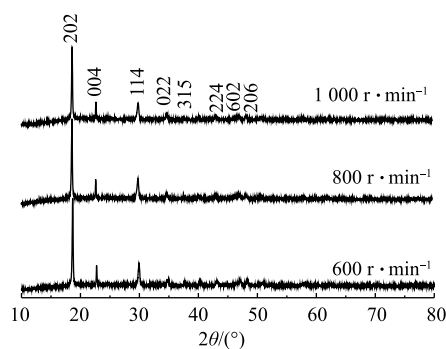
Fig. 9 Leaching rate of cobalt under different conditions

2.7 不同转速对 CoC_2O_4 物相结构的影响

图10为反应温度为 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 为 $1.3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、正极材料质量用量为 $25\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，正极材料/ KMnO_4 添加质量比为1:4，当反应进行到第20分钟时添加 KMnO_4 ，搅拌转速分别为 600 、 800 、 $1\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下制备所得的 $\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 对应的XRD图谱。样品的衍射峰值与报道的 $\text{CoC}_2\text{O}_4(\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O})$ (JCPDSNO. 25-0250)基本一致。主特征峰在 18.6° 、 22.7° 和 29.9° ，图谱中没有杂峰的存在，结晶良好且没有其他的杂相。与 $\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体的特征峰吻合，基本可判断该工艺制备所得为 $\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。由图10可知，当转速为 $1\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 时，其对应的XRD峰宽更宽，响应强度更高，这说明该条件下制备出的 $\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体晶粒更小， $600\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 时峰型尖锐，说明此时制备出的 $\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的结晶度更好。

2.8 不同转速对 CoC_2O_4 形貌结构的影响

图11为不同转速下制备的 $\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 颗粒的扫描电镜图。可以看出，不同转速条件下所制备的 $\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 颗粒均为层状构成的立方体，对比图11(a)、图11(b)、图11(c)可知，转速为 $600\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下所制备的 $\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 颗粒比较规则，而在转速为 $800\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $1\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下所制备的 $\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 颗粒表面的层状结构略有破损。

图10 不同转速条件下制备的 $\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 颗粒XRD图谱Fig. 10 XRD patterns of $\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ prepared at different rotational speeds

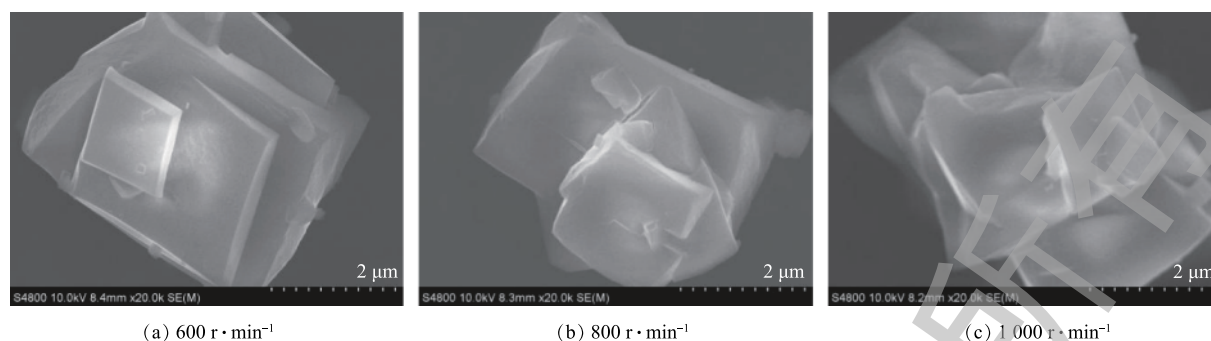


图 11 不同转速条件下制备的 $\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 颗粒扫描电镜图

Fig. 11 SEM images of $\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ particles prepared at different rotational speeds

