

# 双酮/磷酸酯萃取体系从废旧锂电池正极浸出液中分离有价元素试验研究

胡康<sup>1,2,3</sup>, 张利诚<sup>2,3</sup>, 马春梅<sup>2,3</sup>, 李丽娟<sup>2,3</sup>

- (1. 中国科学院 青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008;  
2. 青海省盐湖资源综合利用工程技术中心, 青海 西宁 810008;  
3. 中国科学院大学 化学工程学院, 北京 100049)

**摘要:**研究了采用双酮/磷酸酯萃取体系从废旧锂电池正极浸出液中分离有价元素,通过平衡萃取确定了双酮/磷酸酯萃取体系萃取分离钴、镍、锰、锂的最佳工艺条件。结果表明:双酮/磷酸酯萃取体系可通过工艺调控,有效实现废旧锂电池浸出液中钴镍锰和锂的分离;在优化条件下,钴、镍、锰萃取率均可达 99%,锂收率可达 95%以上。该法实现了单一萃取体系分离回收钴、镍、锰、锂,可为废旧三元锂电回收提供一条新的工艺路线。

**关键词:**废旧锂电池;溶剂萃取;双酮/磷酸酯萃取体系;钴;镍;锰;锂

**中图分类号:**TF803.24;TF826.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-2617(2025)04-0467-09

**DOI:**10.13355/j.cnki.sfyj.2025.04.005

锂离子电池(LIBs)具有优异的安全性能和卓越的电化学特性,作为一种可持续的清洁能源,已在电动汽车(EVs)和电子设备领域得到非常广泛的应用<sup>[1]</sup>。但由于动力电池使用寿命的限制,电动汽车销量的快速增长也导致报废锂离子电池数量逐渐增加。2020年,全球报废锂离子电池(LIBs)的总量接近 25 万 t,预计 2035 年将超过 676 万 t<sup>[2]</sup>。由于废旧锂电池中有价金属含量(镍 5%~10%、钴 20%、锂 5%~7%)远高于自然矿石,被视为重要的二次矿产资源。因此,高效、经济、环保地回收废旧锂离子电池中有价金属,对于资源循环利用和环境保护至关重要<sup>[3]</sup>。

目前,湿法已成为处理废旧锂离子电池的主流方法,具有处理规模灵活可控、对电池类型的兼容性强、能耗低及产品纯度高优点<sup>[4]</sup>。其中,应用最广泛的方法主要有硫酸浸出法和还原剂浸出法<sup>[5-9]</sup>。用硫酸浸出时,Al、Fe、Cu、Ni、Co、Mn、Li 等金属会一同进入浸出液,因此需先去除 Fe、Al、

Cu 等杂质元素后再回收 Ni、Co、Mn 和 Li 元素,最终得到相应的产品<sup>[10]</sup>。浸出液中有价元素分离主要有溶剂萃取、共沉淀、离子交换等工序。其中,溶剂萃取法因具有选择性高、回收率高、产品纯度高优点应用较为广泛。

萃取分离钴、镍、锰的体系主要有有机磷酸类、羟肟类和羧酸类体系。有机磷酸类萃取体系分离回收效果较好,钴、镍、锰回收率均可达 98%,因此应用较多<sup>[11-13]</sup>。但以上萃取体系对锂的萃取效果及选择性均较差,萃余液中通常含有一定量锂离子。为提升锂总收率,需引入新的萃取体系分离回收锂<sup>[14]</sup>,但在实际应用中不同萃取体系之间可能相互影响,造成萃取性能下降。有研究表明, $\beta$ -双酮萃取体系可从钴、镍、锰萃余液中回收锂,在优化工艺条件下,锂收率可达 90%以上。但目前关于  $\beta$ -双酮萃取体系萃取废旧电池中钴、镍、锰的研究鲜见报道。因此,试验研究了采用  $\beta$ -双酮协萃体系从废旧三元电池浸出液中分离钴、

**收稿日期:**2025-02-25

**基金项目:**国家自然科学基金青年项目(22208359);青海省应用基础研究项目(2024-ZJ-703);中科院青年创新促进会项目(2022438)。

**第一作者简介:**胡康(1999—),男,硕士研究生,主要研究方向为溶剂萃取。

**通信作者简介:**张利诚(1990—),男,博士,副研究员,主要研究方向为二次资源综合利用。E-mail:zhanglc@isl.ac.cn。

镍、锰、锂,通过对各平衡萃取参数的优化,实现单一萃取体系对不同有价金属元素的分离回收,避免不同萃取体系间的相互影响,从而为废旧锂电池中有价元素高效分离回收提供一种新方法。

## 1 试验部分

### 1.1 原料、试剂及仪器

原料:某锂电池回收企业的硫酸浸出液,其中 Cu、Al、Fe 等杂质已去除, pH=4.82,其主要化学组成见表 1。

表 1 废旧锂电浸出液主要化学组成  
Table 1 Main Composition of leaching solution of spent LIBs

of spent LIBs					g/L
Co <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Li <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
7.7	4.57	20.57	4.32	85.56	

试剂:烷基苯甲酰三氟丙酮(HTA),由中国科学院上海有机所合成;磷酸三丁酯(TBP)由武汉卡布达化工有限公司提供;溶剂油(GV-18A),由香港顾为科技有限公司提供;工业盐酸、氢氧化钠等试剂,购自西陇科学股份有限公司。

仪器:振荡混合器(SR-2DW),日本 TAITEC 公司;电感耦合等离子体发射光谱仪(iCAP7400),美国赛默飞世尔科技公司;原子吸收分光光度计(A3F-12),北京普析通用仪器有限责任公司;pH 计(S220),美国梅特勒托利多科技(中国)有限公司;分析天平(A 120 S),德国赛多利斯集团。

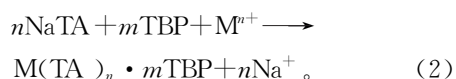
### 1.2 试验原理及方法

#### 1.2.1 试验原理

双酮化合物在碱性环境下发生烯醇互变,此时羟基氢可被溶液中金属离子置换,形成金属-有机配合物并进入有机相;但由于试验用料液中钴、镍、锰等金属离子无法在碱性溶液中存在,因此,为实现从偏酸性溶液中萃取金属离子,需对有机相进行预皂化。HTA 萃取剂的皂化机制如下:



皂化后萃取剂与具有给电子基团的协萃剂 TBP 共同作用萃取金属离子。协萃剂为配合物提供亲油基团,促进金属有机配合物进入有机相,其萃取机制如下:



式中, M 表示金属离子,包括 Co、Ni、Mn、Li。

#### 1.2.2 试验方法

有机相为 0.5 mol/L HTA+0.5 mol/L TBP+稀释剂。萃取过程先将浸出液与配制好的有机相在分液漏斗中充分混合,然后利用两相密度差静置分相,得到萃余液与负载有机相;将萃余液适当稀释后,测定其中金属离子浓度,并计算萃取率与分配比;负载有机相在分液漏斗中与 20% 硫酸按照  $V_o/V_a=1/1$  充分混合后,静置、分相得到反萃液,之后适当稀释,测定反萃液中离子浓度,计算萃取率 E、反萃取率 S、分配比 D 和分离因子  $\beta$  和皂化度 SD,计算公式见式(3)~(7):

$$E = \frac{\rho_{M,ini} - \rho_{M,aq}}{\rho_{M,ini}} \times 100\%; \quad (3)$$

$$S = \frac{\rho_{M,aqS} \times V_{aqS}}{\rho_{M,ini} \times V_{aq} - \rho_{M,aq} \times V_{aq}} \times 100\%; \quad (4)$$

$$D_M = \frac{\rho_{M,org}}{\rho_{M,aq}}; \quad (5)$$

$$\beta_B^A = \frac{D_{M,A}}{D_{M,B}}; \quad (6)$$

$$SD = \frac{c(\text{NaOH}) \times V(\text{NaOH})}{c(\text{HTA}) \times V_{org}} \quad (7)$$

式中: E—萃取率,%; S—反萃取率,%;  $D_M$ —元素 M 分配比;  $\beta_B^A$ —元素 A 和 B 分离系数; SD—皂化度,%;  $\rho_{M,ini}$ —水相中元素 M 初始质量浓度, g/L;  $V_{aq}$ —水相体积, mL;  $\rho_{M,aq}$ —萃余液中元素 M 质量浓度, g/L;  $\rho_{M,aqS}$ —反萃液中元素 M 质量浓度, g/L;  $V_{aqS}$ —反萃液体积, mL;  $\rho_{M,org}$ —萃取有机相中元素 M 质量浓度, g/L;  $\rho_{M,aq}$ —萃取水相中元素 M 质量浓度, g/L;  $c(\text{NaOH})$ —皂化碱液浓度, mol/L;  $V(\text{NaOH})$ —皂化碱液体积, mL;  $c(\text{HTA})$ —有机相中萃取剂浓度, mol/L;  $V_{org}$ —萃取有机相体积, mL。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 钴镍锰与锂的萃取分离

#### 2.1.1 溶液初始 pH 对萃取率的影响

双酮类化合物与过渡金属离子及碱土金属离子较易发生配位,其在特定 pH 范围内,可实现部分金属离子的萃取分离。为探究该萃取体系能否在偏酸性环境下萃取分离钴、镍、锰、锂等金属离子,以未皂化的 0.5 mol/L HTA+0.5 mol/L TBP 作萃取剂,在萃取相比  $V_o/V_a=2/1$ 、萃取时间 300 s 条件下,考察溶液初始 pH 对金属离子萃取率的影响,结果如图 1 所示。

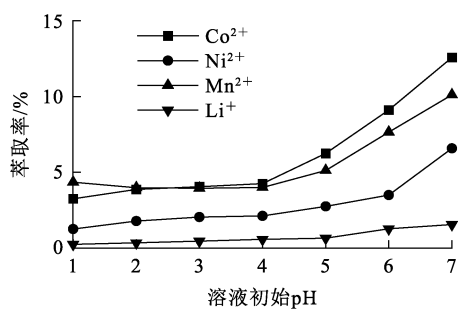


图 1 溶液初始 pH 对金属萃取率的影响  
Fig. 1 Effect of initial pH of solution on extraction rate of metal ions

从图 1 可知,溶液初始 pH 在 1~7 范围内,HTA/TBP 体系对钴、镍、锰、锂的萃取率均呈上升趋势,但萃取率均较低,不超过 15%。试验中发现,进一步升高 pH 会出现大量沉淀。可见通过调节 pH 难以实现金属离子的萃取分离,故考虑对有机相进行皂化预处理。

### 2.1.2 皂化度对萃取率的影响

试验选用 2 mol/L 氢氧化钠溶液对有机相进行预皂化,皂化度为 40%~100%。在  $V_o/V_a = 2/1$  条件下对浸出液中金属离子萃取 300 s,考察皂化度对金属离子萃取率的影响,结果如图 2 所示。

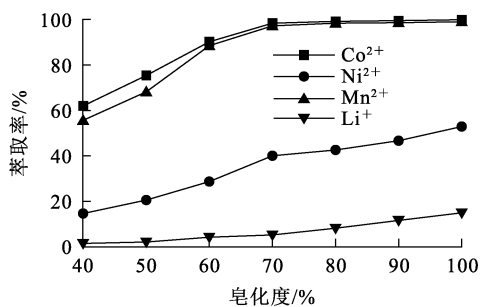


图 2 皂化度对金属离子萃取率的影响  
Fig. 2 Effect of saponification degree on extraction rate of metal ions

从图 2 可知:随皂化度增大,有机相对锰、钴的萃取率明显升高,当皂化度增至 70%时,锰、钴萃取率均达 99%;镍、锂萃取率也随皂化度增大而升高,但因溶液中同时存在锰、钴离子,使得萃取剂分子中的功能基团被锰、钴离子占据,导致皂

化后有机相对镍、锂的萃取率仍不高。考虑到皂化度超过 70%时,有机相对锂的共萃效果明显,易造成锂损失,因此,确定选择皂化度为 70%进行钴、锰、镍和锂的分离。

### 2.1.3 萃取相比对萃取率影响

以皂化度为 70%的萃取剂为有机相,浸出液为水相,在萃取时间 300 s 条件下,考察萃取相比  $V_o/V_a$  对金属离子萃取率的影响,结果如图 3 所示。

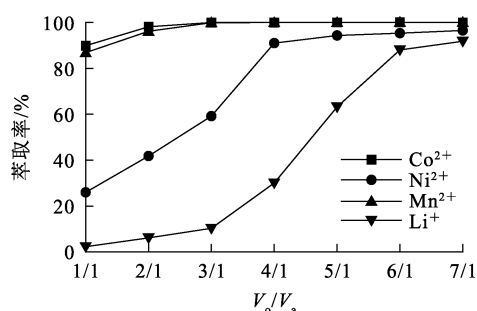


图 3 萃取相比  $V_o/V_a$  对金属离子萃取率的影响  
Fig. 3 Effect of phase ratio ( $V_o/V_a$ ) on extraction rate of metal ions

由图 3 可知:随萃取相比  $V_o/V_a$  增大,锰、钴萃取率先小幅升高后趋于稳定,但镍、锂萃取率明显升高;相比增至  $V_o/V_a = 3/1$  时,镍萃取率达 60%,锂萃取率约为 10%。综合考虑金属元素的收率和钴、锰、镍与锂的分离效果,选择萃取相比  $V_o/V_a = 3/1$  进行后续试验。

### 2.1.4 萃取时间对萃取率影响

选取皂化度 70%的萃取体系为有机相,在萃取相比  $V_o/V_a = 3/1$  条件下,考察萃取时间对金属离子萃取率的影响,结果如图 4 所示。

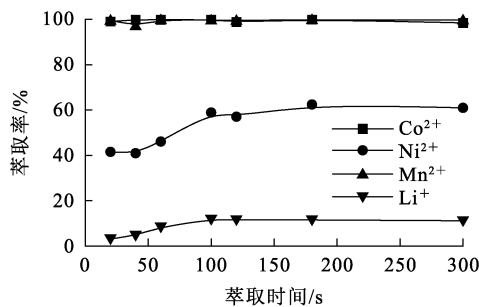


图 4 萃取时间对金属离子萃取率的影响  
Fig. 4 Effect of extraction time on extraction rate of metal ions

从图 4 可知:萃取体系对 4 种金属离子的萃取速率都较快,萃取 200 s 左右均达到萃取平衡状态,其中钴、锰萃取率均达 99%;继续延长萃取时间,金属离子萃取效果无明显提升。为保证萃取达到平衡状态,确定选择萃取时间为 300 s。

综上,以皂化度为 70% 的 0.5 mol/L HTA + 0.5 mol/L TBP 为萃取剂,在萃取相比 3/1、萃取时间 300 s 优化条件下进行萃取试验。负载有机相与萃余液组成见表 2。

表 2 负载有机相与萃余液的主要组成  
Table 2 Main composition of loaded organic phase and raffinate

项目	Co	Mn	Ni	Li
浸出液	7.7	4.57	20.57	4.32
一段萃余液	0.005	0.007	4.63	4.03
一段负载有机相	2.57	1.52	5.31	0.10

从表 2 看出:萃余液中钴、锰质量浓度低于 0.01 g/L,经计算可知,钴、锰萃取率均达 99% 以上,此时锂萃取率约为 7%。说明萃取可实现钴、锰的有效回收与分离。萃余液中的镍、锂可通过二段萃取进一步分离。

### 2.2 一段负载有机相中钴镍锰和锂的反萃取分离

由于负载有机相中锂质量浓度仅为 0.1 g/L,为了降低锂损失,试验选用较低浓度酸溶液(2% 硫酸)作为反萃剂,先从负载有机相中反萃取锂,之后再反萃取其他金属离子。在反萃取 300 s 条件下,反萃取相比  $V_o/V_a$  对金属离子反萃取率的影响如图 5 所示。可知:在不同反萃取相比下,锂反萃取率均可达 95% 以上;但钴、镍、锰离子反萃取率随反萃取相比  $V_o/V_a$  增大先降低后趋于稳定。

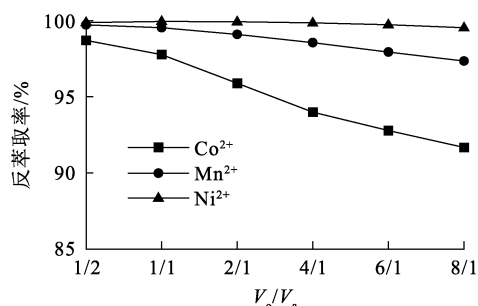


图 6 反萃取相比  $V_o/V_a$  对钴、镍、锰离子富集回收的影响

Fig. 6 Effect of stripping ratio on enrichment and recovery of Co, Ni and Mn ions

说明采用 2% 硫酸可实现降低锂损失的目的。

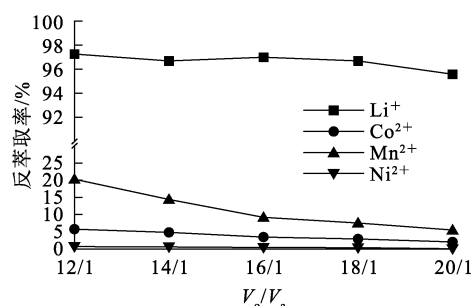


图 5 反萃取相比  $V_o/V_a$  对金属离子反萃取率的影响

Fig. 5 Effect of phase ratio ( $V_o/V_a$ ) on stripping rate of metal ions

反萃取锂后的负载有机相和反萃取液的主要化学组成见表 3。其中,有机相中锂几乎完全洗脱,而反萃液可以回兑到原料液中进行循环利用,从而提升有价元素的综合利用率。为提升各金属回收率,确定反萃取锂的最优相比为  $V_o/V_a = 20/1$ 。

表 3 反萃取锂后的负载有机相与反萃取液的主要组成  
Table 3 Main components of loaded organic phase and stripping solution after lithium stripping

项目	Co	Mn	Ni	Li
一段反萃取液	1.09	1.65	0.24	1.74
反萃取锂后的负载有机相	2.52	1.44	5.15	0.005

针对反萃取锂后的负载有机相,试验选用浓度较高的酸溶液(20% 硫酸)作为反萃剂,进一步反萃取钴、镍、锰离子。在反萃取 300 s 条件下,反萃取相对钴、镍、锰离子反萃取富集回收的影响如图 6 所示。

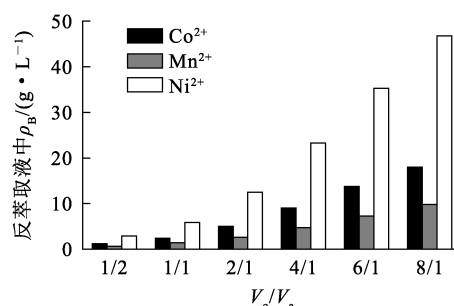


图 6 反萃取相比  $V_o/V_a$  对钴、镍、锰离子富集回收的影响

Fig. 6 Effect of stripping ratio on enrichment and recovery of Co, Ni and Mn ions

从图 6 看出:随反萃取相比增大,钴、锰反萃取率明显降低,镍反萃取率几乎不变,反萃取液中金属离子质量浓度均呈升高趋势。为得到浓度较高的钴镍锰富集液,为方便后续操作,试验确定反萃取相比  $V_o/V_a=8/1$ ,此时钴、镍、锰反萃取率分别为 91.7%、99.5% 和 97.4%。

### 2.3 一段萃余液中镍、锂的萃取分离

#### 2.3.1 皂化度对镍、锂分离的影响

从表 2 可知,经过一段萃取,萃余液中钴、锰离子质量浓度已低于 0.01 g/L,但镍、锂离子质量浓度仍较高,为提高有价金属离子的综合利用率,对萃余液中镍锂进行萃取分离与深度回收。同样以 0.5 mol/L HTA+0.5 mol/L TBP 作为萃取有机相,在萃取相比  $V_o/V_a=2/1$ 、萃取时间 300 s 条件下,通过调节有机相皂化度,实现镍与锂的分离与回收。皂化度对镍、锂分离的影响如图 7 所示。

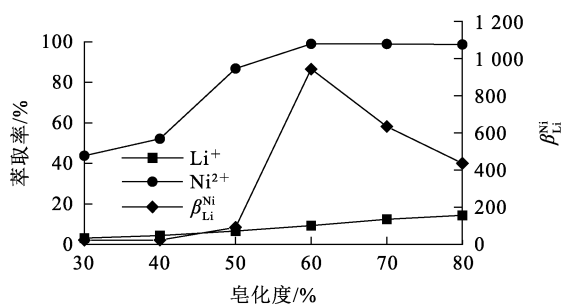


图 7 有机相皂化度对镍、锂分离的影响

Table 7 Effect of saponification degree of organic phase on Ni, Li separation

从图 7 可知:随有机相皂化度增大,锂萃取率仅有小幅升高,而镍萃取率升高幅度较大,这是镍对有机相中官能团的占位一定程度上抑制了锂的萃取所致;皂化度增至 60% 时,镍、锂分离系数达最大。综合考虑镍、锂分离效果,试验确定以皂化度 60% 进行萃取相比条件试验。

#### 2.3.2 萃取相对镍、锂分离的影响

以皂化度 60% 的 0.5 mol/L HTA+0.5 mol/L TBP 作为萃取有机相,在萃取时间 300 s 条件下,通过改变萃取相比  $V_o/V_a$  实现镍、锂的分离,试验结果如图 8 所示。可知:镍、锂萃取率及二者分离系数均随萃取相比  $V_o/V_a$  减小而呈明显下降趋势; $V_o/V_a=1/1$  时,镍萃取率达 99%, 锂萃取率为

9.8%, 镍锂分离系数可达 950, 此条件下可实现镍与锂的有效分离。

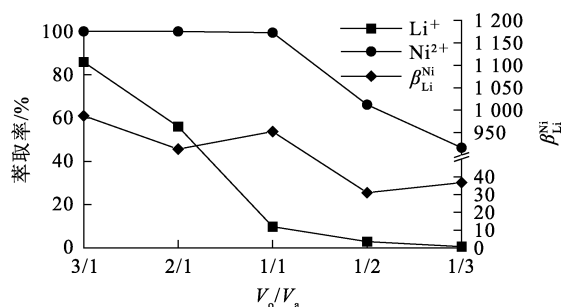


图 8 萃取相比  $V_o/V_a$  对镍、锂分离的影响

Fig. 8 Effect of phase ratio ( $V_o/V_a$ ) on Ni, Li separation

镍、锂分离后的负载有机相和萃余液组成见表 4。可知:萃取分离镍、锂后得到的二段萃余液中,钴、锰质量浓度降至 0, 已萃取完全,镍质量浓度低于 0.05 g/L; 二段萃余液中主要离子为锂和钠, 后续锂可采用相同体系实现萃取分离。

表 4 萃取分离镍、锂后负载有机相与萃余液的组成

Table 4 Main composition of loaded phases and raffinate after extraction of Ni and Li g/L

项目	Co	Mn	Ni	Li	Na
一段萃余液	0.005	0.007	4.63	4.02	20.4
二段萃余液	0	0	0.04	3.59	42.3
二段负载有机相	0.005	0.007	4.59	0.43	0.2

#### 2.3.3 镍的反萃取

采用 20% 硫酸在反萃取温度为室温、反萃取时间 300 s 条件下对二段负载有机相中的镍离子进行反萃取,考察反萃取相比对镍离子反萃效果的影响,结果如图 9 所示。

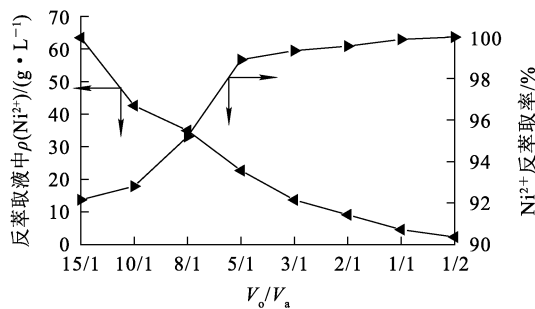


图 9 反萃取相比  $V_o/V_a$  对镍反萃的影响

Fig. 9 Effect of phase ratio ( $V_o/V_a$ ) on stripping of Ni

从图 9 可知:随反萃取相比减小,镍反萃取率升高,但反萃取富集效应降低,反萃取液中镍浓度逐渐降低;反萃取相比  $V_o/V_a$  增至 8/1 时,镍反萃取率升至 95%,反萃取液中镍离子质量浓度降至 35 g/L;继续增加反萃取相比  $V_o/V_a$ ,镍反萃取率仅有小幅升高。因此,综合考虑,确定最佳反萃取相比  $V_o/V_a=8/1$ 。

### 2.4 锂的萃取富集

用皂化度 70% 的 0.5 mol/L HTA+0.5 mol/L TBP 作为有机相,萃取二段萃余液中的锂,在萃取温度为室温、萃取时间 300 s 条件下,考察萃取相比  $V_o/V_a$  对锂萃取效果的影响,结果如图 10 所示。

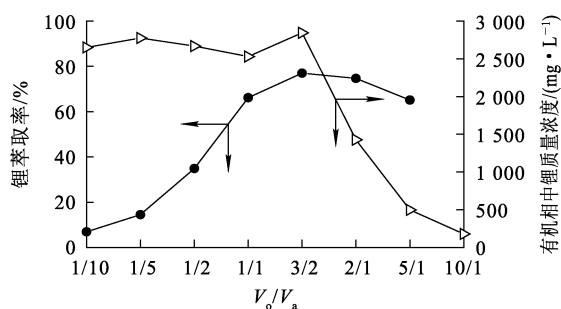


图 10 萃取相比对锂萃取的影响

Fig. 10 Effect of phase ratio on extraction of Li

从图 10 可知:随萃取相比  $V_o/V_a$  增大,锂的单级萃取率升高; $V_o/V_a$  增至 3/2 时,锂的单级萃取率可达 75% 以上。根据文献<sup>[14]</sup>方法,进行三级逆流萃取,得到 5 组串级萃取余液,计算得到锂的总萃取率达 95% 以上,试验结果见表 5。

表 5 三级逆流萃取锂的试验结果

Table 5 Test results of three-stage countercurrent extraction of Li

串级萃取 萃余液	尾液中 $\rho(\text{Li}^+)/$ ( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	有机相中 $\rho(\text{Li}^+)/$ ( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$\text{Li}^+$ 萃取 率/%
1	0.12	2.31	96.6
2	0.15	2.29	95.8
3	0.17	2.28	95.3
4	0.18	2.27	95.0
5	0.17	2.28	95.3

根据前人研究结果<sup>[14]</sup>可知,有机相中锂离子可被酸溶液中的氢离子完全置换,从而进入锂富集液。因此,试验在反萃取相比  $V_o/V_a=8/1$  条件下,用 20% 硫酸溶液对负载锂的有机相进行反萃取,结果表明,锂反萃液中锂质量浓度为 20 g/L,锂反萃取率达 98%。

### 2.5 双酮体系对金属离子的萃取机制

双酮体系萃取金属离子时,主要是双酮分子上的羰基与烯醇互变后的羟基与金属离子成键,过渡金属离子钴镍通常有四配位或六配位,因此在与萃取剂分子配合时,也可能有不同配比情况。

为探明在萃取过程中双酮分子与金属离子的配合计量数,采用饱和萃取法使萃取剂分子的作用官能团与金属离子充分配合,测定有机相中金属离子浓度,确定其配合计量数,试验结果见表 6。其中,有机相萃取剂浓度为 0.5 mol/L,皂化度为 70%,水相为含单一离子的溶液。

表 6 饱和有机相中金属离子负载量

Table 6 Ion concentration in saturated organic phase

mol/L			mol/L
$\text{Co}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Li}^+$
0.18	0.18	0.17	0.35

从表 6 看出:对于二价离子钴、镍、锰,皂化后的有机相与负载离子的物质的量比为 2:1,因此推断双酮分子与二价离子结合时,主要形成由 2 个双酮分子与 1 个二价金属离子组成的四配位结构;对于一价离子锂,皂化有机相与锂的配合比为 1:1,其萃取机制与前人研究结果<sup>[14]</sup>一致。对负载金属离子的有机相进行红外表征,结果如图 11 所示。

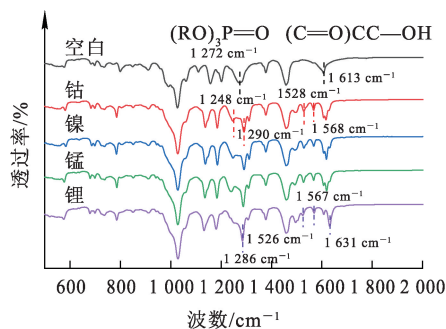


图 11 负载有机相的红外光谱

Fig. 11 Infrared spectrum of loaded organic phase

从图 11 可知:归属于磷酸酯中磷氧键的吸收峰 ( $1\ 272\ \text{cm}^{-1}$ )和  $\beta$ -双酮的特征吸收峰( $1\ 613\ \text{cm}^{-1}$ )在结合金属离子后都出现明显位移,且萃取体系与钴镍锰离子形成的配合物特征峰相对于空白有机相的位移基本相同;对于钴离子,磷酸酯在与其结合后,电子云密度降低,特征吸收峰出现从  $1\ 272\sim 1\ 290\ \text{cm}^{-1}$  的蓝移,双酮分子在与钴离子配合后,位于  $1\ 613\ \text{cm}^{-1}$  的特征吸收峰出现 5 个波数的位移,同时在  $1\ 497\sim 1\ 528\ \text{cm}^{-1}$  处出现了六元环的特征峰<sup>[15]</sup>,证明双酮分子中 2 个氧原子均参与了配位;对于锂离子,同样出现了明显的六元环的吸收峰,但由于偶极矩变化相对较小,所以峰强度相比其他几种配合物较弱。

### 2.6 全流程分离回收工艺

根据上述试验结果,以  $0.5\ \text{mol/L HTA} + 0.5\ \text{mol/L TBP}$  体系为萃取剂,得出采用分步分离萃取法从废旧锂电池中回收钴、镍、锰、锂的工艺技术路线及试验结果如下:

1)一段钴、锰、镍、锂萃取分离:(1)以 70%皂化有机相,在相比  $V_o/V_a = 3/1$  条件下进行一段萃取,钴、锰的单级萃取率达 99%,镍单级萃取率为 60%,锂萃取率约为 7%;(2)用 2%的硫酸溶液对一段负载有机相中的锂进行反萃取,在  $V_o/V_a = 20/1$  条件下,锂反萃取率可达 95%,含锂反萃取液可回兑到原浸出液中循环回收;(3)对反萃取锂后的负载有机相,用 20%的硫酸反萃取其中的钴镍锰离子,在相比  $V_o/V_a = 8/1$  条件下,钴、锰、镍离子反萃取率均在 90%以上,得到钴镍锰富集液。

2)二段镍、锂萃取分离:以皂化度 60%的有机相,对一段萃余液进行二段萃取分离镍、锂,在相比  $V_o/V_a = 1/1$  条件下,镍萃取率可达 99%;再在  $V_o/V_a = 8/1$  条件下,用 20%的硫酸反萃取负载镍有机相,得到镍富集液。

3)三段锂萃取富集:以皂化 70%有机相,对二段萃余液中的锂进行三级逆流萃取,在相比  $V_o/V_a = 3/2$  条件下,锂萃取率达 95%;再在  $V_o/V_a = 8.5/1$  条件下,用 20%的硫酸反萃取负载锂有机相中的锂,得到锂富集液。其中所含的硫酸钠,可考虑进一步综合利用<sup>[16]</sup>。

全流程分离回收工艺流程如图 12 所示。

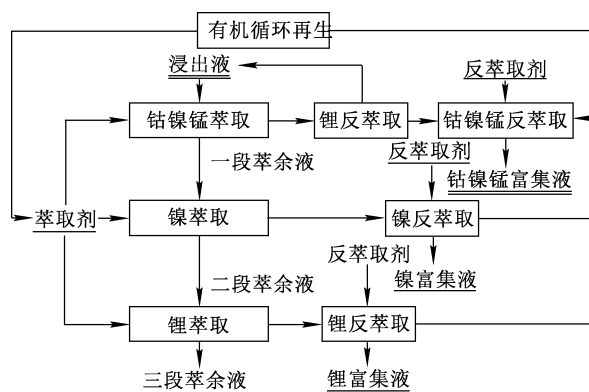


图 12 从正极浸出液分离钴、镍、锰、锂的工艺流程  
Fig. 12 Flowchart of separating Co, Ni, Mn and Li from positive leaching solution

### 3 结论

1)针对废旧三元锂电正极浸出液,采用单一萃取体系可实现不同有价金属元素的萃取分离。以  $\beta$ -双酮和磷酸酯为萃取体系,通过优化萃取分离条件,采用分步萃取分离工艺,能对浸出液中的钴、锰、镍、锂逐步进行分离回收,在优化工艺条件下,钴、镍、锰萃取率均可达 99%以上,锂萃取率可达 95%,能实现有价元素的综合利用。

2)通过饱和萃取法和红外光谱对双酮体系萃取不同金属离子的萃取机制进行研究,初步确定了双酮分子与金属离子的配位机制,即双酮分子与钴镍锰及锂离子配位时,均为 2 个氧原子与金属离子配合形成六元环配合物,其中双酮分子与钴、镍、锰的配位数均为 2:1,与锂的配位数为 1:1。

3)该工艺通过单一萃取体系实现了不同价态金属离子的分离,避免了传统工艺中多种萃取体系的使用过程中,不同体系间相互污染的潜在问题,为废旧三元锂电中有价元素的高效回收及综合利用提供了一种新思路。

### 参考文献:

[1] 欧阳明高. 中国新能源汽车的研发及展望[J]. 科技导报, 2016,34(6):13-20.  
OUYANG Minggao. New energy vehicle research and development in China[J]. Science & Technology Review, 2016,34(6):13-20.  
[2] HAN Y, CHEN J, LI H, et al. Comprehensive recovery process of impurities removal and valuable metals co-extraction from simulated leaching solution of spent LIBs with CA12-TBP system[J]. Separation and Purification Technol-

- ogy, 2023, 326. DOI:10.1016/j.seppur.2023.124773.
- [3] 韩亚星. 废旧锂离子电池复杂浸出液萃取分离新体系及工艺基础研究[D]. 合肥:中国科学技术大学, 2024.
- [4] 陈世梁, 管修涛, 樊友奇, 等. 选择性硫化法回收废旧锂离子电池[J/OL]. 过程工程学报, 1-11 [2025-02-25]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.4541.TQ.20250219.1000.002.html>.  
CHEN Shiliang, GUAN Xiutao, FAN Youqi, et al. Selective sulfurization method for recycling spent lithium-ion batteries[J/OL]. The Chinese Journal of Process Engineering, 1-11 [2025-02-25]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.4541.TQ.20250219.1000.002.html>.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 杨鹏飞, 蓝樊盛, 蓝峻峰, 等. L-苹果酸/抗坏血酸对废旧钴酸锂电池中钴与锂元素浸出机制研究[J]. 湿法冶金, 2025, 44(3): 309-315.  
YANG Pengfei, LAN Fansheng, LAN Junfeng, et al. Leaching mechanism of cobalt and lithium from waste lithium cobaltate batteries by L-malic acid/ascorbic acid[J]. Hydrometallurgy of China, 2025, 44(3): 309-315.
- [8] 赵瑛, 王碧侠, 张皓淞, 等. 柠檬酸浸出废旧锂离子电池中的镍钴锰[J]. 矿冶工程, 2024, 44(5): 114-118.  
ZHAO Ying, WANG Bixia, ZHANG Haosong, et al. Citric acid leaching of nickel, cobalt and manganese from spent lithium-ion batteries[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2024, 44(5): 114-118.
- [9] 易爱飞, 张健, 朱兆武, 等. 废旧锂电池正极活性材料硫酸浸出液萃取纯化[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2019, 40(10): 1430-1436.  
YI Aifei, ZHANG Jian, ZHU Zhaowu, et al. Extraction of impurities from leaching solution of cathode active material of spent lithium ion batteries by sulfuric acid[J]. Journal of Northeastern University(Natural Science), 2019, 40(10): 1430-1436.
- [10] 周弋惟, 陈卓, 徐建鸿. 湿法冶金回收废旧锂电池正极材料的研究进展[J]. 化工学报, 2022, 73(1): 85-96.  
ZHOU Yiwei, CHEN Zhuo, XU Jianhong. Progress and prospect of recycling spent lithium battery cathode materials by hydrometallurgy[J]. CIESC Journal, 2022, 73(1): 85-96.
- [11] TORKAMAN R, ASADOLLAHZADEH M, TORAB M, et al. Reactive extraction of cobalt sulfate solution with D2EHPA/TBP extractants in the pilot plant Oldshue-Rushton column[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2017, 120: 58-68.
- [12] QIU Y, YANG L, HUANG S, et al. The separation and recovery of copper(II), nickel(II), cobalt(II), zinc(II), and cadmium(II) in a sulfate-based solution using a mixture of Versatic 10 acid and Mextral 984H[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2017, 25(6): 760-767.
- [13] 代梦雅, 张亚茹, 张可, 等. 用溶剂萃取—沉淀法从废锂离子电池正极材料中回收钴镍锂[J]. 湿法冶金, 2019, 38(4): 276-282.  
DAI Mengya, ZHANG Yaru, ZHANG Ke, et al. Recovery of cobalt, nickel, and lithium from spent lithium ion battery cathode material by solvent extraction-precipitation[J]. Hydrometallurgy of China, 2019, 38(4): 276-282.
- [14] ZHANG L, LI L, RUI H, et al. Lithium recovery from effluent of spent lithium battery recycling process using solvent extraction[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 398. DOI:10.1016/j.jhazmat.2020.122840.
- [15] ROBERT M, FRANCIS X, DAVID J. Spectrometric identification of organic compounds[M]. New York: John Wiley & Sons, Inc. 2007.
- [16] 余朋洋, 张安龙, 姜赵辉, 等. 废旧锂电池回收废水联合深度处理技术的试验研究[J]. 应用化工, 2024, 53(12): 2924-2929.  
YU Pengyang, ZHANG Anlong, JIANG Zhaochu, et al. Experimental research on the combined advanced treatment technology of waste lithium battery recycling wastewater[J]. Applied Chemical Industry, 2024, 53(12): 2924-2929.

## Separation of Valuable Elements from Positive Leaching Solution of Spent LIBs by $\beta$ -diketone/Phosphate Extraction System

HU Kang<sup>1,2,3</sup>, ZHANG Licheng<sup>2,3</sup>, MA Chunmei<sup>2,3</sup>, LI Lijuan<sup>2,3</sup>

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China;

2. Qinghai Engineering and Technology Research Center of Comprehensive Utilization of Salt Lake Resources, Xining 810008, China;

3. School of Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Extraction and separation of valuable elements from the positive leaching solution of spent lithium-ion batteries by  $\beta$ -diketone/phosphate extraction system was studied. The optimal conditions for the extraction and separation of cobalt, nickel, manganese, and lithium were determined through equilibrium extraction. The results show that the  $\beta$ -diketone/phosphate extraction system can effectively separate cobalt, nickel, manganese, and lithium from the positive leaching solution of spent lithium-ion batteries by controlling the kinetics. Under optimized conditions, the extraction rate of cobalt, nickel, and manganese can reach 99%, and the yield of lithium can reach more than 95%. The method realizes the separation and recovery of cobalt, nickel, manganese and lithium by a single extraction system, which can provide a new process route for the recovery of waste ternary lithium batteries.

**Key words:** spent LIBs; solvent extraction;  $\beta$ -diketone/phosphate system; cobalt; nickel; manganese; lithium