doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2023.09.005

生物质气化制氢耦合废旧锂离子电池正极材料回收

薛飞龙,刘锐,李崇聪,郑金昊,张岩,张豪,宫兴礼

(大连理工大学 能源与动力学院,辽宁 大连 116024)

摘要:随着锂离子电池进入报废期,从废旧锂离子电池中回收有价金属具有重要的经济和环境意义。提出了一种生物质气化制氢与废旧锂离子电池还原焙烧回收相结合的方法。以松木屑(PS)为原料,在675 ℃条件下进行水蒸气气化,利用气化过程中产生的还原性气体(H_2、CO 和 CH_4 等)和半焦(C)对 $LiCoO_2$ 进行原位分解还原,并使用 CaO 作为 CO_2 吸附剂,进一步提高气体中 H_2 的含量。结果表明,在 675 ℃且 PS 与 $LiCoO_2$ 混合质量比为 1 的条件下,Li 和 Co 的回收率分别为 83.4%±4%和 96.5%±2%,且 H_2 含量高达 73%。本研究提供了一种绿色、环保、高效回收废旧锂电池中有价金属的有效方法。

关键词:废旧锂离子电池;松木屑;蒸气气化;回收;CaO

中图分类号:X758;TF803.2　　**文献标志码:**A　　**文章编号:**1007-7545(2023)09-0043-08

Biomass Gasification for Hydrogen Production Coupled with Spend Lithium-Ion Battery Cathode Material Recycling

XUE Feilong, LIU Rui, LI Chongcong, ZHENG Jinhao,
ZHANG Yan, ZHANG Hao, GONG Xingli

(School of Energy and Power Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China)

Abstract: As lithium-ion batteries enter the end-of-life phase, the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries is of economical and environmental significance. Combined biomass gasification for hydrogen production and reduction roasting recovery process of spent lithium-ion batteries was proposed. Pine sawdust (PS) was selected as the sample for steam gasification at 675 ℃. $LiCoO_2$ was in situ decomposed and reduced by reducing gas (H_2, CO, CH_4, etc.) and semicoke (C) produced in the process of pyrolysis and gasification. At the same time, the content of H_2 in the gas was further enhanced by using CaO as CO_2 adsorbent. The results show that the recovery rates of Li and Co are 83.4%±4% and 96.5%±2% respectively, and H_2 yield can reach 73% at 675 ℃ and the mass ratio of PS to $LiCoO_2$ of 1. This study provides a green, environment-friendly, and efficient method to recover valuable metals from spent lithium-ion batteries.

Key words: spent lithium-ion batteries; pine sawdust; steam gasification; recovery; CaO

收稿日期:2023-03-06

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51676028)

作者简介:薛飞龙(1995-),男,硕士研究生;**通信作者:**张岩(1962-),男,教授,博士生导师

随着锂离子电池行业的快速发展,随之而来的是大量报废的锂离子电池,如果不能有效处理,将导致大量的能源消耗和环境污染问题[1-3]。因此,高效环保地回收废旧锂离子电池中的有价金属元素(如锰、钴、镍),不仅节约能源,还可以获得经济和环保效益[4-5]。目前,回收废旧锂电池的主要方法有火法冶金[6]和湿法冶金[7]。其中,湿法冶金虽具有浸出率高、杂质含量低、能耗低等优势[8],但浸出过程具有高污染、易产生二次废弃物等缺点[9]。目前工业上广泛采用的火法冶金虽然具有处理量大、工艺流程简单的优点[10],但工艺能量消耗大、得到的产物需要进一步处理才能得到目标产物[11]。

近年来,无氧焙烧因其能耗低、环境友好和操作简单的特点而备受关注[12]。目前无氧焙烧冶金回收方法主要是碳热还原反应法。生物质中含有大量的碳元素非常适合作为绿色还原剂,并且有助于实现碳中和目标。YU 等[13]使用锂电池正极材料中固有的铝箔和 $LiCoO_2$ 共同作为锯末热解的催化剂,得到合成气体积分数高达到 91.82%的富氢合成气。LI 等[14]使用负极材料(石墨)的还原性将正极材料 $LiCoO_2$ 转化为 Co 和 Li_2CO_3,Co 和 Li 的回收率分别为 95.72%和 98.93%。ZHOU 等[15]研究表明,松木屑在 673 K 条件下热解能够提供还原性气体(如 H_2、CO 和 CH_4 等)和炭,将 $LiCoO_2$ 转化为 Co/CoO 和 Li_2CO_3,并且 Li 和 Co 回收率分别在 94%和 97%以上。PENG 等[16]通过将蒸汽引入废旧锂离子电池还原焙烧过程,脱碳率可达 84%,Co 和 Ni 的磁回收率分别可达 90%和 93%。另一方面,SHEN[17]的研究表明,锂电池正极材料改性生物质对焦油催化具有显著效果,焦油产量从 23.2%降低到 12.3%,气体产物的产量从 35.32%提高到 52.2%。ZHU 等[18]研究发现,热处理后的废旧锂电池正极材料对生物质热解具有明显的催化作用,气体产量可以从 15.70%提高到 22.26%,不仅可以降低生物质焦油的含量而且还可以提高 H_2 的产量。

