

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2022.06.002

废旧锰酸锂电池正极粉中锰的浸出

鲁俊雀^{1,2}, 王杜^{1,2}, 刘勇奇^{1,2}, 吕志斌^{1,2}

(1. 湖南邦普循环科技有限公司, 长沙 410604;

2. 广东省电池循环利用企业重点实验室, 广东 佛山 528000)

摘要:废旧锰酸锂电池中含有大量的锰、锂等有价值金属元素,具有非常高的经济回收价值。以硫酸作为浸出剂,研究了酸料比、还原剂种类、还原剂加入量、反应温度及反应时间对锰浸出率的影响。结果表明,在酸料比为2.5、浸出温度60℃、还原剂与原料比为1:1,硫代硫酸钠为还原剂,反应时间1 h时,锰浸出率为94.01%;以过氧化氢为还原剂、反应0.5 h时,锰浸出率为99.91%。最终确定了硫代硫酸钠:过氧化氢=8:2作为联合还原剂,锰浸出率高达99.99%。

关键词:废旧锂离子电池;锰酸锂;浸出;锰;硫代硫酸钠;过氧化氢

中图分类号:TF803.2⁺1

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2022)06-0011-05

Manganese Leaching from Cathode Powder of Spent Lithium Manganite Battery

LU Jun-que^{1,2}, WANG Du^{1,2}, LIU Yong-qi^{1,2}, LYU Zhi-bin^{1,2}

(1. Hunan Brunp Recycling Technology Co., Ltd., Changsha 410604, China;

2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Battery Recycling, Foshan 528000, Guangdong, China)

Abstract: Spent lithium manganite battery contains a large amount of valuable metal elements of manganese and lithium with high economic recycling value. Applying sulfuric acid as leaching reagents to investigate effects of mass ratio of sulfuric acid to raw material, type of reducing agent, amount of reducing agent, reaction temperature, and reaction time on manganese leaching rate. The results show that manganese leaching rate is 94.01% under the conditions including ratio of sulfuric acid to raw material of 2.5, leaching temperature of 60 °C, ratio of reducing agent to raw material of 1:1, sodium thiosulfate as reducing agent, and reaction time of 1 h. When reacting time is 0.5 h and hydrogen peroxide is used as reducing agent, the leaching rate of manganese is 99.91%. Manganese leaching rate is up to 99.99% when sodium thiosulfate: hydrogen peroxide=8:2 is determined as the combined reducing agent.

Key words: spent Li-ion batteries; lithium manganite; leaching; manganite; recycle

锰酸锂(LiMn₂O₄)具有较高的氧化电位,其热稳定性能比钴酸锂和镍酸锂好,耐过充,其尖晶石结构为锂离子的嵌入/脱出提供了良好的通道,有利于大电流充放电。尖晶石结构LiMn₂O₄因具有工作

电压高、安全性好、价格低廉和环境友好等优点而被广泛使用^[1]。目前LiMn₂O₄主要用于动力锂离子电池^[2]。随着电动汽车的市场渗透率快速提升,每年动力锂电池的报废量不断增长,因此,高效回收废

收稿日期:2022-01-30

基金项目:湖南省科技创新计划项目(2021RC4068)

作者简介:鲁俊雀(1985-),女,硕士,工程师

旧电池中的钴、镍、锰等有色金属元素具有非常高的经济价值和重要的环保意义^[3]。

目前,废旧锂离子电池回收处理主要采用湿法浸出。酸浸出是其中的重要环节,其主要目的是将预处理后的活性物质中的目标金属转移到浸出液中,便于后续的分选回收^[4]。代云等^[5]采用碳热还原后再硫酸浸出回收废旧锂电池中的镍、钴、锰,最佳条件下锰浸出率为98.02%。江泉^[6]采用 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 体系浸出锰酸锂中锰,锰的回收率达96.10%,但 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 体系回收锰,对设备防腐要求较高。张晨露等^[7]在硫酸-过氧化氢体系下浸出三元正极粉,锰的浸出率仅14.88%。孙明藏等^[8]采用 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_3$ 体系浸出镍钴锰酸锂,锰的回收率达97.61%,但溶液中引入氨,增加废水处理成本。本文主要研究了硫酸为浸出剂时,酸料比、还原剂的选择及用量、反应温度、反应时间等对废旧锰酸锂中锰的浸出率的影响,从而得到了适合工业生产的最佳工艺条件。

