



废旧电池电极材料的磁性分离机制 及其提纯工艺

甘 涛^{1,2,3}, 宋卫锋¹, 刘 勇^{2,3}, 吕先谨^{2,3}, 刘 超^{2,3}, 胡志成^{2,3}

1. 广东工业大学 环境科学与工程学院, 广州 510006;
2. 广东省科学院资源综合利用研究所, 广州 510650;
3. 稀有金属分离与综合利用国家重点实验室, 广州 510650)

摘 要: 目前, 废旧锂离子电池产生量日益增加, 但其混合正负极活性材料分离提纯工艺方法存在不足, 本文提出了一种环境友好的物理分离回收方法——磁选-浮选法。结果表明: 多种主流锂离子电池正极活性材料均能被高梯度磁选设备吸附, 而作为负极的石墨材料则不会被吸附。以废旧磷酸铁锂动力电池进行高梯度磁选分离实验, 所得磁性产物中 C 品位可降低至 12%~13%, 非磁性产物中 C 品位可提高至 91%~92%。此外, 将高梯度磁选与泡沫浮选相结合, 可以进一步提高分离效率, 所得 LiFePO_4 产品中 C 品位可降低至 4.8%。试验结果对于开发适用的废旧磷酸铁锂电池回收工艺具有重要参考作用。

关键词: 废旧锂离子电池; 混合电极活性材料; 高梯度磁选; 磷酸铁锂电池; 泡沫浮选

文章编号: 1004-0609(2021)-12-3664-11

中图分类号: X773

文献标志码: A

引文格式: 甘 涛, 宋卫锋, 刘 勇, 等. 废旧电池电极材料的磁性分离机制及其提纯工艺[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(12): 3664–3674. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-40105

GAN Tao, SONG Wei-feng, LIU Yong, et al. Magnetic separation mechanism and purification process of spent battery electrode materials[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(12): 3664–3674. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-40105

目前, 锂离子电池电极材料的回收大多聚焦在正极贵金属元素回收, 未能将废旧锂离子电池电极活性材料(简称“废旧电池电极材料”)分离提纯并保持其功能完整性, 从而使得回收产品的价值降低^[1]。同时, 废旧电池电极材料的回收工艺方法也存在自动化程度低、难以规模化生产的问题^[2]。对于磷酸铁锂电池而言, 其主要组成化学元素(Li、Fe、P 和 C)都很常见, 但纯度较高且具有特定结构和功能的磷酸铁锂和球形石墨经济价值较高^[3–6]。因此, 在废旧磷酸铁锂电池回收利用中, 有必要开发适用的规模化分离提纯方法, 将电极材料分离并保持其功能完整, 实现短流程高值化再生利用。

现有电极材料分离提纯工艺主要有水法处理、

热处理、酸碱浸出、静电分离、泡沫浮选和磁选等。水法处理是一种简单的纯化方法, 通过水与石墨中残留的锂反应生成氢气, 将固体电解质界面膜(SEI)与石墨分离, 并去除大部分杂质, 从而恢复石墨的电化学性能^[7]。但该方法多用于提纯分离后的负极石墨材料, 且耗水量大, 效率低, 提纯后的石墨性能与商业石墨也还存在一定的差距。

热处理分为有氧热处理和无氧热处理两种。有氧热处理主要是在低于石墨氧化挥发的温度条件下, 除去易分解或挥发的有机物^[8–11]; 无氧热处理主要是通过隔绝氧气高温焙烧的方式, 在去除杂质的同时生成既定的物质^[12–13]。该方法虽能去除部分杂质, 但多作为分离提纯的辅助方法, 处理过程能

基金项目: 广州市重点科学研究项目(201804020024); 广东省科学院专项资金项目(2019GDASYL-0402003)

收稿日期: 2020-12-23; **修订日期:** 2021-08-13

通信作者: 刘 勇, 教授; 电话: 13825149238; E-mail: gzly11@163.com

耗较大, 且难以控制, 容易对电极材料造成破坏。

浸出法是目前锂离子电池正负极活性材料分离提纯最常见的方法, 提纯效果较好, 通过酸碱溶解正极活性材料, 再进行分离提纯^[14-20]。也有单独对负极材料进行酸碱浸出, 去除石墨中的杂质, 从而实现石墨的提纯^[21]。该方法虽可获得纯度较高的产品, 但正极活性材料会被溶解, 无法保持正极活性材料功能的完整性, 同时溶剂成本高, 且易产生二次污染^[12]。

静电分离是利用物质导电性能的差异进行物料分离。锂离子电池组分中的金属外壳及金属箔导电性最强, 电极活性材料次之, 塑料隔膜等聚合物导电性能最差, 采用静电分离可以将金属、电极活性材料以及聚合物进行分离富集。但该方法难以将正负极活性材料分离提纯^[22]。

泡沫浮选是一种物理化学分离工艺, 根据颗粒物表面疏水性的差异分离材料^[23]。电池负极材料中石墨是疏水的, 而电池正极活性材料是亲水的^[24], 因此, 泡沫浮选理论上可以很好地分离正负极活性材料。然而, 由于废旧电极材料颗粒表面存在被有机物覆盖和氧化等问题, 导致实际浮选分离效果较差。因此, 需要在浮选前对电极粉进行研磨、热解、灼烧等预处理, 使其暴露原始表面^[25-29]。该方法理论上虽能保持分离后材料功能完整性, 但其预处理条件难以控制, 容易对电极材料造成破坏, 且能耗较大。

磁选分离目前主要简单运用于电池金属外壳的去除, 但对电极活性材料分离提纯的研究较少。目前有研究对电极粉进行焙烧处理, 使其生成钴、碳酸锂、石墨三种物质, 再利用钴为铁磁性材料, 碳酸锂微溶于水以及石墨不溶于水的特性将三者分离提纯^[30]。该回收方法能耗较大, 回收率较低, 且无法保持回收产品功能的完整性。

在本文中, 通过对正负极材料的磁性分析测试, 提出了一种高梯度磁选工艺, 无需预处理就能有效地将废旧磷酸铁锂电池混合正负极活性材料分离, 并在此基础上提出了磁选-浮选结合的分选工艺, 可进一步提高电极材料的分选效率, 相比于其他技术有较大优势。磁选工艺无需对电极材料进行复杂的预处理, 就能得到纯度较高的电极材料, 既节约了成本, 又很大程度上避免了预处理对电极

