文章编号:1004-0609(2011)05-1192-07

从废旧锂离子电池中分离回收钴镍锰

陈 亮¹, 唐新村^{1,2}, 张 阳¹, 瞿 毅¹, 王志敏¹

(1. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083; 2. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要:提出一种新型的从废旧锂离子电池中分离回收钴镍锰的工艺。该工艺采用物理擦洗-稀酸搅拌浸出的方法分离集流体与活性物质,采用 H₂SO₄+H₂O₂ 为浸出剂对活性物质进行浸出,然后采用黄钠铁矾法去除浸出液中的铁,再采用 N902 萃取分离铜,通过水解沉淀法除铝,最后采用碳酸盐共沉淀法制备镍钴锰碳酸盐前躯体。结果表明:最优浸出条件为液固比 10:1、H₂SO₄ 浓度 2.5 mol/L、H₂O₂ 加入量 2.0 mL/g(粉料)、温度 85 、浸出时间 120 min;在此条件下,钴、镍和锰的浸出率分别达到 97%、98%和 96%;除去浸出液中的铁、铜和铝后,钴、镍和锰的损失率分别为 1.5%、0.57%和 4.56%;总体来说,废旧锂离子电池中钴、镍和锰的回收率均可以达到 95%。 关键词:废旧锂离子电池;浸出;萃取;N902;回收

中图分类号:TM 912.9;X 705 文献标志码:A

Separation and recovery of Ni, Co and Mn from spent lithium-ion batteries

CHEN Liang¹, TANG Xin-cun^{1, 2}, ZHANG Yang¹, QU Yi¹, WANG Zhi-min¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: A novel process was developed for the separation and recovery of nickel, cobalt and manganese from the lithium-ion secondary batteries. In this process, stirring-scrubbing and dilute acid leaching are used to separate the active materials from current collectors. The Fe^{3+} ion in the leach liquor was removed using sodium jarosite method, then the copper was extracted by N902, and the aluminum was selectively precipitated as aluminum hydroxide. Finally, the pure Ni_xCo_yMn_z ternary system precursor was prepared using carbonate co-precipitation method. The results show that the optimum conditions include liquid/solid ratio of 10:1, H_2SO_4 concentration of 2.5 mol/ L, H_2O_2 addition of 2.0 mL/g(powder), leaching time of 120 min and leaching temperature of 85 , under which the leaching rates of Ni, Co and Mn are 97%, 98% and 96%, respectively. After the removal of iron, copper and aluminum in the leach liquor, the loss rates of Ni, Co and Mn are 1.5%, 0.57% and 4.56%, respectively. Overall, 95% of Ni, Co and Mn can be recovered from the spent lithium-ion batteries.

Key words: spent lithium-ion batteries; leaching; extraction; N902; recovery

锂离子电池自 1990 年实现商业化以来,以其具有 能量密度大、质量轻、寿命长且无记忆性等诸多优点, 被广泛应用于移动电话、笔记本电脑和照相机等便携 式电子设备中。据统计,2000 年全球锂离子电池生产 量达到 5 亿只,预计 2010 年产量将超过 46 亿只^[1]。 由于技术和经济等方面的原因,目前锂电池回收率很 低,大量废旧锂电池被遗弃,给环境造成巨大威胁和 污染,同时对资源也是一种浪费,分析表明:锂离子 电池中含钴 5%~20%、锂 5%~7%、镍 5%~10%^[2-3]。 因此,如何在治理"电池污染"的同时,实现废旧电池 有色金属资源尤其是钴的综合循环回收,已成为社会 关注的热点难题。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20876178);中南大学粉末冶金国家重点实验室开放课题

收稿日期:2010-08-25;修订日期:2010-11-22

通信作者:唐新村,副教授,博士;电话:0731-88836961;E-mail:tangxincun@163.com

目前,世界各国对锂离子电池中有价金属钴的回 收与电池材料的再生工艺研究很多, LI 等^[4]先用超声 清洗分离集流体与活性物质,并使用高浓度盐酸浸出, 沉淀回收钴;LIU 等^[5]采用有机溶剂浸泡极片,使集 流体与活性材料分离,通过高温固相法重新合成 $LiCoO_2$; LEE 等^[6]使用两级热处理两级过筛后高温煅 烧的方法预选活性物质,分别采用 HNO₃和 HNO₃-H₂O₂ 体系对筛后活性物质浸出; WANG 等^[7] 采用盐酸浸出,高锰酸钾氧化沉锰,丁二酮肟萃取镍, 氢氧化钠沉淀回收钴。由于以上研究实际应用效果欠 佳,一般不具备经济可行性。造成这一局面的原因一 方面是废旧锂离子电池拆分过程效率低,集流体与活 性物质分离过程能耗大,成本较高,环境污染严重; 另外一方面是 LiNiO₂、LiMn_xNi_yCo_{1-x-y}O₂和 LiMn₂O₄ 等替代品也逐渐进入市场[8-9],使回收锂电池中钴的同 时不得不进行多种金属如锰和镍的分离。

