

不同废弃生物质在废旧锂电池回收中的应用

安徽¹, 张永琦¹, 滕舒丞¹, 郑傲督¹, 吴思语¹, 刘轩志¹,

张刚², 巩峰^{1,*}, 肖睿¹

(1. 东南大学 能源与环境学院 能源热转换及其过程测控教育部重点实验室, 江苏 南京 210096;

2. 中天超容科技有限公司, 江苏 南通 226000)

摘要: 在碳中和与能源转型的背景下, 全球新能源汽车的规模化生产与使用正提质加速, 其中动力电池是新能源汽车的重要动力来源之一。然而, 动力电池退役后的处理问题带来了新的挑战。除此之外, 围绕碳达峰碳中和的战略目标, 废弃物的可回收利用技术也受到了广泛的关注。一些废弃生物质(如秸秆、竹粉、厨余垃圾、甘蔗渣、茶渣、咖啡渣等)的回收目前面临着许多困难。基于此, 对不同废弃物在回收锂电池中的应用进行了总结, 包括反应机理、反应路径及应用价值等。其中, 秸秆主要用于酸浸体系的还原剂、制备生物炭以及产生还原气体; 厨余废弃生物质, 如橘皮, 主要用于制备柠檬酸作浸出剂或还原剂; 甘蔗渣主要用于制备葡萄糖作还原剂以及制备还原性气体; 茶渣则利用其茶多酚成分还原锂电池中的金属。此外, 从生物质中提取还原性物质或有机酸可以替代湿法冶金还原过程中硫代硫酸钠或无机酸等对环境不友好的还原剂, 从而减轻与废旧锂电池回收相关的潜在环境影响。该方法不仅避免了生物质资源回收处理过程中的成本问题和环境危害, 同时也为废旧锂电池的回收提供了一种行之有效的策略, 具有极高的应用价值。基于研究现状, 评估了废弃物回收锂电池的不同方法, 对不同废弃物在废旧锂电池回收中的应用进行了展望, 并讨论了废弃生物质回收锂电池的局限性与应对方法, 为废弃物资源产业与锂电池回收产业的有机结合提供了新思路。

关键词: 废旧锂电池; 废弃物; 生物质; 资源利用; 有价金属

中图分类号: X705

文献标识码: A

Applications of Different Biomass in the Recycling of Spent Lithium Ion Batteries

AN Hui¹, ZHANG Yongqi¹, TENG Shucheng¹, ZHENG Aodu¹, WU Siyu¹,

LIU Xuanzhi¹, ZHANG Gang², GONG Feng^{1,*}, XIAO Rui¹

(1. Key Laboratory of Energy Thermal Conversion and Process Measurement and Control of Ministry of Education, School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 210096, China;

2. Zhongtian Supercapacitor Co., Ltd., Nantong 226000, China)

Abstract: In the context of carbon neutrality and energy transition, the global scale-up and deployment of new energy vehicles (NEVs) are accelerating in both quality and pace. Among the critical power sources for NEVs, lithium-ion batteries for propulsion stand out as a key component. However, the management of end-of-life batteries, due to degradation, poses emerging challenges. Simultaneously, in alignment with the strategic objectives of "carbon peak and neutrality", the recyclability of waste materials has attracted widespread interest. Despite this, the recycling of certain biomass wastes, such as

收稿日期: 2024-11-12

修回日期: 2025-05-26

接受日期: 2025-05-28

DOI: 10.20078/j.eep.20250603

基金项目: 江苏省“一带一路”创新合作项目(BZ2024033)

