



移动扫码阅读

张西华, 李高翔, 宋雨佳, 等. 普鲁士蓝正极材料生产废水有价资源循环利用及零排放 [J]. 能源环境保护, 2026, 40(1): 156–165.

ZHANG Xihua, LI Gaoxiang, SONG Yujia, et al. Resource Recovery and Zero-Discharge of Prussian Blue Cathode Material Production Wastewater[J]. Energy Environmental Protection, 2026, 40(1): 156–165.

普鲁士蓝正极材料生产废水有价资源循环利用及零排放

张西华^{1,2,*}, 李高翔¹, 宋雨佳¹, 侯伟¹, 胡少荣¹, 庄绪宁^{1,2}, 宋小龙^{1,2}

(1. 上海第二工业大学 资源与环境工程学院, 上海 201209;

2. 上海电子废弃物资源化协同创新中心, 上海 201209)

摘要: 近年来, 钠离子电池因其低成本、高安全性以及良好的低温性能而备受关注, 其中普鲁士蓝正极材料因具备较高的能量密度而极具发展潜力。然而, 目前全球范围内尚无普鲁士蓝正极材料生产废水的有价资源循环利用及零排放处理技术。在验证传统处理技术处理效果差的基础上, 提出“靶向沉淀-多膜协同-定向循环”复合新工艺, 实现了该废水中有价值的资源绿色低碳循环利用及零排放处理。首先 CaCl_2 与 Na_2SO_4 、 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 发生复分解反应, 随后 Na_2CO_3 与 $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ 发生反应, 实现 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 的高纯度回收, 最后通过 2 次膜过滤实现了 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 在普鲁士蓝正极材料生产过程的循环利用。实验结果表明, 第一次复分解反应中 CaCl_2 最佳投加量为 21 mg/mL; 第二次复分解反应的最佳工艺条件为 Na_2CO_3 与 $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ 摩尔比为 3.0、 Na_2CO_3 溶液质量分数为 25%、pH 为 10.5、反应温度为 75 °C、反应时间为 30~40 min。在此优化条件下, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 的回收率高达 99.6%, $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 可直接回用于普鲁士蓝正极材料生产过程。研究结果可为钠离子电池普鲁士蓝正极材料生产废水的循环利用及零排放处理提供基础数据和方法参考。

关键词: 钠离子电池; 普鲁士蓝; 生产废水; 循环利用; $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 2097-4183(2026)01-0156-10

Resource Recovery and Zero-Discharge of Prussian Blue Cathode Material Production Wastewater

ZHANG Xihua^{1,2,*}, LI Gaoxiang¹, SONG Yujia¹, HOU Wei¹, HU Shaorong¹,
ZHUANG Xuning^{1,2}, SONG Xiaolong^{1,2}

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Shanghai Polytechnic University, Shanghai 201209, China; 2. Shanghai Collaborative Innovation Centre for WEEE Recycling, Shanghai 201209, China)

Abstract: In recent years, sodium-ion batteries have attracted much attention due to their low cost, high safety, and excellent low-temperature performance. Among the candidate electrode materials, Prussian blue-based cathode materials show great potential for application due to their high energy density. However, there is currently no universally established technology for the recovery of valuable resources and the zero-discharge treatment of wastewater from the production of these materials. Addressing the limitations of traditional technologies, this study proposes a novel process characterized

by "targeted precipitation–multi-membrane synergy–directional recycling" to enable resource recovery and zero-discharge wastewater treatment. The system involves two metathesis reactions and a two-stage membrane filtration process. In the first metathesis reaction, calcium chloride is used as a precipitating agent to react with sodium sulfate and sodium citrate in the wastewater. The optimal dosage of calcium chloride was determined to be 21 mg/mL through parametric optimization experiments. After solid-liquid separation, a filtrate containing sodium ferrocyanide and a mixed filter residue composed of calcium sulfate and calcium citrate were obtained. In the second metathesis reaction, sodium carbonate was used as a conversion agent for the mixed filter residue. The optimal conditions were determined to be: a sodium carbonate to calcium citrate ratio of 3:1, a 25% sodium carbonate solution, pH 10.5, a reaction temperature of 75 °C, and a reaction time of 30–40 min. The filtrate then undergoes two-stage membrane filtration, during which ferrocyanide and chloride ions are effectively retained. Specifically, sodium ferrocyanide is recycled as a raw material for Prussian blue cathode production, while the remaining solution is treated by reverse osmosis to separate salts, and the resulting purified water is reused. Concurrently, the filter residue containing calcium sulfate and calcium citrate is repeatedly washed and separated to yield a residue mainly composed of calcium sulfate and calcium carbonate. Finally, the filtrate is evaporated and crystallized to yield a white powder mainly composed of sodium citrate. The recovery rate of sodium citrate exceeds over 99.6%, and sodium ferrocyanide can be directly reused in the production process under the optimized conditions. This work provides essential data and methodological guidance for resource recovery and zero-discharge wastewater treatment in the production of Prussian blue cathode materials for sodium-ion batteries.

Keywords: Sodium-ion batteries; Prussian blue; Production wastewater; Resource recycling; Sodium citrate

0 引言

在全球锂资源分布不均的大背景下,对储能与动力电池的需求急剧增长,国内锂的供应量无法满足日益增长的需求,严重依赖进口,从而导致供需失衡。在此背景下,Li₂CO₃的价格快速上涨,给下游电池厂商和汽车厂商带来了巨大压力。因此,随着市场规模不断扩大,锂资源短缺的问题已引起全球广泛关注。钠离子电池因其原料储量丰富、价格低廉且安全性较高,被认为是锂离子电池的潜在替代产品,迎来新的发展机遇^[1–2]。

相较于传统锂离子电池,钠离子电池呈现差异化竞争优势。从资源丰度来看,钠元素在地壳中的丰度约是锂的1 300倍,可有效规避战略性资源供给瓶颈。在原料成本方面,钠较锂、铅、钒等金属更具经济优势。尤其值得注意的是,其在–30 °C的条件下仍能维持90%以上的容量,低温环境稳定性远胜于锂电池^[3–6]。正因这些核心竞争力,不断推动钠电技术沿袭锂电池产业化路径持续发展,逐步发展为储能领域的新势力。行业数据显