材料结构的破坏; 其次, 高梯度磁选与泡沫浮选均能有效地保持分选后电极材料功能的完整性, 且二者的运行成本均较低, 使得该工艺具有较好的经济效益。

1 实验

1.1 材料及预处理

研究所用磷酸铁锂、锰酸锂、镍钴锰摩尔比为 1:1:1 的三元材料、镍钴锰摩尔比为 5:2:3 的三元材料、镍钴铝三元材料、钴酸锂、天然球形石墨和人造球形石墨均采购于赛博电化材料网(<https://m.tb.cn/h.4gvarn8?sm=ea8222>)。

实验所用废旧磷酸铁锂动力电池由深圳凯胜新能源有限公司提供, 均来源于报废电动汽车, 为方形钢壳锂离子电池。采用外接电阻丝对废旧磷酸铁锂动力电池进行放电处理, 使电池电压降至 1 V 以下; 放电处理后除去金属外壳, 展开电池内芯, 将磷酸铁锂电池分为正极层、负极层、隔膜和其它材料, 再将负极层和正极层分别剪成细片状(约 1 cm²)。剪碎后的正极或负极材料用行星四筒研磨机进行多级研磨筛分, 得到实验材料。研磨转速 100 r/min, 单次研磨时间 1 min, 以减少因过度研磨造成的电极粉结构破坏和筛分困难; 通过 70 目筛网(孔径 < 210 μm) 筛分, 将电极粉料与金属箔分离。

实验所用废旧磷酸铁锂动力电池正极粉料和负极粉料分别由正极层和负极层单独研磨筛分获得, 废旧混料由正极层和负极层混合研磨筛分获得。正极粉料 C 品位为 4.7%, 负极粉料 C 品位为 98.0%, 废旧混料 C 品位为 32.5%。

实验所用材料名称、主要组成物质及其缩写如表 1 所示。

1.2 磁性测试

磁性测试采用实验室自制设备(示意图见图 1)进行。磁选机模拟工业高梯度磁选机组装而成, 最大背景磁场强度(下简称背景场强)为 0.6 T, 最大脉动冲次为 300 次/min, 磁介质材料为 SUS403 不锈钢, 介质棒直径为 2.0 mm; 拍照设备采用 38 MP 工业相机, 该相机具有 3800 万像素, 具备 1080P@60 帧频的拍照功能和 2 K@30 帧率的录像功能,

表 1 实验材料名称、主要组成物质及其缩写

Table 1 Name, main components and abbreviations of experimental materials

Name	Main component	Abbreviation
Lithium iron phosphate	LiFePO ₄	LFPO
Lithium manganese oxide	LiMnO ₂	LMO
Ternary material with nickel cobalt manganese ratio of 1:1:1	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	NCM111
Ternary material with nickel cobalt manganese ratio of 5:2:3	LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	NCM523
Nickel cobalt aluminum ternary material	LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	NCA
Lithium cobalt oxide	LiCoO ₂	LCO
Natural spherical graphite	C	N-C
Artificial spherical graphite	C	A-C
Cathode material of waste lithium iron phosphate battery	LiFePO ₄	W-LFPO
Anode material of waste lithium iron phosphate battery	C	W-C

并配备环形 LED 照明光源和 HDMI 数字化接口，可外接其他设备进行拍摄和存储。

磁选实验中，按 25 g/L 配置 200 mL 浆料置于 500 mL 烧杯中，并以 300 r/min 的速度持续搅拌；同时，利用蠕动泵以 10 mL/s 的流量将料液均匀地输送至磁选机腔体中；磁选机背景场强为 0.6 T，脉动冲次为 200 次/min，进料时间为 15 s。利用拍照设备对腔体内介质吸附情况进行实时拍照。

1.3 混料磁选

混料磁选均采用广州有色金属研究院 SSS-1 型磁选设备，最大背景场强为 1.0 T，最大脉动冲次为 300 次/min；先将浆料加入搅拌桶，并以 1000 r/min 的速度搅拌 5 min，再引入磁选机中进行磁选。磁选投料量均为 200 g，搅拌桶浆料浓度为 50 g/L，加料平均流量为 100 mL/s，腔内补水流量为 400 mL/s，物料投加时间为 40 s；投料结束后继续补水 60 s，维持液面稳定，减少磁分离过程中物料的黏附掺杂。磁选后的磁性产物和非磁性产物分别过滤后，置于 105℃烘箱中干燥 8 h 后称量质量。

纯电极材料混料磁选将 LFPO、LMO、NCM111、NCM523 和 NCA 分别与 N-C 按质量比为 7:3 的比例混合，从而得到 LFPO/N-C、LMO/N-C、NCM111/N-C、NCM523/N-C 和 NCA/N-C 五种实验原料，并在背景场强为 0.6 T，脉动冲次为 200 次/min 的条件下进行磁选试验。

废旧电极材料混料磁选分为以下三步：

1) 将 W-LFPO 与 W-C 按质量比为 7:3 的比例混合，从而得到 W-LFPO/ W-C 实验原料，并在背景场强为 0.6 T，脉动冲次为 200 次/min 的条件下进行初步磁选分离试验；

2) 采用废旧混料(C 品位为 32.5%)，在脉动冲次为 300 次/min，背景场强分别为 0.2、0.4、0.6、0.8 和 1.0 T 的条件下进行背景场强条件试验；

3) 采用废旧混料，在背景场强为 1.0 T，脉动冲次分别为 0、100、200 和 300 次/min 的条件下进行脉动冲次条件试验。

1.4 浮选提纯

浮选采用 XFD_W型单槽浮选机，浮选槽容量为 1.0 L，叶轮转速 0~2600 r/min，叶轮直径 55 mm，充气量 0.04~0.4 m³/h，刮板转速 0~30 r/min，浆料浓度为 40g/L。

