

综合利用与环保

综合回收废锰酸锂电池中有价成分的实验研究

李发闯^{1,2}, 郭战永^{1,2}, 张 倩^{1,2}, 郑泽宇^{1,2}, 张云娜¹, 吕潘良¹

(1. 河南工学院 材料科学与工程学院, 河南 新乡 453003;

2. 河南省金属材料改性技术工程技术中心, 河南 新乡 453003)

[摘 要] 本文对废锰酸锂电池中的有价成分进行了综合回收试验。针对锰酸锂和石墨混合粉体进行酸浸:当硫酸的浓度为 0.5 mol/L、双氧水的浓度为 6% 时, LiMn_2O_4 基本上完全分解并浸出,从而获得较纯的石墨;对锰酸锂酸浸液进行电解,可制备出纯度为 98.41% 的 MnO_2 ,但电解产物结晶度低,含有较多的非晶成分。针对铝箔和铜箔混合体进行碱浸可实现铝箔和铜箔分离,采用含有 NaAlO_2 的滤液制备出纯度为 95.14% 的 $\text{Al}(\text{OH})_3$;将废铜箔压制成片作为阳极,在 Cu^{2+} 45 g/L、 H_2SO_4 185 g/L、反应温度 50 ℃、电解时间 2 h、极间距 3 cm、电流密度 400 A/m² 的条件下进行电解精炼,电流效率为 96.2%,电解精铜的纯度达到 98.96%。

[关键词] 废锰酸锂电池;综合回收;酸浸;碱浸;石墨;二氧化锰;铜箔;铝箔

[中图分类号] X758

[文献标志码] A

[文章编号] 1672-6103(2021)04-0099-06

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2021.04.019

0 引言

随着新能源汽车的快速发展,锂离子电池市场规模快速增长。目前,中国已成为世界上最大的锂离子电池生产、消费和出口国。在锂离子电池正极材料中,尖晶石型锰酸锂具有三维锂离子通道的正极材料,并且具有价格低、环境友好、安全性能高、倍率性能好等优点^[1],是理想的电池正极材料,一直受到国内外研究人员的极大关注。

然而,锂离子电池的寿命一般仅有 3~5 年,伴随锂电池市场保有量的持续增长,废旧锂离子电池

数量也随之快速增加,产生大量的废旧锰酸锂电池^[2]。废旧锂离子电池成分复杂,具有显著的污染性和资源性,随意丢弃可造成环境污染和资源的严重浪费,其中的有价成分锰、锂和石墨等,含量远高于自然矿产资源中的含量,因此综合回收废锰酸锂电池中有价成分具有重要的经济意义^[3]。

现行的废旧电池处理方法以提取废旧锂离子电池中有价值元素为出发点,首先将 LiMn_2O_4 溶解,锂、锰以 Li^+ 、 Mn^{2+} 的形式进入溶液,再通过化学沉淀法、电解法等湿法冶金法提取分离锂和锰等。各种工艺中,锂、锰浸出是前提,也是关键的一步。Yang Z^[4]以废旧锂离子电池正极材料 LiMn_2O_4 为原料,通过选择性浸出锂离子,原位转化制备 $\lambda\text{-MnO}_2$ 。安洪力^[5]研究了不同种类的酸对 LiMn_2O_4 溶解率的影响,研究发现向酸中加入 H_2O_2 影响尤为显著。Chen^[6]和任晓川^[7]采用柠檬酸和磷酸浸出锰酸锂,在常压条件下难以得到高效的浸出,但在高温高压水热条件下,锰的浸出率可达 99%。

目前,在废旧锂离子电池回收的研究中,重点关

[收稿日期] 2021-04-10 [修订日期] 2021-05-23

[录用日期] 2021-05-26 [出版日期] 2021-08-28

[作者简介] 李发闯(1986—),男,博士,讲师,主要研究方向为有色金属冶炼。

[基金项目] 河南省科技攻关项目(192102310499 和 212102310521);河南省高等学校重点科研项目(19B450001)

[引用格式] 李发闯,郭战永,张倩,等.综合回收废锰酸锂电池中有价成分的实验研究[J].中国有色冶金,2021,50(4):99-104.

