

废旧三元锂电池回收除铁工艺研究进展

曹世伟, 卢峰, 王家骏, 曹腾良, 林立群, 邢延, 姜立忠
(沧州旭阳化工有限公司, 河北沧州 061113)

[摘要] 废旧三元锂电池经预处理、湿法冶金过程回收,再生的电极材料中铁杂质含量一般占2%以上,会影响再生活性物质的物理性能和电化学特性。本文综述了废旧三元锂电池回收预处理、湿法浸出阶段除铁工艺研究现状,主要包括预处理阶段的磁选法,浸出阶段的沉淀法、溶剂萃取法以及离子交换法等,同时展望了废旧三元锂电池回收过程除铁工艺发展方向,为锂电池回收除杂技术提供一些工艺上的新思路。

[关键词] 三元锂电池回收; 除铁; 沉淀法; 溶剂萃取法; 离子交换法

[中图分类号] TF803.2⁺5

[文献标志码] A

[文章编号] 2097-2423(2025)05-0057-09

DOI:10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2025.05.009

0 引言

随着温室气体排放的增加和不可再生资源的过度开发,世界各国政府大力提倡使用电动汽车^[1],近年来电动汽车的生产和使用量大幅增加,随即产生大量报废电动汽车,进而产生大量废旧三元锂离子电池(NCMs)^[2-4]。废旧 NCMs 通常含有 5%~20% 的 Co、5%~10% 的 Ni、5%~7% 的 Li、5%~10% 的其他金属(主要是 Cu、Al、Fe)、15% 的有机化合物(聚合物、电解质、膜)和 7% 的塑料^[2]。如果处理不当,不仅造成大量宝贵的有价金属资源浪费,同时可能会污染环境,危害人类健康^[5-8]。

目前,废旧三元锂电池回收 Li、Ni、Co 和 Mn 通常采用湿法冶金技术,浸出液中含有铁、铝、铜和钙等杂质。在废旧三元锂电池预处理过程中铁分选不彻底,且回收设备机械部件中本身含有铁金属,因而浸出液中铁离子超标,再生后电极材料中铁杂质含量一般达到 2% 以上,影响再生活性物质的物理和

电化学特性。

目前,锂离子电池湿法回收过程中除铁最常用的分离、纯化和回收的方法大致分为三类:预处理阶段的磁选法和浸出阶段的沉淀法、溶剂萃取法以及离子交换法等。本文全面调研了国内外废旧三元锂电池回收工艺除铁研究相关文献,对不同除铁工艺进行了分析总结,并对废旧三元锂电池回收除铁技术的发展进行了展望。

1 废旧三元锂电池回收工艺及铁对再生电极材料的影响

1.1 回收工艺及浸出液成分

目前,三元锂电池回收 Li、Ni、Co 和 Mn 通常采用湿法冶金工艺,具体包括预处理、金属富集和金属分离提纯等步骤^[9]。

金属富集过程中一般利用液体溶剂对三元正极材料进行浸出,使有价金属以离子形式溶解在溶剂中形成浸出液。浸出液中含有铝、铜和钙等杂质,其会导致试剂消耗增加、除铁效率下降、铁渣不纯、有价金属(Ni、Co、Mn)回收率降低和操作困难(过滤困难、设备结垢)等问题。除杂分离提纯过程无法做到高效地协同除去铝、铁和铜等杂质,这些杂质的去除大多在浸出液中分步进行,以减少因共沉淀、络合等反应造成有价金属的损失。废旧三元锂离子浸出剂类型和浸出液中主要金属离子成分及含量见表 1、表 2。

1.2 铁对再生电极材料的影响

铁杂质附着在再生正极活性物质上或渗透到再

[收稿日期] 2025-02-05

[作者简介] 曹世伟(1991—),女,山西长治人,博士,中级工程师,主要研究方向为新能源。

[通信作者] 卢峰(1993—),男,辽宁葫芦岛人,硕士,中级工程师,主要研究方向为新能源。

[引用格式] 曹世伟,卢峰,王家骏,等.废旧三元锂电池回收除铁工艺研究进展[J].绿色矿冶,2025,41(5):57-65.

CAO Shiwei, LU Feng, WANG Jiajun, et al. Research progress on iron removal in the recycling process of spent lithium batteries[J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2025, 41(5): 57-65.

表1 废旧三元锂离子浸出剂类型和浸出液中主要金属离子成分

浸出剂类型	酸	碱	深共晶溶剂
常用浸出剂	硫酸、盐酸、硝酸、柠檬酸、 苹果酸、甘氨酸、马来酸	氨水、碳酸铵、氯化铵、硫酸铵	Lewis 或 Bronsted 酸碱
浸出液中离子成分	Li^+ 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 等	Li^+ 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 等	Li^+ 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 等

表2 废旧三元锂离子电池浸出液的成分含量 g/L

元素	Ni	Co	Mn	Fe	Al	Zn	Ca	Mg
含量	34.51	12.81	11.68	0.47	0.19	0.012	0.012	0.009

生正极材料中,影响锂离子的扩散和传输,降低活性物质利用率,加速活性物质溶解和电极结构损坏,导致再生电池电化学容量下降、循环寿命缩短。

铁含量对再生电池安全稳定性能的影响也同样突出。铁杂质的存在增加再生电池内阻,影响锂离子的有序排列,降低电极的稳定性,增加电池短路的风险。同时铁还会与电解液发生反应,产生氢气和氧气,增加电池内部压力,使电池内部热量无法有效散出。当热量积累到一定程度时,电池内部的化学反应会变得不可控,引发电池热失控,最终导致电池爆炸^[10-11]。

在锂电池回收过程中除铁更利于保持再生产品的一致性。不同生产批次的铁含量可能存在差异,导致产品性能出现波动,不利于控制和标准化再生生产,导致生产效率降低和产品一致性差,可能引发更多的返工和废品,进一步提高回收生产成本和电池维护成本。基于此,在废旧三元锂电池回收预处理、浸出过程中除铁很有必要。

2 除铁工艺

2.1 磁选法除铁

废旧三元锂电池回收预处理阶段一般采用磁选法除铁,杂质铁以单质的形态存在,回收较为简单。磁选法因具有操作简单方便、不造成额外污染等优势,广泛适用于具有磁性差异物质的分离提取,是废旧三元锂电池回收除杂、精选的最典型方法之一。目前,磁选法除铁主要有弱磁选、强磁选、高梯度磁选等,根据三元废料磁性强弱和粒度粗细,从弱磁选→强磁选→高梯度磁选,磁选能力依次增强,三元废料除铁效果越佳。孙颖等^[12]将镍钴锰酸锂电池拆解报废料粉碎过 100 目筛,得到 408 g 筛下物,然后将筛下物置于磁场强度为 60 T 的磁盘中进行磁选除铁 30 min,得到第一步除铁料 355 g,分离出质量分数约 13.0% 的铁渣,然后再进行镍钴锰废料浸

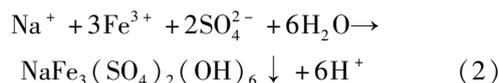
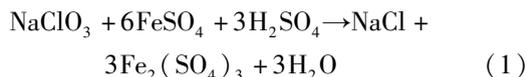
出,酸浸液中铁含量降至 10.0 g/L。张永村等^[13]设计了新型三元锂离子电池粉料的铁物质分离装置,该装置的传动辊旋转带动内置的磁铁圆筒状容器,利用铁的磁性特征,将铁物质从粉料中分离出来,该装置效果显著,且不会污染或损坏粉料,成本低,结构简单,操作方便。

磁选法除铁是预处理阶段的核心工艺,具有分选效率高、能耗较低、设备投资适中等特点。环境方面,无化学试剂使用,固体废弃物主要为铁磁性杂质,可通过再熔炼回收利用,污染较小。但磁选后的三元锂电池粉料含铁质量分数仍较高,因此,有必要在浸出阶段进一步深度除铁。

2.2 沉淀法除铁

2.2.1 黄铁矾法

黄铁矾法^[14-16]广泛应用于废旧三元锂电池硫酸浸体系浸出液除铁,其原理是先用 H_2O_2 或 NaClO_3 等氧化剂将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,再通过加入钠、钾或氨的化合物调节 pH 值,在 90 °C 以上的温度条件下反应使弱酸性溶液中的铁以三价铁化合物的形式沉淀下来,有价金属仍存在浸出液中,从而达到除铁的效果。例如,采用 NaClO_3 作为氧化剂,具体反应方程式如式(1)~(2)。



赵峰等^[14]利用 $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}_2$ 体系浸出三元锂电池中的镍、钴、锰、铁,然后采用黄钠铁矾法除铁。首先选用浓度 30% 氢氧化钠溶液调配 pH 值到 3.7,在 90 °C 温度条件下反应 2 h,进行中和沉淀,除杂后铁含量小于 0.005 g/L,镍、钴损失率低于 1% (表 3)。陈炎等^[16]以氯酸钠和过氧化氢作为氧化剂,在含镍、钴、锰、铁、铜浸出液中氧化除 Fe,结果表明过氧化氢作为氧化剂除 Fe 效果优于氯酸钠;在过氧化氢与铁杂质摩尔比为 1:2,初始溶液 pH 为 1.8、终点 pH 为 2.5、反应时间为 2.0 h、搅拌速率为 500 r/min 的最佳工艺条件下;溶液中残余的 Fe 浓

度降至 0.004 g/L 以下, Fe 的脱除率达 98%, Co、Ni 和 Cu 的损失率分别为 1.04%、2.17% 和 1.41%。陈欢等^[15]采用倒序加料法去除硫酸镍钴锰浸出液中的铁、铝, 通过滴加 0.1 g/mL 碳酸钠, 保持溶液 pH = 4.1, 恒温 70 °C 加热搅拌, 铁杂质脱除率达到 100%, 渣中有价金属质量分数均低于 0.7% (图 1), 渣量较少, 铁去除效果较好, 无需高温、高压条件, 易沉降且过滤快捷。

表 3 除铁试验结果^[14]

元素	Fe	Co	Ni	Mn
除铁后液成分/(g·L ⁻¹)	<0.005	9.2	24.45	9.95
铁矾渣成分/%	24.74	0.65	0.83	1.56
沉淀率/%	89.20	0.56	0.27	1.2

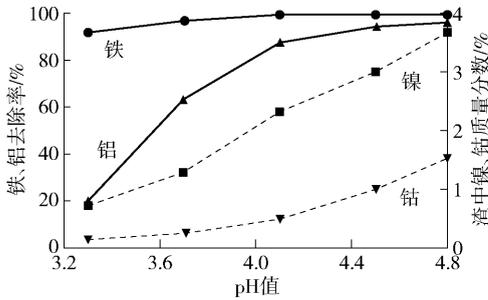


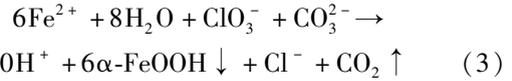
图 1 pH 值对铁、铝去除率及铁矾渣中镍、钴质量分数的影响^[15]

黄铁矾法是废旧三元锂电池湿法回收中常用的浸出液除铁方法, 虽可有效去除铁杂质且过滤性能较好, 但产渣量大、成矾率不稳定。黄铁矾法适用于硫酸盐浸出液除铁, 需保证溶液中 SO₄²⁻ 足量, 同时消耗大量硫酸, 增加成本。该方法在浸出液中同步分离铝杂质时受 pH 值影响较大, pH 值过高会导致

Ni、Co 流失严重。

2.2.2 针铁矿法

针铁矿法^[17]是利用三元锂电池浸出液中 Fe³⁺ 在水溶液中的水解特性, 形成针铁矿 (α-FeOOH) 沉淀进而除去铁杂质的方法。当酸性浸出液中 pH 值较大且 Fe³⁺ 浓度较高时, 水解产物大多是不易过滤的胶状氢氧化铁。为了避免在针铁矿法除铁过程中产生胶体 Fe(OH)₃, 必须严格控制溶液的 pH 和 Fe³⁺ 浓度, 氧化剂的选择尤为关键。常见的氧化剂包括: 双氧水、次氯酸铵、空气和氧气等, 以 NaClO₃ 为例, 原理反应方程见式(3)。



鲁俊雀等^[17]对废旧三元锂电池酸性浸出液去除铜、铝后加入二氧化锰除铁, Fe²⁺ 被氧化 Fe³⁺, 形成 α-FeOOH 沉淀。酸洗后铁渣中 (Ni + Co) 元素占比 0.49%, Fe 元素占 42.37%, 有利于铝渣和铁渣的高价值化利用。吉永亮等^[18]以 NaClO₃ 为氧化剂, 采用针铁矿氧化还原法从氯化体系浸出液中去除 Fe²⁺, 在加入针铁矿晶种, 控制溶液 pH = 2.5、NaClO₃ 加入量 20 g/L, 在 85 °C 恒温条件下陈化 4 h, 铁杂质沉淀率可达 99.96%, 去除效果较好, 且产渣率低、易处理。

针铁矿法除铁的关键是控制浸出液中 Fe³⁺ 的浓度, 通常要求 Fe³⁺ 的浓度达到 1 g/L, 这导致该方法大规模工业除杂应用严重受限。同时, 该工艺需进一步完善, 核心在于通过精准控制反应条件、优化氧化过程、巧妙运用添加剂和晶种技术, 提升除铁的选择性、效率和产物质量, 降低能耗及浸出液中镍钴锰损失、改善过滤性能、提高方法稳定性。铁矾法除铁工艺对比^[18]见表 4。

表 4 铁矾法除铁工艺对比

工艺	体系 pH 值	温度/°C	阴离子	化合物形式	铁残留值/(g·L ⁻¹)
针铁矿法	2.0 ~ 3.5	70 ~ 90	Cl ⁻ 、NO ₃ ⁻ 、SO ₄ ²⁻	α-FeOOH、β-FeOOH	<0.05
黄铁矾法	<1.5	90 ~ 100	SO ₄ ²⁻	MFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	1 ~ 5

2.2.3 中和沉淀法

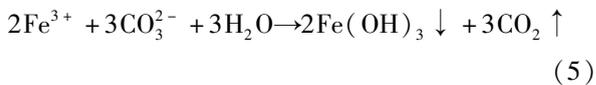
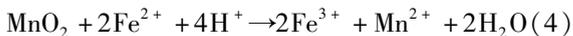
中和沉淀法^[19]除铁原理是借助中和剂调节废旧三元锂电池浸出液体系 pH 值, 使目标金属离子在水中与氢氧根离子结合形成难溶的氢氧化物沉

淀。酸性三元浸出溶液中镍、钴、锰、铁、铝、铜离子等氢氧化物的溶度积 K_{sp} 不同 (表 4), 故溶液中金属离子水解生成氢氧化物的 pH 值不同。

表 5 25 °C 酸浸液各金属氢氧化物溶度积

金属氢氧化物	Fe(OH) ₃	Al(OH) ₃	Ni(OH) ₂	Co(OH) ₂	Mn(OH) ₂	Cu(OH) ₂
K _{sp}	2.8 × 10 ⁻¹⁹	1.0 × 10 ⁻³⁴	5.5 × 10 ⁻¹⁶	1.6 × 10 ⁻¹⁶	4.0 × 10 ⁻¹⁴	4.8 × 10 ⁻²⁰

侯晓川等^[20]通过采用 NaClO_3 强氧化剂将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 并调控溶液 pH 值使 Fe 沉淀脱除, 在终点 pH 值 4.5、反应时间 2.5 h、反应温度 85 °C、氧化剂加入系数 $\beta = 1.1$ 条件下, 浸出液中除铁率高于 98%, 渣含镍量低于 0.2%, 除铁效果较好。汤亚飞等^[21]采用 MnO_2 氧化和石灰乳调节 pH 值对含 Fe^{2+} 溶液进行除杂, 控制终点 pH = 3, 得到除铁率高于 98%, 溶液中 Fe 杂质含量降低至 0.08 g/L。欧阳石保等^[22]也利用 MnO_2 将浸出液中的 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} , 之后再用 Na_2CO_3 将 Fe^{3+} 转化成氢氧化铁沉淀, 从而将杂质铁去除, 反应方程式见式(4)~(5)。适宜条件下, 铁去除率高达 99%。



中和沉淀法方法操作简单, 经济成本低廉, 有利于工业生产, 但存在氢氧化铁沉淀难过滤的问题。目前, 针对该问题, 已经有学者提出加入絮凝剂和增大沉淀物密度的解决方法, 但会导致有价金属损失偏多, 工业化操作困难。

2.2.4 其他沉淀法

除了上述常用沉淀法外, 研究人员还相继研发了其他沉淀工艺, 如磷酸盐沉淀法、硫化物沉淀法和铁黄沉淀法等, 并取得了一系列成果。

磷酸盐沉淀法利用磷酸根离子 (PO_4^{3-}) 与铁离子 (Fe^{3+}) 在适当的 pH 条件下, 会反应生成极难溶于水的磷酸铁 (FePO_4) 沉淀, 从而将铁离子从溶液中分离出来。刘言^[23]提出了晶种诱导磷酸盐法协同脱除杂质铁、铝的方法, 不同金属离子与 PO_4^{3-} 结合的顺序由易到难为 $\text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Cu}^{2+} \approx \text{Fe}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+} \approx \text{Ni}^{2+} > \text{Li}^+$, 溶液中的 Fe^{3+} 优先与 PO_4^{3-} 结合沉淀。实验数据证实, 控制磷酸钠添加量为理论量的 1.2 倍和 pH 值为 4.0 时, Fe 杂质脱除率为 99%, 有价金属 Ni、Co、Mn 和 Li 的总体损失率低于 1%, 流程如图 2 所示。晶种的加入使磷酸铁沉淀容易包覆在晶种表面, 减少了氢氧化物絮状沉淀夹带有价金属的可能性。磷酸盐沉淀法反应速率快、除铁效果好, 但存在胶状沉淀产物过滤难、有价金属夹带损失较高等问题。

硫化物沉淀法是硫离子 (S^{2-}) 与铁离子 (Fe^{2+} 或 Fe^{3+}) 反应, 生成极难溶于水的硫化亚铁 (FeS) 或硫化铁 (Fe_2S_3) 沉淀, 从而将铁离子从溶液中分离出

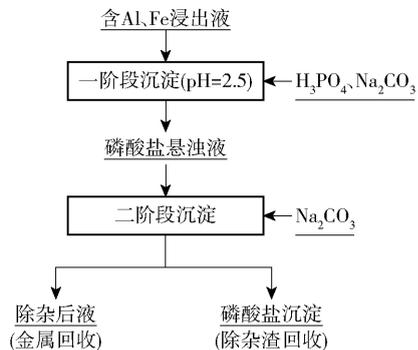


图2 除杂实验流程图

来。Deblina 等^[24]从废钴锰锂离子电池闭环分离工艺回收 Co、Cu、Mn、Fe 以及 Li, 实验中硫化物沉淀剂 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 加入量与浸出液中 Mn^{2+} 、Fe 的质量比为 8:1, 动态 pH 值约 4.1, 恒温 70 °C, 在 4 h 内完成了 Mn 和 Fe 的完全沉淀, 铁杂质去除率接近 100%。因 Mn 价格适中, Mn、Fe 共沉淀除杂具备可行性, 该方法经过大规模研究具有转化为工业的潜力。

铁黄沉淀法是利用三价铁离子 (Fe^{3+}) 在水中发生水解反应, 生成具有强大吸附和絮凝能力的无定形氢氧化铁胶体, 从而通过共沉淀去除目标污染物。谢宇充^[25]采用生成铁黄沉淀法除去废旧三元锂电池酸浸液中的铁杂质, 试验采用两步水浴加热, 先控制温度为 30~40 °C, 搅拌过程中按铁杂质质量的 0.5%~3.0% 加入絮凝剂, 再调节 pH 值至 1~2.5, 搅拌 0.5~2.0 h, 絮凝剂可选聚丙烯酰胺、聚乙烯亚胺、羧甲基纤维素钠; 再将水浴温度升高至 40~70 °C, 以 2~6 L/min 的速率通入空气, 再调节 pH 值至 3~5, 搅拌 1~3 h, 最后铁杂质去除效果达 98.7%, 铁黄沉淀物烘干后可作为产品, 提高了除杂产品的附加值, 同时解决了目前废旧三元锂电池酸浸液中除 Fe 存在的沉淀物难过滤、有机溶剂易造成二次污染等问题。

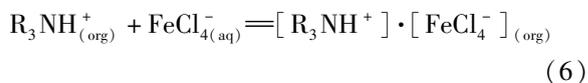
综上所述, 废旧三元锂电池回收工艺沉淀法除铁普遍通过酸 (如硫酸、盐酸) 溶解金属混合物, 再调节 pH 值选择性沉淀铁离子。此过程涉及大量酸碱消耗和废水处理, 能耗与试剂成本较高, 且流程复杂。因镍、钴、锰金属离子选择性较差, 纯化步骤中大量有价金属 Ni、Co 损失, 这也是工业除杂技术在经济和效率方面存在的重大缺陷。同时, 在环境方面, 沉淀除铁工艺产生含铁废渣及酸性废水, 若处理不当易造成土壤和地下水污染。因此, 随着大容量高镍动力电池的普及, 开发出高选择性的沉淀剂, 避免镍、钴有机金属流失, 是未来研究的重点。

2.3 溶剂萃取法除铁

上述传统的沉淀除铁工艺不可避免地存在金属损失、部分操作繁琐、沉淀物堆放产生二次污染的缺点,而溶剂萃取法可有效解决上述问题,通过高选择性分离实现金属高效回收,连续自动化操作简化流程,并将铁转化为资源化产品,彻底杜绝固废污染,从根本上解决了传统沉淀除铁法的弊端^[26],因而也成为新的研究焦点。常见的萃取剂包括有机胺类萃取剂、酸性磷酸酯萃取剂、有机羧酸类萃取剂和中性萃取剂、低共熔溶剂等^[27]。

2.3.1 有机胺类萃取

有机胺类萃取是利用含有特定 C—N 特征官能团的萃取剂实现不同铁离子转移的方法。随着其中活性氢原子的数量减少,其萃取能力将逐渐下降。例如,有机叔胺 N235 从硫酸盐溶液中萃取 Fe^{3+} 反应方程式见式(6)。



Tran 等^[28]设计将 1.0 mol/L 有机萃取剂 Aliquat 336 (N-甲基-N, N, N-三辛基氯化铵) 和 1.6 mol/L NH_4SCN 水溶液混合均匀,然后共萃废旧三元锂电池硫酸浸出液中的铁、钴离子,然后用 10% NH_3 溶液选择性地在 Fe^{3+} 上剥离 Co^{2+} ,剥离率接近 100%,从而达到除铁目的。马恒励等^[29]采用 1-辛基壬胺从含镍、钴、铜和铝等金属的硫酸浸出液中萃取铁杂质,结果表明随着溶液 pH 增大,萃取铁的能力增强,溶液中的三价铁离子有部分发生水解反应,铁的水解有利于萃取,但由于三价铁离子在溶液中的行为复杂以及伯胺盐的缔合和商业萃取剂组成较为复杂等,只有在 $\text{pH} = 2.3$ 时才得到单一络合物,萃取机理不够明确。

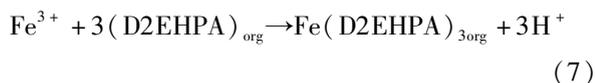
N235(三烷基胺)是有机胺类溶剂萃取除铁最常用的萃取剂。吴成友等^[30]将 N235 萃取剂应用于 H_2SO_4 浸出体系铝、铁混合液的除铁过程,在最佳组成条件下溶液中的 Fe 杂质含量从 8.36 g/L 降低至 0.019 g/L,去除率达 99.7%。虽然 N235 萃取剂在酸性环境下萃取铁杂质效果很好,但 Ju 等^[31]利用 Na_2S 沉淀法和 N235 萃取法从酸浸液中分离 Cu、Co、Ni 和 Mn,将前处理后得到的混合钴镍沉淀物用 HCl 溶液完全溶解,然后用浓度 30% 的 N235 提取有机金属钴,其提取率达 99%。

废旧三元锂电池浸出液成分富含钴时,采用有机胺类萃取除铁时,钴将同步去除,降低萃取剂的萃

取性能,且单一离子分离选择性低,需要进一步进行铁、钴金属洗脱分离,因此,该工艺的工业化需更繁琐的分离步骤,成本较高,在含钴元素锂电池回收除铁杂质方面应用局限。

2.3.2 酸性磷酸酯萃取

酸性磷酸酯萃取剂是目前应用广泛的酸性浸出除铁萃取剂,二(2-乙基己基)磷酸(D2EHPA)则是锂电池回收中最有代表性的萃取剂,原理方程式见式(7)。



Thi 等^[32]模拟湿法冶金工艺,从合成浸出液中回收镍、钴、铜、锰和铁,其浸出液离子组成类似废锂离子电池(LIB)真实浸出液。首先将 H_2O_2 添加到萃余液中,将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ,然后使用 2.0 M 二(2-乙基己基)磷酸(D2EHPA)进行多级交叉电流萃取,并使用 60% 王水进行汽提,从而通过酸性磷酸萃取剂完全去除溶液中的铁,D2EHPA 萃取除杂流程如图 3 所示。Sandra 等^[33]采用低温工艺选择性分离锂,在第二过程中将所得的废锂电池 Al、Co、Cu、Fe、Mn、Ni 混合渣用 0.5 mol/L 硫酸溶出,分离除杂过程首先用 0.3 mol/L 的 D2EHPA 溶液萃取,采用三段逆流法选择性回收铁,有机相/水相(A/O)比率 = 1:5,最用 5 mol/L 的盐酸从负载相中剥离铁,金属 Fe 的萃取回收率达 $(98.5 \pm 0.65)\%$,其他有机金属萃取率均低于 2%。

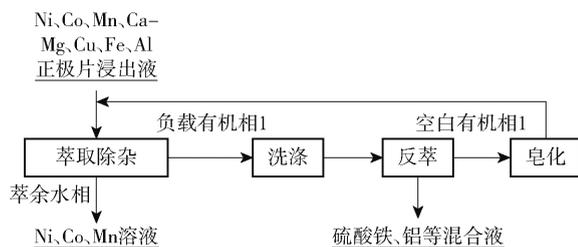


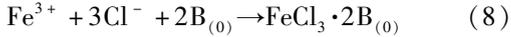
图3 D2EHPA 萃取除杂流程

酸性磷酸酯萃取的优势是所需能量较低,产品纯度高于沉淀法,但其反萃较为困难,需要较高浓度的盐酸,会产生大量酸性废液。

2.3.3 中性含碳氧类萃取

中性含碳氧类萃取的原理主要是中性碳氧有机化合物在酸性浸出液中生成中性溶剂化配合物,从而萃取金属铁离子,反应方程式见式(8)。常用的中性含碳氧类萃取剂有醇类萃取剂(ROH)、醚类萃取剂(ROR')、酮类萃取剂(RCOR')和酯类萃取剂

(RCOOR')等。



式中: $\text{B}_{(0)}$ 为中性含碳氧类萃取剂。

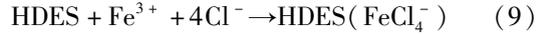
于淑秋等^[34]采取浓度约 35% 中性三正丁基磷酸(TBP)从富含镍、钴、铜和铁氯化料液中除铁,水相氯化浓度 150 ~ 200 g/L,单级萃铁率达 98%,镍、钴损失小于 1%,铜损失小于 2%。萃取过程易于形成三相,要想消除三相状态,需提高酸浓度,因而后期酸处理成本增加。Sarangi 等^[35]利用三正丁基磷酸(TBP)、甲基异丁基酮(MIBK)对含镍、钴、铜和铁的硫酸盐/氯化盐混合液进行除铁研究,采用 1 M TBP + 20% MIBK, Fe^{3+} 对 TBP 的亲合力大,铁提取率约为 98.41%,含量从 11.8 kg/m³ 降到萃余后液的 0.004 kg/m³,镍、钴、铜均未被共萃取。

中性萃取剂的给体能力较强,目前广泛应用于各种类锂电池回收除铁。中性萃取剂从盐酸介质萃铁需要的氯离子含量较高,通常用水或稀酸可有效地反萃铁。

2.3.4 低共熔溶剂类萃取

近年来,低共熔溶剂(DES)被应用于溶剂萃取。DES 由氢键供体(HBD)和氢键受体(HBA)两种或两种以上组分组成,其化学毒性较小,易于采用环保原料合成,并且通常不需要稀释即可使用。疏水性低共熔溶剂(HDES)作为金属离子萃取剂,有关其合成和应用的研究稳步增长。最常见的方法是将 HDESs 作为萃取剂组成之一,与天然存在的物质结合使用。三辛基膦氧化物被广泛用于制备 DES^[36],与脂肪酸、醇类和萜烯结合形成 HDES。

Ana 等^[37]首次以三辛基甲基氯化铵(Aliquat 336)为受体,以环境友好型 L-薄荷醇为供体,按照摩尔比 3:7 制备了一种疏水性低共熔溶剂(HDES),并利用其萃取分离废旧三元锂电池 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 盐酸浸出液中 Fe^{3+} 。在有机相与水相的体积比 O/A = 1/5 的条件下,利用 HDES 选择性萃取 30 min 去除 Fe^{3+} 杂质,大约 99% 的铁以 FeCl_4^- 形式转移到顶部相,反应方程如式(9)。随后,用 NaH_2PO_4 和 H_3PO_4 以 A/O 比为 1 剥离负载铁的 HDES,大约 99% 的 Fe^{3+} 可以从顶部相中剥离出来,且不会向混合物中引入其他组分。HDES 可以长时间暴露在腐蚀性介质中,而其物理和化学性能不会减弱。在传统的液-液萃取中,使用 Aliquat 336 作为萃取剂,需要加入稀释剂降低黏度。以 L-薄荷醇代替有机溶剂,共熔溶剂毒性和可燃性环境风险降低。

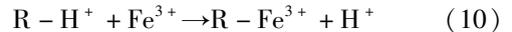


低共熔溶剂类萃取除铁技术优点:环保原料合成简单、制备成本低、选择性高以及萃取效率高于其他萃取剂,是符合绿色循环经济的方法之一。但目前利用低共熔溶剂类萃取除铁应用并不广泛,寻找合适的氢键供体和氢键受体存在一定难度。

溶剂萃取法在锂电池回收除铁中具有高回收率优势,但成本与环境污染问题仍需突破,未来需通过技术迭代(如绿色溶剂开发)与政策引导(如全链条监管)实现经济性与环保性的平衡。

2.4 离子交换法除铁

近几年,离子交换除杂技术在净化吸附领域得到快速应用。与上述化学沉淀法和传统的溶剂萃取法比较,离子交换法对单一金属离子的选择性更强,适用于从混合离子溶液中分离回收含量少、浓度低的目标金属离子^[38]。离子交换树脂含有的活性基团(大量的氨基、羟基、羧基等)与锂电池浸出液中的铁离子发生反应,将铁离子吸附到高分子材料表面或孔洞中,从而达到除铁目的。一些研究者尝试选用合适的离子交换树脂除铁^[39-43],离子交换法除铁基本方程如式(10)所示。



Blokhin 等^[39]研究了膦基团的离子交换树脂(Purolite S957)去除醋酸浸出溶液中 Fe^{3+} 杂质的可能性,在溶液最优 pH 值为 3.8 ~ 5.1 时,其吸附量达到最大,残留 Fe^{3+} 浓度不高于 1.5 mg/L。利用抗坏血酸溶液预处理树脂后,用 1.5 M 硫酸(含有 10 g/L 抗坏血酸),几乎可以从阳离子交换树脂中洗脱出吸附的所有 Fe^{3+} 。Wang 等^[40]使用新型磺化单膦酸树脂通过离子交换方法去除三元模拟溶液中的 Fe 离子。Fe 浓度可从 0.9 ~ 2.0 mg/L 降至 0.3 ~ 0.8 mg/L,相当于 60% ~ 67% 的铁去除率。Langmuir 等温吸附模型非常适用于除铁过程。刘安荣等^[41]采用离子交换法去除湿法磷酸浸出液中铁、铝杂质。在树脂、磷酸添加质量比率为 70%、温度 30 ℃、速搅拌吸附时间 20 min 条件下,铁去除率达 75.49%。这为工业化提供一定借鉴,但该方法的铁去除率不高,对产品纯度要求严格的企业不适用。Virolaines 等^[42]利用氨基甲基膦酸功能性螯合树脂(Lewatit TP260)去除废旧锂电池浸出液中的杂质,结果表明该螯合树脂能够从浸出液中去 Fe、Al、Mn 和 Cu,同时保留浸出液中有价值的 Co、Ni 和 Li,其流程如图 4 所示。将离子交换体系 pH 值提高到 3、温度提

高到 60 ℃,得到纯度为 99.6% 的 Li + Co + Ni 溶液(电池级)。铁和铝不能被无机酸有效洗脱,但草酸盐溶液可以。首先采用 2M 硫酸洗脱 Cu 和 Mn,然后用 0.4 M 草酸钾洗脱 Fe 和 Al,最后得到纯度 > 99.6% 的电池级 Li + Co + Ni 溶液以及含 Fe、Al 的草酸盐溶液。与常规沉淀和溶剂萃取净化工艺相比,Co 损耗率仅 1.1%。且以纯副产品形式回收 Mn 和 Cu 之后,Co 可以很容易地循环回到离子交换塔原料中。此外,4 种杂质金属的去除都在一个离子交换过程中完成。

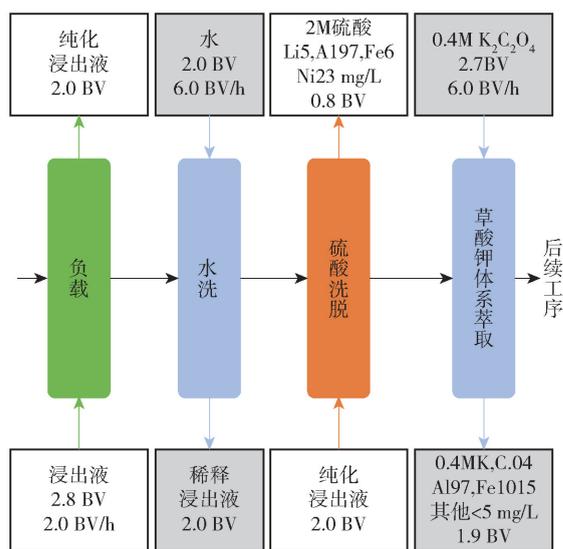


图4 用 Lewait TP260 树脂进行离子交换脱除杂质 (Al、Fe、Mn、Cu) 流程

离子交换除铁的优点在于其操作方便、效果明显、树脂使用寿命长、再生方便且不污染环境,而缺点主要在于树脂的吸附容量有限,不适合处理杂质离子含量高的溶液,同时其成本较高,应用普及受到一定的限制。尽管如此,通过改进离子交换树脂以及施工工艺等方法,离子交换除铁技术不断被优化。

3 结论及建议

废旧三元锂电池回收除铁工艺中,预处理磁选除铁效果明显,但三元镍钴锰废粉中铁质量分数仍较高,因此,有必要在浸出阶段进一步除铁。浸出阶段采用的沉淀法除铁工艺简单,其中黄铁矾法工业上应用最广泛。然而,沉淀法普遍存在酸碱耗量大,镍、钴、锰损失率较大等不足;溶剂萃取法采用的萃取剂一般需经过有机溶液稀释才可使用,存在环境污染等问题;绿色环保的新兴低共熔溶剂 DES 萃取除杂技术目前相关研究较少,在铁去除方面应用有限,是今后研究重点方向;离子交换除杂法对金属离

子的选择性更强,但离子交换树脂的使用容易受到杂质种类、浓度的影响。

因此,在本文研究基础上,给出以下方面建议:

1) 针对沉淀法存在的问题和挑战,高选择性化学沉淀剂是沉淀法除铁研究的重点方向。

2) 针对萃取法中萃取剂价格昂贵、对浸出液成分要求高等问题,大力发展环保原料,合成简单、符合绿色循环经济的高选择性低共熔溶剂,使其在铁杂质去除中起主导作用。

3) 离子交换法未来的研究方向是优化树脂的结构和性能,提高其选择性和吸附能力,以适应不同成分的浸出液;开发新型的再生剂和技术,降低树脂的再生成本;加强对浸出和环境因素的监控和调控,确保离子交换树脂除铁工艺的稳定运行。

[参考文献]

- [1] 苟海鹏,裴忠冶,周国治,等. 废旧三元锂离子电池热解工艺研究[J]. 中国有色冶金, 2019, 48(5): 74-79.
- [2] WANG Mengmeng, TAN Quanyin, LI Jinhui, et al. Unveiling the role and mechanism of mechanochemical activation on lithium cobalt oxide powders from spent lithium-ion batteries[J]. Environmental Science and Technology, 2018, 52: 13136-13143.
- [3] Karan Chabhadiya, Rajiv Ranjan Srivastava, Pankaj Pathak. Two-step leaching process and kinetics for an eco-friendly recycling of critical metals from spent Li-ion batteries[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9: 105232.
- [4] ZHOU Siyuan, ZHANG Yingjie, MENG Qi, et al. Recycling of spent LiCoO₂ materials by electrolytic leaching of cathode electrode plate[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9: 104789.
- [5] LIN Jiao, LIU Chunwei, CAO Hongbin, et al. Environmentally benign process for selective recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries by using conventional sulfation roasting[J]. Green Chemistry, 2019, 21: 5904-5913.
- [6] ZHENG Xiaohong, ZHU Zewen, LIN Xiao, et al. A mini-review on metal recycling from spent lithium ion batteries[J]. Engineering, 2018, 4: 361-370.
- [7] 王变,李国. 从废旧锂电池正极材料中回收镍钴锰锂的研究[J]. 绿色矿冶, 2024, 40(4): 24-31.
- [8] 费子桐,杨轩,董鹏,等. 退役三元材料资源化利用研究新进展[J]. 有色设备, 2021, 35(4): 26-32.
- [9] 刘训兵. 一种电池拆解活性粉、电池正极极片粉综合回收方法: 202210661947.1[P]. 2022-08-05.

- [10] ZHANG RRuihan, ZHENG Yadong, VANAPHUTI Panawan, et al. Valence effects of Fe impurity for recovered $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ cathode materials[J]. *Energy Materials*, 2021, 4: 10356 – 10367.
- [11] Sanghyuk Park, Duho Kim, Heesuk Ku Minsang, et al. The effect of Fe as an impurity element for sustainable resynthesis of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ cathode material from spent lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 296: 814 – 822.
- [12] 孙颀, 杨鼎, 陈若葵, 等. 一种三元电池废料中除去单质铜的方法及其应用; 202011587284. 0[P]. 2022 – 03 – 15.
- [13] 张永村, 李宗良. 一种锂离子电池粉料中铁物质分离装置; 201220604354. 3[P]. 2013 – 06 – 19.
- [14] 赵峰, 蒋训雄, 汪胜东, 等. 从废旧三元锂电池正极材料回收镍钴锂[J]. *矿冶*, 2022, 31(5): 71 – 75.
- [15] 陈欢, 张银亮, 谭群英, 等. 废旧电池回收过程中硫酸镍钴锰溶液除铁铝工艺研究[J]. *湿法冶金*, 2018, 37(6): 482 – 486.
- [16] 陈炎, 程洁红. 黄钠铁矾法氧化去除废旧锂电池硫酸浸出液中的铁[J]. *化工环保*, 2017, 37(6): 688 – 692.
- [17] 鲁俊雀, 王杜, 刘勇奇, 等. 一种废旧锂离子电池浸出液中回收铜、铝、铁的方法; 111471864B [P]. 2022 – 02 – 18.
- [18] 吉永亮, 李瑞基, 卢建波, 等. 用 NaClO_3 氧化-针铁矿法从氯化体系中去铁试验研究[J]. *湿法冶金*, 2023, 42(3): 291 – 295.
- [19] 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.
- [20] 侯晓川, 包申旭, 李政希, 等. 退役三元锂离子电池材料浸出液除铁工艺研究[J]. *稀有金属与硬质合金*, 2023, 51(4): 28 – 32.
- [21] 汤亚飞, 孙家寿. 铜浸出液的净化除铁研究[J]. *化工矿物与加工*, 2002(11): 4 – 6.
- [22] 欧阳石保, 张清华, 付雄聪, 等. 用氧化-沉淀法从废电池浸出液中去除铁[J]. *湿法冶金*, 2021, 40(6): 506 – 509.
- [23] 刘言. 锂电正极废料湿法回收过程杂质协同脱除的基础研究[D]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院过程工程研究所), 2021.
- [24] Deblina Dutta, Archana Kumari, Rekha Panda, et al. Close loop separation process for the recovery of Co, Cu, Mn, Fe and Li from spent lithium-ion batteries[J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 200: 327 – 334.
- [25] 谢宇充. 一种废旧三元锂电池回收过程中除铁的方法; 113061730 A[P]. 2021 – 03 – 23.
- [26] ZHENG Q Y, ZENG L, CAO Z Y, et al. A green and efficient process for the stepwise extraction of Cu, Ni, Co, Mn, and Li from hazardous waste with a novel solvent extraction system of D2EHPA-NNPA [J]. *Green Chemistry*, 2023, 25, 10020 – 10032.
- [27] DEEP A, DE CARVALHO. Review on the recent developments in the solvent extraction of zinc [J]. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2008, 26(4): 375 – 404.
- [28] Thanh Tuan Tran, Hyun Seung Moon, Man Seung Lee, et al. Co, Ni, Cu, Fe, and Mn integrated recovery process via sulfuric acid leaching from spent lithium-ion batteries smelted reduction metallic alloys [J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2022, 43: 954 – 968.
- [29] 马恒励, 谢继发, 秦秀清, 等. 1-辛基胍从硫酸溶液中萃取铁(III)的性能和机理[J]. *应用化学*, 1988(2): 18 – 22.
- [30] 吴成友, 余红发. 用叔胺 N235 从硫酸铝溶液中萃取除铁[J]. *湿法冶金*, 2012, 31(3): 160 – 164.
- [31] JU Jinrong, FENG Yali, LI Haoran, et al. Separation of Cu, Co, Ni and Mn from acid leaching solution of ocean cobalt-rich crust using precipitation with Na_2S and solvent extraction with N235 [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2022, 39: 706 – 716.
- [32] Thi Thu Huong Nguyen, Man Seung Lee. Separation of base metals from reduction smelt-alloy of spent lithium-ion batteries by ferric sulfate leaching, cementation, solvent extraction and oxidative precipitation [J]. *Hydrometallurgy*, 2023, 215: 105969.
- [33] Sandra Pavón, Doreen Kaiser, Martin Bertau, et al. Recovery of Al, Co, Cu, Fe, Mn, and Ni from spent LIBs after Li selective separation by COOL-process-part 2: Solvent extraction from sulphate leaching solution [J]. *Chemie Ingenieur Technik*, 2021, 93: 1840 – 1850.
- [34] 于淑秋, 杨智发. 萃取除铁在湿法冶金中的应用—(I)胺类及中性萃取剂[J]. *化工冶金*, 1988(3): 66 – 74.
- [35] SARANGI K, PARHI P K, PADHAN E, et al. Separation of iron (III), copper (II) and zinc (II) from a mixed sulphate/chloride solution using TBP, LIX 84I and Cyanex 923 [J]. *Science Direct*, 2007, 5: 44 – 49.
- [36] CAO Jun, SU Erzhen. Hydrophobic deep eutectic solvents: the new generation of green solvents for diversified and colorful applications in green chemistry [J].

- Journal of Cleaner Production, 2021, 314: 127965.
- [37] Ana R F Carreira, Andr'e Nogueira, Anna P S Crema, et al. Super concentrated HCl in a deep eutectic solvent as media for the integrated leaching and separation of metals from end-of-life lithium-ion batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 475: 1385 – 8947.
- [38] 冯佳, 章骅, 邵立明, 等. 废旧锂离子电池中钴的离子交换法回收[J]. 环境卫生工程, 2008, 16(6): 1 – 3.
- [39] BLOKHIN A A, MURASHKIN Y V, MIKHAYLENKO M A, et al. Ion Exchange treatment of cobalt acetate solutions to remove iron(III) impurity[J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2021, 94: 116 – 121.
- [40] WANG Guangxin, ZHAO Yunchao, YANG Bin, et al. A thermodynamic and kinetic study of trace iron removal from aqueous cobalt sulfate solutions using Monophos resin[J]. Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials, 2018, 16: 55 – 63.
- [41] 刘安荣, 李敬, 王振杰, 等. 离子交换法脱除湿法磷酸中铁、铝杂质的研究[J]. 化工矿物与加工, 2019, 48(5): 57 – 59.
- [42] VIROLAINEN S, WESSELBORG T, KAUKINEN A, et al. Removal of iron, aluminium, manganese and copper from leach solutions of lithium-ion battery waste using ion exchange [J]. Hydrometallurgy, 2021, 202: 105602.
- [43] LV Rui, HU Yingyuan, JIA Zehui, et al. Removal of iron(III) and aluminum ions from phosphoric acid-nitric acid solutions by S957 chelation resin: kinetics, dynamic adsorption, and elution[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58, 47: 21641 – 21648.

Research Progress on Iron Removal in the Recycling Process of Spent Lithium Batteries

CAO Shiwei, LU Feng, WANG Jiajun, CAO Tengliang, LIN Liqun, XING Yan, JIANG Lizhong
(Cangzhou Xuyang Chemical Co. Ltd., Cangzhou 061113, China)

Abstract: The spent ternary lithium batteries are recovered by pretreatment and hydrometallurgy process. The iron impurity content in the regenerated electrode material generally accounts for more than 2%, which will affect the physical and electrochemical characteristics of the regenerative material. This paper reviewed the research status of iron removal process in the recycling pretreatment and wet leaching stage of spent ternary lithium batteries, mainly including magnetic separation method in the pretreatment stage, precipitation method, solvent extraction method and ion exchange method in the leaching stage. At the same time, the research on iron removal process in the recycling process of spent ternary lithium batteries was prospected. The development direction of green environmental protection aims to provide some new ideas for lithium battery recycling and impurity removal technology.

Key words: recycling of NCM lithium batteries; iron removal; precipitation method; solvent extraction method; ion exchange method