

低共熔溶剂浸出废旧锰酸锂电池正极材料锂和锰的研究

王威^{1,2,3,4}, 杨星晨⁵, 柳林^{1,2,3,4}, 刘红召^{1,2,3,4}, 王洪亮^{1,2,3,4}, 曹耀华^{1,2,3,4}

1. 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所, 河南 郑州 450006;
2. 国家非金属矿资源综合利用工程技术研究中心, 河南 郑州 450006;
3. 自然资源部多金属矿综合利用评价重点实验室, 河南 郑州 450006;
4. 河南省黄金资源综合利用重点实验室, 河南 郑州 450006;
5. 南通醋酸纤维有限公司, 江苏 南通 226008

中图分类号: TF803.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2023)01-0128-04
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2023.01.013

摘要 低共熔溶剂做为绿色溶剂在废旧锂电池有价值组分回收领域研究受到人们日益关注, 以废旧锰酸锂电池正极粉为对象, 研究了盐酸胍和乳酸低共熔溶剂对锂和锰的浸出性能, 考察了浸出温度、浸出液固比和浸出时间等条件对锂和锰的浸出率影响, 研究表明: 采用盐酸胍和乳酸摩尔比 1 : 2 制备的低共熔溶剂, 适宜的溶解条件为浸出液固体积质量比为 10 mL/g, 溶解温度为 70 ℃, 浸出时间为 2 h, 在此条件下锰酸锂正极粉中锂和锰的浸出率分别达到 99.27% 和 99.20%。

关键词 锰酸锂电池; 低共熔溶剂; 浸出; 锂; 锰

前言

近年来, 特别是“双碳”目标提出以来, 基于能源可持续发展及安全的迫切需求, 新能源汽车、电子产品等产业的迅猛发展, 我国锂离子电池的需求量也显著提升。然而, 锂离子电池的有效使用时间为 2~3 年, 据预测, 在 2023 年我国将会产生 283 亿只, 废旧锂离子电池带来的环境污染和资源浪费问题也日益严重^[1-3]。锰酸锂电池作为锂电池的主要类型之一, 以其成本低、制备简单、安全性好而被广泛使用^[4-5]。

目前, 锰酸锂电池正极材料中的有价金属回收方法主要采用湿法浸出, 使用的酸溶剂以硫酸、盐酸等无机酸为主^[6-7], 存在腐蚀性强, 对环境和实验设备损害较大的问题。因此, 需要研究更为绿色, 高效的锰酸锂浸出工艺。刘银玲等^[8]以有机酸维生素 C 为酸浸剂和还原剂进行废旧锂离子电池正极材料锰酸锂的浸出试验研究, 在维生素 C 浓度为 1.00 mol/L、溶解温度为 20 ℃、料液比为 45 g/L、搅拌溶解 10 min, 锰酸锂的溶解率超过 99%, 并且采用溶胶—凝胶法制备的新的锰酸锂正极材料电化学性能优异。

低共熔溶剂(deep eutectic solvents, DESs)是由两种或多种固体以一定的物质的量比混合加热到一定

温度而形成的均质液体, 其熔点远低于单个组分, 具有原料价廉易得、制备简单、物理化学性质稳定、结构性质可调、导电性好、不挥发、不易燃、可生物降解、对金属氧化物具有极强的溶解性等优点^[9-11]。近年来, 采用 DESs 回收废旧锂电池的研究受到人们的关注^[12-15], 目前采用的浸出剂主要为氯化胆碱基 DESs, 浸出对象大多为钴酸锂、锰酸锂以及三元系正极材料。