示,2023年初钠离子电池的储能端装机功率同比提高577%,产业资本也大幅增加,相关融资规模同比增长2倍以上^[3]。预计2025年为钠离子电池规模化应用元年,2025—2030年产业复合增长率维持高位。预计2028年国内需求量突破95.6 GW·h,2030年市场规模或将突破500亿元^[7–10]。

在钠离子电池正极材料三类体系中,普鲁士蓝正极材料因独特的开放框架结构和高理论比容量而备受瞩目^[4–5]。相较于传统氧化物或聚阴离子体系,该类材料具备更优的钠离子扩散通道,结合常温合成工艺带来的成本优势,特别是在水系电池应用领域展现出显著的竞争^[11–13]。然而,正极材料合成环节产生的工业废水含有氰化物、有机配位体等有毒污染物质,是环保治理的关键痛点。高浓度有机络合剂(如Na₃C₆H₅O₇等)与氰化物络合体系导致传统的分盐结晶技术介入失效,尤其是在热法处理过程中,金属氰配合物受热分解可能产生剧毒挥发性的HCN,这不仅增加三废治理成本,同时存在更高的环境安全风险^[14]。当前该领域亟待突破高毒性含氰废水处理技术壁

垒,以推进普鲁士蓝正极材料的商业化进程及钠离子电池行业的可持续发展。

当前钠离子电池产业尚未形成完整的钠离子电池生产废水低成本环保治理技术体系,尤其针对废水的深度净化与资源化领域仍存在技术盲区^[15-18]。本研究重点聚焦于普鲁士蓝正极材料制造过程中产生废水的绿色排放,通过系统分析该废水体系中 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ 与 SO_4^{2-} 三元体系的理化特性,集成物理沉淀、化学分离与膜浓缩的协同技术路线。采用 Ca^{2+} 诱导结晶实现 Na_2SO_4 的定向沉降分离,构建钠盐梯度分离技术实现 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 的高效纯化回收,并通过离子交换系统使 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 母液循环用于普鲁士蓝正极材料生产线^[19]。本研究颠覆了污染物末端治理传统思路,在实现有价资源高回收率的基础上,形成兼具多重污染阻控与组分循环利用的绿色低碳解决方案,响应国家“双碳”和美丽中国建设目标,为推进钠离子电池制造产业链的清洁生产转型提供关键技术支撑。

1 实验部分

1.1 废水水质分析

钠离子电池正极材料生产废水为 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 、 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 和 Na_2SO_4 共同组成的高盐废水^[20-21],其水质见表1。

表 1 废水水质情况

Table 1 Water quality of the raw production wastewater

指标	浓度/(mg·L ⁻¹)
Na^+	22.99
SO_4^{2-}	96.06
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$	189.10
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	10 598.50
COD	1 421.00
总磷	0.02
总氮	142.00
氨氮	107.00
TOC	1 411.46

1.2 实验材料与仪器

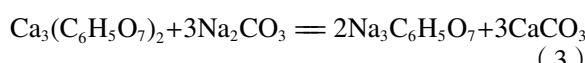
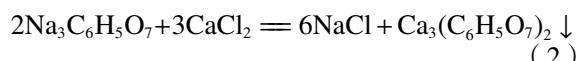
本研究所用钠离子电池普鲁士蓝正极材料生产废水样品均由赣安能源科技江苏有限公司提供。实验试剂 CaCl_2 、 Na_2CO_3 、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 等均为分析纯。实验仪器包括管式纳滤膜、管式反渗透膜、

电感耦合等离子体发射光谱仪 ICP-OES(Thermo Fisher Scientific, ICAP700)、离子色谱仪(Thermo Fisher Scientific, CS1100)、液相色谱仪(Agilent, LC1260-II)。

1.3 实验原理及工艺流程

常规物理方法难以实现产物 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 和 Na_2SO_4 的有效分离,因此需优化处理工艺。首先对钠离子电池正极材料生产废水进行过滤,加入 CaCl_2 发生复分解反应(式(1)(2)),使得 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ 、 SO_4^{2-} 沉淀,固液分离得含 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 滤液及 $\text{CaSO}_4\cdot\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ 滤渣。滤液先经纳滤处理,截留其中 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 回用于生产,随后通过反渗透进行脱盐,获得回用清水。滤渣经淋洗、调浆后加入 Na_2CO_3 ,将 $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ 转化为 CaCO_3 和 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (式(3)),使用 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 调节 pH 以实现固液分离,滤液经过蒸发结晶即可得到以 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 为主要成分的白色粉末^[19]。

本研究仅通过 2 次膜过滤和 2 次复分解反应,即可从废水中去除 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 、 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 和 Na_2SO_4 ,实现 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 回收利用。



1.4 实验方法

1.4.1 CaCl_2 投加量的影响

因 $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ 易和 Ca^{2+} 形成络合物,影响沉淀效果,所以通过控制 CaCl_2 的添加量,探究其最佳添加量。先对钠离子电池正极材料生产废水进行过滤预处理,得到含有 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 的废水,取 50 mL 废水于 100 mL 烧杯中,共设 5 组实验。向烧杯分别投加 0.90、0.95、1.00、1.05、1.10 g CaCl_2 ,利用 CaCl_2 与 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 、 Na_2SO_4 的复分解反应,生成含 Cl^- 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 的滤液和含 CaSO_4 、 $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ 的滤渣。

1.4.2 Na_2CO_3 投加量的影响

对 CaCl_2 最佳投加量下得到的滤渣进行多次淋洗,随后将其配制成一定质量分数的浆液,即可得到以 CaSO_4 和 $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ 为主要成分的混合物。对混合物浆液加热并持续搅拌,随后缓慢加入 Na_2CO_3 溶液。 Na_2CO_3 与 $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ 的摩尔比分别为 2.8、2.9、3.0、3.1、3.2,探究 Na_2CO_3 不同投加量对 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 回收率的影响。

1.4.3 Na_2CO_3 溶液浓度的影响

Na_2CO_3 与 $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ 发生复分解反应, 生成 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 和 CaCO_3 。不同浓度的 Na_2CO_3 溶液对 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 回收率的影响不同, 分别添加 15%、20%、25%、30%、35% 的 Na_2CO_3 溶液, 探究 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 的最佳回收率所需最佳浓度。

1.4.4 反应终点 pH 的影响

以最佳 Na_2CO_3 投加比例和溶液浓度为反应条件, 产物主要成分为 CaSO_4 、 CaCO_3 沉淀和 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 溶液, 其中部分 $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ 会残留在沉淀中, 控制反应终点 pH 分别为 9.0、9.5、10.0、10.5、11.0, 探究最佳 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 回收率和 $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ 残留量所需的最佳 pH。

