



期刊官网扫码浏览



更多信息扫码浏览

有色金属资源循环研究应用进展

郭学益^{1,2}, 田庆华^{1,2}, 刘咏³, 闫红杰⁴, 李栋^{1,2}, 王亲猛^{1,2}, 张佳峰¹

- (1. 中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083;
2. 中南大学 资源循环研究院, 长沙 410083;
3. 中南大学 粉末冶金研究院, 长沙 410083;
4. 中南大学 能源科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 有色金属是国民经济发展的基础性材料, 是国防军工和新科技革命的战略物资。有色金属冶金面临严重的资源、能源和环境问题, 已成为我国有色金属工业可持续发展的瓶颈。有色金属资源循环是国家战略性新兴产业发展的重要组成部分, 是促进有色金属工业可持续发展的有效途径。本文系统介绍了有色金属资源循环的学科和理论基础, 详细阐述了有色金属资源循环方法, 并分析对比了国内外资源循环技术的应用进展。针对我国有色金属资源循环专门性科研机构—中南大学资源循环研究院, 详细介绍了其在“城市矿产”绿色循环、稀贵金属清洁回收、资源循环过程强化和材料循环再造等方面的创新研究工作。最后, 对有色金属资源循环未来发展前景和方向进行了展望。

关键词: 有色金属; 可持续发展; 资源循环; 发展前景

文章编号: 1004-0609(2019)-09-1859-43

中图分类号: F403.3

文献标志码: A

1 有色金属概况

有色金属(Non-ferrous metal)又称非铁金属, 是铁、锰、铬以外所有金属的统称。有色金属材料广泛应用于现代建筑、交通运输、机械制造、电力工程、电子信息、国防军工和航空航天等行业。有色金属已成为社会经济发展、人民日常生活的基础性材料, 是国防军工、新科技革命发展必不可少的战略性物资, 有色金属生产量和消费量标志着一个国家和地区的综合实力和经济发展水平(见表 1)^[1-2]。

我国有色金属工业发展迅速, 2018 年十种有色金属产量达 5688 万 t, 自 2002 年以来连续 17 年居世界第一^[3-20]。然而, 我国有色金属资源保障形势严峻, 原生矿产资源经历年开采, 矿石品位下降, 资源日渐枯竭, 原料保障严重依赖国外进口。我国有色金属为高耗能产业, 每年消耗大量化石燃料, 产生大量温室效应气体。有色金属工业是典型的重污染行业, 产生

大量废渣、废水和废气, 对环境造成严重危害。有色金属冶金面临严重的资源、能源和环境问题, 成为了制约我国有色金属工业发展的瓶颈。

1.1 我国有色金属生产消费情况

随着我国经济的快速发展, 有色金属需求量日益增长。巨大的市场需求刺激着有色金属产业的发展, 我国已成为世界最大的有色金属生产国和消费国^[2]。

改革开放前 30 年(1949~1978 年), 我国有色金属生产及消费量增长极其缓慢, 共生产铜、电解铝、铅、锌、镍、锡、锑、镁、钛等常用有色金属 1310 万 t。改革开放后 22 年(1979~2000 年), 随着国民经济的稳步发展, 我国有色金属生产与消费量开始较快增长, 共生产十种常用有色金属 6930 万 t, 是此前 30 年生产总和的 5.3 倍^[21]。

进入新世纪后(2001~2018 年), 我国有色金属生产及消费开始进入高速增长阶段(见图 1)。2002 年我国十种有色金属产量超过 1000 万 t 大关, 达到 1012 万 t, 并首次超过美国跃居世界第一位; 2007 年超过 2000

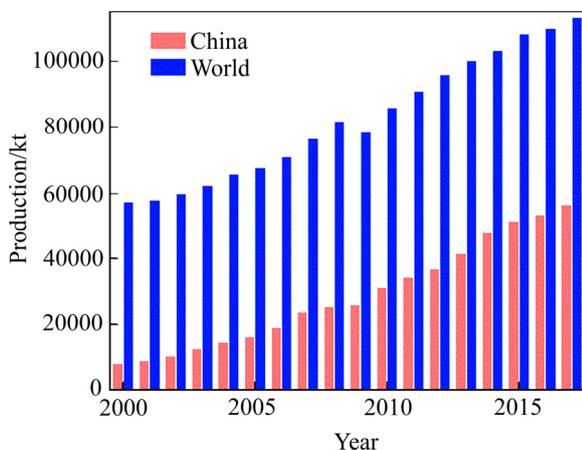
基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51234009); 国家国际合作专项(2014DFA90520); 国家自然科学基金国际合作重点项目(51620105013); 国家自然科学基金资助项目(51874371); 国家自然科学基金优秀青年项目(51922108); 国家自然科学基金青年项目(51604303, 51904351); 湖南省重点研发计划资助项目(2019SK2061)

收稿日期: 2019-07-10; 修订日期: 2019-08-22

通信作者: 郭学益, 教授, 博士; 电话: 0731-88877863; E-mail: xyguo@csu.edu.cn

表1 我国十种常用有色金属的应用^[1]Table 1 Application of ten nonferrous metals commonly used in China^[1]

Industry	Application
Construction industry	Large quantities of copper, lead, zinc, magnesium and their alloys are needed for building frames, doors, windows, etc.
Civilian industry	Manufacturing of household appliances, flexible packaging, door lock and key.
Electric power industry	Large amounts of copper, aluminum and their alloys are needed for generators, electric motors, power transmission and transformation equipment, etc.
Transportation	Large quantities of copper, lead, zinc, magnesium and their alloys are needed in the manufacture of trains, automobiles, ships, airplanes, etc.
Metallurgical industry	Used for producing various alloy steel, precision alloys, instruments, control equipment, electronic components, etc.
Communications industry	Large quantities of copper, aluminum, lead, zinc, tin, gold and other non-ferrous metals are needed in the manufacture of communication equipment, cables and wires.
Electronic industry	Copper, aluminum, tin, gold, silver, platinum group metals, as well as high purity silicon, germanium, gallium, indium, arsenic, tantalum, niobium are the main materials.
Defense industry and high-tech industries	It is used as raw material of high and new technology such as ship, atomic bomb, rocket, large-scale integrated circuit, aerospace, artificial intelligence technology, biological engineering and so on.
Others	Rare earth metals have been widely used in petroleum, chemical industry, glass, ceramic, leather, textile and other industries.

图1 世界及中国十种常用有色金属产量^[3-20]Fig. 1 Production amount of ten nonferrous metals in China and the world^[3-20]

万 t 大关, 达到 2370 万 t; 2010 年超过 3000 万 t 大关, 达到 3136 万 t; 2012 年超过 4000 万 t 大关, 达到 4025 万 t; 2015 年超过 5000 万 t 大关, 达到 5159 万 t。2018 年我国十种常用有色金属产量达到 5688 万 t, 连续 17 年位居世界第一。

由图 2 可知, 2000 年我国铜、铝、铅、锌、镍、锡、锑、汞、镁、钛十种常用有色金属的产量分别为 137.11、298.92、109.99、195.70、5.09、11.24、9.93、

0.02、14.21、0.19 万 t, 到 2017 年我国十种常用有色金属的产量分别增长至 891.51、3518.90、472.62、614.39、20.29、17.84、9.77、0.36、90.46、6.96 万 t, 各金属的年平均增长率分别达到 13.22%、15.61%、8.95%、6.96%、8.47%、2.75%、-0.10%、18.38%、11.50%、23.59%。

新世纪以来, 随着经济的快速发展, 城镇基础设施快速建设以及制造业向我国的转移, 我国成为了有色金属消费增长的集中地。我国主要有色金属消费领域占比情况如图 3 所示。2000 年我国铜、铝、铅、锌、锡、镍六种常用有色金属的消费量分别为 114.76、352.27、66.00、140.20、5.16、5.76 万 t, 2017 年各金属消费量分别增长至 1179.05、3190.80、479.46、696.47、98.20、18.34 万 t。当前, 我国有色金属生产量大, 但同时消费量也急剧攀升, 有色金属的需求缺口呈现逐年扩大的趋势。因此, 亟需通过进一步扩大产能, 填补需求缺口, 为国家经济社会发展提供有力保障。

1.2 我国有色金属工业面临的问题

我国有色金属产业规模不断扩张的同时, 面临的问题和矛盾也日益突出。特别是资源、能源、环境问题, 已经对可持续发展构成了严重威胁, 成为了制约

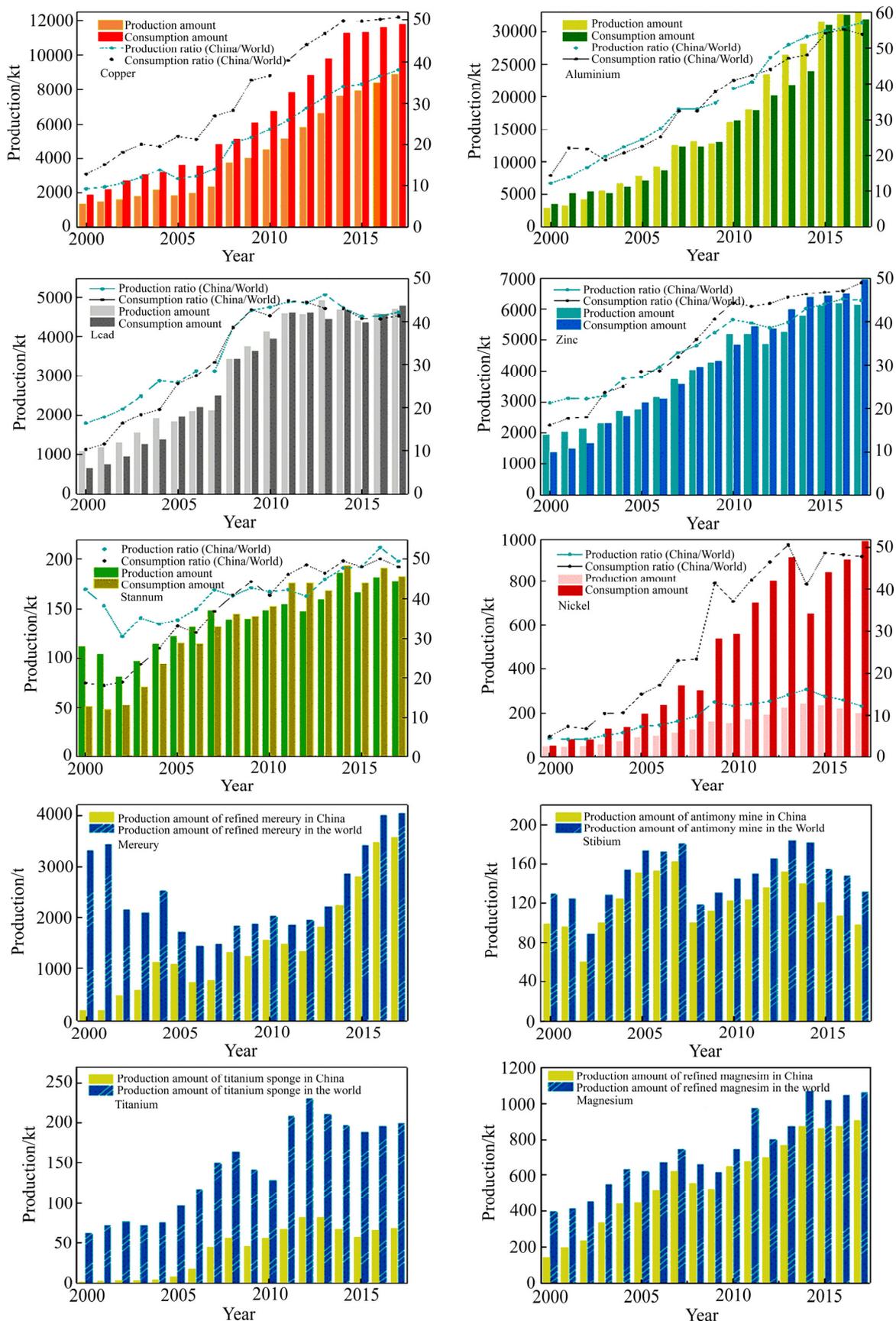


图 2 2000~2017 年我国十种有色金属产消态势^[3-20]

Fig. 2 Production and consumption trend of ten non-ferrous metals in China from 2000 to 2016^[3-20]

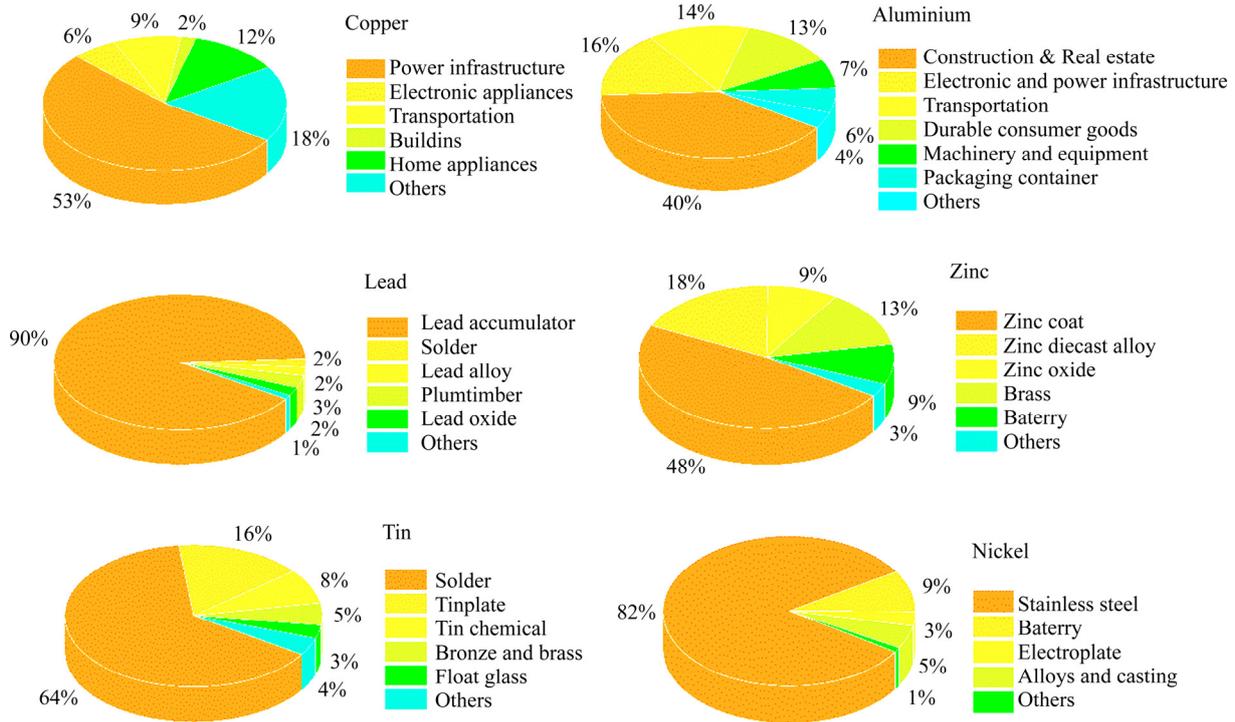


图3 我国主要有色金属消费领域占比^[22]
 Fig. 3 Major non-ferrous metals consumption ratio in China^[22]

我国有色金属工业发展的瓶颈。

1.2.1 资源保障形势严峻

我国有色金属原生矿产资源经过历年的开采，矿石品位下降，资源日趋枯竭，许多有色金属资源开采的动态保证年限已非常有限，有色金属生产原料供应不足，对外依存度较高。现在我国有色金属生产产能与自给资源供应的矛盾相当突出，大部分有色金属生产的正常进行只能依靠国外原料进口，如我国铜、铝资源的外依存度分别高达60%和50%。因此，亟待转变资源供给形式以应对资源枯竭的严重问题。

1.2.2 能源消耗巨大

我国有色金属工业一直是高能耗行业，单位产品能耗较国外先进水平高出数倍，每年消耗大量化石燃料，产生大量的温室效应气体，尽管近年部分产品单位能耗有所降低，但有色金属工业总能耗仍呈持续增长势头。因此，亟待系统提高有色金属冶金过程的能源利用率，降低单位产品生产能耗并转变能源利用形态以适应低碳发展模式。

1.2.3 环境污染问题依然突出

有色金属工业是典型的重污染行业，生产过程产生大量废渣、废水和废气，对环境造成严重危害。在有色金属采矿、选矿、冶炼及加工过程中排出的大部分工业固体废物，尤其是有毒、有害物质，未有效利用与无害化处理。目前我国有色金属工业用水量较大，

其中有色冶炼及压延加工业用水量占比较高。有色金属工业排放的废气成分复杂，含有硫、氟、氯、汞、镉、砷等污染物，治理非常困难。

总而言之，面对危机和挑战，我国有色金属产业需要转变传统方式，构建新的发展模式。有色金属资源循环是促进我国有色金属产业转型发展的有效途径，是我国循环经济的重要组成部分。有色金属资源循环对促进高效、低碳、无污染、综合利用有色金属二次资源，确保我国有色金属产业的可持续发展，具有重要的积极作用。

2 我国有色金属资源循环总体情况

2.1 有色金属资源循环基本概念

资源循环是研究如何利用自然资源过程中所产生的废弃物，以最大限度地减少自然资源损失和环境生态破坏的科学。资源循环是循环经济的重要内涵，是促进社会经济可持续发展的有效途径。资源循环既是一门前沿学科，又是一种善待地球的新发展模式。

有色金属资源循环从各类废旧二次资源中回收有价金属并制备产品的过程，是解决行业面临的资源-能源-环境问题的重要措施。现在数十亿t的有色金属已进入人类社会系统，历史堆存和每年大量生产消费

产生的有色金属废料为行业提供了可循环利用的资源。然而,与一次原生矿产资源不同,有色金属二次资源存在来源的多样性、组份的高度复杂性,这决定了常规的冶金分离提取方法难以适应该类物料的处理。因此,针对其特殊性,亟需进行二次资源循环利用基础研究,建立高效清洁分离提取方法,实现资源的高效循环利用。

2.2 有色金属资源循环的意义

有色金属资源循环利用对象包括各种含有色金属的二次资源,如电子废弃物“城市矿产”、冶金废渣、废催化剂等,因其产生量大、金属含量高,具有重要的回收利用价值。有色金属资源循环的意义主要如下。

2.2.1 弥补原生矿产资源不足

我国经济发展迅速,长期以来依靠粗放型经济增长方式,对资源需求量较大,然而资源紧缺制约了我国国民经济的发展^[23]。在矿物资源越来越少的同时,社会积存的各种金属废品、边角料和含有色金属的各种溶液、残渣等有色金属二次资源却越来越多。这些资源金属含量通常比原矿高,对这些资源进行回收利用,能够节约大量的原生矿产,减少对自然资源的消耗。目前,发达国家资源循环利用率达70%以上,我国仅为30%,差距明显^[24]。如果能很好地利用这部分二次资源,就可能取代大部分原生矿石,这是解决原生资源短缺的有效途径。

2.2.2 减少环境污染

传统有色金属工业属于高污染行业,其排放污染物总量呈逐年上升的趋势,对生态环境造成了严重破坏。有色金属资源循环过程应用生态学的规律,把生产链条组成一个“资源-产品-再资源”的反馈式流程,从而把经济活动对自然环境的影响降低到尽可能小的程度,从源头上控制污染^[25]。目前,有色金属工业产生的三废大部分来源于矿石本身,如果我国有效提高有色金属资源循环比例,冶炼加工过程废水、废气和废渣将大大减少,硫、砷、氟、汞、镉、铅等有毒元素的排放量也将明显下降,有色金属工业对环境造成的污染将从根本上得以改善。有色金属资源循环倡导减量化、资源化和无害化,强调过程清洁环保,有效控制污染源排放,有利于实现资源与环境的协调发展,在满足社会经济发展需求的同时,减少了对环境的危害。

2.2.3 实现节能减排

有色金属是高能耗工业,随着有色金属产量的不断增加,有色金属工业能耗以每年8.8%的速度不断上升^[26]。在能源变得越来越紧张的今天,有色金属资源

循环过程中降低的生产能耗,是一般的工艺和装备进步所无法比拟的。据估算,每生产1t原生有色金属,平均需要开采70t原生矿物,而利用有色金属二次资源,可节约能源85%~95%,降低生产成本50%~70%。例如,再生铝生产的能耗仅为原铝生产能耗的4%,再生铜生产的能耗也仅为原生铜生产能耗的16%。因此资源循环的节能潜力非常明显,加大资源循环力度,有色金属工业单位产量能耗及总能耗将大大降低。

2.3 有色金属资源循环发展情况

在原生矿产资源日益紧缺的背景下,有色金属二次资源地位日渐突出,在全球有色金属工业生产中上扮演着越来越重要的角色,重视利用有色金属资源循环利用是有色金属工业得以持续发展的重要条件。近年来,我国有色金属循环产业规模发展迅速。由图4可知,我国有色金属资源循环产量从2000年的71.72万t增长至2017年的1191.58万t^[3-20]。

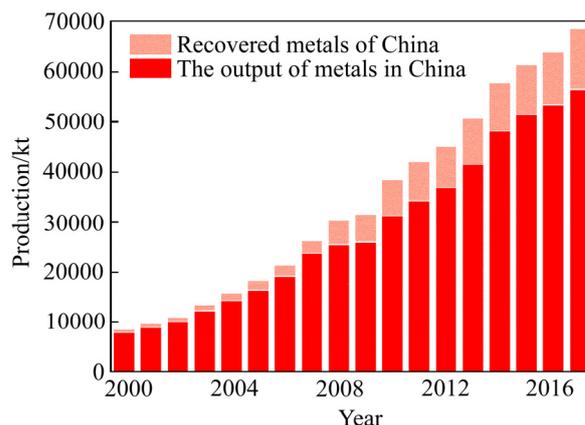


图4 我国十种有色金属生产原料来源分布情况

Fig. 4 Distribution of raw material sources for ten nonferrous metals in China

由图5可知,2000年,我国铜、铝、铅、锌这4种常用有色金属循环再生量分别为34.77、14.52、10.20、6.98万t,到2017年各有色金属的循环再生量分别增长至230.08、690.42、204.92、65.9万t,各金属的循环再生量年平均增长率分别为11.76%、25.50%、19.30%、14.13%^[3-20]。2005~2017年间,我国再生精炼铜产量占精炼铜总产量的比例进入世界先进国家梯队,高于世界平均水平10%~15%。2000~2017年间铅循环再生量翻了20倍,并在2010年一举超越美国成为世界再生铅产量第一大国。

我国铅、锌、锡等再生有色金属产量虽然在全球占有明显优势,但在资源循环利用水平方面与国外仍存在较大差距。2017年再生铅产量占全国铅产量的比

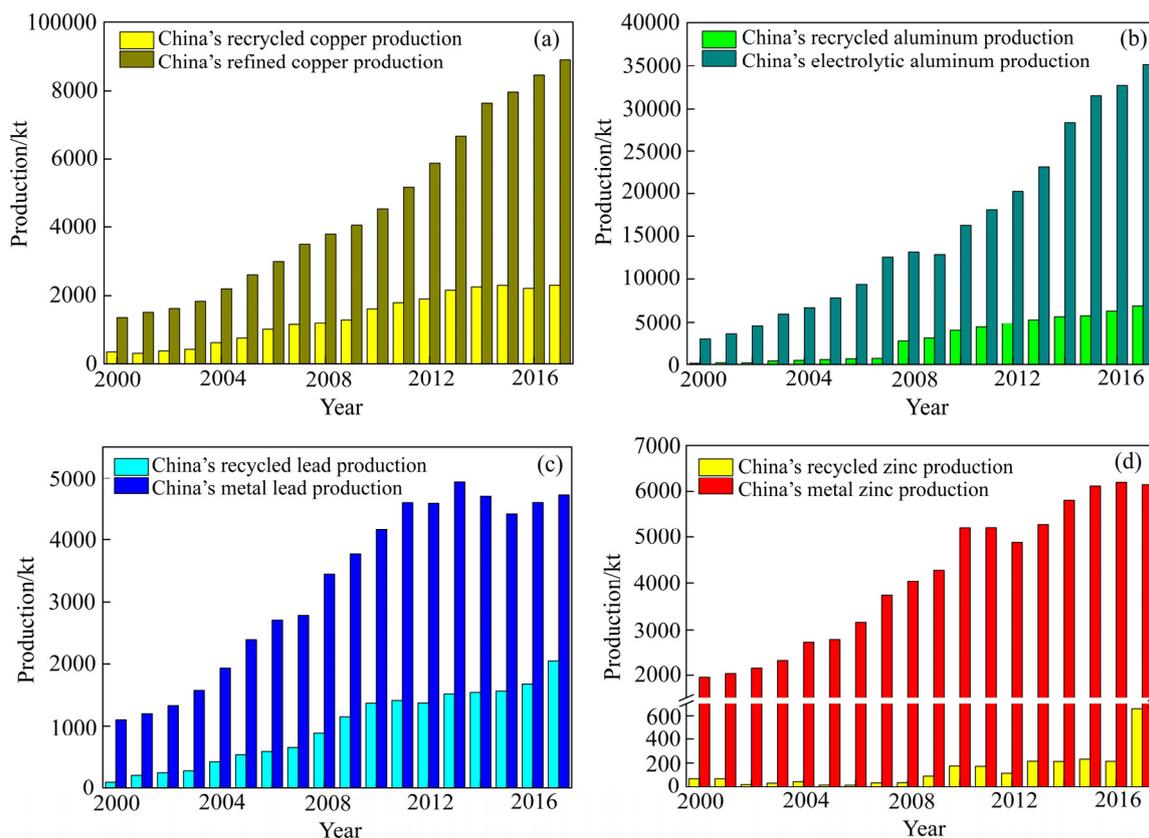


图5 我国铜、铝、铅、锌循环再生金属产量与原生金属产量对比

Fig. 5 Production of recycled metal and refined metal for Cu, Al, Pb, Zn in China

例达 43.36%，但平均低于西方发达国家的 46%^[27]；2017 年再生锌产量占锌总产量比例仅为 10.73%，而美国的再生锌产量占到了锌总产量的 50%以上^[20]；目前我国再生锡循环利用暂未形成一定规模，而工业发达国家已实现再生锡量相当原生锡产量的 60%以上。我国铅、锌、锡等资源的循环利用亟需进一步提升。

当前，我国有色金属资源循环产业既面临着难得的发展机遇，也面临着严峻的挑战。总体来看，我国有色金属资源循环产业已具备一定的规模，但我国有色金属循环再生产量占总产量的比例不到 30%，与保障产业可持续发展的目标要求还有较大差距，与发达国家相比产业竞争力还亟待提高，有色金属资源循环发展模式及发展路径仍需要积极调整。

3 有色金属资源循环理论与方法

3.1 有色金属资源循环学科基础

有色金属资源循环是以有色金属二次资源为对象，通过创新理论、方法和技术，采用清洁短流程工艺，高效分离提取其中有价金属并制备出高价值产品。有别于原生矿产资源开发利用，有色金属资源循环作

