

退役锰酸锂电池的碳热还原—酸浸回收工艺研究

杨志¹, 李京伟¹, 林银河², 陈晨³, 王大龙¹, 鲁颖炜¹, 汤文明¹

- (1. 合肥工业大学 材料科学与工程学院 高性能铜合金材料及成形加工教育部工程研究中心,
安徽 合肥 230009;
2. 凉山州新亿碳中和研究院, 四川 西昌 615000;
3. 铜陵学院 机械工程学院, 安徽 铜陵 244061)

摘要:研究了采用碳热还原—酸浸联合回收工艺从退役锰酸锂电池中回收有价成分锰和锂。对锰酸锂和石墨混合粉体进行碳热还原焙烧, 采用 XRD、XRF、SEM、TG-DTA 等技术对焙烧产品进行表征。结果表明: 在 650 °C 下焙烧 180 min 效果最佳, 焙烧产品中锰酸锂完全转化成一氧化锰和碳酸锂; 样品粉末中碳酸锂可以通过水浸提取, 碳酸锂浸出率为 86.15%; 利用硫酸酸浸提取锰离子, 在酸浸浓度 3.5 mol/L、酸浸温度 60 °C、酸浸时间 3 h、液固体积质量比 8/1 的条件下, 锰离子浸出率最高为 88%。该方法可以实现从正极材料中同步高效回收锰和锂的目的, 具有一定推广应用价值。

关键词: 废锰酸锂电池; 碳热还原; 酸; 浸出; 回收; 锰; 锂

中图分类号: TF803.21; TF826.3; TF792 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-2617(2025)04-0459-08

DOI: 10.13355/j.cnki.sfyj.2025.04.004

锰酸锂电池具有低温性能优异、循环使用寿命长、能量密度高、稳定性强等特点^[1], 广泛应用于电子产品、电动汽车、储能设备和便携式医疗设备等生产领域^[2]。近年来, 随着我国相关产品市场的发展, 产生了大量退役锂电池, 2022 年累计退役量约 27.2 万 t(27.2 GWh), 到 2025 年, 预计达 100 万 t(100 GWh)^[3]。退役锂电池中含有大量锰资源, 具有很高的回收价值^[4-5], 但同时也含有一些重金属(如钴、镍、锰等)和有毒物质(如氟化物), 若未经妥善处理排放, 可能会对土壤和水体造成严重污染; 此外, 退役锂电池分解过程还会产生一些有害气体, 可能对环境造成影响^[6-9]。因此, 如何实现退役旧锂电池的高效无害化回收是当前回收行业主要的热点问题。

目前退役锰酸锂电池的回收方法主要分为湿法和火法。火法回收工艺具有处理量大、工艺简

单和适用性广等特点, 但回收率较低, 产品多为混合物^[10]; 相较火法, 湿法工艺具有浸出率高、选择性好等优点, 已逐渐成为退役锰离子电池回收的主流方法^[11]。湿法回收工艺主要是在加热、微波和超声波等辅助条件下, 配合还原剂或氧化剂, 从退役锰酸锂电池中提取有价金属元素^[12-13]。该法能实现锰的有效回收, 但无法有效回收锂。因此, 如何实现锰锂的简单、高效同步回收, 减小环境污染, 实现绿色生产, 成为了当前亟需解决的问题。

试验基于“以废治废”为思路, 研究了采用碳热还原—酸浸回收联合工艺回收锰酸锂电池, 利用负极的碳粉对正极锰酸锂进行还原焙烧, 然后采用酸浸工艺对焙烧产物进行浸出、分离和回收锰和锂。通过 XRD、XRF、SEM、TG-DTA 等技术研究了焙烧时间、焙烧温度、浸出时间和温度、浸出剂浓度、液固体积质量比等参数对碳热还

收稿日期: 2025-03-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52111540265); 安徽省生态环境科技项目(2024hb008); 西昌市科技项目(JSYJ-2024-04)。

第一作者简介: 杨志(2000—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为冶金固废资源回收及综合利用。

通信作者简介: 李京伟(1985—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为固废资源回收及综合利用。E-mail: jwli@hfut.edu.cn。

林银河(1980—), 男, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为固废资源回收及综合利用。E-mail: linyinhe2009@163.com。