1 试验

主要仪器设备与原料:HH-1 数显恒温水浴锅;HD2025W 电动搅拌机;A3AFG 原子吸收分光光度计;D/max2200PC 型 X 射线衍射仪。硫酸(AR);无水亚硫酸钠(AR);30%过氧化氢(AR);焦亚硫酸钠(AR);五水合硫代硫酸钠(AR);锰标准溶液,废旧锰酸锂电池正极粉由广东邦普循环科技有限公司提供,其中含锰 53.36%、锂 3.24%。

试验方法:称取 100 g 废旧锰酸锂于 1 L 烧杯中,按液固比 3:1 制浆后,放入设定好温度的水浴锅中搅拌,加入一定比例硫酸搅拌 0.5 h 后,添加还原剂浸出一定时间后,抽滤洗渣,烘渣,取渣样分析渣中锰含量,并计算锰的浸出率。

2 结果与讨论

2.1 酸料比的影响

浸出温度 80 ℃,浸出时间 1 h,硫酸与废旧锰酸锂质量比(简称酸料比)分别为 1.5、2.0、2.5、3.0 时,锰浸出率的变化如图 1 所示。由图 1 可知,随着硫酸比例的增大,锰的浸出率逐渐增大。硫酸比例从 2.0 增加到 2.5 时,锰浸出率由 22.79% 上升至 26.80%,继续增大至 3.0 时,锰浸出率 27.85%,浸出曲线趋于平缓。主要是因为锰酸锂中的锰是 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} ,高价态的锰在硫酸中的溶解度较低,继续增加硫酸量对浸出率的影响较小。综上所述,

选择酸料比 2.5 较合适。

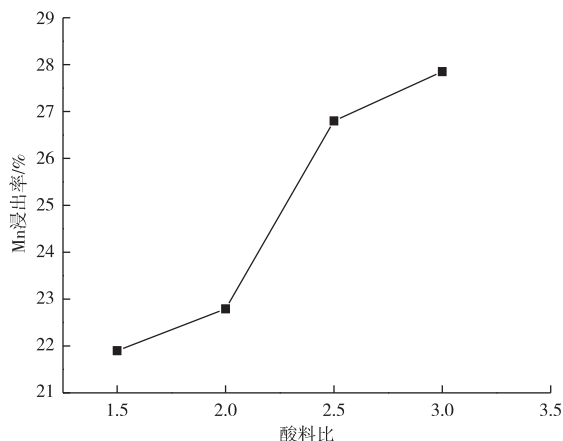


图 1 酸料比对 Mn 浸出率的影响

Fig. 1 Effect of mass ratio of sulfuric acid to raw material on Mn leaching

2.2 还原剂的选择

由图 1 可知,在没有还原剂的情况下,锰的浸出率低于 30%。在浸出过程中可通过加入还原剂,使高价态的 Mn 离子还原成+2 价低价态进入到浸出液中,从而提高锰的浸出率,因此选择合适的还原剂尤为重要。

在浸出温度 80 ℃、酸料比 2.5 时,分别加入 50 g 还原剂亚硫酸钠、五水合硫代硫酸钠、焦亚硫酸钠、浓度 30%的过氧化氢,浸出反应 1 h,锰的浸出率分别为 40.82%、66.16%、39.45%、66.19%。可以看出,加入还原剂后,锰的浸出率升高。以亚硫酸钠和焦亚硫酸钠为还原剂时,锰的浸出率升至 40%左右。以五水合硫代硫酸钠和过氧化氢为还原剂时,锰的浸出率上升至 66%左右。因此,选用五水合硫代硫酸钠、过氧化氢作为还原剂。

2.3 还原剂加入量的影响

在浸出温度 80 ℃、酸料比 2.5、浸出 1 h 时,还原剂加入量对浸出率的影响如图 2 所示。从图 2 可以看出,当五水合硫代硫酸钠和过氧化氢加入量增加时,Mn 的浸出曲线增长趋势一致,只是过氧化氢的浸出率略高于五水合硫代硫酸钠的浸出率。当还原剂的加入量从 50 g 增加至 100 g 时,Mn 的浸出率从 60% 分别增至 96.14% 和 99.91%。100 g 过氧化氢为还原剂时,锰浸出近于完全。继续增加五水合硫代硫酸钠的量,Mn 的浸出率增长幅度减小。综上所述,还原剂的加入量统一选为 100 g,即最优还原剂加入量与原料质量比为 1:1。

