

氨浸—离子交换树脂吸附法回收废旧锂电池中钴 工艺研究

李金蓉¹, 刘翔², 胡庆喜¹, 李泽鹏¹, 陈伟¹, 陈永进¹

(1. 华南理工大学 轻工科学与工程学院制浆造纸工程国家重点实验室, 广东 广州 510641;
2. 广州市迈源科技有限公司, 广东 广州 510700)

摘要:针对采用酸性浸出体系回收废旧锂电正极材料易造成环境二次污染问题,研究了一种高效提纯获取碳酸钴的绿色浸出体系,采用氨浸—离子交换树脂吸附法回收废旧锂电池中的钴。结果表明:在氨水浓度 5 mol/L、 NH_4Cl 浓度 0.7 mol/L、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浓度 0.5 mol/L、温度 140 °C、固液质量体积比 20 g/1 L、反应时间 50 min 条件下,Co、Li、Ni 浸出率分别可达 88.0%、90.0%、92.5%;在温度 20 °C、流量 1 mL/min 条件下,用 40 g CH-90 树脂选择性吸附 150 mL 氨浸液,Co 吸附量为 9.06 mg/g;通过 FT-IR、SEM 及 XPS 表征可知,钴与树脂官能团中的 Na^+ 交换,以 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 形式吸附在树脂上。使用碳酸钠沉淀回收碳酸钴,经过洗脱、沉淀、除杂后,制得产品纯度超 97.5% 的 CoCO_3 产品。

关键词:锂电池;碳酸钴;氨浸;离子交换树脂;吸附;机制

中图分类号:TF803.21;TF816 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-2617(2025)04-0448-11

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2025.04.003

锂离子电池因具有较高的储能性能,已成为新能源汽车领域广泛应用的关键储能部件。但随着其使用周期延长,性能会逐渐下降,从而产生大量废旧锂离子电池^[1]。这些废旧电池中含有大量有价金属元素,由于其在生产过程中存在较高成本和供应链不稳定性等问题^[2],使得回收这些金属元素变得尤为重要。目前针对这些金属的回收工艺主要分为火法和湿法^[3],其中湿法因具有浸出率高、能耗较低等优点逐渐成为主流工艺^[4]。湿法常用浸出剂为酸、碱(氨等)、微生物等^[4]。酸浸法浸出率较高,尤其是以无机酸作为浸出剂能将 Li、Ni 和 Co 等有价金属几乎全部浸出^[5-8],但会产生低 pH 渗滤液,易对环境构成威胁,增加废水处理难度;微生物浸出法具有低能耗、绿色环保、经济高效等特点,但浸出过程易受 pH、微生物营养等多因素调控影响,而工艺条件的变化会导致效率波动,此外微生物培养及浸出周期也较长,目前还难以实现大规模应用;碱(氨)浸法具有

优异的金属选择性^[9-10],相比酸浸法对环境更加友好,浸出率也高于生物浸出法,因此更具优势。

针对浸出废旧电池后产生的浸出液中的金属,当前大多采用萃取^[11]、电化学沉积^[12]或离子交换树脂吸附^[13-14]等工艺进行提纯回收。酸浸—萃取联合工艺较为成熟,浸出和富集效率高;但会用到有机溶剂,易对人身健康与环境产生不利影响,且萃取剂价格通常也较高。电化学沉积工艺能选择性回收金属,且环境友好、操作简便、离子回收率较高;但对于还原电位相近的金属离子,易出现复合沉积问题。离子交换树脂吸附工艺因树脂具有再生性能^[15],可降低成本,同时也更加环保。目前,用离子交换树脂吸附废旧电池中的金属离子已有一些报道^[16],但有关从废旧三元锂离子电池的氨浸液中吸附回收钴研究目前尚未见有报道。

试验研究了采用氨浸—离子交换树脂吸附法,以碳酸钴形式回收废旧锂电池中的钴,以期从该类资源中回收钴提供一种更加绿色环保的方法。

收稿日期:2025-01-23

基金项目:蒸发结晶杂盐固废资源化工艺研究横向项目(D9214750)。

第一作者简介:李金蓉(1999—),女,硕士研究生,主要研究方向为废旧锂离子电池资源化利用。

通信作者简介:胡庆喜(1969—),男,硕士,高级工程师,主要研究方向为轻工机械设备、固废资源化利用。E-mail:qxhu@scut.edu.cn。

1 试验部分

1.1 试验原料及预处理

试验用主要分析纯试剂包括氨水(5 mol/L)、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 、 NH_4Cl 、盐酸、碳酸钠。水为去离子水。

试验所用电池粉末取自广州某废旧锂离子电池拆解厂,用物理剥离技术将活性物质从电极片上剥离下来,用超声辅助 Fenton 反应法选择性去除粘结剂聚偏二氟乙烯(PVDF),干燥后对活性物质进行研磨细化处理。使用发射扫描电子显微镜(SEM-EDS)测定正极材料组成,所得结果见表 1,其中 Co、Ni、Mn、Li 质量分数分别为 17.51%、44.47%、2.38%、9.07%。该正极材料的主要物相组成为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 。

表 1 废旧锂电池正极粉末的组成
Table 1 Composition of cathode powder of waste lithium-ion batteries %

Co	Ni	Mn	Li	Cu	Fe	非金属
17.51	44.47	2.38	9.07	<0.01	<0.01	平衡

预处理后正极粉末的 SEM 照片如图 1 所示,粉末的粒径分布如图 2 所示。

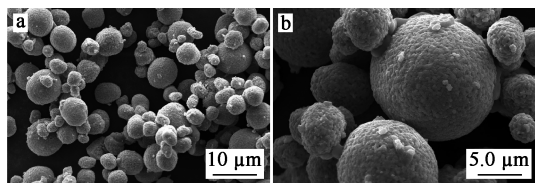


图 1 预处理后正极粉末的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of cathode powder after pretreatment