注的是正极材料,而对于负极石墨、铝箔和铜箔,综合考虑回收的研究较少。本文进行两个实验:针对废锰酸锂电池中有价成分特性,对锰酸锂和石墨混合粉体进行酸浸,获得较高纯度的石墨,进而对锰酸锂浸液进行电解,制备出二氧化锰;针对铝箔和铜箔混合体,通过碱浸实现铝箔和铜箔分离,进而制备出氢氧化铝和电解精铜,从而实现废锰酸锂电池中有价成分的综合利用。

1 实验介绍

1.1 实验材料

本实验中所用浓硫酸、双氧水、碳酸氢钠均为国产分析纯试剂。

废锰酸锂电池材料来自河南小威环境科技有限公司。首先将废锰酸锂电池通过破碎机破碎,然后将破碎后的混合物进行振动筛分,其中筛上为铜箔和铝箔混合物,筛下为废锰酸锂和石墨混合粉体

(石墨粉体占比 36.5%,废锰酸锂占比 62.3%)。废锰酸锂和石墨粉体 XRD 图谱如图 1 所示,废锰酸锂成分分析见表 1;废铝屑和铜屑的元素分析见表 2。

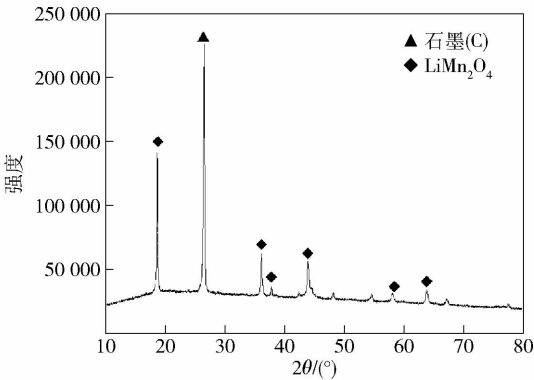


图 1 废锰酸锂粉体 XRD 图谱

表 1 废锰酸锂成分分析 %

成分	Al	Li	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
含量	0.36	3.23	52.27	4.78	1.40	1.71	2.34

表 2 废铝屑和铜屑元素分析 %

分析样	Al	Si	P	S	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
铝屑	92.50	0.44	0.52	0.18	3.31	0.53	0.08	0.20	0.14
铜屑	3.42	0.18	0.19	0.07	0.80	0.12	0.05	0.11	94.49

从图 1 中可以看出,废锰酸锂粉体中主要成分是锰酸锂和石墨,但从表 1 可知,废锰酸锂粉体中还存在少量的 Fe、Co、Ni 和 Cu 等少量杂质元素,由于杂质元素较少,杂质峰未有显现。由表 2 可知,废铝屑中铝的含量为 92.50%,废铜屑中铜的含量为 94.49%。

1.2 实验方法

实验有价成分回收工艺流程见图 2,试验步骤如下所述。

1)准确称取一定量的废锰酸锂粉体,先后加入到一定量的 H_2SO_4 和 H_2O_2 溶液,在水浴中加热并磁力搅拌,反应一定时间,得到沉淀离心分离,用蒸馏水清洗以除去沉淀表面附着的 H_2SO_4 ,70℃条件下干燥,获得残渣并收集滤液,然后采用钛阳极和石墨阴极,提取滤液中有价成分,隔膜电解制备二氧化锰。主要化学反应见式(1)~(2)。

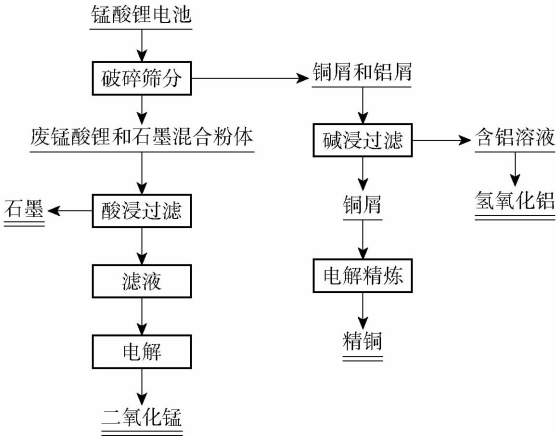
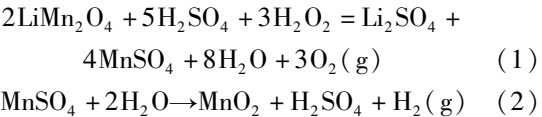
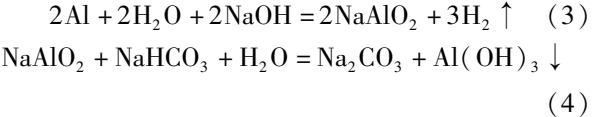