以上研究表明,生物质可作为合适的还原剂实现废旧锂电池的回收,通过引入水蒸气作为气化剂,使生物质气化生成大量还原性气体(H_2、CO 和 CH_4 等)和碳促进 $LiCoO_2$ 分解。本文提出一种 CaO 吸附 CO_2 强化生物质气化制氢与废旧锂离子电池中有价金属回收相结合的方法。首先,利用热重分析仪(TGA)研究 PS、$LiCoO_2$ 及其不同质量比混合物的热解特性,结合热力学分析来进一步阐述生物质气化对 $LiCoO_2$ 还原焙烧的影响机理。其次,利用固定床反应器研究了气化温度,以及 PS/$LiCoO_2$ 混合比对产气率和 $LiCoO_2$ 还原特性的影响。通过磁选法和水洗法分别对 $LiCoO_2$ 的还原产物 Co/CoO 及 Li_2CO_3 进行分离。最后,利用 X 射线衍射(XRD)、电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)对反应后得到的固体产物进行详细表征。探究不同操作条件对还原焙烧的影响,为进一步回收废旧锂电池提供科学指导。

1 试验

1.1 原料和分析

以粒度为 0.25～0.5 mm 的松木屑(PS)为生物质原料。原料的工业分析和元素分析结果如表 1 所示。锂电池正极材料 $LiCoO_2$ 通过拆解废旧手机获得。首先将废旧锂离子电池沉浸在饱和 NaCl 溶液中完全放电,随后在 100 ℃干燥 6 h。通过手动拆解和分离获得正极材料钴酸锂(LCO)。使用马弗炉在 550 ℃下对正极材料焙烧 3 h 烧掉有机黏合剂,焙烧后获得试验所用正极粉末,正极粉末的 XRD 谱如图 1 所示。

表 1 松木屑的工业分析和原料分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of pine sawdust /%

样品	工业分析				元素分析			
	水分	灰分	挥发分	固定碳	C	H	N	(S+O)*
PS	8.10	0.31	85.81	13.88	49.85	7.11	0.10	42.63

注:* 差值计算。

1.2 试验装置及步骤

使用热重分析仪(TGA/DSC-1100LF, METTLER TOLEDO)对不同原料进行热解试验,将 20 mg ± 0.1 mg 的样品置于氧化铝坩埚内,并以 50 mL/min 的氮气流速和 20 ℃/min 的升温速率从 50 ℃升至 950 ℃。在加热过程中获得每个样品的 TG 曲线和 DTG 曲线。

CaO 吸附 CO_2 强化生物质气化制氢耦合废旧锂电池正极材料还原焙烧试验在固定床反应器中进行,试验装置如图 2 所示。首先将生物质提前干燥 2 h,

不同质量比例的 PS 与 $LiCoO_2$ 提前混合均匀,保证每次试验 PS 用量为 1 g。然后将样品装入上部储料管内,2.64 g 氢氧化钙(PS/CaO 的质量比为 1/2)吸附剂置于样品反应管下部,并使用石英棉将原料与吸附剂进行隔离。然后,以 50 mL/min 的 N_2 作为载气,以 20 ℃/min 的升温速率加热反应器至还原焙烧温度(675 ℃)。到达设定温度后使用注射泵以恒定 6 mL/h 的速率将去离子水送入蒸汽发生器,并将蒸汽温度保持在 250 ℃。温度稳定后,打开储料管的旋塞,原料快速下落至反应器的床层,生物质气化反应保持 20 min。在还原焙烧过程中,产生的合成气收集在气袋中。待反应结束降至室温后,收集固体产物进行下一步分析。各条件的试验重复三次,结果取平均值。