原—酸浸的影响。通过全面分析这些参数与回收效果之间的内在联系,为优化回收工艺、提高回收效率提供理论依据和技术支持。

1 试验部分

1.1 试验原料、试剂与设备

试验原料: 2.4 Ah 退役锰酸锂电池, 经

40% NaCl 溶液浸泡、放电 48 h, 拆解、破碎、筛选后得到正极材料粉末。正极材料的 XRD 图谱和 SEM 照片如图 1 所示。可以看出, 经过拆解破碎的正极材料粉末为大颗粒团聚物, 主要物相为 LiMn_2O_4 。通过 XRF 测定正极材料主要化学成分, 结果表明, Mn 质量分数为 24.51%, Al 质量分数为 8.263%, C 质量分数为 4.53%, O 质量分数为 57.15%。

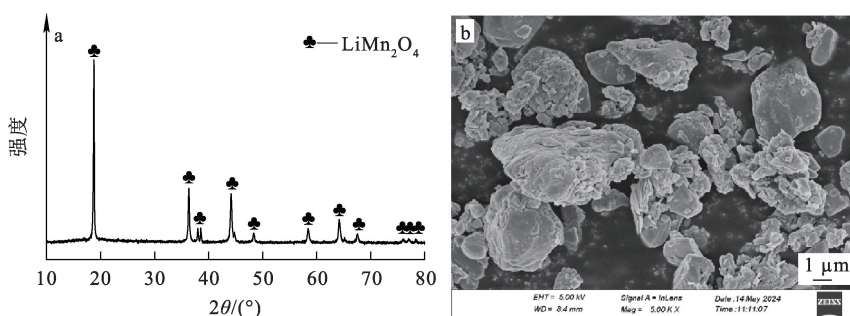


图 1 正极材料粉末的 XRD 图谱(a)及 SEM 照片(b)

Fig. 1 XRD pattern (a) and SEM image (b) of cathode material powder

主要试剂: 硫酸、氢氧化钠、氯化钠、氨-氯化铵缓冲溶液、抗坏血酸、络黑 T、乙二胺四乙酸二钠标准溶液等, 均为分析纯, 阿拉丁集团化学试剂有限公司。

仪器与设备: MHS4Pr 型多联磁力搅拌器, AY-TF-120 型马弗炉, SHB-III 型循环水式多用

真空泵, 101-1B 型电热恒温干燥箱, FA224C 型电子分析天平 (10 mg), TD3002A 型电子天平 (0.1 g), PHS-3C 型 pH 计。

1.2 试验方法

试验流程如图 2 所示。

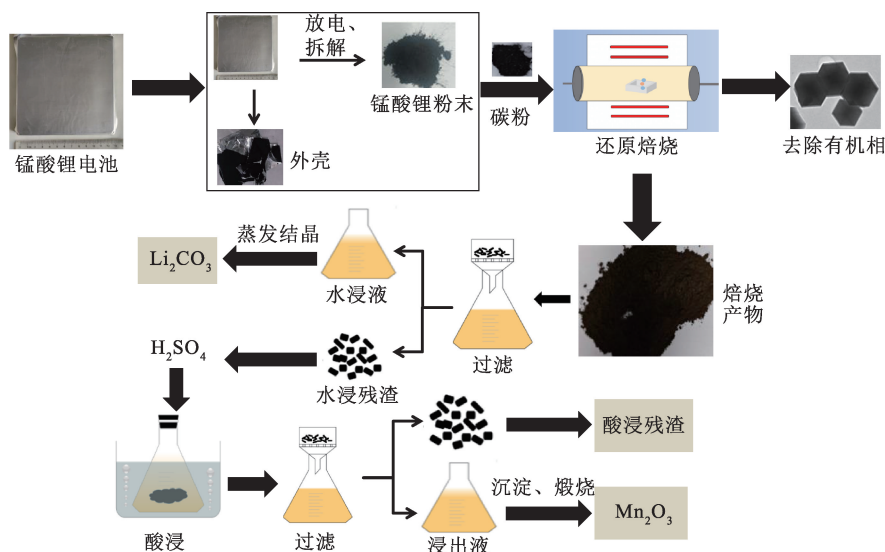


图 2 从废旧锰酸锂电池中回收锰试验流程

Fig. 2 Flowchart of test for recovering manganese from retired lithium manganese oxide batteries

还原焙烧:将正极材料粉末置于管式炉中,在空气气氛中于 500 °C 下热处理 30 min,去除电解液和有机粘结剂;将处理过的正极粉末与负极石墨按比例混合装入双层石墨坩埚中;再将石墨坩埚置于管式炉中还原焙烧,反应结束后取出冷却,待降至室温后取出焙烧渣。

水浸分离回收 Li_2CO_3 :将焙烧渣与去离子水按照液固体积质量比 10/1 混合,在室温下搅拌反应 1 h;之后过滤,分离水浸渣,滤液蒸发结晶,分离回收 Li_2CO_3 。