图 2 有价成分回收工艺流程图

2)废铜箔和铝箔分离并回收。铝箔碱浸生成偏铝酸钠与铜箔分离,并制备氢氧化铝。铝箔通过反应(3)生成 NaAlO_2 ,然后过滤出铜箔,再通过反应(4),添加碳酸氢钠沉淀出 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。



3) 收集铜箔残渣, 并压制成型, 作为阳极, 以不锈钢片为阴极, 电解回收精铜。

1.3 检测方法

采用日本理学 Rigaku 公司的 Miniflex 型的 X 射线自动衍射仪 (Cu K α 1, 40 kV, 300 mA, 10° ~ 80°) 对试样进行物相 (XRD) 分析。采用荷兰帕纳科公司生产的 Epsilon1 型 X 射线荧光光谱仪 (XRF) 对试样进行元素分析测定。

1.4 试验计算方法

试验得到的数据需通过计算才能得到最终结果, 废锰酸锂粉体浸出率计算公式见式 (5), 电解效率计算公式见式 (6)。

$$\text{浸出率} = \frac{M_0 - M_1}{M_0} \times 100\% \quad (5)$$

式中: M_0 为试样的原始质量, g; M_1 为试样浸出反应后残渣的质量, g。

$$\eta = \frac{m}{qIt} \times 100\% \quad (6)$$

式中: η 为电流效率, %; m 为实际析出的电解产物质量, g; q 为电解产物的电化学当量, MnO $_2$ 电化学当量为 1.621 6 g/A·h, 铜的电化学当量 1.186 g/A·h; I 为电流密度, A/m ^{2} ; t 为电解时间, h。

2 结果与讨论

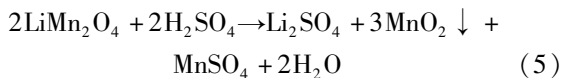
2.1 硫酸和双氧水用量对废锰酸锂粉体浸出率的影响

在反应温度 75 °C、固液比 (g: L) 40: 1、反应时间 60 min 条件下, 考察硫酸浓度和双氧水用量对浸出率的影响, 结果见图 3。

由图 3 可知, 随着硫酸浓度的增加, 废锰酸锂材料的浸出率快速增大。在酸浸条件下, 锰酸锂立方晶型被破坏, 伴随着锂和锰浸出, 根据固液多相反应动力学可知, 溶液中 H $^+$ 向反应界面处扩散, 有利于反应的进行。然而, 当硫酸浓度高于 0.375 mol/L 时, 浸出率增加缓慢, 进入平台期。

由图 3 可知, 随着双氧水浓度的增加, 浸出率显著增大。

当浸出体系没有添加双氧水时, Mn—O 键的破坏非常困难, 锰酸锂仅能自身发生氧化还原反应。锂离子溶解于酸液中, 锰离子发生歧化反应, 一部分以纯相 λ -MnO $_2$ 的形式析出^[8], 降低浸出体系的浸出率, 主要化学反应见式 (5)。



浸出体系添加双氧水后, LiMn $_2$ O $_4$ 结构中 Mn $^{3+}$ 迅速被还原为 Mn $^{2+}$, 进而扩散到溶液中, 提高了 LiMn $_2$ O $_4$ 的浸出率。当双氧水添加量增大到 6% 时, 锰酸锂废料的浸出率达到 69.8%, 结合残渣石墨中杂质元素含量, 分析认为 LiMn $_2$ O $_4$ 基本上完全分解并浸出。