第一作者: 安徽(2003—), 男, 安徽宣城人, 主要研究方向为生物质高效利用技术研究。E-mail: 213212197@seu.edu.cn

*通讯作者: 巩峰(1988—), 男, 江苏宿迁人, 副教授, 主要研究方向为生物质储能炭研究。E-mail: gongfeng@seu.edu.cn

bamboo powder, kitchen and fruit waste, bagasse, tea leaves, and coffee grounds, faces numerous obstacles. This paper provides a comprehensive review of the application of various waste materials in the recycling of lithium-ion batteries, encompassing reaction mechanisms, pathways, and their value in applications. Specifically, straw is predominantly used as a reducing agent in acid leaching systems, for the production of biochar, and for the generation of reducing gases. Kitchen waste, exemplified by orange peels, is primarily utilized for the preparation of citric acid, serving as both leaching and reducing agents. Bagasse is mainly employed for the production of glucose as a reducing agent and for the generation of reducing gases. Tea residues utilize their polyphenolic content to reduce metals within lithium-ion batteries. Furthermore, biomass generates a significant amount of reductive gases during the calcination process, which can enhance the efficiency of reactions by introducing gas-solid interactions into the calcination system. Additionally, the introduction of biochar can effectively reduce carbon emissions in the production process, thus endowing biomass with unique advantages as a reducing agent in calcination. The extraction of reductive substances or organic acids from biomass can serve as alternatives to environmentally unfriendly reducing agents, such as sodium thiosulfate or inorganic acids, used in hydrometallurgical reduction processes, thereby mitigating the potential environmental impact associated with the recycling of spent lithium-ion batteries. The method of recycling spent lithium-ion batteries using waste materials circumvents the costs and environmental hazards associated with biomass recycling processes and offers a viable strategy for the recycling of spent lithium-ion batteries, thereby holding substantial practical value. Based on state-of-the-art research, this paper evaluates various approaches to recycling lithium-ion batteries from waste and provides perspectives and recommendations on the application of different types of waste in the recycling process. The paper also discusses the limitations and countermeasures of using biomass waste in lithium-ion battery recycling, contributing to a novel perspective on the organic integration of the waste resource industry with the lithium-ion battery recycling sector.

Keywords: Spent lithium-ion batteries; Waste materials; Biomass; Resource utilization; Valuable metals

0 引言

近年来, 中国汽车行业的石油消耗量持续增加, 以电动汽车为代表的新能源汽车在经济性、环保性等方面的优势逐渐显现, 产量不断增加^[1]。锂离子电池具有较高的能量密度, 是新能源汽车的关键部件, 其安全性、使用寿命等直接影响汽车的整体性能^[2]。然而锂电池的老化限制了其能量存储和功率输出能力, 进而报废产生大量的废旧锂电池^[3]。目前电动汽车需求持续迅速增长, 预计到 2028 年锂电池需求将达到 1 103 GW·h, 较 2024 年增长近 70% (658 GW·h)。从 2019 年的 47.7 GW·h 到 2030 年的 314 GW·h, 报废锂电池预计将每年增长 18.8%^[4], 未来废旧锂电池市场不断扩大。

动力锂电池正极通常由 Li、Co、Ni 等金属元素组成, 随着原材料价格不断上涨, 正极材料成本

占电池总成本从 30% 上升到近 50%。从资源利用角度分析, 高效回收利用 Li、Co、Ni 等金属资源, 可弥补我国矿产资源短缺的现状, 促进新能源汽车产业的可持续发展。Ni 和 Co 不仅破坏生态环境, 还可能危害人类身体健康。基于资源利用与环境保护的双重要求, 回收锂电池中的高价金属元素具有重要的现实意义。

目前, 退役锂电池回收的主流工艺有火法熔炼、湿法冶金和生物浸出等, 锂主要存在于火法熔炼的含锂炉渣和湿法浸出的含锂萃取液中^[5]。传统的回收方法仍存在改进空间: 火法冶金工艺回收锂电池需使用冶金碳等还原剂, 还原过程往往产生大量温室气体。此外, 还原过程所需的高温条件也使整个工艺流程的能耗大大增加。湿法冶金工艺回收锂电池的反应条件较为温和, 但通常需要使用硫酸等无机酸提供酸性条件, 存在一定安全与环境污染风险。同时, 无机还原剂如硫代

硫酸钠的大量使用也进一步带来了环保等问题。利用微生物的生物浸出工艺或锂电池直接回收工艺目前仍处于实验探索阶段,工艺成本较高,阻碍了其规模化应用。

生物质是一种储量巨大、来源广泛,且全生命周期内零碳排放的有机碳源,是可再生能源的重要组成部分,具有减少温室气体排放的巨大潜力。根据废弃生物质的来源可将其大致划分为农林废弃生物质与厨余废弃生物质。农林废弃生物质如秸秆、玉米芯等,主要包含纤维素、半纤维素、木质素等成分^[6]。较高的含碳量使其能够代替冶金碳作为火法冶金的还原剂。厨余废弃生物质如果皮、茶渣、咖啡渣等,含有较多的可溶还原性物质以及柠檬酸等环境友好的有机酸,可代替目前湿法冶金工艺中的无机还原剂或无机酸,实现冶金工艺流程的绿色化。

利用废弃生物质进行动力锂电池回收应运而生。该方法不仅能够拓宽废弃生物质的资源化利用途径,更有助于解决锂电池回收的一系列问题,推动碳中和目标的实现。本文总结了利用废弃生物质进行锂电池回收的研究进展,对不同生物质回收锂电池高价金属的作用机理进行了分析与讨论,也对生物质回收锂电池领域的未来研究进行了展望,旨在为废弃生物质的高值化利用与废旧锂电池的回收提供新的研究思路。