酸浸:将水浸残渣与硫酸按照液固体积质量比 8/1 混合,控制酸浸温度为 40~80 °C、酸浸时间为 0.5~5 h。用电动搅拌器对溶液进行搅拌,保持搅拌速度为 400 r/min。

1.3 分析方法

利用同步热分析仪对退役锰酸锂电池混合电极粉料进行热分析;借助 X 射线衍射仪分析不同条件下混合电极粉料物相变化;采用扫描电子显微镜对物料进行表面形貌和元素分析。

依据文献^[14]的方法,采用 EDTA 滴定法测定含锰溶液中锰浓度。通过测定滴定过程中所消耗 EDTA 标准溶液体积,计算溶液中锰离子质量浓度。

$$\rho(\text{Mn}) = \frac{c(\text{EDTA}) \times V(\text{EDTA}) \times M \times D}{V_0} \quad (1)$$

式中: $c(\text{EDTA})$ —EDTA 标准溶液浓度, mol/L; $V(\text{EDTA})$ —EDTA 标准溶液体积, mL; M —锰的相对原子质量, 54.94 g/mol; V_0 —移取酸浸液体积, mL; $\rho(\text{Mn})$ —待测溶液中锰质量浓度, g/L; D —稀释倍数。

2 试验结果与讨论

2.1 碳热还原过程的热分析

经预处理的正极材料粉末成分复杂,含粘结剂、乙炔黑和电解质残留的有机物。为探究正极材料粉末在碳热还原试验时发生的具体化学反应,采用同步热分析仪对其进行热重分析,并绘制 TG-DTA 曲线,结果如图 3 所示。可知,焙烧温度在 25~1 000 °C 范围内,正极材料质量变化主要分为 3 个阶段。阶段 I:0~250 °C,质量损失为 12.61%,主要是由残余的电解质挥发、材料材料表面吸附的水分蒸发和乙炔黑及粘结剂

(PVDF)的分解挥发所致;阶段 II:250~750 °C,质量损失为 5.29%;其中在 600 °C 时出现吸热峰,主要是因为锰酸锂发生了还原反应生成氧化锰和氧化锂所致,另外在该阶段后半部,由于锰酸锂分解产生氧气,而氧气与碳反应生成了二氧化碳,因此在 650 °C 出现放热峰,同时部分二氧化碳与锰酸锂分解产生的氧化锂反应生成碳酸锂,故质量下滑不明显;阶段 III:750~1 000 °C,质量损失为 15%,主要是因为 Li_2CO_3 发生分解,因此在 880 °C 出现了明显的放热峰。

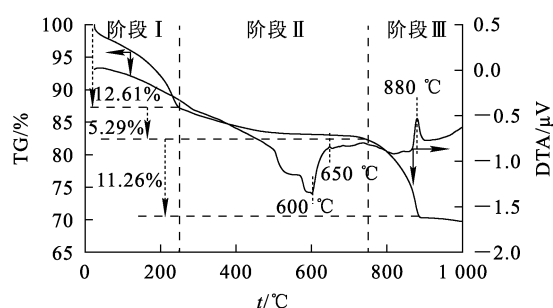


图 3 正极材料还原焙烧的 TG-DTA 曲线

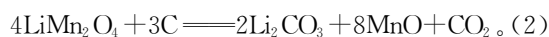
Fig. 3 TG-DTA curves of reductive roasting of cathode materials

2.2 碳热还原过程的热力学分析

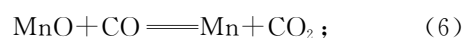
热力学分析是研究物质基本性质与化学反应的重要依据,而根据热力学原理计算得到的化学反应的吉布斯自由能可作为判断化学反应方向与可进行程度的依据。废弃锰酸锂电池正极材料中的有价金属需经过还原处理才能得到较高的浸出率,因此对焙烧过程中可能发生的反应开展了热力学分析。

碳热还原具体反应方程式如下:

总反应方程式:



分步反应方程式:



通过 HSC 软件查询上述化学反应方程式的吉布斯自由能并绘制成图 4,以此探究 LiMn_2O_4 发生碳热还原的热力学条件。

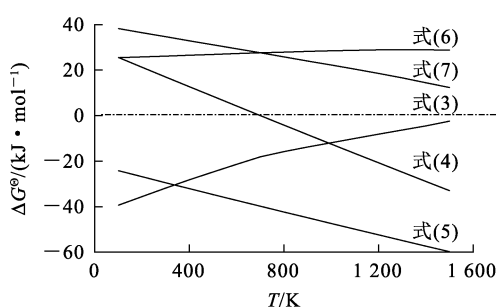


图 4 吉布斯自由能曲线

Fig. 4 Curve of Gibbs free energy

由图 4 看出: MnO_2 与 C 发生反应(式(5))的吉布斯自由能小于 0, 说明该反应可以进行; 但 MnO 与 C 的反应(式(7))的吉布斯自由能大于 0, 说明反应产物中 MnO 未被还原成单质 Mn。因此推断, 锰酸锂碳热还原主要发生的反应为式(2), 即碳热还原的主要产物是 Li_2CO_3 与 MnO 。