为新兴学科方向，通过多学科交叉融合发展。

众所周知，有色金属原生资源的开发过程包括资源勘探、矿物开采、资源富集、金属提取及产品加工，在原生矿产资源开发技术的发展历程中，逐渐形成了由地质、采矿、矿物加工、冶金、材料等学科组成的传统学科链，完成有色金属原生资源由原料到产品制造的全流程。

与原生矿产资源相比，有色金属二次资源具有以下特殊性：原料来源的不确定性、资源的丰富性和多样性、组分的高度复杂性、组元含量的高波动性、材料的高致密性和复合性、高的综合回收利用价值。这些特殊性导致现有学科体系难以适应有色金属二次资源循环利用的需求。因此，针对有色金属二次资源特征，需构建新的学科体系，支撑资源循环方向创新发展^[28]。

有色金属二次资源，特别是城市矿产资源，因其蕴藏于社会系统中，资源的形成规律和分布特征不明确，资源的开采过程也有别于原生矿产资源，资源中有价金属提取及高价值利用亦非常规工艺可以实现。因此，有色金属城市矿产等二次资源开发利用，包括明确资源特征与分布流向、资源富集、精细分选、金属提取和材料循环再制造等 5 个部分(见图 6)，具体



图6 有色金属资源循环学科创新链示意图

Fig. 6 Discipline chain schematic diagram of nonferrous metal resource recycling

为: 1) 通过多模型集成物质流分析方法, 量化评估二次资源形成规律、社会蓄积量、时空分布特征及演化趋势, 明确城市矿产中有色金属物质流向、开采潜力以及资源环境效益, 为有色金属二次资源循环利用提供指导。2) 利用“互联网+”技术, 构建回收网络体系, 实现二次资源的有序收集、分类回收与集中处置。3) 通过自动化智能识别与精细分选技术, 实现二次资源的智能识别、快速分类及自动拆解, 获得不同类型二次资源初级产品。4) 采用高温熔炼、强化浸出、电化学提取等创新技术, 从二次资源初级产品中提取有价金属。5) 根据二次资源组成特点, 开发资源循环与材料制备一体化技术, 构建多金属的短流程提取方法与装备, 提高产品附加值, 如高端新能源材料再制造、高纯金属及光电材料制备、精细粉体材料制备等。

由此可见, 有色金属资源循环开发利用, 需要冶金、能源、化学、化工、材料、环境、生态、信息、物理、机电和管理等多种学科交叉融合、协同创新, 构建有色金属资源循环学科链, 形成有色金属资源循环学科体系与系统技术与理论体系。

3.2 有色金属资源循环理论基础

3.2.1 基本理论

有色金属二次资源的循环利用以物质守恒定律为基础, 在资源的回收分离方面则遵循基本的物理化学热力学和动力学原理。

1) 物质守恒定律

物质守恒定律表明: 物质既不能凭空创造(如生产), 又不能任意消灭(如消费), 只是物质形态的转换。因此, 根据物质守恒定律, 一定时期内输入一个系统的物质质量等于同时期该系统的存储量与输出该系统的物质质量的总和。对于社会经济系统来说, 自然环境所提供的输入物质(Input)进入该系统, 经过加工、贸易、

使用、回收、废弃等过程, 一部分成为系统内的存储(Net accumulation), 其余部分输出物质(Output)返回到自然环境中去, 而整个过程中的输入量恒等于输出量与存储量之和, 即 $Input = Output + Net\ accumulation$, 计算公式可表示为“输入=输出+累积-释放”。

有色金属资源是可再生资源, 在整个生态系统中, 有色金属通过人类的经济活动由岩石圈流入人类社会经济系统, 经由加工、贸易、使用、回收、废弃等过程, 一部分通过使用和循环再生而存储在系统内, 其他部分则通过废弃处理及少量的环境流失而重新回到自然环境中去, 即有色金属在开采使用和再生循环过程中始终留存在整个生态系统中, 遵循物质守恒定律。同时, 有色金属无论经历多少次生命周期, 其元素性质稳定, 不会因为使用而发生衰变。对于二次资源, 只要经过必要的物理化学过程, 其所含的有色金属元素都可转变还原为纯物质态, 这是有色金属资源循环的前提和基础。

2) 基本热力学

在实现有色金属二次资源的循环过程中, 有效分离和提取废弃物中的金属物质及非金属物质是至关重要的一环, 其中必然涉及到物质分选、高温挥发、化学溶出和元素分离等一系列物理化学过程, 如: 某一反应在给定的条件下能否自发向预期的方向进行; 某反应在理论上能够达到何种程度, 即分离提取过程的反应率(或转化率)能达到多少; 为促使某分离反应进一步向有利的方向进行从而提高反应效率应采取何种措施。

作为有色金属资源循环科学的重要理论基础, 热力学三大定律等基本理论可为这些过程提供有力的理论支持, 通过计算给定条件下反应的吉布斯自由能变化值 $\Delta_r G_m$, 根据其正值或负值的数值大小可判断给定条件下该反应能否自发地向预期方向进行, 以及反

应发生的趋势大小；通过计算反应的平衡常数，判断反应进行的限度即反应转化率的大小；通过热力学理论分析，研究该反应标准吉布斯自由能变化值 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和平衡常数的影响因素，进而开发出具体途径和措施促使反应向有利方向进行，提高分离效率，指导有色金属资源循环工艺的开发。

3) 基本动力学

热力学理论为有色金属资源循环中各个分离提取工艺的可行性和最大反应限度提供了理论支持，但只解决了反应的平衡问题，不能解释反应达到平衡所经历的反应历程以及速度。即使反应发生的趋势很大，还必须有足够并且合适的效率，才能确保反应发生。因此要对反应速率的各种影响因素进行深入研究，找出限制环节，优化工艺参数，提高或控制反应过程的强度及生产率。因此，对于有色金属资源循环而言，动力学理论具有极其重要的实际意义。

微观动力学从分子理论微观地研究了反应的速度和机理，宏观动力学则在有流体流动、传质及传热条件下研究反应的机理，从而确定物理因素在反应过程中的作用。通过动力学研究可以知道，各种因素如浓度、压力、温度和催化剂等如何影响有色金属资源循环过程中各过程的反应速率；反应实际进行过程中要经历哪些步骤；如何控制反应条件以提高主反应的速率并增加产量；如何抑制或减慢副反应的速率以减少原料和能量消耗，减轻分离操作的负担。另外，通过反应速度的定量化研究，动力学理论还能为有色金属资源循环提供最佳的工业化设计和控制，为实际生产选择最适宜的操作条件。

3.2.2 应用理论

1) 生态设计理论

生态设计(Eco-design, ED)又称为生命周期工程设计(Life cycle engineering design, LCED)、绿色设计(Green design, GD)，是指在材料和产品的设计中将保护生态、人类健康和安全的意识融入其中的设计方法，最终实现人类社会的可持续发展。

生态设计以产品的生命周期为中心，包括3个要素：生产成本、环境影响和材料性能。通过采用先进技术、工艺并采用可循环材料以降低对生态环境的破坏，明显地减少材料制造前的隐性材料物质流和能源流，在材料循环的前端废弃物的产生，实现产品的再循环(Design for recycle-ability, DFR)、易拆解(Design for disassembly, DFD)和材料选择性设计(Design for material selection, DFMS)。生态设计包括设计需求分析、设计类型选择、设计过程实施和设计目标完成四个阶段。此外，生命周期评价和生态设计管理始终贯

穿于整个生态设计全过程，并根据实际需求和效果不断改进。因此，生态设计过程是一个动态过程。

以生态冶金思想为指导，利用有色冶金生态设计方法，建立有色金属资源循环的清洁生产技术与工业系统，构筑与自然生态相协调的清洁生产-生态工业新模式，通过生态设计可从根本上解决资源环境与可持续发展问题。

2) 环境材料理论

环境材料是环境科学与材料科学相结合形成的一门新兴交叉学科，其研究目的是在材料的环境负荷与材料性能之间寻找合理的平衡点。环境材料不仅追求材料的先进性和舒适性，而且力求材料与环境的协调性。

在有色金属循环领域，“环境材料”是根据环境生命周期工程设计或用LCA进行评价的新有色金属材料，具有先进性、环境协调性、舒适性和可循环再生四大特征。基于环境材料设计的有色金属材料对资源和能源消耗少、对生态和环境污染小、再生利用率高、可降解化和可循环利用，而且在材料制造、使用、废弃直至再生利用的整个生命周期中与环境有着协调共存性。环境材料设计是促进可持续发展的材料设计，也是未来设计的必然趋势，它可以提高环境和资源的利用率用环境材料来改善生态环境，是历史发展的必然，也是材料科学的进步，实现人类社会文明与环境协调发展。

3) 清洁循环理论

清洁循环是一种新的创造性思想，指既可满足人们的需要又可合理使用自然资源和能源并保护环境的实用生产方法和措施，其实质是一种物料和能耗最少的人类生产活动的规划和管理，将废物减量化、资源化和无害化，或消灭于生产过程中。同时，对人体和环境无害的绿色产品的生产，也将随着可持续发展进程的深入而日益成为今后生产的主导向。

清洁循环的具体内容包括三大方面：① 节能减耗，有效使用能源，降低“三废”的排放量；② 开发环境友好的新工艺、新技术、新设备；③ 废物的回收综合利用。合理利用有色金属资源，更多地回收有色金属二次资源，降低有毒害原材料的使用量，并加强生产过程的末端治理，以环境可接受的清洁方式处置残余的废弃物，最大限度地减小污染排放。清洁循环技术主要包括预防污染的少废或无废的工艺技术和产品技术。清洁循环是一种持续的将污染预防战略应用于生产过程和服务中的生产模式，强调从源头抓起，着眼于生产过程控制，不仅能最大限度的提高资源能源的利用率和原材料的转化率，减少资源的消耗和浪费，保障资源的永续利用，而且能把污染消除在生产

过程中,最大限度地减轻环境影响和末端治理的负担,改善环境质量。因此,清洁循环是实现经济与环境协调可持续发展的有效途径和最佳选择。

4) 材料循环再造理论

材料循环再造的实质是通过一系列工艺手段使受损材料的微观结构恢复至初始状态,进而实现材料的可重复利用和资源成本的节约。有色金属材料大量使用和废弃,通过材料的循环再造是实现有色金属资源短流程、高效循环利用的优选途径。材料循环再造通常采用物理或化学等方法对受损材料的微观结构进行修复,如采用电化学或可控的热处理来进行材料的修复再造。

一般材料生产往往存在多种元素,这使材料再造循环变得困难,从易于循环再造的角度出发,材料在制造阶段需:尽可能用单一组分代替多相组分,减少掺杂元素而保持高性能;以调整显微组织作为加入合金元素的替代方法来获得所需性能;循环再生过程中易于分离和无二次污染。

5) 过程强化理论

冶金过程通常通过反应条件的“三高一强”即高温、高压、高浓度和强搅拌实现冶金反应过程的强化,近年来,过程强化的概念已扩展为在实现既定生产目标的前提下,通过大幅度减小生产设备的尺寸、减少装置的数目、减低能耗和减少废料的生成,达到提高生产效率、降低生产成本、提高安全性和减少环境污染的目的。

有色金属资源循环涉及多金属复合循环资源选择性化学溶出、多金属复合体系高效分离及产品的制备等系列的物理化学过程,过程强化对于提高生产效率、优化工艺意义重大。过程强化技术针对复杂的反应步骤和反应条件参数进行优化,以节能、降耗、环保、集约化为目标,对各冶炼过程适用广泛,湿法冶炼过程中升高温度、压强、反应浓度,加强溶液搅拌可以提高各反应进行的程度和反应速率;火法过程中优化气体鼓吹位置、提高气体浓度、改变熔体搅动方式可降低反应对原料的要求,提高产物品位,减少废渣量和渣中有价金属含量,降低能耗,减少污染。另外,过程强化还包括生产设备的强化,通过对生产中设备尺寸的优化,结合反应过程强化可减少冶炼步骤和装置的数目,使工厂布局更加紧凑合理,单位能耗更低,废料、副产品更少。

3.3 有色金属资源循环方法

3.3.1 大数据分析

1) 生命周期评价(LCA)

生命周期评估(Life cycle assessment, LCA),是评估产品从原料获取,经生产和使用,到废物管理,整个生命周期阶段所产生的资源、能源及环境影响的工具。旨在全面识别和评价环境影响,避免环境问题的转移或重复计算^[29]。生命周期评价广泛用于各行各业的资源、能源及环境管理和战略规划决策,包括生态辨识、清洁生产审核、替代产品或工艺的比较、废弃物管理等方面。

目前,LCA研究比较广泛的工业领域主要包括有色金属行业^[30-31]、能源行业、建筑行业^[32]、天然气^[33-35]以及新型煤化工^[36-38]等方面。洪静兰等^[39]采用生命周期评价方法研究了电子废弃物在回收处理过程对环境的影响。本文作者采用LCA分析方法评估了帝国熔炼锌铅冶炼厂CO₂和SO₂排放情况,并指出减少一次金属的用量,并对二次铅锌材料进行有效回收,是控制二氧化硫排放的主要途径^[40]。

生命周期评价既是一种环境管理工具,也是一种预防性的环境保护手段。通过对有色金属产品“从摇篮到坟墓”的全过程分析和评价,筛选出合理可行的包括减量化、资源化和无害化处置的关键技术和综合管理方案,注重经济、社会和环境效益的统一,体现出废物全过程管控和可持续发展的要求。生命周期评价将成为推动我国有色金属资源循环产业结构调整、转型升级、提质增效的有力推手。

2) 物质流分析(MFA)

物质流分析(Material flow analysis, MFA)是以系统内物质守恒为基本原则,以质量为单位,通过追踪经济-环境系统中某特定物质的输入、消耗、贮存、输出等过程,量化经济系统中该物质流动与资源利用、环境效应之间的关系,可以为环境政策制定提供新方法,为该系统的资源环境优化管理提供科学依据^[41]。物质流分析可分为三类:①环境影响分析,对环境造成污染物质(如有毒有害金属元素、有机物等)进行迁移路径追踪和定量分析;②资源代谢分析,对金属或战略性材料在国家层面进行全生命周期解晰;③社会蓄积量分析,明确社会经济系统中某物质的社会蓄积程度。

物质流分析是研究有色金属资源代谢状况的有效手段。有色金属作为国民经济发展不可或缺的基础性材料,现阶段如何提高有色金属特别是战略性金属的资源利用效率、环境效率、循环效率,是有色金属工业可持续发展面对的现实问题。我们可通过物质流分析方法分析系统内金属的物质流动情况、明确金属资源的利用效率、识别金属在社会经济系统中的各个阶段的污染物形态,为提高有色金属资源循环提供支撑。

陆钟武^[42]进行了钢铁全生命周期铁的物质流分析,明确了铁资源的投入量与废铁排放量之间的关系,为钢铁工业可持续发展过程中的资源与环境的问题提供了解决思路。陈伟强等^[43-44]采用金属物质流分析对1991~2007年我国铝工业全生命周期的物质流动情况进行了量化分析,明确了我国铝产品进出口规模与形态结构。本文作者采用金属物质流分析模型研究了我国铜、铅、锌、钴、钒等金属及废旧“四机一脑”等产品的物质流动情况,为我国有色金属的循环利用提供了数据理论支撑^[45-49]。

3) 社会蓄积量

物质的社会蓄积是指物质经提取-使用过程,大量物质从原生资源形态通过该过程进入社会经济系统,并形成物质的社会蓄积量^[50]。社会蓄积量分析主要包括:“自上而下”和“自下而上”两种方法,可基于大规模的历史统计数据及各子系统的相关系数来估算物质的社会蓄积量,非常适用于有色金属资源赋存分析。岳强等^[51]分析了我国铝资源的社会蓄积量,指出随着未来我国铝消费量增速的降低,铝社会蓄积量回收率会逐步提高。对有色金属进行社会蓄积量分析,有助于衡量社会经济系统中资源的存量,为有色金属资源循环工业的资源战略、产业政策和环境政策的制定提供基础数据。

4) 时空分布

时空分布特征引进了时间的概念,即表示某一事物的空间分布在时间维度上的变化特点。根据地理现象的空间分布状况,可以用不同的空间维度来表达。而空间维度则是根据地理对象的实际分布特征以及地图表达的需要来确定的,根据地理现象的空间维度,地理现象可分为点状分布、线状分布、面状分布和体状分布。通过分析有色金属循环资源的时空分布特征,可明确不同地区有色金属循环资源的赋存种类、赋存量及其随时间推移的变化情况,为有色金属资源循环利用及产业布局提供重要依据。

3.3.2 互联网+回收模式

1) “互联网+回收”发展背景

当前我国有色金属城市矿产等二次资源回收处理存在回收网络不健全、回收模式不完善、相关标准不健全、运营成本过高、效率低的情况^[52]。大多回收处理企业尚未建立起自己的回收体系。在城市矿产废弃物大量产生,再生资源逆向物流回收处理体系尚未健全的情况下,为实施可持续发展战略,坚持节约资源和保护环境,实施绿色低碳循环发展,建立生活、工业废弃物回收处理网络体系非常有必要。

“互联网+”时代赋予了资源回收新的活力,

OTO(Online to offline)模式,利用互联网技术,例如微信小程序,相关APP等产品,通过线上预约,线下上门回收等途径,让废弃物回收更加便捷,OTO模式回收为资源再利用提供了一种有效的解决方案^[53]。

2) “互联网+回收”研究进展

关于互联网技术在有色金属资源循环回收中的应用研究,国内学者主要集中于如何利用互联网技术来规范再生资源回收流程,同时运用互联网技术来构建相应的回收模型。例如:周永生等^[54]基于O2O视角搭建了一种由资源出售者、网络回收运营商、资源回收者相互配合的线上信息集中、线下支付交易的回收平台;李春发等^[55]基于C2B推广模式,通过将消费者和生产者有机联系起来,构建一种消费者驱动的电子废弃物网络回收模式;邓旭^[56]提出建立互联网线上服务平台和线下回收服务体系,通过开发手机APP实现线上投废,线下通过在全国范围内设立回收服务网点以及区域性的回收网点集中处理线上收集到的废弃物。刘从虎等^[57]构建了一个基于应用服务提供商(ASP)网络化的回收服务平台,由用户层、功能层和支撑层组成的多方共赢回收模式。城市矿产资源循环示范企业格林美公司,开发了回收哥“互联网+回收”微信平台,实现了电子废弃物的高效收集和集中处置。

3) “互联网+回收”模式构架

资源循环“互联网+回收”模式的构建思路是:建立以调动社会各界积极性和主动性为基础,以可再生资源的高效回收为目标,以资源最大化利用为归宿,以实现绿色、循环、可持续发展为宗旨,将二次资源回收和现代信息技术有机结合,以线上交易、线下物流的有偿模式来引导和鼓励社会各界的共同参与^[58]。资源循环“互联网+回收”模式,通过有效利用现代信息技术,创新可再生资源回收的产业生态链。将再生资源线下的逆向回收需求通过互联网平台进行信息发布,专门回收企业通过互联网平台获得相关信息,实现与资源拥有方的线上交流、交易和线下物流运输,使得再生资源线上线下交易通过互联网平台有机地链接在一起,最终实现再生资源的线上发布信息、线上交易和线下物流的交易流程,具体运作流程如图7所示^[59]。

3.3.3 智能识别与精细分选方法

有色金属二次资源的智能识别与精细分选,是基于二次资源不同物质理化性质的差异,开发自动化处置技术,实现资源智能识别、快速分类、自动拆解与分选,得到初级产品的系统技术。

如电子废弃物等二次资源,经过分类、自动拆解、破碎、分离等预处理后,根据金属与塑料、塑胶的比

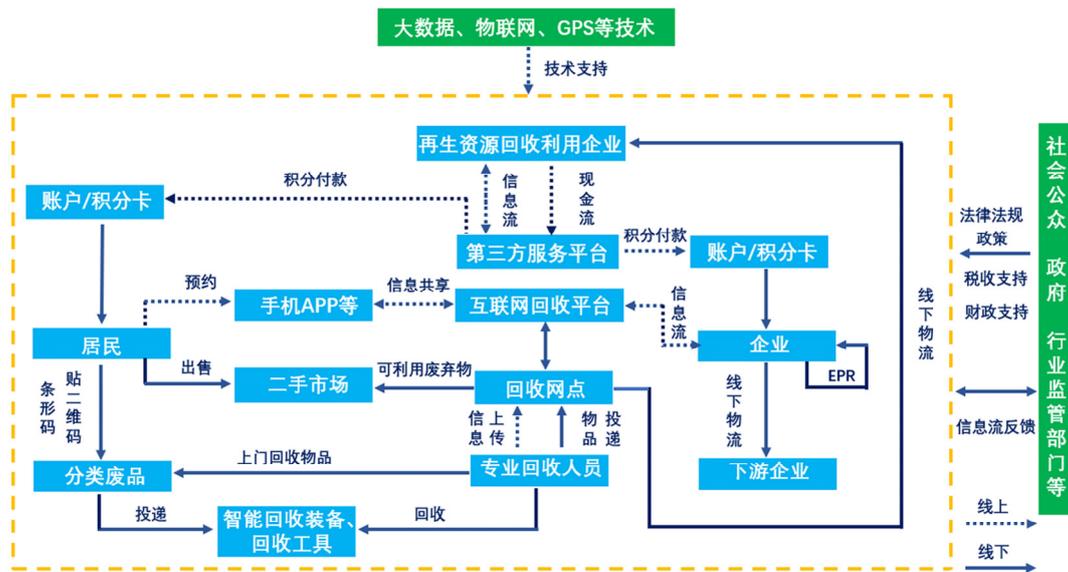


图 7 “互联网+回收”运作模式^[59]

Fig. 7 Operation mode of “Internet+recycling” for secondary resources^[59]

重不同, 采用水选-筛分-空气分选-涡电流多级分选工艺和系统设备, 实现不同种类物料的智能识别分选, 得到金属富集物与塑料。采用有色金属 X 射线感应-同步线扫描识别系统, 实现铜、锌、铝高纯度精准分离和紫铜、黄铜的分类回收。采用磁性吸附含铁物质-空气脱除轻质惰性物料的分选纯化技术与装备, 实现磁性、非磁性组元的高纯度分离及钢铁的高品质回收。针对塑料、塑胶等有机组份, 采用红外智能识别等方式, 分选出不同颜色的塑料颗粒, 可制造不同类型的再生塑料产品。中南大学与格林美股份有限公司开发了电子废弃物、报废汽车智能识别与绿色循环技术, 创建了电子废弃物与报废汽车拆解的自动化处置全套生产线, 实现了电子废弃物与报废汽车中二次资源的智能识别与精细分选。

3.3.4 高效清洁分离回收方法

1) 火法处理方法

火法冶金技术是成熟有效的有色金属二次资源回收方法, 利用铜、铅等重金属对稀贵金属的捕集作用, 将有色金属与二次资源中的有机物、难熔氧化物等杂质分离, 获得高稀贵金属含量的粗铜、粗铅等, 之后进一步通过火法或湿法的方式进行分离、提纯和产品制备^[60]。火法冶金创新技术主要包括强化熔炼法、碱性熔炼法、熔体萃取法等。

① 强化熔炼

在有色金属二次资源回收技术方面, 富氧强化熔炼技术具有原料适应性强、处理能力大、稀贵金属捕集率高、过程控制技术成熟、环境友好等优点, 广泛用于电子废弃物、废杂铜、废催化剂、冶炼废渣的回

收处理。有色金属二次资源的富氧强化熔炼工艺主要有两种: 二次资源单独熔炼^[61]或与原生矿搭配熔炼。单独熔炼工艺是利用二次资源中的铜、铅等重金属捕集稀贵金属, 在还原熔炼过程产出富集多金属的黑铜, 黑铜经氧化工序脱除杂质, 产出粗铜^[62]。搭配熔炼工艺是将二次资源搭配至硫化铜矿(或硫化铅)熔炼过程, 用铜铈(或粗铅)捕集废电路板中的有价金属, 玻璃纤维等杂质进入熔炼渣, 有机物高温分解, 铜铈熔炼脱杂后产出粗铜。强化熔炼产出的粗铜(粗铅)经火法精炼-电解精炼回收有价金属, 脱除杂质, 稀贵金属进入电解精炼阳极泥, 在后续阳极泥综合处理工序分步回收稀贵金属^[63]。

② 碱性熔炼

碱性熔炼是指以碱性熔盐为介质, 在远低于传统火法冶金冶炼温度下(一般不超过 900 °C)进行熔炼, 得到相应金属单质或盐的过程。碱性熔炼过程不同于传统火法熔炼过程, 其熔炼温度较低, 不产生熔融渣, 有液、固两相存在, 其中液态相包括熔盐与液态金属两相^[64]。根据熔炼体系的不同, 可将低温碱性熔炼分为直接熔炼、氧化熔炼和还原熔炼。目前, 直接熔炼主要用于从复杂资源中提取高纯材料, 如 SiO₂、ZnO 等, 氧化熔炼研究集中在废旧电路板、铝灰、阳极泥等含金属单质或氧化物的二次资源回收利用方面, 还原熔炼主要用于铋、锑、铅等原生及二次资源的处理^[65-67]。

③ 熔体萃取

熔体萃取法是利用一元或多元低温金属熔体高效、高选择性的特性, 来处理废旧合金短流程分离回收金属的方法, 该法有望被用于回收废旧高温合金中

的有价金属。高温合金是指以铁、镍、钴为基,具有优异的高温强度和良好的抗疲劳、断裂韧性等综合性能的先进高温材料。这类废旧材料的传统回收工艺采用强酸或高温等极端条件,使高温合金结构完全破坏后再进行分离回收,工艺复杂,能耗高。熔体萃取法中,作为萃取剂的金属熔体可与高温废旧合金中的某些有价金属结合形成低熔点共熔体,破坏高温合金结构,并将目标金属富集至共熔体合金液中,再利用共熔体中不同金属饱和蒸气压的差异,真空蒸馏分离合金中不同有价金属^[68-69]。

2) 湿法处理与电化学处理方法

湿法冶金和电化学技术是有色金属二次资源处理有效的方法,由于学科间的交叉与相互渗透,湿法冶金技术得以迅速发展。湿法与电化学处理法常结合用于提取有价金属,创新性方法包括控电位浸出、超级活化浸出、离心萃取、旋流电积等。

① 控电位浸出

控电位浸出是湿法冶金一个重要过程,控电位浸出可利用不同的金属在同一介质或同一金属在不同的介质体系中氧化还原电位的差异进行分离。可在有氧化剂/还原剂存在的条件下,严格控制加入量,以保证体系氧化还原电位维持在最佳控制范围内,高效浸出主金属的同时提高浸出剂稳定性,控电位浸出多应用于处理含贵金属的复杂二次资源。