2.9 不同转速对 CoC_2O_4 粒径分布的影响

图 12 为采用马尔文 2000 激光粒度仪, 分散介质为水, 对 3 种不同转速条件下制备的 $\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 颗粒进行粒径分布测试结果。实验结果表明, 600、800 和 1000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下制备的 $\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 平均粒径分别为 6.391、6.007 和 5.276 μm 。由图 12 可知, 600 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下制备的 $\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 颗粒粒径跨度最大, 粒径分布较集中; 1000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下制备的 $\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 颗粒较其他转速条件下制备的 $\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 颗粒粒径跨度较小。这说明转数越高, 颗粒粒径分布越均匀, 制备的 $\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 颗粒粒径越小, 粒径分布相对比较不集中。

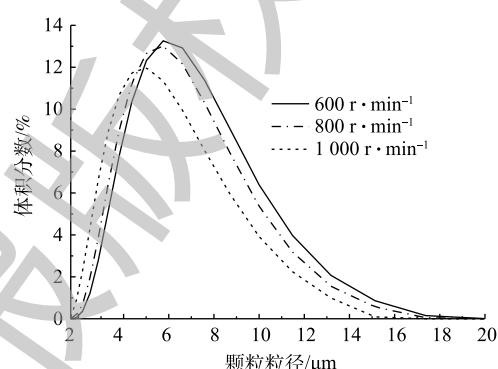


图 12 不同转速条件下制备的 $\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 颗粒的粒径分布

Fig. 12 Particle size distribution of $\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ prepared at different rotational speeds

3 结论

1) 实验采用 $1.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, 正极材料质量/ $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 用量为 1 : 25(g : mL), 65 $^{\circ}\text{C}$ 下反应 20 min, 能够实现 Ni、Co 和 Mn 的完全浸出, Li 的浸出率达到 96.4%。

2) $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6$ 浸出液中添加 H_2SO_4 , 20 min 后添加 KMnO_4 反应 1 h, 正极材料质量/ H_2SO_4 用量为 1 : 10(g : mL)、正极材料质量/ KMnO_4 添加量为 1 : 4(g : g), 在 60 $^{\circ}\text{C}$ 条件下, 能使正极材料中的 Co 生成 $\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 颗粒, Co 的回收率达到 91%。

3) 采用 600 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 作为反应的搅拌速度, 能生成层状结构完整、颗粒比较规则的 $\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 颗粒。

参考文献

- [1] 蔡乐, 王继芬. 废旧汽车三元锂电池安全放电影响因素探究[J]. 上海第二工业大学报, 2017, 34(2): 101-105.
- [2] 国务院关于印发节能与新能源汽车产业发展规划(2012—2020年)的通知[EB/OL]. [2019-04-01]. http://www.gov.cn/xxgk/pub/govpublic/mrlm/201207/t20120709_65317.html.
- [3] 杨光, 张鹏, 钟岸, 等. 废旧锂离子动力电池的回收研究进展[J]. 广东化工, 2018, 45(5): 139-141.

