



燕麦秸秆酸浸回收废旧锂电池中 Co 的动力学

贺 凤^{1,2}, 满瑞林^{1,2}, 刘 琦^{1,2}, 孙祖眉^{1,2}, 徐 娟^{1,2}, 张 建^{1,2}

(1. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083;
2. 中南大学 有色金属资源化学教育部重点实验室, 长沙 410083)

摘要: 以生物质燕麦秸秆粉为还原剂, 在硫酸条件下酸浸回收废旧锂电池中的 Co, 并对其浸出过程进行动力学研究。结果表明: 0~20 min 酸浸 Co 的过程为反应核收缩模型, 表观活化能为 27.5 kJ/mol; 30~150 min(低于 80 °C)Co 的浸出过程也符合反应核收缩模型, 表观活化能为 28.32 kJ/mol, 受扩散和化学反应混合控制, 其中又以化学反应控制为主。在液固比为 10 mL/g, 单位质量电池渣所用麦秆粉量 0.7 g、硫酸浓度 2 mol/L、温度 90 °C、反应时间 2 h 的条件下, 电池粉中 Co 的浸出率达到 99%以上。

关键词: 废旧锂电池; 燕麦秸秆; 还原酸浸动力学

中图分类号: TM912.9

文献标志码: A

Kinetics of acid leaching cobalt from waste lithium-ion batteries using oat straw

HE Feng^{1,2}, MAN Rui-lin^{1,2}, LIU Qi^{1,2}, SUN Zu-mei^{1,2}, XU Juan^{1,2}, ZHANG Jian^{1,2}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
2. Key Laboratory of Nonferrous Metal Resource Chemistry, Ministry of Education,
Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The oat straw biomass was used as reducing agent to leach cobalt from waste lithium-ion battery under the condition of sulfuric acid. The kinetics of the leaching process was researched. The results show that the leaching process fits the reacted shrinking core model within the first 20 min, the apparent activation energy is 27.5 kJ/mol. This conclusion also suits to the second stage (below 80 °C), namely during 30–150 min, the apparent activation energy is 28.32 kJ/mol, and this process is controlled by diffusion and chemical reaction, in addition, the latter one is dominated. When the liquid-solid ratio is 10 mL/g, the amount of oat straw biomass is 0.7 g per gram battery powder, the concentration of H₂SO₄ is 2 mol/L, and the temperature is 90 °C, reacting time is 2 h, the leaching rate of cobalt in the battery powder is more than 99%.

Key words: waste lithium battery; oat straw; reductive acid leaching kinetics

废旧锂电池中含有相当量的 Al、Co、Cu、Li 等金属或其化合物^[1-2], 尤其是昂贵的 Co 资源, 直接废弃不仅会造成资源的极大浪费, 也会对环境和人体健康产生威胁, 目前, 很多学者已对废旧锂电池中有价

金属的回收进行了研究。Co 在电池中以 LiCoO₂ 的形式存在, 需要还原剂使 Co³⁺还原为 Co²⁺以实现 Co 的浸出。在采用 HCl 体系还原浸出时, 会产生 Cl₂ 等污染性气体^[3]; 在使用 HNO₃ 体系浸出时, Co 的浸出率

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21046007)

收稿日期: 2014-02-28; 修订日期: 2014-12-20

通信作者: 满瑞林, 教授, 博士; 电话: 0731-8836273; E-mail: rlman@mail.csu.edu.cn

较低,且浸出过程受表面化学反应控制,表观活化能高达52.3 kJ/mol^[4],反应较难发生。因此,人们常采用H₂SO₄体系还原酸浸LiCoO₂^[5]。

张阳等^[6]使用H₂SO₄(4 mol/L)为浸出剂,以H₂O₂(1 g电池粉用量2 mL 30%H₂O₂(体积分数))为还原剂,研究发现,此浸出过程符合化学反应控制的收缩核模型,表观活化能为31.95 kJ/mol。张永禄等^[7]使用H₂SO₄+H₂O₂体系时,以超声场强化浸出过程,选择H₂SO₄浓度为1.5 mol/L,1 g电池粉加入1.8 mL 30%H₂O₂,液固比控制为40 mL/g,研究发现,浸出过程受内扩散模型控制,表观活化能为22.72 kJ/mol。长期以来,该工艺研究较多,工艺较成熟,Co的浸出效果好。然而在酸性条件下,H₂O₂容易自分解、利用率低,且反应剧烈,存在安全隐患。因此,部分研究者已开始寻找新的高效廉价的还原剂。