② 超级活化浸出

超级活化浸出(简称超浸法)是指在超级场力作用下实现强化浸出的方法,将被处理物料、浸出介质和磨料一起加入反应腔体中,在高速运动下,磨料与被处理物料碰撞不断清新物料的表面,加速有价组分浸出,该法具有环保、高效等特点^[70]。如复杂含金二次资源中,金多以微细粒金或次显微金呈包裹或浸染状嵌布于硫化物、硅酸盐或碳酸盐等矿物中,矿石采用常规的破碎、细磨工艺粒度大小为53~75 μm,该粒度下大部分包裹金未完全解离,导致浸金剂与金无法接触,难以实现金的提取。用超浸法处理复杂金二次资源,物料粒度降低至3~12 μm,金包裹打开,可有效改善金浸出的动力学特性,减少浸出过程中含金物料表面的钝化和二次劫金作用,有效提高金的浸出速率和效率。

③ 离心萃取

溶剂萃取法通过将含金属离子的溶液(水相)和含萃取剂的油相(有机相)均匀地混合,使金属离子进入有机相并与萃取剂中的结合位点发生配位反应,实现金属离子的高效提取,具有处理量大、选择性高的优点,已广泛用于水溶液体系中金属离子的分离^[71]。但

同时由于萃取剂本身的特性和工艺流程的制约,溶剂萃取法也存在萃取剂易乳化、流失、自动化程度低等缺点。在离心萃取技术是有色金属资源循环有效方法,已被用于电子废弃物、废催化剂、废动力电池等金属二次资源中有价金属的分离富集^[72]。

④ 吸附分离

吸附法是一种采用吸附剂从溶液中回收金属的方法,具有效率高、操作简单、流程短、适用性强的优点,尤其在处理低浓度金属含量的溶液中呈现显著优势^[73]。目前,吸附法已成功应用于工业废水中重金属离子的去除,例如Cd、Pb、Cu、Zn、Hg、Ni等^[74-79]。在金属循环领域,吸附法主要被用于溶液中低浓度、高价值金属的回收^[80-81]。

⑤ 旋流电积

旋流电积是指通过电解液的循环流动加强液相传质,有效消除浓差极化,实现从低浓度、复杂溶液中高效选择性提取目标金属的一种新型有色金属分离电化学提取技术^[82-83]。旋流电积设备,一般由旋流电积槽、驱动装置、电力装置、电解液分配装置和连接装置组成,其中旋流电积槽是整个设备的核心系统,设备工作时,以钛薄片或不锈钢薄片为阴极插入柱状电积槽,以涂钛层碳棒为阳极,流动的电解液高速通过电积槽,在电积槽内实现金属的沉积。

旋流电积对电解液要求低、适用性广,相比传统工艺,旋流电积效果明显,主元素回收率高且安全环保,在复杂二次资源回收中有着无可比拟的优势,旋流电积技术已成功应用于复杂溶液中铜、镍、钴等金属的回收。

3.3.5 材料循环再制造方法

1) 有色金属产品梯次利用

梯次利用是指对一个已经达到原生设计寿命的产品,通过某种方法使其功能全部或部分恢复,达到继续使用的目的。该过程属于基本同级或降级应用的方式,最大限度地利用了产品,延长了产品的设计周期。梯次利用已广泛应用于军工、电池、汽车、机床零件等领域,对资源进行了充分利用并降低了成本,减少了资源浪费,是现代社会大力推行的一种循环性、低碳型生产方式。电动汽车动力电池的梯次利用是有色金属资源循环的典型案例(见图8)。车用动力电池能量大,从电动汽车中退役下的锂电池容量仅下降到原容量的80%,外观完好、功能元件有效的电池可应用于智能电网储能、光伏和风力发电系统,待电池容量进一步下降后,可继续用于移动光源、观光电车等性能要求较低的设备中。退役电动汽车动力电池梯次利用,可降低锂电池生产成本,有利于节能减排^[84]。

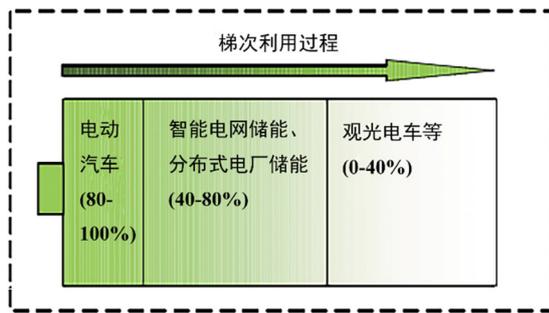


图 8 动力电池梯次利用^[85]

Fig. 8 Cascade utilization of power battery^[85]

2) 金属零部件的修复再造

再制造技术是一种零部件功能性恢复技术, 对未完全损坏的零部件使用先进表面工程等在的一系列新技术、新工艺进行再加工再制造, 使其恢复到与原产品相当甚至高于原产品的性能与质量总和的过程 (见图 9)。该技术可针对不同的失效原因制定相应的措施, 最大限度地挖掘废弃产品潜在附加值、延长其使用寿命^[86], 减少生产过程对环境的负面影响^[87], 被认为是先进制造技术的补充和发展, 是 21 世纪极具潜力的新型产业。

再制造产业主要集中在汽车零部件、工程机械设备、废旧电子产品等方面。汽车零部件再制造成本不到新品的 50%, 节省能耗 40%, 节材 70% 以上。利用激光熔覆再生技术, 对报废汽车曲轴、凸轮轴和气缸等典型零部件绿色再制造, 促进报废机动车辆零部件资源的再生和循环利用, 打通“资源-产品-报废-再



图 9 有色金属零部件修复、再制造与资源循环

Fig. 9 Recovery, remanufacturing and recycling of nonferrous metal resources

制造产品”的循环型产业链条, 构筑节能、环保、可持续发展的工业绿色发展模式

3) 有色金属资源循环的增材制造

增材制造又称“3D 打印”技术^[88], 是以材料技术为基础, 信息技术、先进材料技术、数字制造技术之间相互交叉融合形成的一项新型技术。因其能快速、自由制造三维结构, 被广泛应用于机械加工、汽车制造、航空航天以及军事国防领域。

增材制造技术基于离散-堆积原理, 将复杂结构的零件变成无数层二维的平面图叠加, 依据零件三维数据逐渐累加材料制造实体零件。与传统切削加工制造零件相比, 是一种“自上而下”的制造方法, 在加工制造尺寸大、结构复杂、性能要求高的零件是, 具有加工周期短、节省材料、加工方便等优点。增材制造的技术内涵和分类如图 10 所示。

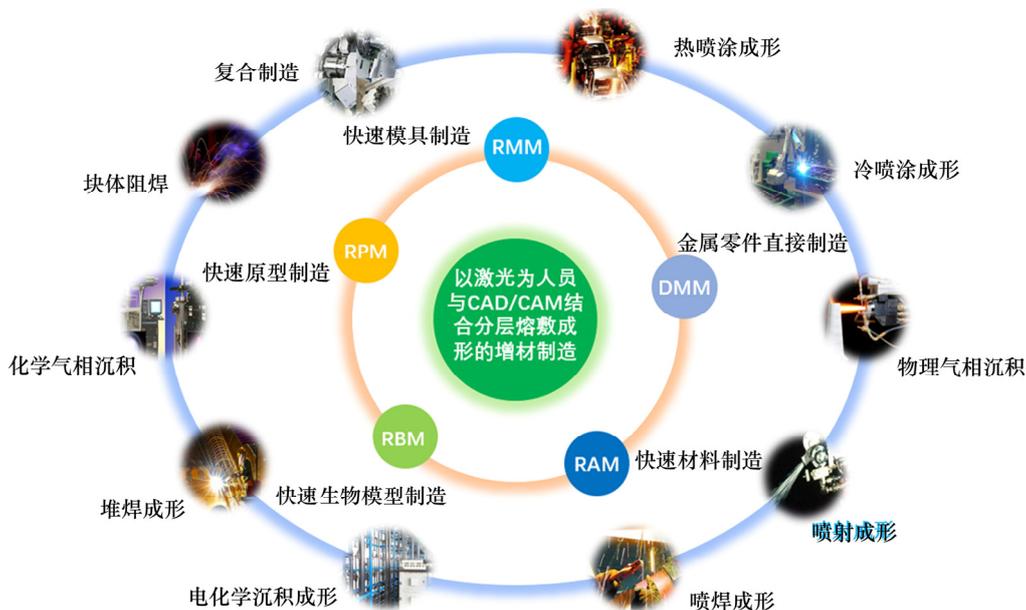


图 10 广义增材制造的技术内涵与分类^[89]

Fig. 10 Technical connotation and classification of generalized additive manufacturing^[89]

有色金属是材料领域的重要组成部分，资源种类繁多，有色金属资源循环在增材制造领域应用广泛。在报废汽车整体资源化领域，基于关键零部件不同损伤类型和材料修复原理，利用增材制造技术实现电子电器零部件的铜基等离子增材修复，保证了有色金属资源循环过程工艺可靠、低碳节能环保。

4 有色金属资源循环技术应用进展

4.1 国外资源循环技术应用进展

4.1.1 比利时优美科公司

优美科公司是比利时具有百年历史的跨国冶炼公司，旗下电子垃圾处理厂是全球最大的废弃物金属及贵金属提取企业，可实现废触媒、废电池、电子废料等复杂二次资源中有价金属的高效回收。

优美科公司开发了 Val'Eas 工艺，该工艺以石墨和有机溶剂为燃料，采用高温冶金法从锂离子电池中回收制得 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 和 CoCl_2 产品，工艺流程如图 11 所示^[90]。该工艺与常规电池回收工艺相比优势明显：1) 无电池解体破碎预处理工序，避免了电池解体过程破碎困难、安全风险高的问题；2) 回收得到的钴、镍化合物产品纯度高，可直接应用于电池材料生产；3) 充分利用塑料与石墨碳自身燃烧热，高温熔炼过程能耗低、流程短，炉渣清洁无污染，实现了钴、镍、锰、铜等有价金属绿色高效回收。

该工艺将废弃锂离子和镍氢电池搭配熔渣协同处理，富氧熔炼温度为 $1100\sim 1200\text{ }^\circ\text{C}$ ，熔炼结束产出高价值合金材料(Co 、 Cu 、 Ni 、 Fe)和炉渣(Al_2O_3 、 Li_2O_3 、 MnO)，熔炼过程产生的有害气体经吸收塔无害化处理后达标排放。合金材料(Co 、 Cu 、 Ni)经酸浸处理后，采用化学沉淀方法以金属盐沉淀形式回收，该工艺回收处理 1 t 电池需消耗 5000 MJ 热量。Val'Eas 工艺已成功应用于比利时安特卫普的霍博肯工厂，锂回收量达 92% 以上，年处理废旧锂离子电池量高达 7000 t^[91]。

比利时 Umicore 电子废弃物资源化回收流程，如图 12 所示。废电路板先经破碎与其他金属二次资源(如：废催化剂、阳极泥、废杂铜等)搭配进行 ISA 顶吹熔炼。在熔炼过程中，电子废弃物中的有机组分可为高温过程提供部分热能，并转化成烟气；贵金属和稀有金属在熔炼过程主要被铜、铅等捕集，进入铜铋相中，在后续的电解过程被富集于阳极泥中，再进行湿法的分离回收，如图 13 所示^[91-92]。由于该工艺所处理原料全部为二次资源，其中有机组分成分复杂且含量较高，熔炼烟气及过程废气均采取了严格的控制及处理措施，防止二噁英的生成对环境造成危害。目前，Umicore 已成为世界上电子废弃物火法处理的代表性企业，年处理 25 万 t 以上二次金属料，回收铜、铅、锌、锡、金、银、铂等数十种有色金属^[93-94]。

4.1.2 美国 Toxco 公司

美国 Toxco 公司成立于 1984 年，主要从事各种类型的电池回收。该公司 1993 年就开始商业化的电池回

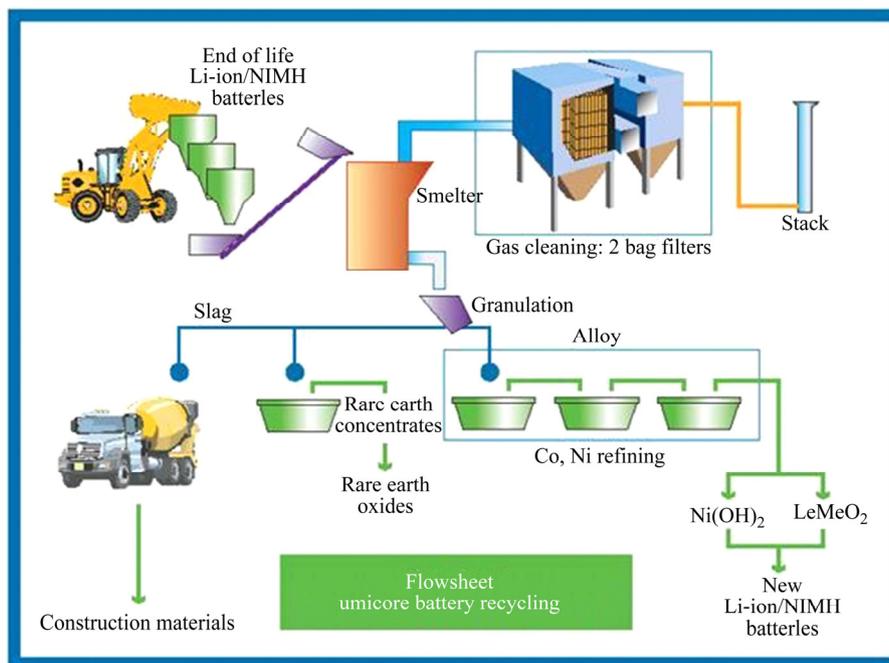


图 11 优美科公司回收锂离子电池工艺流程图^[90]

Fig. 11 Process flow chart of umicore recycling lithium ion battery^[90]

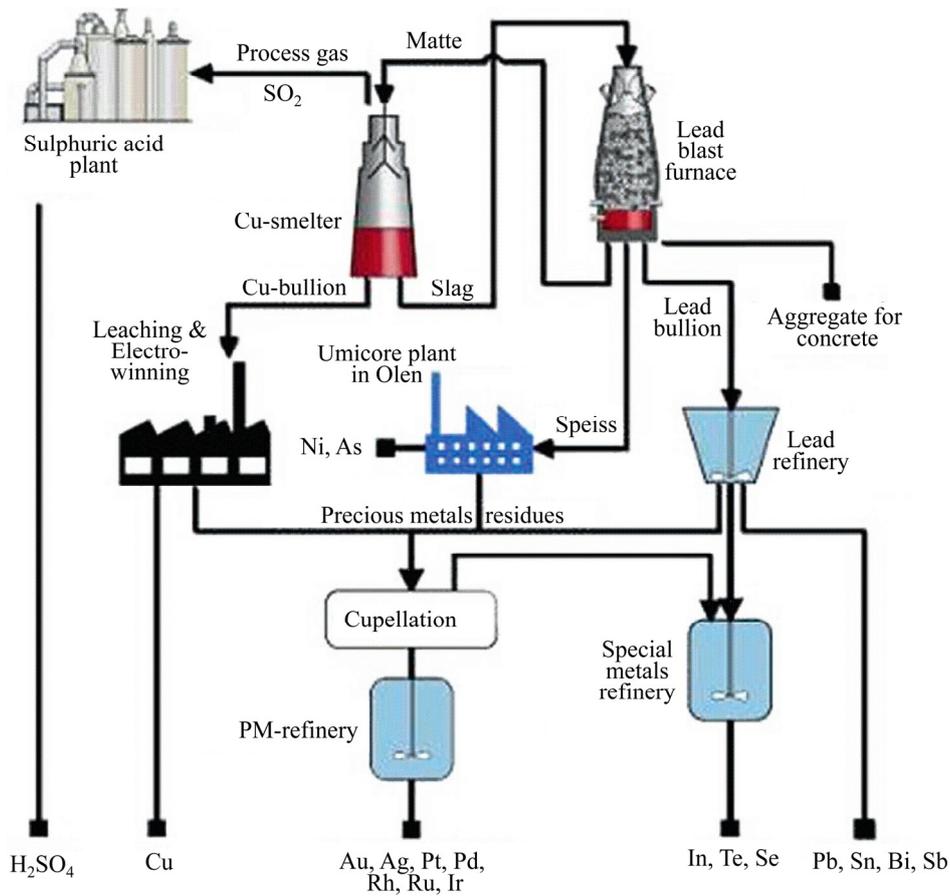


图 12 比利时 Umicore 电子废弃物资源化回收流程^[94]

Fig. 12 WEEE recycling process of Umicore^[94]

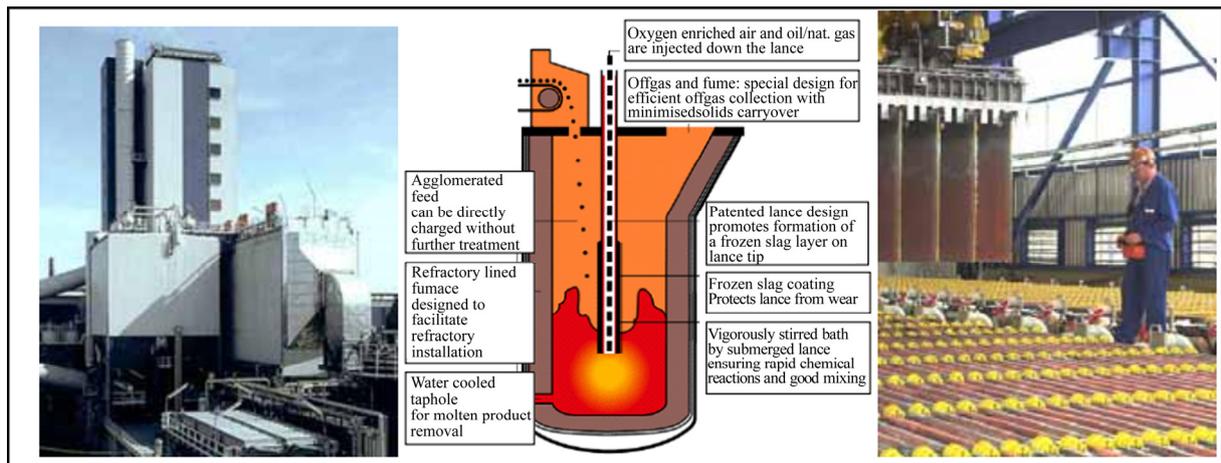


图 13 比利时 Umicore-Isa 顶吹熔炼工艺示意图^[92]

Fig. 13 Schematic diagram of Umicore-Isa smelting process^[92]

收, 累计回收锂电池量超过 1.1 万 t。

Toxco 公司开发了 Toxco 工艺, 该工艺采用湿法浸出方法从废旧锂离子电池中回收锂、铜、铝等有价值的金属, 工艺流程如图 14 所示。该工艺以锂含量为

1.2%~2%的废旧锂离子电池为原料, 对原料进行液氮低温冷却(-196 °C)预处理, 有效降低了电池内部的锂元素活性。而后将粉碎后的电池粉末浸入水中, 金属锂与水反应生成氢氧化锂和氢气, 氢气在上方收集燃

烧。该工艺具有流程短、废气排放量少、能耗低等优点。Toxco 湿法工艺已成功应用于英属哥伦比亚工厂，可回收 70% 以上的电池组材料，年处理废旧锂电池量达 5000 t。

4.1.3 日本同和公司

日本同和公司是一家以冶炼、环境及循环再利用、

电子材料、金属加工为主要研究方向的日本典型循环企业，数种循环再利用产品产量占有世界第一的市场份额，在世界循环产业领域占有重要的地位。

同和公司开发了 Dowa 工艺，针对不同电子废弃物原料分别采用湿法浸出和火法熔炼工艺从中回收铜、金等金属，工艺流程如图 15 和 16 所示。湿法回

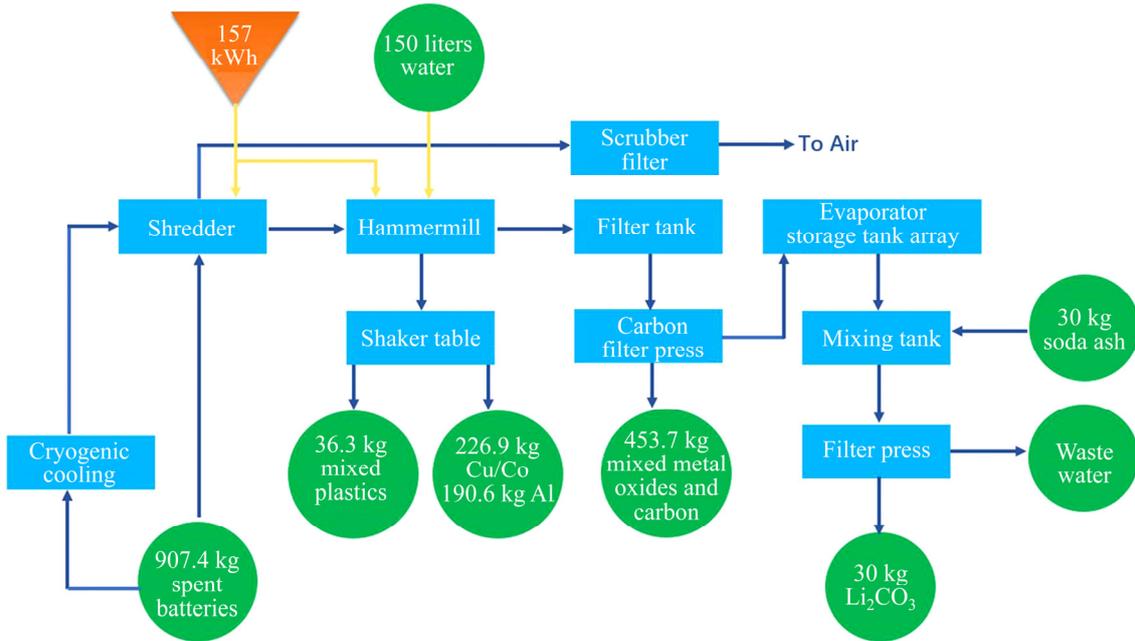


图 14 Toxco 公司回收锂离子电池工艺流程图^[95]

Fig. 14 Process flowsheet of Toxco recycling lithium ion battery^[95]

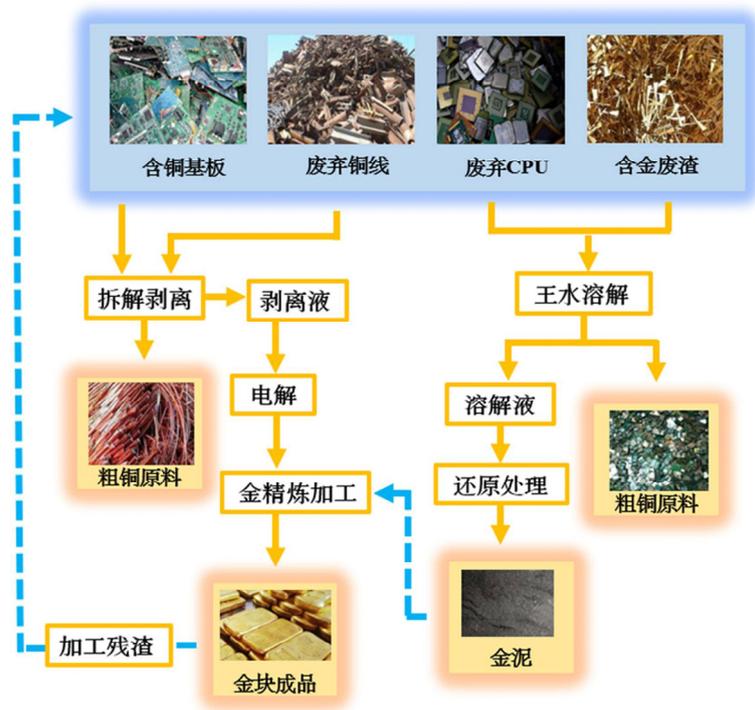


图 15 同和公司电子废弃物湿法回收流程图^[93]

Fig. 15 Flow chart of wet process recycling of electronic waste from Dowa company^[93]

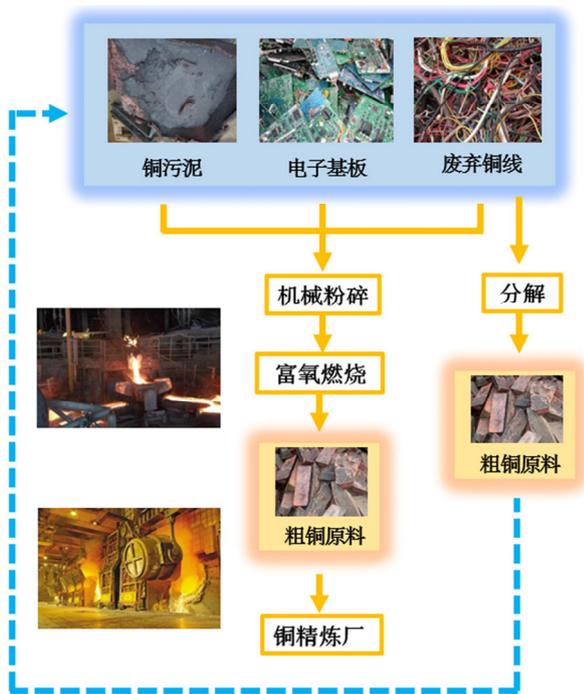


图 16 同和公司电子废弃物火法回收流程图^[93]

Fig. 16 Flow chart of pyrogenic process recycling of electronic waste from Dowa company^[93]

收工艺中, 使用自动剥离设备对基板等电子废弃物进行剥离预处理, 剥离得到的残渣用作铜原料回收, 剥离液中金通过电解精炼高效回收, 金纯度高达 99.995% 以上。此外, 部分含铜较高的 CPU 直接用王水处理, 含铜较高残渣用作铜原料进一步回收, 尾液经无害化处理后达标排放。火法回收工艺中, 使用粉碎机对基板等电子废弃物进行深度破碎预处理后投入熔炉中, 富氧熔炼温度控制在 1100 °C 左右, 熔炼过程采用先进滤袋式集尘器高效去除粉尘, 应用急速冷却技术有效抑制了二噁英的产生, 产生的有毒有害气体经喷淋塔和活性炭吸收处理后达标排出。该工艺铜回收率高达 90% 以上, 流程短, 环境友好, 实现了电子废弃物中有价金属的高效回收, 有良好的经济效益。Dowa 工艺已成功应用于旗下小坂冶炼公司, 主金属回收率达 90% 以上, 年处理电子废弃物量达 5 万 t 以上。

4.1.4 瑞士 Xstrata 公司

Xstrata 公司总部位于瑞士, 是全球大型矿业公司之一, 集团旗下公司和项目遍及全球四大洲 20 多个国家, 公司自 2002 年开始致力于电子废弃物等复杂二次资源循环应用研究。

