

# 离子交换树脂酸解析回收氨浸液中镍钴的工艺与机理研究

徐文艺<sup>1,2</sup> 陈泉洲<sup>2</sup> 黄美英<sup>1</sup> 杨灿<sup>2</sup> 徐辰霖<sup>1</sup>

1 重庆三峡学院环境与化学工程学院

2 重金属废水资源利用重庆市重点实验室, 三峡库区河湖生态系统重庆市野外科学观测研究站, 重庆文理学院

DOI:10.32629/eep.v9i1.3018

**[摘要]** 本研究系统考察了酸解析法从饱和离子交换树脂中回收氨浸液镍、钴的工艺参数及机理。通过对比盐酸、硫酸、硝酸、草酸和醋酸的解析性能,筛选出最优解析剂;重点研究了酸浓度、液固比、反应时间等因素对解析效率的影响规律,并深入探讨了解析动力学机制与树脂再生循环性能。结果表明:盐酸(HCl)为最优解析剂,在浓度1.0 mol/L、液固比20 mL/g、25°C、250 r/min条件下解析180 min, Ni<sup>2+</sup>和Co<sup>2+</sup>解析率分别达96.5%和94.8%。解析过程符合准二级动力学模型(R<sup>2</sup>>0.999),速率控制步骤为化学脱附反应。树脂经3次“吸附-解析”循环后,吸附量保留率>94%,解析率下降幅度<4%,展现出良好的再生稳定性与工业化应用前景。本研究为树脂法回收氨浸液中镍、钴提供了关键工艺参数与理论支撑。

**[关键词]** 镍钴回收; 氨浸液; 离子交换树脂; 酸解析; 动力学; 树脂再生

中图分类号: P618.63 文献标识码: A

## Process and Mechanism Study on Acid Desorption Recovery of Nickel and Cobalt from Ammonia Leaching Solution by Ion Exchange Resin

Wenyi Xu<sup>1,2</sup> Quanzhou Chen<sup>2</sup> Meiyang Huang<sup>1</sup> Can Yang<sup>2</sup> Chenlin Xu<sup>1</sup>

1 College of Environment and Chemical Engineering, Chongqing Three Gorges University

2 Chongqing Key Laboratory for Resource Utilization of Heavy Metal Wastewater, Aquatic Ecosystems in the Three Gorges Reservoir Region of Chongqing Observation and Research Station, Chongqing University of Arts and Sciences, Yongchuan

**[Abstract]** This study systematically examined the process parameters and mechanism of acid elution for recovering nickel and cobalt from ammonia leach solutions using saturated ion exchange resin. By comparing the elution performance of hydrochloric acid, sulfuric acid, nitric acid, oxalic acid, and acetic acid, the optimal eluent was selected. The study focused on the effects of acid concentration, liquid-to-solid ratio, and reaction time on elution efficiency, and further explored the kinetics mechanism of elution and the resin's regeneration and recycling performance. The results showed that hydrochloric acid (HCl) was the optimal eluent. Under conditions of 1.0 mol/L concentration, 20 mL/g liquid-to-solid ratio, 25°C, and 250 r/min for 180 minutes, the elution rates of Ni<sup>2+</sup> and Co<sup>2+</sup> reached 96.5% and 94.8%, respectively. The elution process conformed to a pseudo-second-order kinetic model (R<sup>2</sup> > 0.999), with the rate-controlling step being the chemical desorption reaction. After three adsorption-elution cycles, the resin retained over 94% of its adsorption capacity, and the decrease in elution efficiency was less than 4%, demonstrating good regeneration stability and potential for industrial application. This study provides key process parameters and theoretical support for the resin-based recovery of nickel and cobalt from ammonia leach solutions.