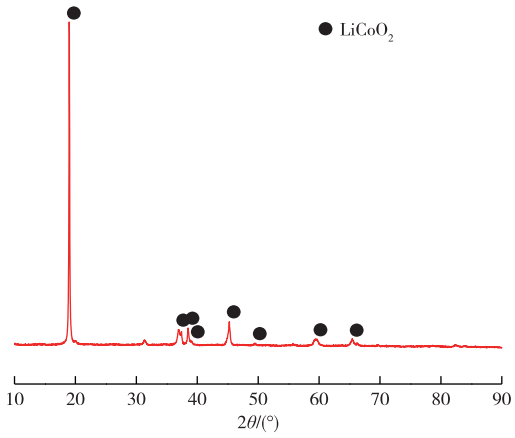
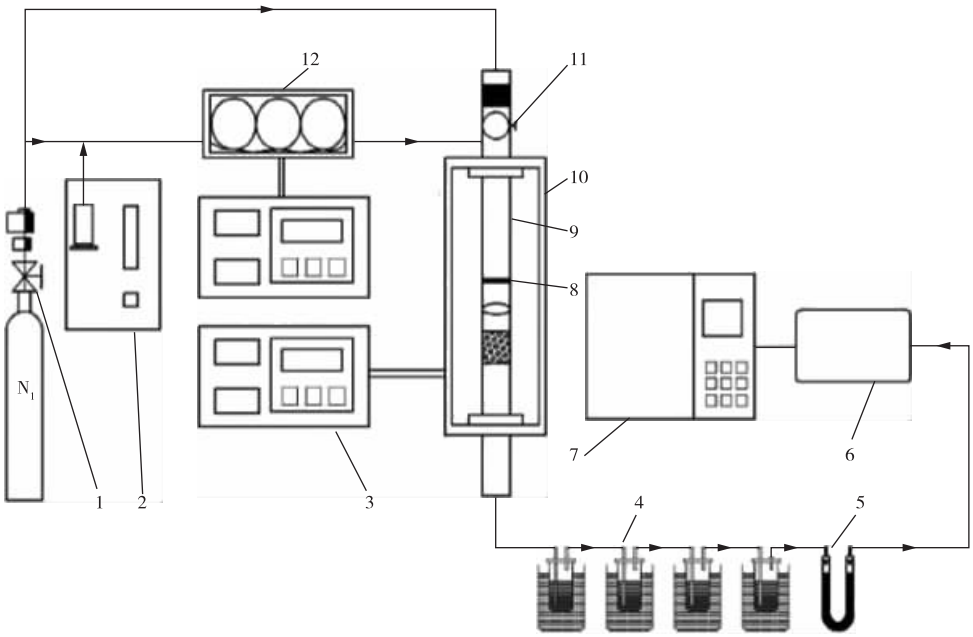


图 1　正极材料的 XRD 谱

Fig. 1　XRD pattern of anode material



1—气体质量流量计;2—注射泵;3—温度控制单元;4—焦油收集瓶;5—洗气瓶;6—集气袋;
7—气相色谱分析仪;8—石英棉床层;9—样品反应管;10—管式电阻炉;11—储料管旋塞;12—蒸汽发生器。

图 2　试验装置示意图

Fig. 2　Schematics of experimental setup

1.3　产物表征及有价金属回收

反应后得到的固体产物中,Li_2CO_3 在水中溶解度为 1.33 g/100 mL(20 ℃),Co 不溶于水且具有磁性。因此,可采用磁力搅拌器对反应后产物进行湿法分离。首先,将固体产物混合在 200 mL 去离子水中,以 200 r/min 的搅拌速度搅拌 2 h。通过过滤得到滤液和磁性固体产物,使用干燥箱对分离物质进行干燥,最终得到水溶性物质和磁性物质。

生物质气化过程中产生的气体产物使用气相色谱仪分析(Micro Gas Chromatograph Inficon 3000, Micro-GC)进行定性和定量分析。固体产物的晶相组成使用 X 射线衍射仪(XRD, D8 ADVANCE, BRUKER)进行表征。使用王水对原料及分离的固体产物进行消解,溶液中的离子浓度使用电感耦合等离子光谱分析(ICP-OES, Optima2000DV, PerkinElmer)进行测试并分析。

根据式(1)计算还原焙烧回收率(R,%)。

$$R=\frac{m_i\times n_i}{m_0\times n_0}\times 100\% \tag{1}$$

式中,m_0 表示正极材料的质量(g);n_0 是正极

材料中“i”元素的质量分数(%);m_i 表示回收到固体产物的质量(g);n_i 表示回收到固体产物中“i”元素的质量分数(%)。

2 结果与讨论

2.1 热重及热力学分析

通过热力学分析可以更好地了解生物质气化对 $LiCoO_2$ 还原焙烧的影响机理。由于 HSC Chemistry 数据库中没有 $LiCoO_2$ 的数据,使用复合氧化物热力学数值估算方法得到其数据[19-20]。正极材料 $LiCoO_2$ 在无氧环境下热解反应方程式如下:

$$4LiCoO_2 \rightarrow 2Li_2O + 4CoO + O_2(g)$$

$$\Delta_r G_T^\theta = -0.6695T + 744.76\ \text{kJ/mol} \quad (2)$$

PS 气化过程中会产生还原性气体(H_2、CO 和 CH_4)和碳,PINEGAR 等[21]报道还原性气体和碳能够促进 $LiCoO_2$ 向 CoO 的转化。相关反应方程式及吉布斯自由能如下:

$$8LiCoO_2 + CH_4(g) \rightarrow CO_2(g) + 4Li_2O + 8CoO + 2H_2O(g)$$

$$\Delta_r G_T^\theta = -1.3384T + 688.53\ \text{kJ/mol} \quad (3)$$

$$2LiCoO_2 + CO(g) \rightarrow CO_2(g) + Li_2O + 2CoO$$

$$\Delta_r G_T^\theta = -0.2472T + 89.166\ \text{kJ/mol} \quad (4)$$

$$4LiCoO_2 + C \rightarrow CO_2(g) + 2Li_2O + 4CoO$$

$$\Delta_r G_T^\theta = -0.6714T + 350.79\ \text{kJ/mol} \quad (5)$$

$$2LiCoO_2 + H_2(g) \rightarrow Li_2O + 2CoO + H_2O(g)$$

$$\Delta_r G_T^\theta = -0.2823T + 127.35\ \text{kJ/mol} \quad (6)$$

PS 在高温条件下易与水蒸气发生反应,生成还原性气体[22]。相关反应方程式及吉布斯自由能如下:

$$C + H_2O(g) \rightarrow H_2(g) + CO(g)$$

$$\Delta_r G_T^\theta = -0.1419T + 134.28\ \text{kJ/mol} \quad (7)$$

$$C + CO_2(g) \rightarrow 2CO(g)$$

$$\Delta_r G_T^\theta = -0.177T + 172.46\ \text{kJ/mol} \quad (8)$$

$$CO(g) + H_2O(g) \rightarrow H_2(g) + CO_2(g)$$

$$\Delta_r G_T^\theta = 0.0344T - 37.503\ \text{kJ/mol} \quad (9)$$

接下来,还原性产物(C、H_2、CO 和 CH_4)能够与 $LiCoO_2$ 分解产生的 CoO 进行反应,具体反应方程式如下:

$$CH_4(g) + 4CoO \rightarrow 4Co + CO_2(g) + 2H_2O(g)$$

$$\Delta_r G_T^\theta = -0.2842T + 138.08\ \text{kJ/mol} \quad (10)$$

$$C + 2CoO \rightarrow 2Co + CO_2(g)$$

$$\Delta_r G_T^\theta = -0.1429T + 74.314\ \text{kJ/mol} \quad (11)$$

$$CO(g) + CoO \rightarrow Co + CO_2(g)$$

$$\Delta_r G_T^\theta = 0.0169T - 48.992\ \text{kJ/mol} \quad (12)$$

$$H_2(g) + CoO \rightarrow Co + H_2O(g)$$

$$\Delta_r G_T^\theta = -0.0175T - 11.49\ \text{kJ/mol} \quad (13)$$

还原焙烧反应过程中,Li_2O 能够与 CO_2 反应生成 Li_2CO_3,反应方程式如下:

$$Li_2O + CO_2(g) \rightarrow Li_2CO_3$$

$$\Delta_r G_T^\theta = 0.1301T - 207.6\ \text{kJ/mol} \quad (14)$$

以上反应的标准吉布斯自由能与温度的关系如图 3 所示。当 $\Delta_r G_T^\theta \leqslant 0$ 时,理论上该反应能够自发进行。从图 3 可知,反应(2)的 $\Delta_r G_T^\theta$ 在大于 1 112 K 时变为负数,这说明 $LiCoO_2$ 分解的理论温度为 839 ℃。反应(3)、(4)、(5)和(6)的 $\Delta_r G_T^\theta$ 分别在大于 514、361、522 和 451 K 时变为负数,这说明 CO 更容易与 $LiCoO_2$ 发生还原反应。

反应(7)、(8)和(9)的 $\Delta_r G_T^\theta$ 分别在大于 947、974 和 1 090 K 时变为负数。这说明生物质气化试验需要在 670 ℃左右进行,这些结论与前人的研究结果相一致[23]。

另外,反应(10)和(11)的 $\Delta_r G_T^\theta$ 分别在大于 486 K和 520 K 时变为负数,反应(12)、(13)和(14)的 $\Delta_r G_T^\theta$ 在整个温度区间内都是小于零的。这说明在一定条件下,CO 和 H_2 更容易与 CoO 发生还原反应,C 和 CH_4 与 CoO 发生还原反应需要更高的温度,整个温度区间内 CO_2 易与 Li_2O 发生反应生成 Li_2CO_3。