Xstrata 公司开发了 Xstrata-Noranda 工艺, 该工艺采用高温冶金法从电子废弃物中分离回收铜、镍、硒

等有价金属, 工艺流程如图 17 所示。高温回收工艺中, 将电子废弃物与铜精矿按 1:3 比例搭配加入 Noranda 炉中, 富氧熔炼温度控制在 1200~1250 °C, 贵金属被铜捕集进入铜铈相, 经吹炼-精炼-电解等工序实现铜、镍、贵金属间的分离回收。铁、铅、锌等金属被氧化溶于硅渣中, 硅渣经冷却破碎后进一步回收其中有价金属。由于铜精矿熔炼后生成的高浓度 SO₂ 对二噁英的生成有较强的抑制作用, 该熔炼烟气处理方法与一般铜冶炼烟气处理方法基本一致, 未添加复杂的二噁英抑制工艺及设备。Xstrata-Noranda 法已成功应用于旗下澳大利亚和秘鲁等分公司, 主金属回收率达 88% 以上, 年处理电子废弃物量达 10 万 t。

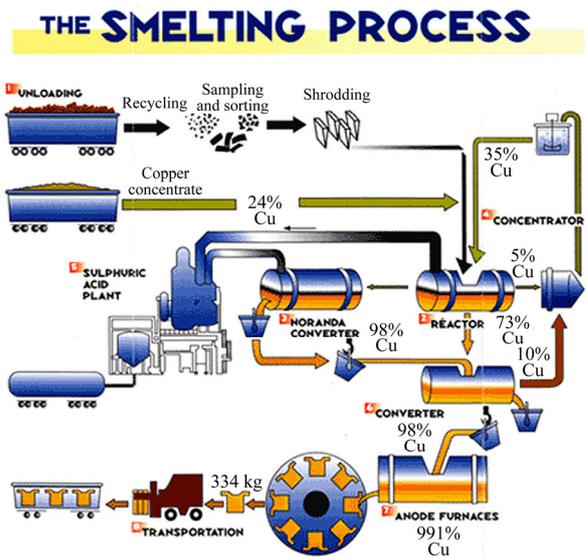


图 17 Xstrata 公司电子废弃物资源化回收流程^[96]

Fig. 17 WEEE recycling process of Xstrata, Canada^[96]

4.1.5 瑞典 Boliden 公司

Boliden 公司总部位于瑞典, 是瑞典重要冶炼企业之一。Boliden 公司旗下 Ronnskar 冶炼厂自 1980 年起就开始商业化处理电子废弃物, 已累计处理废弃电子废弃物 30 多万 t。

Boliden 公司开发了 Boliden-Kaldo 工艺, 该工艺采用高温熔炼法从电子废弃物中分离回收铜、镍、锌等有价金属, 工艺流程如图 18 所示。该工艺将电子废弃物与铅精矿按 1:4 配比投入 Kaldo 熔炼炉, 高铜废料加入传统铜熔炼工序, 熔炼温度控制在 1000~1300 °C, 熔炼产出的合金进入铜吹炼工序进一步回收铜、镍、硒、锌等有价金属, 烟灰中铅、硒、铟、镉等有价金属采用湿法工艺进行回收。该工艺尾气中 SO₂ 经 1200 °C 高温处理后可回收制硫酸, 对于卤素含量较高的尾气, 采用石灰吸收氟形成惰性沉淀物,

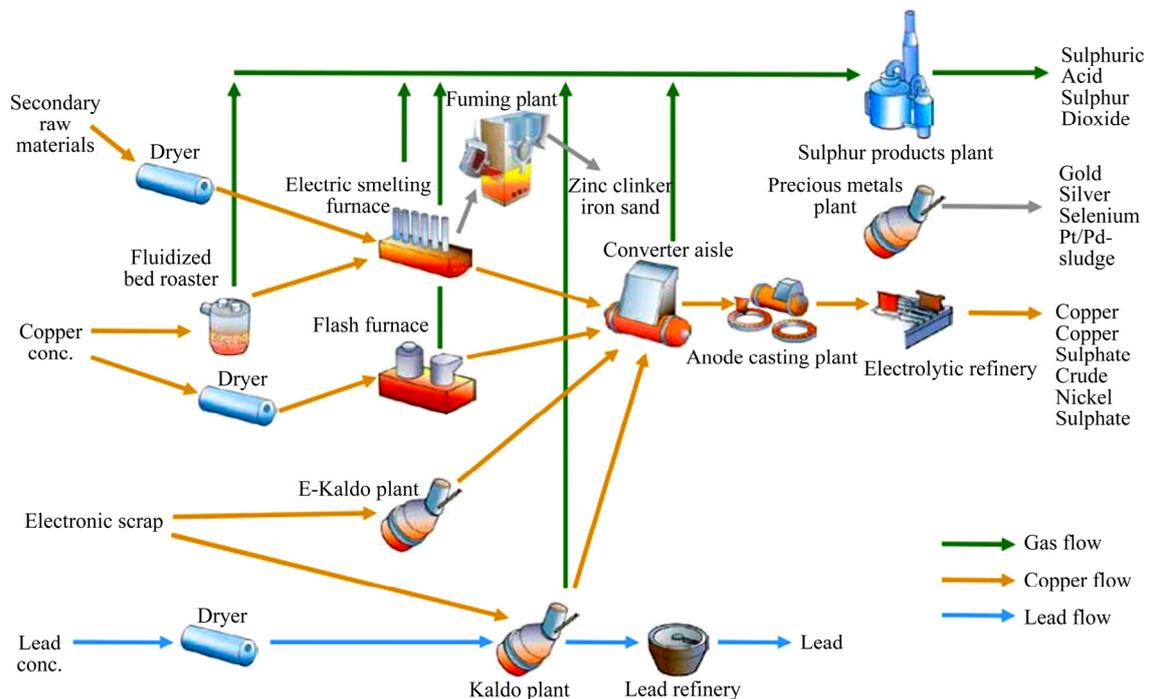


图 18 Boliden 公司电子废弃物等二次资源回收流程示意图^[92]

Fig. 18 Flowsheet of Boliden-Kaldo smelting process^[92]

尾气经处理后达标排放。Boliden-Kaldo 工艺已成功应用于旗下 Ronnskar 冶炼厂，主金属回收率达 92% 以上，目前年处理电子废弃物量达 1.2 万 t 以上。

4.2 国内资源循环技术应用进展

4.2.1 格林美股份有限公司

格林美股份有限公司于 2001 年在深圳成立，十多年来已建成覆盖我国广东、湖北、江西、河南、天津、江苏、山西、内蒙古、浙江、湖南、福建十一省与直辖市的十六大循环产业园，是国内从事废旧电池及电子废弃物回收的龙头企业。

格林美公司开发了 Green Eco-Manufacture 工艺，该工艺结合火法和湿法冶金方法，从电子废弃物中分离回收铜、铝、金等有价金属，工艺流程如图 19 所示。针对电子废弃物分布广泛、形成规律不明确、回收网络不健全、回收过程效率低等问题，构建了典型城市矿产大数据系统，创建了“互联网+分类回收”运营模式，开发了物联网全程可追溯信息化平台。针对废旧家电拆解自动化程度低、处理环境差、塑料资源化率低等问题，研发了废旧家电自动化立体式拆解系统，开发了电子废弃物控制性破碎与智能识别分选系统，发明了电子废弃物中非金属物料直接生产塑木型材新技术；针对电子废弃物处理过程各阶段产生的不同类型和纯度的金属物料，发明了电子废弃物金属分拆件

短流程再造高品质合金新技术、低温热解高效清洁处理废旧电路板技术，开发了含铜混杂物料高效精炼新技术，发明了控电位氧化-配合浸出-协同萃取分离贵金属新工艺；Green Eco-Manufacture 工艺已成功应用于旗下各循环产业园区，年回收处理废弃物资源总量 400 万 t 以上，回收铜、镍、钴、铝、金、银、铂、钯等二十多种金属，实现了城市矿产二次资源中有价金属综合回收和全组元的高值化利用。

4.2.2 中国节能环保集团有限公司

中节能公司成立于 2010 年，是一家以节能环保为主的集团公司，旗下拥有 500 余家下属企业，业务分布在国内各省市及境外约 110 个国家和地区，旗下中节能汕头再生资源技术有限公司是国内火法处理废旧电路板典型企业。

中节能公司开发了熔池熔炼处理废旧电路板新工艺，该工艺采用富氧顶吹熔池熔炼法从废弃线路板中分离回收铜、金、银等有价金属，工艺流程如图 20 所示。该工艺将经拆解破碎预处理后的废旧电路板搭配造渣剂一同加入顶吹熔池熔炼炉中，补充适量焦炭同时利用废旧电路板的自身燃烧热控制熔池温度在 1000~1300 °C。原料中有价金属以粗铜合金形式回收，余热由余热锅炉吸收循环利用，废烟气经二次燃烧处理后二噁英等有毒有害气体含量显著降低，尾气经布袋收尘和碱液吸收后达标排放。该工艺产出粗铜合金

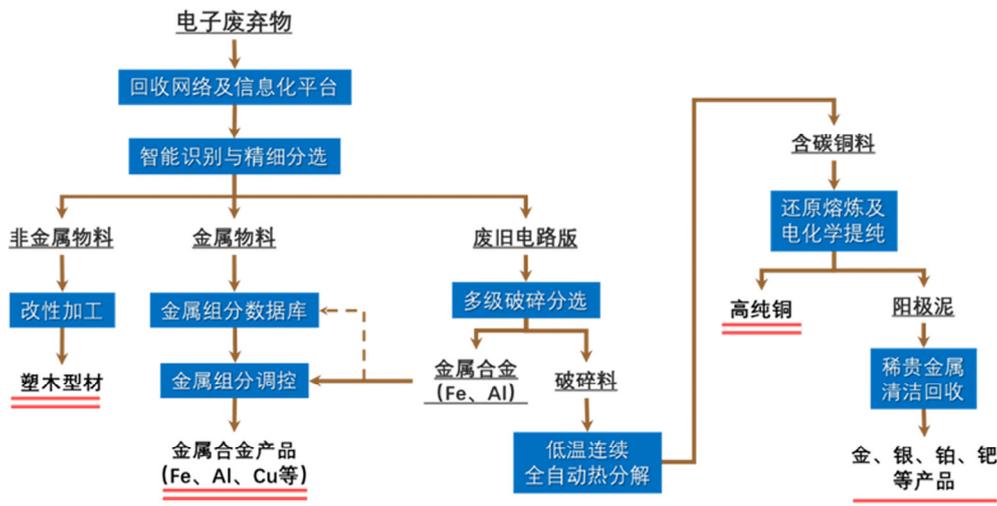


图 19 格林美公司电子废弃物回收流程图

Fig. 19 Flowchart of electronic waste recycling of Green Eco-Manufacture Company



图 20 中节能公司废旧电路板火法回收工艺示意图

Fig. 20 Schematic diagram of pyrogenic process recovery process of waste circuit board of CECEP

含 Cu 85%~95%、Au 30~200 g/t、Ag 300~3000 g/t、Pd 5~38 g/t, 主金属的回收率达到 95%以上, 尾气中二噁英含量低于 0.1 ng/Nm³。熔池熔炼处理废旧电路板新工艺已成功应用于汕头子公司, 年处理废旧电路板量达 1 万 t。

4.2.3 桑德集团

桑德集团始建于 1993 年, 是生态型环境与新能源综合服务商, 在环境及新能源产业处于国际领先地位。旗下湖南鸿捷新材料有限公司一直致力于废旧电池等有色金属废料回收与循环再造及再生资源综合利用, 在锂电池资源循环领域有重要影响。

桑德集团开发了 Sander 工艺, 该工艺将物理分选

与化学提取相结合从废旧电池中分步回收锂、钴等有价值金属^[97], 工艺流程如图 21 所示。废旧电池经放电、拆解、剥离预处理后得到粉末状电池正极材料, 用醋酸等 pH 值在 4~6 之间弱酸浸出后固液分离得到含钴渣和含锂溶液; 利用 pH 值低于 1.0 的硫酸、硝酸等强酸浸出含钴渣后固液分离得到酸浸渣和含钴溶液。含锂溶液和含钴溶液加入适量碳酸钠, 水浴加热至 60 °C 以上分别得到碳酸钴和碳酸锂。该工艺通过控制浸出体系 pH 值, 实现了废旧锂电池中锂和钴的梯级回收, 得到的碳酸钴和碳酸锂纯度高, 锂和钴回收率分别高于同行水平 10%和 2%以上。Sander 工艺已成功应用于湖南鸿捷新材料有限公司, 具有年处理 10 万 t 废旧

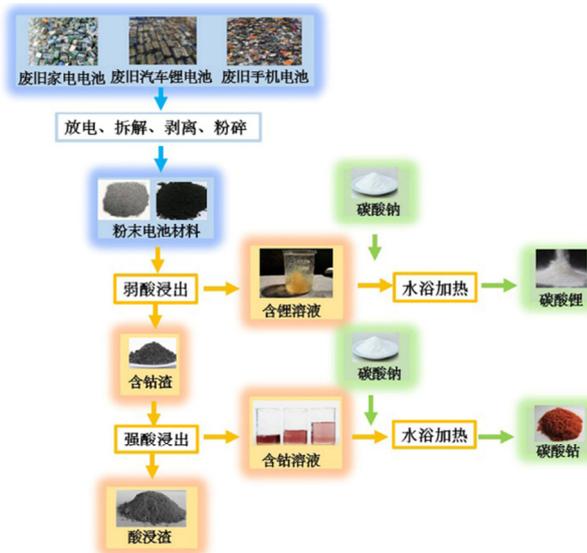


图 21 桑德集团废旧锂电池回收示意图^[97]

Fig. 21 Schematic diagram of waste lithium battery recycling in Sander group^[97]

电池的能力。

4.2.4 金源公司

金源公司成立于 2003 年,是专业从事钴废料及废旧锂电池综合回收处理并生产高端电池材料的高新技术企业。金源公司致力于废旧锂离子电池资源化清洁利用技术研究,实现了废旧锂离子电池资源的高值化与精细化再生。

金源公司开发了湿法回收废旧锂电池工艺,该工艺通过控制湿法浸出除杂后硫酸盐反萃液浓度值,利用硫酸盐的溶解度差异,结晶出硫酸盐产品,工艺流程如图 22 所示^[98]。废旧电池浸出除杂得到的滤液经有机溶剂萃取和硫酸反萃后,硫酸盐浓度增加至 180~200 g/L。该条件下硫酸盐溶液继续升温至 100 °C,通过蒸发结晶和离心过滤可得到镍、钴、锰硫酸盐产品。该方法生产所得硫酸盐纯度高、质量好、适用性强、成本低,达到电池级要求,有效提升了生产过程母液回收利用率,降低了生产成本,提高了企业生产效益。

4.2.5 邦普集团

邦普集团创立于 2005 年,集团总部位于广东佛山,是一家专业从事再生资源高科技企业,集团在在湖南长沙设有全国最大的废旧电池循环基地,是全球专业的废旧电池及报废汽车资源化回收处理和高端电池材料生产企业。

邦普公司开发了 Bomp 工艺,该工艺将高温热解与湿法浸出相结合从废旧电池中分步回收镍、钴、锰氢氧化物,工艺流程如图 23 所示。该工艺通过拆解剥

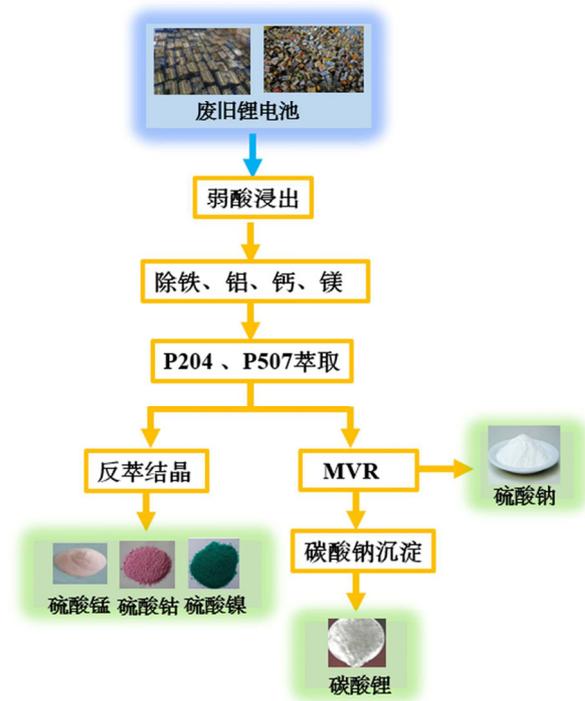


图 22 金源公司废旧电池制备硫酸镍、锰、锂、钴产品工艺流程图^[98]

Fig. 22 Schematic diagram of preparation for nickel sulfate, manganese, lithium, cobalt product from waste battery resource of Jinyuan company^[98]

离废旧电池回收金属外壳,电池主体经高温热解处理去除有机溶剂,热解过程产生的有毒烟气经旋风除尘、碱液喷淋吸收工艺处理后达标排放。热解后电池主体经破碎和机械分选后,分离出塑料外壳、正极、负极和隔膜等材料。正极材料酸浸液经 P204、P507 萃取铜、铁、铝后得到纯度较高的镍、钴、锰萃余液,萃余液通入适宜浓度的氨水碱化沉淀后生成镍、钴、锰氢氧化物,镍、钴、锰氢氧化物可作为原料供应到三元材料前驱体的制备当中,继续添加碳酸锂经烧结处理后可制备三元材料。Bomp 工艺已成功应用于旗下长沙废旧电池回收基地,年处理废旧电池数量达 2.4 亿只。

4.3 国内外典型循环企业技术对比

近年来,在国家科技创新及产业发展政策支持下,国内有色金属二次资源综合利用技术不断创新,产业快速发展,形成了有重要影响力的资源循环战略性新兴产业。格林美公司开发了 Green Eco-Manufacture 新工艺,有效解决了电子废弃物回收过程中拆解自动化程度低、处理环境差、资源化利用率低、回收效率

低等问题, 处于国内领先水平。国外在回收废旧电池、电子废弃物等复杂二次资源过程中火法冶炼工艺应用较多, 以优美科公司最为典型, 该公司 Val'Eas 工艺

技术^[90-91]具有主金属回收率高、能耗低、流程短、炉渣清洁无污染等优点, 目前处于国际领先水平。国内外典型循环企业各技术指标对比如表 2 所示。

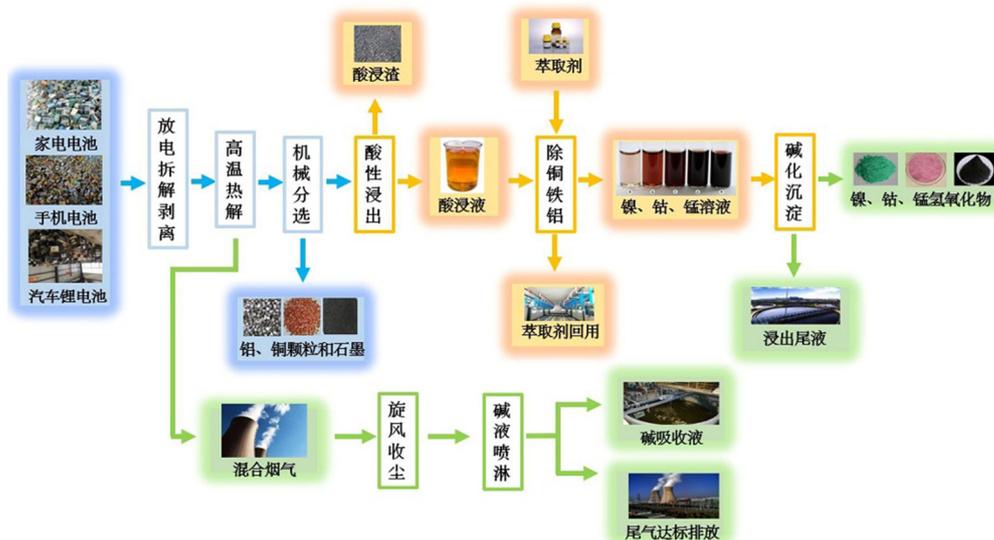


图 23 邦普公司废旧电池回收工艺流程图

Fig. 23 Process flow chart of waste battery recycling of Bomp company

表 2 典型循环企业各技术指标对比

Table 2 Comparison of technical indicators of typical circular enterprises

Company/ Technique	Materials	Recovery technology	Flow	Energy consumption	Pollutant	Recovery rate/%	Annual handling capacity/kt
Val'Eas	Lithium battery	High temperature oxygen enrichment smelting	Brief	Low	Sulfur fumes	>92	7
Toxco	Lithium battery	Liquid nitrogen cooling/water immersion	Brief	Low	Waste residue and liquid waste	>70	5
Dowa	Electronic waste	High temperature oxygen enrichment melting/acid leaching	Long	High	Dioxin exhaust	>90	50
Xstrata-Noranda	Electronic waste	High temperature oxygen enrichment smelting	Brief	High	Dioxin exhaust	>88	100
Boliden-Kaldo	Electronic waste	High temperature oxygen enrichment smelting	Brief	High	Fluorinated tail gas	>92	12
Green Eco-Manufacture	Waste resources	Low temperature pyrolysis and reduction melting	Brief	Low	Dioxin exhaust	>90	4000
Zhongjie neng	Circuit board	Oxygen enriched air top blowing bath smelting	Brief	High	Sour gas	>95	10
Sander	Battery	Acid leaching and sodium carbonate precipitation	Long	Low	Waste residue and liquid waste	>80	100
Jinyuan	Lithium battery	Acid extraction and crystallization concentration	Long	Low	Waste residue and liquid waste	-	100
Bomp	Battery	High temperature pyrolysis and ammonia alkalinization	Long	Low	Waste residue and liquid waste	-	24 ¹⁾

1) 单位: 亿个

国外复杂二次资源综合回收技术较国内更为先进和完善,与国外复杂二次资源回收利用技术相比,我国仍存在一定差距^[99-100],需尽快建立健全相关法律法规,在技术层面做出明确要求和规范,同时加大国内技术研发力度,开发普适性的自动化拆解破碎成套装备与分选技术、有价金属分离富集技术、有机电解质无害化处理技术、锂高效回收技术和介质循环利用技术等,提高废旧电池、电子废弃物等复杂二次资源回收利用率的同时,解决回收过程中产生的三废问题,朝着高效清洁的新型绿色循环产业方向发展。

5 中南大学资源循环研究院相关工作

5.1 中南大学资源循环研究院简介

中南大学资源循环研究院是以有色金属资源循环集人才培养、科学研究、社会服务于一体的综合性研究机构,是我国最早成立的围绕有色金属资源循环利用开展系统研究的专门性科研机构之一。研究院前身是以郭学益教授为学术带头人的中南大学资源循环与环境材料研究室,于2003年成立。经逐步发展壮大,于2010年,成立中南大学资源循环与环境材料研究中

心;于2014年,组建成立中南大学资源循环研究院。研究院依托中南大学“有色金属冶金”国家重点学科和“冶金工程”国家“双一流”建设重点学科,设有有色金属资源循环、清洁冶金、资源循环过程强化、新能源材料及材料循环再造等研究方向。建有有色金属资源循环利用国家地方联合工程研究中心、有色金属资源循环利用湖南省重点实验室、中国有色金属工业清洁冶金工程研究中心等8个国家和省部级科研平台。

5.2 中南大学资源循环研究院创新研究工作

近年来,中南大学资源研究院针对有色金属冶金过程面临的“资源-能源-环境”约束问题,重点以废旧电路板、废旧铅酸蓄电池、冶金废渣为对象,针对废弃物循环利用、冶金废渣高效清洁处理、高温熔炼过程强化、先进材料循环再造等方向的基础理论及技术工艺难题开展了深入的系统研究,初步建立了典型有色金属资源循环利用理论与方法体系框架。主要研究方向与内容如图24所示。

5.2.1 “城市矿产”绿色循环

废旧电路板与废旧铅酸蓄电池是广泛蓄积在社会系统中“城市矿产”资源,是一类典型的电子废弃物。

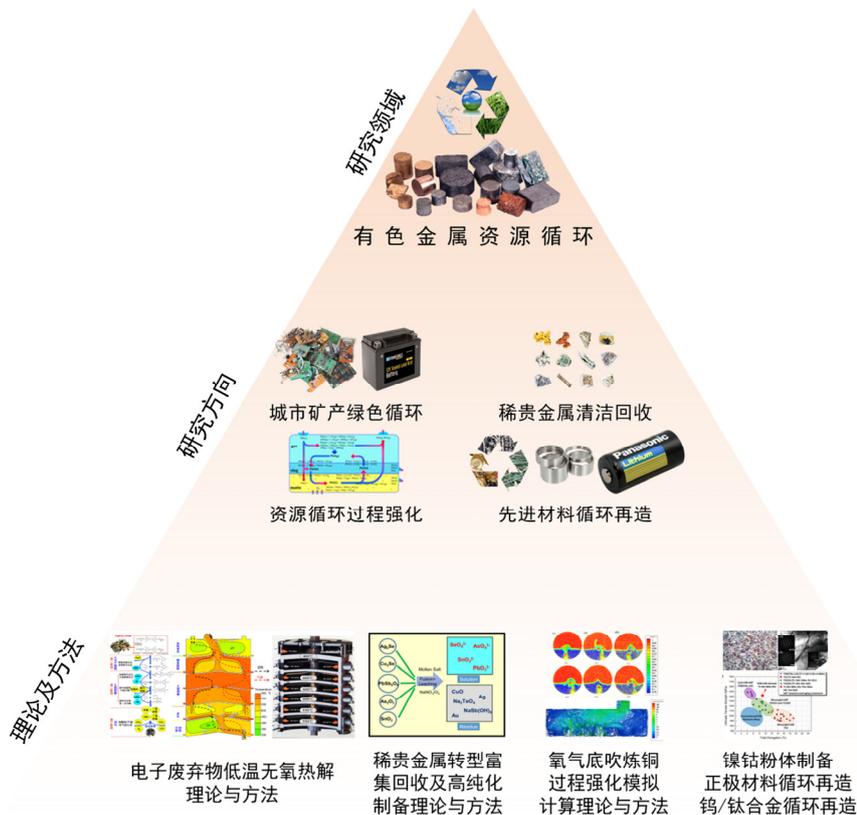


图24 中南大学资源循环研究院主要研究工作

Fig. 24 Main research areas of Research Institute of Resource Recycling in Central South University