**[Key words]** nickel and cobalt recovery; ammonia leach solution; ion exchange resin; acid elution; kinetics; resin regeneration

### 1 前言

镍、钴是重要的战略金属,广泛应用于电池材料等领域<sup>[1,2]</sup>。随着镍、钴矿资源的日益匮乏,从废旧锂电池中提取镍、钴已成

为研究热点<sup>[3]</sup>。氨浸法因其对镍、钴选择性高、环境污染小等优点,在回收中展现出良好的应用前景<sup>[4]</sup>。离子交换树脂吸附法可有效富集氨浸液中的镍、钴离子<sup>[5]</sup>,但树脂吸附饱和后的解析

与再生是实现资源回收和工艺循环的关键环节。

离子交换树脂吸附法可有效富集氨浸液中的 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 离子,但树脂吸附饱和后的解析与再生是实现工艺循环与资源回收的核心环节。目前,酸解析法因其操作简单、效率高、成本低而备受关注,但关于解析剂类型选择、酸浓度优化、液固比调控等关键工艺参数对解析效率的影响机制仍缺乏系统性研究。此外,解析动力学行为与树脂长期再生稳定性尚不明确,制约了该技术的工业化应用。

本研究旨在通过系统对比不同酸体系对镍钴饱和树脂的解析性能,筛选最优解析剂;考察酸浓度、液固比、反应时间等关键参数对解析效率的影响规律;揭示解析动力学机制;评估树脂再生循环性能,以期树脂法回收氨浸液中镍、钴的工业化应用提供理论依据与优化工艺参数。

## 2 实验材料与方法

### 2.1 实验材料

盐酸( $\text{HCl}$ )、硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )、硝酸( $\text{HNO}_3$ )、草酸( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )、醋酸( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )均为分析纯,去离子水为分析纯,仪器有原子吸收分光光度计(配置 $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ 空心阴极灯)、电子分析天平、真空干燥箱。

### 2.2 实验方案与步骤

2.2.1 解析剂类型筛选实验。取6份预处理后的1g饱和树脂,分别置于50 mL具塞锥形瓶中。依次加入20 mL浓度为0.5 mol/L的 $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HNO}_3$ 、草酸、醋酸溶液(液固比20 mL/g),密封后置于恒温磁力搅拌器上,在25℃、250 r/min条件下搅拌解析180 min。解析结束后,将混合液转移至50 mL离心管,8000 r/min离心5 min,取上清液用原子吸收分光光度计测定 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 浓度。解析率按以下公式(1)计算:

$$\text{解析率} = \frac{C_1}{C_2} \times 100\% \quad (1)$$

$C_1$ =解析液中金属离子总量; $C_2$ =树脂吸附的金属离子总量。树脂吸附的金属离子总量通过吸附前后溶液浓度差计算(基于静态吸附实验数据校准)。

2.2.2 固液比影响实验。基于最优酸体系和浓度,设置6个液固比梯度:5、10、15、20、25、30 mL/g。向每份1g饱和树脂中分别加入5、10、15、20、25、30 mL最优浓度 $\text{HCl}$ 溶液,在25℃、250 r/min条件下搅拌解析180 min。解析结束后离心测定金属离子浓度,计算解析率。

2.2.3 酸浓度(pH)影响实验。以 $\text{HCl}$ 为解析剂,配制浓度分别为0.1、0.3、0.5、0.8、1.0、1.5、2.0 mol/L的酸溶液(对应pH范围0.0~1.3)。取7份饱和树脂(每份1g),分别加入20 mL上述不同浓度的 $\text{HCl}$ 溶液(液固比20 mL/g),在25℃、250 r/min条件下搅拌解析180 min。解析结束后离心取样,测定 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 浓度,绘制“酸浓度(pH)-解析率”曲线,确定最佳酸浓度范围。

2.2.4 解析动力学实验。取1g预处理后的饱和树脂,加入20 mL最优条件的解析液(最优酸体系、浓度、液固比),置于恒温磁

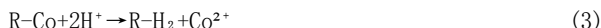
力搅拌器中,在25℃、250 r/min下搅拌解析。按设计时间点取样:0、20、30、60、90、120、150、180min,测定上清液中 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 浓度。绘制“解析时间-金属离子浓度”曲线,并采用准一级动力学模型和准二级动力学模型对数据进行拟合。

2.2.5 树脂再生循环实验。将解析后的树脂用去离子水反复洗涤,再于真空干燥箱中60℃干燥12 h,得到再生树脂。再生树脂按静态吸附实验条件(0.1 mol/L  $\text{Ni}^{2+}$ / $\text{Co}^{2+}$ 模拟氨浸液,20 mL,25℃,250 r/min,180 min)进行吸附,随后按最优解析条件进行解析。重复该“吸附-解析”循环3次,每次循环后计算树脂吸附量和解析率,评估再生稳定性。计算指标包括:

## 3 结果与讨论

### 3.1 解析剂筛选

解析效率与解析剂的酸性强弱呈现明显的正相关关系。 $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HNO}_3$ 均为强酸,在水溶液中几乎完全电离,能够提供充足的 $\text{H}^+$ 与树脂上吸附的 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 发生离子交换反应。其解析反应可表示公式(2)(3)为:



其中R代表树脂骨架。

$\text{HCl}$ 作为一元强酸,具有强酸性和快反应速率。 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 为二元强酸,虽然酸性强,但由于 $\text{SO}_4^{2-}$ 与 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 可能形成微溶的硫酸盐,在一定程度上影响了解析效果。 $\text{HNO}_3$ 的酸性稍弱,且 $\text{NO}_3^-$ 与金属离子的络合能力较低,导致其解析率略低于 $\text{HCl}$ 和 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。草酸( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )和醋酸( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )为弱酸,在水溶液中仅部分电离,提供的 $\text{H}^+$ 浓度较低,难以有效置换树脂上的金属离子如图1。此外,草酸虽然能与 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 形成可溶性络合物,但其酸性不足限制了络合解析的效果。醋酸的酸性更弱解析能力最差。综合考虑解析效率、反应速率和后续处理便利性,本研究选择 $\text{HCl}$ 作为后续实验的最优解析剂。 $\text{HCl}$ 不仅解析率最高,而且 $\text{Cl}^-$ 对 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 的络合能力适中,不会形成难溶沉淀,有利于后续的金属回收。此外, $\text{HCl}$ 价格相对低廉,易于获得,适合工业化应用。

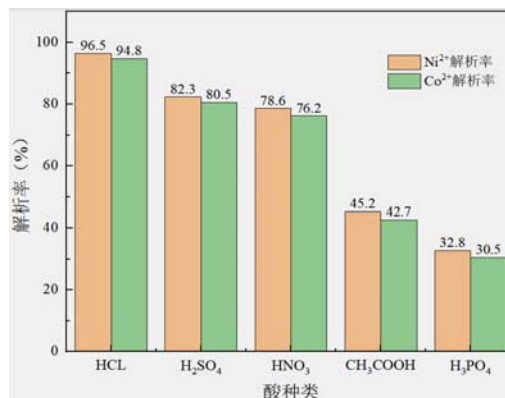


图1 不同解析剂对 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 的解析效率

### 3.2 固液比

在25℃、250 r/min条件下解析180 min。实验结果表明,

解析率随液固比的增大呈现先快速升高后趋于平缓的趋势图2。当液固比从5 mL/g增加到15 mL/g时, Ni<sup>2+</sup>解析率从45.2%迅速提升至88.5%, Co<sup>2+</sup>解析率从42.8%提升至86.2%。这一阶段解析率的快速提升主要归因于解析液体积的增加, 使树脂与酸液能够充分接触, 同时解析产物(Ni<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>)在溶液中的浓度降低, 减小了同离子效应对解析反应的抑制作用。当液固比达到20 mL/g时, Ni<sup>2+</sup>和Co<sup>2+</sup>的解析率分别达到96.5%和94.8%, 接近最大值。继续增加液固比至25 mL/g和30 mL/g, 解析率提升幅度很小(Ni<sup>2+</sup>仅提升0.7%~1.0%, Co<sup>2+</sup>仅提升0.7%~1.0%)。这表明在液固比为20 mL/g时, 解析反应已基本达到平衡。