1.5 分析方法

采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES，Perkin Elmer Optima 7000DV)进行元素定量分析；采用综合物性测试系统(PPMS，Quantum Design PPMS-9)进行磁滞回线测试(VSM)，以分析实验材料磁性强度；采用碳硫测定仪(LECO CS600)分析实验样品中 C 品位；采用 X 射线衍射仪(XRD，Bruker D8 Advance)分析废旧磷酸铁锂电池中磷酸铁锂的物相变化；采用激光粒度仪检测废旧磷酸铁锂电池中磷酸铁锂的粒度分布情况；采用扫描电子显微镜

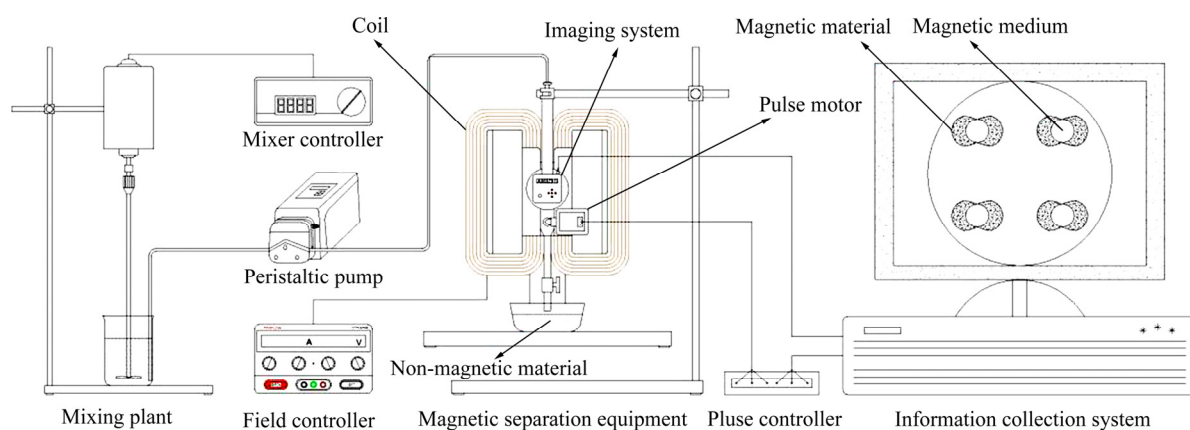


图 1 自制高梯度磁选设备示意图

Fig. 1 Schematic diagram of self-made high gradient magnetic separator

(SEM, JEOL JSM-6400)分析实验样品形态及粒径。

2 结果与讨论

2.1 磁性测试

对主流锂离子电池电极活性材料(下简称“电极材料”)进行了 VSM 测试, 结果如表 2 所示。

表 2 电极材料的比磁化率

Table 2 Specific susceptibility of electrode materials

Sample	Specific susceptibility/ $(10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1})$
LFPO	741
LMO	574
NCM111	331
NCM523	331
NCA	251
LCO	17
A-C	-84
N-C	-109

由表 2 可知, 主流锂离子电池正极活性材料(简称正极材料)均为顺磁性物质, 其磁性强度由强到弱依次为 $\text{LFPO} > \text{LMO} > \text{NCM} > \text{NCA} > \text{LCO}$, 且 NCM111 和 NCM523 磁性强度相似; 锂离子电池负极活性材料(后简称负极材料)石墨均表现为逆磁性, 且 N-C 磁性强度高于 A-C; 同时, 还可看出用于负极的石墨材料与用于正极的各类电极材料磁性强度存在明显差异, 为两者磁选分离提供了理论基础。

由于电极材料磁性较弱, 弱磁设备难以吸附该类物质。为探究电极材料在磁性介质上的吸附效

果, 采用实验室自制高梯度磁选设备进行磁吸附试验。图 2 显示了在 0.6 T 的常规背景场强下, 各种电极材料及废旧磷酸铁锂电池电极材料在高梯度磁选机磁性介质上的吸附情况。

由图 2 可以看出, 用于正极材料的 LFPO、LMO、NCM111、NCM523、NCA 和 W-LFPO 均能被磁性介质吸附, 但无法吸附用于负极材料的 A-C、N-C 以及 W-C, 使得利用高梯度磁选工艺分离混合正负极活性材料(后简称混合电极材料)成为可能。在上述实验条件下, 同样用于正极材料的 LCO 却不能被吸附。从表 1 中也可以看出, LCO 的磁性很弱, 与 A-C 和 N-C 属于磁性最弱的三种物质。由此可见, LCO、N-C 及 A-C 无法被吸附的原因是物质本身磁性较弱。

由于自制设备背景场强受限, 为进一步研究高梯度磁选设备对 LCO、N-C、A-C 及 W-C 的吸附效果, 因此采用背景场强上限更高的 SSS-1 型磁选设备在无脉动冲次下进行磁吸附试验。试验结果表明, 当背景场强提升至 1.0 T 时, 各原料磁选所得磁性产物产率基本为 0。由此可知, 在 1.0 T 的背景场强下, 高梯度磁选设备仍无法吸附 LCO、N-C、A-C 及 W-C。此外, 1.0 T 的背景场强基本达到常规工业化高梯度磁选设备上限, 可知常规高梯度磁选不适用于分离以石墨为负极的钴酸锂电池混合电极材料。