TRAN 等^[13]首次采用氯化胆碱-乙二醇(摩尔比 1 : 2)低共熔溶剂(ChCl-EG DES)作为浸出剂回收钴酸锂。浸出温度为 180 ℃ 时浸出 24 h, Li 和 Co 的浸出率分别为 89.8% 和 50.43%; 当温度升高至 220 ℃ 时, Co 的浸出率高达 99.3%。ROLDÁN 等^[14]采用对甲苯磺酰胺与氯化胆碱组成的 DESs 为浸出剂, 由于对甲苯磺酰胺所含磺酸基团酸性较强, 在不使用任何还原剂的情况下钴酸锂中 Li 和 Co 的浸出率均高达 100%, 具有操作温度低、反应时间短、浸出率高等显著优点。XU 等^[15]报道了采用微波辅助低共熔溶剂回收利用锰酸锂锂离子电池中的锰和锂, 采用氯化胆碱和草酸摩尔比为 1 : 2 的低共熔溶剂, 在微波辅助下, 锂和锰的浸出率分别达到 99% 和 96%。但是, 微波辅助在工业化应用中会存在处理量受限的问题。LIU 等^[16]报道了一种盐酸胍和乳酸低共熔溶剂, 该低共熔溶剂

收稿日期: 2022 - 11 - 16

基金项目: 地质调查项目(DD20221698)

作者简介: 王威(1983—), 男, 河南沈丘人, 副研究员, 长期从事矿产综合利用研究工作。

原料价格低,且在室温下对钹铁硼废料中钹具有较好的选择性浸出性能。本文以废旧锰酸锂电池正极粉为对象,研究了盐酸胍和乳酸低共熔溶剂对锂和锰的浸出性能,为废旧锰酸锂正极材料锂和锰的绿色提取提供新方法。

1 原料及试验方法

1.1 试验原料

试验原料是废旧锰酸锂动力电池正极粉(由某循环科技有限公司提供),锰酸锂正极粉 X 射线荧光光谱全元素分析结果如表 1 所示。由表 1 可以看出,本试验所用锰酸锂正极粉主要化学组分为锰。对锰酸锂正极粉进行了 X 衍射分析,结果显示锰酸锂含量占 99.14%。

表 1 锰酸锂正极粉全元素分析结果 /%
Table 1 All element analysis results of lithium manganate cathode powder

化学组分	CO ₂	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	MnO ₂	Nb ₂ O ₅
含量	3.12	0.209	0.140	0.333	0.295	0.040	0.881	93.80	1.10

由于 X 射线荧光光谱全元素分析无法检测锂含量,为进一步测定锂和锰的含量,对锰酸锂正极粉主要元素进行了化学组分分析,分析结果如表 2 所示。

表 2 锰酸锂正极粉主要化学组分 /%
Table 2 Chemical components of lithium manganate cathode powder

化学组分	Li	Mn	Al
含量	3.94	51.55	0.091

试验的主要试剂盐酸胍和乳酸(90%)为分析纯,从麦克林化学试剂有限公司购买。

1.2 试验方法

盐酸胍和乳酸低共熔溶剂制备:将盐酸胍和乳酸按照摩尔比 1 : 2 混合,然后在 70 ℃ 下恒温搅拌 1 h,得到透明溶液即为本试验用低共熔溶剂^[16]。

浸出试验:称取 10 g 锰酸锂动力电池正极粉,搅拌下置于一定体积的低共熔溶剂中,在设定温度下搅拌浸出,最后过滤以实现液固分离。测定浸出渣中锂和锰磷的含量,根据公式(1)计算锂和锰浸出率:

$$E = \left(1 - \frac{W_{渣} \times A_{渣}}{W_{粉} \times A_{粉}}\right) \times 100\% \tag{1}$$

式中:

E 为锂和锰的浸出率; $W_{粉}$ 为浸出试验试验原料加入质量; $A_{粉}$ 为原料中锂和锰的百分含量; $W_{渣}$ 为浸出试验浸出渣的质量; $A_{渣}$ 为浸出渣中锂和锰的百分含量。

2 试验结果与讨论

2.1 浸出液固体积质量比对锂和锰浸出率影响试验

浸出液固体积质量比是影响锂和锰浸出率的重要因素,固定浸出温度为 80 ℃、浸出时间为 1 h,研究浸出液固体积质量比对锂和锰浸出率影响,试验结果如图 1 所示。由图 1 可以看出,在试验条件范围内,锂和锰的浸出率随浸出液固体积质量比的增加呈整体升高趋势,但当浸出液固体积质量比达到 10 mL/g 时,锂和锰浸出率分别达到 97.63% 和 97.51%,继续提高浸出液固体积质量比,锂和锰的浸出率增加不明显,因此,选择最佳浸出液固体积质量比为 10 mL/g 进行后续条件试验。