1 木质纤维素基农林废弃生物质在锂电池回收中的应用

农林业在能源安全、环境安全、经济安全等方面做出了重要贡献^[7],其中常见的农林废弃生物质有秸秆、木屑等。我国秸秆产量巨大,虽然利用率不断提高,但仍有大量秸秆被露天焚烧,加重了环境污染^[8]。实现秸秆资源化利用,具有广阔的市场潜力和巨大的经济效益。现阶段使用农林废弃生物质回收锂电池方法大多基于木质纤维素的化学特性。

1.1 秸秆生物质

秸秆是典型的木质纤维素基农林生物质,其中纤维素是最主要成分之一,占据了秸秆 35%~40%^[9]。秸秆富含氮、磷、钾、钙、镁和有机质,是具有多用途的可再生生物质资源。不同农作物的秸秆成分存在差异:玉米秸秆的含糖量较高;小麦秸秆含有大量的天然植物纤维,纤维素含量较高,其成分和木材相似;大豆秸秆的蛋白质含量相对较高^[9]。常见秸秆的成分含量见表 1。

部分秸秆含有的大量还原性糖分以及纤维素在热分解条件下易产生 CO、H₂ 等还原性气体,为其在锂电池回收中的应用提供了条件。

表 1 不同秸秆的成分含量

Table 1 Composition content of different straws

%

秸秆种类	纤维素	半纤维素	木质素	蛋白质
玉米秸秆	35~50	20~30	10~20	2~4
小麦秸秆	40~50	20~30	5~10	2~8
大豆秸秆	30~40	15~20	10~20	10~12
燕麦秸秆	40~50	15~20	10~15	3~5

1.1.1 秸秆用于湿法回收锂电池

秸秆可应用于锂电池回收的湿法工艺,目前常使用酸浸法,以酸作为浸出剂,并加入还原剂组成浸出体系,将高价态金属离子还原为低价态金属离子,以便于后续的回收操作。

王贵民等^[10]通过湿法冶金-化学沉淀法,构建柠檬酸-玉米秸秆浸出体系提取废旧锂电池中的金属元素。在该体系中,玉米秸秆与浸出剂柠檬酸混合后,其中纤维素、半纤维素等发生水解产生还原性糖,增强浸出体系的还原性。结果表明,对于三元锂电池,在最佳条件下正极材料中锂的浸

出率为 98%;进一步利用化学沉淀法对浸出液进行处理,Li 的最佳回收率为 94%。此外,该体系以玉米秸秆为反应原料,相较于传统的无机酸-过氧化氢工艺,具有显著的经济与环境效益。

贺凤等^[11]通过燕麦秸秆-硫酸浸出体系对锂电池中的 Co 进行浸出实验,并对其进行动力学研究。研究表明,酸浸过程符合反应核收缩模型。在特定的反应参数条件下,Co 的浸出率可达到 99% 以上。郭春秀等^[12]研究了纤维素-硫酸浸出体系中锂电池金属元素浸出动力学机理。研究人员通过设置不同的实验参数,分别采用内扩散模

型和化学反应控制模型计算 Li 和 Co 的浸出速率。结果显示, Li 的浸出效果优于 Co。鉴于秸秆富含纤维素的特点, 可知在硫酸体系下, 利用秸秆回收锂电池的 Li 浸出效果比 Co 好。

综上, 在酸性体系及最佳反应参数条件下, 利用秸秆进行湿法回收锂电池时, Li 和 Co 浸出率均可达 98% 以上, 具有显著的经济与环境效益。

1.1.2 秸秆用于火法回收锂电池

除了利用酸浸出金属, 利用还原性气体还原锂电池中高价金属也是常见方法, 即锂电池火法回收工艺, 如还原焙烧或热解工艺。该工艺通过高温处理废弃锂电池, 提取其中的金属或其他有价化合物。秸秆可以通过热解反应产生还原性气体, 因此可作为一种有效原料应用于锂电池的火法回收。LIN 等^[13]提出一种利用农林废弃物焙烧热解用以回收废旧锂电池中 Li 的方法, 其具体的回收工艺流程如图 1 所示。