2.3 锰酸锂的碳热还原

2.3.1 焙烧温度对还原产物的影响

在保温时间 4 h、正极材料粉末和碳粉质量比 6/1、升降温速率 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 条件下, 考察了温度对碳热还原产物的影响。不同焙烧温度下所得焙烧渣的 XRD 图谱如图 5 所示。可以看出: 温度升高至 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 时, LiMn_2O_4 的衍射峰逐渐减弱并消失, 同时 Mn_2O_3 和 Li_2CO_3 的衍射峰开始出现; 温度升至 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 锰的氧化物未完全还原, 仍存在部分 Mn_2O_3 的衍射峰; 而温度升至 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 谱线中的

衍射峰主要是 Li_2CO_3 和 MnO , 说明在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 下, 碳粉和正极材料混合焙烧发生了还原反应, LiMn_2O_4 被碳粉还原为 MnO 和 Li_2CO_3 。

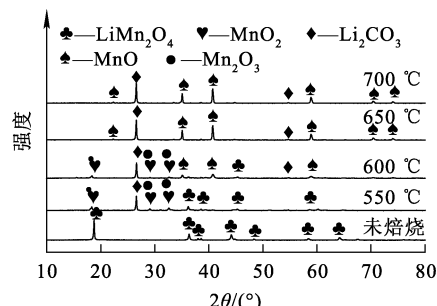
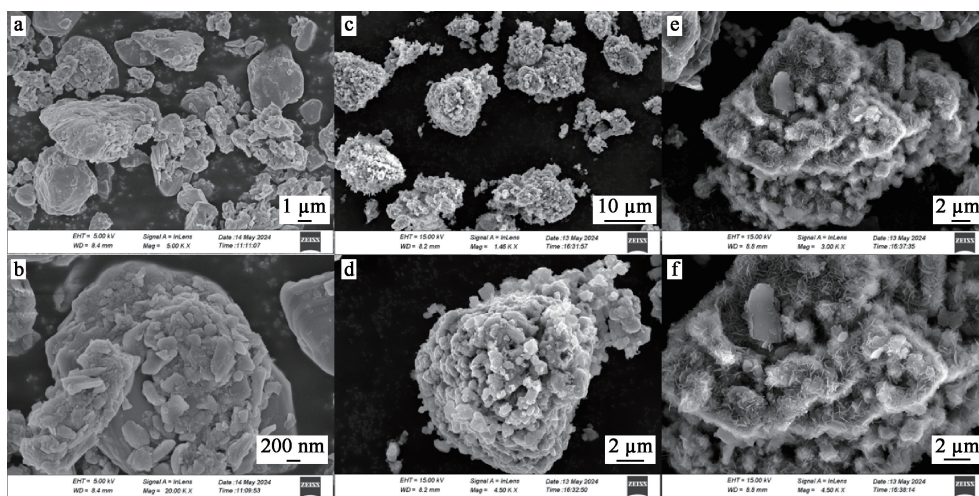


图 5 不同焙烧温度下所得焙烧渣的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of calcined residues obtained at different calcination temperatures

用扫描电镜观察不同焙烧温度下焙烧渣的形貌, 如图 6 所示。由图 6(a) 看出, 未焙烧样品呈不规则颗粒状; 还有部分呈棒形的颗粒状, 该部分是碳粉颗粒。进一步放大观察, 如图 6(b) 所示, 颗粒上出现了层片状的结构, 因为在 LiMn_2O_4 晶体中金属氧化物呈片状堆叠。由图 6(c)、(d) 看出, 在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧所得焙烧渣的微观形貌明显发生了改变, 由片状结构转变为孔洞结构。由图 6(e)、(f) 看出, 在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧所得焙烧渣的小颗粒上生长出许多细微的片状晶体, 结合图 5 可知, 碳粉和正极材料在该温度下, 混合焙烧发生了还原反应, 故该产物为 MnO 和 Li_2CO_3 混合物。



a, b—未处理; c, d— $550\text{ }^\circ\text{C}$; e, f— $650\text{ }^\circ\text{C}$ 。

图 6 不同焙烧温度下所得焙烧渣的 SEM 照片

Fig. 6 SEM images of calcined residues obtained at different calcination temperatures