$LiCoO_2$、PS 及不同质量比混合物的热分解特性如图 4 所示。由图 4 可知,正极材料 $LiCoO_2$(LCO)性质比较稳定,在 50~760 ℃内没有出现质量损失,760~840 ℃内的质量损失约为 3.3%。由式(2)可知,主要原因是 $LiCoO_2$ 发生分解。PS 在 50~100 ℃内微小的质量损失来源于生物质水分的挥发。200~400 ℃内的质量损失约为 72.2%,主要是生物质中纤维素和半纤维素的快速分解,生成 H_2、CO、CO_2、CH_4 和小分子烃类等可燃气体及焦油。400~700 ℃内的质量损失约为 9.1%,主要是木质素的缓慢分解及半焦的进一步缩聚反应导致的。

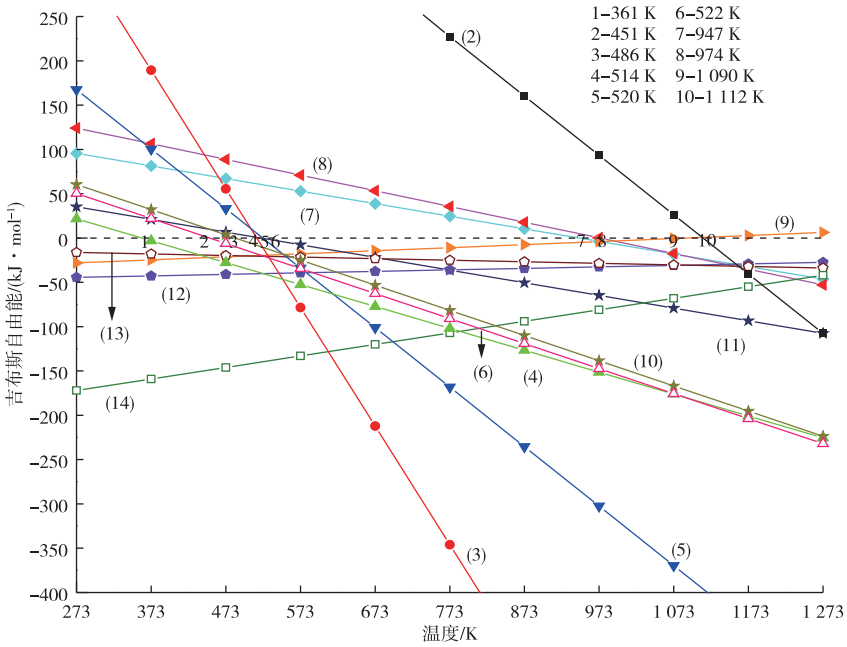


图 3　不同反应的吉布斯自由能随温度变化曲线

Fig. 3　Relationships between the Gibbs energy and temperature for different chemical reactions

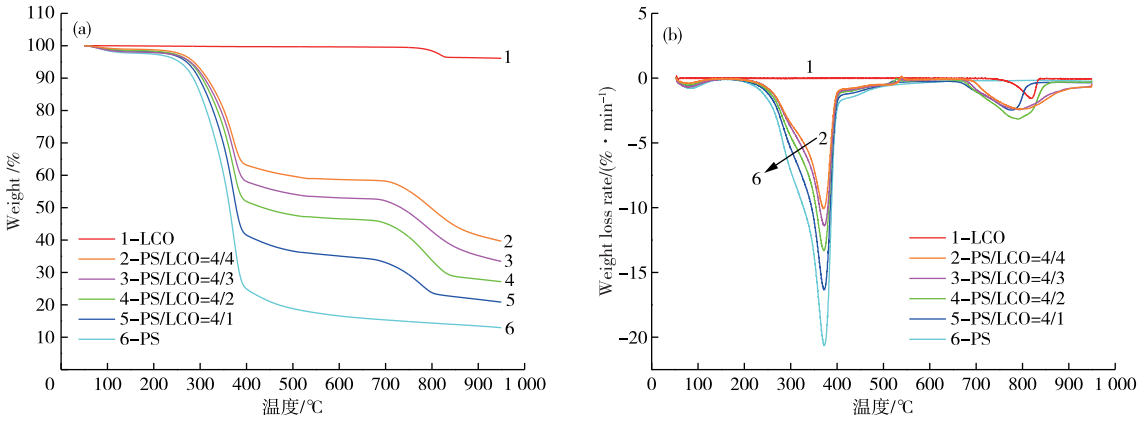


图 4　TG(a)和 DTG(b)曲线

Fig. 4　TG (a) and DTG (b) curves

根据图 4 中 PS 与 $LiCoO_2$(LCO)不同质量比例混合样品的 TG 和 DTG 曲线可知,其质量损失主要分为 50～100、200～540 和 540～950 ℃三个温度区间。在 540 ℃前,质量损失趋势与 PS 的趋势相似。在 50～100 ℃内的质量损失主要是 PS 中水分的挥发。在 200～540 ℃内,PS 热解产生还原性气体、焦油以及生物质炭。根据图 3 可知,还原性气体和生物质炭开始与 $LiCoO_2$ 发生反应,使得 $LiCoO_2$ 被初步还原,且还原性气体和生物质炭开始与 CoO 发生还原反应。540～950 ℃内主要为还原焙烧阶段,在 660 ℃左右,生物质炭以及残炭继续与 $LiCoO_2$ 反应(式 5),质量损失增大,分解后的产物继续被碳还原(式 11)。通过热重和热力学分析可以得出,生物质热解气化能够促进 $LiCoO_2$ 的分解。