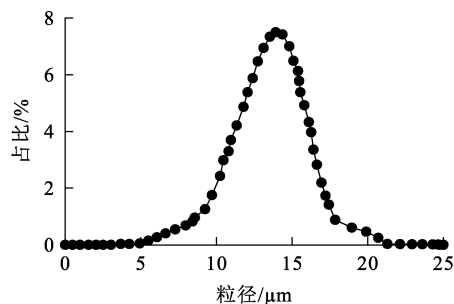


图 2 预处理后正极粉末的粒径分布

Fig. 2 Particle size distribution diagram of cathode powder after pretreatment

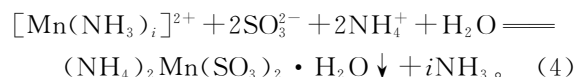
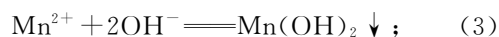
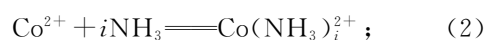
由图 1 看出:研磨后粉末为颗粒状,呈规则球形或近似球形,分布较松散,有部分聚集;颗粒表面粗糙,有细微凸起,大颗粒周围附着的小颗粒较少,这表明在预处理有效去除了部分杂质及粗糙附着物。由图 2 看出:颗粒大小虽存在一定分布区间,但总体分布较为均匀。

1.2 试验仪器

试验用主要仪器与设备:雷磁 pH-3C pH 计,美国赛默飞 ICP7600 等离子体发射光谱仪(ICP-OES),美国赛默飞 Apreo 场发射扫描电子显微镜(SEM-EDS),日本理学 Rigaku Ultima IV X 射线衍射仪(XRD),美国赛默飞 iS5 傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR),美国赛默飞 EscaLab 250Xi X 射线光电子能谱仪(XPS),高温增压恒温水浴锅(自制),予申 DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器,流速控制仪(自制),新芝 SCI-ENTZ-750F 超声波分散仪,美国康塔仪器 Autosorb-iQ 系列自动气体吸附仪(BET)。

1.3 氨浸试验

先取适量预处理后的正极活性粉末于 100 mL 烧杯中,加入 5 mol/L 氨水,之后再加入 NH_4Cl 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 溶液,用保鲜膜密封;然后置于高温增压锅中,在恒温下反应一定时间;反应结束后过滤、定容、稀释浸出液,采用 ICP-OES 测定其中金属含量。氨浸试验条件: NH_4Cl 浓度(0.4~0.8 mol/L)、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 浓度(0.3~0.6 mol/L)、反应温度(80~160 °C)、固液质量体积比(10/1~50/1 g/L)、反应时间(20~60 min)。在氨浸过程中,正极材料活性粉末中的 Ni、Co 和 Li 以金属离子或氨配合物形式浸出进入溶液中,而 Mn 的氨配合物不稳定,易析出^[17]。相关的反应方程式如下^[8]:



因此,氨浸阶段主要探究不同的氯化铵浓度、亚硫酸铵浓度、反应时间、反应温度及固液质量体积比对正极活性粉末中 Ni、Co、Li 浸出率的影响。

1.4 吸附试验

试验考察了不同树脂型号(D113 树脂、LSC-

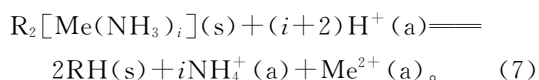
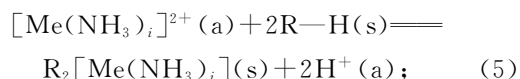
930树脂、CH-90树脂)及温度(20~60℃)对吸附量的影响,确定最佳吸附参数及吸附机制。树脂的基本物理指标见表2。

表2 树脂的基本物理指标
Table 2 Basic physical indicators of resin

树脂型号	出厂型号	质量交换容量/(mmol·g ⁻¹)	pH	含水量/%	最大操作温度/℃
LSC-930	H型	≥5.5	5~14	55~65	100
CH-90	Na型	≥2.0	0~14	45~50	80
D113	H型	≥10.8	5~14	45~55	100

树脂预处理:首先取适量树脂放入250 mL烧杯中,再加入200 mL 2%的稀盐酸浸泡并搅拌3 h;洗脱树脂中的杂质,之后再用大量去离子水冲洗树脂,直至洗出液pH为中性即可。

将预处理后树脂加入到玻璃离子交换柱(15 cm×10 mm)中,使用流速控制仪将过滤后的氨浸液缓慢通入交换柱中,使用离子交换树脂选择性吸附氨浸液中的金属氨配合物;待氨浸液全部通过交换柱后,用ICP-OES测定吸附尾液中金属含量,计算吸附率。相关反应方程式如下^[18]:



式中:Me为Co或Ni;R-H为阳离子树脂(H代表出厂型号)。

吸附率计算公式如下:

$$x = \frac{\rho_0 - \rho_c}{\rho_0} \times 100\%. \quad (8)$$

式中: x —吸附率,%; ρ_0 —氨浸液中金属质量浓度,mg/L; ρ_c —滤液中金属质量浓度,mg/L。

将吸附前、后树脂通过SEM-EDS、FT-IR及XPS进行表征,确定吸附机制。利用扫描电子显微镜对吸附前后的树脂形态进行表征。采用红外光谱仪对吸附前后树脂的化学结构和化学键进行表征。将样品分散在溴化钾(KBr)中,在4 000~400 cm⁻¹波数范围内记录光谱。采用X射线光电子能谱仪确定树脂的化学组成及表面发生的价态变化。

1.5 洗脱沉淀试验

采用5%盐酸对负载离子交换树脂进行柱式

洗脱,洗脱树脂吸附的钴和镍元素,得到含CoCl₂和NiCl₂的洗脱液,测定洗脱液中钴、镍含量,计算回收率。

采用沉淀法制备碳酸钴,以此回收金属钴^[19-20]。首先将洗脱液pH调至8.5,再将洗脱液及沉淀剂饱和碳酸钠溶液都加温至85℃,在搅拌条件下缓慢倒入圆底烧瓶中;待反应结束,将生成的碳酸钴沉淀置于100℃的干燥箱中陈化24 h,过滤后再将滤饼置于超声波分散仪中振动处理,以便更好地分散沉淀颗粒;再用85℃蒸馏水洗涤滤饼,洗涤同时通入CO₂纯化产物;将洗涤后的滤饼放入150℃的真空干燥箱中干燥3 h后进行二次洗涤,直至洗涤液中无Cl⁻存在;再将产品放入150℃的真空干燥箱中干燥3 h,得到高纯度的碳酸钴产品。

采用碳酸盐沉淀法从洗脱液中制备碳酸钴的反应方程式如下:



1.6 测定与表征

通过SEM、XRD表征碳酸钴产品。采用扫描电子显微镜对产品形貌进行分析,观察其结晶状况。采用X射线衍射仪,在电压40 kV、电流40 mA、扫描范围 2θ 为10°~80°条件下,用Cu K α 射线观察碳酸钴产品的晶体结构。

2 试验结果与讨论

2.1 正极材料的氨浸

2.1.1 NH₄Cl浓度对金属浸出率的影响

在反应温度140℃、(NH₄)₂SO₃浓度0.5 mol/L、固液质量体积比为20/1(g/L,下同)、反应时间50 min条件下,NH₄Cl浓度对金属浸出率的影响如图3所示。

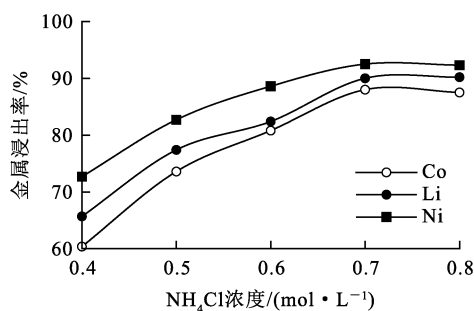


图 3 NH_4Cl 浓度对 3 种金属浸出率的影响
Fig. 3 Effect of NH_4Cl concentration on leaching rate of three metals

由图 3 可知: NH_4Cl 浓度从 0.4 mol/L 升至 0.7 mol/L 时,镍、钴、锂浸出率均显著升高;但当 NH_4Cl 浓度从 0.7 mol/L 进一步升至 0.8 mol/L 时,镍浸出率呈现上升趋势,但变化不明显,而钴浸出率呈下降趋势,这是因为在浸出过程中,过量的氯化铵水解呈酸性, pH 下降会抑制反应的进行^[21]。因此,最终选定 NH_4Cl 浓度为 0.7 mol/L。

2.1.2 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 浓度对金属浸出率的影响

在反应温度 140 °C、 NH_4Cl 浓度 0.7 mol/L、固液质量体积比 20/1、反应时间 50 min 条件下, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 浓度对金属浸出率的影响如图 4 所示。

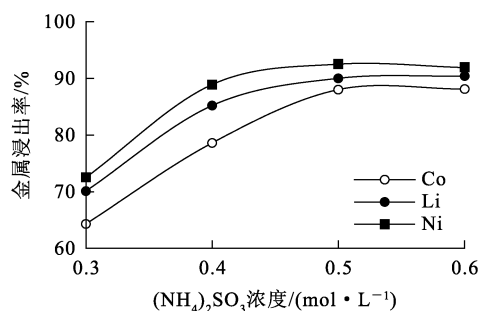


图 4 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 浓度对 3 种金属浸出率的影响
Fig. 4 Effect of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ concentration on leaching rate of three metals

由图 4 可知: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 浓度从 0.3 mol/L 升至 0.5 mol/L 时,镍、钴、锂浸出率均显著升高; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 浓度超过 0.5 mol/L 后,锂、钴浸出率趋于平缓,镍浸出率略有下降。这可能是由于浸出液 pH 随氨用量的增加而升高^[22],而镍在强碱性环境下会生成 NiO ,进而导致镍浸出率下降,如图 5(a) 所示^[23]。当 pH 超过 12 时,钴氨配合物不能稳定存在,因此,要使钴形成稳定的钴氨配合物,需控制氨浸液 pH 在 10 左右,如图 5(b) 所示^[23]。因此,最终选定 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 浓度为 0.5 mol/L,以平衡还原能力与配合稳定性之间的矛盾。

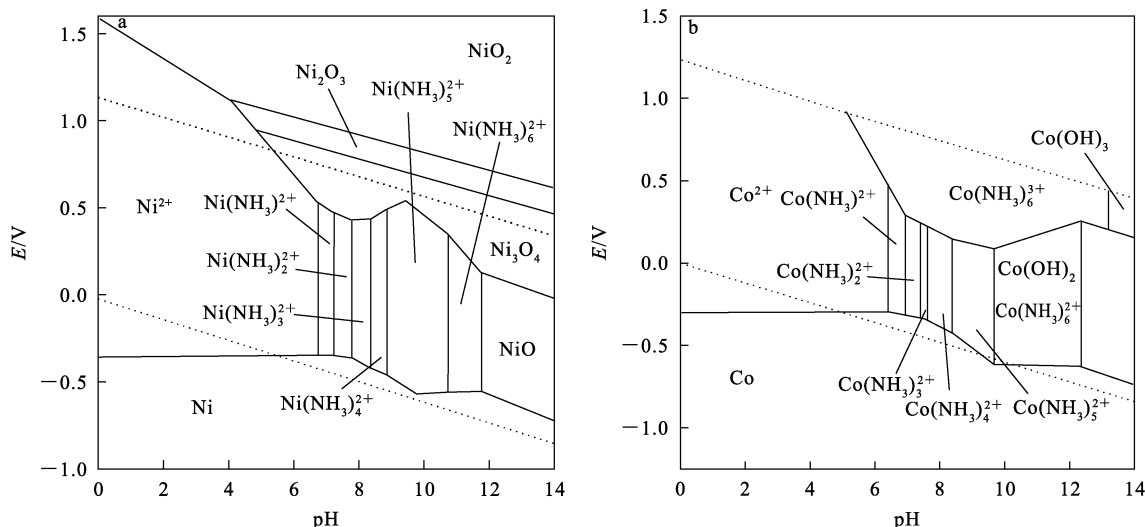


图 5 Ni- NH_3 - H_2O 系 (a)、Co- NH_3 - H_2O 系 (b) 的 E-pH 关系^[23]
Fig. 5 E-pH relationship of Ni- NH_3 - H_2O (a) and Co- NH_3 - H_2O (b)^[23]

2.1.3 反应温度对金属浸出率的影响

在 NH_4Cl 浓度 0.7 mol/L、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 浓度 0.5 mol/L、固液质量体积比 20/1、反应时间 50 min 条件下,反应温度对金属浸出率的影响如图 6 所示。