本文作者课题组^[8]曾使用电解浸出工艺H₂SO₄酸浸回收Co,即通过阴极提供电子将Co³⁺浸出还原成Co²⁺,通过动力学研究发现,在电解浸出前期(30 min),过程受化学反应控制,表观活化能为7.32 kJ/mol。与H₂O₂体系相比,此过程更容易发生,而电解浸出前期,电池粉已从铝箔上脱落,与电极断开,下步工作即以剥离得到的电池粉为对象,对其中剩余的Co进行回收。Co浸出的关键在于还原剂的还原作用,与H₂O₂相比,生物质具有低污染、廉价易得、高效且安全稳定等优点,此外,在其他行业中,以生物质为还原剂来回收金属元素也有了一定的研究基础,如软锰矿中锰的回收^[9~15]。因此,生物质作Co回收还原剂具有很大潜能。

本文作者首次提出了采用生物质燕麦秸秆代替H₂O₂还原酸浸Co的新工艺,为了在该新方法的理论研究方面有所突破,本文作者将从动力学方面对Co的还原酸浸过程进行研究,建立合理的动力学模型,为该工艺的进一步研究以及推广应用提供依据。

1 实验

1.1 材料与试剂

本研究中所用废旧锂电池为手机锂电池,由湖南省某电池回收公司提供。先手工拆解分离得到正极条和负极条,根据本研究小组前期实验经验和结论,对正极条采用电解剥离方法实现正极活性物质与铝箔分离^[16],得到LiCoO₂电池粉,烘干后用玛瑙研钵研碎

即得本实验中所用电池粉料。

燕麦秸秆来自河北地区,经洗涤、干燥、粉碎、过孔径150~250 μm筛后备用。实验中所用试剂如H₂SO₄等均为分析纯,所用的水为蒸馏水。

1.2 实验过程与步骤

取77 g燕麦秸秆置于2.2 L 2.7 mol/L的硫酸溶液中,90 °C下机械搅拌2 h,冷却过滤后即得酸浸原液。称取15 g电池粉置于500 mL圆底烧瓶中,加入300 mL酸浸原液,分别在50、60、70、80、90 °C温度条件下反应,机械搅拌使体系混合均匀。不同时间吸取一定量溶液通过微孔滤膜过滤,滤液稀释50倍,采用亚硝基红盐法测定浸出液中Co的浓度。

2 结果与讨论

2.1 Co的浸出动力学分析

2.1.1 动力学假设

电池粉料经过研磨得到细小颗粒,其由LiCoO₂正极材料、乙炔黑和粘结剂组成,而LiCoO₂在反应物中占80%左右。在反应过程前期,随着LiCoO₂不断浸出,电池粉料逐渐溶解变小,且无固体生成物或松散状固体产物层生成,可认为由反应核收缩模型控制;在浸出反应后期,LiCoO₂的量逐渐减少,乙炔黑和粘结剂等未反应物的量相对增大,未反应的核心变化不大,初步认为适合于内扩散控制模型。

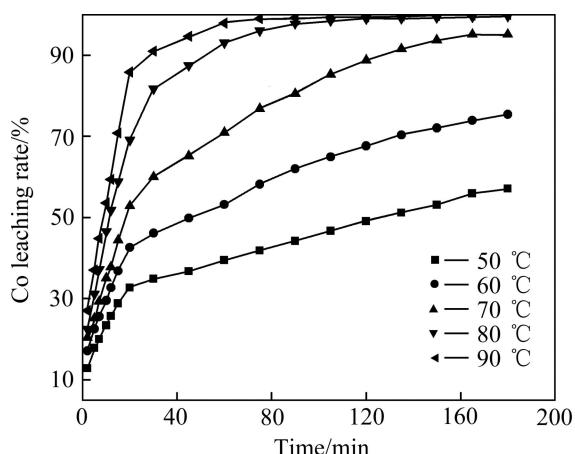


图1 麦秆粉酸浸废旧锂电池粉中Co在不同温度下的浸出动力学曲线

Fig. 1 Kinetic curves of acid leaching cobalt from waste lithium-ion battery using oat straw powder