在其循环利用过程中面临形成规律不明确、回收效率低、能耗高、存在二次污染等难题。

电子废弃物形成规律及资源特征^[45-46, 101-108]。针对上述难题, 首先采用 logistic 模型, 量化分析了我国典型电子电器产品产生量、保有量、报废量及社会蓄积量, 预测了典型电子废弃物循环利用形式及数量。采用改进了群体平衡模型, 明确了典型电子废弃物形成规律, 并阐明了铜、铅、锌、镍、钴等典型有色金属物质流向及资源特征。采用基于空间拓扑与度量关系模型, 量化评估了我国典型电子废弃物时空分布特征、演化趋势。综合上述研究, 构建了适应我国典型电子废弃物资源特征的量化评价体系, 可以有效指导构建适用于我国电子废弃物采集回收网络系统, 对实现电子废弃物的集中处置具有重要参考价值(见图 25)。

废旧电路板清洁处理理论与方法。废旧电路板中组元深度混杂, 在处理过程中极易产生有机污染物, 难以清洁处理。针对废旧电路板的资源特点与特征, 发明了低温无氧热解预处理方法, 抑制了废旧电路板中有机污染物的产生。通过研究废旧电路板低温无氧热解过程机理, 明确了废旧电路板中有机组元在低温无氧热解过程中(300~600 °C)历经小分子脱除、主链裂解和碳化 3 个阶段。在小分子脱除阶段, 废旧电路板中的有机组元中全部—OH 和—O—键受热断裂生成水, 活泼侧基消除, 生成小分子物质, 有机组元的主链结构发生显著改变; 在主链裂解阶段, 烷基取代后, 主链裂解, 生成卤代烷烃(烷基溴), 卤代烷烃中的醚键进一步断裂生成溴代苯酚, 溴代苯酚进一步分解生成溴化氢和苯酚; 在碳化阶段, 溴代苯酚和溴代脂肪族产物发生二次裂解, 生成热解碳, 附着在含铜物料上。在理论研究的基础上, 进一步开发了低温连续化

热解方法^[109-116]。通过优化进料轨迹, 控制热解气氛、路径区域温度及阶段反应时间, 实现了热解过程的精确控制。经低温无氧热解处理后, 废弃电路板整体减量 30%以上。热解产物中铜含量超过 30%, 产生的小分子有机气体量少, 过程清洁。

针对废旧电路板多金属富集粉末中两性金属含量高, 难以分离等问题, 开发了 NaOH-Air-NaNO₃ 碱性氧化熔炼处理体系。该体系以 NaOH 为反应介质, NaNO₃ 为氧化剂, 并鼓入空气。在 O₂ 作用下, NaNO₃ 分解产生的 NaNO₂ 再次转化为 NaNO₃, 同时气流对熔体强烈的搅拌作用使得活性氧和碱与金属间的接触碰撞更加充分, 大幅度降低了 NaNO₃ 消耗量。O₂ 通过 NaNO₃、NaNO₂、各类活性氧转化过程中的 O 原子传递对原料中金属进行氧化。应用分形模型(Fractal Model)对 NaOH-Air-NaNO₃ 体系熔炼产物水浸出过程反应动力学进行研究, 确定了 Pb 和 Sn 浸出过程表观活化能分别为 $E_{Pb}=15.15 \text{ kJ/mol}$ 和 $E_{Sn}=24.31 \text{ kJ/mol}$, 浸出过程速率方程分别为 $K_{Pb}=4.25 \times \exp(-1.82 \times 10^3/T)$ 和 $K_{Sn}=175.94 \times \exp(-2.92 \times 10^3/T)$ 。通过以上研究, 明确了碱性熔炼介质耦合作用机理与两性金属转化机制, 形成了碱性熔炼梯级回收废电路板有价金属的理论与方法, 实现了废旧电路板中有价金属的高效分离回收(见图 26)。

创新技术在荆门格林美股份有限公司实施应用, 近三年累计生产各类产品近 50 万 t, 烟气中二噁英含量仅为 0.012 TEQ/Nm³, 显著低于国家标准(小于 0.5 TEQ/Nm³)和欧盟标准(小于 0.1 TEQ/Nm³)。

铅二次资源与原生资源搭配处理清洁冶金方法。废旧铅酸蓄电池是一类污染大、难以清洁处理的典型“城市矿产”。开发了废旧铅酸蓄电池铅膏、含铅废渣与硫化铅精矿混合搭配熔炼的方法, 实现了对废旧

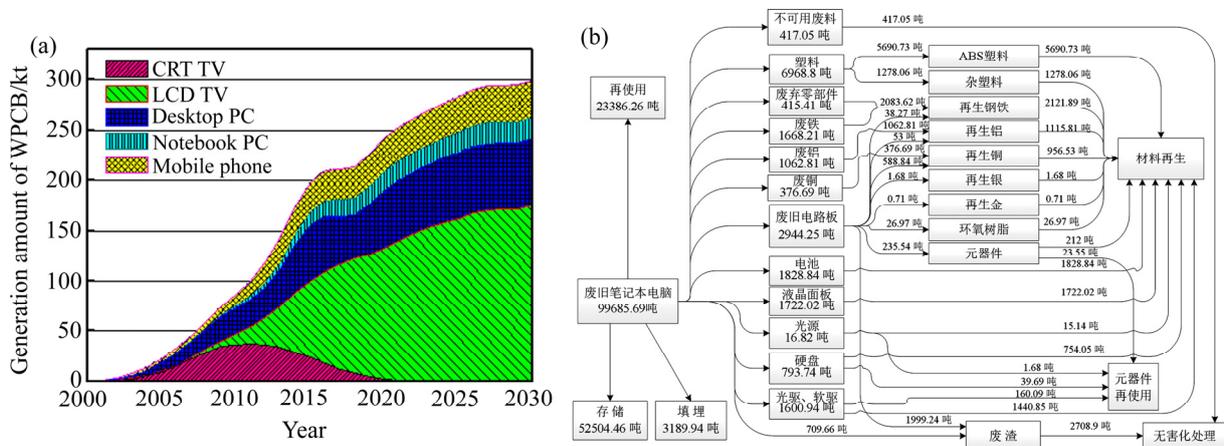


图 25 电子电器产品中的废旧线路板产生量(a)和我国废旧电脑物质流向及流量(b)
 Fig. 25 Production of waste printed circuit boards in electrical and electronic products(a) and material flow direction and volume of waste computers in China(b)

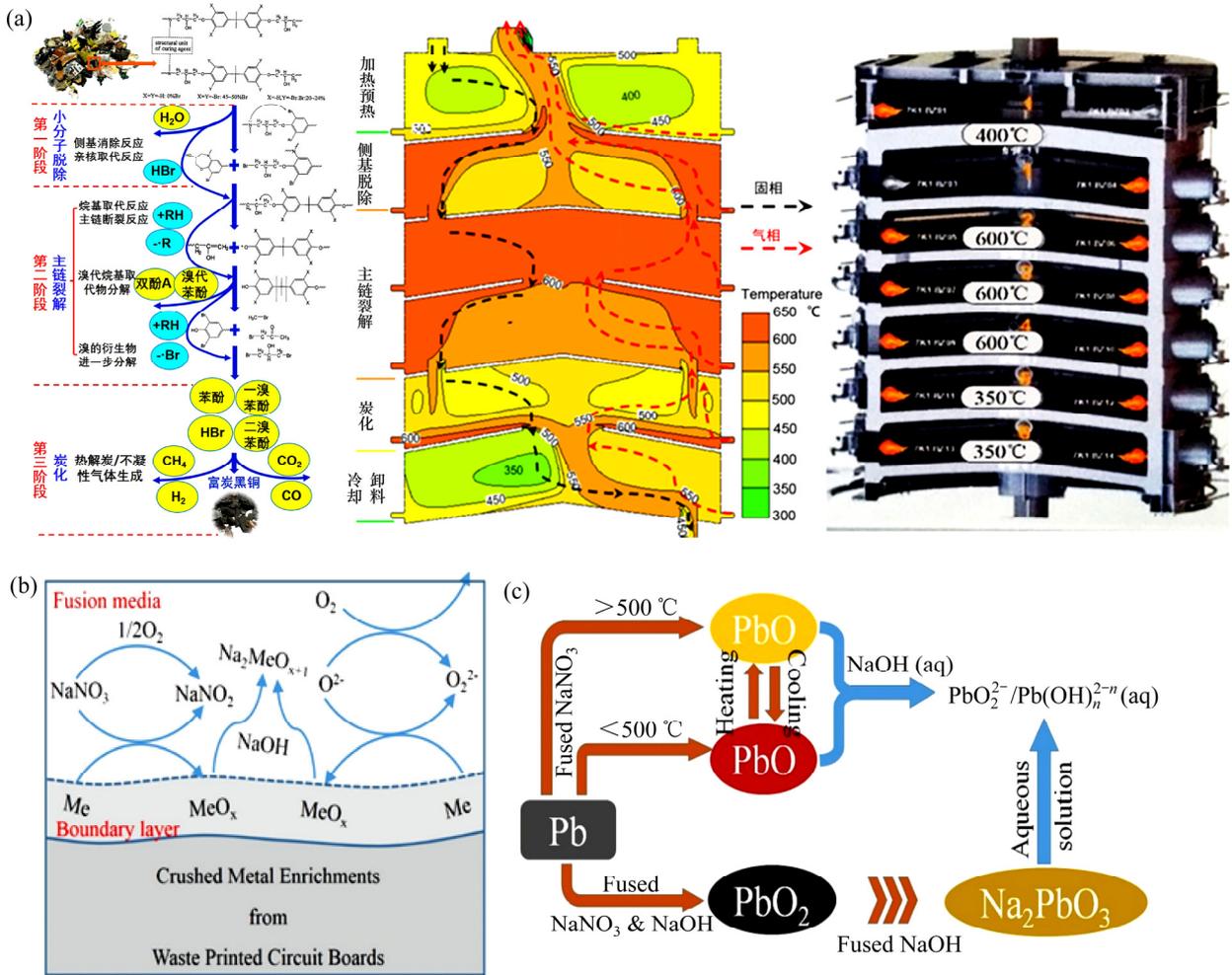


图 26 低温无氧热解预处理机制及热解装置(a)、两性金属熔炼转化机理(b)和有价金属浸出分离机制(c)
 Fig. 26 Pretreatment mechanism and pyrolysis apparatus of low temperature anaerobic pyrolysis(a), transformation mechanism of amphoteric metal smelting(b) and valuable metal leaching separation mechanism(c)

铅酸蓄电池的清洁回收，如图 27 所示^[117-120]。研究过程中，阐明铅二次资源与原生铅精矿协同熔炼交互作用机制，建立了原料搭配结构与熔炼效果间的“构效关系”。利用铅精矿中金属硫化物氧化发热来维持底吹炉内熔炼反应进行，通过控制混合矿含硫实现了炉内热平衡，铅膏的配入比例达到 40%，铅回收率达 97.5%，渣含硫小于 0.5%。烟气中 SO_2 浓度稳定在 10% 左右，满足双转双吸制酸要求，可充分回收 SO_2 ，硫的综合回收率高于 96.8%，排放烟气含尘小于 $120\text{mg}/\text{m}^3$ 。将铅膏配入原生铅精矿进行氧气底吹熔炼，高温脱硫，优化了原料结构，提高了铅二次资源的回收利用率，为二次含铅物料的清洁、高效综合利用提供了有效途径。相关技术在豫光金铅实施应用，建成年处理含铅二次资源 54 万 t、年产再生铅 20 万 t 生产线。

5.2.2 稀贵金属清洁回收

含稀贵金属的中间物料和冶金废渣是一类重要的

有色金属二次资源。由于经过传统冶金工艺的处理，这些物料成分复杂、元素分散、晶型稳定，导致稀贵金属的分离回收困难。

稀贵金属二次资源碱法转型富集机理^[121-130]。开发了低温碱性熔炼富集分离新方法，该方法通过碱法预处理对原料进行晶型重构，实现了稀贵金属二次资源中有价金属转型富集和高效浸出。研究了低温碱性熔炼过程热力学及熔体物化性质，测定了熔炼过程 Na_2PbO_2 、 Na_2SnO_3 、 NaSbO_3 、 Na_2TeO_3 等物质的生成自由能，测定了 Na_3AsO_4 、 Na_2SeO_4 、 Na_2TeO_4 等物质在碱性溶液中的溶解度，探讨了 NaNO_3 在熔炼过程中的氧化分解行为。研究了两性金属 Pb 、 Sn 、 Sb 、 Te 、 Se 、 As 及其他金属 Cu 、 Bi 、 Ni 、 Fe 、 Au 、 Ag 、 Pt 在低温碱性熔炼过程中的元素行为，阐明了各有价值份在 NaOH 、 NaOH-NaNO_3 、 $\text{NaOH-Na}_2\text{CO}_3$ 等一元或多元体系中的演变规律和耦合作用机理，如图 28(a) 所示。

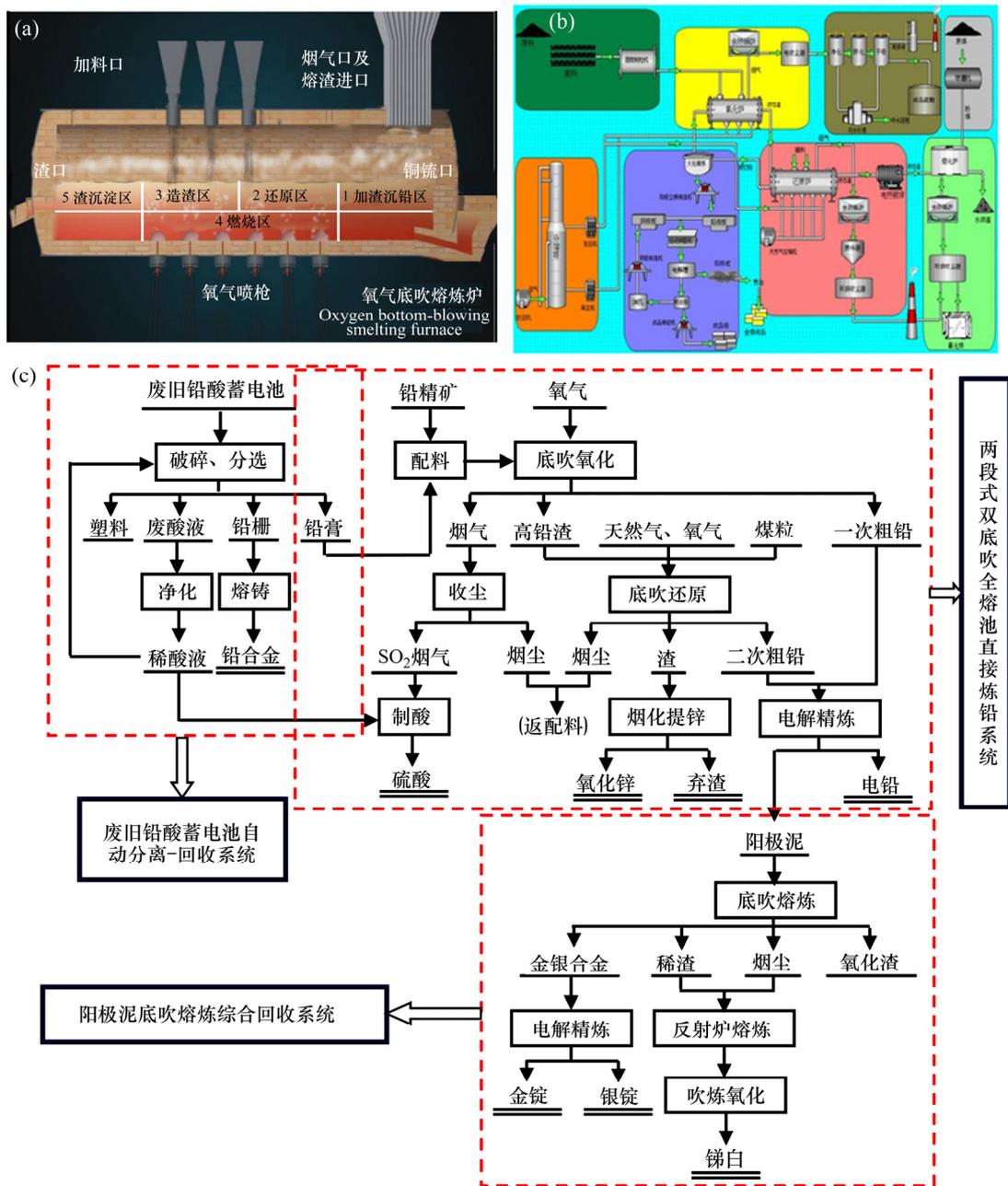


图 27 协同熔炼交互作用机理(a)、铅二次物料-原生矿物协同冶炼装置体系示意图(b)和铅二次物料-原生矿物搭配处理工艺流程图(c)^[117-120]

Fig. 27 Cooperative melting interaction mechanism(a), lead secondary material-primary mineral smelting unit system(b) and treatment flowsheet of lead secondary material and primary mineral(c)^[117-120]

稀有金属高效分离及高纯化制备^[131-136]。低温碱性熔炼浸出过程产生高碱度的含硒溶液，硒的有效分离和碱的回用成为难题。开发了吸附分离碱性溶液中硒的新方法，制备了多种层状双金属氢氧化物(LDHs)吸附剂，重点研究了 LDHs 对硒的吸附机理，揭示了吸附剂组成结构与硒吸附容量的“构效关系”，通过设计与优化合成，获得了高吸附容量、高交换速率、结构稳定的 LDHs 吸附剂，如图 28(b)所示。其中，Ca-Al-Cl 型吸附剂对高碱度溶液中 Se(VI)的吸附容量

可达 188.6 mg/g，Se(VI)浓度可从 2.0 g/L 降低至 0.1 g/L。开发了控电位还原硒的方法，研究了电化学还原硒的反应机理，确定了硒的还原转化历程，实现了溶液中微量硒的高效选择性分离，溶液中硒最低浓度可降至 0.5×10^{-6} 。针对含碲多金属物料，研究了碲还原过程反应机理，提出了硫化转型-定向还原回收碲的方法，实现了碲短流程分离回收。在 Na₂S 浸出-Na₂SO₃ 还原体系中，碲浸出率达 97.46%，碲还原率达 98.84%，还原产物为单质碲。在高纯稀有金属制备方

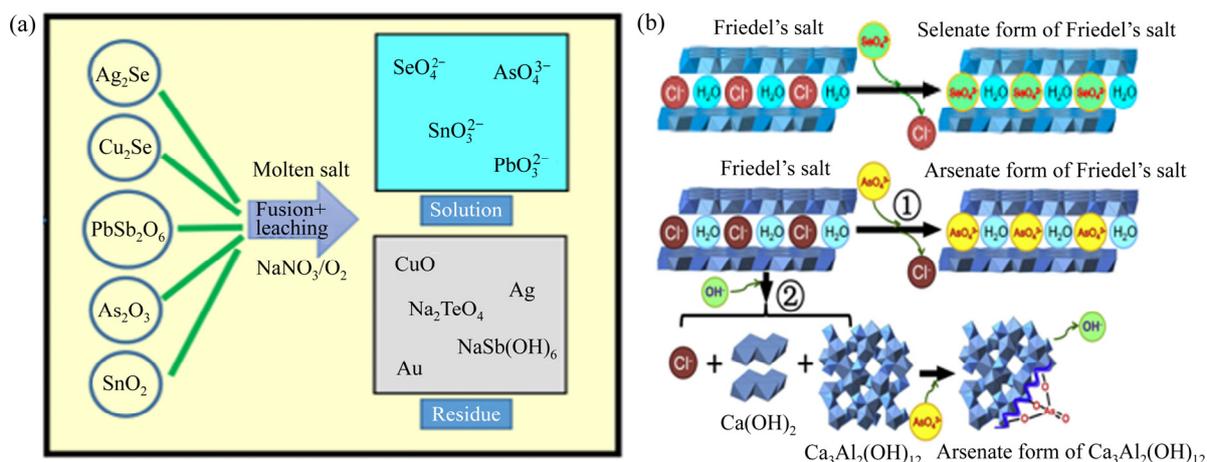


图 28 有价金属转型富集示意图(a)和硒、砷吸附分离机理示意图(b)

Fig. 28 Schematic diagram of valuable metal transformation and enrichment(a) and schematic diagram of selenium and arsenic adsorption and separation mechanism(b)

面，基于杂质赋存机理及物化性质差异，提出了稀散金属梯级深度除杂方法，设计了化学分离-物理提纯的组合型除杂工艺方法及技术路线；开发了多段连续真空精馏炉、还原气氛涡流区域熔炼系统和静态分布定向结晶系统等高纯化专用装置，实现了5~7 N 硒、碲、镓、铟、锗等高纯稀散金属规模化制备。

化学改性生物吸附剂处理多金属废水^[137-146]。湿法冶金过程不可避免的产生大量含重金属的废水。为降低稀贵金属二次资源回收过程中的二次污染，开发了化学改性生物吸附处理多金属废水新方法，阐述了生物吸附剂化学改性与水溶液中金属离子吸附的作用机制。基于配位化学、分子结构理论和吸附理论，通过皂化交联、接枝共聚、巯基配合改性和黄原酸化等改性手段在果胶、纤维素等高分子上引入羧基(-COOH)、巯基(-SH)或金属离子等，制备了具有高吸附容量的选择性生物吸附剂，用于吸附处理废水中的重金属。相比原始生物原料，化学改性后的生物吸附剂对铜、镉、铅、锌、镍等重金属离子的吸附容量提高了5~20倍。生物吸附技术的应用，实现了稀贵金属废水的高效清洁处理。

整体技术在大冶有色集团、广东先导稀材、鑫裕环保等企业实施应用，建立了稀贵金属高效分离及高纯化制备示范工程。

5.2.3 资源循环过程强化

以复杂原生资源及二次资源为对象，进行高温冶金过程多相平衡热力学与多尺度强化传质传热反应工程学研究，实现了有色金属资源循环过程强化。

富氧强化高温冶金理论与方法^[147-157]。针对高温熔炼过程多组元造渣造渣、富氧熔炼多相平衡、相场协同耦合等行为规律不明，氧气底吹炼铜基础理论体

系不完善问题，构建了富氧强化熔炼机理模型，明晰了底吹炉内横向、纵向功能区域多组元界面传质行为和氧势、硫势梯度变化规律，如图29所示；开展了多组元造渣行为规律和造渣行为规律研究，构建了铜钼组元、炉渣组元映射关系模型；分析了铜高温熔炼过程杂质元素热力学行为，构建了多相平衡热力学模型，形成了富氧熔炼多相平衡理论；分析了熔池内部气泡形状、生长频率、直径以及变形、融合、破裂等过程，研究了气泡行为对反应炉传热传质的影响，形成了多相多场协同耦合数值模拟理论，建立了富氧强化高温冶金理论与方法。

富氧强化熔炼多相多场耦合强化调控机制^[158-162]。针对高温冶金过程相场作用机制不明晰、调控手段缺乏问题，提出了富氧熔炼多尺度相场协同耦合全息仿真方法，形成了以数值模拟可视化为核心的高温冶金过程多相多场耦合强化调控机制。优化了底吹熔炼炉内熔池深度、沉降区长度、各功能区域氧势硫势，提高了炉内造渣造渣反应强度、氧气利用率，同时保持炉内液相比较好的流动性，保证了铜钼和炉渣良好分离效果，降低了熔炼渣含铜；优化了喷吹流量、氧枪倾角、氧枪直径、氧枪间距等参数，提高了熔池气含率、熔体平均速度、熔体平均湍动能，强化了富氧底吹熔炼过程，提高了铜协同清洁处理能力(见图30)。

富氧强化熔炼杂质元素定向分配富集调控机制^[163-169]。针对复杂资源富氧熔炼过程伴生杂质元素多相分散问题，基于富氧熔炼多相平衡理论，以及最小吉布斯自由能热力学原理，开发了氧气底吹炼铜模拟软件(SKS simulation software, SKSSIM)。根据实际生产数据，对该软件进行验证和校准；使用校准后的软件，准确模拟了入炉物料成分、氧矿比、富氧浓度、

铁硅比等工艺参数变化，对杂质元素在铜硫、粗铜、冶炼渣、烟气等多相间分配比例的影响。研究形成了富氧强化熔炼杂质元素定向分配调控技术，优化了入炉物料成分和操作工艺参数，实现了 Pb、Zn、As、Sb、Bi 等伴生元素定向分配富集，提高了有价金属回收率和富氧底吹物料适应能力(见图 31)。

上述研究通过强化物质传递及调控杂质元素等手段，有效提高了富氧底吹炼铜的效率及能源利用率。

5.2.4 材料循环再造

建立了有色金属资源循环与先进材料制备理论与方法，制备了高品质粉体材料、新能源材料、钛粉末合金、梯度结构硬质合金，实现了工程化应用。具体内容如下。

溶液化学制备高品质金属及化合物材料^[170-182]。针对冶金初级产品性能及附加值低的问题，采用湿法冶金浸出液经深度除杂后直接制备了高品质、高性能粉体材料。研究了溶液组分为在材料成核-生长过

程中对热力学和动力学的影响，阐明了溶液体系中金属-配体组元结构及演变行为对产物特征的影响机制，建立了组分含量与材料表观性能的映射关系，提出了配体转型-爆发成核-可控生长的纳米颗粒合成路径，开发了适用于过渡金属单质及化合物的通用合成方法，制备了系列高质量金属及其化合物粉体材料，如 MFe_2O_4 (M=Fe、Co、Ni、Mn、Zn、Mg 等)、 M_xS (M=Cu、Cd、Ag、Zn 等)、Ag、Co、Ni 等(见图 32)。

新能源材料循环再造^[183-199]。建立了资源循环与新能源材料制备一体化理论与方法，阐明了资源化过程多金属组元定向迁移演变规律，揭示了多金属无污染再生的热力学规律和动力学强化机制，提出了过渡金属多元“交联式”复相理论，构建了“组分-结构-电化学性能”多角度协同作用技术框架，实现了多金属材料的精准设计与有效调控，促进了新能源材料功能化导向制备以及循环增值利用(见图 33)。

钨基、钛基合金循环再造^[200-206]。针对回收利用

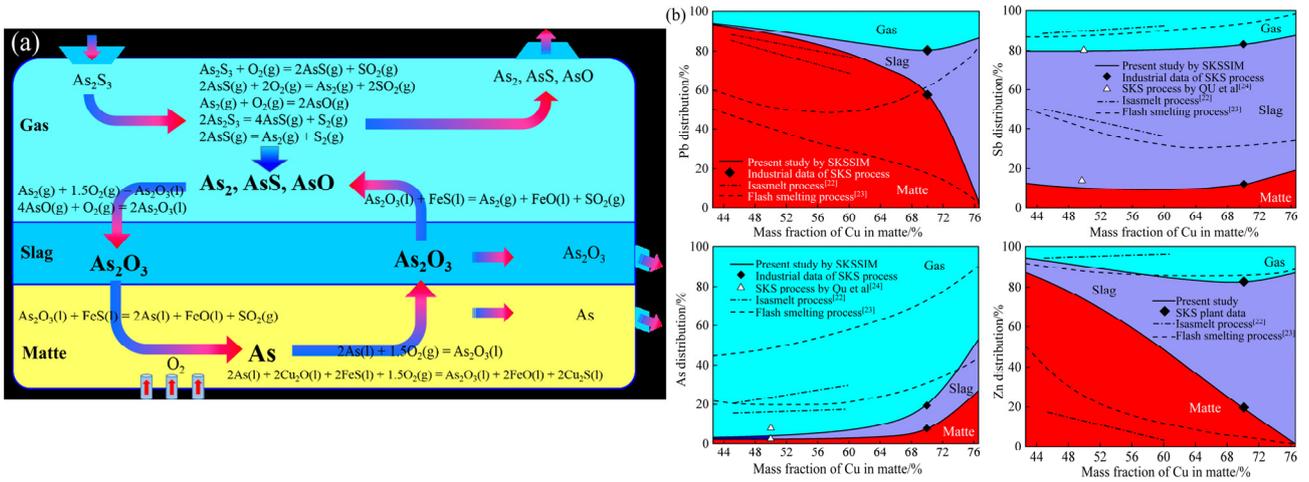


图 31 底吹炉中铅元素多相分配规律(a)和杂质元素三相分布与铜硫品位关系(b)