2.3.2 焙烧时间对还原产物的影响

在焙烧温度 650 °C、升降温速率 5 °C/min 条件下,考察焙烧时间对碳热还原产物的影响。不同焙烧时间下所得焙烧渣的 XRD 图谱如图 7 所示。

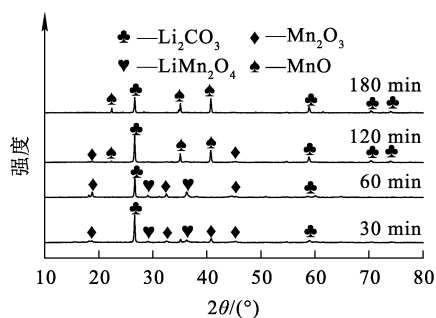


图 7 不同焙烧时间下所得焙烧渣的 XRD 图谱
Fig. 7 XRD patterns of calcined residues obtained at different calcination times

由图 7 看出:焙烧时间为 30 min 时, LiMn_2O_4 与 C 已经初步发生还原反应, LiMn_2O_4 中的部分锰元素被还原为氧化锰和部分 Mn_2O_3 , 高价态的锰不仅会增加酸浸时酸用量, 还会降低酸浸率; 延长焙烧时间至 120 min 时, LiMn_2O_4 的衍射峰消失, 但仍存在少量 Mn_2O_3 的衍射峰; 继续延长焙烧时间至 180 min 时, LiMn_2O_4 与 Mn_2O_3 的衍射峰已完全消失, 只存在 MnO 与 Li_2CO_3 的衍射峰。综合考虑, 确定最佳焙烧时间为 180 min。

2.4 Li_2CO_3 的水浸分离回收

通过上述火法工艺已经成功分离锰酸锂中的 Mn 和 Li, 但 MnO 和 Li_2CO_3 是以固体形式混合在一起, 因此试验利用其溶解度差异来实现分离回收。碳酸锂的溶解度 (101.325 kPa, 每 100 g 水中的溶解度) 见表 1^[15]。可知, Li_2CO_3 溶解度随温度升高而逐渐减小, 而 MnO 不溶于水, 因此可以通过蒸发结晶法选择性回收 Li_2CO_3 。

表 1 碳酸锂的溶解度 (101.325 kPa, 每 100 g 水中的溶解度)

Table 1 Solubility of lithium carbonate (101.325 kPa, solubility per 100 g of water)

温度/°C	Li_2CO_3 溶解度/g
0	1.55
20	1.33
40	1.17
60	1.01
80	0.85
100	0.72

不同温度下焙烧产物水浸所得 Li_2CO_3 浸出率变化曲线如图 8 所示。结合图 3、8 可知, Li_2CO_3 结晶和分解都明显受温度影响: 温度从 350 °C 升至 650 °C, Li_2CO_3 浸出率从 58.46% 升至 86.15%, 提高 47.36%; 但从 650 °C 升至 950 °C 时, Li_2CO_3 浸出率从 86.15% 降至 61.54%, 降低 28.57%。因此, 在焙烧温度为 650 °C 时, Li_2CO_3 浸出率达最大值, 为 86.15%。

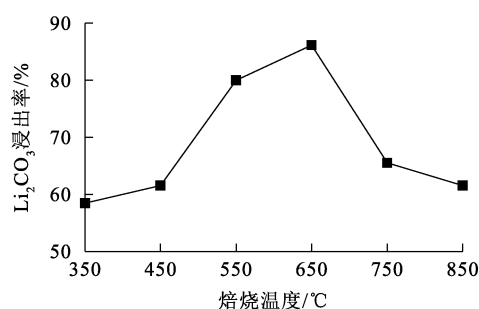
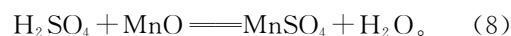


图 8 不同温度下焙烧产物水浸所得 Li_2CO_3 浸出率变化曲线

Fig. 8 Variation curves of Li_2CO_3 leaching rate from calcined products under different temperatures

2.5 各因素对酸浸锰的影响

浸出过程中常用的无机酸有盐酸、硝酸和硫酸。相比之下, 硫酸价格低廉, 储存和使用安全性更高, 浸出效果也较好, 因此综合考虑工业实际应用情况, 选用硫酸为浸出剂浸出水浸残渣中的锰。硫酸与一氧化锰反应可生成硫酸锰, 之后通过碱浸可回收金属锰。具体反应如下:



2.5.1 硫酸浓度对锰离子浸出率的影响

在液固体积质量比 8/1、浸出温度 60 °C、浸出时间 5 h 条件下, 不同硫酸浓度下的锰离子浸出率如图 9 所示。可知, 随硫酸浓度增大, 锰离子浸出率先升高后趋于稳定; 在硫酸浓度增至 3.5 mol/L 时, 锰离子浸出率达最高, 为 88%; 继续增大硫酸浓度, 锰浸出率无明显提升。这是因为在浸出过程中, 适当增加硫酸浓度可增加溶液中氢离子浓度, 从而加速锰浸出速率, 提高锰浸出率; 但当硫酸浓度达到一定值 (如 3.5 mol/L) 后, 溶液中氢离子浓度已足够高, 反应速率不再因氢离子浓度进一步增大而明显提升, 此时锰浸出率

基本趋于稳定,反应达到平衡状态。因此,确定最佳硫酸浓度为 3.5 mol/L。

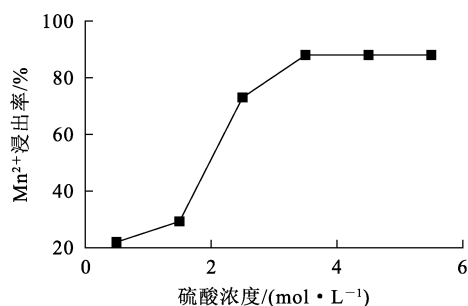


图 9 不同硫酸浓度下的锰离子浸出率

Fig. 9 Leaching rate of manganese ions at different sulfuric acid concentrations

2.5.2 酸浸温度对锰离子浸出率影响

在液固体积质量比 8/1、硫酸浓度 3.5 mol/L、浸出时间 5 h 条件下,不同浸出温度下的锰离子浸出率如图 10 所示。

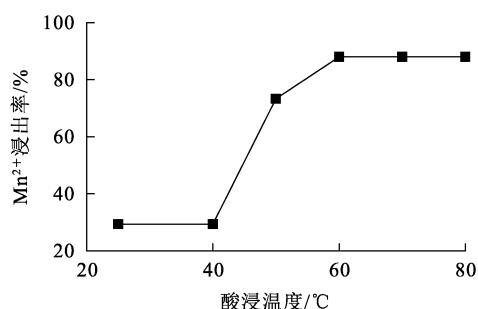


图 10 不同酸浸温度下的锰离子浸出率

Fig. 10 Leaching rate of manganese ion at different acid leaching temperatures

由图 10 可知,锰离子浸出率随酸浸温度升高先增大后趋于稳定:酸浸温度升至 60 °C 时,锰离子浸出率达最高,为 88%;继续升温至 80 °C,锰离子浸出率升幅不明显。这是因为温度升高可以加速反应物分子的热运动,使分子间的碰撞更加频繁和激烈,同时升温还会增加溶液扩散速率和物质溶解度,从而促进物质的传输和反应,提高浸出率;但反应逐渐达到动力学平衡后,继续升高温度对反应速率无明显促进作用。因此,确定最佳酸浸温度为 60 °C。

2.5.3 酸浸时间对锰离子浸出率影响

在液固体积质量比 8/1、硫酸浓度 3.5 mol/L、

浸出温度 60 °C 条件下,不同酸浸时间下的锰离子浸出率如图 11 所示。

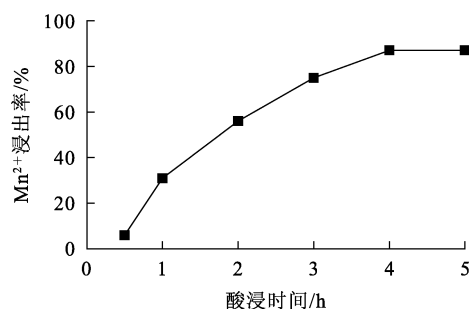


图 11 不同酸浸时间下的锰离子浸出率

Fig. 11 Leaching rate of manganese ion at different acid leaching times

由图 11 可知,随浸出时间延长,锰离子浸出率先逐渐升高后趋于稳定:酸浸时间延长至 4 h 时,锰离子浸出率达最高,为 87%;继续延长酸浸时间,锰离子浸出率无明显变化。主要原因是在浸出反应初期,溶液中 H⁺ 浓度较高,锰离子浸出速度较快,浸出率随浸出时间延长呈升高趋势;但随浸出时间进一步延长,溶液中 H⁺ 被消耗,导致浸出率增长趋势变缓;而浸出时间超过 4 h 时,正极材料中大部分可浸出锰离子已被浸出,但仍有部分未反应。因此,确定最佳酸浸时间为 4 h。