针对废旧锂离子电池回收工艺中所面对的上述问题,本文作者试图寻求一条回收效率高、经济合理、 且环境友好的废旧锂离子电池的回收工艺。

1 实验

1.1 实验材料

实验所用的粉料来自湖南某废旧锂电池拆解厂。 对回收的大量废旧锂电池进行手工拆壳和电池芯粉 碎,经过预处理后获得活性粉料,其主要化学成分如 表1所列,其 XRD 谱如图1所示。

表1 粉料金属成分含量

Table 1	Metal co	ompositio	n of pow	der (mass	fraction	, %)
Со	Li	Al	Cu	Fe	Mn	Ni
26.77	3.34	5.95	1.24	3.76	1.1	0.34

1.2 实验原理与方法

锂离子电池中,正极活性物质或负极活性物质通 常是与溶于 NMP 的有机粘结剂(如 PVDF)调浆后涂覆 在金属集流体上制成薄膜电极。将活性物质和集流体 进行分离主要有以下 3 条途径 :1) 高温分解或溶解粘 结剂^[10];2) 溶解集流体^[11-12];3)破坏接触界面^[13]。本 文作者采用手工除去塑料及金属外壳,取出电芯,将 电芯机械破碎至 1~5 mm,破碎后的电芯置于热水中 搅拌擦洗,过滤烘干后过筛,分出大部分活性物质。

通过稀酸局部溶蚀集流体表面和活性物质,造成 表面缺陷,再通过搅拌擦洗作用使残留的活性物质从



图 1 粉料的 XRD 谱 Fig.1 XRD pattern of powdered materials

电极集流体上脱落,二次过筛后实现其与正负极集流体分离。铝箔、铜箔经洗涤、干燥后可直接作为产品 回收,两次筛分的活性粉体合并经进一步处理回收有 价组分。

$$2Al+3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3+3H_2\uparrow$$
(1)
$$4LiCoO_2+6H_2SO_4 \rightarrow 2Li_2SO_4+4CoSO_4+6H_2O+O_2\uparrow$$
(2)

本实验采用 H₂SO₄+ H₂O₂ 浸出废旧锂电池中的活 性物质,浸出过程中发生的反应为

$$2\text{LiCoO}_{2}+3\text{H}_{2}\text{SO}_{4}+\text{H}_{2}\text{O}_{2}\rightarrow 2\text{CoSO}_{4}+\text{O}_{2}\uparrow + \text{Li}_{2}\text{SO}_{4}+4\text{H}_{2}\text{O}$$
(3)

浸出后的滤液中含有 Fe³⁺、Cu²⁺、Al³⁺等杂质,本 实验采用黄钠铁矾法除铁^[14],其反应式为

$$Fe_{2}(SO_{4})_{3} + 12H_{2}O + Na_{2}SO_{4} \rightarrow Na_{2}Fe_{6}(SO_{4})_{4}(OH)_{12}\downarrow + 6H_{2}SO_{4}$$
(4)

目前市场上流行多种铜的特效萃取剂,如 LIX 系 列、Cyanex 系列等。由实验选用的萃取剂为 N902。 相对于这些萃取剂而言,虽然 N902 萃取铜的 pH 值范 围和萃取容量相对较小,但其价格相对便宜,适合大 规模的工业化生产^[15]。实验结果表明:N902 对铜具 有很强的选择性,且反萃性能优良,有利于实现产业 化。萃余液经水解沉淀除铝后,通过碳酸盐共沉淀法 制备三元锂离子电池正极材料前躯体。综上所述,实 验工艺流程如图 2 所示。

1.3 分析方法

试样中钴以及其余元素的液相分析采用 PS-6 等离子原子发射光谱 ICP-AES, pH 值测定使用 PHS-3C 型 pH 计,物相分析采用日本 RigakuD 型 X 射线衍射仪。