1.4.5 反应温度的影响

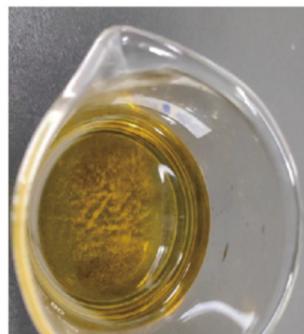
取最佳 Na_2CO_3 投加比例和溶液浓度为反应条件, 控制其反应温度分别为 30、45、60、75、90 ℃, 得到不同温度下的 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 回收率, 探究反应温度对反应的影响。

1.4.6 反应时间的影响

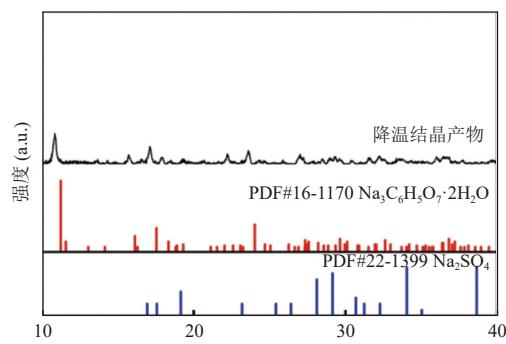
在以上最佳反应条件下, 通过设置不同反应时间, 探究最佳反应时间, 具体设置为 3、6、10、20、30、40、50 min。



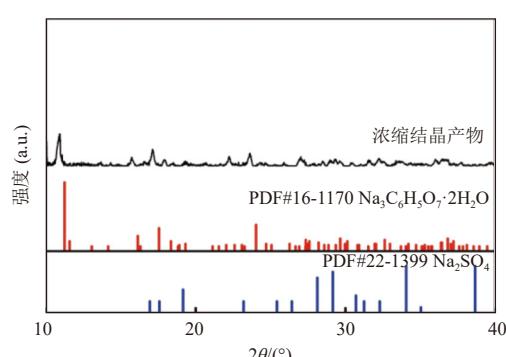
(a)



(c)



(b)



(d)

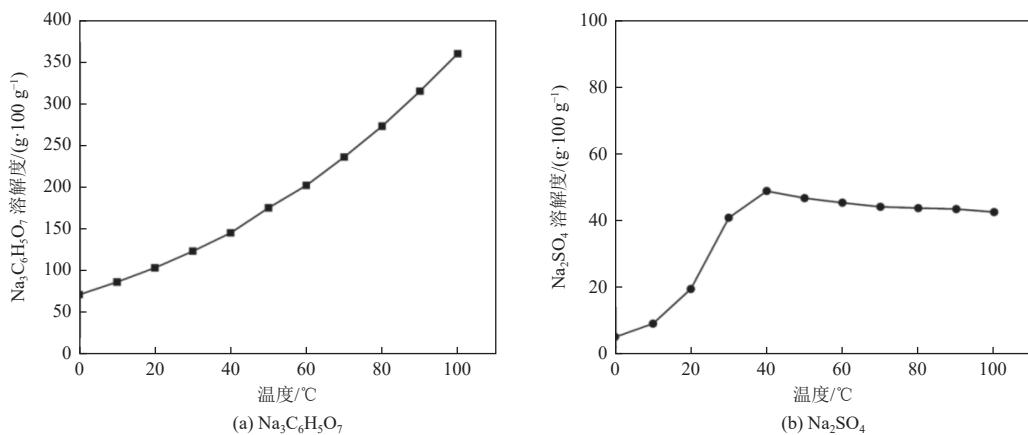
图 1 降温结晶产物 (a) 及其 XRD 图谱 (b)、浓缩结晶产物 (c) 及其 XRD 图谱 (d)

Fig. 1 Colling crystallization: (a) product; (b) XRD. Evaporative crystallization: (c) product; (d) XRD

2 结果与讨论

2.1 废水传统分离方法效果研究

钠盐废水的常规物理分离方法包括降温结晶和浓缩结晶, 图 1 展示了利用上述 2 种方法处理该废水所得产物及其相应的 XRD 图谱。研究发现, 这 2 种方法的产物 XRD 图谱同时出现 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 和 Na_2SO_4 的衍射峰, 且位置重叠明显, 说明无法选择性析出分离。结合 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 和 Na_2SO_4 的溶解度数据(图 2)^[22-23], $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 溶解度随温度升高而急剧增大, 降温时会显著析出; 而 Na_2SO_4 溶解度在 40 ℃附近出现峰值, 此后随温度升高而下降。由此可见, 如果采用降温分离, 二者在 40 ℃以下的溶解度接近, 难以分离; 若采用浓缩结晶手段, 40 ℃以上时, 虽然二者溶解度趋势相反, 但 Na_2SO_4 仍维持较高溶解度, 与 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 之间不存在足够“分离窗口”, 且 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 浓缩后溶解度仍极高, 需蒸发大量水分才能析出, 能耗大。因此, 采用降温结晶和浓缩结晶常规物理方法难以实现废水中 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 和 Na_2SO_4 的高效分离^[24-25]。

图 2 Na₃C₆H₅O₇ 和 Na₂SO₄ 的溶解度Fig. 2 Solubilities for sodium citrate (Na₃C₆H₅O₇) and sodium sulfate (Na₂SO₄)