利用秸秆制备生物炭, 将锂电池正极材料与生物炭混合并通入还原性气体进行反应, 还原正

极材料中的高价金属。侯建伟等^[14]研究了不同秸秆制备生物炭的多孔结构特性, 并发现在热解温度为 450 °C 时, 生物炭的产率最大。水稻秸秆炭的比表面积最大, 而油菜秸秆炭具有更强的芳香性、亲水性和极性。锂电池正极材料与生物炭混合后, 还原性气体能够更顺利进入生物炭的多孔结构中, 从而提高反应速率。生物炭的比表面积越大, 反应速率就越快。因此, 水稻秸秆炭在锂电池回收中表现出较好的效益。除了作为生物炭的制备材料, 秸秆在分解过程中易产生 CO、H₂ 等还原性气体, 这些气体在锂电池回收工艺中的热解还原法具有重要应用价值^[15]。薛俊杰等^[16]研究了烘焙预处理对玉米秸秆气化产物的影响。研究表明, 在 200 ~300 °C 的区间内, 随温度增加, 气化产物中 CO 含量减少, 而 H₂ 含量增加。当气化温度为 900 °C, 当量比为 0.05 时, 气化产物中可燃气体组分含量达到最高, H₂、CO 含量分别为 22.0%、25.9%^[17]。

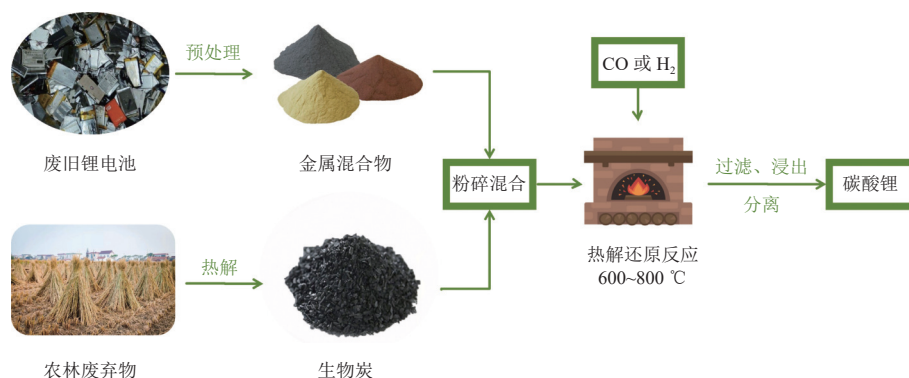


图 1 农林废弃物回收废旧锂电池中锂的工艺流程^[13]

Fig. 1 Process flow for lithium recovery from spent lithium-ion batteries using agricultural and forestry wastes^[13]

综上, 秸秆可在硫酸、柠檬酸等酸性体系下湿法回收锂电池, 对 Li 和 Co 金属的浸出效果显著; 利用秸秆火法回收锂电池则更加常见, 秸秆热解生成还原性气体与生物炭可用于还原锂电池中的高价金属, 而不同反应条件对还原性气体产物的含量影响不同, 并且不同种类秸秆热解后的生物炭结构特性不同, 对还原反应速率影响也有所不同。

1.2 其他木质纤维素基农林废弃生物质用于锂电池回收

除秸秆外, 其他木质纤维素基农林废弃生物质在锂电池回收也有广泛应用。该类生物质的典型特征为高温下热解生成大量 CO 和一定量的

H₂^[18]。木质素和纤维素生成还原性气体的机理如图 2、3 所示^[19]。其中, 木质素最初分解成单体酚类, 例如无侧链的酚类(NP 型)、具有饱和侧链的酚类(SP 型)和具有含氧官能团的酚类(OP 型), 在经过催化与去甲基化等反应后生成烃类还原气。纤维素经过多个竞争性反应, 形成脱水糖(左旋葡聚糖 LG、左旋葡生酮 LGO)等, 再经过解聚、脱水、脱羧等反应最终生成酚类、烃类等还原气。

生物质热解产生的还原性气体种类和产量对废旧锂电池正极材料的回收效果至关重要。YU 等^[20]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, 在降低