中国有色金属学报

2 结果讨论

2.1 活性物质与集流体的分离

将破碎后的电芯碎片加入热水中机械搅拌,过滤 烘干后进行第一次振动筛分,分离出的粉体材料留作 他用。取一定量筛上碎料,置于一定浓度的稀硫酸溶 液中机械搅拌浸泡,控制试验温度为 25 ,转速为 400 r/min,液固比为 10:1,搅拌时间为 60 min,考察 硫酸浓度对活性物质与集流体分离的影响。反应结束 后过滤溶液,用热水多次淋洗渣相,滤液和洗液合并 送入下段浸出工序;渣相用孔径为 180 µm(80 目)筛子 进行筛分,筛上产物为铝箔和铜箔;筛下产物经过滤、 干燥得到活性粉料。不同硫酸浓度对试样溶解性的影 响如表 2 所列。

由表 2 可知,筛上碎料中活性物质与铝箔、铜箔 得到有效分离时的最佳硫酸浓度为 0.5 mol/L。在筛上 碎料的浸出过程中,除了有少量铝浸出外,还有少量

的铜浸出。这可能是由于铜箔上的石墨化碳很容易脱 落,铜箔表面被氧化生成氧化铜而溶于稀硫酸。

表 2 不同硫酸浓度对试样溶解性的影响

Table 2 Effects of different H_2SO_4 concentration on solubilityof sample

$(U SO)/(m - 1 U^{-1})$	Ion concentration $/(g \cdot L^{-1})$			
$c(H_2SO_4)/(MOFL)$	Co	Cu	Al	
0.125	1.89	0.25	0.85	
0.25	2.72	0.035	1.83	
0.50	5.47	0.04	3.56	
0.75	6.23	0.05	5.54	

2.2 还原酸浸

每次试验使用 10 g 活性粉料,粉末平均粒径为 0.178 mm,固定搅拌速度为 400 r/min,分别考察反应 温度和时间、硫酸浓度、双氧水加入量、液固比对浸



图 2 废旧锂电池有价金属回收流程图

Fig.2 Flowsheet for recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries

出率的影响。

2.2.1 反应温度和时间对浸出过程的影响

在硫酸浓度 2.5 mol/L、加入 H₂O₂1.0 mL/g(粉料)、 液固比 10:1 的条件下进行试验,考察温度和时间对活 性粉料浸出效果的影响,结果如图 3~5 所示。



图 3 浸出温度和时间对钴浸出率的影响

Fig.3 Effects of temperature and time on leaching rate of Co



Fig.4 Effects of temperature and time on leaching rate of Ni



图 5 浸出温度和时间对锰浸出率的影响

Fig.5 Effects of temperature and time on leaching rate of Mn

从图 3~5 中可以看出,粉末中钻、镍和锰的浸出 速率随反应温度的升高和反应时间的延长而提高。酸 浸过程中,粉末的溶解为固-液非均相反应,温度的 升高对浸出过程的化学反应速率和扩散速率都有促进 作用。25 时,钻、镍和锰的浸出率都不高;当温度 升至 85 后,随着温度的增加,浸出率的变化较小。 反应 60 min 时,钻、镍和锰浸出率急剧增加;反应 120 min 后,钻、镍和锰浸出率增加趋势变缓。因此, 综合考虑三者的浸出效果和能耗的损失,选择浸出反 应温度为 85 ,反应时间为 120 min。

2.2.2 硫酸浓度对浸出过程的影响

在温度 85 、时间 120 min、加入 H₂O₂1.0 mL/g(粉 料)、液固比 10:1 的条件下进行试验,考察硫酸浓度 对活性粉料浸出效果的影响,结果如图 6 所示。







从图 6 中可以看出,粉末的钴、镍和锰浸出率随 硫酸浓度的增加而升高,当硫酸浓度为 2.5 mol/L 时, 钴、镍和锰浸出率趋于平缓,钴、镍和锰浸出率分别 为 92.3%、93.5%和 90.1%;继续增加硫酸浓度,浸出 率增加不大,故选择硫酸浓度为 2.5 mol/L。

2.2.3 双氧水加入量对浸出过程的影响

在硫酸浓度 2.5 mol/L、温度 85 、时间 120 min、 液固比 10:1 的条件下进行试验,考察双氧水加入量对 活性粉料浸出率的影响,结果如图 7 所示。

从图 7 中可以看出,粉末中钴、镍和锰的浸出率 随双氧水加入量的增加而增大。当不加双氧水时,浸 出率始终低于 60%,此时 LiCoO₂发生的是自身氧化 还原反应,反应方程如式(3)所示。加入双氧水后,反 应方程如式(4)所示,双氧水的加入大大促进了 LiCoO₂ 的溶解,提高了活性粉料的浸出率和溶解速率。当双 氧水加入量大于 2.0 mL/g(粉料)后,继续增加其用量,