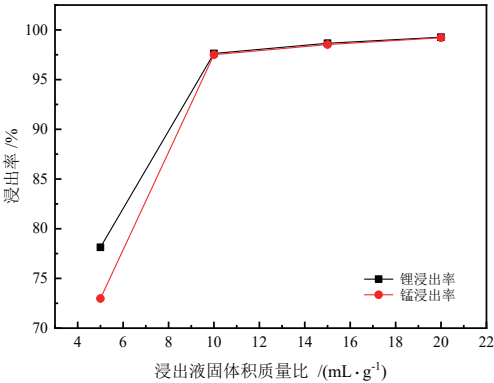


图 1 浸出液固比对锂和锰的浸出率影响
Fig. 1 Effect of leaching liquid solid ratio on leaching rate of lithium and manganese

2.2 浸出温度对锂和锰浸出率影响试验

浸出温度也是影响锂和锰浸出率的重要因素,固定浸出液固体积质量比到 10 mL/g 时、浸出时间为 1 h,研究浸出温度对锂和锰浸出率影响,试验结果如图 2

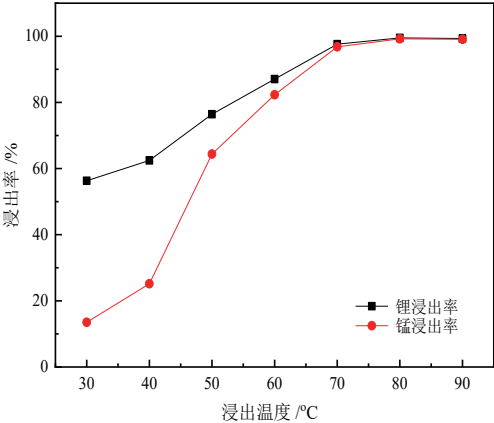


图 2 浸出温度对锂和锰的浸出率影响
Fig. 2 Effect of leaching temperature on leaching rate of lithium and manganese

所示。由图 2 可以看出,在试验条件范围内,锂和锰的浸出率随浸出温度的升高呈整体升高趋势,但当浸出温度达到 70 ℃ 后,锂和锰浸出率几乎不再增加。因此,选择最佳浸出温度为 70 ℃。

2.3 浸出时间对锂和锰浸出率影响试验

浸出时间同样是影响锂和锰浸出率的重要因素,固定浸出液固体积质量比到 10 mL/g 时、浸出温度为 70 ℃,研究浸出时间对锂和锰浸出率影响,试验结果如图 3 所示。由图 3 可以看出,在试验条件范围内,锂和锰的浸出率随浸出时间的延长呈整体升高趋势,当浸出时间达到 1 h 后,锂和锰浸出率增加幅度较小,当浸出时间达到 2 h 后,锂和锰浸出达到平衡。因此,选择最佳浸出时间为 2 h。

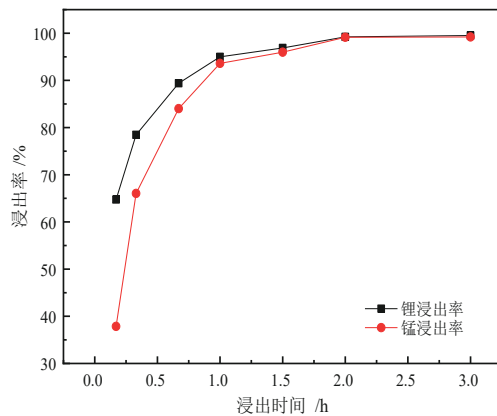


图 3 浸出时间对锂和锰的浸出率影响

Fig. 3 Effect of leaching time on leaching rate of lithium and manganese

2.4 最佳条件验证试验

在浸出液固体积质量比 10 mL/g、浸出时间 2 h 和浸出温度 70 ℃ 最佳浸出条件下进行了验证试验,试验结果见表 3。由表 3 可知,在最佳试验条件下,锂和锰的浸出率分别达到 99.27% 和 99.20%。浸出液中的锂和锰可以采用电化学沉淀法^[17-18]进行回收,该部分工作会在后续进一步进行研究。