由图 2 还可以发现, 磁性介质表面吸附不同电极材料所形成的累积堆大小不同。这与物质本身的磁性强度、表面性质以及粒径等因素有关, 有待更深入的研究。

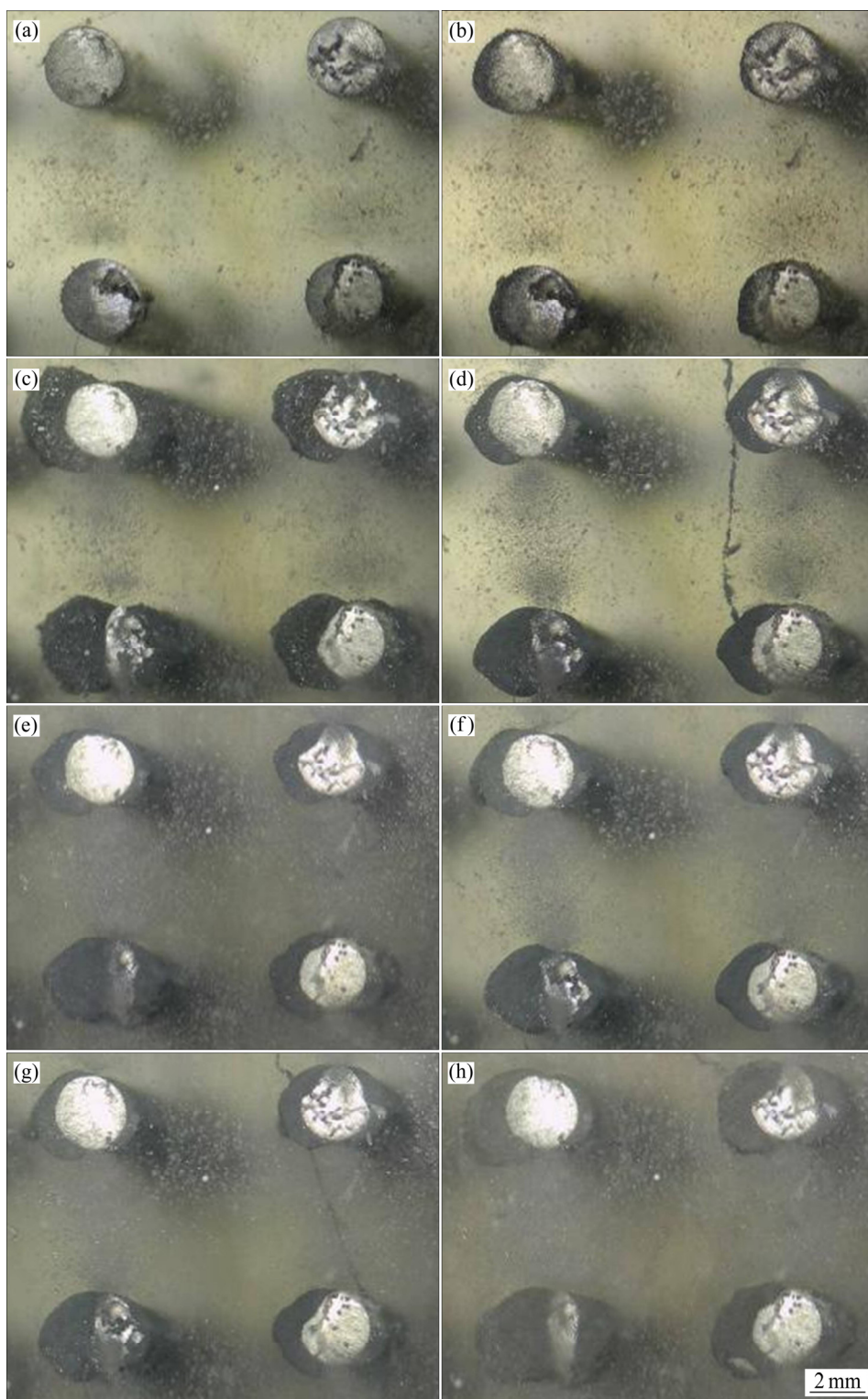


图2 电极材料在磁性介质上的吸附照片

Fig. 2 Adsorption images of electrode materials on magnetic media: (a) Before adsorption; (b) Non-adsorptive; (c) W-LFPO; (d) LFPO; (e) LMO; (f) NCM111; (g) NCM523; (h) NCA

2.2 纯电极材料混料磁选

为进一步验证高梯度磁选分离混合电极材料的适用性,采用 SSS-1 型高梯度磁选设备对上述五

种正极材料(LFPO、LMO、NCM111、NCM523 及 NCA)分别与 N-C 的混合物进行磁选分离试验。试验结果如表 3 所示。

表 3 纯电极材料混料磁选结果

Table 3 Magnetic separation results of pure electrode material mixture

Sample	Product	Yield/%	C grade/%
LFPO/N-C	Magnetic	50.37	13.2
	Nonmagnetic	49.63	47.1
LMO/N-C	Magnetic	62.56	1.3
	Nonmagnetic	37.44	78.0
NCM111/N-C	Magnetic	62.82	1.8
	Nonmagnetic	37.18	77.6
NCM523/N-C	Magnetic	63.13	1.7
	Nonmagnetic	36.87	78.5
NCA/N-C	Magnetic	61.90	1.5
	Nonmagnetic	38.10	76.3

由表 3 可知,高梯度磁选分离后,磁性产物中 C 品位明显下降,均表现出较好的分选效果;同时,由 LMO/N-C、NCM111/N-C、NCM523/N-C 和 NCA/N-C 磁选所得磁性产物中,C 品位均小于 2%,而由 LFPO/N-C 磁选所得磁性产物中,C 品位却高达 13.2%。考虑到 LFPO 磁性比其他物质更强,在高背景场强下,磁性产物中石墨的掺杂可能会更严重。因此,降低背景场强,再次对 LFPO/N-C 进行磁选分离试验。当背景场强降至 0.4 T 后,磁性产物中 C 品位仍为 13.2%,无明显下降,说明背景场强并非导致 LFPO/N-C 分离效果不佳的主要原因。此外,试验中还发现 LFPO/N-C 磁选所得磁性产物中存在很多较大的球状颗粒,同时 LFPO 的中值粒径和最大粒径均远小于其他四类正极材料,这可能是导致 LFPO/N-C 磁分离效果不佳的重要原因。

2.3 废旧电极材料混料磁选

2.3.1 初步磁选分离试验

用高梯度磁选技术分离废旧磷酸铁锂电池正负极混合料,试验结果如表 4 所示。

由表 4 可见,磁性产物 C 品位为 15.9%,非磁

表 4 废旧电极材料混合料磁选结果

Table 4 Magnetic separation results of waste electrode material mixture

Sample	Product	Yield/%	C grade/%
W-LFPO/W-C	Magnetic	72.41	15.9
	Nonmagnetic	27.59	76.8

性产物 C 品位为 76.8%,分选效果良好,说明高梯度磁选对废旧磷酸铁锂电池正负极混合料同样具备良好的分选效果。

由表 3 和 4 数据可知,由 W-LFPO/W-N-C 分离所得磁性产物产率(72.41%)远大于由 LFPO/N-C 分离所得磁性产物产率(50.37%),但这并非完全是非磁性物质的掺杂造成的结果,而主要是磁性物质即磷酸铁锂的吸附量增加导致的结果。由此可见,含磷酸铁锂的 W-LFPO 与 LFPO 存在磁分离效果差异。