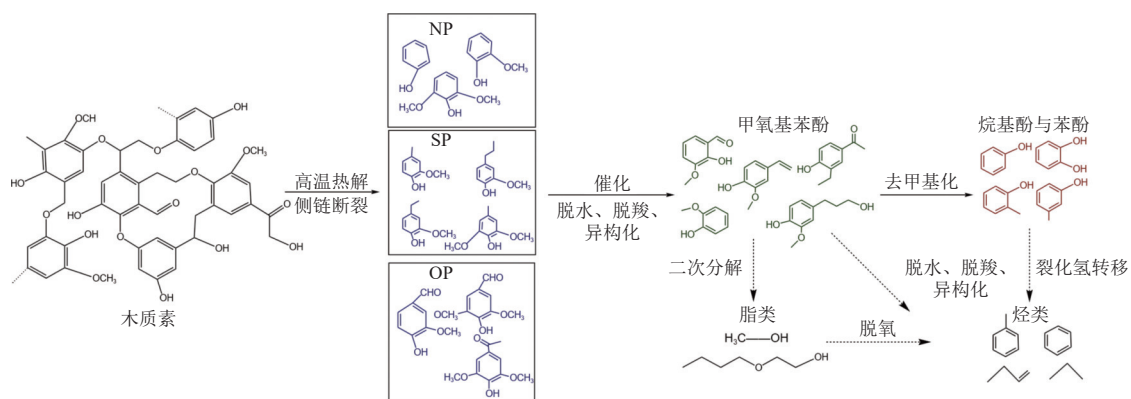


图 2 木质素生成还原性气体的机理^[19]

Fig. 2 Mechanism of formation of reducing gas from lignin^[19]

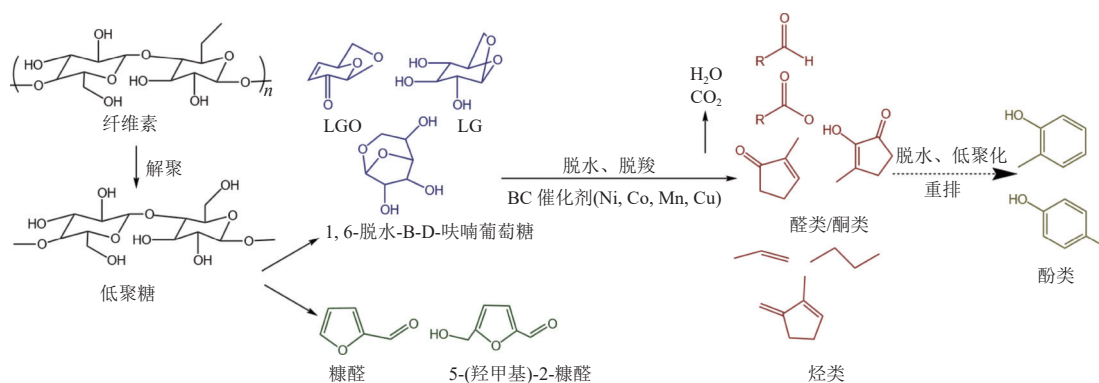


图 3 纤维素生成还原性气体的机理^[19]

Fig. 3 Mechanism of formation of reducing gas from cellulose^[19]

生物质焦油含量的同时,还提高了热分解 H_2 的产量,气体产量从 15.7% 提高到 22.3%,而热解气体含量的增加在理论上也将进一步促进正极材料分解、还原反应的进行。虽然现阶段缺少对 Li 等金属回收率的探究,但这些结论证实了利用其他木质纤维素基农林废弃生物质火法焙烧产生还原气,进而反应还原废旧锂电池的理论可行性。

不同温度下的生物质热解产物有所不同,因此,需要合理设置反应温度。薛飞龙等^[21] 将松木屑在 675 $^{\circ}C$ 下进行水蒸气气化,利用气化过程中

产生的 H_2 、 CO 、 CH_4 、半焦等对 $LiCoO_2$ 进行原位分解还原(表 2)。同时使用 CaO 作为 CO_2 吸附剂,进一步提高气体中 H_2 的含量。在 200 ~ 540 $^{\circ}C$ 内,松木屑热解产生的还原性气体、焦油以及生物质炭使 $LiCoO_2$ 被初步还原,并且与 Co^{2+} 发生还原反应; 540 ~ 650 $^{\circ}C$ 是 $LiCoO_2$ 主要还原焙烧阶段;在 660 $^{\circ}C$ 左右,生物质炭、残炭继续与 $LiCoO_2$ 反应,分解后的产物继续被炭还原。在 675 $^{\circ}C$,松木屑与 $LiCoO_2$ 混合质量比为 1 : 1 时, Li 和 Co 回收率分别为 $83.4\% \pm 4.0\%$ 和 $96.5\% \pm 2.0\%$ 。

表 2 不同生物质热解产生的还原性气体及含量

Table 2 Reducing gases and their contents produced by pyrolysis of different types of biomass

生物质种类	反应温度/ $^{\circ}C$	$\varphi(CO)/\%$	$\varphi(H_2)/\%$	还原性气体总量/ $\%$
松木屑	675	18.0	57.0	75.00
榴莲壳	650	35.0	—	35.00
甘蔗渣	680	20.5	45.3	65.80
棕榈壳	900	—	—	81.22

