废旧三元锂电池中锰钴的镍皂化萃取分离工艺研究

李有喜[1],李洪博[2],陈　明[3],胡振光[1]

(1.桂林理工大学 化学与生物工程学院,广西 桂林　541006;
2.广西智亮新材料股份有限公司,广西 南宁　530000;
3.陕西有色金属技术研究院有限公司,陕西 西安　712000)

摘要:研究了采用镍皂化萃取法对废旧三元锂电池浸出液中锰、钴进行选择性分离,系统考察了萃取剂浓度、pH、相比、皂化率、酸浓度等因素对萃取与反萃取性能的影响。结果表明:在用 $Ni(OH)_2$ 调节 pH 至 4.8,并明显降低 Fe、Al、Cu 含量后,采用镍皂化 P204 在二级错流条件下可实现锰的高效萃取,萃取率大于 99%,同时可将钴、锂的共萃取率分别控制在 18.67%和 9.89%;经低酸度洗涤与硫酸反萃取处理后,锰反萃取率达 99.96%;进一步采用镍皂化 P507 二级错流萃取钴,钴萃取率达 99.92%,锂共萃取率为 13.68%;经洗涤与反萃取,钴反萃取率可达 99.87%。该工艺可在显著降低 Na^+ 杂质引入的同时,实现锰、钴的高效分离,并将镍和锂留在体系中,能为多金属资源的高纯度回收提供技术参考,具有进一步工业化应用潜力。

关键词:废旧三元锂电池;镍;皂化;萃取;锰;钴;分离

中图分类号:TF803.23　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1009-2617(2026)01-0074-09

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2026.01.011

随着新能源汽车产业的迅速发展,动力锂电池用量不断增加,这使得废旧锂电池数量也随之急剧增长,因此资源回收与循环利用已成为亟需解决的问题[1]。废旧三元锂电池正极材料中富含镍、钴、锰及锂等关键有价金属,具有较高的再生利用价值[2]。如何经济高效地回收这些金属资源,是推动废旧锂电池绿色循环和“双碳”目标落地的重要环节[3]。

目前,废旧三元锂电池的回收工艺主要分为火法与湿法。火法存在能耗高、污染重等问题[4],而湿法因具有反应条件温和、环境友好、金属回收率高等优点,已成为当前主要研究和工业应用的方向[5]。湿法主要包括共沉淀[6]、溶胶-凝胶[7]、溶剂萃取[8]、电化学沉积[9]等方法。其中,溶剂萃取法因具有选择性好、能耗低、便于多级分离,以及在多金属体系中表现更加为突出等特点,成为了湿法分离金属的首选方法[10]。在锰、钴分离研究中常用萃取剂主要有酸性有机磷类、螯合型羧酸类及胺类萃取剂。螯合型羧酸类萃取剂(如 Versatic Acid 10)[11]和胺类萃取剂(如 Alamine 336)[12]虽能萃取 Mn^{2+} 和 Co^{2+},但存在选择性较差、相分离性能不佳及体系不够稳定等问题,使其在工业应用中受限;相较而言,酸性有机磷类萃取剂反应更稳定、选择性更高,是目前萃取 Mn^{2+} 和 Co^{2+} 的主流体系。其中,P204(二(2-乙基己基)磷酸酯)和 P507(2-乙基己基膦酸-2-乙基己基酯)是 2 种常用萃取剂。P204 酸性较强,对 Mn^{2+} 萃取效率高,萃取工艺较为成熟;P507 酸性适中,对 Co^{2+} 选择性好,反萃取更容易,因此二者在锰、钴分离中应用广泛[13]。工业上常用 NaOH 进行除杂,并对萃取剂进行皂化,从而构建钠皂化萃取体系,以实现锰、钴的有效分离;但该法不可避免地会引入较多 Na^+ 杂质,降低后续产品纯度。

收稿日期:2025-07-19;**修订日期**:2025-10-21

基金项目:广西科技计划项目(桂科 AB24010018)。

第一作者简介:李有喜(2001—),男,硕士,主要研究方向为湿法冶金。

通信作者简介:胡振光(1975—),男,博士,高级工程师,主要研究方向为稀有稀土绿色冶金、材料和环境化学工程。E-mail:huzg2008@163.com。

因此，试验研究了先用 $Ni(OH)_2$ 除杂，再用镍皂化 P204/P507 从废旧三元锂电池中萃取分离锰、钴，以期为构建绿色闭环的废旧三元锂电池金属回收体系提供技术参考。

1　试验部分

1.1　试验原料及试剂

废旧三元锂电池的黑粉浸出液：由广西智亮新材料股份有限公司提供，采用硫酸-双氧水体系浸出电池黑粉所得，其主要阴离子为 SO_4^{2-}。通过电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-OES；Thermo Fisher Scientific iCAP 7200）测定其中主要金属成分，结果见表 1。

表 1　原料中主要金属成分

Table 1　Main metal components of raw material　g/L

Mn^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Li^{+}	Fe^{3+}	Al^{3+}	Cu^{2+}	Ca^{2+}
13.19	7.46	27.04	6.13	1.03	0.41	0.11	0.10

试验试剂：P204、P507，工业纯，包头市蒙荣精细材料有限责任公司产品；磺化煤油，茂名市正茂石化有限公司产品；氢氧化镍、硫酸镍，工业纯，广西智亮新材料股份公司产品；浓硫酸，分析纯，成都市科隆化学品有限公司产品；氢氧化钠，分析纯，天津市天力化学试剂有限公司产品。

1.2　试验原理

P204 或 P507 萃取金属离子时发生如下化学反应：

$$nHR_{(org)} + M_{(aq)}^{n+} \rightleftharpoons MR_{n(org)} + nH_{(aq)}^{+} \quad (1)$$

式中：$R_{(org)}$—有机萃取剂；M—金属离子。

由(1)式可知，萃取剂与金属离子结合后会释放 H^+，使体系 pH 降低，影响萃取效率。为稳定萃取过程 pH，同时避免 Na^+ 引入问题，采用 $NiSO_4$ 对钠皂化后的萃取剂进行转型处理，反应见式(2)；之后再用所得镍皂化萃取剂萃取金属离子，反应见式(3)。

$$NiSO_4 + 2NaR_{(org)} = NiR_{2(org)} + Na_2SO_4 \quad (2)$$

$$0.5nNiR_{2(org)} + M^{n+} = MR_{n(org)} + 0.5nNi^{2+} \quad (3)$$

根据文献可知，随 pH 从低到高，萃取剂 P204 与金属离子结合的顺序为：$Ca^{2+} > Al^{3+} > Cu^{2+} > Mn^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$[14]，而萃取剂 P507 与金属离子结合的顺序为：$Cu^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > Li^{+}$[15]。采用酸度控制可选择性萃取金属，从而达到目标金属离子分离效果。

1.3　试验方法

从废旧三元锂电池黑粉浸出液中分离锰钴的工艺流程如图 1 所示。

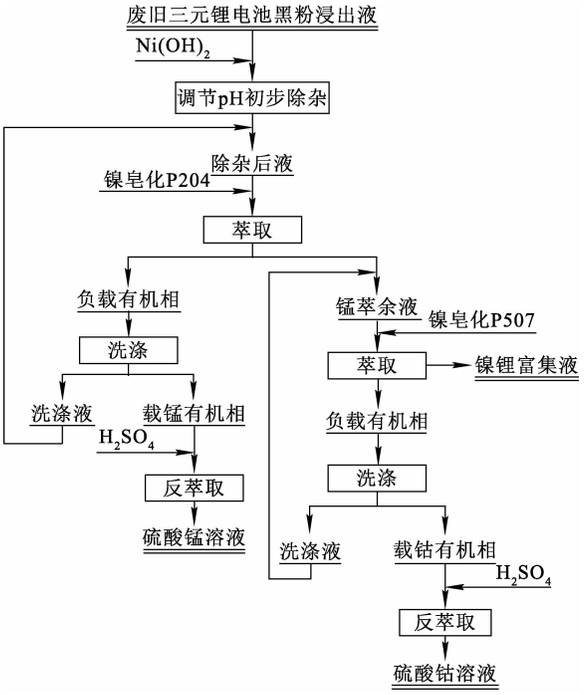


图 1　工艺流程

Fig. 1　Flowchart of process

取废旧三元锂电池黑粉浸出液作为原材料，用 $Ni(OH)_2$ 调节 pH 进行初步除杂，主要以氢氧化物沉淀形式去除铁、铝、铜杂质；之后用镍皂化 P204 选择性萃取锰及杂质，镍皂化 P507 进一步萃取钴；镍和锂则保留在萃余液中供后续分离。萃取有机相分别用稀硫酸进行洗涤与反萃取，洗涤液则返回萃取前液重新进行萃取。

萃取试验在 25 mL 比色管中进行。将镍皂化有机相与料液按设定体积比混合，放置在恒温水浴振荡器中振荡一定时间，静置分相。通过 ICP-OES 测定水相中金属浓度，分别按式(4)计算萃取率，按式(5)计算分配比，再按式(6)计算金属离子间分离系数。负载有机相再在低酸度条件洗涤以去除杂质，在较高酸度条件下实现目标金属的反萃取，其过程均可归结为式(7)所示的离子交换反应。

$$E=\frac{\rho_{0(a)}V_{0(a)}-\rho_{(a)}V_{(a)}}{\rho_{0(a)}V_{0(a)}}\times 100\% \quad (4)$$

式中：E—萃取率，%；$\rho_{0(a)}$、$\rho_{(a)}$—萃取前、后水相中金属质量浓度，g/L；$V_{0(a)}$、$V_{(a)}$—萃取前、后水相体积，L。

$$D_M=\frac{\rho_{(o)}}{\rho_{(a)}} \quad (5)$$

$$\beta_{(M_1/M_2)}=\frac{D_{M_1}}{D_{M_2}} \quad (6)$$

式中：D—分配比；$\rho_{(o)}$、$\rho_{(a)}$—有机相、水相中金属质量浓度，g/L；β—分离系数；M_1、M_2—2 种不同的金属离子。

$$MR_{n(o)}+nH^+ \rightleftharpoons nHR_{(o)}+M^{n+}_{(a)} \quad (7)$$

2 试验结果与讨论

2.1 浸出液初步除杂

为减少 Na^+ 杂质引入，试验采用工业级 $Ni(OH)_2$ 对废旧三元锂电池黑粉浸出液进行预处理。在 60 ℃下反应 80 min，调节溶液 pH 至 4.8 后，Fe、Al、Cu 去除率分别为 99.65%、85.12%和 74.86%，除杂后液中主要金属成分见表 2。对比表 1 可知：初步除杂后，Fe^{3+}、Al^{3+}、Cu^{2+} 含量明显降低，同时 Na^+ 含量也维持在极低水平(<0.005 g/L)，表明 $Ni(OH)_2$ 除杂能有效去除杂质离子，为后续萃取创造低钠环境。

表 2 初步除杂后液中主要金属成分

Table 2 Main metals composition of solution after preliminary impurity removal g/L

Li^+	Mn^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Al^{3+}	Cu^{2+}	Fe^{3+}	Ca^{2+}	Na^+
6.03	12.54	33.23	7.06	0.058	0.026	<0.005	0.10	<0.005

2.2 P204 萃取 Mn 与深度除杂

经 $Ni(OH)_2$ 初步除杂后，浸出液中仍含少量 Al^{3+}、Cu^{2+}、Ca^{2+} 等杂质。采用镍皂化 P204 萃取 Mn，以实现 Mn 与 Co、Ni、Li 的高效分离，以及 Al、Cu、Ca 的深度除杂，为后续 P507 萃取 Co 提供合格料液。根据前期预试验结果及相关文献研究结论可知，温度对该体系萃取影响较小，因此所有萃取试验均在室温(约 25 ℃)条件下进行。试验考察了 P204 浓度、水相 pH、萃取相比(V_O/V_A)、皂化率及萃取时间等因素对 Mn 萃取率、杂质去除效果，以及 Co、Li 共萃取率的影响，以确定单级萃取的最优操作参数。在此基础上，再通过二级错流萃取进一步将残余 Mn 及杂质转移至有机相，并在此过程中抑制 Co、Li 过度共萃；最终通过选择性洗涤与反萃，实现 Mn 的高纯度回收。

2.2.1 P204 浓度对 Mn 萃取率的影响

水相 pH=3.5，萃取相比 V_O/V_A=2.5，皂化率 30%，萃取时间 5 min，P204 浓度对 Mn 及杂质萃取率的影响如图 2 所示。

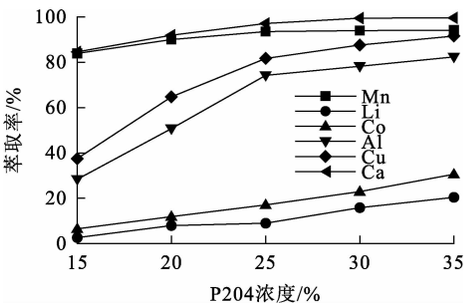


图 2 P204 浓度对 Mn 及杂质萃取率的影响

Fig. 2 Effect of P204 concentration on extraction rates of Mn and impurities

由图 2 可知，随 P204 浓度升高，Mn 及 Al、Cu、Ca 杂质萃取率均明显升高：P204 浓度升至 25%时，Mn 萃取率趋于最佳；继续增大 P204 浓度，Mn 萃取率增幅不明显，而杂质金属萃取率和 Co、Li 共萃取率却持续升高，这是因为随 P204 浓度升高，配合位点增多，导致已配合稳定较弱的 Co^{2+} 和 Li^+ 被大量共萃。因此，确定最佳 P204 浓度为 25%。

2.2.2 水相 pH 对 Mn 萃取率的影响

P204 浓度 25%，萃取相比 V_O/V_A=2.5，皂化率 30%，萃取时间 5 min，水相 pH 对 Mn 及杂质萃取率的影响如图 3 所示。

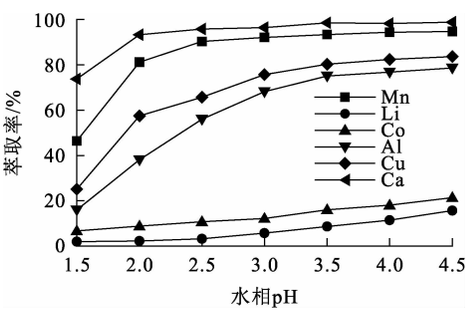


图 3 水相 pH 对 Mn 及杂质萃取率的影响

Fig. 3 Effect of aqueous phase pH on extraction rates of Mn and impurities

由图 3 可知：随水相 pH 升高，Mn 及杂质萃取率逐渐升高，并在 pH＝3.5 时趋于稳定；继续升高 pH，Mn 及杂质萃取率变化不大，但 Co、Li 共萃取率明显升高。这是因为 P204 萃取为阳离子交换反应，在较高 pH 条件下，H^+ 浓度较低，更多去质子化的 P204 易与金属离子配合，从而提高 Mn 萃取率，但同时也使 Co、Li 共萃取率升高。因此，确定水相 pH＝3.5 为最佳条件。

2.2.3　萃取相比 V_O/V_A 对 Mn 萃取率的影响

P204 浓度 25%，水相 pH＝3.5，皂化率 30%，萃取时间 5 min，萃取相比 V_O/V_A 对 Mn 及杂质萃取率的影响如图 4 所示。

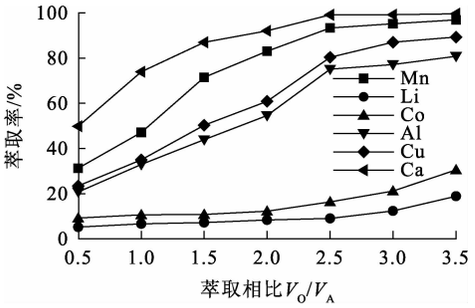


图 4　萃取相比 V_O/V_A 对 Mn 及杂质萃取率的影响

Fig. 4　Effect of phase ratio (V_O/V_A) on extraction rates of Mn and impurities

由图 4 可知：Mn 及杂质萃取率随萃取相比 V_O/V_A 增大而升高；在相比 V_O/V_A＝2.5 时，Mn 萃取率为 93.36%，而杂质 Al、Cu、Ca 萃取率分别为 75.12%、80.37% 和 99.15%；继续增大相比 V_O/V_A，Mn 及杂质萃取率增幅不明显，但 Co、Li 共萃取率显著升高。这是因为随 V_O/V_A 增大，萃取剂用量及相界面传质面积增大，使萃取更充分；但 V_O/V_A 过大时，更多非目标离子被萃取，导致萃取选择性下降。因此，确定最佳萃取相比 V_O/V_A＝2.5。

2.2.4　皂化率对 Mn 萃取率的影响

P204 浓度 25%，水相 pH＝3.5，萃取相比 V_O/V_A＝2.5，萃取时间 5 min，皂化率对 Mn 及杂质萃取率的影响如图 5 所示。可知：皂化率在 10%～30% 范围内，Mn 及杂质 Al、Cu、Ca 萃取率随皂化率增大而快速升高；继续增大皂化率，Mn 及杂质萃取率增幅不明显，而 Co、Li 共萃取率大幅升高。这是因为皂化率增大会使有机相中去质子化活性位点增多，从而增强萃取剂与金属离子之间的配合能力；但皂化率过大会降低萃取剂的选择性，导致 Co、Li 共萃取率升高。因此，确定最佳皂化率为 30%。

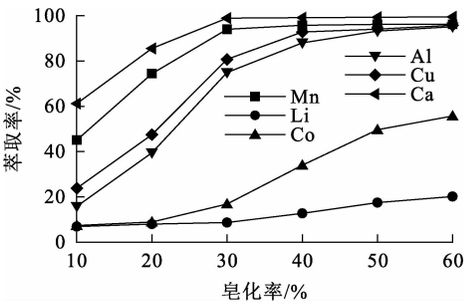


图 5　皂化率对 Mn 及杂质萃取率的影响

Fig. 5　Effect of saponification rate on extraction rates of Mn and impurities

2.2.5　萃取时间对 Mn 萃取率的影响

P204 浓度 25%，水相 pH＝3.5，萃取相比 V_O/V_A＝2.5，皂化率 30%，萃取时间对 Mn 及杂质萃取率的影响如图 6 所示。

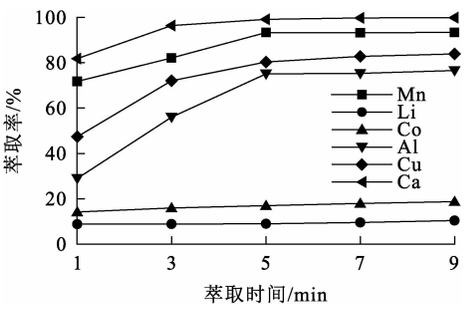


图 6　萃取时间对 Mn 及杂质萃取率的影响

Fig. 6　Effect of extraction time on extraction rates of Mn and impurities

由图 6 可知：萃取 5 min 时，Mn 及杂质 Al、Cu、Ca 萃取率达最大值；继续延长萃取时间，Mn 及杂质萃取率无明显变化，Co、Li 共萃取率变化始终不大。这是因为在前期萃取阶段，两相界面传质充分，萃取 5 min 时体系已基本达到平衡，继续延长时间影响有限。因此，确定最佳萃取时间为 5 min。

综上所述，确定 P204 单级萃取的最优操作条件为：P204 浓度 25%，水相 pH＝3.5，萃取相比 V_O/V_A＝2.5，皂化率 30%，萃取时间 5 min。在此条件下，Mn 萃取率为 93.36%，杂质 Al、Cu、Ca 萃

取率分别为 75.12%、80.37%和99.15%，而 Co、Li 共萃取率分别为16.98%和8.96%。Mn 及部分杂质已被高效萃取至有机相，但 Mn 萃取率尚未完全达到预期，Al、Cu 去除率也仍有不足。为进一步提高 Mn 与杂质萃取率，同时控制 Co、Li 共萃取率，试验研究采用二级错流萃取工艺进一步萃取 Mn。

2.2.6 二级错流萃取 Mn

二级错流萃取试验中第一级萃取维持上述最优条件（P204 浓度 25%，水相 pH＝3.5，萃取相比 V_O/V_A＝2.5，皂化率 30%，萃取时间 5 min）。考虑到相比是调控有机相中萃取剂总量和传质的主要因素，因此第二级萃取重点调整萃取相比 V_O/V_A这一关键参数。

通过条件试验发现，当第二级萃取相比较低时（V_O/V_A＝0.5）即可实现残余 Mn 及杂质金属的高萃取率，此时可最有效地控制 Li、Co 的共萃。此条件下，P204 二级错流萃取的各金属萃取率见表 3，萃余液中主要金属成分见表 4。

表 3 P204 二级萃取的各金属萃取率

Table 3 Extraction rates of each metal in two stage cross-flow extraction with P204 %

Mn	Al	Cu	Ca	Li	Co
99.96	99.10	99.87	99.98	9.89	18.67

表 4 萃余液中主要金属成分

Table 4 Main Metallic components of raffinate g/L

Ni^{2+}	Co^{2+}	Li^{+}	Mn^{2+}	Al^{3+}	Cu^{2+}	Ca^{2+}	Na^{+}
44.61	5.60	5.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.05

由表 4 可知：经二级萃取后，萃余液中 Mn^{2+} 及杂质 Al^{3+}、Cu^{2+}、Ca^{2+} 质量浓度均低于 0.01 g/L，实现了 Mn 与 Co、Li、Ni 的高效分离及萃余液深度除杂；Na^{+} 质量浓度低于 0.05 g/L，较初始除杂后液（表 2）略有升高，但整体水平仍远低于传统钠皂化体系，保证了后续分离的低钠环境，为后续钴的萃取提供了优质料液，这可能与镍皂化过程中皂化不完全、残余 Na^{+} 随有机相迁移有关。综上表明，二级萃取工艺突破了单级萃取的局限性，在确保 Mn 高效回收与杂质深度去除的同时，有效抑制了 Co、Li 的过度共萃，有利于为后续负载有机相洗涤与 Mn 反萃。需要说明的是，虽然 Co 和 Li 存在一定的共萃（共萃取率分别为18.67%和9.89%），但二者能在后续的洗涤步骤中进入洗涤液，从而实现与 Mn 的分离，洗涤液将返回至萃原液进行循环处理，可见共萃的 Co 和 Li 在体系内能形成闭环，从而在整体上避免了有价金属的损失。

2.2.7 负载有机相的洗涤与 Mn 反萃取

经二级错流萃取后，所得负载有机相中主要含 Mn，并夹带一定量 Co、Li、Al、Cu、Ca 等金属离子。因此，在反萃前对负载有机相进行酸性洗涤，以选择性去除 Mn 以外的金属离子，实现 Mn 的高效分离。控制相比 V_O/V_A＝1.0、振荡时间 10 min，选用 0.03 mol/L 硫酸对负载有机相进行三级洗涤，洗涤结果见表 5。

表 5 负载有机相三级洗涤的各金属洗脱率

Table 5 Elution rates of each metal in three-stage washing of loaded organic phase %

Co	Li	Al	Cu	Ca	Mn
99.98	99.99	99.75	99.86	99.99	5.98

由表 5 可知，经过三级洗涤，Co、Li 及杂质洗脱率均超过 99%，而 Mn 洗脱率不足 6%，可达到选择性洗涤 Mn 的目的。洗涤所得酸洗液富含 Co、Li 等有价金属，将返回萃原液进行循环处理，避免了有价金属的损失。

负载有机相经酸洗后，再采用较高浓度的硫酸反萃取 Mn。硫酸浓度对 Mn 反萃取率的影响如图 7 所示。可知：Mn 反萃取率随硫酸浓度升高而显著升高；当硫酸浓度升至 0.5 mol/L 时，Mn 反萃取率达 99.96%，反萃取基本完全。因此，确定最佳反萃取硫酸浓度为 0.5 mol/L。

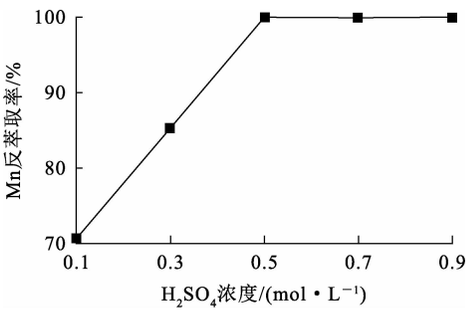


图 7 硫酸浓度对 Mn 反萃取率的影响

Fig. 7 Effect of sulfuric acid concentration on stripping rate of Mn

2.3 P507 萃取钴

经 P204 二级错流萃取后，所得萃余液主要成分为 Co、Li 和 Ni。为实现 Co 与 Ni、Li 的高效分离，试验进一步采用镍皂化 P507 对 Co 进行选

择性萃取。系统考察了 P507 浓度、水相 pH、萃取相比 V_O/V_A、皂化率及萃取时间等因素对 Co 萃取率及 Li 共萃取率的影响，以确定最优工艺参数。在此基础上，通过二级错流萃取进一步强化 Co 的萃取，并最终通过选择性洗涤与反萃，实现 Co 的高效分离。与 P204 萃取试验相同，所有 P507 萃取试验均在室温（约 25 ℃）条件下进行。

2.3.1　P507 浓度对 Co 萃取率的影响

水相 pH＝4.0，萃取相比 V_O/V_A＝1.0，皂化率 70%，萃取时间 5 min，P507 浓度对 Co 萃取率的影响如图 8 所示。

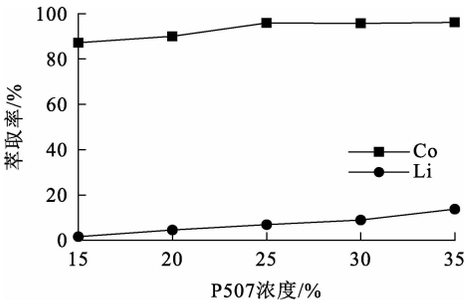


图 8　P507 浓度对 Co 萃取率的影响

Fig. 8　Effect of P507 concentration on extraction rate of Co

由图 8 可知：随 P507 浓度升高，Co 萃取率升高，Li 共萃取率也同步缓慢升高；当 P507 浓度升至 25%时，Co 萃取效果趋于最佳；继续增大 P507 浓度，Co 萃取率变化不大，而 Li 萃取率开始明显升高。为避免更多 Li 被共萃，确定最佳 P507 浓度为 25%。

2.3.2　水相 pH 对 Co 萃取率的影响

P507 浓度 25%，萃取相比 V_O/V_A＝1.0，皂化率 70%，萃取时间 5 min，水相 pH 对 Co 萃取率的影响如图 9 所示。

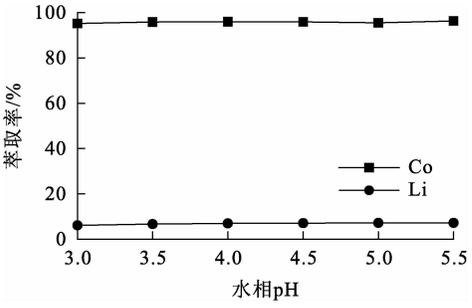


图 9　水相 pH 对 Co 萃取率的影响

Fig. 9　Effect of aqueous phase pH on extraction rate of Co

由图 9 可知，水相 pH 在 3.0～5.5 范围内，Co 和 Li 萃取率基本保持稳定。为进一步定量评估分离效果，引入分离系数 $\beta_{(Co/Li)}$ 进行分析。计算结果表明，在整个 pH 考察范围内，$\beta_{(Co/Li)}$ 均处于较高水平，表明 Co 与 Li 具有良好的分离选择性。其中，在 pH＝4.0 时，$\beta_{(Co/Li)}$ 达最大值，为 312，说明此时 Co 与 Li 的分离效果最佳。因此，确定最佳水相 pH＝4.0。

2.3.3　萃取相比 V_O/V_A 对 Co 萃取率的影响

P507 浓度 25%，水相 pH＝4.0，皂化率 70%，萃取时间 5 min，萃取相比 V_O/V_A 对 Co 萃取率的影响如图 10 所示。

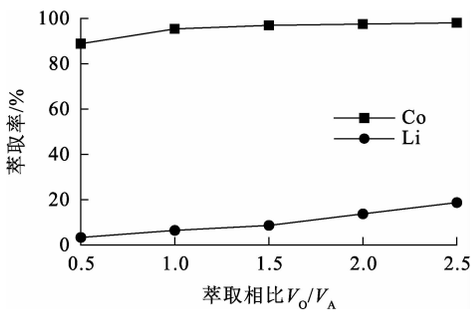


图 10　萃取相比 V_O/V_A 对 Co 萃取率的影响

Fig. 10　Effect of extraction phase ratio (V_O/V_A) on extraction rate of Co

由图 10 可知：随萃取相比 V_O/V_A 增大，Co 萃取率先升高后趋于平稳；当 V_O/V_A＝1.0 时，Co 萃取过程已趋于平衡；继续增大 V_O/V_A，Co 萃取率变化不明显，而 Li 共萃取率却明显升高。这是因为有机相体积增大会提高萃取剂总量，促进萃取达到平衡；但有机相过量会加剧对 Li 的萃取。因此，确定最佳萃取相比 V_O/V_A＝1.0。

2.3.4　皂化率对 Co 萃取率的影响

P507 浓度 25%，水相 pH＝4.0，萃取相比 V_O/V_A＝1.0，萃取时间 5 min，皂化率对 Co 萃取率的影响如图 11 所示。可知：随皂化率增大，Co 萃取率显著升高；当皂化率增至 70%时，Co 萃取率达最大值；继续增大皂化率，Co 萃取率变化不大。这是因为高皂化率生成了大量活性 P507 阴离子，可强力配合 Co^{2+}；Li 共萃取率随皂化率增大仅略有升高。因此，确定最佳皂化率为 70%。

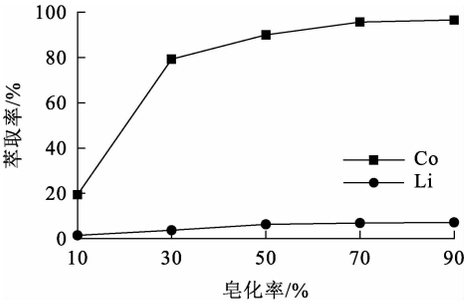


图 11 皂化率对 Co 萃取率的影响

Fig. 11 Effect of saponification rate on extraction rate of Co

2.3.5 萃取时间对 Co 萃取率的影响

P507 浓度 25%，水相 pH＝4.0，萃取相比 V_O/V_A＝1.0，皂化率 70%，萃取时间对 Co 萃取率的影响如图 12 所示。

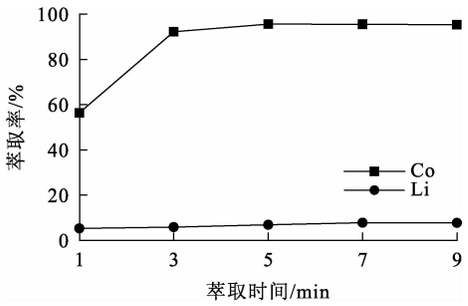


图 12 萃取时间对 Co 萃取率的影响

Fig. 12 Effect of extraction time on extraction rate of Co

由图 12 可知，Co 萃取率随萃取时间延长明显升高；萃取 5 min 时达最大值，之后趋于平缓；Li 共萃取率随萃取时间延长仅略有升高。这表明 Co^{2+} 与 P507 的配合反应动力学过程迅速，5 min足以达到萃取平衡。因此，确定最佳萃取时间为 5 min。

综上所述，确定 P507 单级萃取 Co 的最佳条件为：P507 浓度 25%，水相 pH＝4.0，萃取相比 V_O/V_A＝1.0，皂化率 70%，萃取时间 5 min。在在此条件下，Co 萃取率为 95.65%，Li 共萃取率为 6.90%。为进一步提高 Co 萃取率，采用二级错流萃取工艺对残余 Co 进行进一步回收。

2.3.6 二级错流萃取 Co

二级错流萃取试验中第一级维持上述最佳条件(25%P507，pH＝4.0，萃取相比 V_O/V_A＝1.0，皂化率 70%，萃取时间 5 min)。由于萃取相比 V_O/V_A 对萃取率和分离选择性影响显著，因此通过条件试验确定第二级萃取最优相比 V_O/V_A 为 0.5。在该条件下，二级错流萃取的各金属萃取率见表 6，萃余液中金属成分见表 7。

表 6 P507 二级错流萃取的各金属萃取率

Table 6 Extraction rates of each metal in two stage cross-flow extraction with P507 %

Co	Li
99.92	13.68

表 7 萃余液中主要金属成分

Table 7 Main metallic components of raffinate g/L

Li^+	Ni^{2+}	Na^+	Co^{2+}
4.56	46.85	<0.1	<0.01

由表 6、7 可知：经二级错流萃取后，Co 基本萃取完全，萃余液中 Co 质量浓度低于 0.01 g/L，实现了 Co 与 Li、Ni 的高效分离。需要指出的是，由于采用镍皂化萃取剂进行萃取，体系中 Ni 几乎不被萃取，始终留在水相中，从而保证了 Co 与 Ni 的有效分离。而 Na^+ 浓度仍维持在较低水平(<0.1 g/L)，同样较前一阶段有所升高，这可能是皂化过程中残余 Na^+ 的逐步积累所致，但总体水平仍远低于传统 Na 皂化体系，体现了镍皂化工艺在全流程中的低钠优势，为后续分离提供了优质料液。

2.3.7 负载有机相的洗涤与 Co 反萃取

经二级错流萃取后，所得负载有机相中主要含 Co 及少量共萃的 Li。因此，试验在反萃取前对负载有机相进行酸性洗涤，以选择性洗脱 Li。

控制相比 V_O/V_A＝1.0、振荡时间 10 min，选用 0.02 mol/L 硫酸对负载有机相进行三级洗涤，洗涤结果见表 8。可知，经过三级洗涤，Li 洗脱率达 99.87%，说明共萃的 Li 可基本完全去除；而 Co 洗脱率仅有 1.98%，实现了 Co 与 Li 的高效分离。含 Co、Li 的洗涤液则返回萃取锰后的萃余液中进行循环处理，避免有价金属的损失。

表 8 负载有机相三级洗涤的各金属洗脱率

Table 8 Elution rates of each metal in three-stage washing of loaded organic phase %

Li	Co
99.87	1.98

采用较高浓度硫酸对除 Li 后的负载有机相

进行反萃取，考察硫酸浓度对 Co 反萃取率的影响，结果如图 13 所示。可知：Co 反萃取率随硫酸浓度升高而显著升高；当硫酸浓度升至 0.5 mol/L时，Co 反萃取率达 99.87%，反萃取基本完全。因此，确定最佳反萃取硫酸浓度为0.5 mol/L。

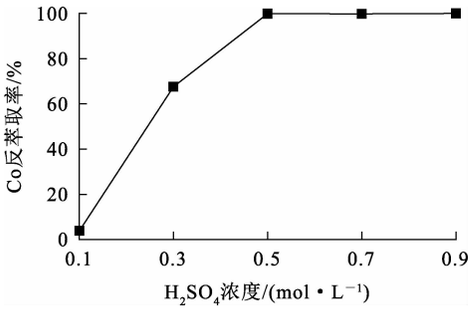


图 13　硫酸浓度对 Co 反萃取率的影响

Fig. 13　Effect of sulfuric acid concentration on stripping rate of Co

3　结论

以镍皂化 P204/P507 萃取体系为核心的绿色萃取分离工艺可有效解决废旧三元锂电池回收过程中 Na^+ 引入影响产品纯度的问题。通过系统优化与多级设计，Mn 和 Co 萃取率与反萃取率均超过 99.8%，能实现 Mn 与 Co 的高效分离；此外，体系中 Na^+ 质量浓度稳定控制在 0.1 g/L 以下，显著改善了传统钠皂化工艺中 Na 污染难以控制的问题，可为后续 Ni、Li 回收提供优质的原料。

本试验主要在实验室体系中完成，工艺在放大应用中的稳定性与经济性尚待进一步验证；Ni 与 Li 的分离纯化尚未深入展开，仍是后续研究的重要方向。之后可结合结晶或沉淀分离方法，对 Ni 和 Li 的高效分离开展研究，并在工艺放大试验中系统评估流程的工业应用潜力。

参考文献：

[1] JIN S, MU D Y, LU Z A, et al. A comprehensive review on the recycling of spent lithium-ion batteries: urgent status and technology advances[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 340. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.130535.

[2] TIAN G, YUAN G, ALEKSANDROV A, et al. Recycling of spent lithium-ion batteries: a comprehensive review for identification of main challenges and future research trends [J]. Sustainable Energy Technologies and Assessments, 2022, 53. DOI: 10.1016/j.seta.2022.102447.

[3] 宋晓聪，杜帅，谢明辉，等. 废旧三元锂离子电池回收利用碳足迹[J]. 环境科学，2024，45(6)：3459-3467.
SONG Xiaocong, DU Shuai, XIE Minghui, et al. Carbon footprint of spent ternary lithium-ion battery waste recycling[J]. Environmental Science, 2024, 45(6): 3459-3467.

[4] ZHOU M X, LI B, LI J, et al. Pyrometallurgical technology in the recycling of a spent lithium-ion battery: evolution and the challenge[J]. ACS ES &T Engineering, 2021, 1(10): 1369-1382.

[5] DU K D, ANG H E, WU X L, et al. Progresses in sustainable recycling technology of spent lithium-ion batteries[J]. Energy & Environmental Materials, 2022, 5(4): 1012-1036.

[6] CHEN X Q, YANG C F, YANG Y B, et al. Co-precipitation preparation of Ni-Co-Mn ternary cathode materials by using the sources extracting directly from spent lithium-ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 909. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.164691.

[7] LI D M, ZHANG B, YE L, et al. Regeneration of high-performance $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$ cathode material from mixed spent lithium-ion batteries through selective ammonia leaching[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 349. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.131373.

[8] WANG K, ZHANG G Q, LUO M Z, et al. Separation of Co and Mn from acetic acid leaching solution of spent lithium-ion battery by Cyanex272[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(5): DOI: 10.1016/j.jece.2022.108250.

[9] PRABAHARAN G, BARIK S, KUMAR N, et al. Electrochemical process for electrode material of spent lithium ion batteries[J]. Waste Management, 2017, 68: 527-533.

[10] DALINI A E, KARIMI G, ZANDEVAKILI S, et al. A review on environmental, economic and hydrometallurgical processes of recycling spent lithium-ion batteries[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2020, 42(7): 1-22.

[11] LEI S Y, CAO Y, CAO X F, et al. Separation of lithium and transition metals from leachate of spent lithium-ion batteries by solvent extraction method with Versatic 10 [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 250. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.117258.

[12] 易爱飞，朱兆武，张健，等. 废旧三元电池正极活性材料盐酸浸出液中钴锰共萃取分离镍锂[J]. 有色设备，2018，32(4)：4-9.
YI Aifei, ZHU Zhaowu, ZHANG Jian, et al. Separation of nickel and lithium by co-extraction of cobalt and manganese in hydrochloric acid leaching solution of a cathode material in spent lithium-ion batteries[J]. Nonferrous Metallurgical Equipment, 2018, 32(4): 4-9.

[13] 徐志刚，季尚军，王朝华，等. 溶液中镍钴萃取分离技术研

究状况[J]. 湿法冶金,2018,37(5):342-348.
XU Zhigang, JI Shangjun, WANG Chaohua, et al. Review on separation of nickel and cobalt in solution by solvent extraction technology [J]. Hydrometallurgy of China, 2018,37(5):342-348.
[14] FATMEHSAR H D, DARVISHI D, ETEMADI S, et al. Interaction between TBP and D2EHPA during Zn, Cd, Mn, Cu, Co and Ni solvent extraction: a thermodynamic and empirical approach [J]. Hydrometallurgy, 2009, 98(1/2):143-147.
[15] NOGUERA A C, OLIVEIRA C P, PEDROSA M F. Scrubbing of cadmium and nickel from Cyanex 272 loaded with cobalt[J]. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2007, 21(5):717-734.

Separation of Manganese and Cobalt from Spent Ternary Lithium-ion Batteries by Nickel-Soap Extraction

LI Youxi[1], LI Hongbo[2], CHEN Ming[3], HU Zhenguang[1]
(1. *College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin* 541006, *China*;
2. *Guangxi Zhiliang New Materials Co., Ltd., Nanning* 530000, *China*;
3. *Shaanxi Nonferrous Metals Research Institute Co., Ltd., Xi'an* 712000, *China*)

Abstract: The selective separation of manganese and cobalt from the leaching solution of spent ternary lithium batteries by nickel saponification extraction was studied. The effects of extraction agent concentration, pH, phase ratio, saponification rate, and acid concentration on the extraction and stripping performance were systematically investigated. The results show that after adjusting the pH to 4.8 with $Ni(OH)_2$ and significantly reducing the contents of Fe, Al, and Cu, nickel saponification P204 can achieve efficient extraction of manganese under two-stage cross-flow conditions, with an extraction rate exceeding 99%. Meanwhile, the co-extraction rates of cobalt and lithium are controlled at 18.67% and 9.89%, respectively. After low-acidity washing and sulfuric acid stripping, the stripping rate of manganese reaches 99.96%. Further, nickel saponification P507 is used for two-stage cross-flow extraction of cobalt, achieving a cobalt extraction rate of 99.92% and a co-extraction rate of lithium of 13.68%. After washing and stripping, the stripping rate of cobalt can reach 99.87%. The process significantly reduces the introduction of Na^+ impurities while achieving efficient separation of manganese and cobalt, leaving nickel and lithium in the system. It provides experimental technical references for the high-purity recovery of multi-metal resources and has potential for further industrial application.

Key words: spent ternary lithium batteries; nickel; soap onification; extraction; manganese; cobalt; separation