图 7 双氧水加入量对浸出率的影响

 $\label{eq:Fig.7} {\ \ Effect of H_2O_2 amount on leaching rate}$

对钴、镍和锰浸出率的影响都非常小,此时钴、镍和 锰的浸出率分别为 95.6%、 96.1%和 93.5%。 2.2.4 液固比加入量对浸出过程的影响

在硫酸浓度 2.5 mol/L、温度 85 、时间 120 min、 加入 H₂O₂ 2.0 mL/g(粉料)的条件下进行试验,考察液 固比对活性粉料浸出效果的影响,结果如图 8 所示。

从图 8 中可以看出,粉末中钻、镍和锰的浸出率 随液-固比的增加而增大。当液-固比增加时,溶解一 定量固体的溶液体积增大,主体溶液中反应生成物的 浓度也随之降低。反应生成物浓度梯度减小可提高溶 液中新生成产物的扩散速率,从而有利于粉末的溶解; 但液-固比过高时,则要求反应容器较大,增加了浸 出工序的负担,同时又必然降低了浸出液的溶度,对 回收工艺不利。因此,选择合适的液-固比为 10:1。

通过对影响浸出各因素的考察,综合考虑经济、



图 8 液固比对浸出率的影响

Fig.8 Effect of ratio of liquid to solid on leaching rate

能耗及反应容器体积等原因,选择最佳浸出条件如下: 2.5 mol/L 硫酸、2.0 mL H₂O₂/g 粉料、120 min、85 、 液固比 10:1。在最佳浸出条件下,钴、镍和锰的浸出 率分别为 97%、98%和 96%,终点 pH 值为 0.5~0.8, 各元素在浸出液中的质量浓度见表 3。

表 3 浸出液中各离子的质量浓度

Table 3 Mass concentrations of ions in leaching solution (g/L)

Co	Al	Cu	Fe	Mn	Ni
20.58	3.46	1.84	3.6	2.24	0.54

2.3 浸出液的净化

2.3.1 黄钠铁矾法除铁

将浸出液预中和调节 pH 值至 1.0 后,加热至 95 ,再缓慢加入质量分数为 10%的 NaOH 溶液调节 pH 值至 1.7~1.9,反应 2 h 后调节终点 pH 至 3.0~3.5,除 铁后溶液中铁离子含量为 0.006 g/L。结果表明,采用 黄钠铁矾法除铁时,钴的回收率较高,铁的除去率为 99.9%,而钴、镍和锰的损失率均小于 1%。

2.3.2 N902 萃取除铜

1) 水相 pH 值对 N902 萃取铜的影响

萃取剂 N902 为酸性萃取剂,在萃取过程中会产 生大量的 H⁺,且浸出过程是在硫酸过量的条件下进行 的,因此浸出液也具有一定的酸度。为了达到最优的 分离效果,需将水相的 pH 调节至最适合萃取的范围。 在固定萃取剂组成(体积分数)为 10%N902+90%璜化 煤油、O/A 为 1:1 的条件下进行试验,考察水相不同 pH 值对 N902 萃取性的影响,结果如图 9 所示。

由图 9 可知,水相 pH 值对 N902 萃取铜的影响较大,随着水相 pH 值的增加,铜萃取率上升明显; pH



图 9 pH 值对 N902 萃取性的影响

Fig.9 Effect of pH value on extraction property of N902

值大于 1.25 后,铜萃取率的增加趋于缓慢,此时铜的 萃取率为 97.72%,钴、镍、锰和铝的萃取率分别为 0.82%、0.31%、1.9%和 0.53%;继续增加 pH 值时, 铜萃取率缓慢上升,同时大量的钴、镍、锰和铝将进 入有机相,达不到萃取分离的目的,故选择萃取水相 pH 值为 1.25。

2) N902 体积分数对萃取铜的影响

在料液初始 pH 值为 1.25、O/A 为 1:1 的条件下进 行试验,考察 N902 浓度对萃取铜的影响,结果如图 10 所示。



图 10 N902 含量对萃取率的影响

Fig.10 Effect of N902 content on extraction

由图 10 可知,铜萃取率随 N902 用量的增加而提 高,N902 体积分数达到 10%后,铜萃取率几乎不变, 而钴、镍、锰和铝的萃取率缓慢增加,此时铜萃取率 为 99.29%,钴、镍、锰和铝的萃取率分别为 0.15%、 1.34%、0.54%和 0.46%;继续增加 N902 的体积分数, 铜萃取率上升缓慢,同时萃取剂的密度和黏度随 N902 用量的增加而急剧增大,不利于分相,故选择 N902 体积分数达到 10%。