2.2　PS/LCO 质量比的影响

图 5 是 675 ℃条件下不同 PS/LCO 混合质量比例的气化试验结果。由图 5 可知,在 675 ℃条件下,气体产率从最初的 758 mL/g-PS 提高到 960 mL/g-PS,H_2 含量从 57%增加到 73%。如图 6 所示,所有固体产物的 XRD 谱中没有观察到 $LiCoO_2$ 的衍射峰,说明在 20 min 内,$LiCoO_2$ 在还原性气体和半焦的协同作用下完全转化为 Co、CoO 和 Li_2CO_3,说明 PS 气化对促进 $LiCoO_2$ 分解具有显著效果。

如图 5 所示,与生物质单独气化相比,添加 $LiCoO_2$ 时气体的产率和产量都有明显提高。这是由于 $LiCoO_2$ 存在时,能够促进焦油催化裂解成气体。

随着 $LiCoO_2$ 的增加 H_2 产量和产率呈增加趋势，H_2 含量普遍提高 10%以上，最高 H_2 含量达到 73%。这是由于 $LiCoO_2$ 还原焙烧过程中消耗 CO 促进水煤气反应，同时 Li_2O 与 CO_2 反应生成 Li_2CO_3 也在一定程度上促进水煤气变换反应。而 CO 和 CH_4 的含量随 H_2 含量的增加而减少，这可能是随着 $LiCoO_2$ 的增加更多的 CO 和 CH_4 参与 $LiCoO_2$ 的还原焙烧反应，并且 CO 和 CH_4 与 CoO 发生还原反应，从而导致 CO 和 CH_4 含量的减少。同样，CO_2 含量也有一定程度减少，CO_2 的减少是试验过程中 Li_2O 与 CO_2 反应生成 Li_2CO_3。综上所述，675 ℃条件下，最佳 PS 与 $LiCoO_2$ 混合质量比为 PS/LCO=4/4。

2.3　重金属的回收

还原焙烧后的产物仍处于低附加值的混合状态，需进一步分离获得高纯度产品。还原焙烧后产物的主要理化性质如表 2 所示。从表 2 可以看出，Li_2CO_3 微溶于水，Co 不溶于水且具有磁性，因此可以通过湿法磁选进行混合物的分离。

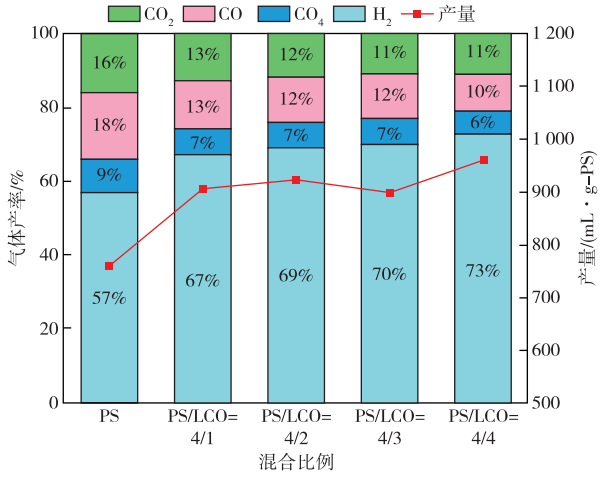


图 5　在 675 ℃条件下不同混合比例的气体产率和产量

Fig. 5　Gas composition and yields of different mass ratio at 675 ℃

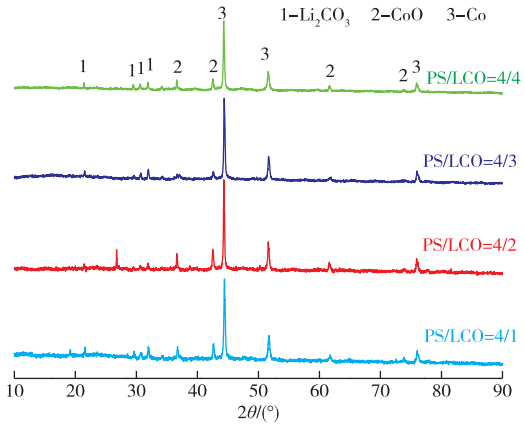


图 6　在 675 ℃条件下反应产物的 XRD 谱

Fig. 6　XRD patterns of the reaction products at 675 ℃

表 2　还原焙烧产物的主要理化性质(25 ℃，0.1 MPa)