表 3 最佳条件验证试验结果 /%
Table 3 Validation test results under optimal conditions

试验次数	浸出率/%	
	Li	Mn
1	99.23	99.14
2	99.31	99.26
3	99.28	99.21
平均值	99.27	99.20

3 结论

本文以废旧锰酸锂电池正极粉为对象,研究了盐

酸胍和乳酸低共熔溶剂对锂和锰的浸出性能,考察了浸出温度、浸出液固比和浸出时间等条件对锂和锰的浸出率影响,确定了最佳浸出条件:浸出液固体积质量比为 10 mL/g,溶解温度为 70 ℃,浸出时间为 2 h,在此条件下锰酸锂正极粉中锂和锰的浸出率分别达到 99.27% 和 99.20%,为锰酸锂正极粉中锰和锂的高效绿色浸出提供了新方法。

参考文献:

- [1] 徐正震,梁精龙,李慧,等.废旧锂电池正极材料中有价金属的回收工艺研究进展[J].矿产综合利用,2022(1): 119-122.
XU Z Z, LIANG J L, LI H, et al. Research progress of recovery process of valuable metals in cathode materials of waste lithium batteries[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2022(1): 119-122.
- [2] 李金龙,何亚群,付元鹏,等.废弃锂离子电池正极材料酸浸出实验研究[J].矿产综合利用,2020(2): 128.
LI J L, HE Y Q, FU Y P, et al. Study on leaching cathode materials of spent lithium-ion batteries[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(2): 128.
- [3] 邱宏菊,郝先东,张艳琼,等.微波辅助废旧锂电池正极材料有价金属回收技术进展[J].矿产保护与利用,2022,42(3): 38-44.
QIU H J, HAO X D, ZHANG Y Q, et al. Progress in microwave-assisted recovery of valuable metals from spent lithium battery cathode materials[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(3): 38-44.
- [4] 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.
- [5] TANG X C, HUANG B Y, HE Y H. Phase transition of lithiated-spinel LiMn₂O₄ at high temperature[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 200, 16(9): 438-444.
- [6] LISBONA D, SNEE T. A review of hazards associated with primary lithium and lithium-ion batteries[J]. Process Saf Environ, 2011, 89(6): 434-442.
- [7] 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.
- [8] 刘银玲,赵璐璐,郭琳娜,等.维生素C溶解废旧锂离子电池正极材料锰酸锂的研究[J].南阳师范学院学报,2015,14(9): 27-31.
LIU Y L, ZHAO L L, GUO L N, et al. Research on the dissolution conditions of waste lithium-ion battery anode material LiMn₂O₄ in vitamin C[J]. Journal of Nanyang Normal University, 2015, 14(9): 27-31.
- [9] COBY J, TU W C, OLIVER L, et al. Green and Sustainable Solvents in Chemical Processes[J]. Chem. Rev. 2018, 118, 747-800.
- [10] ABBOTT A P, BOOTHBY D, CAPPER G, et al. Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: versatile alternatives to ionic liquids[J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(29): 9142-9147.
- [11] 成洪业,漆志文.低共熔溶剂用于萃取分离的研究进展[J].化工进展,2020,39(12): 4896-4907.
CHENG H Y, QI Z W. Research progress of deep eutectic solvent for extractive separation[J]. Chemical Industry and Engineering Progress,