2.1.2 动力学实验

从图1可知, 在浸出过程前20 min, 不同温度下Co的浸出率均呈线性增大; 而后Co浸出率的增长趋势有所减弱, 此时不同温度情况有所不同。在80和90 °C时, 在30 min后浸出率变化较小, 而在120 min左右达到稳定; 而在50、60、70 °C时, 随着时间的延长, 浸出率逐渐增大, 但变化率明显低于前20 min的增大速度。

反应核收缩模型中, 当反应为一级反应时, 速率表达方程式为: $1-(1-\alpha)^{1/3}=kt$, 其中, α 为浸出率, k 为反应速率常数。将酸浸0~20 min的Co浸出率代入反应核收缩模型的动力学方程, 进行线性拟合, 得到图2。

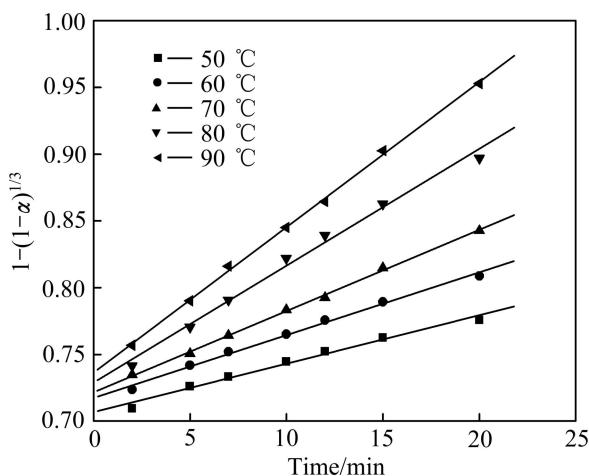


图2 不同温度下0~20 min 缩核模型的动力学拟合图

Fig. 2 Kinetic curves of shrinking core model during 0–20 min at different temperatures

表1 不同温度下0~20 min时Co²⁺缩核模型的动力学方程

Table 1 Kinetic equations of Co²⁺ shrinking core model during 0–20 min at different temperatures

$\theta/^\circ\text{C}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	R
50	$0.70655+0.00363t$	0.99273
60	$0.71765+0.00469t$	0.99743
70	$0.72165+0.00608t$	0.99927
80	$0.72871+0.00876t$	0.99591
90	$0.73644+0.01089t$	0.99941

通过动力学拟合结果可以看出, 酸浸Co过程中, 0~20 min 的动力学数据拟合 $1-(1-\alpha)^{1/3}=kt$ 动力学方程, 拟合度均在0.99以上, 即0~20 min酸浸过程适用反应核收缩模型。

将Co在50、60、70 °C浸出30~150 min的Co浸

出率数据代入内扩散控制模型的动力学方程, 发现其拟合度较低, 与前文假设不符。然而将Co在50、60、70 °C时浸出30~150 min的Co浸出率数据代入反应核收缩模型中, 发现其适用于表面化学反应控制模型, 拟合图及方程见图3与表2。

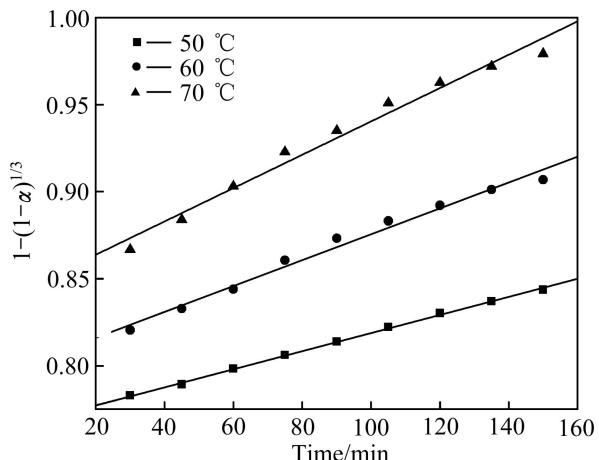


图3 30~150 min 表面化学反应控制模型的动力学拟合图

Fig. 3 Kinetic curves of surface chemical reaction control mode during 30–150 min