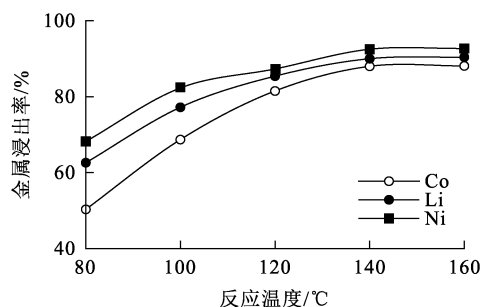


图 6 反应温度对 3 种金属浸出率的影响
Fig. 6 Effect of reaction temperature on leaching rate of three metals

由图 6 可知:随反应温度升高,镍、钴、锂浸出率均逐渐升高;温度在 140~160 °C 范围内,镍、钴、锂浸出率逐渐趋于平稳。这是因为温度是影响化学反应速率的重要因素之一,温度越高,原料颗粒与浸出剂碰撞概率越大;此外,升温还能加速金属离子在浸出体系中的扩散和传质,从而影响浸出动力学^[10]。为保证金属钴回收率,同时减少氨水挥发,最终选定反应温度为 140 °C。

2.1.4 反应时间对金属浸出率的影响

在 NH_4Cl 浓度 0.7 mol/L、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 浓度 0.5 mol/L、反应温度 140 °C、固液质量体积比 20/1 条件下,反应时间对金属浸出率的影响如图 7 所示。

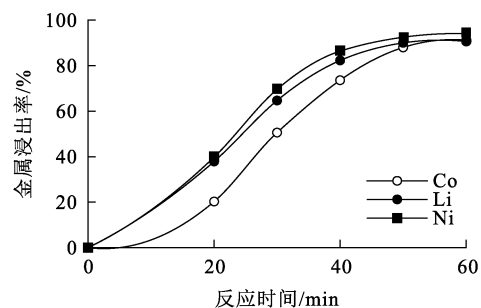


图 7 反应时间对 3 种金属浸出率的影响
Fig. 7 Effect of reaction time on leaching rate of three metals

由图 7 可知,随反应时间延长,镍、钴、锂浸出率

先升高而后趋于平稳:在 0~50 min 内,钴、锂、镍浸出率逐渐升高,并在 50 °C 时分别达 88.0%、90.0%、92.5%;之后继续延长反应时间,3 种金属浸出率升幅较小。综合考虑,最终选定反应时间为 50 min。

2.1.5 固液质量体积比对金属浸出率的影响

在 NH_4Cl 浓度 0.7 mol/L、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 浓度 0.5 mol/L、反应温度 140 °C、反应时间 50 min 条件下,固液质量体积比对金属浸出率的影响如图 8 所示。

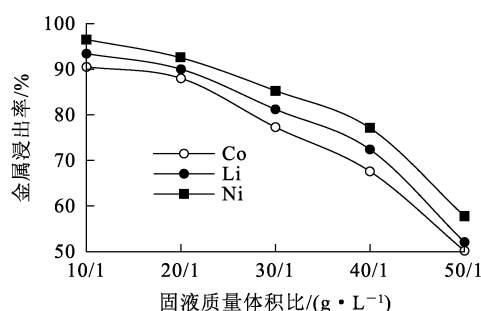


图 8 固液质量体积比对 3 种金属浸出率的影响
Fig. 8 Effect of solid mass to liquid volume ratio on leaching rate of three metals

由图 8 可知:随固液质量体积比增大,钴、锂、镍浸出率均逐渐下降;当固液质量体积比为 10/1 时,钴、锂、镍浸出率最大,分别为 90.5%、93.4%、96.5%。这是因为固液质量体积比越小越利于浸出,因其可强化传质,推动反应正向进行,稀释产物,优化流动性,进而提升金属浸出率;但固液质量体积比过小会增加浸出剂用量和处理成本,因此有必要对该条件进行优化。由图 8 还可看出,固液质量体积比从 10/1 优化至 20/1 时,钴浸出率仅下降 2.5%,但试验中发现此时溶剂成本可减少 50%,整体效益提升显著。因此,综合考虑,最终选定固液质量体积比为 20/1。

通过上述单因素试验确定氨浸最佳工艺参数为:反应温度 140 °C, NH_4Cl 浓度 0.7 mol/L、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 浓度 0.5 mol/L、反应时间 50 min、固液质量体积比 20 g/1 L。在该条件下,Co、Li、Ni 浸出率分别为 88.0%、90.0%、92.5%。浸出液经过滤后进行酸化处理,适当降低氨浸液 pH,以利于提高后续树脂对金属的吸附率。浸出液中 Co、Li、Ni 的氨配合物质量浓度分别为 3.08、8.23、1.63 g/L。

2.2 离子交换树脂吸附钴

2.2.1 不同型号离子交换树脂对钴吸附量的影响

在氨浸液流量 1 mL/min、吸附温度 30 °C、树脂用量 40 g 条件下,不同型号树脂对金属吸附量的影响如图 9 所示。

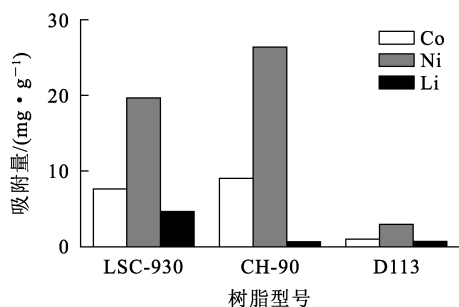


图 9 不同型号离子交换树脂对 3 种金属吸附量的影响
Fig. 9 Effect of different types of ion exchange resins on adsorption capacity of three metals

由图 9 可知,3 种树脂对金属离子的吸附性能存在明显差异,CH-90 树脂对金属离子的吸附效果最好,镍、钴、锂吸附量分别为 26.378、9.06、0.655 mg/g;其次是 LSC-930 树脂,而 D113 树脂的吸附效果最差;此外,不同金属离子的吸附量也存在显著差异,其中镍吸附量最高,钴次之,锂吸附量最低。产生上述差异的根源主要在于不同树脂的结构特性不同,且对金属的选择性能方面也有差别。

使用自动气体吸附仪对树脂结构进行探究,基于 BET 模型计算比表面积,采用 NL-DFT 模型分析孔径分布,通过 BJH 模型计算介孔体积。不同型号离子交换树脂的比表面积、孔参数分析结果见表 3。

表 3 不同型号离子交换树脂比表面积、孔参数分析结果
Table 3 Analysis results of specific surface area and pore parameters of different types of ion exchange resins

树脂型号	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	吸附平均 孔径/nm	总孔体积/ (cm ³ ·g ⁻¹)
LSC-930	5.240	3.846	0.064
CH-90	26.451	15.31	0.481
D113	1.934	10.134	0.017

由表 3 可知:CH-90 树脂的比表面积和总孔体积均高于 LSC-930 和 D113。这表明 CH-90 树脂表面有更多的活性吸附位点,能与镍、钴离子充分接触,进而提升对镍、钴离子的吸附量;CH-90 树

脂总孔体积较大,则意味着树脂内部可储存更多的镍、钴离子,特别是在动态吸附过程中,能够延长穿透时间,从而提高镍、钴离子的整体吸附量。

不同型号离子交换树脂的结构特性对比见表 4。可知:CH-90 树脂是一种巨孔型树脂,具有亚氨基二乙酸官能团,对重金属离子具有高选择性,能够在复杂溶液中优先吸附二价金属离子,且其结构呈巨孔状,可提供更为优越的离子扩散性能;相比之下,LSC-930 树脂虽也属于大孔型整合离子树脂,同样具有亚氨基二乙酸官能团,对特定金属离子具有选择性吸附能力,但其在复杂体系中对镍、钴离子选择性不如 CH-90 树脂突出^[24],这可能是因为 CH-90 树脂的巨孔结构提供了更优越的离子扩散性能,从而在复杂体系中表现出更高的选择性;D113 树脂是大孔型弱酸性阳离子交换树脂,具有羧基官能团,由于其官能团与金属离子形成的配合物稳定性相对较低,导致其吸附率不及 CH-90 和 LSC-930 树脂。综合考虑,选用 CH-90 进行后续吸附试验。

表 4 不同型号离子交换树脂的结构特性对比
Table 4 Comparison of structural characteristics of different types of ion exchange resins

树脂 型号	物理结构 类型	官能团	骨架材料
LSC-930	大孔型	亚氨基二乙酸 (-NH-(CH ₂ COOH) ₂)	交联聚苯乙烯
CH-90	巨孔型	亚氨基二乙酸 (-NH-(CH ₂ COOH) ₂)	交联聚苯乙烯
D113	大孔型	羧基(-COOH)	交联丙烯酸共聚物

试验中发现,经离子交换树脂的选择性吸附后,大量锂离子仍留在滤液中,树脂中锂质量分数仅为镍的 3.8% 左右,因此在后续因素分析中不再考虑锂含量对钴回收的影响。

2.2.2 吸附温度对金属吸附量的影响

取 40 g CH-90 树脂,在氨浸液流量 1 mL/min 条件下,考察吸附温度对金属吸附量的影响,结果如图 10 所示。可知:吸附温度为 20 °C 时,钴、镍吸附量均最大;随吸附温度升高,二者的吸附量均减小。这可能是因为该反应为放热反应,升高温度会使 CH-90 树脂与二价金属反应的化学平衡向吸热反应方向进行,从而导致钴、镍吸附量减小。所以,在实际应用中,为获得最佳的树脂吸附效果,应避免液流温度过高,将吸附温度控制在 20~40 °C 之间即可。

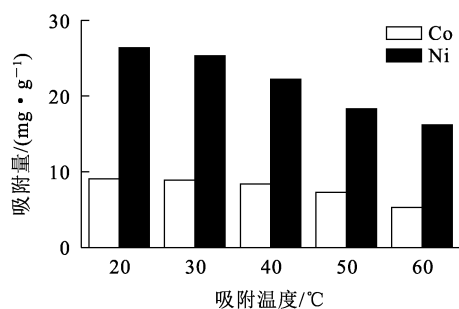


图 10 吸附温度对 2 种金属吸附量的影响
Fig. 10 Effect of adsorption temperature on adsorption capacity of two metals

2.2.3 CH-90 树脂对金属元素的吸附机制探讨

2.2.3.1 SEM-EDS 分析

CH-90树脂吸附金属元素前、后的SEM照片

如图 11 所示,EDS 分析结果如图 12 所示。由图 11 看出:CH-90 交换树脂表面光滑,且存在一些小孔,吸附金属后表面明显出现一些附着物。由图 12 可知,CH-90树脂吸附前仅检测到 N 元素,吸附后则可检测到 Co 和 Ni,表明树脂成功吸附了这 2 种元素。

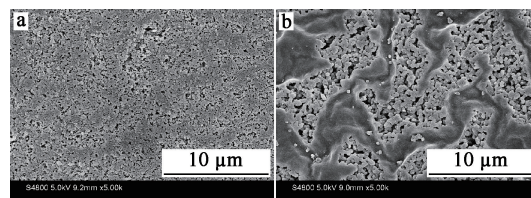


图 11 CH-90 树脂吸附金属元素前(a)、后(b)的 SEM 照片
Fig. 11 SEM photos of CH-90 resin before (a) and after (b) adsorption of metals

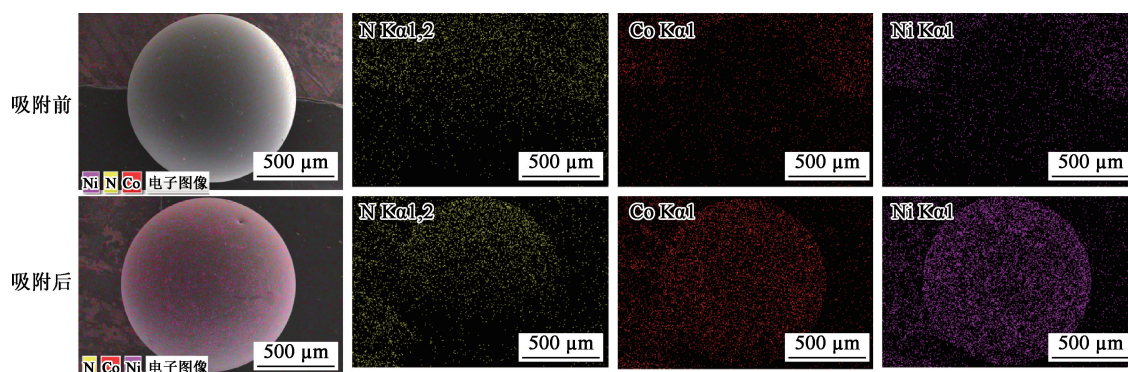


图 12 CH-90 树脂吸附金属元素前、后的 EDS 分析结果
Fig. 12 EDS analysis results of CH-90 resin before and after adsorption of metals

2.2.3.2 FT-IR 分析

CH-90 树脂吸附金属元素前、后的红外光谱如图 13 所示。可知:位于 2924 cm^{-1} 处的振动峰是由甲基(CH_3)与亚甲基(CH_2)中 C—H 不对称伸缩振动引起的;在波数 3425 cm^{-1} 处的峰是树脂的亚氨基二乙酸基团($-\text{NH}-(\text{CH}_2\text{COOH})_2$)中 O—H 伸缩振动所引发; 1599 cm^{-1} 处的峰与树脂中羰基 C=O 有关联;在 1398.6 cm^{-1} 处的峰对应 C—O—O 的伸缩振动; 1312 cm^{-1} 处的峰对应 C—O 键的伸缩振动;吸附后树脂的红外光谱中出现了多个新峰, 423 cm^{-1} 处的吸收峰对应钴氨配合物与树脂发生离子交换后形成的 Co—O 伸缩振动,说明 Co 与 O 发生了相互作用^[25-26];而 1312 cm^{-1} 处的 C—O 峰消失,表明极性基团上的 Na^+ 脱离,之后极性基团与 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 形成配位键。

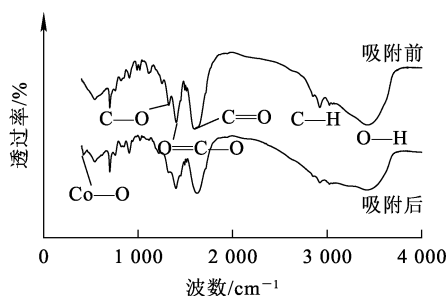
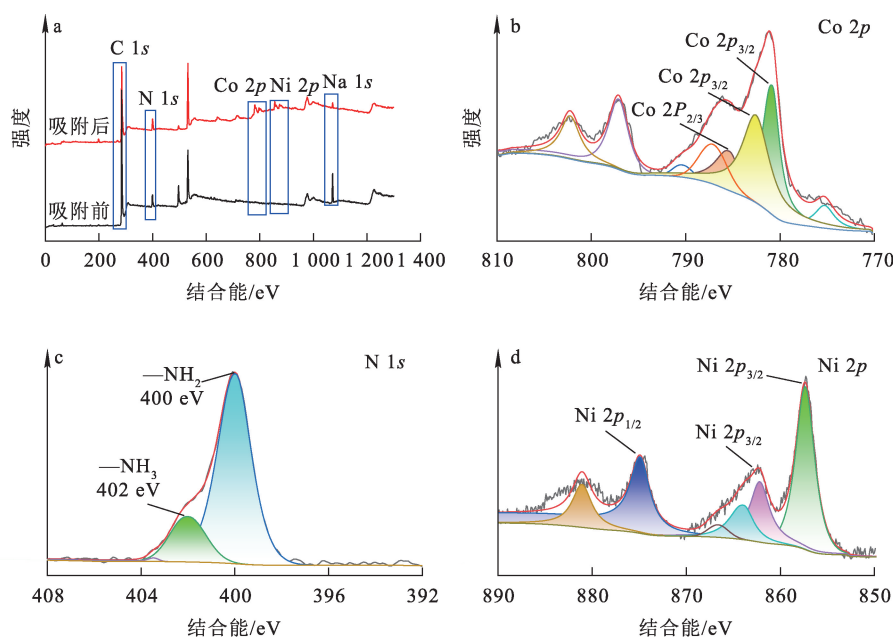


图 13 CH-90 树脂吸附金属元素前、后的红外光谱
Fig. 13 Infrared spectra of CH-90 resin before and after adsorption of metals

2.2.3.3 XPS 分析

CH-90 树脂吸附金属元素前、后的 XPS 分析结果如图 14 所示。



a—吸附前、后树脂的全 XPS 光谱;b—吸附后树脂的 Co 2p 的 XPS 分峰拟合光谱;
c—吸附后树脂的 N 1s 的 XPS 分峰拟合光谱;d—吸附后树脂的 Ni 2p 的 XPS 分峰拟合光谱。

图 14 CH-90 树脂吸附金属元素前、后的 XPS 光谱

Fig. 14 XPS spectra of CH-90 resin before and after adsorption of metals

2.3 洗脱沉淀

2.3.1 洗脱

洗脱液中钴、镍质量及洗脱率见表 5。可以看出,镍、钴洗脱率均可达 99%。钴镍氨配合物具有较高的稳定性,但以盐酸为洗脱剂时,因氢离子与氨分子之间结合能力较强,使得配合物发生解离,逐渐置换出金属离子,并形成游离的金属离子进入溶液,最终得到 CoCl_2 和 NiCl_2 的洗脱液。

表 5 洗脱前、后镍钴质量及洗脱率

Table 5 Nickel and cobalt contents before and after elution and elution rate

金属元素	树脂中金属质量/mg	洗脱液中金属质量/mg	洗脱率/%
Co	362.41	358.81	99
Ni	1 055.11	1 044.56	99

2.3.2 沉淀

用饱和碳酸钠溶液对洗脱液中的钴进行沉淀回收。经沉淀、陈化、过滤、洗涤、干燥后得到淡紫色晶状粉末。该粉末的 SEM 照片如图 15 所示, XRD 图谱如图 16 所示。由图 15、16 看出:粉末

颗粒的形貌较为一致,主要为球形和类球形^[27],粒径分布均匀,无明显团聚现象,呈结晶形态,与纯碳酸钴的特征结构一致;粉末的特征峰与标准碳酸钴的特征峰基本匹配,且未检测到其他杂质峰。