Table 2　Main physical-chemical properties of roasting products (25 ℃，0.1 MPa)

产物名称	熔点/℃	密度/(g·m^{-3})	100 mL 水中的溶解度(20 ℃)/g	磁性
Co	1 495	8.90	不溶	铁磁性
Li_2CO_3	720	2.11	1.33	无
C	3 652	2.25	不溶	无

为了确定湿法磁选后产品的晶相组成，以评价还原焙烧后所得最终回收产物的品质，在 675 ℃条件下，PS/LCO 质量比为 4/4 的反应后固体产物进行水浸过滤。过滤后获得以 Co 和少量的 CoO 为主要成分的黑色残渣，对滤液进行蒸发后得到白色粉末 Li_2CO_3。图 7 为两种固体产物的 XRD 谱。使用 ICP 检测溶液中 Li 和 Co 的浓度，计算可获得 Li 和 Co 的回收效率。最终实现了 Li(83.4%±4%)和 Co(96.5%±2%)的回收效率。由于 Li 是一种轻金属，还原焙烧过程可能相对容易挥发，导致 Li 回收效率维持在 80%左右。

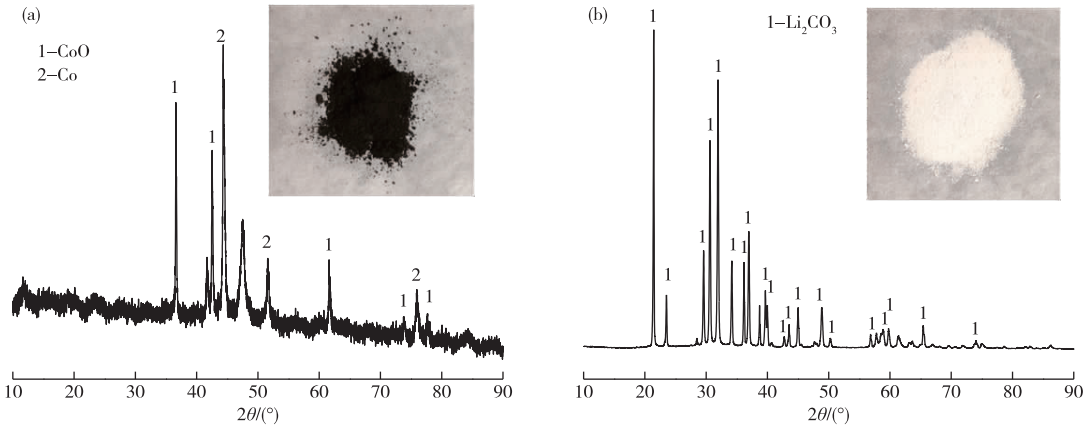


图 7　通过水浸和过滤得到的固体产物(a)及滤液蒸发得到的沉淀物(b)的 XRD 谱

Fig. 7　XRD patterns of solid products separated by water leaching and filtration (a) and precipitate by filtrate evaporation (b)

3　结论

1)热力学分析显示,PS 气化产生的还原性气体(CO、CH_4、H_2)和碳不仅对 $LiCoO_2$ 分解具有促进作用,而且也能够促进 CoO 的还原。试验结果表明,加入 CaO 作为 CO_2 吸附剂能够显著提高 H_2 产量和产率。在 675 ℃下,PS/$LiCoO_2$ 质量比为 1 时,Li 和 Co 的回收率分别为 83.4%±4%和 96.5%±2%,且 H_2 含量达到 73%。最终获得产物为较高纯度的 Li_2CO_3、Co 和 CoO。

2)松木屑作为一种绿色高效的还原剂,将其用于还原焙烧 $LiCoO_2$,在生物质气化的同时实现有价金属的回收。

参考文献

[1] HUANG B, PAN Z F, SU X Y, et al. Recycling of lithium-ion batteries: recent advances and perspectives[J]. Journal of Power Sources, 2018, 399: 274-286.

[2] FAN E S, LI L, WANG Z P, et al. Sustainable recycling technology for Li-ion batteries and beyond: challenges and future prospects[J]. Chemical Reviews, 2020, 120(14): 7020-7063.

[3] CHABHADIYA K, SRIVASTAVA R R, PATHAK P. Two-step leaching process and kinetics for an eco-friendly recycling of critical metals from spent Li-ion batteries [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(3): 105232. DOI: 10.1016/j.jece.2021.105232.