表2 不同温度下30~150 min时Co²⁺表面化学反应控制模型的动力学方程

Table 2 Kinetic equations of Co²⁺ surface chemical reaction control mode during 30–150 min at different temperatures

$\theta/^\circ\text{C}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	R
50	$0.7671+5.18087 \times 10^{-4}t$	0.99947
60	$0.80131+7.43324 \times 10^{-4}t$	0.99274
70	$0.84449+9.56818 \times 10^{-4}t$	0.99019

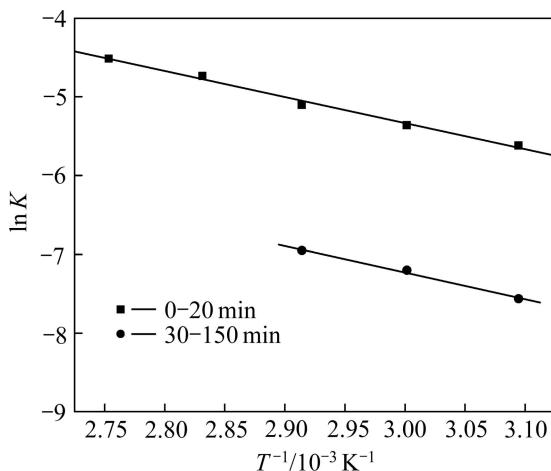
从图3和表2中可以看出, 30~150 min酸浸回收Co适合反应核收缩模型中的表面化学反应控制模型, 其线性相关性良好。之所以浸出过程后期不符合内扩散模型控制, 而受反应核收缩模型控制, 是因为在生物质还原硫酸酸浸后期, 在较低温度区(50~70 °C), Co的浸出率小于80%, 此时反应核心仍以LiCoO₂为主, 只是此时反应核心缩小程度较前期要小, 所以仍符合反应核收缩模型。而在较高温度区(80~90 °C), LiCoO₂中Co的浸出率迅速达到90%左右, 此时反应物与未反应物(乙炔黑和粘结剂等物质)比例相当或小于后者, 可视为LiCoO₂嵌入在乙炔黑导电剂和粘结剂中, 未反应的核心不变, 此时符合未反应核收缩模型。

将表1和2中的动力学方程代入阿累尼乌斯方程, $\ln K=\ln A-E_a/(RT)$, 根据 $\ln K$ 与 $1/T$ 呈线性关系(见图

表3 Co浸出过程的动力学参数

Table 3 Kinetic parameters of cobalt leaching process

t/min	T/K	$\ln K$	R	$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
2~20	288~333	$4.58903 - 3308.25/T$	-0.99647	27.5
30~150		$2.99027 - 3406.35/T$	-0.99644	28.32

图4 Co浸出的 $\ln K-T^{-1}$ 关系曲线Fig. 4 $\ln K-T^{-1}$ curves of cobalt leaching

4 和表 3), 通过其斜率可得到相应模型下的表观活化能 E_a 。

通过动力学计算, 得到在 0~20 min 内生物质硫酸酸浸废旧锂电池中的 Co 的过程为反应核收缩模型, 其表观活化能较高, 为 27.5 kJ/mol, 浸出过程前期受温度的影响较大。在高温下, 如 80 和 90 °C 时生物质酸浸反应可快速达到平衡。在 30~150 min 时, Co 的浸出也符合反应核收缩模型, 其表观活化能为 28.32 kJ/mol, 可知其受扩散和化学反应混合控制, 而又以化学反应控制为主。对于生物质酸浸过程, 表观活化能较高, 说明此过程受温度的影响较大。

2.2 生物质还原酸浸 Co 中化学需氧量的变化分析

由于酸浸液中含有大量的化学需氧量(COD), 本文作者之所以使用燕麦秸秆粉作为还原剂, 亦是利用其中溶于水或被酸水解的还原成分作为还原剂, 以取代 H_2O_2 。而秸秆中的还原成分进入溶液中, 使得浸出液中的 COD 含量剧增, 为了研究 COD 在还原酸浸 Co 的工艺中的行为及作用, 本文作者研究 70 °C 时, 燕麦秸秆粉-硫酸酸浸废旧锂电池正极材料中的 Co, 并绘制了不同时间 Co 的浸出率与 COD 含量图。