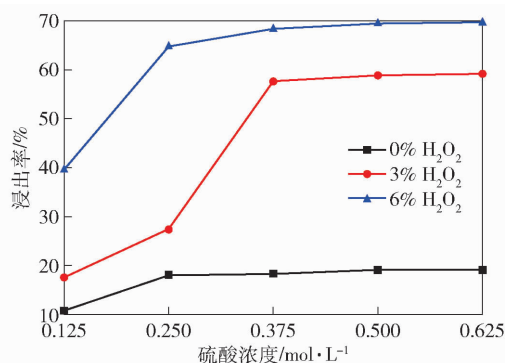


图3 硫酸和双氧水添加量对废锰酸锂粉体浸出率的影响

根据实验结果分析, 确定浸出反应硫酸的浓度为 0.5 mol/L, 双氧水的浓度为 6%。

2.2 酸浸回收石墨

在硫酸的浓度为 0.5 mol/L、双氧水的浓度为 6% 的条件下, 对预处理后的废锰酸锂粉体进行酸浸。对酸浸残渣进行了物相分析, 分析结果见图 4。由图 4 可知, 酸浸产物为石墨, 在 $2\theta = 26.5^\circ$ 处有衍射强度较高的石墨特征峰, 对称性良好, 没有明显的杂质峰, 说明酸浸产物石墨层状结构完好, 具有较高的回收再利用价值。

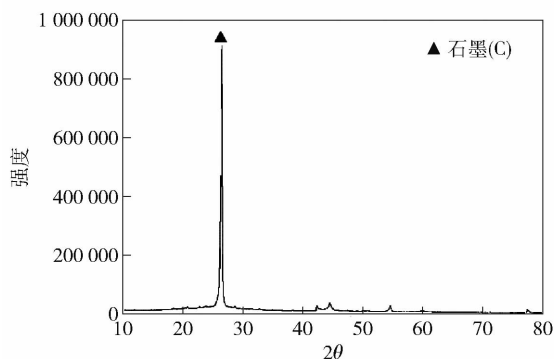


图4 废锰酸锂酸浸产物 XRD 图谱

石墨中的杂质元素含量对其性能影响显著, 为

详细了解酸浸产物石墨中杂质元素是否有效去除,对产物进行 XRF 测试,分析结果见表 3。表 3 显示,经过酸浸处理,石墨中金属元素的含量大幅下降,杂质元素被有效脱除。石墨中含有少量的 Si、S、Fe 和

Co 等杂质成分,商用锂离子电池用石墨要求固定碳含量 $\geq 99.5\%$,与商用锂离子电池石墨材料相比,杂质元素含量仍然偏高。因此,后续工作需要到石墨产物进一步除杂处理,提高其附加值。

表 3 酸浸产物石墨中的杂质元素分析 %

元素	Al	Si	P	S	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
含量	0.113	0.572	0.142	0.312	0.199	0.48	0.497	0.03	0.038

2.3 浸出液电解二氧化锰

以酸浸滤液为基础调配电解液,硫酸和硫酸锰浓度均为 0.5 mol/L,硫酸锂浓度为 0.125 mol/L。采用钛金属为阳极,石墨为阴极,在 75 ℃ 和电流密度 80 A/m² 的条件下电解 3 h,实际槽电压 5.6 V,电解结束后剥离阳极板上产物,通过计算得到的电流效率为 70.21%。由阳极反应可知,阳极发生析氧和二氧化锰沉积两种竞争反应,且两者的标准电位非常接近,因此,阳极产物电流效率偏低。

MnO₂具有多变的晶型与晶体结构,常见的晶型有 α -MnO₂、 γ -MnO₂、 β -MnO₂ 和 δ -MnO₂ 等,通常是以混合晶型的形式存在,MnO₂ 晶体结构对其电化学性能有着不可忽视的影响。

电解产物的 XRD 图谱如图 5 所示。由图 5 可以看出,电解产物在 $2\theta = 37^\circ$ 、 42° 、 56° 和 65° 处出现 γ -MnO₂ 的特征衍射峰,且 γ -MnO₂ 在各种晶型中活性最佳。但衍射图谱中存在较宽的不定形态的漫射峰,说明电解产物结晶度低,含有较多的非晶成分,电解二氧化锰结晶度低可能与电解温度偏低有关^[9]。电解二氧化锰产物元素分析见表 4,电解产物中二氧化锰占比 98.41%,少量杂质元素为 Si、P 和 S 等。