- 2020, 39(12): 4896–4907.
- [12] 程明强, 汝娟坚, 华一新, 等. 低共熔溶剂在废旧锂离子电池正极材料回收中的研究进展[J]. 化工进展, 2022, 41(6): 3293–3305.
- CHENG M Q, RU J J, HUA Y X, et. al. Progress of deep eutectic solvents in recovery of cathode materials from spent lithium ion batteries[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, 41(6): 3293–3305.
- [13] TRAN M K, RODRIGUES M T F, KATO K, et al. Deep eutectic solvents for cathode recycling of Li-ion batteries[J]. *Nature Energy*, 2019, 4(4): 339–345.
- [14] ROLDÁN-RUIZ M J, FERRER M L, GUTIÉRREZ M C, et al. Highly efficient p-toluenesulfonic acid-based deep-eutectic solvents for cathode recycling of Li-ion batteries[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(14): 5437–5445.
- [15] XU Z W, SHAO H S, ZHAO Q X, et. al. Use of Microwave-Assisted Deep Eutectic Solvents to Recycle Lithium Manganese Oxide from Li-Ion Batteries[J]. The Minerals, Metals & Materials Society, 2021, 73(7): 2104–2110.
- [16] LIU C Y, YAN Q B, ZHANG X W, et. al. Efficient Recovery of End-of-Life NdFeB Permanent Magnets by Selective Leaching with Deep Eutectic Solvents[J]. Environ. Sci. Technol. 2020, 54, 1037: 0–10379.
- [17] YUE D Y, JIA Y Z, YAO Y, et al. Structure and electrochemical behavior of ionic liquid analogue based on choline chloride and urea[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 65: 30–36.
- [18] WANG S B, ZHANG Z T, LU Z G, et al. A novel method for screening deep eutectic solvent to recycle the cathode of Li-ion batteries[J]. *Green Chemistry*, 2020, 22(14): 4473–4482.

Research on Leaching Lithium and Manganese from Waste Lithium Manganate Battery Cathode Materials with Deep Eutectic Solvent

WANG Wei^{1,2,3,4}, YANG Xingchen⁵, LIU Lin^{1,2,3,4}, LIU Hongzhao^{1,2,3,4}, WANG Hongliang^{1,2,3,4}, CAO Yaohua^{1,2,3,4}

1. Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, Zhengzhou 450006, China;

2. China National Engineering Research Center for Utilization of Industrial Minerals, Zhengzhou 450006, China;

3. Key Laboratory for Polymetallic Ores' Evaluation and Utilization, MNR, Zhengzhou 450006, China;

4. Comprehensive Utilization Key Laboratory of Gold Resource in Henan Province, Zhengzhou 450006, China;

5. Nantong Cellulose Fibers CO LTD, Nantong 226008, China

Abstract: As a green solvent, the deep eutectic solvent has attracted increasing attention in the field of recycling valuable components of waste lithium batteries. In this paper, the waste lithium manganate battery cathode powder was taken as the object for lithium and manganese leaching using deep eutectic solvent of guanidine hydrochloride and lactic acid. The effects of leaching temperature, leaching liquid solid ratio and leaching time on the leaching rate of lithium and manganese were investigated. The results showed that the appropriate dissolution conditions were as follows: using deep eutectic solvent with the mole ratio of guanidine hydrochloride to lactic acid 1 : 2, the volume mass ratio of leaching solution to solid was 10 mL/g, the dissolution temperature was 70 °C, and the leaching time was 1 h. Under the appropriate dissolution conditions, the leaching rate of lithium and manganese in lithium manganate cathode powder reached to 99.27% and 99.20% respectively.

Keywords: lithium manganate battery; deep eutectic solvent; leaching; lithium; manganate

引用格式: 王威, 杨星晨, 柳林, 刘红召, 王洪亮, 曹耀华. 低共熔溶剂浸出废旧锰酸锂电池正极材料锂和锰的研究[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(1): 128–131.

WANG Wei, YANG Xingchen, LIU Lin, LIU Hongzhao, WANG Hongliang, CAO Yaohua. Research on leaching lithium and manganese from waste lithium manganate battery cathode materials with deep eutectic solvent[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(1): 128–131.

投稿网址: <http://hcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn