

巧用润湿性破译锂离子电池废料回收秘诀

汽车工业大力发展电动汽车，以及电子行业的飞速发展将导致未来产生一个大问题，即：废旧锂离子电池该如何处理？在这些废弃物中，有很多材料是值得回收使用的。譬如正极材料中高达 15%含量的金属 Co。锂离子电池中的钴酸锂为层状结构的过渡金属氧化物，亲水性较好，而非极性矿物石墨，表面键合能很低，具有很好的疏水性。表面润湿性性质差异较大，且分选物料粒度较细，浮选回收钴酸锂和石墨在理论上是较为理想的方法。

此次用浮选方法回收钴酸锂和石墨为出发点，通过接触角测量等手段，研究钴酸锂和石墨的浮选特性和分选可行性。

实验材料

浮选实验材料为经过破碎筛分回收的废弃锂离子电池富钴产物，并采用未使用过的商品化电极材料组成模拟物料进行同样的实验。

接触角：KRÜSS DSA100 接触角测量仪

结果与讨论

1、浮选实验

图 1 所示为实际物料和模拟物料两组浮选实验结果。Co 含量为 24.21%(质量分数)的实际物料经浮选后，精矿中 Co 的品位提高到 28.08%；尾矿中含 Co 16.64%。Co 品位增幅小，富矿比为 1.16，分选效果不佳，实验结果与表面性质理论分析差异较大。模拟物料经浮选，Co 的品位与石墨分别有效富集在精矿和尾矿中，品位增幅明显，分选效果较好。实验结果与钴酸锂和石墨矿物的表面性质差异分析一致。

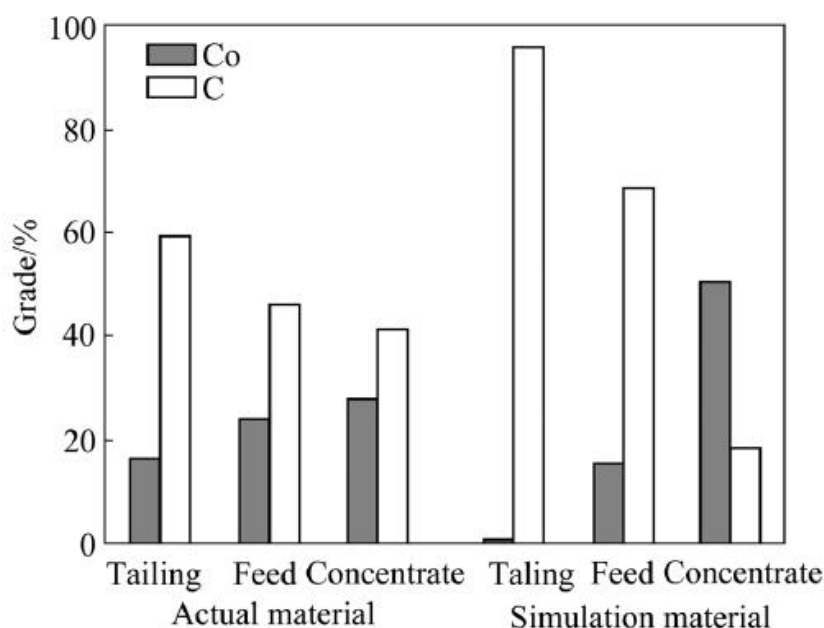


图1. 实际物料和模拟物料的分选结果

实际物料经浮选，富矿效果不理想，而浮选模拟物料可获得明显分离富集效果，两组物料的浮选行为存在显著的差异。为探究造成差异存在的内外部原因，采用接触角测量仪、SEM 等对电极材料 A-LiCoO₂、A-石墨与回收材料 B-LiCoO₂、B-石墨的表面性质进行对比分析。

2、接触角测量

接触角是矿物表面润湿性质最直接的表征，矿物的疏水性随着接触角的增加而增加。实验分别测定 A-LiCoO₂、A-石墨、B-LiCoO₂ 和 B-石墨的接触角。由表可看出，A-LiCoO₂ 的接触角为 17.4°，具有较强的亲水性。A-石墨的接触角为 61.8°，疏水性较强。接触角测量结果与前文理论分析相一致，也证明了 A-LiCoO₂ 和 A-石墨矿物的表面润湿性差异的确较大，所以模拟物料的浮选可获得较好的分选效果。B-LiCoO₂ 的接触角为 53.9°，表现较强的疏水性，B-石墨的接触角为 55.8°，相较 A-石墨，疏水性略微减弱，B-LiCoO₂ 和 B-石墨的接触角相差约 2°，二者表面润湿性相近。

Material	Contact angle/(°)						Average
	1	2	3	4	5	6	
A-LiCoO ₂	16.5	16.8	18.3	17.2	17.5	17.9	17.4
B-LiCoO ₂	53.4	54.6	53.1	54.1	53.7	54.7	53.9
A-Graphite	62.3	62.9	60.6	60.3	63.2	61.2	61.8
B-Graphite	57.2	55.6	54.3	56.5	55.7	55.2	55.8

表1. 实验材料的接触角

由以上分析可知，作为电极材料的钴酸锂和石墨，表面润湿性在使用前后均发生变化：使用前二者表面润湿性相差较大，而使用后二者表面润湿性非常接近，其差距缩小到可以忽略的范围，导致不能通过浮选有效回收 B-LiCoO₂。采用 SEM 观察矿物的微观形貌，以探究导致该结果的原因。

3、SEM 结果分析

A-LiCoO₂ 矿物棱角分明，表面平整光滑。在 B-LiCoO₂ 中，出现了较多的粗糙颗粒，表面平整光滑的颗粒较少，且明显看出部分 LiCoO₂ 颗粒表面附着另种物质，并且多颗粒 LiCoO₂ 粉末和该物质由于解离程度较差，形成了大粒度聚团物。同样的颗粒状况在 B-石墨的 SEM 像中也可观察到，且大部分颗粒表面粗糙，聚团物粒度较大。

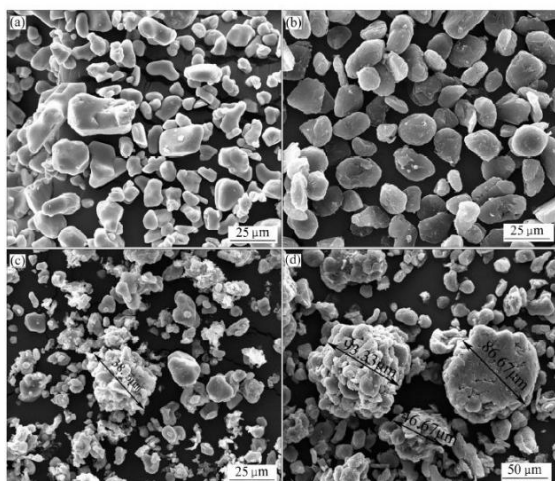


图2. 商品化电极材料和回收材料的SEM图

总结

废弃锂离子电池得到的钴酸锂颗粒和石墨颗粒表面粗糙，有杂质附着，造成材料表面润湿性发生改变；富钴破碎产物经浮选后，钴品位由 24.21% 仅提高到 28.08%。因此，浮选前必须对回收的富钴破碎产物进行表面改性，以增大钴酸锂和石墨表面润湿性差异，从而使浮选获得有效的分离。