2.2 废水循环利用及零排放工艺优化

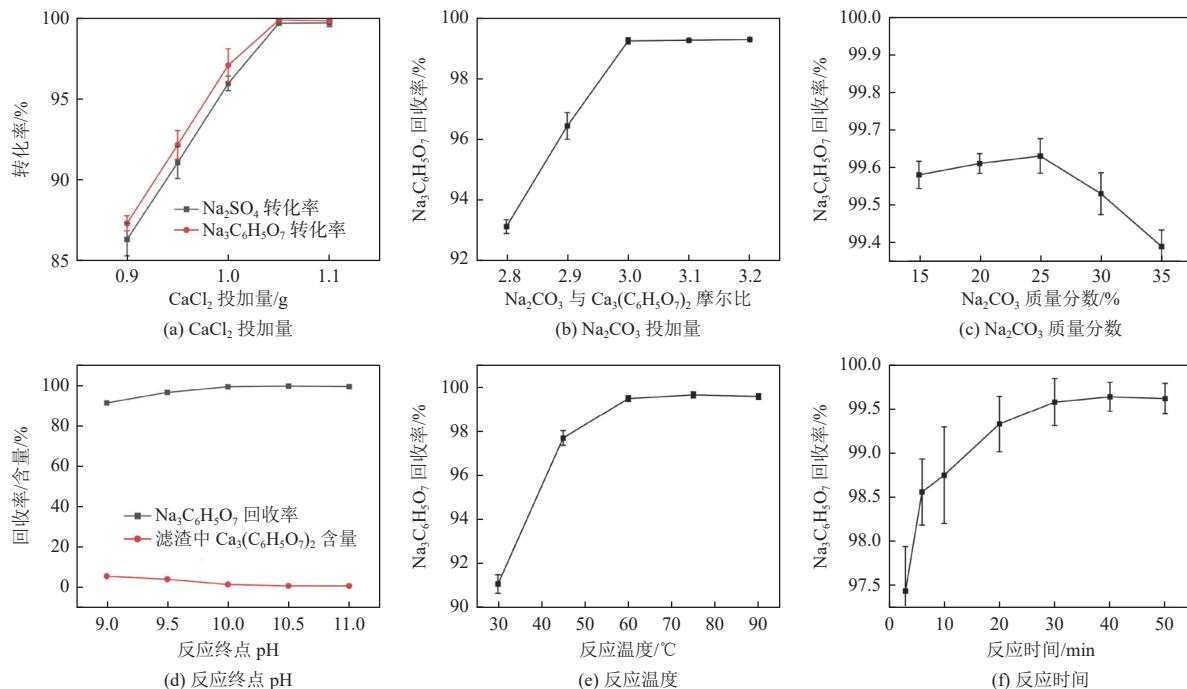
2.2.1 CaCl₂ 投加量的影响

CaCl₂ 投加量对 Na₂CO₃ 和 Na₃C₆H₅O₇ 转化率的影响如图 3(a) 所示。随着 CaCl₂ 投加量的增加, Na₂CO₃ 与 Ca²⁺ 反应生成 CaCO₃ 沉淀。此时, Na₃C₆H₅O₇ 与 Ca²⁺ 形成络合物, 降低了 Ca²⁺ 游离浓度, 从而抑制 CaCO₃ 的沉淀。随着 CaCl₂ 添加量的增加, 逐渐克服 Na₃C₆H₅O₇ 的络合作用。当 Ca²⁺ 浓度超过 Na₃C₆H₅O₇ 的络合能力时, CaCO₃ 开始大量沉淀。此时, 沉淀量显著增加。在 CaCl₂ 过

量的情况下, 体系中的 Ca²⁺ 可能完全与 Na₃C₆H₅O₇ 络合, 导致 CaCO₃ 沉淀量不再增加, 甚至可能略有减少, 此时则生成大量 Ca₃(C₆H₅O₇)₂ 沉淀。因此随着 CaCl₂ 投加量的增加, Na₂SO₄ 和 Na₃C₆H₅O₇ 转化率逐渐随之增加, 直至趋近于 100%。CaCl₂ 投加量为 1.05~1.10 g 更利于反应充分进行。考虑经济因素, 选择 CaCl₂ 最佳投加量为 1.05 g, 即 21 mg/mL。

2.2.2 膜过滤处理

纳滤选用聚酰胺复合膜, 截留分子量一般为

图 3 CaCl₂、Na₂CO₃ 投加量、Na₂CO₃ 质量分数、反应终点 pH、反应温度和反应时间对 Na₃C₆H₅O₇ 回收率和滤渣中 Ca₃(C₆H₅O₇)₂ 含量的影响Fig. 3 Effects of CaCl₂ dosage, Na₂CO₃ dosage, mass fraction of Na₂CO₃, reaction endpoint pH, reaction temperature and reaction time on the recovery rate of Na₃C₆H₅O₇ and the content of Ca₃(C₆H₅O₇)₂ in the filter residue

300~500 Da, 对二价及以上多价离子的截留率可达到 90% 以上^[26]。实验采用错流过滤装置, 操作压力为 0.83 MPa, 膜通量约为 15.0 L/(m²·h), 室温条件下, 进水 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 浓度为 0.05 mol/L, Cl^- 则全部来源于 CaCl_2 投加, 取最佳投加量 21 mg/mL, 即 Cl^- 浓度为 0.378 mol/L。经纳滤处理, 出水中 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 浓度为 0.001 85 mol/L, Cl^- 浓度为 0.275 mol/L。

纳滤过程的截留率(R)可以通过以下公式计算:

$$R = (1 - C_p/C_f) \times 100\% \quad (4)$$

式中: C_p ——渗透液中截留离子的浓度, mol/L;

C_f ——进水(原水)中截留离子的浓度, mol/L。

根据式(4), 计算得 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 截留率为 96.3%, Cl^- 截留率为 16.0%。 Cl^- 去除效果较差, 因此需要对纳滤后废水进行反渗透处理^[27~29]。反渗透膜采用芳香聚酰胺反渗透复合膜 FT-30, 操作压力为 1.4 MPa, 膜通量约为 15.0 L/(m²·h)。检测出水 Cl^- 浓度为 2.27×10^{-3} mol/L, 结合两步过滤总截留量, 计算得 Cl^- 截留率为 96.3%。对经膜过滤处理的水质进行检测, 水质情况见表 2。

表 2 出水水质情况

Table 2 Water quality of the treated effluent

指标	浓度/(mg·L ⁻¹)
Na^+	0.22
SO_4^{2-}	ND
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$	ND
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	12.60
COD	28.42
总磷	0.08
总氮	11.36
氨氮	2.14
TOC	14.23

注: ND 为未检出。

2.2.3 Na_2CO_3 投加量的影响

Na_2CO_3 投加量对滤渣中 $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ 含量的影响如图 3(b)所示。在反应初期, 当 $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ 较为充足时, Na_2CO_3 的加入主要促使 CaCO_3 的生成, 同时, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ 与 Na^+ 结合形成 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 。随着 Na_2CO_3 添加量的增加, 其水解作用持续释放 OH^- , 提高溶液的碱性, 高 pH 增强 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ 的络合能力, 进一步促进 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 形成。当 Na_2CO_3 投加量过量时, 其不再与剩余的 $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ 发