Fig. 31 Law of multiphase distribution of lead element in bottom blown furnace(a) and relationship between three-phase distribution of impurity elements and grade of copper mattes(b)

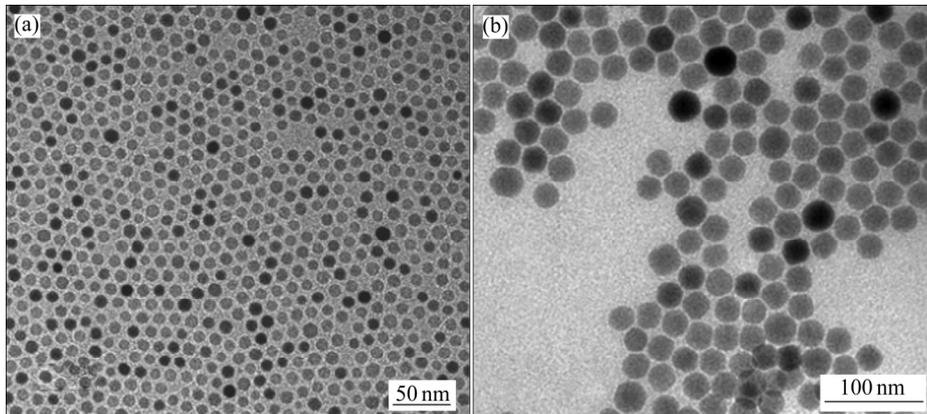


图 32 溶液化学法制备的过渡金属粉体材料的 TEM 像

Fig. 32 TEM images of transition metal powders prepared by solution chemistry

的碳化钨硬质合金性能较低难题, 提出了基于碳、氮扩散的硬质合金梯度结构调控理论与方法, 建立了硬质合金梯度结构的演化模型, 构建了完整的梯度结构硬质合金材料制备技术框架, 实现了高硬度、高韧性的硬质合金产品循环再造。针对钛二次资源制备粉末

钛合金高氧和难烧结合难题, 提出了稀土微合金化新型粉末钛合金成分体系, 阐明了稀土元素与基体钛及其他合金元素的交互作用机制(见图 34), 构建了基于成分-工艺-结构多环节控制的技术框架, 形成了高性能新型粉末钛合金的制备理论与方法。

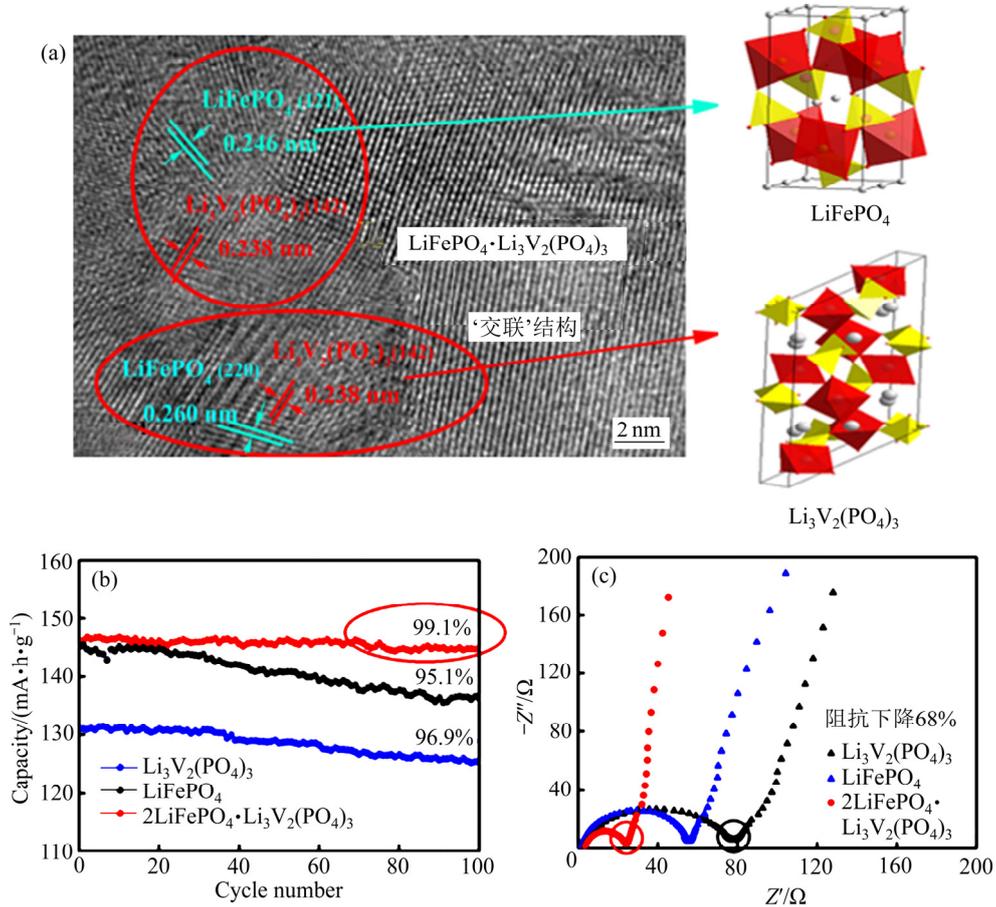


图 33 过渡金属多元“交联式”复相理论

Fig. 33 Transition metal multi-element cross-linking multiphase theory

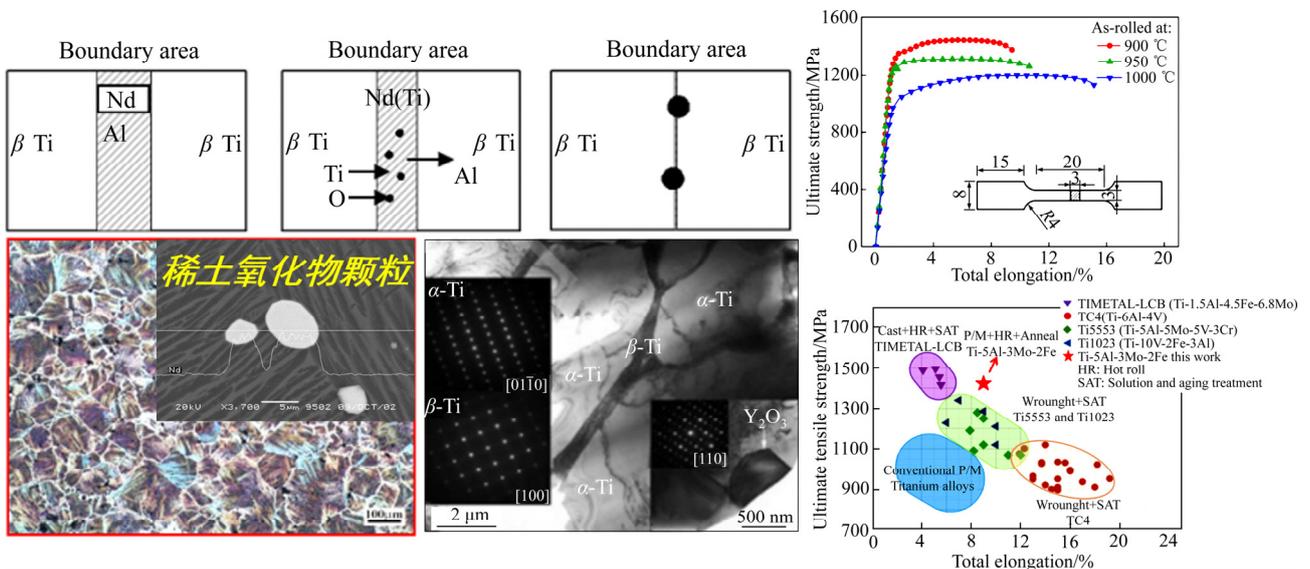


图 34 稀土成分体系微合金化新型粉末钛合金及其元素交互作用机制

Fig. 34 Microalloying new powder titanium alloy in rare earth composition system and its element interaction mechanism

6 有色金属资源循环未来展望

6.1 有色金属资源循环的发展前景

有色金属资源循环是循环产业发展的重要方向,为循环经济的重要构成,我国已将资源循环列为国家战略性新兴产业,有色金属资源循环发展前景广阔。

《“十三五”国家战略性新兴产业发展规划》明确指出要深入推进资源循环利用,树立节约集约循环利用的资源观,大力推动共伴生矿和尾矿综合利用、“城市矿产”开发和新品种废弃物回收利用,发展再制造产业,完善资源循环利用基础设施,提高政策保障水平,推动资源循环利用产业发展壮大。

2017年,我国14部委联合印发《循环发展引领行动》,推动有色金属产业废弃物循环利用,《行动》明确指出要以资源高效和循环利用为核心,大力发展循环经济,加快形成绿色循环低碳产业体系,推动产业废弃物循环利用,促进再生资源回收利用提质升级,并重点实施资源循环利用产业示范基地建设行动、工业资源综合利用产业基地建设行动、资源循环利用技术创新行动等十大专项行动,引领形成绿色生产方式和生活方式,促进经济绿色转型。

发展循环经济是时代的需求,是世界有色金属冶金行业发展的一种大趋势,是相对于粗放的传统有色金属工业生产模式的一种新方式,概括地说就是低消耗、低污染、高产出,它是实现经济效益、社会效益与环境效益相统一的二十一世纪有色金属工业生产的基本模式。有色金属资源循环是实施可持续发展的必然选择和重要保障,是促进循环产业发展的重要措施,也是防治工业污染的必然选择和最佳模式,可有效促进经济增长方式的转变,提高经济增长的质量和效益。

根据新时代“创新、协调、绿色、开放、共享”的发展要求,对有色金属资源循环开展系统性科学研究,开发资源利用率高、能耗低、环境污染少的有色金属资源循环技术,改造传统有色金属产业,发展有色金属资源循环战略性新兴产业,已成为我国国民经济和社会发展的必然选择和重大需求。

6.2 新要求、新挑战

虽然我国有色金属资源循环利用体系框架基本形成,但新方法和新技术的应用和覆盖面有待扩展,核心关键技术的突破仍需进一步加强。我国有色金属产业对原生矿产的依赖度依然较强,二次资源循环利用

比例与发达国家相比仍有相当差距,进一步提高我国资源循环利用率、摆脱对原生矿产资源的依赖度仍然是未来的主要方向。有色行业能源消耗和环境污染虽然得到一定的控制,但节能减排和环境保护的压力依然巨大。因此,新时期有色金属资源循环面临新的要求和挑战。

环保新政实施,环保要求更严格。自2015年新环境保护法实施以来,国家陆续出台多项与环保相关的法律法规,严格的环保要求已成为重要国策。对于有色金属资源循环产业来说,严格的环保要求对资源循环产业具有长期和积极的推动作用,但同时也提出了新的要求。有色金属资源循环是解决环境污染和能源过渡消耗的重要途径之一,但由于二次资源和“城市矿产”本身特征,循环利用过程中非金属组元分解过程、金属组元深度分离及纯化过程不可避免产生二次污染。同时,资源循环过程的二次污染形式相比原生资源冶炼过程的形式更复杂、覆盖面更广。因此,如何在严格的环保要求下实现有色金属资源循环全流程低环境负荷化,甚至是全闭合循环利用是未来面临的主要挑战之一。

资源形式多样化,资源形态更复杂。随着优质原生矿产的逐渐枯竭,低品位复杂原生资源将成为有色金属冶金行业的主要处理对象,而冶金废渣的组元成分、物相结构的复杂程度也将相应大幅提高,冶金废渣等二次资源的处理难度将成幂级提高。而随着新技术新产品的广泛应用,蓄积在社会系统中的“城市矿产”的复杂程度也将逐步升高,产品中有有机-无机-金属组元混合深度逐渐由块体材料界面向晶体晶界和单原子水平发展,导致产品循环利用难度显著增加。因此,面对更为复杂的资源形式,如何提出新的有色金属资源循环利用模式是未来面临的主要难题之一。

高性能产品需求量大,产品高性能化导向更强烈。有色金属作为重要的战略性材料物资在国民经济和国防军工等众多领域的需求量大。随着未来材料多功能化和高性能化的发展趋势,对初级原材料的要求也逐步提高。而随着对高性能材料加工过程中的能源消耗以及污染控制要求的严格,从冶金过程直接制备高性能基体材料是未来的发展趋势。但目前有色金属资源循环过程生产的产品仍以传统初级预原材料为主。因此,未来如何提高有色金属资源循环产品的性能及价值,减少下游材料加工过程的能耗和污染,是未来面临的又一挑战。

6.3 未来发展方向

6.3.1 现代资源循环清洁体系构建理论与方法

有色金属多元二次物料协同冶炼。针对新型电子废弃物、氰化含金银尾渣、多元二次金属废料等,结合现行的铜、铅、镍等高温冶金过程,研究多相平衡过程组元演变行为规律,研究熔体捕集稀贵金属作用机制,探明有毒有害组元反应历程及抑制措施,建立组元结构与协同冶炼效果“构效关系”,形成多元二次物料协同冶炼理论与方法。

冶金废渣矿相重构组元强化分离。针对铜、镍、钨等有色金属冶金废渣结构稳定、有价值组元深度束缚等难题,建立冶金废渣矿相重构过程热力学和分子动力学模型,考察重构过程元素分配行为及调控措施,明确外场、界面特性与矿相强化重构的相互作用规律,建立重构产物高效分离富集方法,形成冶金废渣回收利用新技术原型。

复杂二次资源湿法分离提取。针对多金属复杂二次资源,研究外场强化浸出过程有价金属热力学行为及动力学调控措施,探讨多金属强酸/强碱溶液中有价金属分离富集机制,建立相似元素高效分离新方法;考察碲、铟、锡旋流电解制备过程目标金属及杂质元素行为规律,建立强流场下有价金属电沉积过程机理及调控措施。

6.3.2 基于相场协同过程强化理论与方法

相界面传输机制与多尺度数值模拟研究。针对有色金属资源循环复杂多相流动过程,研究微、介尺度下相界面传递行为规律,确定不同化学与物理势场条件下多相间质量、动量与能量传输机制,建立微观相界面传递、反应行为与宏观冶炼效果的映射关系,构建二次资源循环利用过程的多尺度数值模拟方法。

复杂冶炼过程多相多场协同机制研究。围绕典型火法、湿法冶炼过程,研究不同反应需求下反应区各相温度场、速度场、浓度场等分布与反应动力学间的耦合规律,建立多相、多物理场分布与冶炼过程强化的映射模型,确立以强化元素定向分离过程为目标的多相多场协同作用机制与方法。

资源循环利用过程精细调控方法研究。研究典型冶炼过程不同结构参数、操作参数变化对多相、多物理场时空分布的影响机制,探索宏观参数对多尺度条件下冶炼过程多相多场的精细调控效果与规律,以相场协同强化为目标,形成资源循环利用过程的精细调控方法与技术。

6.3.3 高性能材料绿色再造理论与方法

失效材料性能识别与修复。针对废旧磷酸铁锂二次电池、失效催化剂等,研究其晶格缺陷及组元缺失与性能的关系,建立失效材料性能衰减及判断标准,探索晶格重构、表面积碳净化和金属晶粒再弥散机理,

形成失效材料直接活化再生新方法。

动力电池正极材料绿色再造。针对失效锂离子动力电池,研究高电压、高能量密度镍钴基正极材料循环再造理论与方法,研究多元物料“选择性浸出-组元调配-精确共沉淀”过程行为及调控机制,实现高性能镍钴正极材料绿色再造。

高性能材料短流程循环再造。针对有色金属二次资源,开展溶液化学、高温还原、熔体合成等循环利用过程研究,形成高品质金属及合金粉末短流程制备方法。针对资源深部开采、航空航天等重大需求,开展材料循环利用成分设计和结构优化研究,建立难熔、稀金属材料基体纯净化新理论,构筑弥散、梯度分布等特殊结构,形成高性能粉末冶金材料循环再造新技术。

致谢

感谢有色金属资源循环利用国家地方联合工程研究中心、国家电子废弃物循环利用工程技术研究中心、有色金属资源循环利用湖南省重点实验室等科研平台的支持。

中南大学资源循环研究院的王惟嘉、许志鹏、张婧熙、张磊、秦红、王松松、田苗、张肖燕、赵金龙及历届研究生为本文研究工作做出了大量工作,对他们的辛勤劳动表示诚挚的谢意。

REFERENCES

- [1] 郭学益,田庆华. 有色金属资源循环理论与方法[M]. 长沙:中南大学出版社,2008.
GUO Xue-yi, TIAN Qing-hua. The resource recycling of nonferrous metal fundamental and approach[M]. Changsha: Central South University Press, 2008.
- [2] WANG M, FENG C. Decomposing the change in energy consumption in China's nonferrous metal industry: An empirical analysis based on the LMDI method[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018, 82: 2652-2663.
- [3] 中国有色金属工业年鉴编辑委员会. 中国有色金属工业年鉴[M]. 北京:中国有色金属工业协会,2000.
China Nonferrous Metals Industry Yearbook Editorial Board. China nonferrous metal industry yearbook[M]. Beijing: China Nonferrous Metals Industry Association, 2000.
- [4] 中国有色金属工业年鉴编辑委员会. 中国有色金属工业年鉴[M]. 北京:中国有色金属工业协会,2001.
China Nonferrous Metals Industry Yearbook Editorial Board. China nonferrous metal industry yearbook[M]. Beijing:

- China Nonferrous Metals Industry Association, 2001.
- [5] 中国有色金属工业年鉴编辑委员会. 中国有色金属工业年鉴[M]. 北京: 中国有色金属工业协会, 2002.
China Nonferrous Metals Industry Yearbook Editorial Board. China nonferrous metal industry yearbook[M]. Beijing: China Nonferrous Metals Industry Association, 2002.
- [6] 中国有色金属工业年鉴编辑委员会. 中国有色金属工业年鉴[M]. 北京: 中国有色金属工业协会, 2003.
China Nonferrous Metals Industry Yearbook Editorial Board. China nonferrous metal industry yearbook[M]. Beijing: China Nonferrous Metals Industry Association, 2003.
- [7] 中国有色金属工业年鉴编辑委员会. 中国有色金属工业年鉴[M]. 北京: 中国有色金属工业协会, 2004.
China Nonferrous Metals Industry Yearbook Editorial Board. China nonferrous metal industry yearbook[M]. Beijing: China Nonferrous Metals Industry Association, 2004.
- [8] 中国有色金属工业年鉴编辑委员会. 中国有色金属工业年鉴[M]. 北京: 中国有色金属工业协会, 2005.
China Nonferrous Metals Industry Yearbook Editorial Board. China nonferrous metal industry yearbook[M]. Beijing: China Nonferrous Metals Industry Association, 2005.
- [9] 中国有色金属工业年鉴编辑委员会. 中国有色金属工业年鉴[M]. 北京: 中国有色金属工业协会, 2006.
China Nonferrous Metals Industry Yearbook Editorial Board. China nonferrous metal industry yearbook[M]. Beijing: China Nonferrous Metals Industry Association, 2006.
- [10] 中国有色金属工业年鉴编辑委员会. 中国有色金属工业年鉴[M]. 北京: 中国有色金属工业协会, 2007.
China Nonferrous Metals Industry Yearbook Editorial Board. China nonferrous metal industry yearbook[M]. Beijing: China Nonferrous Metals Industry Association, 2007.
- [11] 中国有色金属工业年鉴编辑委员会. 中国有色金属工业年鉴[M]. 北京: 中国有色金属工业协会, 2008.
China Nonferrous Metals Industry Yearbook Editorial Board. China nonferrous metal industry yearbook[M]. Beijing: China Nonferrous Metals Industry Association, 2008.
- [12] 中国有色金属工业年鉴编辑委员会. 中国有色金属工业年鉴[M]. 北京: 中国有色金属工业协会, 2009.
China Nonferrous Metals Industry Yearbook Editorial Board. China nonferrous metal industry yearbook[M]. Beijing: China Nonferrous Metals Industry Association, 2009.
- [13] 中国有色金属工业年鉴编辑委员会. 中国有色金属工业年鉴[M]. 北京: 中国有色金属工业协会, 2010.
China Nonferrous Metals Industry Yearbook Editorial Board. China nonferrous metal industry yearbook[M]. Beijing: China Nonferrous Metals Industry Association, 2010.
- [14] 中国有色金属工业年鉴编辑委员会. 中国有色金属工业年鉴[M]. 北京: 中国有色金属工业协会, 2011.
China Nonferrous Metals Industry Yearbook Editorial Board. China nonferrous metal industry yearbook[M]. Beijing: China Nonferrous Metals Industry Association, 2011.
- [15] 中国有色金属工业年鉴编辑委员会. 中国有色金属工业年鉴[M]. 北京: 中国有色金属工业协会, 2012.
China Nonferrous Metals Industry Yearbook Editorial Board. China nonferrous metal industry yearbook[M]. Beijing: China Nonferrous Metals Industry Association, 2012.
- [16] 中国有色金属工业年鉴编辑委员会. 中国有色金属工业年鉴[M]. 北京: 中国有色金属工业协会, 2013.
China Nonferrous Metals Industry Yearbook Editorial Board. China nonferrous metal industry yearbook[M]. Beijing: China Nonferrous Metals Industry Association, 2013.
- [17] 中国有色金属工业年鉴编辑委员会. 中国有色金属工业年鉴[M]. 北京: 中国有色金属工业协会, 2014.
China Nonferrous Metals Industry Yearbook Editorial Board. China nonferrous metal industry yearbook[M]. Beijing: China Nonferrous Metals Industry Association, 2014.
- [18] 中国有色金属工业年鉴编辑委员会. 中国有色金属工业年鉴[M]. 北京: 中国有色金属工业协会, 2015.
China Nonferrous Metals Industry Yearbook Editorial Board. China nonferrous metal industry yearbook[M]. Beijing: China Nonferrous Metals Industry Association, 2015.
- [19] 中国有色金属工业年鉴编辑委员会. 中国有色金属工业年鉴[M]. 北京: 中国有色金属工业协会, 2016.
China Nonferrous Metals Industry Yearbook Editorial Board. China nonferrous metal industry yearbook[M]. Beijing: China Nonferrous Metals Industry Association, 2016.
- [20] 中国有色金属工业年鉴编辑委员会. 中国有色金属工业年鉴[M]. 北京: 中国有色金属工业协会, 2017.
China Nonferrous Metals Industry Yearbook Editorial Board. China nonferrous metal industry yearbook[M]. Beijing: China Nonferrous Metals Industry Association, 2017.
- [21] 周京英, 孙延绵, 付水兴. 中国主要有色金属矿产的供需形势[J]. 地质通报. 2009, 28(2/3): 171-176.
ZHOU Jing-ying, SUN Yan-mian, FU Shui-xin. Demand and supply status of major non-ferrous metal in China[J]. Geological Bulletin of China, 2009, 28(2/3):171-176.
- [22] 金属百科[EB/OL]. <http://baike.asianmetal.cn/>.
- [23] 殷光胜. 发展循环经济的必然性及其理论基础[J]. 再生资源与循环经济, 2010, 3(4): 16-19.
YIN Guang-sheng. Significance of developing circular economy and its theoretical basis[J]. Renewable Resources