选择有机相组成(体积分数)为 10%N902+90%磺 化煤油,调节水相料液 pH 为 1.25, O/A 为 1:1, 一级 萃取后料液中各金属离子浓度为 Cu 0.005 g/L、Fe 0.005 g/L、Al 2.86 g/L、Co 19.68 g/L、Ni 0.45 g/L 和 Mn 1.58 g/L。由实验结果发现,在最优条件下铜、钴、 镍、锰和铝分离效果明显,料液中 99.5%的铜进入有 机相,钴、镍、锰和铝的萃取率仅为 0.15%、1.34%、 0.54%和 0.46%,达到了分离铜的目的。

2.3.3 硫酸反萃除铜

1) 硫酸浓度对铜反萃效率的影响

在温度为 25 、O/A 为 1:1 的条件下,改变硫酸

浓度进行试验,考察反萃剂硫酸浓度对铜反萃率的影响,结果如表4所列。

表 4 硫酸浓度对反萃铜的影响

Table 4 Effect of concentration of H_2SO_4 on stripping ofcopper

$c(\mathrm{H}_2\mathrm{SO}_4)/(\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1})$	Stripping rate of Cu/%
2	69.9
3	82.6
4	94.8
5	98.7
6	99.6

由表 4 可以看出,随着硫酸浓度的增加,铜的反 萃率显著上升,当硫酸浓度达到 4 mol/L 时,铜的反 萃率达到了 94.8%,此时反萃基本达到平衡。当硫酸 浓度继续增大时,溶液会出现 3 种相,即有机相、水 相和乳化相。综合铜的反萃率,以及成本考虑,选取 反萃硫酸浓度为 4 mol/L。

2) 反萃等温线及逆流萃取理论级数

在温度为 25 、负载有机相中铜离子浓度为 2 g/L,硫酸浓度为 4 mol/L 的条件下,根据相比的不同 混合,测定水相中铜的浓度以及有机相中铜的浓度, 绘制出铜萃取平衡等温线,并根据 McCabe-Thiele 图 解法求出逆流萃取所需理论级数,结果如图 11 所示。





Fig.11 Stripping isotherm and McCabe-Thiele diagram

由图 11 可见,在 O/A 为 1:1、硫酸浓度为 2 mol/L 的条件下,经过 2 级逆流反萃能洗出富铜有机相中 99.9%的铜,反萃酸耗和反萃液残酸浓度均较低,有 利于铜的后续回收。 1198

2.3.4 水解沉淀除铝

根据金属离子水解所需的 pH 值要求,控制 pH 值 在 5.5 以下,此时钻、镍和锰基本不水解,而铝水解 而形成沉淀。控制反应温度为 95 ,反应时间为 2 h, 考查溶液终点 pH 值对沉淀率的影响。结果表明,在 3.5 pH 4.3 的区间里,溶液的酸度对铝的去除效果 影响很大。当 pH > 4.3 时,沉淀趋势变缓,但钻、镍 和锰的损失率随酸度的减小而上升明显。在保证杂质 去除效果较好的基础上,尽量降低钴、镍和锰的损失 率,故选取反应中溶液的 pH 为 4.3。此时料液中各金 属离子的质量浓度为 Cu 0.002 g/L、Fe 0.004 g/L、Al 0.03 g/L、Co 19.22 g/L、Ni 0.42 g/L 和 Mn 1.50 g/L。

2.4 三元锂离子电池正极材料前躯体的制备

经过上述纯化过程后,溶液中主要是含钴、镍和 锰金属离子,而铜、铁和铝的质量浓度分别降至 0.002、 0.004 和 0.03 g/L。根据料液中钴镍锰的摩尔比,配入 适当的硫酸镍、硫酸锰或硫酸钴,随后往溶液中添加 碳酸氢铵,采用共沉淀法制备镍钴锰碳酸盐前躯体。

3 结论

 1)采用物理擦洗-稀酸搅拌浸出的方法可以实现 电极活性物质与集流体的高效分离,铝箔和铜箔可直 接作为产品回收。

2) 采用 H₂SO₄+H₂O₂ 为浸出剂对活性物质浸出, 最优条件如下:液固比 10:1,H₂SO₄ 2.5mol/L, 2.0 mL 双氧水/g 粉料,温度 85,浸出时间 120 min。此时 钻、镍和锰的浸出率分别达到 97%、98%和 96%。