众所周知,磁性物质在磁场中的吸附效果与磁性物质在磁场中所受磁力大小有关。在不均匀磁场中,可磁化颗粒在磁场中所受磁力大小如式(1)所示:

$$F_m = \frac{x}{\mu_0} \rho V B \text{grad} B \tag{1}$$

$$x = \frac{M}{H} \tag{2}$$

式中: x 是比磁化率; M 是比磁化强度; ρ 是颗粒密度; V 是颗粒的体积; H 是背景场强; μ_0 是真空磁导率; B 磁感应强度; $\text{grad} B$ 是磁感应梯度。

从式(1)中可以看出,在磁场强度一定的情况下,颗粒物所受磁力大小主要与物料的基本性质 x 、 ρ 、 V 和磁场力 $B\text{grad} B$ 有关。W-LFPO/W-C 体系磁性产物产率较高的可能原因有两个: 1) 电池使用后,其中的磷酸铁锂结构发生改变,导致其 x 增大,磁性增强,从而更有利于磁性介质的吸附; 2) W-LFPO/W-C 原料中,磷酸铁锂存在黏结,使其颗粒物尺寸 V 变大,从而更有利于磁性介质的吸附。

为验证上述推测,对 W-LFPO 与 LFPO 进行物相分析和粒度分析,并采用扫描电镜对二者进行观测比较。图 3 所示为 W-LFPO 和 LFPO 的 XRD 谱。由图 3 可知, W-LFPO 与 LFPO 的磁性物质均为磷酸铁锂,说明电池使用后,正极材料结构未发生明显变化。由此可知, W-LFPO/W-C 与 LFPO/N-C 原料磁分离效果存在差异的主要因素并非磁性物质结构发生了变化。

表 5 所示为 W-LFPO 与 LFPO 的粒径分布情况;图 4 所示为 W-LFPO 与 LFPO 的 SEM 像。由表 5 可知, LFPO 的 D_{50} 、 D_{90} 分别为 1.020 μm 和 2.860 μm ,远小于 W-LFPO 相对应的粒径值。由图 4 可知, W-LFPO 存在颗粒物的黏结,且黏结后尺寸较大。分析结果与上述推测一致,即 W-LFPO/W-C 原

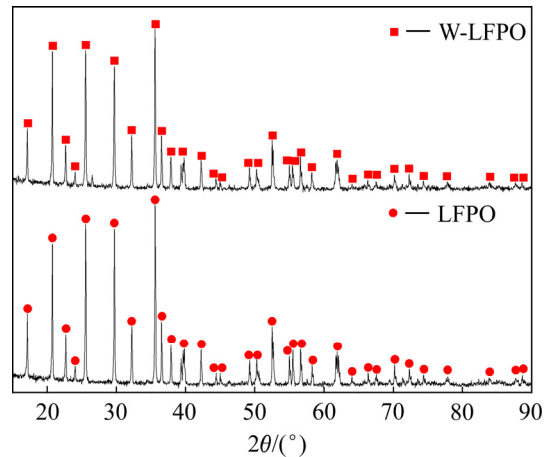


图 3 W-LFPO 和 LFPO 的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of W-LFPO and LFPO

表 5 W-LFPO 和 LFPO 的粒径分布

Table 5 Particle size distribution of W-LFPO and LFPO			
Sample	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$
W-LFPO	0.613	7.384	20.940
LFPO	0.427	1.020	2.860

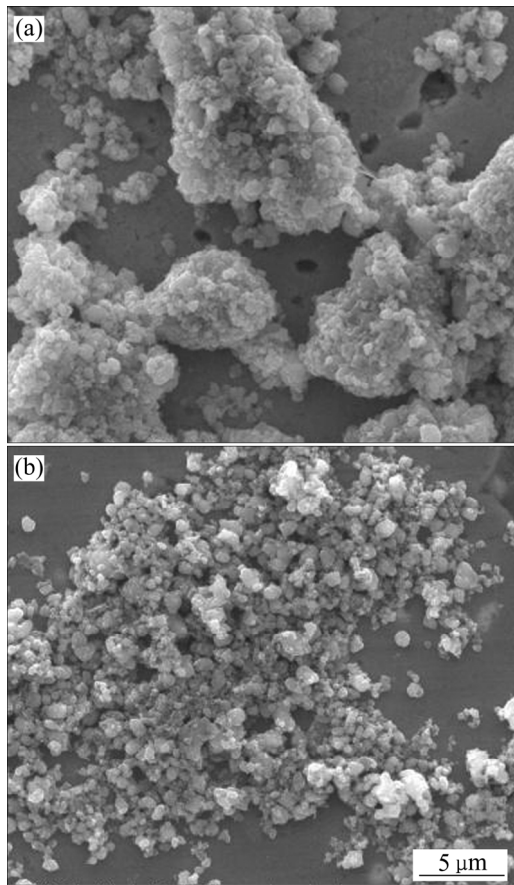


图 4 W-LFPO 和 LFPO 的 SEM 像

Fig. 4 SEM images of W-LFPO(a) and LFPO(b)

料中的磷酸铁锂因黏结而使得颗粒物总体尺寸较大。

为进一步验证上述推测，采用三头研磨机将 W-LFPO 研磨 30 min 使其粒径减小，再与 W-C 混合进行磁选试验。试验结果显示，研磨后磁选所得磁性产物的 C 品位为 13.5%，回收率降至 62.5%。该结果进一步表明，W-LFPO 粒径的减小容易导致磁性产物产率降低。同时也表明电极粉颗粒尺寸对磁选效率有较大影响。

2.3.2 背景场强条件实验

上述实验虽初步说明了高梯度磁选分离废旧磷酸铁锂电池正负极混合料的可行性，但研究高梯度磁选分离混合破碎的正负极材料才更具实际意义。因此，采用废旧磷酸铁锂电池正负极混合破碎料即废旧混料进行磁场强度试验。结果见表 6。

表 6 不同背景场强下废旧混料的磁选结果

Table 6 Magnetic separation results of waste mixture under different background field intensity			
Magnetic field/T	Product	Yield/%	C grade/%
1.0	Magnetic	75.09	13.1
	Nonmagnetic	24.91	91.0
0.8	Magnetic	73.16	12.8
	Nonmagnetic	26.84	86.2
0.6	Magnetic	71.45	12.6
	Nonmagnetic	28.55	82.3
0.4	Magnetic	69.92	12.5
	Nonmagnetic	30.08	79.0
0.2	Magnetic	35.85	12.1
	Nonmagnetic	64.15	43.9

从表 6 中可看出，磁性产物中 C 品位随背景场强降低而减小，而非磁性产物中 C 品位随背景场强升高而增加。当背景场强为 0.2 T 时，磁性产物产率骤降，表明该条件下磁性介质已经难以吸附混料中的磷酸铁锂，但此时磁性产物中的 C 品位为 12.1%，相较于 W-LFPO 4.7% 的 C 品位，仍有提升空间。而当背景场强为 1.0 T 时，非磁性产物中 C 品位为 91.0%，相较于 W-C 高达 98.0% 的 C 品位，也有较大的提升空间。

2.3.3 脉动冲次条件实验

从表 6 中还可看出, 随着磁场强度增加至 1.0 T, 磁选非磁性产物中 C 品位依然保持一个较快的上升趋势, 而此时的磁场强度已接近常规高梯度磁选设备的场强上限, 为进一步探究高梯度磁选工艺对非磁性产物中 C 的纯化效果, 调整磁选的脉动冲次进行磁选实验。表 7 显示了不同脉动冲次下的磁选结果。

表 7 不同脉动冲次下废旧混料的磁选结果
Table 7 Magnetic separation results of waste mixture under different impulse

Pulse/ (times·min ⁻¹)	Product	Yield/%	C grade/%
0	Magnetic	75.89	13.6
	Nonmagnetic	24.11	92.0
100	Magnetic	75.57	13.4
	Nonmagnetic	24.43	91.6
200	Magnetic	75.38	13.3
	Nonmagnetic	24.62	91.3
300	Magnetic	75.09	13.1
	Nonmagnetic	24.91	91.0

从表 7 中可看出, 随着脉动冲次的降低, 非磁性产物中 C 品位有一定的上升, 但上升幅度较小, 最高为 92.0%。对其进行 Fe 元素分析, 发现该非磁性产物中 Fe 品位为 2.7%, 换算成磷酸铁锂后占比约为 7.6%, 表明在 C 品位为 92.0% 的非磁性产物中,

除 C 以外的大部分物质仍为磷酸铁锂。然而, 当再次对 C 品位为 92.0% 的非磁性产物进行磁选后发现, 仍然存在少量的磁性物质被吸附, 但非磁性产物中 C 品位并无明显提升。据此推测, 非磁性产物中所掺杂的磷酸铁锂极有可能是因为粒径过小且易与石墨黏结, 从而难以被磁介质吸附分离。

此外, 为进一步探究高梯度磁选工艺对磁性产物中 C 的去除效果, 对磁性产物进行二次磁选。考虑到 0.2 T 背景场强下, 已难以吸附混料中的正极材料, 故采用 0.4 T 的背景场强进行磁选实验。结果表明, 二次磁选的磁性产物中 C 品位为 12.2%, 相比于一次磁选磁性产物中 12.5% 的 C 品位, 没有明显下降。由此可知, 当磁性产物中 C 品位降至 12%~13% 时, 仅通过高梯度磁选工艺难以进一步降低磁性产物中的 C 品位, 其主要与磁选工艺的限制和磁选材料的性质有关。

2.4 磁选-浮选提纯

高梯度磁选虽然能有效地分离废旧混料, 但磁性产物的 C 品位仍有较大的下降空间。因此, 有必要进一步提纯, 可使用高梯度磁选与泡沫浮选相结合的分选工艺(MF1)。

图 5 显示了用于分离废旧混料的 MF1 工艺流程图。具体试验结果如表 8 所示。

MF1 工艺可得到三种产物, 分别是 LiFePO₄、石墨和非目标产物。从表 8 中可以看出, LiFePO₄ 的 C 品位为 4.8%, 这与 W-LFPO 中 4.7% 的 C 品位

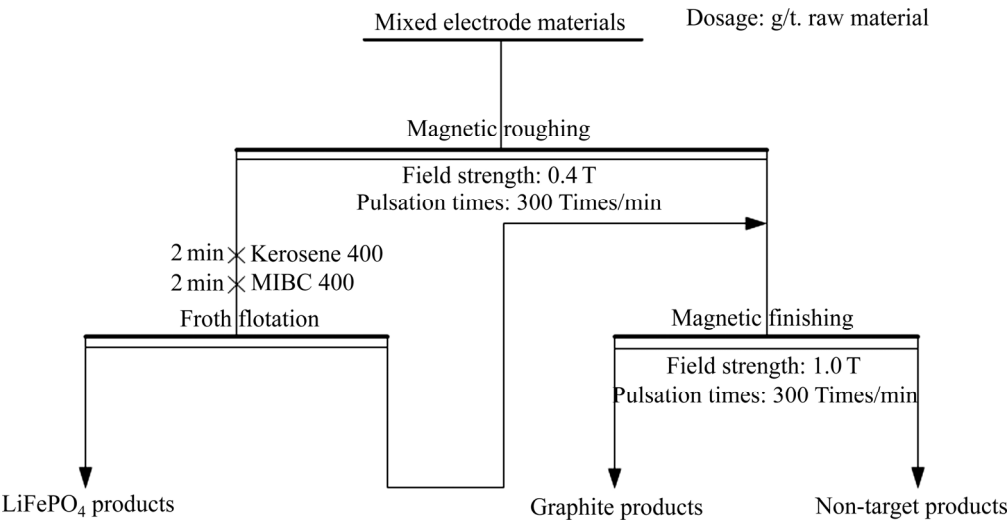


图 5 工艺流程图(MF1)
Fig. 5 Process flow diagram(MF1)

表8 MF1 工艺分选结果

Table 8 MF1 process sorting results(mass fraction,%)

Sample	Yield/%	C grade/%	Yield/%
LiFePO ₄ products	47.99	4.8	47.99
Graphite products	21.87	92.0	21.87
Non-target products	30.14	33.4	30.14