- and Circular Economy, 2010, 3(4): 16–19.
- [24] 舒 强. 我国城市矿产发展现状、问题及对策研究[J]. 中国市场, 2016(43): 174–176.
SHU Qiang. Research on the present situation, problems and countermeasures of urban mineral development in China[J]. Chinese Market, 2016(43): 174–176.
- [25] 刘昌文. 发展循环经济是解决环境污染的根本途径[J]. 环境研究与监测. 2008, 21(1): 59–60.
LIU Chang-wen. Developing circular economy is the fundamental way to solve environmental pollution[J]. Environmental Research and Monitoring, 2008, 21(1): 59–60.
- [26] 邱定蕃, 吴义千, 符 斌, 徐传华. 我国有色金属资源循环利用[J]. 有色冶金节能, 2005(4): 6–13.
QIU Ding-fan, WU Qian-yi, FU Bin, XU Chuan-hua. Recycling of nonferrous metal resources in China[J]. Nonferrous Metallurgy Energy Saving, 2005(4): 6–13.
- [27] 顾 亚, 王建平, 王 修, 车 东, 吴起鑫. 我国铅资源开发现状和可持续发展建议[J]. 资源与产业. 2018, 20(1): 39–46.
GU Ya, WANG Jian-ping, WANG Xiu, CHE Dong, WU Qi-xin. Current situation and sustainable development of lead resources in China[J]. Resources & Industries, 2018, 20(1): 39–46.
- [28] LI Q H, GUO X Y, XIAO S W, HUANG K, ZHANG D M. Life cycle inventory analysis of CO₂ and SO₂ emission of imperial smelting process for Pb-Zn smelter[J]. Journal of Central South University of Technology, 2003, 10(2): 108–112.
- [29] HELLWEG S, CANALS L M. Emerging approaches, challenges and opportunities in life cycle assessment[J]. Science, 2014, 344(6188): 1109–1113.
- [30] 许海川, 张春霞. LCA 在钢铁生产中的应用研究[J]. 中国冶金, 2007, 17(10): 33–36.
XU Hai-chuan, ZHANG Chun-xia. Research of LCA application in steelmaking[J]. China Metallurgy, 2007, 17(10): 33–36.
- [31] 刘颖昊, 沙高原, 黄志甲, 彭 新. 产品生命周期评价在钢铁行业中的应用和前景[J]. 环境工程, 2008, 26(1): 81–84.
LIU Ying-hao, SHA Gao-yuan, HUANG Zhi-jia, PENG Xin. The application and the future of the life cycle assessment in the steel industry[J]. Environmental Engineering, 2008, 26(1): 81–84.
- [32] DING N, LIU J, YANG J, YANG D. Comparative life cycle assessment of regional electricity supplies in China[J]. Resources, Conservation & Recycling. 2017, 119: 47–59.
- [33] JOSECK F, WANG M, WU Y. Potential energy and greenhouse gas emission effects of hydrogen production from coke oven gas in U.S. steel mills[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33(4): 1445–1454.
- [34] 付子航. 煤制天然气碳排放全生命周期分析及横向比较[J]. 天然气工业, 2010, 30(9): 100–104.
FU Zi-hang. Life cycle assessment of carbon emission from synthetic natural gas(SNG) and its horizontal comparison analysis[J]. Natural Gas Industry, 2010, 30(9): 100–104.
- [35] 唐玉婷, 马晓茜, 廖艳芬, 马 赟, 赖志焱. 煤制取天然气全生命周期评价分析[J]. 环境工程, 2013, 31(5): 139–142.
TANG Yu-ting, MA Xiao-qian, LIAO Yan-fen, MA Yun, LAI Zhi-yi. Life cycle assessment on producing synthetic natural gas from coal[J]. Environmental Engineering, 2013, 31(5): 139–142.
- [36] 武娟妮, 张岳玲, 田亚峻, 等. 新型煤化工的生命周期碳排放趋势分析[J]. 中国工程科学, 2015(9): 69–74.
WU Juan-ni, ZHANG Yue-ling, TIAN Ya-jun, et.al. Anylisis on carbon emission based on the life cycle of new coal chemical industry[J]. Engineering Science, 2015(9): 69–74.
- [37] 魏迎春, 邓蜀平, 蒋云峰. 煤基甲醇和柴油生命周期温室气体排放评价[J]. 煤炭转化, 2007(4): 80–85.
WEI Ying-chun, DENG Shu-ping, JIANG Yun-feng. Analysis of life cycle greenhouse gases emission of coal-based methanol and coal-based fischer-tropsch diesel[J]. Coal Conversion, 2007(4): 80–85.
- [38] LIANG X, WANG Z, ZHOU Z, HUANG Z, ZHOU J, CEN K. Up-to-date life cycle assessment and comparison study of clean coal power generation technologies in China[J]. Journal of Cleaner Production, 2013, 39: 29–31.
- [39] HONG Jing-lan, SHI Wen-xiao, WANG Yu-tao. Life cycle assessment of electronic waste treatment[J]. Waste Management, 2015, 38: 357–365.
- [40] LI Qi-hou, GUO Xue-yi, XIAO Song-wen, HUANG Kai, ZHANG Duo-mo. Life cycle inventory analysis of CO₂ and SO₂ emission of imperial smelting process for Pb-Zn smelter[J]. Journal of Central South University of Technology, 2003, 10(2): 108–112.
- [41] 张 玲, 袁增伟, 毕 军. 物质流分析方法及其研究进展[J]. 生态学报, 2009, 29(11): 6189–6198.
ZHANG Ling, YUAN Zengwei, BI Jun. Substance flow analysis (SFA): A critical review[J]. Acta Ecologica Sinica, 2009, 29(11): 6189–6198.
- [42] 陆钟武. 钢铁产品生命周期的铁流分析—关于铁排放量

- 源头指标等问题的基础研究[J]. 金属学报, 2002, 38(1): 58-68.
- LU Zhong-wu. Iron-Flow analysis for the life cycle of steel products—A study on the source index for iron emission[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2002, 38(1): 58-68.
- [43] 陈伟强, 石磊, 常鼎宇, 等. 1991年~2007年中国铝物质流分析(I): 全生命周期进出口核算及其政策启示[J]. 资源科学, 2009, 31(11): 1887-1897.
- CHEN Wei-qiang, SHI Lei, CHANG Xiao-yu, et al. Substance flow analysis of aluminium in China for 1991-2007 (I): Trade of aluminium from a perspective of life cycle and its policy implications[J]. Resources Science, 2009, 31(11): 1887-1897.
- [44] 陈伟强, 石磊, 钱易. 1991年~2007年中国铝物质流分析(II): 全生命周期损失估算及其政策启示[J]. 资源科学, 2009, 31(12): 2120-2129.
- CHEN Wei-qiang, SHI Lei, QIAN Yi. Substance flow analysis of aluminium in China for 1991-2007(II): Quantity loss of aluminium from a perspective of life cycle and its policy implications[J]. Resources Science, 2009, 31(12): 2120-2129.
- [45] GUO X Y, SONG Y. Substance flow analysis of copper in China[J]. Resources Conservation & Recycling, 2008, 52(6): 874-882.
- [46] SONG Yu, GUO Xue-yi, ZHONG Ju-ya, TIAN Qing-hua. Substance flow analysis of zinc in China[J]. Resources Conservation & Recycling, 2010, 54(3): 171-177.
- [47] 郭学益, 钟菊芽, 宋瑜, 田庆华. 我国铅物质流分析研究[J]. 北京工业大学学报, 2009, 23(11): 665-673.
- GUO Xue-yi, ZHONG Ju-ya, SONG Yu, TIAN Qing-hua. Material flow analysis of lead in China[J]. Journal of Beijing University of Technology, 2009, 23(11): 665-673.
- [48] 段炼, 田庆华, 郭学益. 我国钒资源的生产及应用研究进展[J]. 湖南有色金属, 2006, 22(6): 17-20.
- DUAN Lian, TIAN Qing-hua, GUO Xue-yi. Review on production and utilization of vanadium resources in China[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2006, 22(6): 17-20.
- [49] 严康, 郭学益, 田庆华, 李栋. 中国锂离子电池系统钴代谢分析[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2017, 48(1): 25-30.
- YAN Kang, GUO Xue-yi, TIAN Qing-hua, LI Dong. Cobalt flow analysis of Lithium-ion battery system in China[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2017, 48(1): 25-30.
- [50] 郭学益, 严康, 田庆华. 城市矿产大数据应用展望[J]. 有色金属科学与工程, 2016, 7(6): 94-99.
- GUO Xue-yi, YAN Kang, TIAN Qing-hua. Prospect for big data applications in urban mining[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2016, 7(6): 94-99.
- [51] 岳强, 陆钟武. 我国铝的社会蓄积量分析[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2011, 32(7): 944-947.
- YU Qiang, LU Zhong-wu. Analysis of the social stock of aluminum in China[J]. Journal of Northeastern University (Science and Technology), 2011, 32(7): 944-947.
- [52] 梁千. 拓展物流发展空间背景下对电子产品回收物流模式的探究[J]. 电子测试, 2013, (10X): 283-284.
- LIANG Qian. Study on electronic products recycling logistics mode of logistics development under the background of the expansion of space[J]. Electronic Test, 2013, (10X): 283-284.
- [53] 李向红. 电子商务商业新模式 OTO 的研究与分析[J]. 现代管理科学, 2012(8): 119-120.
- LI Xiang-hong. Research and analysis of OTO—A new business model of electronic commerce[J]. Modern Management Science, 2012(8): 119-120.
- [54] 周永生, 高山. 创新驱动下基于 O2O 视角的城市矿产“互联网+回收”模式构建研究[J]. 开发研究, 2015, 179(4): 29-32.
- ZHOU Yong-sheng, GAO Shan. Research on the construction of “Internet+recovery” mode of urban mineral resources based on O2O from the perspective of innovation driven[J]. Research on Development, 2015, 179(4): 29-32.
- [55] 李春发, 韩芳旭, 杨琪琪. 基于 C2B 的 WEEE 网络平台回收模式及运行机制分析[J]. 科技管理研究, 2015(6): 168-174.
- LI Chun-fa, HAN Fang-xu, YANG Qi-qi. Analysis of recycling mode and operation mechanism of WEEE network platform based on C2B[J]. Science and Technology Management Research, 2015(6): 168-174.
- [56] 邓旭. “互联网+回收”的新模式将促进传统回收行业转型升级[J]. 资源再生, 2015(4): 64.
- DENG Xu. The new mode of “Internet+recycling” will promote transformation and upgrading of traditional recycling industry[J]. Resource Recycling, 2015(4): 64.
- [57] 刘从虎, 王志国, 费志敏, 唐娟, 陈幼明. 基于 ASP 网络化汽车废旧零部件绿色回收模式研究[J]. 中国科技论坛, 2012(1): 49-54.
- LIU Cong-hu, WANG Zhi-guo, FEI Zhi-min, TANG Juan, CHEN You-min. The green recycling model of used auto parts based on ASP network[J]. Forum on Science and Technology in China, 2012(1): 49-54.
- [58] 王珠, 李莉, 王岩, 庄铁军. 探索城市再生资源回

- 收利用的新型模式[J]. 再生资源与循环经济, 2011, 4(6): 23-27.
- WANG Zhu, LI Li, WANG Yan, ZHUANG Tie-jun. Search for a new type of urban resource recycling and utilization[J]. Recycling Research, 2011, 4(6): 23-27.
- [59] 郗永勤, 张大涛. 再生资源“互联网+回收”模式的构建[J]. 科技管理研究, 2018(23): 260-267.
- XI Yong-qin, ZHANG Da-tao. Construction of “Internet+recycling” mode for renewable resources[J]. Science and Technology Management Research, 2018(23): 260-267.
- [60] CUI Ji-rang, ZHANG Li-feng. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 158(2/3): 228-256.
- [61] WOOD J, CREEDY S, MATUSEWICZ R, REUTER M, et al. Secondary copper processing using Outotec Ausmelt TSL technology[J]. Proceedings of MetPlant, 2011: 460-467.
- [62] ANINDYA A, SWINBOURNE D R, REUTER M A, MATUSEWICZ R W, et al. Distribution of elements between copper and FeO-CaO-SiO slags during pyrometallurgical processing of WEEE[J]. 2013, 122(3): 165-173.
- [63] NAKAJIMA K, TAKEDA O, MIKI T, MATSUBAE K, NAGASAKA T. Thermodynamic analysis for the controllability of elements in the recycling process of metals[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(11): 4929-4936.
- [64] 唐谟堂, 唐朝波, 陈永明. 一种很有前途的低碳清洁冶金方法——重金属低温熔盐冶金[J]. 中国有色冶金, 2010, 39(4): 49-53.
- TANG Mo-tang, TANG Chao-bo, CHEN Yong-ming. A promising low carbon clean metallurgical method—Low-temperature molten salt metallurgy of heavy metal[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2010, 39(4): 49-53.
- [65] 刘 旸, 刘静欣, 秦 红. NaOH-NaNO₃-Air 体系低温碱性熔炼处理废弃电路板多金属粉末[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2015, 46(8): 2804-2811.
- LIU Yang, LIU Jing-xin, QIN Hong. Treatment of crushed metal enrichment of waste printed circuit board by low-temperature alkaline smelting in NaOH-NaNO₃-air system[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2015, 46(8): 2804-2811.
- [66] LIU Jing-xin, GUO Xue-yi. Conversion and distribution of lead and tin in NaOH-NaNO₃ fusion process[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2017, 48(2): 819-826.
- [67] 胡宇杰, 唐朝波, 唐谟堂, 杨建广, 陈永明, 杨声海, 何静. 一种再生铅低温清洁冶金的绿色工艺[J]. 有色金属(冶炼部分), 2013(8): 1-4.
- HU Yu-jie, TANG Chao-bo, TANG Mo-tang, YANG Jian-guang, CHEN Yong-ming, YANG Sheng-hai, HE Jing. A clean and green process of low-temperature for smelting of secondary lead[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2013(8): 1-4.
- [68] ATKINSON G B, NICKS L J. Leaching aluminum-superalloy melts with hydrochloric and sulfuric acids[J]. Conservation & Recycling, 1986, 9(2): 197-209.
- [69] 胡宇杰, 孙培梅, 李洪桂, 陈爱良. 废硬质合金的回收再生方法及研究进展[J]. 稀有金属与硬质合金, 2004, 32(3): 53-57.
- HU Yu-jie, SUN Pei-mei, LI Hong-gui, CHEN Ai-liang. Recovery and latest development for cemented carbide scrap[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2004, 32(3): 53-57.
- [70] ZENG Ling-wu. Sulfide minerals bio-oxidation of a low-grade refractory gold ore[J]. Materials Science Forum, 2018, 921: 157-167.
- [71] 汪家鼎, 陈家镛. 溶剂萃取手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- WANG Jia-ding, CHEN Jia-yong. Solvent extraction manual[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001.
- [72] ZHANG Lin-gen, XU Zhen-ming. A review of current progress of recycling technologies for metals from waste electrical and electronic equipment[J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 127: 19-36.
- [73] TAN K L, HAMEED B H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions[J]. Journal of Taiwan Institute Chemical Engineers, 2017, 74: 25-48.
- [74] FENG N C, FAN W, ZHU M L, GUO X Y. Adsorption of Cd²⁺ in aqueous solutions using KMnO₄-modified activated carbon derived from Astragalus residue[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018, 28(4): 794-801.
- [75] TIAN Q H, WANG X Y, MAO F F, GUO X Y. Adsorption performance of DMSA modified Fe₃O₄@SiO₂ core/shell magnetic nanocomposite for Pb²⁺ removal[J]. Journal of Central South University, 2018, 25(4): 709-718.
- [76] FENG N C, GUO X Y. Characterization of adsorptive capacity and mechanisms on adsorption of copper, lead and zinc by modified orange peel[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(5): 1224-1231.
- [77] TONG Q Y, TANG J D, LIU F, CHENG C T. Preparation of Graphene Oxide Modified Rice Husk for Cr(VI) Removal[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2019, 19(11):

- 7035-7043.
- [78] FAN L, ZHOU A L, ZHONG L R, ZHANG Z, LIU Y. Selective and effective adsorption of Hg(II) from aqueous solution over wide pH range by thiol functionalized magnetic carbon nanotubes[J]. *Chemosphere*, 2019, 226: 405-412.
- [79] KUMAR R, SHARMA R K, SINGH A P. Grafting of cellulose with N-isopropylacrylamide and glycidyl methacrylate for efficient removal of Ni(II), Cu(II) and Pd(II) ions from aqueous solution[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 219: 249-259.
- [80] SYED S. Recovery of gold from secondary sources—A review[J]. *Hydrometallurgy*, 2012, 115/116: 30-51.
- [81] DAS N, DAS D. Recovery of rare earth metals through biosorption: An overview[J]. *Journal of Rare Earths*, 2013, 31(10): 933-943.
- [82] 王成彦, 邱定蕃, 张寅生, 江培海. 矿浆电解法处理铋精矿的研究[J]. *有色金属*, 1995(3): 55-60.
WANG Cheng-yan, QIU Ding-fan, ZHANG Yan-sheng, JIANG Pei-hai. Study on treatment of bismuth concentrate by plasma electrolysis[J]. *Nonferrous Metals*, 1995(3): 55-60.
- [83] 吴青彦, 张贵清. 从镍电镀污泥回收的硫酸镍溶液的深度净化[J]. *有色金属科学与工程*, 2016, 7(5): 26-32.
WU Qing-yan, ZHANG Gui-qing. Deep purification of nickel sulfate solution recovered from nickel plating sludge[J]. *Science and Engineering of Nonferrous Metals*, 2016, 7(5): 26-32.
- [84] 孙冬. 锂离子电池梯次利用关键技术研究[D]. 上海: 上海大学, 2016.
SUN Dong. Research on key technologies of cascade utilization of lithium-ion batteries[D]. Shanghai: Shanghai University, 2016.
- [85] 郑旭, 林知微, 郭汾, 等. 动力电池梯次利用研究[J]. *电源技术*, 2019(3): 702-706.
ZENG Xu, LIN Zhi-wei, GUO Fen, et al. Study on cascade utilization of power battery[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2019(3): 702-706.
- [86] 姚江梅, 黄裕锋. 基于云服务平台的再制造技术RTS系统开发研究[J]. *计算机产品与流通*, 2019, 7: 94-95, 201.
YAO Jiang-mei, HUANG Yu-feng. Research and development of RTS system based on cloud service platform[J]. *Computer Products and Distribution*, 2019, 7: 94-95, 201.
- [87] 徐滨士, 刘世参, 史佩京, 邢忠, 谢建军. 汽车发动机再制造效益分析及对循环经济贡献研究[J]. *中国表面工程*, 2005, 18(1): 1-7.
XU Bin-shi, LIU Shi-can, SHI Pei-jin, XING Zhong, XIE Jian-jun. Benefit analysis of automobile engine remanufacturing and its contribution to circular economy[J]. *China Surface Engineering*, 2005, 18(1): 1-7.
- [88] 李明琨, 陈民昌, 何资帆. BC-MIG 焊在铝/钢异种金属增材制造工艺中的应用[J]. *中国设备工程*, 2019(5): 151-154.
LI Ming-kun, CHEN Min-chang, HE Zi-zhi. Application of BC-MIG welding in aluminum/steel heterogeneous metal additive manufacturing process[J]. *China Plant Engineering*, 2019(5): 151-154.
- [89] 关桥. 广义增材制造[J]. *机械工程导报*, 2012(11/12): 11-14.
GUAN Qiao. Generalized additive manufacturing[J]. *Journal of Mechanical Engineering*, 2012(11/12): 11-14.
- [90] Lakeman64. 动力电池回收特别急迫, 国外的经验能给我们哪些启示[EB/OL]. http://www.360doc.com/content/16/0106/06/22446303_525806061.shtml. 2016-01-06.
Lakeman64. Power battery recycling is particularly urgent, foreign experience can give us what enlightenment[EB/OL]. http://www.360doc.com/content/16/0106/06/22446303_525806061.shtml. 2016-01-06.
- [91] HAGELÜHEN C. Recycling of electronic scrap at Umicore precious metals refining[J]. *Acta Metallurgica Slovaca*, 2006, 12: 111-120.
- [92] HAGELÜKEN C. Recycling of electronic scrap at umicore's integrated metals smelter and refinery[J]. *World of Metallurgy-Erzmetall*, 2006, 59(3): 152-161.
- [93] REUTER M A, HUDSON C, VAN S A, HEISKANEN K, MESKERS C, HAGELVEN C. Metal recycling: Opportunities, limits, infrastructure[R]. A Report of the Working Group on the Global Metal Flows to the International Resource Panel, 2013.
- [94] BUEKENS A, YANG J. Recycling of WEEE plastics: A review[J]. *Journal of Material Cycles & Waste Management*, 2014, 16(3): 415-434.
- [95] BALDE C P, FORTI V, GRAY V, KUEHR R, STEGMANN P. The global e-waste monitor 2017: Quantities, flows and resources[Z]. United Nations University, International Telecommunication Union and International Solid Waste Association, 2017.
- [96] HOANG J, REUTER M A, MATUSEWICZ R, HUGHES S, PIRET N. Top submerged lance direct zinc smelting[J]. *Minerals Engineering*, 2009, 22(9/10): 742-751.
- [97] 桑德集团服务领域. 桑德系生态链[EB/OL]. <http://www.soundgroup.com/?service/type/271/id/280.html>. 2015-07-15.

- Sound Group Service field. Sander ecological chain [EB/OL]. <http://www.soundgroup.com/?service/type/271/id/280.html>. 2015-07-15.
- [98] 刘训兵, 欧阳剑君, 刘席卷. 一种硫酸锰的结晶方法及其产品: 中国, CN201811464337.2[P]. 2018-12-03.
LIU Xun-bin, OUYANG Jian-jun, LIU Xi-juan. Crystallization method of manganese sulfate and its product: China, CN201811464337.2[P]. 2018-12-03.
- [99] THEO L. Integrated recycling of non-ferrous metals at Boliden Ltd. Ronnskar smelter: Proceedings of the 1998 IEEE International Symposium on Electronics and the Environment. ISEE-1998 (Cat. No. 98CH36145)[Z]. IEEE, 1998: 42-47.
- [100] CHANCEREL P, ROTTER S. Recycling-oriented characterization of small waste electrical and electronic equipment[J]. Waste Management, 2009, 29(8): 2336-2352.
- [101] GUO Xue-yi, YAN Kang. Estimation of obsolete cellular phones generation: A case study of China[J]. Science of the Total Environment, 2017, 575: 321-329.
- [102] XUEYI Guo, SONGWEN Xiao, XIAO Xiao, QIHOU Li, RYOICHI Yamamoto. LCA case study for lead and zinc production by an imperial smelting process in China[J]. Int J LCA, 2002, 7(5): 276.
- [103] XIAO Xiao, SONGWEN Xiao, XUEYI Guo, KELONG Huang, RYOICHI Yamamoto. LCA case study of zinc hydro and pyro-metallurgical process in China[J]. The International Journal of Life Cycle Assessment, 2003, 8(3): 151-155.
- [104] 郭学益, 严康, 张婧熙, 黄国勇, 田庆华. 典型电子废弃物中金属资源开采潜力分析[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(2): 365-376.
GUO Xue-yi, YAN Kang, ZHANG Jing-xi, HUANG Guo-yong, TIAN Qing-hua. Exploitation potentiality analysis of metal resources in typical electronic waste[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(2): 365-376.
- [105] 郭学益, 张婧熙, 严康, 田庆华. 中国废旧电脑产生量及其金属存量分析研究[J]. 中国环境科学, 2017, 37(9): 3464-3472.
GUO Xue-yi, ZHANG Jing-xi, YAN Kang, TIAN Qing-hua. Analysis of the generation amount and the metal stock of obsolete computers in China[J]. China Environmental Science, 2017, 37(9): 3464-3472.
- [106] 江晓健, 刘静欣, 严康, 郭学益. 中国电子废弃物产生量预测及金属积存量特征分析[J]. 有色金属科学与工程, 2016, 7(5): 104-109.
JIANG Xiao-jian, LIU Jing-xin, YAN Kang, GUO Xue-yi. Prediction of electronic waste amount and metal cumulative amount features[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2016, 7(5): 104-109.
- [107] DENG Min, LI Zhi-lin, CHEN Xiao-yong. Extended hausdorff distance for spatial objects in GIS[J]. Int J Geogr Inf Sci, 2007, 4(21): 459-475.
- [108] 郭学益, 宋瑜, 王勇. 我国铜资源物质流分析研究[J]. 自然资源学报, 2008, 23(4): 665-673.
GUO Xue-yi, SONG Yu, WANG Yong. Substance flow analysis of copper resources in China[J]. Journal of Natural Resources, 2008, 23(4): 665-673.
- [109] CHEN Mao, JIANG Yang, CUI Zhi-xiang, WEI Chuan-dong, ZHAO Bao-jun. Chemical degradation mechanisms of magnesia-chromite refractories in the copper smelting furnace[J]. JOM, 2018, 70(11): 2443-2448.
- [110] MA Xiao-dong, ZHU Jin-ming, XU Hai-fa, WANG Geoff, LEE Hae-Geon, ZHAO Bao-jun. Reactions in the tuyere zone of ironmaking blast furnace[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2018, 49(1): 190-199.
- [111] GUO Xue-yi, LIU Jing-xin, QIN Hong, LIU Yang, TIAN Qing-hua, LI Dong. Recovery of metal values from waste printed circuit boards using an alkali fusion-leaching-separation process[J]. Hydrometallurgy, 2015, 156: 199-205.
- [112] SHUI Lang, CUI Zhi-xiang, MA Xiao-dong, RHAMDHANI M A, NGUYEN A V, ZHAO Bao-jun. Understanding of bath surface wave in bottom blown copper smelting furnace[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2016, 47(1): 135-144.
- [113] GUO Xue-yi, LIU Jing-xin. Optimization of low-temperature alkaline smelting process of crushed metal enrichment originated from waste printed circuit boards[J]. Journal of Central South University, 2015, 22(5): 1643-1650.
- [114] 田庆华, 李宇, 邓多, 郭学益. 电子废弃物中贵金属回收技术进展[J]. 贵金属, 2015, 36(1): 81-88.
TIAN Qing-hua, LI Yu, DENG Duo, GUO Xue-yi. Progress of precious metal recovery from waste electrical and electronic equipment[J]. Precious Metals, 2015, 36(1): 81-88.
- [115] 刘旸, 刘静欣, 江晓健, 郭学益. 废弃电路板中非金属组分的回收利用[J]. 有色金属科学与工程, 2015, 7(2): 1-7.
LIU Yang, LIU Jing-xin, JIANG Xiao-jian, GUO Xue-yi. Recycling of non-metallic fractions from waste printed circuit boards[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2015, 7(2): 1-7.
- [116] 郭学益, 田庆华, 刘静欣. 废弃电路板多金属粉末低温碱性熔炼—理论及工艺研究[J]. 北京: 冶金工业出版社,

- 2016.
- GUO Xue-yi, TIAN Qing-hua, LIU Jing-xin. Alkali fusion of multi-metal powder derived from WPCBs[J]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2016.
- [117] CHEN Mao, HOU Xinmei, CHEN Junhong, ZHAO Baojun. Phase equilibria studies in the $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O-CaO}$ system[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2016, 47(3): 1690–1696.
- [118] LIU Jing-xin, GUO Xue-yi. Conversion and distribution of lead and tin in NaOH-NaNO_3 fusion process[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2017, 48(2): 819–826.
- [119] 娄永刚, 郭学益, 田庆华. 中国铅锌工业发展探析[J]. 世界有色金属, 2015(4): 50–54.
- LOU Yong-gang, GUO Xue-yi, TIAN Qing-hua. Development of lead and zinc industry in China[J]. World Nonferrous Metal, 2015(4): 50–54.
- [120] HOU X, CHOU K, ZHAO B. Reduction kinetics of lead-rich slag with carbon in the temperature range of 1073 to 1473 K[J]. Journal of Mining and Metallurgy B, 2013, 49(2): 201–206.
- [121] LI Dong, GUO Xue-yi, XU Zhi-peng, TIAN Qing-hua, FENG Qi-ming. Leaching behavior of metals from copper anode slime using an alkali fusion-leaching process[J]. Hydrometallurgy, 2015, 157: 9–12.
- [122] LI Dong, GUO Xue-yi, XU Zhi-peng, XU Run-ze, FENG Qi-ming. Metal values separation from residue generated in alkali fusion-leaching of copper anode slime[J]. Hydrometallurgy, 2016, 165: 290–294.
- [123] GUO Xue-yi, XIN Yun-tao, WANG Hao, TIAN Qing-hua. Leaching kinetics of antimony-bearing complex sulfides ore in hydrochloric acid solution with ozone[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27(9): 2073–2081.
- [124] GUO Xue-yi, XIN Yun-tao, WANG Hao, TIAN Qing-hua. Mineralogical characterization and pretreatment for antimony extraction by ozone of antimony-bearing refractory gold concentrates[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27(8): 1888–1895.
- [125] GUO Xue-yi, XU Zhi-peng, TIAN Qing-hua, LI Dong. Optimization on lithium from the effluent obtained copper anode slime by low-temperature alkali fusion process[J]. Journal of Central South University, 2017, 24(7): 1537–1543.
- [126] TIAN Qing-hua, XIN Yun-tao, YANG Li, WANG Xue-hai, GUO Xue-yi. Theoretical simulation and experimental study of hydrolysis separation of SbCl_3 in complexation-precipitation system[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26(10): 2746–2753.
- [127] TIAN Qing-hua, WANG Heng-li, XIN Yun-tao, YANG Ying, LI Dong, GUO Xue-yi. Effect of selected parameters on stibnite concentrates leaching by ozone[J]. Hydrometallurgy, 2016, 165: 295–299.
- [128] GUO Xue-yi, YI Yu, SHI Jing, TIAN Qing-hua. Leaching behavior of metals from high-arsenic dust by $\text{NaOH-Na}_2\text{S}$ alkaline leaching[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26(2): 575–580.
- [129] TIAN Qing-hua, WANG Heng-li, XIN Yun-tao, LI Dong, GUO Xue-yi. Ozonation leaching of a complex sulfidic antimony ore in hydrochloric acid solution[J]. Hydrometallurgy, 2016, 159: 126–131.
- [130] 田庆华, 洪建邦, 辛云涛, 郭学益. 基于神经网络模型的含锑硫化矿氧化浸出行为预测[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(10): 2103–2111.
- TIAN Qing-hua, HONG Jian-bang, XIN Yun-tao, GUO Xue-yi. Prediction for oxidation leaching behavior of antimony containing sulfide ore based on artificial neural network model[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(10): 2103–2111.
- [131] LI Dong, GUO Xue-yi, TIAN Qing-hua, XU Run-ze, XU Zhi-peng, ZHANG Jing. Dearsenization of caustic solution by synthetic hydrocalumite[J]. Hydrometallurgy, 2016, 161: 1–6.
- [132] GUO Xue-yi, XU Zhi-peng, LI Dong, TIAN Qing-hua, XU Run-ze, ZHANG Zhen. Recovery of tellurium from high tellurium-bearing materials by alkaline sulfide leaching followed by sodium sulfite precipitation[J]. Hydrometallurgy, 2017, 171: 355–361.
- [133] LI Dong, GUO Xue-yi, TIAN Qing-hua, XU Zhi-peng, XU Run-ze, ZHANG Lei. Synthesis and application of Friedel's salt in arsenic removal from caustic solution[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 323: 304–311.
- [134] TIAN Qing-hua, DENG Duo, LI Yu, GUO Xue-yi. Preparation of ultrafine silver powders with controllable size and morphology[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018, 28(3): 524–533.
- [135] 郭学益, 田庆华. 高纯金属材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010.
- GUO Xue-yi, TIAN Qing-hua. High-pure metallic materials[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2010.
- [136] 郭学益, 许志鹏, 李 栋, 田庆华, 张 镇. 从碲渣中选择性分离与回收碲的新工艺[J]. 中国有色金属学报, 2018,