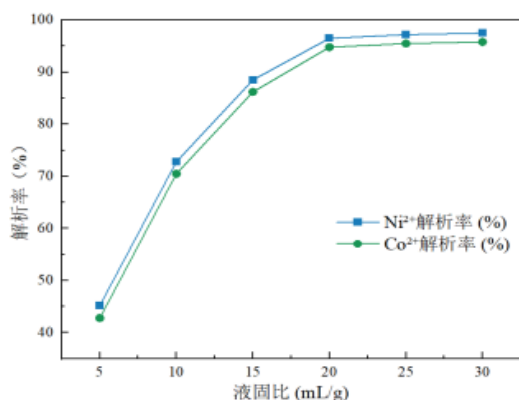


图2 液固比对Ni<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>解析效率的影响

### 3.3 HCl浓度

图3所示当HCl浓度从0.1 mol/L增加到0.5 mol/L时, Ni<sup>2+</sup>解析率从68.5%迅速提升至91.2%, Co<sup>2+</sup>解析率从65.2%提升至89.5%, 增幅显著。这一阶段的解析率提升主要归因于H<sup>+</sup>浓度的增加, 促进了离子交换反应的进行。根据质量作用定律, 增加反应物(H<sup>+</sup>)浓度可使平衡向产物方向移动, 从而提高金属离子的解析率。

当HCl浓度进一步从0.5 mol/L增加到0.8 mol/L (pH=0.10) 时, 解析率继续上升, Ni<sup>2+</sup>解析率达到96.8%, Co<sup>2+</sup>解析率达到95.2%。在0.8~1.0 mol/L范围内, 解析率增长趋于平缓, Ni<sup>2+</sup>解析率在97.5%左右, Co<sup>2+</sup>解析率在96.0%左右。当HCl浓度超过1.0 mol/L后, 即使浓度增加至2.0 mol/L, 解析率也基本维持在97%~98%之间, 没有明显提升。

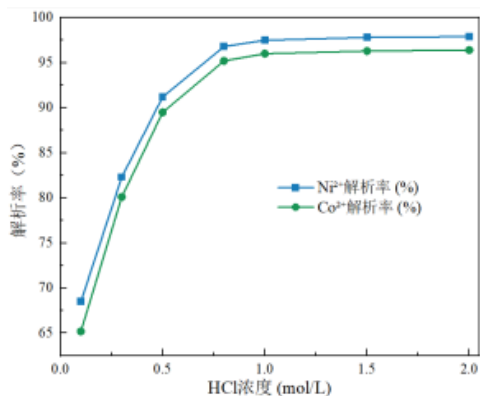


图3 HCl浓度对Ni<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>解析效率的影响

### 3.4 动力学

为进一步研究树脂解析中Ni<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>的动力学行为, 对实验数据进行了动力学分析。一级动力学方程和准二级动力学方程见公式(4)和(5):

$$\ln(1-Q_t/Q_e) = -k_1 t \quad (4)$$

$$t/Q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e \quad (5)$$

其中, q<sub>e</sub>为平衡时的解析量(mg/g), q<sub>t</sub>为t时刻的解析量(mg/g), k<sub>1</sub>为准一级速率常数(min<sup>-1</sup>), k<sub>2</sub>为准二级速率常数(g/(mg·min))。