- [4] 丁欣. 废旧锂离子电池正极材料资源化综合利用[J]. 能源研究与管理, 2018(2): 14-16.
- [5] 高桂兰, 贺欣, 李亚光, 等. 废旧车用动力锂离子电池的回收利用现状[J]. 环境工程, 2017, 35(10): 140-145.
- [6] HE L, SUN S, SONG X, et al. Leaching process for recovering valuable metals from the $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode of lithium-ion batteries[J]. *Waste Management*, 2017, 64: 171-181.
- [7] JOULIE M, LAUCOURNET R, BILLY E. Hydrometallurgical process for the recovery of high value metals from spent lithium nickel cobalt aluminum oxide based lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 247: 551-555.
- [8] ZHANG X H, XIE Y B, LIN X, et al. An overview on the processes and technologies for recycling cathodic active materials from spent lithium-ion batteries[J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2013, 15: 420-430.
- [9] LI L, DUNN J B, ZHANG X X, et al. Recovery of metals from spent lithium-ion batteries with organic acids as leaching reagents and environmental assessment[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 233: 180-189.
- [10] ZENG X, LI J, SHEN B. Novel approach to recover cobalt and lithium from spent lithium-ion battery using oxalic acid[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 295: 112-118.
- [11] LI L, QU W, ZHANG X, 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.
- [12] LU Y, YONG F, XI G. A new method for the synthesis of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ from waste lithium ion batteries[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(5): 44107-44114.
- [13] HU J, ZHANG J, LI H, et al. A promising approach for the recovery of high value-added metals from spent lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 351: 192-199.
- [14] 刘贵清, 王芳. 锂离子动力电池湿法回收工艺研究现状[J]. 中国资源综合利用, 2018, 36(5): 88-92.
- [15] 蔡乐, 王继芬, 高瑞. 废旧三元锂电池正极材料的金属浸出[J]. 环境工程学报, 2018, 12(6): 1833-1842.
- [16] GOLMOHAMMADZADEH R, RASHCHI F, VAHIDI E. Recovery of lithium and cobalt from spent lithium-ion batteries using organic acids: Process optimization and kinetic aspects[J]. *Waste Management*, 2017, 244: 224-254.
- [17] LI L, GE J, WU F, et al. Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 176(1): 288-293.
- [18] CHEN L, TANG X, ZHANG Y, et al. Process for the recovery of cobalt oxalate from spent lithium-ion batteries[J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 108(1/2): 80-86.
- [19] MENG Q, ZHANG Y, DONG P. A combined process for cobalt recovering and cathode material regeneration from spent LiCoO_2 batteries: Process optimization and kinetics aspects[J]. *Waste Management*, 2017, 71: 372-380.
- [20] ARRIGONI O, TULLIO M C D. Ascorbic acid: Much more than just an antioxidant[J]. *Biochimica Et Biophysica Acta*, 2002, 1569(1/2/3): 1-9.
- [21] MEREDITH P. The oxidation of ascorbic acid and its improver effect in bread doughs[J]. *Journal of the Science of Food &*

- Agriculture, 2010, 16(8): 474-480.
- [22] LI L, LU J, REN Y, et al. Ascorbic acid assisted recovery of cobalt and lithium from spent Li-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 218: 21-27.
- [23] BREMUS C, HERRMANN U, BRINGER-MEYER S, et al. The use of microorganisms in L-ascorbic acid production[J]. *Journal of Biotechnology*, 2006, 124(1): 196-205.
- [24] HANCOCK R D, VIOLA R. Biotechnological approaches for L-ascorbic acid production[J]. *Trends in Biotechnology*, 2002, 20(7): 299-305.
- [25] BORSOOK H, DAVENPORT H W, JEFFREYS C E P, et al. The oxidation of ascorbic acid and its reduction in vitro and in vivo[J]. *Journal of Biological Chemistry*, 1937, 117(1): 237-279.
- [26] 徐明晗, 宋杰光, 富伟, 等. 沉淀法制备草酸钴及其粒度对钴蓝颜料性能的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2014, 33(12): 3182-3185.
(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅, 张利田)

Recovery of cobalt from the $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode of waste lithium-ion batteries

GAO Rui, WANG Jifen*

Research Center of Resource Recycling Science and Engineering, School of Science, College of Art and Science, Shanghai Polytechnic University, Shanghai 201209, China

*Corresponding author, E-mail: wangjifen@sspu.edu.cn

Abstract With the rapid development of new energy automobile industry, the amount of waste ternary lithium batteries is continuously increasing. These batteries contained abundant resource of Co, Mn, Li and Ni. Therefore, recycling the ternary lithium battery is a good choice to prevent environmental pollution and recover precious metals. In this study, based on the acidic and reduction properties, ascorbic acid were used to leach the cathode materials of waste ternary lithium batteries. Then KMnO_4 was used as oxidant to recovery the Co element in leaching solution and prepare $\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. Cathode materials were leached with $1.3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ascorbic acid at $60\text{ }^\circ\text{C}$ for 20 min, then $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ was added into the leaching solution and stir for 20 min. At last, KMnO_4 was added and continued to react for 1 h for $\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ preparation. The results showed that the Co recovery rate reached 91%, and the leaching rates of Mn, Ni and Li were 100%, 100% and 96.4%, respectively. Therefore, simple, environmentally and friendly leaching of valuable metals and recovery of Co element could be realized.

Keywords waste ternary lithium batteries; cathode materials; leaching; $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$; $\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$