从图 5 可以看出, 随着时间的延长, Co 的浸出率

逐渐增大, 前期增大较快, 后期较慢; 而 COD 则随着浸出过程的继续, 逐渐降低, 在前期降低的较快, 而后期较慢。COD 的变化与 Co 浸出率呈反比例变化趋势, 说明浸出液中的 COD 与 Co 的浸出关系密切, 且 COD 的浓度由原始的 12 g/L 降至 6 g/L。

2.3 各因素对酸浸工艺的影响

为了研究各因素对生物质还原酸浸的影响, 本文作者对硫酸浓度、单位电池粉麦秆用量、液固比以及麦秆粉粒径等因素进行研究。

由图 6 可知, 液固比对酸浸过程的影响, 随着液固比的增大, Co 的浸出率逐渐增大, 当液固比为 20 mL/g 时, 浸出率已达到 99% 以上; 随着麦秆粉用量的增大, Co 的浸出率逐渐增大, 主要是因为麦秆粉用量越多, 浸入到酸浸液中的还原性物质量越多, 对 Co 的还原浸出越有利; 当硫酸浓度为 2.7 mol/L 时, Co 的浸出率达到 99.35%; 随着温度的增大, Co 的浸出率逐渐增大, 当温度为 90 °C 时, Co 的浸出率达到 96.46%。从 Co 浸出率的变化趋势可以看出, 变化最大的是麦秆粉用量因素, 其次是温度, 而硫酸浓度与液固比的变化较小。此顺序亦可代表各因素对酸浸过程的影响, 温度的影响较大, 间接说明生物质酸浸过程受温度的影响较大。

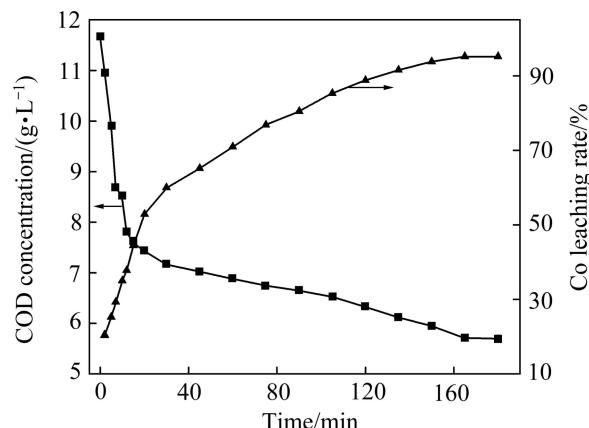


图5 70 °C时酸浸过程中 Co 浸出率与 COD 的变化

Fig. 5 Changes of cobalt leaching rate and COD during acid leaching process at 70 °C