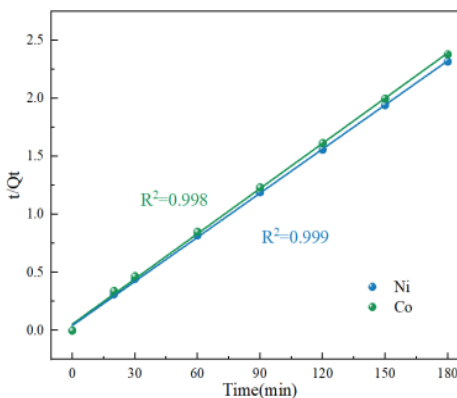
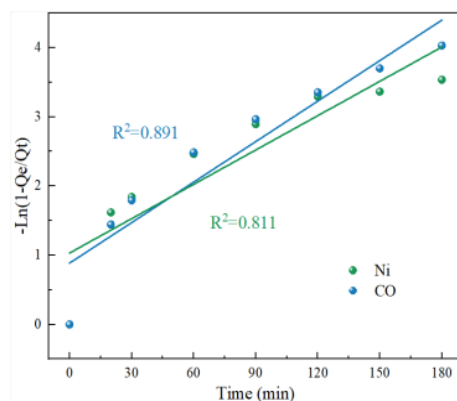
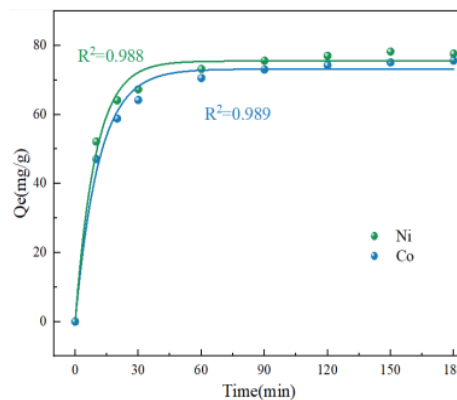


图4 (a)非线性动力学(b)一级动力学拟合曲线(c)准二级动力学拟合曲线

从图4和表1可以看出, 树脂与解析剂反应180min, 准二级动力学方程相关系数R<sup>2</sup>(0.999/0.998)大于一级动力学方程的

R2(0.991/0.811),树脂与金属离子的交换过程更加符合准二级动力学过程,其适用性表明化学解析是该过程的主要控制步骤,推断解析速率的控制步骤主要是化学脱附反应,化学键的断裂(即H<sup>+</sup>与树脂吸附位点的结合)是速率控制步骤。

此外,从时间-浓度曲线的形状也可判断控制机制。如果是扩散控制,曲线通常呈现初始阶段斜率很大、随后迅速趋于平缓的特征;而本实验的曲线呈现相对平缓的上升,更符合化学反应控制的特征。

表1 吸附动力学方程拟合参数

金属离子	一级动力学		准二级动力学	
	K <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>
Ni	0.0165	0.811	0.0129	0.999
Co	0.0195	0.891	0.0130	0.998

### 3.5树脂再生性能研究

虽然酸解析能够置换绝大部分吸附的Ni<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>,但可能存在少量金属离子与树脂的官能团形成特别稳定的配位结构,难以被H<sup>+</sup>置换。这些“顽固”的金属离子占据了吸附位点,导致可用吸附容量下降。首次使用时,树脂对Ni<sup>2+</sup>和Co<sup>2+</sup>的解析率分别为96.5%和94.8%图5。经过3次循环后,解析率分别降至92.8%(Ni<sup>2+</sup>)和91.0%(Co<sup>2+</sup>)。从数据可以看出,树脂在3次循环中表现出良好的稳定性。吸附量下降幅度较小(约5.6%~5.7%),解析率下降幅度也在4%以内。这种轻微的性能衰减属于正常现象,表明树脂具有良好的再生性能。