生反应, 因此表现为 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 回收率逐渐增加, 在摩尔比为 3.0 时达到 99.23%。随着摩尔比持续增加, 回收率虽有提升, 但是变化不大, 所以认为 Na_2CO_3 与 $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ 的最佳摩尔比为 3.0。

2.2.4 Na_2CO_3 溶液浓度的影响

不同 Na_2CO_3 溶液浓度对滤渣中 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 回收率的影响如图 3(c)所示。当 Na_2CO_3 质量分数在 15%~25% 时, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 回收率逐渐升高。然而, Na_2CO_3 溶液浓度升高至 25%~35% 时, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 回收率有所回落。这可能是因为当 Na_2CO_3 溶液浓度过低时, 反应缓慢; Na_2CO_3 溶液浓度过高时, 其可能导致溶液中离子强度增加, 进一步影响离子间的相互作用, 降低反应的动力学速率。这意味着即使 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ 能够和 Ca^{2+} 结合, 反应速率也会因为离子间相互作用的干扰而减慢。同时, Na_2CO_3 溶液浓度过高时, 搅拌较为困难, 反应时间增长, 相同反应时间下, 反而会降低反应效果。因此适当控制 Na_2CO_3 浓度对于获得最佳反应效果至关重要。根据实验结果, 最佳 Na_2CO_3 溶液浓度为 25%。

2.2.5 反应终点 pH 的影响

投料终点溶液的 pH 与 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 的回收率和滤渣中 $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ 的残留量存在一定的关系^[26~28], 结果如图 3(d)所示。随着 pH 的升高, 可以观察到 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 的回收率增加, $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ 的残留量也同步减少, 随着 pH 达到 10.5, 二者几乎同步达到最大值和最小值。在 pH>10.33 的碱性条件下, CO_3^{2-} 浓度显著增加。因此, 较高的 pH 有利于提供更多的 CO_3^{2-} , 从而促进 CaCO_3 的生成, 且 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ 具有络合 Ca^{2+} 的能力。这意味着在较低 pH 时, 特别是在酸性条件下, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ 会与 Ca^{2+} 结合, 降低 Ca^{2+} 的自由浓度, 从而抑制 CaCO_3 的沉淀。随着 pH 升高, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ 与 Ca^{2+} 的络合作用减弱, 更多的 Ca^{2+} 可以与 CO_3^{2-} 反应, 形成 CaCO_3 沉淀^[26~28]。因此, 确定最佳反应终点的 pH 为 10.5。

2.2.6 反应温度的影响

反应温度对 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 回收率的影响如图 3(e)所示。根据阿伦尼乌斯方程, 温度升高通常会增加化学反应的速率。对于 Na_2CO_3 与 $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ 的反应, 提高温度会增加反应物分子的动能, 导致产生更频繁且有效的碰撞, 从而加快 CaCO_3 的形成速率。除了反应速率, 提高温度会提高 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 的溶解度和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ 的络合能力, 进一步促进反应。因此, 随着温度的增加, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 回收率也

迅速增加,在 75 ℃ 时, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 回收率达到最大。因此,确定最佳反应温度为 75 ℃。

2.2.7 反应时间的影响

反应时间对 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 回收率的影响如图 3(f) 所示。在反应初期,当 2 种反应物混合后, Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} 的浓度达到过饱和状态时, CaCO_3 发生生成核过程。这一阶段通常非常迅速,形成大量的微小晶核。随着时间的推移,这些晶核会逐渐增大。在初期反应速率通常较快,随后由于反应物浓度下降以及产物 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 可能存在抑制或络合作用,反应速率逐渐减慢,直至达到动态平衡。随着时间的增加, $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ 和 Na_2CO_3 反应越充分,因此 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 回收率也随之提高,在反应时间为 30 min 时,几乎达到最大值(99.6%)。因此,确定最佳反应时间为 30~40 min。

综上,在 CaCl_2 添加量为 21 mg/mL、 Na_2CO_3 与 $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ 的摩尔比为 3.0、 Na_2CO_3 溶液质量

分数为 25%、反应终点 pH 为 10.5、反应温度为 75 ℃、反应时间为 30~40 min 的最佳工艺条件下,可实现 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 的高效回收和 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 在普鲁士蓝正极材料生产过程的循环利用。

2.3 分离回收产物表征分析

图 4 为在上述最优条件下含 CaSO_4 、 CaCO_3 的滤渣副产物和分离回收 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 及其 XRD 图谱。由图 4(c) 可知,滤液结晶产物 XRD 图谱与 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 标准峰高度重合,即滤液蒸发结晶产物为高纯度 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$,表明该实验实现 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 与 Na_2SO_4 的分离。

2.4 流程设计与处理设施设计

基于废水循环利用、零排放处理工艺优化及其产物表征,本研究提出基于“靶向沉淀-多膜协同-定向循环”复合新工艺,钠离子电池普鲁士蓝正极材料生产废水循环利用及零排放处理工艺流程如图 5 所示。首先对钠离子电池正极材料生产

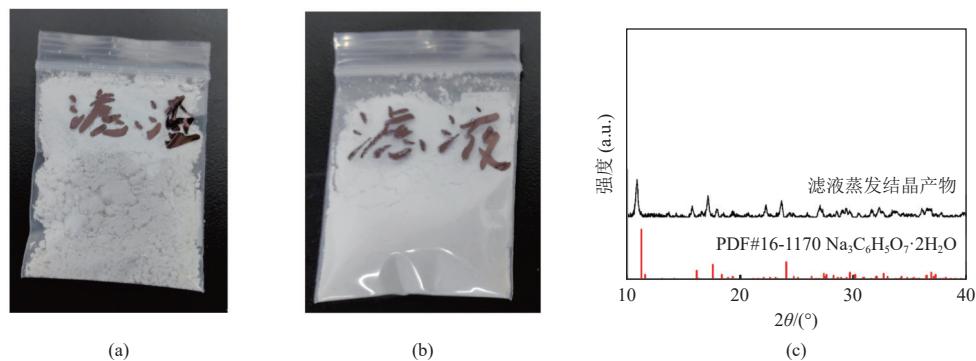


图 4 滤渣(a)和滤液蒸发结晶产物(b)及其 XRD 表征(c)

Fig. 4 Filter residue (a), evaporated crystallization product of the filtrate (b), and its XRD characterization (c)