非常接近。同时石墨的C品位为92.0%，也基本达到磁选对该原料的分选上限。

此外，非目标产物的C品位为33.4%，与废旧混料的C品位接近。对该产品进行进一步磁选和浮选发现，该产品易被磁性介质吸附且易随泡沫漂浮，其分选效果与原料分选效果相差较大，无法循环至工艺前端。这种差异可能归因于该部分物料中磷酸铁锂与石墨存在黏结，二者不易分离，以及磷酸铁锂表面存在黏结剂使得其疏水性增强所致。

MF1 工艺的主要优点是高梯度磁选和泡沫浮选均能最大程度地保留电极材料功能的完整性，有利于电极材料的循环利用。同时，泡沫浮选对以石墨为负极和以锂金属氧化物为正极的各类锂离子电池均适用，能很好地与高梯度磁选工艺相衔接，两者的结合起到较为理想的互补作用，浮选有利于正极材料的纯化，而磁选有利于负极材料的纯化，两者的结合极大地提高了分选效率。

MF1 工艺可能存在的问题是，分选后所得的产品中依然存在较多的杂质，其中LiFePO₄产品中除含磷酸铁锂外，还含有较多的有机黏结剂，以及少量石墨、铜箔、铝箔等杂质；石墨产品中除含有石墨外，还掺杂较多的磷酸铁锂和有机黏结剂，以及少量的铜箔、铝箔和电解质等杂质。因此，对分选后产品所含杂质的去除还有待将来进一步的研究。

3 结论

1) 大部分主流锂离子电池正极活性材料均可被高梯度磁选设备吸附，而常用于锂离子电池负极活性材料的石墨却无法被高梯度磁选设备吸附。采用多种主流正极活性材料与天然石墨的混合物进行高梯度磁选试验，发现高梯度磁选对多种正负极混合材料均呈现出较好的分选效果。

2) 采用高梯度磁选分离提纯废旧磷酸铁锂动

力电池混合正负极活性材料，可将磁性产物中C品位降低至12.0%~13.0%，以及将非磁性产物中C品位提高至91.0%~92.0%。

3) 用磁选-浮选工艺处理废旧混料，可充分发挥二者对混合正负极活性材料的分离纯化作用，进一步提升分选效率。采用该组合工艺，可以得到C品位仅为4.8%的LiFePO₄产品和C品位高达92.0%的石墨产品。

REFERENCES

- [1] MARIO P, FRANCESCO M. Lithium battery reusing and recycling: A circular economy insight[J]. Heliyon, 2019, 5(6): e01866.
- [2] 潘晓勇, 彭玲, 陈伟华, 等. 废旧锂离子电池中钴和锂的回收及综合利用[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(7): 2047-2054.
PAN Xiao-yong, PENG Ling, CHEN Wei-hua, et al. Recovery of Co and Li from spent lithium-ion batteries and their comprehensive utilization[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(7): 2047-2054.
- [3] ZHU Ling-yun, CHEN Ming. Research on spent LiFePO₄ electric vehicle battery disposal and its life cycle inventory collection in China[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2020, 17(23): 8828.
- [4] 王轩, 王先友, 张蕊, 等. 从废旧LiFePO₄电池极片中原子经济回收Li、Fe和集流体-Al箔[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(9): 1824-1831.
WANG Xuan, WANG Xian-you, ZHANG Rui, et al. Atomic-economic recovery of aluminum, iron and lithium from spent LiFePO₄ battery[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(9): 1824-1831.
- [5] LI Xue-lei, ZHANG Jin, SONG Da-wei, et al. Direct regeneration of recycled cathode material mixture from scrapped LiFePO₄ batteries[J]. Journal of Power Sources, 2017, 345: 78-84.
- [6] 赵光金, 何睦, 唐国鹏, 等. 废旧磷酸铁锂电池正极材料浸取及回收研究[J]. 电源技术, 2019, 43(3): 442-444, 452.
ZHAO Guang-jin, HE Mu, TANG Guo-peng, et al. Study on leaching and recovery of cathode material for spent lithium iron phosphate battery[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2019, 43(3): 442-444, 452.
- [7] WANG Hui-rong, HUANG Ying-shan, HUANG Chen-fan,