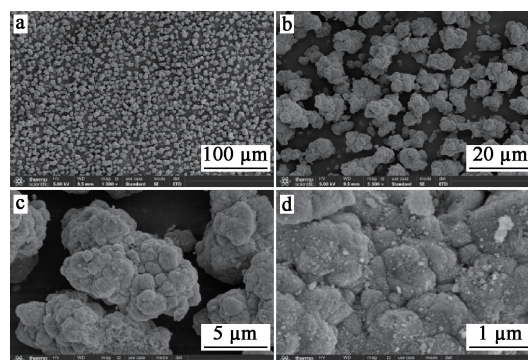


图 15 碳酸钴产品的 SEM 照片

Fig. 15 SEM photos of CoCO_3 product

取 0.1 g 回收的碳酸钴粉末,加入浓盐酸,反应后定容至 100 mL,用滤膜过滤后通过 ICP 检测仪器分析溶液中的钴浓度。同时取 0.1 g 标准碳

酸钴样品进行相同操作以测定钴浓度。由于市售标准碳酸钴纯度一般为 98%，因此，回收的碳酸钴纯度 y 计算公式如下：

$$y = \frac{\rho_1}{\rho_2/98\%} \times 100\% \quad (10)$$

式中： ρ_1 —回收碳酸钴粉末中钴质量浓度，mg/L； ρ_2 —标准碳酸钴中钴质量浓度，mg/L。

经计算可得，回收的碳酸钴纯度为 97.5%。

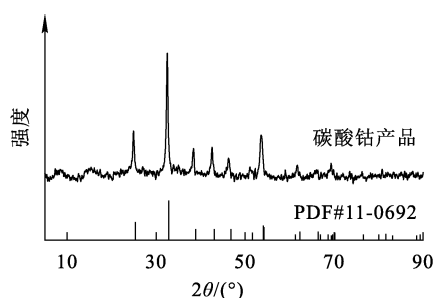


图 16 碳酸钴产品与标准碳酸钴的 XRD 图谱

Fig. 16 XRD patterns of CoCO_3 product and standard CoCO_3

3 结论

1) 使用复合氨浸体系 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{Cl}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$) 可有效浸出废旧三元锂电池中的镍、钴、锂，同时沉淀金属锰。在适宜条件下，镍、钴、锂浸出率分别为 92.5%、88.0%、90.0%。

2) 采用 LSC-930、CH-90、D113 离子交换树脂分别吸附氨浸液中的金属配合物离子，CH-90 的选择性吸附效果明显优于另外 2 种树脂，能有效吸附氨浸液中的镍钴。

3) 采用 SEM、FT-IR 及 XPS 探究了 CH-90 树脂的吸附机制，结果表明：钴是通过以 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_i]^{2+}$ 形式与树脂官能团中 Na^+ 交换，被吸附到树脂上，之后采用饱和碳酸钠沉淀洗脱液回收碳酸钴，纯度可达 97.5%。

4) 该工艺与传统的酸浸工艺相比，优点在于氨浸液与离子交换树脂都可重复使用，能有效避免资源浪费，减少环境污染，具有一定的推广价值；但离子交换树脂在碱性环境下的吸附性能不如酸性环境，吸附量较低，仍需进一步优化，开发性能更加优异的离子交换树脂；此外，对于其他可能影响金属回收率的因素，如 pH 和共存离子

等，在后续研究中需进一步优化。

参考文献：

[1] 袁榴艳, 马文略, 刘畅, 等. 中国锂电池回收利用产业发展形势、问题及建议[J]. 国际石油经济, 2024, 32(增刊 1): 77-83.
YUAN Liuyan, MA Wenlue, LIU Chang, et al. Research on the lithium battery recycling industry development situation, problems and recommendations in China[J]. International Petroleum Economics, 2024, 32(Sup. 1): 77-83.

[2] 王欣悦, 彭频. “双碳”背景下我国钴资源需求预测及分析[J]. 中国国土资源经济, 2024, 37(7): 83-89.
WANG Xinyue, PENG Pin. Forecast and analysis of cobalt resource demand in China under the background of “dual carbon”[J]. Natural Resource Economics of China, 2024, 37(7): 83-89.

[3] 张豪, 宋东祺, 闫庆康, 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.

[4] 张思宇, 谷昆泓, 鲁兵安, 等. 退役锂离子电池正极的湿法冶金回收工艺: 可持续技术的进展与应用[J]. 物理化学学报, 2024, 40(10): 9-25.
ZHANG Siyu, GU Kunhong, LU Bing'an, et al. Hydrometallurgical processes on recycling of spent lithium-ion battery cathode: advances and applications in sustainable technologies[J]. Acta Physico-Chimica Sinica 2024, 40(10): 9-25.

[5] CHEN X, CHEN Y, ZHOU T, et al. Hydrometallurgical recovery of metal values from sulfuric acid leaching liquor of spent lithium-ion batteries[J]. Waste Management, 2015, 38: 349-356.

[6] 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.

[7] 范培强, 童雄, 谢贤, 等. 湿法回收废旧锂电池正极材料中有价金属的研究进展[J]. 稀有金属, 2023, 47(9): 1274-1286.
FAN Peiqiang, TONG Xiong, XIE Xian, et al. Research status of separation and extraction of rubidium and cesium by organic adsorbents [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2023, 47(9): 1274-1286.

[8] 白一含, 苏梦, 王文哲, 等. 废旧三元锂离子电池正极材料的酸浸回收与再生试验研究[J]. 湿法冶金, 2024, 43(6): 624-629.