不同种类生物质的最佳热解条件不同,选择合适的生物质并寻找其最佳热解条件是提高有价金属回收率的有效途径。孙晓飞等^[22] 借助木屑类

生物质—夏威夷果壳粉热解强化三元锂电池正极材料分解、还原,设置热解停留温度为 500 $^{\circ}C$,生物质含量为 24%,还原焙烧温度为 750 $^{\circ}C$ 以及还

原焙烧时间为 25 min 时, Li 达到最大浸出率, 为 93.4%。TAN 等^[23] 在 650 ℃ 下对榴莲壳进行无氧热解, 所得热解气中含有大约 50% CO₂ 与 35% CO。MALIUTINA 等^[24] 在 600~900 ℃ 下分别对小球微藻和棕榈壳进行了闪速热解, 热解气中 H₂ 占比较大。不同种类的生物质热解均可有效还原废旧锂电池正极材料中的有价金属, 但其最佳热解条件和回收效果存在差异。

除热解产生还原性气体用于回收锂电池方法, 部分木屑生物质基于自身特性具有独特的回收锂电池方法。WANG 等^[25] 用铝箔作为还原剂, 在 600 ℃ 下将 LiCoO₂ 转化为 Li₂O、LiAlO₂ 和 CoO。随后基于产物的碱溶性通过碱浸法提取 93.7% 和 95.6% 的 Li 和 Al, 碱性浸出液中 90% 以上的 Li 后续可通过水浸回收。该方法为实现 Li 的优先提取提供了可行性。LIU 等^[26] 参考这种火法湿法冶金相结合工艺, 将废竹粉与废旧锂电池阴极材料粉末按一定质量比进行均匀混合, 并加热至 650 ℃ 焙烧, 再取焙烧后粉末水浸与酸浸, 获得 Li₂CO₃ 沉淀。通过水浸和低浓度酸浸两段浸出工艺, 优先从还原残渣中回收 99% 以上的 Li, 水浸过程可回收 82.6% 的 Li。

综上所述, 其他木质纤维素基农林废弃生物质回收锂电池基本原理: 通过高温热解使得木质纤维素产生还原性气体, 这些气体在高温条件下还原锂电池中金属, 之后通过浸取等操作对锂等金属进行分离。

2 有机质基厨余废弃生物质在锂电池回收中的应用

全国城市生活垃圾每年的清运量较大, 其中厨余垃圾占比超过 40%^[27], 实现其资源化、高值化利用可有效避免资源与能源的浪费。日常产生的厨余废弃生物质包括食物残渣, 如甘蔗渣、茶渣、咖啡渣等。

2.1 有机酸用于回收锂电池

水果垃圾包括果皮、果核和废弃的果肉等, 其含有丰富的有机物质, 橘皮、苹果皮等富含柠檬酸等有机酸, 具有较高的资源化利用价值。在锂电池回收过程中, 选用有机酸作浸出剂和还原剂, 可以有效避免浸出过程中的二次污染问题。

柑橘是理想的柠檬酸提取原料。庞荣丽等^[28] 以柑橘为原料, 使用浓度为 10% 的乙醇水溶液为提取剂, 通过超声提取并对提取条件和提取

效果进行了测试, 从而得到乙醇溶液超声提取法。该方法精密度高、重复性好、准确度高, 可得到稳定的柠檬酸。

锂电池回收工艺中柠檬酸常作为浸出剂。郑莹等^[29] 以废旧钴酸锂电池中的正极活性材料为研究对象, 采用柠檬酸为浸出剂, 抗坏血酸为还原剂, 对最佳浸出工艺参数以及浸出工艺机理进行了研究。在钴酸锂与柠檬酸的摩尔比为 1 : 3.5、钴酸锂与抗坏血酸的摩尔比为 1 : 1 的情况下, 控制固液比为 15 g/L、温度为 80 ℃, Co、Li 最高浸出效率可达 91.00%、94.00%。在反应过程中 Co³⁺ 在固(氧化物晶格)、液表面上被抗坏血酸还原为二价, 经过柠檬酸溶解形成柠檬酸钴。反应后氧化物晶格被破坏, 周围的 Co²⁺ 和 Li⁺ 与柠檬酸发生络合反应^[30-31]。