- et al. Reclaiming graphite from spent lithium ion batteries ecologically and economically[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 313: 423–431.
- [8] ZHANG Jin, LI Xue-lei, SONG Da-wei, et al. Effective regeneration of anode material recycled from scrapped Li-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 390: 38–44.
- [9] WANG Fang-fang, ZHANG Tao, HE Ya-qun, et al. Recovery of valuable materials from spent lithium-ion batteries by mechanical separation and thermal treatment[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 185: 646–652.
- [10] JIE Ya-fei, YANG Sheng-hai, LI Yun, et al. Oxidizing roasting behavior and leaching performance for the recovery of spent LiFePO_4 batteries[J]. *Minerals*, 2020, 10(11): 949.
- [11] 缪建麟, 王媛, 邵丹, 等. 锂离子电池 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 废料直接回收及材料再生性能[J]. *中国有色金属学报*, 2020, 30(9): 2171–2177.
- MIAO Jian-lin, WANG Yuan, SHAO Dan, et al. Recycling and reusing of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ scrap for lithium ion batteries and investigation of material performance for lithium ion batteries[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2020, 30(9): 2171–2177.
- [12] YANG Yue, SONG Shao-le, LEI Shu-ya, et al. A process for combination of recycling lithium and regenerating graphite from spent lithium-ion battery[J]. *Waste Management*, 2019, 85: 529–537.
- [13] TANG Yi-qi, XIE Hong-wei, ZHANG Bei-lei, et al. Recovery and regeneration of LiCoO_2 -based spent lithium-ion batteries by a carbothermic reduction vacuum pyrolysis approach: Controlling the recovery of CoO or Co [J]. *Waste Management*, 2019, 97: 140–148.
- [14] JO C H, MYUNG S T. Efficient recycling of valuable resources from discarded lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 426: 259–265.
- [15] NATARAJAN S, BORICHA A B, BAJAJ H C. Recovery of value-added products from cathode and anode material of spent lithium-ion batteries[J]. *Waste Management*, 2018, 77: 455–465.
- [16] CAO Zhi-qin, ZHENG Xiao-hong, CAO Hong-bin, et al. Efficient reuse of anode scrap from lithium-ion batteries as cathode for pollutant degradation in electro-Fenton process: Role of different recovery processes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 337: 256–264.
- [17] HUANG Tao, LIU Long-fei, ZHANG Shu-wen. Recovery of cobalt, lithium, and manganese from the cathode active materials of spent lithium-ion batteries in a bio-electro-hydrometallurgical process[J]. *Hydrometallurgy*, 2019, 188: 101–111.
- [18] HE Kai, ZHANG Zhi-yuan, ZHANG Fu-shen. A green process for phosphorus recovery from spent LiFePO_4 batteries by transformation of delithiated LiFePO_4 crystal into NaFeS_2 [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 395: 122614.
- [19] YADAV P, JIE C J, TAN S, et al. Recycling of cathode from spent lithium iron phosphate batteries[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 399: 123068.
- [20] 蒋玲, 詹路, 张秋卓. 废旧三元电池正极活性材料酸性浸出液中钴镍锰锂的分离与回收[J]. *中国有色金属学报*, 2020, 30(11): 2684–2694.
- JIANG Ling, ZHAN Lu, ZHANG Qiu-zhuo. Separation and recycling of cobalt, nickel, manganese and lithium from acidic leaching solution of old ternary battery positive active material[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2020, 30(11): 2684–2694.
- [21] GUO Yang, LI Feng, ZHU Hao-chen, et al. Leaching lithium from the anode electrode materials of spent lithium-ion batteries by hydrochloric acid (HCl)[J]. *Waste Management*, 2016, 51: 227–233.
- [22] SILVEIRA A V M, SANTANA M P, TANABE E H, et al. Recovery of valuable materials from spent lithium ion batteries using electrostatic separation[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2017, 169: 91–98.
- [23] ZHAN Rui-ting, OLDENBURG Zachary, PAN Lei. Recovery of active cathode materials from lithium-ion batteries using froth flotation[J]. *Sustainable Materials and Technologies*, 2018, 17: e00062.
- [24] YU Jia-dong, HE Ya-qun, GE Zhen-zhou, et al. A promising physical method for recovery of LiCoO_2 and graphite from spent lithium-ion batteries: Grinding flotation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 190: 45–52.
- [25] 黄红军, 黄秋森. 采用球磨-低温热处理-浮选法回收废旧锂电池中电极材料的机理[J]. *中国有色金属学报*, 2019, 29(4): 878–886.
- HUANG Hong-jun, HUANG Qiu-sen. Mechanism of recycling electrode materials from spent lithium batteries by ball milling-low temperature heat treatment-flotation method[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2019, 29(4): 878–886.
- [26] ZHANG Guang-wen, HE Ya-qun, WANG Hai-feng, et al. Application of mechanical crushing combined with pyrolysis-enhanced flotation technology to recover graphite and LiCoO_2 from spent lithium-ion batteries[J]. *Journal of*

- Cleaner Production, 2019, 231(SEP.10): 1418–1427.
- [27] HE Ya-qun, ZHANG Tao, WANG Fang-fang, et al. Recovery of LiCoO₂ and graphite from spent lithium-ion batteries by Fenton reagent-assisted flotation[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 143: 319–325.
- [28] 吴彩斌, 李献帅, 赵捷明, 等. 泡沫浮选法回收失效锂离子电池中的电极材料[J]. 有色金属(选矿部分), 2017(3): 45–48.
- WU Cai-bin, LI Xian-shuai, ZHAO Jie-ming, et al. Electrode materials recovered from waste lithium-ion batteries by flotation method[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2017(3): 45–48.
- [29] 李红, 何亚群, 张涛, 等. 废弃锂离子电池富钴破碎产物的可浮性[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(10): 2530–2538.
- LI Hong, HE Ya-qun, ZHANG Tao, et al. Floatability of Co-enriched crushed products of spent lithium-ion batteries[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(10): 2530–2538.
- [30] LI Jia, WANG Guang-xu, XU Zhen-ming. Environmentally-friendly oxygen-free roasting/wet magnetic separation technology for in situ recycling cobalt, lithium carbonate and graphite from spent LiCoO₂/graphite lithium batteries[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 302: 97–104.

Magnetic separation mechanism and purification process of spent battery electrode materials

GAN Tao^{1,2,3}, SONG Wei-feng¹, LIU Yong^{2,3}, LÜ Xian-jin^{2,3}, LIU Chao^{2,3}, HU Zhi-cheng^{2,3}

(1. School of Environmental Science and Engineering,
Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China

2. Institute of Comprehensive Utilization of Resources,
Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China

3. State Key Laboratory of Rare Metal Separation and Comprehensive Utilization, Guangzhou 510650)

Abstract: At present, the amount of waste lithium-ion batteries is increasing day by day, but there are shortcomings in the separation and purification process of mixed positive and negative active materials. Therefore, an environment-friendly physical separation and recovery method, magnetic separation combined with flotation, was proposed in this paper. The results show that a variety of mainstream lithium ion battery cathode active materials can be adsorbed by high gradient magnetic separation equipment, while graphite materials used as anode materials will not be adsorbed. In the experiment of high gradient magnetic separation with waste LiFePO₄ power battery, the grade of C in magnetic products can be reduced to 12%–13%, and the grade of C in non-magnetic products can be increased to 91%–92%. In addition, the combination of high gradient magnetic separation and foam flotation can further enhance the separation efficiency, and the C grade of the LiFePO₄ products can be reduced to 4.8%. The experimental results have important reference value for the development of suitable recycling process of waste LiFePO₄ batteries.

Key words: spent lithium ion battery; mixed electrode active material; high gradient magnetic separation; lithium iron phosphate battery; foam flotation

Foundation item: Project(201804020024) supported by the Key scientific research projects in Guangzhou; Project (2019GDASYL-0402003) supported by the Special Fund Project of Guangdong Academy of Sciences, China

Received date: 2020-12-23; **Accepted date:** 2021-08-13

Corresponding author: LIU Yong; Tel: +86-13825149238; E-mail: gzly11@163.com

(编辑 何学锋)