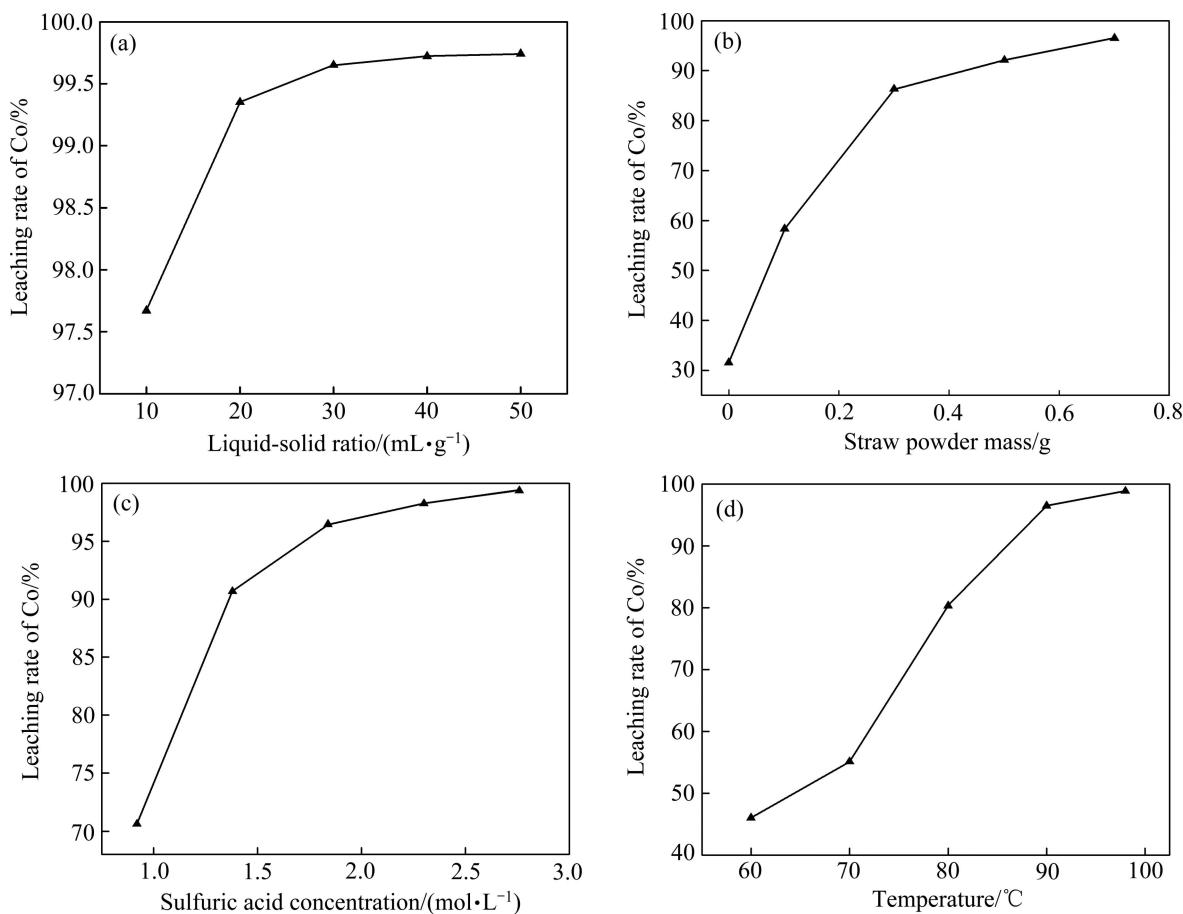


图6 不同条件对生物质还原酸浸工艺的影响

Fig. 6 Effect of different conditions on process of biomass reducing and leaching

3 结论

1) 通过动力学研究, 麦秆粉还原酸浸过程的前期(0~20 min), 符合反应核收缩模型, 其表观活化能为27.5 kJ/mol; 在后期(30~150 min), 也符合反应核收缩模型, 此时仅适用于较低温度(50~70 °C), 其表观活化能28.32 kJ/mol。

2) 通过研究同一温度下Co浸出率与溶液中的COD随时间的变化情况发现, Co的浸出率变化与COD呈反比例关系, 说明Co的浸出情况与COD有直接的关系。

3) 通过研究液固比、硫酸浓度、麦秆粉用量以及温度对酸浸过程的影响发现, 当控制液固比为10 mL/g, 单位质量电池渣所用麦秆粉量0.7 g、硫酸浓度2 mol/L、温度90 °C、反应时间2 h时, 电池渣中Co的浸出率在99%以上。同时, 在温度条件实验中, Co浸出率随温度变化较大, 这说明温度对酸浸过程的影响较大。

REFERENCES

- [1] FOUAD O A, FARGHALY F I, BAHGAT M. A novel approach for synthesis of nanocrystalline γ -LiAlO₂ from spent lithium-ion batteries[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2007, 78(1): 65–69.
- [2] LEE C K, RHEE K I. Preparation of LiCoO₂ from spent lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2002, 109(1): 17–21.
- [3] 吴越, 裴峰, 贾璐璐, 刘晓磊, 张文华, 刘平. 废旧锂离子电池中有价金属的回收技术进展[J]. 稀有金属, 2013, 37(2): 320–329.
WU Yue, PEI Feng, JIA Lu-lu, LIU Xiao-lei, ZHANG Wen-hua, LIU Ping. Overview of recovery technique of valuable metals from spent lithium ion batteries[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2013, 37(2): 320–329.
- [4] LEE C K, RHEE K I. Reductive leaching of cathodic active materials from lithium ion battery wastes[J]. Hydrometallurgy, 2003, 68(1/3): 5–10.
- [5] 管振峰. 废旧LiCoO₂锂离子电池回收及再利用研究[D]. 哈