传统无机酸处理废旧电池存在腐蚀性强、环境污染严重等问题。罗文波等^[32] 以柠檬酸为浸出剂, 利用双氧水浸出废旧锂电池中的有价金属。在柠檬酸浓度 3.0 mol/L、H₂O₂ 质量分数 3%、温度 80 ℃、时间 2.0 h 及固液比 100g/L 的最佳浸出条件下, 有价金属 Ni、Co、Mn、Li 和稀土元素(RE)的浸出率分别到达 93.53%、86.99%、95.62%、93.21% 和 82.34%, 与无机酸浸出率相当。其中, 浸出渣中有价金属含量较高, 需要进一步回收才能外排。后期可考虑采用加压浸出技术, 利用高温高压强化浸出条件。

丁威等^[33] 探讨了抗坏血酸、柠檬酸、葡萄糖、无水亚硫酸钠等还原剂对 Li、Ni、Co 和 Mn 浸出率的影响, 结果如图 4 所示。当还原剂种类

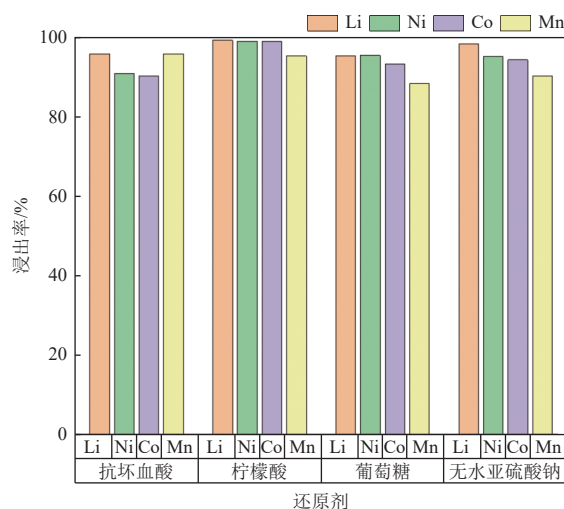


图 4 不同还原剂作用下不同金属的浸出率^[33]

Fig. 4 Leaching rate of different metals with different reducing agents^[33]

为柠檬酸时,有价金属的浸出率最高。硫酸-柠檬酸体系下不同的固液比、浸出温度、浸出时间等条件对废旧锂电池有价金属浸出的影响不同,其结果表明在最佳条件下,Co、Ni、Li、Mn 的浸出率分别为 98.52%、98.67%、99.73%、94.96%。通过 X 射线衍射、傅里叶变换红外光谱、扫描电镜-能

谱和电子探针等表征手段对硫酸—柠檬酸协同浸出机理进行了探析后,得出柠檬酸在浸出过程中除了作为还原剂以外,还可以作为协同浸出剂,发挥强化酸浸出的作用。

表 3 为柠檬酸浸出工艺的最佳反应条件及产物产率。

表 3 柠檬酸浸出工艺的最佳反应条件及产物产率

Table 3 Optimal reaction conditions and product yields of citric acid leaching process

还原剂种类	浸出剂种类	反应温度/℃	反应时间/h	固液比/(g·L ⁻¹)	Li浸出率/%	Ni浸出率/%	Co浸出率/%	Mn浸出率/%	参考文献
抗坏血酸	柠檬酸	80	5.0	15.0	94.00	—	91.00	—	[29]
双氧水	柠檬酸	80	2.0	100.0	93.21	93.53	86.99	95.62	[32]
柠檬酸	硫酸	80	2.0	40.0	99.73	98.67	98.52	94.96	[33]

在回收有价金属的过程中,柠檬酸作为浸出剂或还原剂参与反应过程,发挥重要作用。因原料价格低廉、易获取、浸出效率高且无二次污染的优势,柠檬酸越来越受到有价金属回收等相关领域的高度重视。

2.2 还原糖类物质用于回收锂电池

厨余废弃生物质中除了富含有机酸物质,还含有葡萄糖等还原糖类成分,如甘蔗渣中富含还原糖,该物质可用于锂电池中的金属回收。利用甘蔗渣提取的葡萄糖为还原剂,辅以其他的矿物酸和有机酸对废旧锂电池进行回收,是较为环保的回收工艺。以甘蔗渣为例,归纳还原糖作为主要活性成分回收锂电池中的 Li。