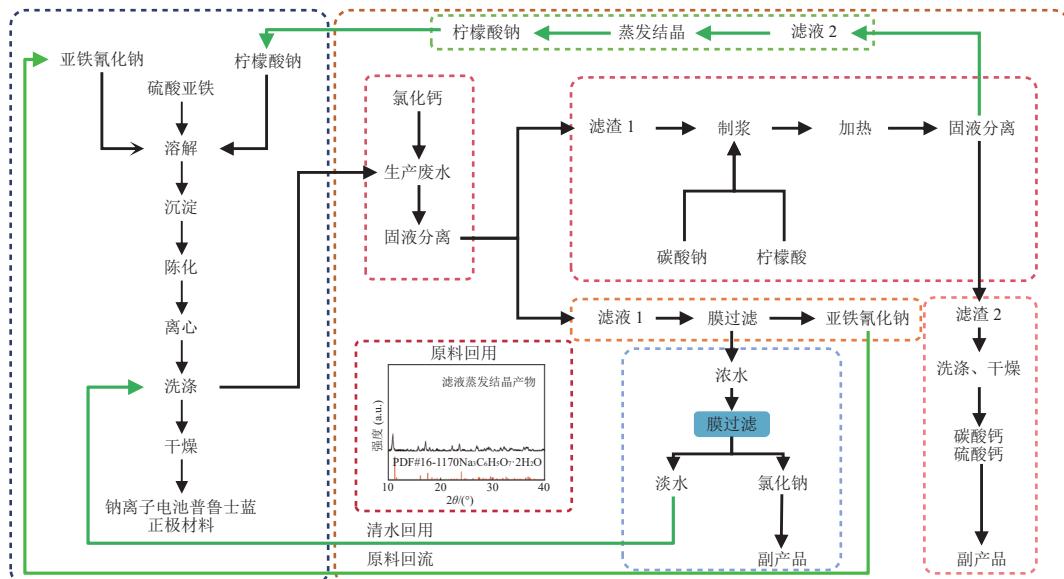


图 5 钠离子电池正极材料生产废水循环利用及零排放处理工艺流程

Fig. 5 Recycling and zero liquid discharge (ZLD) treatment process for sodium-ion battery cathode wastewater

废水进行过滤为主的预处理, 得到含有 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 的废水。随后向得到的废水中加入适量 CaCl_2 后进行搅拌充分反应, 待到反应结束后, 经固液分离, 得到含 Cl^- 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 的滤液和含有 CaSO_4 、 $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ 的滤渣。通过对滤液进行 2 次膜过滤, 截留滤液中的 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 和 Cl^- , 其中 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 作为原料回流至钠离子电池正极材料生产过程, 而 Na^+ 再经反渗透过滤, 作为清水回用。同时, 多次淋洗含有 CaSO_4 、 $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ 的

滤渣, 并配制成一定质量分数的浆液, 再对浆液加热并持续搅拌, 缓慢加入一定浓度的 Na_2CO_3 溶液, 直至浆液 pH 达到设定值。反应一定时间后再缓慢加入 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 调节浆液 pH, 经固液分离, 得到以 CaSO_4 、 CaCO_3 为主要成分的滤渣和以 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 为主要成分的滤液。滤液经过蒸发结晶即可得到以 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 为主要成分的白色粉末^[30-32], 转化机理如图 6 所示。基于本研究提出的工艺流程的处理设施设计如图 7 所示。

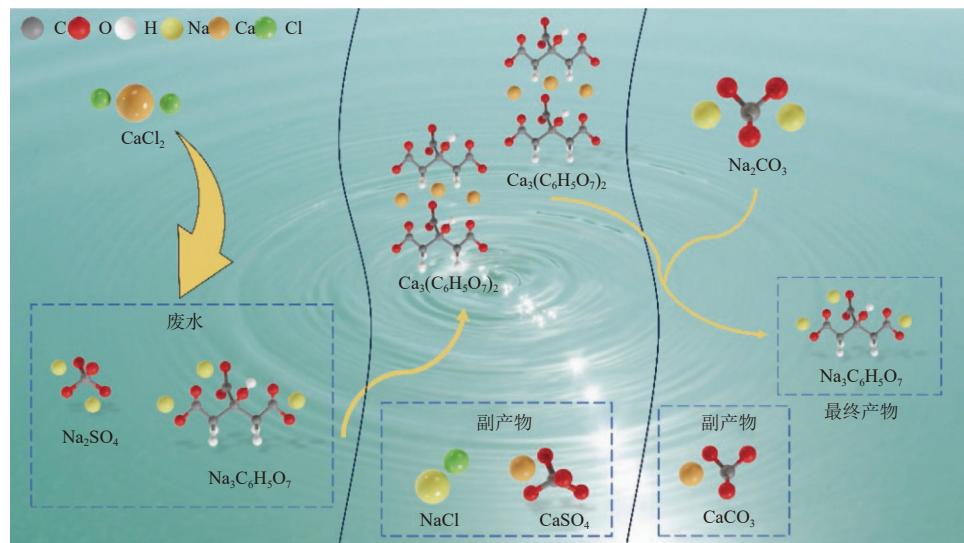


图 6 废水中 Na_2SO_4 和 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 的转化机理

Fig. 6 Transformation mechanism of sodium sulfate (Na_2SO_4) and sodium citrate ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) in wastewater