- BAI Yihan, SU Meng, WANG Wenzhe, et al. Acid leaching recovery and regeneration of waste ternary lithium ion battery cathode materials [J]. *Hydrometallurgy of China*, 2024, 43(6): 624-629.
- [9] WANG S, WANG C, LAI F, et al. Reduction-ammoniacal leaching to recycle lithium, cobalt, and nickel from spent lithium-ion batteries with a hydrothermal method: effect of reductants and ammonium salts[J]. *Waste Management*, 2020, 102: 122-130.
- [10] ZHENG X, GAO W, ZHANG X, et al. Spent lithium-ion battery recycling: reductive ammonia leaching of metals from cathode scrap by sodium sulphite[J]. *Waste Management*, 2017, 60: 680-688.
- [11] ZHANG K F, LIANG H L, ZHONG X C, et al. Recovery of metals from sulfate leach solutions of spent ternary lithium-ion batteries by precipitation with phosphate and solvent extraction with P507 [J]. *Hydrometallurgy*, 2022. DOI: 10.1016/j.hydromet.2022.105861
- [12] LI H, FU Y T, LIANG J L, et al. Electrochemical mechanism of recovery of nickel metal from waste lithium ion batteries by molten salt electrolysis[J]. *Materials*, 2021, 14(22). DOI:10.3390/ma14226875.
- [13] CHIU K L, CHEN W S. Recovery and separation of valuable metals from cathode materials of spent lithium-ion batteries (LIBs) by ion exchange[J]. *Science of Advanced Materials*, 2017, 9(12): 2155-2160.
- [14] DU Z Y, CHEN J L, WANG S J, et al. Recovery of metal ion resources from waste lithium batteries by in situ electro-leaching coupled with electrochemically switched ion exchange[J]. *Waste Management*, 2023, 175: 42-51.
- [15] 孙晖, 朱延玮. 氢电导率表计树脂再生及预处理研究[J]. *新型工业化*, 2022, 12(10): 219-222.
- SUN Hui, ZHU Yanwei. Research on resin regeneration and pretreatment of hydrogen conductivity meters[J]. *The Journal of New Industrialization*, 2022, 12(10): 219-222.
- [16] YANG S L, SHI Y, LI Q Y, et al. Efficient separation of Fe and Li from spent LiFePO_4 materials and preparation of high-performance P-C/FeS anode material by cation exchange resin[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 476. DOI:10.1016/j.cej.2023.146554.
- [17] ZUNIGA M, PARADA L F, ASSELIN E. Leaching of a limonitic laterite in ammoniacal solutions with metallic iron[J]. *Hydrometallurgy*, 2010, 104(2): 260-267.
- [18] TRAN T T, LEE M S. Ion Exchange for the purification of Co(II) or Ni(II) from acidic and ammonia solutions in the recycling of spent lithium-ion batteries[J]. *Korean Journal of Metals and Materials*, 2022, 60(12): 902-911.
- [19] 赖雪飞. 低氯碳酸钴的制备工艺研究[D]. 成都: 四川大学, 2006.
- [20] KATSI API A, TSAKIRIDIS P E, OUSTADAKIS P, et al. Cobalt recovery from mixed Co-Mn hydroxide precipitates by ammonia-ammonium carbonate leaching[J]. *Minerals Engineering*, 2010, 23(8): 643-651.
- [21] 陈宁, 郑凤, 左周. 氯化铵浸取电石渣中钙离子的研究[J]. *广东化工*, 2024, 51(15): 7-9.
- CHEN Ning, ZHENG Feng, ZUO Zhou. Study on the leaching of calcium ions from carbide slag with ammonium chloride[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2024, 51(15): 7-9.
- [22] LIU X, HUANG K, XIONG H, et al. Ammoniacal leaching process for the selective recovery of value metals from waste lithium-ion batteries[J]. *Environmental Technology*, 2023, 44(2): 211-225.
- [23] MENG X H, HAN K N. The Principles and applications of ammonia leaching of metals: a review[J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 1996, 16(1): 23-61.
- [24] 吕晨良, 肖鹏涛. 三元前驱体应用 Tulsimer 螯合树脂回收镍钴技术研究[J]. *山东化工*, 2023, 52(8): 57-61.
- LYU Chenliang, XIAO Pengtao. Study on recovery of nickel and cobalt from ternary precursor by Tulsimer chelate resin[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2023, 52(8): 57-61.
- [25] 汤建平. 大孔膦酸树脂吸附钴离子的性能及其机理[J]. *陕西化工*, 2000(1): 38-40.
- TANG Jianping. Studies on the adsorption behaviors and mechanism of macro porous phosphonic acid resin for cobalt(II) ions[J]. *Applied Chemical Industry*, 2000(1): 38-40.
- [26] DONG Z L, JIANG T, XU B, et al. Adsorption behaviors and mechanisms of gold recovery from thiosulfate solution by ion exchange resin [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2024, 34(10): 3372-3385.
- [27] 杜晗, 陈立群, 黄苏勇. 液相沉淀法制备超细碳酸钴的工艺研究[J]. *生物化工*, 2022, 8(1): 48-50.
- DU Han, CHEN Liqun, HUANG Suyong. Direct liquid phase precipitation legal preparation ultrafine spherical cobalt carbonate [J]. *Biological Chemical Engineering*, 2022, 8(1): 48-50.

Recovering of Cobalt from Waste Lithium-ion Batteries by Ammonia Leaching—Ion Exchange Resin Adsorption Method

LI Jinrong¹, LIU Xiang², HU Qingxi¹, LI Zepeng¹, CHEN Wei¹, CHEN Yongjin¹

(1. State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China;

2. Guangzhou Maiyuan Technology Co., Ltd., Guangzhou 510700, China)

Abstract: In view of the problem of secondary environmental pollution caused by acid leaching system for recycling waste lithium cathode materials, a green leaching system for obtaining cobalt carbonate with high efficiency was studied. The cobalt from waste lithium batteries was recovered by ammonia leaching—ion exchange resin method. The results show that under the conditions of ammonia concentration of 5 mol/L, NH_4Cl concentration of 0.7 mol/L, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ concentration of 0.5 mol/L, temperature of 140 °C, liquid volume to solid mass ratio of 20 g/1 L and reaction time of 50 min, the leaching rates of Co, Li and Ni are 88.0%, 90.0% and 92.5%, respectively. Under the condition of temperature of 20 °C and flow rate of 1 mL/min, 150 mL of ammonia leaching solution is selectively adsorbed by 40 g CH-90 resin, and the adsorption capacity of Co is 9.06 mg/g. FT-IR, SEM and XPS characterization results show that cobalt is exchanged with Na^+ in the functional group of the resin and adsorbed on the resin in the form of $[\text{Co}(\text{NH}_3)_i]^{2+}$. CoCO_3 products with purity exceeding 97.5% are obtained by using sodium carbonate precipitation to recover cobalt carbonate, after elution, precipitation and impurity removal.

Key words: lithium battery; cobalt carbonate; ammonia leaching; ion exchange resin; adsorption; mechanism

本刊声明

本刊已加入《中国期刊全文数据库》(中国知网)、《中文科技期刊数据库》(维普网)、《中国核心期刊(遴选)数据库》(万方网)、《超星期刊数据库》(超星移动“域出版”平台)、钛学术智慧平台、中邮阅读网、博看网、美国化学文摘(CAS)、EBSCO数据库(EBSCO Information Services), 许可在其网站及其系列数据库产品中以数字化方式复制、发行、信息网络传播本刊全文。本刊所付稿酬包括上述各项目。作者向本刊投稿即视为同意我刊上述声明, 如有异议请在投稿时声明。