- 尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012: 31–34.
- ZAN Zhen-feng. Study on recycling of spent LiCoO₂ lithium ion batteries[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2012: 31–34.
- [6] 张 阳, 满瑞林, 王 辉, 陈 亮. 废旧锂离子电池中钴的酸浸过程研究[J]. 电池工业, 2010, 15(1): 41–45.
ZHANG Yang, MAN Rui-lin, WANG Hui, CHEN Liang. Study on cobalt recovery by acid leaching from wasted Li-ion batteries[J]. Chinese Battery Industry, 2010, 15(1): 41–45.
- [7] 张永禄, 王成彦, 杨 卜, 杨永强. 废旧锂离子电池 LiCoO₂ 电极中钴的浸出动力学[J]. 有色金属: 冶炼部分, 2012(8): 4–6, 36.
ZHANG Yong-lu, WANG Cheng-yan, YANG Bo, YANG Yong-qiang. Leaching kinetics of cobalt from LiCoO₂ cathode in spent lithium batteries[J]. Nonferrous Metals: Extractive Metallurgy, 2012(8): 4–6, 36.
- [8] 张 建, 满瑞林, 徐筱群, 贺 凤, 吴 奇, 尹晓莹. 电解浸出废旧锂电池中钴的热力学、动力学[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(4): 993–1000.
ZHANG Jian, MAN Rui-lin, XU Xiao-qun, HE Feng, WU Qi, YIN Xiao-ying. Thermodynamic and kinetic of electrolytic leaching cobalt from waste lithium-ion battery[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(4): 993–1000.
- [9] CHENG Z, ZHU G C, ZHAO Y N. Study in reduction-roast leaching manganese from low grade manganese dioxide ores using cornstalk as reductant[J]. Hydrometallurgy, 2009, 96(2): 176–179.
- [10] HARIPRASAD D, DASH B, GHOSH M K, ANAND S. Leaching of manganese ores using sawdust as a reductant[J]. Minerals Engineering, 2007, 20(14): 1293–1295.
- [11] TIAN X K, WEN X X, YANG C, LIANG Y J, PI Z B, WANG Y X. Reductive leaching of manganese from low-grade manganese dioxide ores using corncob as reductant in sulfuric acid solution[J]. Hydrometallurgy, 2010, 100(3): 157–160.
- [12] 黄齐茂, 王春平, 徐旺生, 潘志权. 木屑还原浸出低品位软锰矿制备硫酸锰工艺研究[J]. 无机盐工业, 2010, 42(2): 49–51.
HUANG Qi-mao, WANG Chun-ping, XU Wang-sheng, PAN Zhi-quan. Research on technology of reductive leaching manganese sulfate from low grade pyrolusite by sawdust[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2010, 42(2): 49–51.
- [13] 李进中. 生物质还原浸出氧化锰矿石的过程与机理[D]. 长沙: 中南大学, 2012: 21–58.
LI Jin-zhong. Reductive leaching process and mechanism of manganese oxide ores using biomass as reductants[D]. Changsha: Central South University, 2012: 21–58.
- [14] 粟海锋, 崔 鬼, 文衍宣. 芦丁还原浸出低品位软锰矿的研究[J]. 广西大学学报: 自然科学版, 2010, 35(3): 373–377.
SU Hai-feng, CUI Wei, WEN Yan-xuan. Leaching of low-grade pyrolusite using rutin as reductant[J]. Journal of Guangxi University: Natural Science Edition, 2010, 35(3): 373–377.
- [15] 满瑞林, 常 伟, 吴 奇, 薛建荣. 燕麦秸秆还原浸出低品位软锰矿及其动力学[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(8): 2158–2163.
MAN Rui-lin, CHANG Wei, WU Qi, XUE Jian-rong. Reductive leaching and leaching kinetics of low-grade pyrolusite ores using oat straw as reductant[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(8): 2158–2163.
- [16] 满瑞林. 一种废旧锂电池正极材料电解处理方法. 中国: CN102965508A[P]. 2013–03–13.
MAN Rui-lin. An electrolytic process in dealing anode materials of waste lithium batteries. China: CN102965508A[P]. 2013–03–13.

(编辑 李艳红)