表 4 电解产物 MnO₂成分分析 %

成分	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	MnO ₂	NiO	CuO
含量	0.27	0.26	0.24	98.41	0.11	0.06

2.4 回收废铝箔制备氢氧化铝

将铜箔和铝箔混合废料浸入浓度为 1 mol/L 的氢氧化钠溶液中,铝溶于碱中生成偏铝酸钠,而铜不与碱反应,进而过滤分离铜和铝。收集含有 NaAlO₂ 的滤液,在滤液中添加碳酸氢钠生成 Al(OH)₃ 沉淀,过滤并烘干,制备产物的 XRD 图谱见图 6。

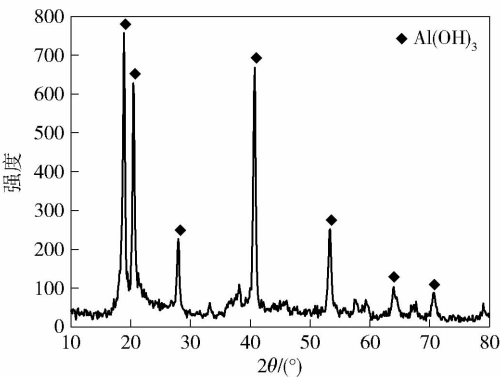


图 6 回收产物氢氧化铝 XRD 图谱

Al(OH)₃属两性氢氧化物,是用量最大和应用最广的无机阻燃添加剂。由图 6 可知,沉淀产物为 Al(OH)₃,其衍射峰与标准峰一一对应,且衍射强度较高,而且没有明显的杂质峰。元素分析显示见表 5,所制备的 Al(OH)₃纯度为 95.14%。

表 5 氢氧化铝成分分析 %

成分	Al(OH) ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	MnO ₂	CaO	CuO
含量	95.14	1.16	1.18	0.52	0.32	1.51	0.05

2.5 电解铜箔

将收集的废铜箔压制成片作为阳极,不锈钢片作为阴极,采用 H₂SO₄-CuSO₄ 体系电解精炼铜,在

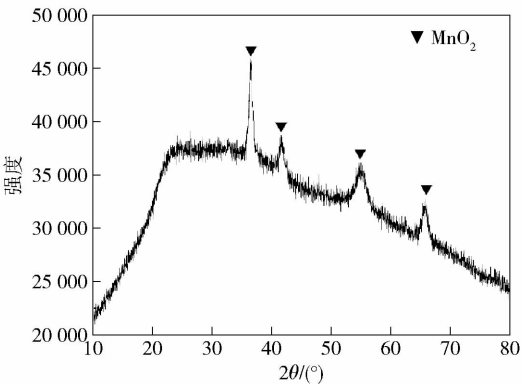


图 5 电解二氧化锰 XRD 图谱

Cu^{2+} 45 g/L、 H_2SO_4 浓度 185 g/L、反应温度 50 ℃、电解时间 2 h、极间距 3 cm 的反应条件下,考察不同电流密度对电解情况的影响。不同电流密度下电解铜晶面取向及 XRD 图谱见图 7。