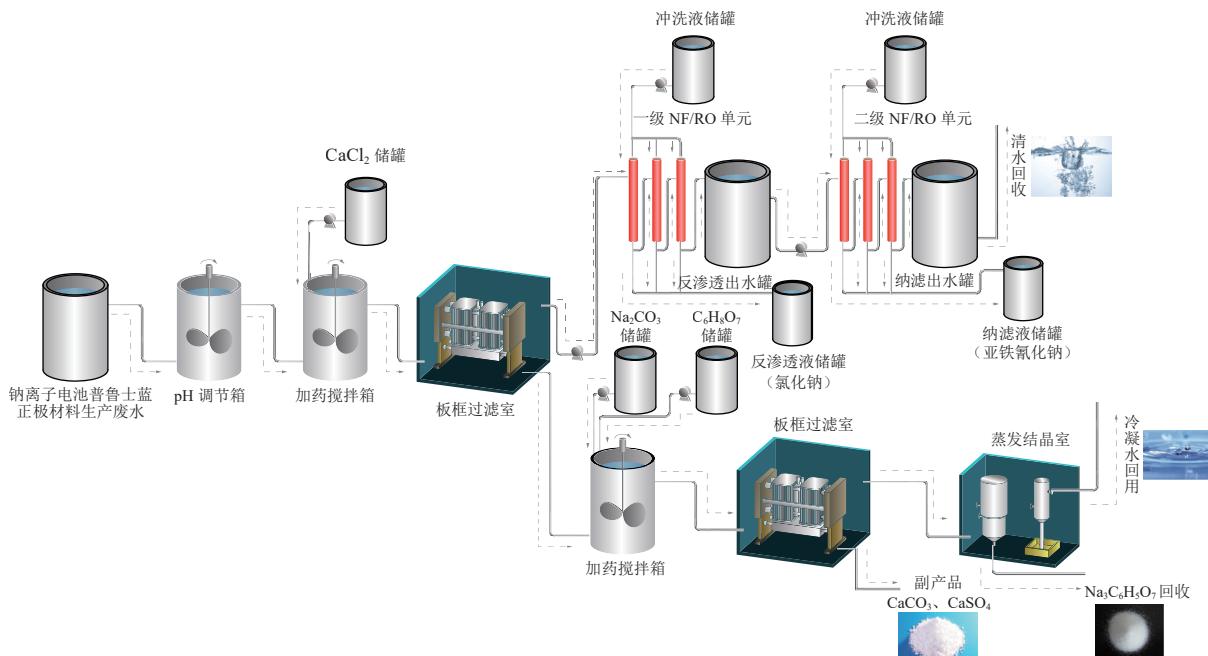


图 7 废水处理设施流程图

Fig. 7 Flowsheet of the wastewater treatment facilities

3 结 论

本研究利用可溶性钙盐络合与两步膜协同截留技术,创新提出“靶向沉淀-多膜协同-定向循环”复合新工艺,实现了钠离子电池普鲁士蓝正极材料生产废水中 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 、 Na_2SO_4 和 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 的高效分离及循环利用,构建了该废水中有价值的资源绿色低碳循环利用及零排放处理系统。在 CaCl_2 添加量为 21 mg/mL、 Na_2CO_3 与 $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ 的摩尔比为 3.0、 Na_2CO_3 溶液质量分数为 25%、反应终点 pH 为 10.5、反应温度为 75 °C、反应时间为 30~40 min 的最佳工艺条件下,实现 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 与 Na_2SO_4 的高效分离, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 的回收率高达 99.6%。通过对滤液蒸发结晶产物进行 XRD 表征分析,证实其为高纯度 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 。 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 可直接回用于普鲁士蓝正极材料生产过程,避免了对生态环境的二次污染。

参考文献 (References) :

- [1] GOODENOUGH J B, KIM Y. Challenges for rechargeable Li batteries[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(3) : 587–603.
- [2] 潘文涛, 余新玲, 杨续来, 等. 钠离子电池的机遇与挑战 [J]. 材料工程, 2025, 53(7): 1–14.
PAN Wentao, YU Xinling, YANG Xulai, et al. Opportunities and challenges of sodium-ion battery[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2025, 53(7): 1–14.
- [3] 魏程, 江宁波, 张露露, 等. 普鲁士蓝类化合物作为钠离子电池正极材料的研究进展 [J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(6): 1078–1090.
WEI Cheng, JIANG Ningbo, ZHANG Lulu, et al. Research progress on synthesis and modification of prussian blue analogue as cathode material for sodium ion battery[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2021, 49(6) : 1078–1090.
- [4] 卫晓燕. 废旧钠离子电池正极材料回收处理研究进展 [J]. 辽宁化工, 2024, 53(2): 293–295+316.
WEI Xiaoyan. Research progress in recovery and treatment of cathode materials for waste sodium ion batteries[J]. *Liaoning Chemical Industry*, 2024, 53(2): 293–295+316.
- [5] 吴凡, 魏鹏, 吴韶杨, 等. 钠离子电池正极材料技术路线及产业现状 [J]. 材料工程, 2025, 53(7): 15–28.
WU Fan, WEI Peng, WU Shaoyang, et al. Technical route and industrial status of positive electrode materials for sodium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2025, 53(7): 15–28.
- [6] 丁洪阁, 邹海涵. 钠离子电池普鲁士蓝系正极材料专利技术分析 [J/OL]. 电池工业: 1–6[2025-07-22]. <http://kns.cnki.net/KCMS/detail/detail.aspx?filename=DCGY20250721001&dbname=CJFD&dbcode=CJFQ>.
- [7] DING Hongge, ZOU Haihan. Patent analysis of prussian blue-based cathode materials for sodium-ion batteries[J/OL]. Chinese Battery Industry: 1–6[2025-07-22]. <http://kns.cnki.net/KCMS/detail/detail.aspx?filename=DCGY202507210101&dbname=CJFD&dbcode=CJFQ>.
- [8] 林水静. 钠离子电池将成“后起之秀”? [N]. 中国能源报, 2025-06-02(12).
LIN Shuijing. Will sodium-ion batteries become a rising star?[N]. *China Energy News*, 2025-06-02(12).
- [9] 许泽民. 锰系普鲁士蓝钠离子及钾离子电池正极材料的研究 [D]. 成都: 电子科技大学, 2020: 5–11.
XU Zemin. Study on manganese aprussian blue cathode materials of sodium and potassium-ion batteries[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2020: 5–11.
- [10] 邹飞虎. 钠电正极普鲁士蓝类似物储能机理的理论研究 [D]. 青岛: 青岛大学, 2024: 5–8.
ZOU Feihu. Theoretical studies on the energy storage mechanism of sodium-ion cathode prussian blue analogues[D]. Qingdao: Qingdao University, 2024: 5–8.
- [11] 张昊, 张国欣, 路娜, 等. 普鲁士蓝类钠电池正极生产废水预处理工艺研究 [J]. 水处理技术, 2024, 50(10) : 80–84.
ZHANG Hao, ZHANG Guoxin, LU Na, et al. Study on pretreatment of wastewater from positive electrode production of Prussian blue sodium batteries[J]. *Technology of Water Treatment*, 2024, 50(10): 80–84.
- [12] 丁洪阁. 钠离子电池正极专利技术综述 [J/OL]. 电池工业: 1–16[2025-05-21]. <http://kns.cnki.net/KCMS/detail/detail.aspx?filename=DCGY20250520004&dbname=CJFD&dbcode=CJFQ>.
- [13] DING Hongge. A review of the patent technologies for the cathode of sodium-ion batteries[J/OL]. Chinese Battery Industry: 1–16[2025-05-21]. <http://kns.cnki.net/KCMS/detail/detail.aspx?filename=DCGY20250520004&dbname=CJFD&dbcode=CJFQ>.
- [14] LIN Xihao, ZHOU Boao, XU Shiyi, et al. Hydrophobic lattice engineering of Prussian blue analogs with accelerated redox kinetics for high-area-capacity sodium-ion battery electrodes[J]. *ACS Nano*, 2025, 19(34): 31023–31037.
- [15] KUANG Beibei, UNIVERSITY Y, FENG Wanchang, et al. Balance control of capacity and stability of the bimetallic Prussian blue cathode for high-performance sodium-ion batteries[J]. *Inorganic Chemistry*, 2025, 64(30) : 15392–15401.
- [16] 方宇媛, 韩光磊, 许旻, 等. 城镇污水处理厂污泥重金属污染及生态风险分析 [J]. 能源环境保护, 2021, 35(3): 71–74.
FANG Yuyuan, HAN Guanglei, XU Min, et al. Heavy metal pollution and ecological risk assessment in sludge from