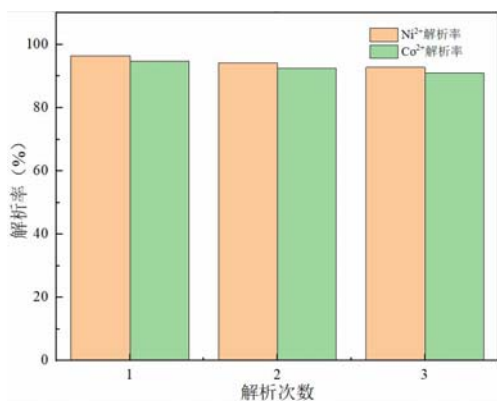


图5 树脂动态再生实验

## 4 总结

本研究系统考察了树脂解析Ni<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>的影响因素和机理,得出以下主要结论:

(1)解析剂类型对解析效率影响显著。在相同条件下,HCl表现出最佳的解析性能,对Ni<sup>2+</sup>和Co<sup>2+</sup>的解析率分别达96.5%和94.8%。HCl的强酸性、Cl<sup>-</sup>的适中络合能力以及经济性使其成为最优解析剂选择。(2)液固比(20~30 mL/g)对解析效率的影响同样呈现先升后平的趋势。最佳液固比为20~25 mL/g,在此条件下

解析率可达95%以上。液固比过低(<15 mL/g)会导致解析不充分;液固比过高(>25 mL/g)虽能略微提升解析率,但酸液用量大幅增加,金属离子浓度降低,综合经济效益下降。(3)酸浓度对解析效率的影响呈现先升后平的趋势。HCl浓度从0.1 mol/L增加到0.8 mol/L时,解析率从约65%迅速提升至95%以上;浓度超过1.0 mol/L后,解析率趋于稳定(97%~98%)。最佳酸浓度范围为0.8~1.0 mol/L,在此条件下解析率超过95%,同时避免了酸液的浪费和设备的过度腐蚀。(4)解析动力学研究表明,解析过程符合准二级动力学模型(R<sup>2</sup>>0.999),速率控制步骤为化学脱附反应,而非扩散传质,解析时间为180 min。(5)树脂再生循环性能评价表明,该树脂具有良好的再生稳定性。经过3次“吸附-解析”循环后,Ni<sup>2+</sup>和Co<sup>2+</sup>的吸附量保留率分别为94.4%和94.3%,解析率分别为92.8%和91.0%,性能衰减幅度在可接受范围内。预计树脂可使用10~15次以上而无需更换,具备良好的工业化应用前景。

### [基金项目]

重庆市教育委员会科学技术研究项目(项目编号:KJQN202301327),基于金属M-F配位的氟吸附剂的制备及其除氟性能研究;重庆市自然科学基金项目-面上项目(项目编号:CSTB2024NSCQ-MSX0519),基于配体交换的树脂基Al纳米复合材料的制备及其深度除氟性能研究。

### [参考文献]

- [1]ZHENG X, MA B,ZHANG W,等. A novel process for selective ammonia leaching and preparing ternary lithium battery from mixed hydroxide precipitation[J/OL].Process Safety and Environmental Protection,2025,197:107039.
- [2]SU F,ZHOU X, LIU X,等. Recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries by complexation-assisted ammonia leaching from reductive roasting residue[J/OL].Chemosphere,2023,312:137230.
- [3]GAN Z, REN X, SUN M,等. Ni3S4 nanoparticle decorated Mn doped Co(OH)2 nanosheets as electrodes of hybrid supercapacitors with high energy density and long-term cycle stability[J/OL].Journal of Alloys and Compounds,2023,948:169732.
- [4]SAIM A K. Ammoniacal Leaching for the Extraction of Valuable Metals from Secondary Resources:A Review[J/OL].Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review,2025,46(2):284-305.
- [5]ASADI DALINI E,KARIMI Gh, ZANDEVAKILI S,等. A Review on Environmental, Economic and Hydrometallurgical Processes of Recycling Spent Lithium-ion Batteries[J/OL]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review,2021,42(7):451-472.

### 作者简介:

徐文艺(2000--),女,汉族,四川乐山人,硕士在读,研究方向:氨浸回收废旧锂电池。