2.5.4 液固体积质量比对锰离子浸出率的影响

在硫酸浓度 3.5 mol/L、浸出时间 4 h、浸出温度为 60 °C 条件下,不同液固体积质量比下的锰离子浸出率如图 12 所示。

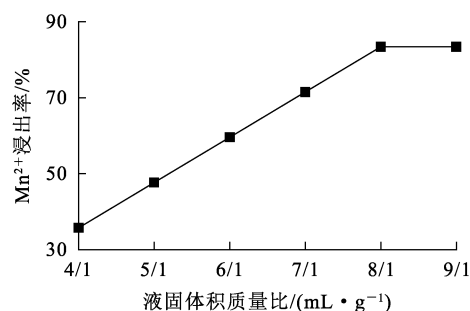


图 12 不同液固体积质量比下的锰离子浸出率

Fig. 12 Leaching rate of manganese ions at different liquid volume to solid mass ratios

由图 12 可知,随液固体积质量比增大,锰浸出率先升高后趋于稳定:液固体积质量比增至 8/1

时,锰离子浸出率最高,为 87.47%;继续增大液固体积质量比,锰浸出率无明显变化。这主要是因为液固体积质量比较小时,随液固体积质量比增大,溶液流动性增强,反应物之间的接触更加充分,传质效率更高,从而促进锰离子浸出;而液固体积质量比过大时,浸出液中锰离子浓度会降低,从而影响锰离子富集。因此,确定最佳液固体积质量比为 8/1。

3 结论

采用碳热还原—酸浸工艺从退役锰酸锂电池中回收锰是可行的。将锰酸锂正极粉末与负极石墨粉混合后,在 650 °C 下碳热还原焙烧 180 min, LiMn_2O_4 会被碳粉还原为 MnO 和 Li_2CO_3 ;之后再水浸还原产物, Li_2CO_3 浸出率为 86.15%;在温度 60 °C、液固体积质量比 8/1 条件下用 3.5 mol/L 硫酸浸出水浸残渣 4 h,锰离子浸出率为 88%。该法基于“以废治废”思路,实现了锰、锂有价金属元素同步高效浸出,可为退役锰酸锂电池回收提供一条绿色、环境友好的途径。但采用该法时仍有约 10% 的有价成分未得到有效回收,因此还有待进一步研究,以提高锰和锂浸出率。

参考文献:

- [1] 张豪,宋东祺,同庆康,等.退役三元锂离子电池正极材料中有价金属的回收与再生研究进展[J].湿法冶金,2024,43(5):513-523.
ZHANG Hao, SONG Dongqi, YAN Qingkang, et al. Research progress on recovery and regeneration of valuable metals from cathode materials of spent ternary lithium-ion batteries[J]. Hydrometallurgy of China, 2024, 43(5): 513-523.
- [2] 谭豪,刘卫,刘勇奇,等.废旧锂电池全链条一体化回收产业中铜铝料的酸浸新工艺研究[J].湿法冶金,2023,42(6):582-588.
TAN Hao, LIU Wei, LIU Yongqi, et al. A new process of acid leaching of copper and aluminum materials in whole chain integrated recycling industry of spent lithium ion batteries[J]. Hydrometallurgy of China, 2023, 42(6): 582-588.
- [3] 王子钰,王碧侠,袁文龙,等.从废旧锂离子电池中回收镍钴锰试验研究[J].湿法冶金,2022,41(5):427-432.
WANG Ziyu, WANG Bixia, YUAN Wenlong, et al. Recovery of nickel, cobalt and manganese from waste lithium ion batteries[J]. Hydrometallurgy of China, 2022, 41(5): 427-432.
- [4] 何碧红,谢伟雪,陈臻,等.废旧动力锂电池正极材料回收技术研究进展[J].化工环保,2024,44(5):601-608.
HE Bihong, XIE Weixue, CHEN Zhen, et al. Research progress on recycling technologies for cathode materials from spent lithium-ion batteries[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2024, 44(5): 601-608.
- [5] 黄燕婷,石鹏飞,曲鑫,等.退役高镍锂电池的硫酸化焙烧—熟化酸浸综合回收工艺研究[J].湿法冶金,2024,43(6):630-639.
HUANG Yanting, SHI Pengfei, QU Xin, et al. Comprehensive recovery of decommissioned high-nickel lithium battery by sulphation roasting—curing[J]. Hydrometallurgy of China, 2024, 43(6): 630-639.
- [6] DENG H Y, WANG B, XU J Q, et al. Selective lithium recovery from waste lithium-ion batteries by H_2SO_4 roasting focused on process intensification and conversion mechanism[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(6). DOI:10.1016/j.jece.2024.114346.
- [7] 邓超群,王海北,李诗丽,等.废锂电池酸浸液非萃取除杂研究[J].有色金属(冶炼部分),2022(9):49-55.
DENG Chaoqun, WANG Haibei, LI Shili, et al. Study on non-extractive impurity removal from acid leaching solution of spent lithium-ion batteries[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2022(9): 49-55.
- [8] LIU Y D, ZHANG X, MA W J, et al. Research on the recycling of waste lithium battery electrode materials using ammonium sulfate roasting[J]. Materials Chemistry and Physics, 2024, 318. DOI:10.1016/j.matchemphys.2024.129221.
- [9] 胡晓龙,孙维义,丁桑岚,等.用软锰矿浆烟气脱硫吸收液制备锰酸锂新工艺[J].湿法冶金,2016,35(3):217-220.
HU Xiaolong, SUN Weiyi, DING Sanglan, et al. A new technology for preparing lithium manganate using absorption liquid of pyrolusite flue gas desulfurization[J]. Hydrometallurgy of China, 2016, 35(3): 217-220.
- [10] 王露,冯天意,崔鹏媛,等.废旧锂离子电池正极材料中有价金属离子分离回收技术的研究现状[J].有色金属科学与工程,2023,14(6):791-801.
WANG Lu, FENG Tianyi, CUI Pengyuan, et al. Status of technological research on the separation and recovery of valuable metal ions in cathode materials from spent lithium-ion battery[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2023, 14(6): 791-801.
- [11] LIU K, TAN Q Y, LIU L Y, et al. Acid-free and selective extraction of lithium from spent lithium iron phosphate batteries via a mechanochemically induced isomorphic substitution[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(16): 9781-9788.
- [12] 李林林,曹林娟,麦永雄,等.废旧锂离子电池有机酸湿法冶金回收技术研究进展[J].储能科学与技术,2020,9(6):1641-1650.
LI Linlin, CAO Linjuan, MAI Yongxiong, et al. Research progress of the organic acid of the hydrometallurgical recovery technology in spent Li ion batteries[J]. Energy