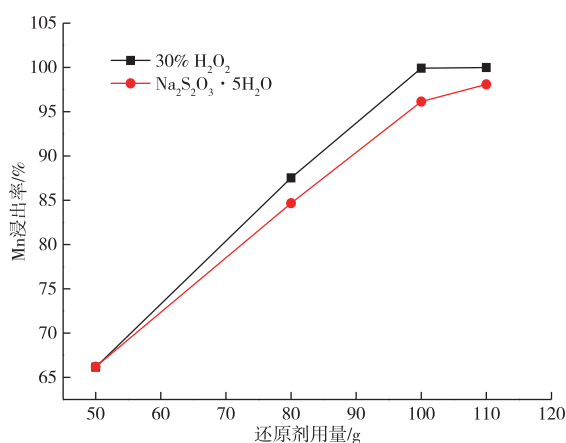


图2 还原剂加入量对Mn浸出率的影响

Fig. 2 Effects of dosage of reducing agent on Mn leaching

2.4 反应温度的影响

酸料比为2.5,还原剂加入量与原料质量比为1:1,加完还原剂继续浸出1 h,反应温度对浸出率的影响如图3所示。从图3可以看出,反应温度对五水合硫代硫酸钠的浸出率有显著影响,而对过氧化氢的浸出率影响不大。五水合硫代硫酸钠为还原剂时,当温度从40℃升至60℃时,Mn的浸出率从83.27%升至94.01%,继续升高温度,增长幅度减小。而以过氧化氢为还原剂时,随着温度的升高,Mn的浸出率先是小幅上升再呈下降趋势,在60℃时,Mn浸出率99.99%,反应完成。这是因为,Mn的浸出是一个吸热过程,在较高的反应温度下浸出剂的解离速率加快,使得溶液中H⁺的浓度升高,同时离子转移速率加快,加速了分子的有效碰撞,促进了浸出反应速率的加快。但是随着温度的升高,H₂O₂部分被分解产生H₂O和O₂,无法有效参与浸出反应。考虑到浸出效率及经济性,60℃为适宜的反应温度。

2.5 反应时间的影响

酸料比为2.5,还原剂加入量与原料质量比为1:1,浸出温度为60℃时,反应时间对浸出率的影响如图4所示。由图4可知,随着反应时间的延长,以五水合硫代硫酸钠为还原剂时,随着浸出时间的延长,锰的浸出率呈增大趋势,但当浸出时间超过1 h时,增长幅度逐渐减小。因此,从生产效率及经济性考虑,五水合硫代硫酸钠最优反应时间为1 h。以过氧化氢为还原剂的浸出曲线并没有明显变化,且在浸出时间0.5 h时,锰的浸出近于完成。一方面是因为加入过氧化氢时反应剧烈,反应很快完成;

另一方面,添加过氧化氢时,为了避免反应过于剧烈而导致的冒槽风险,过氧化氢的加入是分批缓慢加入,而不像五水合硫代硫酸钠是一次性加入,加完100 g需要时间约1 h,从而加过氧化氢的过程也是一个较长的反应过程。因此,在过氧化氢加完后,最优反应时间为0.5 h。