- 28(5): 1008–1015.
- GUO Xue-yi, XU Zhi-peng, LI Dong, TIAN Qing-hua, ZHANG Zhen. Novel process for selectively separating and recovering tellurium from tellurium slag[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2018, 28(5): 1008–1015.
- [137] GONG Q Q, GUO XY, LIANG S, WANG C, TIAN Q H. Study on the adsorption behavior of modified persimmon powder biosorbent on Pt(IV)[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2016, 13(1): 47–54.
- [138] LIANG Sha, GUO Xue-yi, Lautner Silke, Saake Bodo. Removal of hexavalent chromium by different modified spruce bark adsorbents[J]. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 2014, 34(4): 273–290.
- [139] 冯宁川, 郭学益, 梁 莎, 田庆华, 朱颜姝, 刘建平. 皂化改性橘子皮生物吸附剂对重金属离子的吸附[J]. *环境工程学报*, 2012, 6(5): 1467–1472.
- FENG Ning-chuan, GUO Xue-yi, LIANG Sha, TIAN Qing-hua, ZHU Yan-shu, LIU Jian-ping. Adsorption of heavy metal ions by saponified orange peel[J]. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2012, 6(5): 1467–1472.
- [140] 郭学益, 公琪琪, 梁 莎, 田庆华, 肖彩梅. 改性柿子生物吸附剂对铜和铅的吸附性能[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(2): 599–603.
- GUO Xue-yi, GONG Qi-qi, LIANG Sha, TIAN Qing-hua, XIAO Cai-mei. Adsorption properties of modified persimmon biosorbent on Cu^{2+} and Pb^{2+} [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(2): 599–603.
- [141] 冯宁川, 郭学益, 吕大雷. 橘子皮皂化交联改性及其对重金属离子的吸附[J]. *环境污染与防治*, 2013, 35(9): 19–23, 27.
- FENG Ning-chuan, GUO Xue-yi, LÜ Da-lei. Saponification and cross-linking modification of orange peel and its adsorption for heavy metal ions[J]. *Environmental Pollution and Control*, 2013, 35(9): 19–23, 27.
- [142] 郭学益, 肖彩梅, 梁 莎, 田庆华. 改性柿子粉吸附剂对 Cd^{2+} 的吸附性能[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2012, 43(2): 412–417.
- GUO Xue-yi, XIAO Cai-mei, LIANG Sha, TIAN Qing-hua. Adsorption of Cd^{2+} by chemically modified persimmon powder[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2012, 43(2): 412–417.
- [143] 郭学益, 梁 莎, 肖彩梅, 田庆华. MgCl_2 改性柑橘皮对水溶液中重金属离子的吸附性能[J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(9): 2270–2276.
- GUO Xue-yi, LIANG Sha, XIAO Cai-mei, TIAN Qing-hua. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by MgCl_2 modified orange peel[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(9): 2270–2276.
- [144] 郭学益, 梁 莎, 肖彩梅, 李晓静, 田庆华. MgCl_2 改性橘子皮对水溶液中镉镍的吸附性能[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2011, 42(7): 1841–1846.
- GUO Xue-yi, LIANG Sha, XIAO Cai-mei, LI Xiao-jing, TIAN Qing-hua. Adsorption of Cd^{2+} and Ni^{2+} from aqueous solutions by MgCl_2 modified orange peel[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2011, 42(7): 1841–1846.
- [145] 李晓静, 梁 莎, 郭学益. 生物吸附法从电子废弃物中回收贵金属的研究进展[J]. *贵金属*, 2010, 31(3): 64–69.
- LI Xiao-jing, LIANG Sha, GUO Xue-yi. Progress of precious metals recovery from electronic waste by biosorption[J]. *Precious Metals*, 2010, 31(3): 64–69.
- [146] 梁 莎, 郭学益, 田庆华, 冯宁川. 化学改性橘子皮对 Pb^{2+} 的吸附性能[J]. *北京工业大学学报*, 2010, 36(4): 528–533.
- LIANG Sha, GUO Xue-yi, TIAN Qing-hua, FENG Ning-chuan. Adsorption of Pb^{2+} by chemically modified orange peel[J]. *Journal of Beijing Technology University*, 2010, 36(4): 528–533.
- [147] LIU L, KEPLINGER O, ZIEGENHEIN T, SHEVCHENKO N, ECKERT S, YAN H J, LUCAS D. Euler-euler modeling and X-ray measurement of oscillating bubble chain in liquid metals[J]. *International Journal of Multiphase Flow*, 2019, 110: 218–237.
- [148] 郭学益, 王亲猛, 田庆华. 氧气底吹炼铜基础[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2018.
- GUO Xue-yi, WANG Qing-meng, TIAN Qing-hua. Fundament on copper smelting by oxygen bottom blowing process[M]. Changsha: Central South University Press, 2008.
- [149] WANG Qin-meng, GUO Xue-yi, WANG Song-song, LIAO Li-le, TIAN Qing-hua. Multiphase equilibrium modeling of oxygen bottom-blown copper smelting process[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2017, 27(11): 2503–2511.
- [150] SHUI L, CUI Z, MA X, RHAMDHANI A, NGUYEN A, ZHAO B. Mixing phenomena in a bottom blown copper smelter: A water model study[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2015, 46(3): 1218–1225.
- [151] LIU H, CUI Z, CHEN M, ZHAO B. Phase equilibrium study of the $\text{ZnO-FeO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ system at $p_{\text{O}_2} 10^{-8}$ atm[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2015, 47(2):

- 1113–1123.
- [152] JIANG X, CUI Z, CHEN M, ZHAO B. Study of plume eye in the copper bottom blown smelting furnace[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2019, 50: 782–789.
- [153] 郭学益, 王 双, 王亲猛, 闫书阳, 田庆华. 氧气底吹熔池熔炼过程气泡生长行为仿真研究[J]. *中国有色金属学报*, 2018, 28(6): 1204–1215.
- GUO Xue-yi, WANG Shuang, WANG Qin-meng, YAN Shu-yang, TIAN Qing-hua. Simulation research of bubble growth behavior in oxygen bottom blowing smelting process[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2018, 28(6): 1204–1215.
- [154] TIAN Miao, GUO Xue-yi. Thermodynamic considerations of copper complex resources smelting process[C]//DAVIS B, et al, eds. *Extraction 2018. The Minerals, Metals and Materials Series*, 2018: 585–597.
- [155] WANG Qin-meng, GUO Xue-yi. Investigation of the oxygen bottom blown copper smelting process[C]//DAVIS B, et al, eds. *Extraction 2018. The Minerals, Metals and Materials Series*, 2018: 445–461.
- [156] WANG Song-song, GUO Xue-yi. Thermodynamic modeling of oxygen bottom-blowing continuous converting process[C]//DAVIS B, et al, eds. *Extraction 2018. The Minerals, Metals and Materials Series*, 2018: 573–583.
- [157] 郭学益, 闫书阳, 王 双, 王亲猛, 田庆华. 数值模拟氧气底吹熔炼工艺参数优化[J]. *有色金属科学与工程*, 2017, 8(5): 21–25.
- GUO Xue-yi, YAN Shu-yang, WANG Shuang, WANG Qin-meng, TIAN Qing-hua. Numerical simulation and parameter optimization of oxygen bottom blowing smelting process[J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2017, 8(5): 21–25.
- [158] ZHOU Jun, ZHOU Jie-ming, CHEN Zhuo, MAO Yong-ning. Influence analysis of air flow momentum on concentrate dispersion and combustion in copper flash smelting furnace by cfd simulation[J]. *JOM*, 2014, 66(9): 1629–1637.
- [159] LIU Hongquan, CUI Zhixiang, CHEN Mao, ZHAO Baojun. Phase equilibria study of the ZnO-FeO-SiO₂-MgO system at pO₂ 10⁻⁸ atm[J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 2018, 127(4): 242–249.
- [160] WANG Qin-meng, GUO Xue-yi, TIAN Qing-hua. Copper smelting mechanism in oxygen bottom-blown furnace[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2017, 27(4): 946–953.
- [161] 郭学益, 王亲猛, 田庆华, ZHAO Baojun. 氧气底吹铜熔炼工艺分析及过程优化[J]. *中国有色金属学报*, 2016, 26(3): 689–698.
- GUO Xue-yi, WANG Qin-meng, TIAN Qing-hua, ZHAO Bao-jun. Analysis and optimization of oxygen bottom blowing copper smelting process[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2016, 26(3): 689–698.
- [162] 王亲猛, 郭学益, 田庆华, 廖立乐, 张永柱. 氧气底吹铜熔炼渣中多组元渣行为及渣型优化[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(6): 1678–1686.
- WANG Qin-meng, GUO Xue-yi, TIAN Qing-hua, LIAO Li-le, ZHANG Yong-zhu. Multicomponent slagging behavior and constitution optimization of slag in copper oxygen bottom blowing bath smelting process[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(6): 1678–1686.
- [163] WANG Qin-meng, GUO Xue-yi, TIAN Qing-hua, JIANG Tao, CHEN Mao, ZHAO Bao-jun. Effects of matte grade on the distribution of minor elements (Pb, Zn, As, Sb, and Bi) in the bottom blown copper smelting process[J]. *Metals*, 2017, 7(11): 502.
- [164] WANG Qin-meng, GUO Xue-yi, TIAN Qing-hua, JIANG Tao, CHEN Mao, ZHAO Bao-jun. Development and application of SKSSIM simulation software for the oxygen bottom blown copper smelting process[J]. *Metals*, 2017, 7(10): 431.
- [165] WANG Qin-meng, GUO Xue-yi, TIAN Qing-hua, CHEN Mao, ZHAO Bao-jun. Reaction mechanism and distribution behavior of arsenic in the bottom blown copper smelting process[J]. *Metals*, 2017, 7(8): 302.
- [166] XIANG Yang, BAI Zhi-ming, ZHANG Shu-fang, SUN Yan, WANG Shun-lan, WEI Xiao-bin, MO Wen-shi, LONG Jia-le, LIU Zhen-xiang, YANG Chao, ZHENG Lin-lin, GUO Xue-yi, WANG Xiao-yang, MAO Fang-fang, FENG Ning-chuan. Lead adsorption, anticoagulation and in vivo toxicity studies on the new magnetic nanomaterial Fe₃O₄@SiO₂@DMSA as a hemoperfusion adsorbent[J]. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 2017, 13(4): 1341–1351.
- [167] YU Da-wei, CHATTOPADHYAY K. Numerical simulation of copper recovery from converter slags by the utilisation of spent potlining (SPL) from aluminium electrolytic cells[J]. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 2016, 55: 251–260.
- [168] 郭学益, 闫书阳, 王亲猛, 王松松, 田庆华. 富氧熔炼烟气中三氧化硫的形成与抑制[J]. *中国有色金属学报*, 2018, 28(10): 2077–2085.
- GUO Xue-yi, YAN Shu-yang, WANG Qin-meng, WANG Song-song, TIAN Qing-hua. Tormation and inhibition of SO₃

- in oxygen-enriched smelting flue gas[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2018, 28(10): 2077–2085.
- [169] 王亲猛, 郭学益, 廖立乐, 田庆华, 张永柱. 氧气底吹炼铜多组元造钎行为及组元含量的映射关系[J]. *中国有色金属学报*, 2016, 26(1): 188–196.
- WANG Qin-meng, GUO Xue-yi, LIAO Li-le, TIAN Qing-hua, ZHANG Yong-zhu. Mapping relationship between multicomponent matte forming behavior and content in copper oxygen bottom blowing bath smelting process[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2016, 26(1): 188–196.
- [170] WANG Jia-wen, LIU Bin, LIU C T, LIU Yong. Strengthening mechanism in a high-strength carbon-containing powder metallurgical high entropy alloy[J]. *Intermetallics*, 2018, 102: 58–64.
- [171] ZHOU Rui, CHEN Gang, LIU Bin, WANG Jia-wen, HAN Liu-liu, LIU Yong. Microstructures and wear behaviour of $(\text{FeCoCrNi})_{1-x}(\text{WC})_x$ high entropy alloy composites[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2018, 75: 56–62.
- [172] LIU Yong, LI Xiao-feng, ZHOU Jian-hua, FU Kun, WEI Wei, DU Meng, ZHAO Xin-fu. Effects of Y_2O_3 addition on microstructures and mechanical properties of WC-Co functionally graded cemented carbides[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2015, 50: 53–58.
- [173] CAO Yuan-kui, LIU Yong, LIU Bin, ZHANG Wei-dong. Precipitation behavior during hot deformation of powder metallurgy Ti-Nb-Ta-Zr-Al high entropy alloys[J]. *Intermetallics*, 2018, 100: 95–103.
- [174] GUO Xue-yi, CAO Xiao, HUANG Guo-yong, TIAN Qing-hua, SUN Hong-yu. Recovery of lithium from the effluent obtained in the process of spent lithium-ion batteries recycling[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 198: 84–89.
- [175] HUANG Guo-yong, GUO Xue-yi, CAO Xiao, TIAN Qing-hua, SUN Hong-yu. 3D network single-phase $\text{Ni}_0.9\text{Zn}_0.1\text{O}$ as anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2016, 28: 338–345.
- [176] GUO Xue-yi, WANG Wei-jia, YANG Ying, TIAN Qing-hua. Designing a large scale synthesis strategy for high quality magnetite nanocrystals on the basis of a solution behavior regulated formation mechanism[J]. *Cryst Eng Comm*, 2016, 18(47): 9033–9041.
- [177] WANG Yi-qiang, LIU Bin, YAN Kun, WANG Min-shi, Saurabh Kabra, Yulung, Chiu, David Dye, Peter D. Lee, LIU Yong, CAI Biao. Probing deformation mechanisms of a FeCoCrNi high-entropy alloy at 293 and 77 K using in situ neutron diffraction[J]. *Acta Materialia*, 2018, 154(1): 79–89.
- [178] ZHU Yi-rong, HUANG Zhao-dong, HU Zhong-liang, XI Liu-jiang, JI Xiao-bo, LIU Yong. 3D interconnected ultrathin cobalt selenide nanosheets as cathode materials for hybrid supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 269(10): 30–37.
- [179] CAI Biao, LIU Bin, KABRA S, WANG Yi-qiang, YAN Kun, LEE P D, LIU Yong. Deformation mechanisms of Mo alloyed FeCoCrNi high entropy alloy: In situ neutron diffraction[J]. *Acta Materialia*, 2017, 127(1): 471–480.
- [180] ZHAO Ying-xin, FANG Qi-hong, LIU You-wen, WEN Pi-hua, LIU Yong. Creep behavior as dislocation climb over NiAl nanoprecipitates in ferritic alloy: The effects of interface stresses and temperature[J]. *International Journal of Plasticity*, 2015, 69: 89–101.
- [181] GUO Xue-yi, WANG Wei-jia, YANG Ying, TIAN Qing-hua, XIANG Yang, SUN Yan, BAI Zhi-ming. Magnetic nano capture agent with enhanced anion internal layer diffusion performance for removal of arsenic from human blood[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 470: 296–305.
- [182] GUO Xue-yi, WANG Wei-jia, YUAN Xiu-hong, YANG Ying, TIAN Qing-hua, XIANG Yang, SUN Yan, BAI Zhi-ming. Heavy metal redistribution mechanism assisted magnetic separation for highly-efficient removal of lead and cadmium from human blood[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 536: 563–574.
- [183] ZHENG Jun-chao, YANG Zhuo, HE Zhen-jiang, TONG Hui, YU Wan-jing, ZHANG Jia-feng. In situ formed $\text{LiNi}_0.8\text{Co}_0.15\text{Al}_0.05\text{O}_2@ \text{Li}_4\text{SiO}_4$ composite cathode material with high rate capability and long cycling stability for lithium-ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2018, 53: 613–621.
- [184] GUO Xue-yi, YANG Chen-lin, HUANG Guo-yong, MOU Qin-yao, ZHANG Hong-mei, HE Bing-kun. Design and synthesis of CoFe_2O_4 quantum dots for high-performance supercapacitors[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 764: 128–135.
- [185] GAO Jing, YANG Ying, YAN Jing-yuan, et al. Graphene oxide as stable electrocatalytic substrate for solid-state bifacial dye-sensitized solar cells[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 764: 482–498.
- [186] GUO Xue-yi, YANG Chen-lin, HUANG Guo-yong, HE Bing-kun. High-performance supercapacitors based on flower-like $\text{Fe}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ electrodes[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 735: 184–192.

- [187] TIAN Qing-hua, WANG Xiang, HUANG Guo-yong, GUO Xue-yi. Nanostructured (Co, Mn)₃O₄ for high capacitive supercapacitor applications[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2017, 12(214): 1–7.
- [188] HUANG Guo-yong, GUO Xue-yi, CAO Xiao, TIAN Qing-hua, SUN Hong-yu. Formation of graphene-like 2D spinel MnCo₂O₄ and its lithium storage properties[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 695: 2937–2944.
- [189] SI Xiao, CUI Jia-rui, YI Peng-fei, YANG Ying, GUO Xue-yi. Insight into electrochemical properties of Co₃O₄-modified magnetic polymer electrolyte[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 144: 221–227.
- [190] ZHANG Jia-feng, WANG Jian-long, CHEN He-zhang, ZHANG Bao, GUO Xue-yi, ZHENG Jun-chao, SHEN Chao. Preparation and characterization of LiFePO₄/C composite doped with various metals[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2014, 43(1): 172–177.
- [191] HUANG Qun, LIU Jia-tu, ZHANG Li, XU Sheng, CHEN Li-bao, WANG Peng, IVEY D G, WEI Wei-feng. Tailoring alternating heteroepitaxial nanostructures in Na-ion layered oxide cathodes via an in-situ composition modulation route[J]. *Nano Energy*, 2018, 44: 336–344.
- [192] MA Cheng, DAI Kuan, HOU Hong-shuai, JI Xiao-bo, CHEN Li-bao, IVEY D G, WEI Wei-feng. High ion-conducting solid-state composite electrolytes with carbon quantum dot nanofillers[J]. *Advanced Science*, 2018, 5(5): 1700996.
- [193] DING Zheng-ping, ZHANG Da-tong, FENG Yi-ming, ZHANG Fan, CHEN Li-bao, DU Yong, IVEY D G, WEI Wei-feng. Tuning anisotropic ion transport in mesocrystalline lithium orthosilicate nanostructures with preferentially exposed facets[J]. *NPG Asia Materials*, 2018, 10: 606–617.
- [194] WEI Wei-feng, CHEN Li-bao, PAN An-qiang, IVEY D G. Roles of surface structure and chemistry on electrochemical process in lithium-rich layered oxide cathodes[J]. *Nano Energy*, 2016, 30: 580–602.
- [195] ZHAO Ying, LIU Jia-tu, WANG Shuang-bao, JI Ran, XIA Qing-bing, DING Zheng-ping, WEI Wei-feng, LIU Yong, WANG Peng, IVEY D G. Surface structural transition induced by gradient polyanion-doping in Li-rich layered oxides: Implications for enhanced electrochemical performance[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26: 4760–4767.
- [196] WANG Xiao-wei, GUO Hai-peng, LIANG Ji, ZHANG Jia-feng, ZHANG Bao, WANG Jia-zhao, LUO Wen-bin, LIU Hua-kun, DOU Shi-xue. An integrated free-standing flexible electrode with holey-structured 2D bimetallic phosphide nanosheets for sodium-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(26): 1801016.
- [197] ZHANG Jia-feng, WEI Han-xin, CAO Yang, PENG Chun-li, ZHANG Bao. Hierarchical LiMnPO₄·Li₃V₂(PO₄)₃/rGO nanocomposites as superior-rate and long-life cathodes for lithium ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 769: 332–339.
- [198] ZHANG Jia-feng, WANG Xiao-wei, ZHANG Bao, TONG Hui. Porous spherical LiMnPO₄·2Li₃V₂(PO₄)₃/C cathode material synthesized via spray-drying route using oxalate complex for lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 180: 507–513.
- [199] ZHANG Jia-feng, WANG Xiao-wei, ZHANG Bao, PENG Chun-li, TONG Hui, YANG Zhan-hong. Multicore-shell carbon-coated lithium manganese phosphate and lithium vanadium phosphate composite material with high capacity and cycling performance for lithium-ion battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 169: 462–469.
- [200] GUO Xue-yi, DENG Duo, TIAN Qing-hua, JIAO Cui-yan. One-step synthesis of micro-sized hexagon silver sheets by the ascorbic acid reduction with the presence of H₂SO₄[J]. *Advanced Powder Technology*, 2014, 25(3): 865–870.
- [201] ZHANG Wei-dong, LIU Yong, LIU Bin, LI Xiao-feng, WU Hong, QIU Jing-wen. A new titanium matrix composite reinforced with Ti-36Nb-2Ta-3Zr-0.35O wire[J]. *Materials & Design*, 2017, 117(5): 289–297.
- [202] HUANG Qian-li, LI Xue-zhong, ELKHOOLY T A, LIU Xu-jie, ZHANG Ran-ran, WU Hong, FENG Qing-ling, LIU Yong. The Cu-containing TiO₂ coatings with modulatory effects on macrophage polarization and bactericidal capacity prepared by micro-arc oxidation on titanium substrates[J]. *Colloids and Surfaces B*, 2018, 170: 242–250.
- [203] CAO Yuan-kui, ZENG Fan-pei, LIU Bin, LIU Yong, LU Jin-zhong, GAN Zi-yang, TANG Hui-ping. Characterization of fatigue properties of powder metallurgy titanium alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2016, 654: 418–425.
- [204] YANG Chao, SONG Min, LIU Yong, NI Song. Evidence for a transition in deformation mechanism in nanocrystalline pure titanium processed by high-pressure torsion[J]. *Philosophical Magazine*, 2016, 96(16): 1–11.
- [205] LIU Yan-bin, LIU Yong, ZHAO Zhong-wei, CHEN Yan-hui, TANG Hui-ping. Effect of addition of metal carbide on the oxidation behaviors of titanium matrix composites[J].

Journal of Alloys and Compounds, 2014, 599: 188–194.
[206] ZHANG Tuo-yang, LIU Yong, SANDERS D G, LIU Bin,
ZHANG Wei-dong, ZHOU Can-xu. Development of

fine-grain size titanium 6Al-4V alloy sheet material for low
temperature superplastic forming[J]. Materials Science and
Engineering A, 2014, 608: 265–272.

Progress in research and application of non-ferrous metal resources recycling

GUO Xue-yi^{1,2}, TIAN Qing-hua^{1,2}, LIU Yong³, YAN Hong-jie⁴, LI Dong^{1,2}, WANG Qin-meng^{1,2}, ZHANG Jia-feng¹

- (1. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China;
2. Research Institute of Resource Recycling, Central South University, Changsha 410083, China;
3. Powder Metallurgy Research Institute, Central South University, Changsha 410083, China;
4. School of Energy Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Non-ferrous metals are the basic materials for the development of the national economy and the strategic materials for the national defense industry and the new technological revolution. Non-ferrous metallurgy faces serious resource, energy and environment problems, which has become a bottleneck for the sustainable development of non-ferrous metal industry in China. Non-ferrous metal resource recycling is an important component of the development of national strategic emerging industries and an effective way to promote the sustainable development of non-ferrous metals industry. In this paper, the discipline and theoretical basis of non-ferrous metal resources recycling are systematically introduced, the recycling methods of non-ferrous metal resources are elaborated, and the application progresses of resource recycling technology at home and abroad are analyzed. The innovative researches of Research Institute of Resource Recycling at Central South University on the green circulation of “urban mine”, the clean recycling of rare metals, resource recycling process enhancement and material recycling are introduced in detail. Finally, the future development of the non-ferrous metal resource recycling is prospected.

Key words: non-ferrous metals; sustainable development; resources recycling; future development

Foundation item: Project(51234009) supported by the State Key Program of National Natural Science of China; Project(2014DFA90520) supported by the International Scientific and Technological Cooperation Program of China; Project(51620105013) supported by the Funds for International Cooperation and Exchange of the National Natural Science Foundation of China; Project(51874371) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(51922108) supported by the National Natural Science Foundation for Outstanding Young Scientists of China; Projects(51604303, 51904351) supported the National Natural Science Foundation for Young Scientists of China; Project(2019SK2061) supported by the Key Program of Research and Development of Hunan Province, China

Received date: 2019-07-10; **Accepted date:** 2019-08-22

Corresponding author: GUO Xue-yi; Tel: +86-731-88877863; E-mail: xyguo@csu.edu.cn

(编辑 龙怀中)