- Storage Science and Technology, 2020, 9(6): 1641-1650.
- [13] ZHENG L, HE L H, ZHAO W Z, 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.
- [14] 王雨童, 王建勇. 锰铁中锰和磷的分步测定[J]. 冶金分析, 2019, 39(9): 67-73.
- WANG Yutong, WANG Jianyong. Determination of manganese and phosphorus in ferromanganese[J]. Metallurgical Analysis, 2019, 39(9): 67-73.
- [15] 宋昌斌, 李润超. 碳酸锂在水中的溶解度和超溶解度的测定及热力学分析[J]. 化工进展, 2016, 35(8): 2350-2354.
- SONG Changbin, LI Runchao. Measurement and thermodynamic analysis of the solubility and super solubility of lithium carbonate in water[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2016, 35(8): 2350-2354.

Carbon-Thermal Reduction—Acid Leaching Recovery Process of Retired Lithium Manganese Oxide Batteries

YANG Zhi¹, LI Jingwei¹, LIN Yinhe², CHEN Chen³, WANG Dalong¹, LU Yingwei¹, TANG Wenming¹

(1. *Engineering Research Center of High Performance Copper Alloy Materials and Forming Processing & School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;*

2. Liangshan Xinyi Carbon Neutral Research Institute, Xichang 615000, China;

3. School of Mechanical Engineering, Tongling University, Tongling 244061, China)

Abstract: The recovery of valuable components manganese and lithium from retired lithium manganese oxide batteries by carbon-thermal reduction—acid leaching combined recovery process was studied. The mixed powder of lithium manganese oxide and graphite was roasted by carbon thermal reduction, and the roasted products were characterized by XRD, XRF, SEM, TG-DTA and other technologies. The results show that the best effect is achieved by roasting at 650 °C for 180 min, and the lithium manganese oxide in the roasted product is completely converted into manganese monoxide and lithium carbonate. The lithium carbonate in the sample powder can be extracted by water leaching, and the leaching rate of lithium carbonate is 86.15%. Manganese ions are extracted by acid leaching of sulfuric acid. Under the acid leaching conditions of acid leaching concentration of 3.5 mol/L, acid leaching temperature of 60 °C, acid leaching time of 3 h, and liquid volume to solid mass ratio of 8/1, the highest leaching rate of manganese ions is 88%. The method can achieve the purpose of synchronous and efficient recovery of manganese and lithium from cathode materials, and has certain application value.

Key words: retired lithium manganese oxide batteries; carbon-thermal reduction; acid; leaching; recovery; manganese; lithium