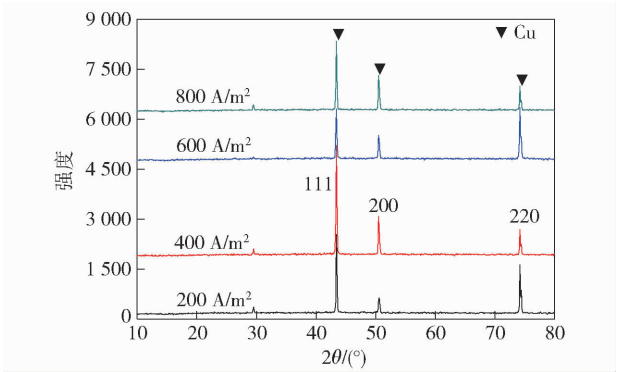


图 7 不同电流密度下铜箔的 XRD 图谱

从图 7 可看出,电积铜为立方晶系(65-9743),

而且无杂质衍射峰出现,品质较好。电流密度对结晶取向产生一定的影响,电积铜在(111)晶面择优取向生长,同时还存在(200)、(220)择优晶面^[10]。

不同电流密度条件下的电流效率和槽电压见表 6。随着电流密度的增大,槽电压逐渐升高,同时电流效率出现下降。结合生产效率和成本考虑,选择电流密度为 400 A/m²,在此条件下,电解电流效率为 96.2%。在 Cu^{2+} 45 g/L、 H_2SO_4 浓度 185 g/L、反应温度 50 ℃、电解时间 2 h、极间距 3 cm、电流密度 400 A/m² 的反应条件下,电解精铜的纯度较高,达到 98.96% (表 7)。

表 6 不同电解条件下的电流效率和槽电压

电流密度/A·m ⁻²	200	400	600	800
电流效率/%	96.4	96.2	95.9	95.6
槽电压/V	0.20	0.31	0.43	0.55

表 7 电解铜箔元素分析

	P	S	Cl	Mn	Fe	Ni	Zn	Co	Cu
含量	0.209	0.116	0.088	0.002	0.041	0.088	0.288	0.057	98.96

3 结论

本文对废锰酸锂电池进行了回收试验,试验先对废锰酸锂电池进行预处理,并破碎筛分分为两部分,一部分为铜箔和铝箔混合体,另一部分为锰酸锂和石墨混合粉体,针对两部分的特性差异,系统回收其中的石墨、锰、铝和铜,得到如下结论。

1)对锰酸锂和石墨混合粉体进行酸浸,随着硫酸和双氧水含量的增加,废锰酸锂粉体的浸出率快速增大,当硫酸的浓度为 0.5 mol/L、双氧水的浓度为 6%时, LiMn_2O_4 基本上完全分解并浸出,浸出渣为较高纯的石墨。

2)对锰酸锂酸浸液进行电解,制备出纯度为 98.41%的 MnO_2 ,但电解产物结晶度低,含有较多的非晶成分。

3)通过碱浸对铜箔和铝箔混合体实现分离,收集含有 NaAlO_2 的滤液,制备出纯度为 95.14%的 $\text{Al}(\text{OH})_3$;将废铜箔压制成片作为阳极,在 Cu^{2+} 45 g/L、 H_2SO_4 浓度 185 g/L、反应温度 50 ℃、电解时间 2 h、极间距 3 cm、电流密度 400 A/m² 的条件下进行电解精炼,电流效率为 96.2%,电解精铜的纯度达到 98.96%。

本文研究为后续废旧电极材料的处理提供了切实可行的途径,对实现资源的回收和循环再利用具有重要的意义。

[参考文献]

[1] HE S C, LIU Z H. Efficient process for recovery of waste LiMn_2O_4 cathode material Precipitation thermodynamic analysis and separation experiments[J]. Waste Management, 2020(113):105-117.

[2] 聂雪娇,郭晋芝,王美怡,等. 以废旧锰酸锂正极为原料制备 $\text{Li}_{0.25}\text{Na}_{0.6}\text{MnO}_2$ 钠离子电池正极材料的研究[J]. 储能科学与技术, 2020,9(5):1402-1409.

[3] 缪建麟,常毅,蔡俊超,等. 直接回收锰酸锂制备超级电容器 MnS 材料的研究[J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2019,51(2):45-49.

[4] YANG Z, MEI Z, XU F, et al. Different types of MnO_2 recovered from spent LiMn_2O_4 batteries and their application in electrochemical capacitors[J]. Journal of Materials Science, 2013, 48(6):2512-2519.

[5] 安洪力,吴宁宁,范茂松,等. 锰酸锂动力锂离子二次电池中主要化学元素的回收研究[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2006,42(21):83-86.

[6] CHENX P, CAO L, KANGDZ, et al. Recovery of valuable metals from mixed types of spent lithium ion batteries. Part II: Selective extraction of lithium[J]. Waste Management, 2018(80):198-210.