[4] CIEZ R E, WHITACRE J F. Examining different recycling processes for lithium-ion batteries[J]. Nature Sustainability, 2019, 2(2): 148-156.

[5] SATTAR R, ILYAS S, KOUSAR S, et al. Recycling of end-of-life $LiNi_xCo_yMn_zO_2$ batteries for rare metals recovery [J]. Environmental Engineering Research, 2019, 25(1): 88-95.

[6] REN G X, XIAO S W, XIE M Q, et al. Recovery of valuable metals from spent lithium ion batteries by smelting reduction process based on FeO-SiO_2-Al_2O_3 slag system [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27(2): 450-456.

[7] VIECELI N, NOGUEIRA C A, GUIMARÃES C, et al. Hydrometallurgical recycling of lithium-ion batteries by reductive leaching with sodium metabisulphite [J]. Waste Management, 2018, 71: 350-361.

[8] ZHAO J J, QU X, QU J K, et al. Extraction of Co and Li_2CO_3 from cathode materials of spent lithium-ion batteries through a combined acid-leaching and electro-deoxidation approach [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 379: 120817. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.120817

[9] ZHANG P W, YOKOYAMA T, ITABASHI O, et al. Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent nickel-metal hydride secondary batteries[J]. Hydrometallurgy, 1998, 50(1): 61-75.

[10] MENG F, MCNEICE J, ZADEH S S, et al. Review of lithium production and recovery from minerals, brines, and lithium-ion batteries[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2021, 42(2): 123-141.

[11] ZHANG X X, LI L, FAN E S, et al. Toward sustainable and systematic recycling of spent rechargeable batteries[J]. Chemical Society Reviews, 2018, 47(19): 7239-7302.

[12] LIU C W, LIN J, CAO H B, et al. Recycling of spent lithium-ion batteries in view of lithium recovery: a critical review[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 228: 801-813.

[13] YU J D, ZOU S J, XU G Y, et al. In-situ enhanced catalytic reforming behavior of cobalt-based materials with inherent zero-valent aluminum in spent lithium ion batteries [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 303: 120920. DOI: 10.1016/j.apcatb.2021.120920.

[14] LI J, WANG G X, XU Z M. Environmentally-friendly oxygen-free roasting/wet magnetic separation technology for in situ recycling cobalt, lithium carbonate and graphite from spent $LiCoO_2$/graphite lithium batteries[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 302: 97-104.

[15] ZHOU F Y, QU X, WU Y X, et al. Vacuum pyrolysis of pine sawdust to recover spent lithium ion batteries: the synergistic effect of carbothermic reduction and pyrolysis gas reduction[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10(3): 1287-1297.

[16] PENG Q, ZHU X Q, LI J, et al. A novel method for carbon removal and valuable metal recovery by incorporating steam into the reduction-roasting process of spent lithium-ion batteries[J]. Waste Management, 2021, 134: 100-109.

[17] SHEN Y F. Catalytic pyrolysis of biomass with char modified by cathode materials of spent lithium-ion batteries for tar reduction and syngas production[J]. Fuel, 2022, 316: 123321. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.123321.

[18] ZHU X Q, SHI Z, ZHU X, et al. Catalytic pyrolysis of biomass with thermal treatment products of spent lithium-ion batteries for the upgrading of bio-oil and syngas[J]. Fuel, 2022, 326: 125018. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.125018.

[19] LOMBARDO G, EBIN B, FOREMAN M R ST J, et al. Chemical transformations in Li-ion battery electrode materials by carbothermic reduction[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(16): 13668-13679.

[20] 王利. $LiCoO_2$在酸性焙烧环境中反应的热力学及影响因素研究[D]. 兰州:兰州理工大学, 2013.
WANG L. Research on thermodynamics and influencing factors of the reaction of $LiCoO_2$ in the acid roasting conditions[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2013.

[21] PINEGAR H, MARTHI R, YANG P L, et al. Reductive thermal treatment of $LiCoO_2$ from end-of-life lithium-ion batteries with hydrogen [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(22): 7447-7453.

[22] 周伦祎,朱孟祺,安明明,等. 生物质微米原料快速气化试验研究[J]. 工业加热, 2020, 49(3): 1-5.
ZHOU L Y, ZHU M Q, AN M M, et al. Experimental study on rapid gasification of biomass micron material[J]. Industrial Heating, 2020, 49(3): 1-5.

[23] 王潘磊,于震宇,张津宁,等. 生物质 CO_2/H_2O 共重整气化的热力学分析[J]. 可再生能源, 2022, 40(6): 719-724.
WANG P L, YU Z Y, ZHANG J N, et al. Thermodynamic analysis of biomass CO_2/H_2O co-reforming and gasification[J]. Renewal Energy Resources, 2022, 40(6): 719-724.