- urban sewage treatment plant[J]. Energy Environmental Protection, 2021, 35(3): 71–74.
- [15] 杨涵, 张一波, 李琦, 等. 面向实用化的钠离子电池碳负极: 进展及挑战 [J]. 化工进展, 2023, 42(8): 4029–4042.
YANG Han, ZHANG Yibo, LI Qi, et al. Practical carbon anodes for sodium-ion batteries: Progress and challenge[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2023, 42(8): 4029–4042.
- [16] 闫佳昕, 左朋建. 层状氧化物及普鲁士蓝类似物在钠离子电池中的研究进展 [J]. 中国科学: 化学, 2022, 52(10): 1747–1758.
YAN Jiaxin, ZUO Pengjian. Research progress in layered oxides and Prussian blue analogs for sodium ion batteries[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2022, 52(10): 1747–1758.
- [17] 裴吕超, 梅简, 陈胤桢, 等. 锰基普鲁士蓝钠离子电池正极材料研究进展 [J]. 材料科学与工程学报, 2022, 40(4): 687–694+705.
QIU Lyuchao, MEI Jian, CHEN Yinzheng, et al. Research advances in Mn-based Prussian blue cathode for sodium-ion batteries[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2022, 40(4): 687–694+705.
- [18] AHSAN Z, CAI Zhenfei, WANG Shuai, et al. Recent development of phosphate based polyanion cathode materials for sodium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(27): 2400373.
- [19] 上海第二工业大学, 江苏博泰循环科技有限公司. 一种钠离子电池正极材料生产废水零排放处理方法: CN, 202410039122.5[P]. 2024-02-13.
Shanghai Second Polytechnic University, Jiangsu Boytech Recycling Technology Co., Ltd. A method for zero-discharge treatment of wastewater from the production of sodium-ion battery cathode materials: CN, 202410039122.5 [P]. 2024-02-13.
- [20] WANG Xiaoge, LI Binchuan, CHEN Jianshe, et al. Purification of highly concentrated cyanide-containing wastewater via stepwise recovering of valuable components[J]. *Minerals Engineering*, 2022, 186: 107760.
- [21] YAO Jiashu, LI Yali, SRINIVASAKANNAN C, et al. Extraction of chloride from slag flush wastewater using solvent N235[J]. *Hydrometallurgy*, 2022, 213: 105934.
- [22] RUMBLE J. CRC handbook of chemistry and physics[M]. 104th ed. Boca Raton: CRC Press, 2023: 4–5.
- [23] 天津化工研究院. 无机盐工业手册 [M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2011: 1023–1025.
- Tianjin Research Institute of Chemical Industry. Handbook of inorganic salt industry[M]. 2th ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2011: 1023–1025.
- [24] QUIST JENSEN C A, MACEDONIO F, DRIOLI E. Membrane crystallization for salts recovery from brine—An experimental and theoretical analysis[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, 57(16): 7593–7603.
- [25] WANG Dong, DU Wei, CHENG Penggao, et al. Evaporative crystallization of salts from electrodialysis concentrated brine at atmospheric and subatmospheric pressures[J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2018, 121: 022027.
- [26] 宣亮, 汪烨伟, 孔攀, 等. 两种不同纳滤膜的分离效能研究 [J]. 工业用水与废水, 2025, 56(3): 12–20.
XUAN Liang, WANG Yewei, KONG Wei, et al. Investigation on separation efficiencies of two different nanofiltration membranes[J]. Industrial Water & Wastewater, 2025, 56(3): 12–20.
- [27] 吴超, 王铭, 吴雅琴, 等. 反渗透海水淡化膜的制备及发展趋势 [J]. 水处理技术, 2025, 51(6): 15–20.
WU Chao, WANG Ming, WU Yaqin, et al. Preparation and development of seawater reverse osmosis membrane[J]. Technology of Water Treatment, 2025, 51(6): 15–20.
- [28] 张灿敏. 反渗透膜处理技术在工业废水污染治理中的应用 [J]. 山西化工, 2025, 45(6): 158–160.
ZHANG Canmin. Application of reverse osmosis membrane treatment technology in industrial wastewater pollution control[J]. Shanxi Chemical Industry, 2025, 45(6): 158–160.
- [29] 任同强. 反渗透水处理设备在工业污水处理中的应用 [J]. 清洗世界, 2025, 41(9): 1–3.
REN Tongqiang. Application of reverse osmosis water treatment equipment in industrial wastewater treatment[J]. Cleaning World, 2025, 41(9): 1–3.
- [30] LIU Xiaochen, KIRKENSGAARD J J K, SKIBSTED L H. Hydrates of calcium citrate and their interconversion in relation to calcium bioaccessibility[J]. *Food Research International*, 2021, 140: 109867.
- [31] MA Yanyu, QIN Xueyou, YAN Hui, et al. Research progress in the industrial crystallization of citrate—A review[J]. *Crystals*, 2023, 13(8): 1186.
- [32] CABEZA A F, BERNAL NEIRA D E, ORJUELA A. Intensified production of butyl citrates from a calcium citrate salt via solid-liquid reaction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 516: 164032.