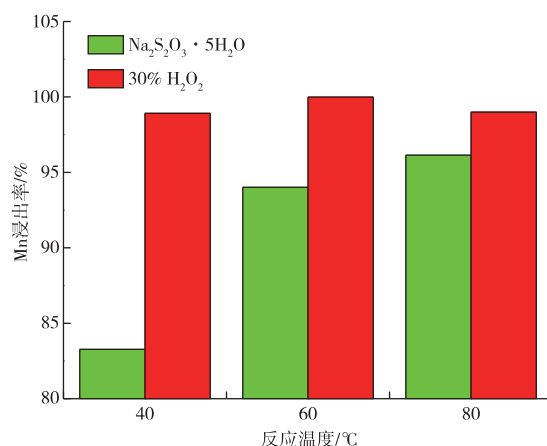


图3 反应温度对Mn浸出率的影响

Fig. 3 Effect of temperature on Mn leaching

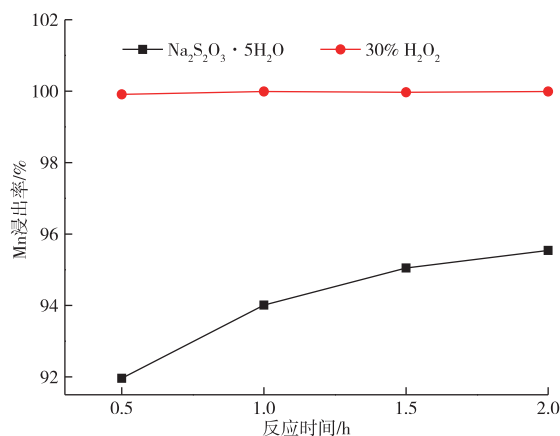


图4 反应时间对Mn浸出率的影响

Fig. 4 Effects of reaction time on Mn leaching

图5为以硫代硫酸钠为还原剂时,浸出时间分别为0.5、1、1.5 h的浸出渣的XRD谱。由图5可知,随着浸出时间的延长,浸出后渣中S单质的特征峰越来越强,锰酸锂的特征峰越来越弱。表明随着时间的延长,副产物单质S越来越多,且成型越来越好。这一点和试验现象一致,在试验过程中,加入硫代硫酸钠后,反应初始阶段,并未看见硫单质的生成,随着进一步反应,硫单质浮出表面,且随着时间延长越来越多,表明随着时间延长反应越来越充分。

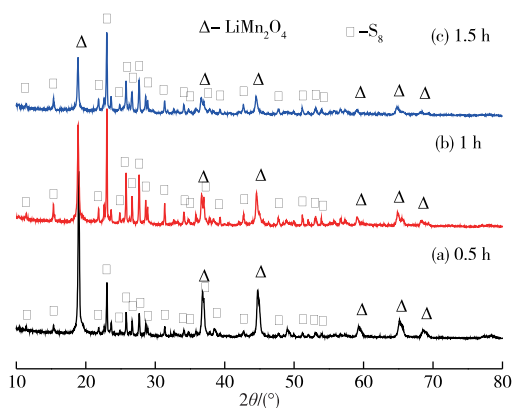


图5 不同反应时间浸出后渣的XRD谱

Fig. 5 XRD patterns of leached slag at different reaction times

2.6 最优条件下锰的浸出率

还原剂五水合硫代硫酸钠与过氧化氢各有优缺点,使用五水合硫代硫酸钠为还原剂时,可一次性加入,没有冒槽风险,生成的副产物S单质可继续作还原剂回用,但锰浸出不完全。使用过氧化氢为还原剂时,在酸性条件下,过氧化氢容易自分解,利用率低,反应剧烈,加入时间长,但锰可浸出完全。综合考虑其优缺点,实际生产中可将两种还原剂联合使用,先加入一定量的五水合硫代硫酸钠反应一段时间后,再补入少量过氧化氢使锰浸出完全。这样即缩短了过氧化氢的加入时间,也弥补了五水合硫代硫酸钠浸出不完全的缺点。在酸料比2.5、浸出温度60℃、还原剂总加入量与原料质量比为1:1的条件下,先加入五水合硫代硫酸钠反应0.5 h,再补加过氧化氢反应0.5 h,当硫代硫酸钠与过氧化氢质量比分别为5:5、6:4、7:3、8:2时,Mn浸出率分别为99.98%、99.99%、99.97%、99.99%,结果表明,硫代硫酸钠与过氧化氢的质量比对Mn浸出率没有明显影响,浸出均近于完全。由于加入过氧化氢时反应剧烈易冒槽,因此,选择硫代硫酸钠与过氧化氢质量比为8:2。

在酸料比2.5、反应温度60℃时,先加入80 g五水合硫代硫酸钠反应0.5 h,再补入20 g过氧化氢继续反应0.5 h。图6的谱图(a)为原料锰酸锂XRD谱,谱图(b)为80 g硫代硫酸钠与20 g过氧化氢联合浸出后渣的XRD谱。对比浸出前后的谱图可知,浸出后 LiMn_2O_4 衍射峰消失,只有 S_8 特征峰,表明Mn浸出完全。因此,实际生产中,选用硫代硫酸钠与过氧化氢质量比为8:2为联合还原剂比单一还原剂更优。