3) 采用黄钠铁矾法能有效地除去溶液中的铁,除 铁率为99.9%;以N902为萃取剂,硫酸为反萃剂回 收溶液中的铜,铜回收率可达到99.9%;采用水解沉 淀法除铝,调节 pH为4.3,能有效去除铝离子。

 4) 经过上述工艺过程,采用共沉淀法制备镍钴锰 碳酸盐前躯体,可以回收废旧锂离子电池中95%的钴、 镍和锰。

REFERENCES

- KANAMURA K, HOSHIKAWA W, UMEGAKI T. Electrochemical characteristics of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathodes with Ti or Al current collectors[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2002, 149(3): 339–345.
- [2] SHIN S M, KIM N H, SOHN J S, YANG D H, KIM Y H. Development of a metal recovery process from Li-ion battery

wastes[J]. Hydrometallurgy, 2005, 79(3/4): 172-181.

- [3] LEE C K, RHEE K I. Preparation of LiCoO₂ from spent lithiumion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2002, 109(1): 17–21.
- [4] LI Jin-hui, SHI Pi-xing, WANG Ze-feng, CHEN Yao, CHANG Chein-chi. A combined recovery process of metals in spent lithium-ion batteries[J]. Chemosphere, 2009, 77(8): 1132–1136.
- [5] LIU Yun-jia, HU Qi-yang, LI Xin-hai, WANG Zhi-xing, GUO Hua-jun. Recycle and synthesis of LiCo0₂ from incisors bound of Li-ion batteries[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, 16(4): 956–959.
- [6] LEE C K, RHEE K I. Reductive leaching of cathodic active materials from lithium ion battery wastes[J]. Hydrometallurgy, 2003, 68(1/3): 5–10.
- [7] WANG Rong-chi, LIN Yu-chuan, WU She-huang. A novel recovery process of metal values from the cathode active materials of the lithium-ion secondary batteries[J]. Hydrometallurgy, 2009, 99(3/4): 194–201.
- [8] CASTILLO S, ANSART F, LABERTY-ROBERT C, PORTAL J. Advances in the recovering of spent lithium battery compounds[J]. Journal of Power Sources, 2002, 112(1): 247–254.
- [9] WANG Rong-chi, LIN Yu-chuan, WU She-huang. A novel recovery process of metal values from the cathode active materials of the lithium-ion secondary batteries[J]. Hydrometallurgy, 2009, 99(3/4): 194–201.
- [10] CONTESTABILE M, PANERO S, SCROSATI B. A laboratory-scale lithium-ion battery recycling process[J]. Journal of Power Sources, 2001, 92(1/2): 65–69.
- [11] 吴 芳. 从废旧锂离子二次电池中回收钴和锂[J]. 中国有色 金属学报, 2004, 14(4): 697-701.
 WU Fang. Recovery of cobalt and lithium from spent lithium-ion secondary batteries[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(4): 697-701.
- [12] NAN Jun-min, HAN Dong-mei, ZUO Xiao-xi. Recovery of metal values from spent lithium-ion batteries with chemical deposition and solvent extraction[J]. Journal of Power Sources, 2005, 152: 278–284.
- [13] 卢毅屏,夏自发,冯其明,龙涛,欧乐明,张国范.废锂离子
 电池中集流体与活性物质的分离[J].中国有色金属学报,2007,17(6):997-1001.
 LU Yi-ping,XIA Zi-fa,FENG Qi-ming,LONG Tao,OU

LO H-ping, XIA ZI-ra, FENG QI-ming, LONG Tao, OU Le-ming, ZHANG Guo-fan. Separation of current collectors and active materials from spent lithium-ion secondary batteries[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(6): 997–1001.

- [14] VU H, JANDOVA J, HRON T. Recovery of pigment-quality magnetite from jarosite precipitates[J]. Hydrometallurgy, 2010,101(1/2): 1–6.
- [15] 徐源来,徐盛明,徐 刚,池汝安. 白铜合金废料综合回收工 艺[J]. 中国有色金属学报,2009,19(4):760-765.
 XU Yuan-lai, XU Sheng-ming, XU Gang, CHI Ru-an. Comprehensive recovery of copper-nickel alloy scrap[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(4): 760-765.

(编辑 何学锋)