- [7] 任晓川,詹路,陈超,等. 废旧锰酸锂电池中锰的水热浸出[C] //中国环境科学学会 2019 年科学技术年会—环境工程技术创新与应用分论坛,西安,2019.
- [8] 梅周盛. 基于废旧 LiMn_2O_4 制备锰氧化物及其电化学性能研究[D]. 合肥:合肥工业大学,2013.
- [9] LI Z, HE L H, ZHAO Z W, et al. Recovery of lithium and manganese from scrap LiMn_2O_4 by slurry electrolysis[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(19):16738–16746.
- [10] 程曦. 电解工艺对电解铜箔组织与性能影响的研究[D]. 北京:北京有色金属研究总院, 2019.

Comprehensive recovery of valuable component from used lithium manganese battery

LI Fa-chuang, GUO Zhan-yong, ZHANG Qian, ZHENG Ze-yu, ZHANG Yun-na, LV Pan-liang

Abstract: In this paper, a comprehensive recovery test of valuable components in used lithium manganese battery is carried out. Acid leaching for the mixed powder of lithium manganese and graphite: when the concentration of sulfuric acid is 0.5 mol/L and that of hydrogen peroxide is 6%, LiMn_2O_4 is almost completely decomposed and leached out, so as to obtain high-purity graphite. The LiMn_2O_4 leachate is subject to electrolysis to obtain 98.41% MnO_2 , but the product has low crystallinity and contains much amorphous component. Alkaline leaching for the mixture of aluminum foil and copper foil: aluminum foil and copper foil are separated. $\text{Al}(\text{OH})_3$ with a purity of 95.14% is prepared by NaAlO_2 -containing filtrate. The waste copper foil is pressed into anode sheet and is subject to electrorefining under the conditions of Cu^{2+} of 45 g/L, H_2SO_4 of 185 g/L, reaction temperature of 50 °C, electrolysis lasting 2 h, electrode spacing of 3 cm and current density of 400 A/m², the current efficiency is 96.2% and the purity of electrolytic refined copper reaches 98.96%.

Key words: used lithium manganese battery; comprehensive recovery; acid leaching; alkaline leaching; graphite; MnO_2 ; copper foil; aluminum foil

有色金属供应端干扰预期加大

8月17日,国家发展和改革委员会发言人孟玮在介绍上半年能耗强度情况时提到:今年上半年,青海、宁夏、广西、广东、福建、新疆、云南、陕西、江苏9个省(区)能耗强度同比不降反升,10个省份能耗强度降低率未达到进度要求,全国节能形势十分严峻。文件要求,能耗强度不降反升的9省(区),对所辖能耗强度不降反升的地市州,今年暂停国家规划布局的重大项目以外的“两高”项目节能审查,并督促各地采取有力措施,确保完成全年能耗双控目标特别是能耗强度降低目标任务。

从上半年能耗强度未降反升的9个省区(青海、宁夏、广西、广东、福建、新疆、云南、陕西、江苏)来看,其中不少为铝、锌、锡的主要生产省区。2020年,这9个省区的原铝产量占全国的比重为40%,锌锭产量占全国的比重为46.1%,锡锭产量占全国的比重为59%。

5月份和7月份,云南、广东和广西已经进行了两轮限电限产,对这三个品种的产出造成较大扰动。目前来看,一级预警的区域中,包括了现阶段已明显限电限产的云南和广西地区,并涵盖了新疆、陕西等电解铝、精炼锌的重点生产区域。因此,不排除有色品种的限电限产区域将进一步扩大至新疆、陕西、广东等地。未来需密切关注限电限产政策,后续若进一步加大能耗控制,则可能对本已脆弱的供应形成进一步负面的冲击。

此外,广东和江苏地区均为重要的消费地区。因此,后期这两个地区若限电限产,对有色板块的消费也同样会形成一定的限制。

总体来看,能耗控制对有色品种(铝、锌、锡)的供应端约束大概率将大于对消费的影响。同时,有色板块供应端的干扰大概率将持续贯穿未来较长时间。

(资料来源:中国有色金属报)