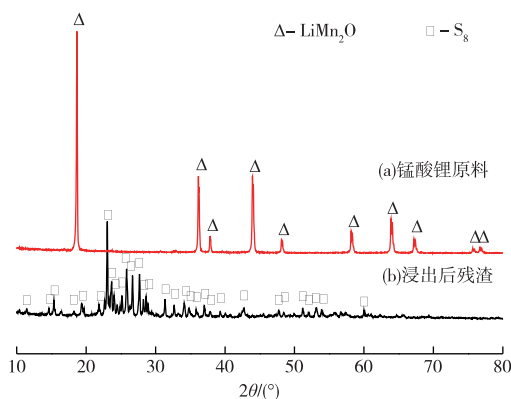


图6 浸出前后渣的XRD谱

Fig. 6 XRD patterns of raw materials and leaching residue

3 结论

1) 硫酸-五水合硫代硫酸钠体系下浸出废旧锰酸锂电池正极粉,较优浸出条件为:酸料比2.5、五水合硫代硫酸钠与废旧锰酸锂质量比1:1、浸出温度60℃、反应时间1 h,锰的浸出率为94.01%。硫酸-五水合硫代硫酸钠体系中有副产物S单质生成,实际生产中可回收,用于浸出做还原剂。

2) 硫酸-过氧化氢体系下浸出废旧锰酸锂电池正极粉,较优浸出条件为:酸料比2.5、过氧化氢与废旧锰酸锂质量比1:1、浸出温度为60℃、反应时间0.5 h,锰的浸出率为99.91%。

3) 实际生产中,硫代硫酸钠与过氧化氢质量比8:2为联合还原剂是一种更优的选择,节约了还原剂加入时间,同时锰的浸出率高达99.99%。

参考文献

- [1] 胡国荣,杜柯,彭忠东. 锂离子电池正极材料:原理、性能与生产工艺[M]. 北京:化学工业出版社,2017:10.
HU G R, DU K, PENG Z D. Cathode materials for lithium ion batteries: Principle, properties and production process[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2017: 10.
- [2] 杨绍斌,梁正. 锂离子电池制造工艺原理与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2019:27.
YANG S B, LIANG Z. Lithium ion battery manufacturing process principle and application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2019: 27.
- [3] 范二莎,李丽,林娇,等. 低温熔融盐辅助高效回收废旧三元正极材料[J]. 储能科学与技术, 2020, 9(2): 361-367.
FAN E S, LI L, LIN J, et al. Low-temperature molten-salt-assisted recycling of spent $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

- cathode materials [J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2020, 9(2): 361-367.
- [4] 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.
LIU G Q, WANG F. Status of power lithium ion battery recycle technology [J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2018, 36(5): 88-92.
- [5] 代云, 邓朝勇, 吴浩. 碳热还原—浸出法回收废旧锂电池中的镍、钴、锰[J]. *矿冶*, 2021, 30(3): 24-29.
DAI Y, DENG C Y, WU H. Recovery of Ni, Co and Mn from cathode materials of spent lithium ion batteries by carbothermal reduction and leaching method [J]. *Mining and Metallurgy*, 2021, 30(3): 24-29.
- [6] 江泉. 电动汽车锰酸锂电池中锰的回收和处理研究[J]. *中国锰业*, 2016, 34(6): 148-152.
JIANG Q. Recovery and treatment of manganese in lithium battery from electric vehicles [J]. *China's Manganese Industry*, 2016, 34(6): 148-152.
- [7] 张晨露, 王碧侠, 李卓阳, 等. 废旧锂离子电池正极有价金属回收试验研究[J]. *有色金属工程*, 2020, 10(11): 73-78.
ZHANG C L, WANG B X, LI Z Y, et al. Experiment study on recovery of valuable metals from cathode of the spent lithium ion battery [J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2020, 10(11): 73-78.
- [8] 孙明藏, 叶华, 陈武杰, 等. 从废旧锂离子电池中回收有价值金属的研究[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2019(3): 68-72.
SUN M C, YE H, CHEN W J, et al. Study on recovering valuable metals from spent lithium-ion batteries [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2019(3): 68-72.