MOYA 等^[34]通过酶解法从甘蔗渣中提取葡萄糖。将甘蔗渣研磨为 2 mm 的颗粒,润湿至含水率为 50%,并使用 SFE Lab 500 mL 超临界 CO₂ 提取设备在温和亚临界条件下进行预处理。采用裂解多糖单加氧酶进行水解,并加入 pH 为 4.8 的 0.05 mol/L 乙酸钠缓冲液,直到酶水解过程中的干物质量达到 10%。该研究不仅证实了甘蔗渣提取葡萄糖的可行性,还获得反应过程中不同因素对提取效果的影响。CO₂ 形成的碳酸会破坏木质纤维素的化学键,从而实现去除生物质中的半纤维素。研究通过 CO₂ 温和预处理甘蔗渣实现最大程度上回收原始生物质部分,避免其中的纤维素和半纤维素降解。预处理后的甘蔗渣的半纤维素和木质素的回收率分别在 98% 和 97% 左右,其含量没有明显降低。此外, H₂O₂ 可用于激活裂解多糖单加氧酶,低浓度的 H₂O₂ 可以提高水解木质纤维素生物质产物中葡萄糖的产量,过量的 H₂O₂ 会影响裂解多糖单加氧酶的性能。同时,漆酶可以促

进裂解多糖单加氧酶解聚木质素,释放的木质素和低分子量木质素衍生物可递送电子并激活该酶。在 24 h、48 h 逐次添加 H₂O₂, 葡萄糖的产量相比于未添加 H₂O₂ 时增加了 39%、30%,但在该过程中会产生木糖,一定程度上抑制了葡萄糖的提取。

MENG 等^[35]通过磷酸与葡萄糖混合溶液提取废旧锂电池中的 Li、Co 元素,其中葡萄糖作为还原剂。在 1.5 mol/L 磷酸和 0.02 mol/L 葡萄糖的混合溶液中,在 80 ℃ 条件下反应约 2 h,获得 Co 和 Li 的混合溶液,随后利用草酸将溶液中的 Co 选择性沉淀成草酸盐,过滤分离后用去离子水洗涤并在 80 ℃ 以上进行干燥;溶液中的 Li 则以磷酸锂形式存在,实验证明葡萄糖可以完全回收 Co 和 Li,该过程的处理工艺如图 5 所示。

CHEN 等^[36]在硫酸介质中使用葡萄糖作为还原剂,回收废旧锂电池中的金属成分。在最佳反应条件下,可浸出约 98% 的 Co 和 96% 的 Li。浸出过程中,最佳搅拌速率为 400 r/min^[37]。在柠檬酸-葡萄糖体系中回收锂电池,柠檬酸作为浸出剂,葡萄糖作为还原剂^[38]。在最优的反应条件下,约 96% 的 Ni、97% 的 Co、93% 的 Li 以沉淀物形式被回收。其中回收的柠檬酸可重复使用。

利用葡萄糖回收锂电池已经有较为完整的实验方案,将酸作为浸出剂,葡萄糖作为还原剂。除了上述中提到的磷酸、硫酸和柠檬酸,还可通过亚临界水复合醋酸提高金属的浸出率^[39]。草酸、苹果酸等有机酸作为浸出剂,也可以回收废旧锂电池中的金属元素^[40]。不同种类酸与葡萄糖回收锂电池的最佳反应条件及 Li 的浸出率见表 4。数据显示以葡萄糖为原料的各种回收方法均有较高的

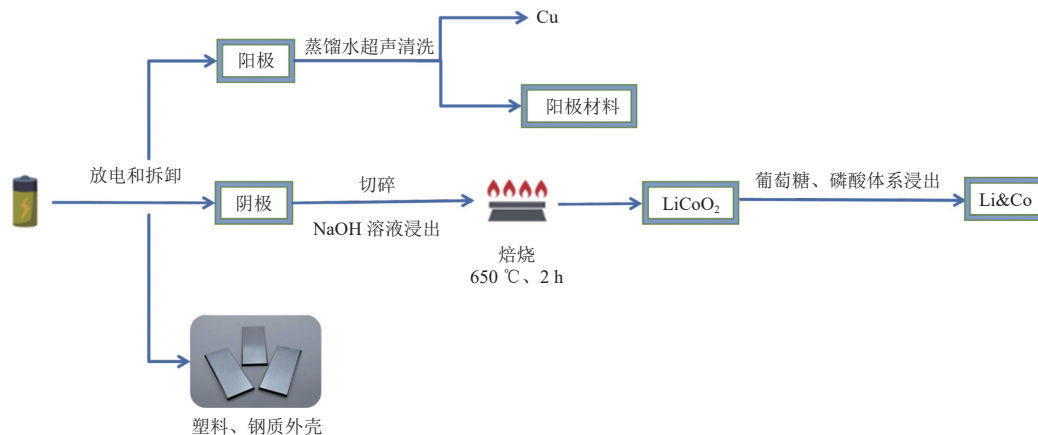


图 5 废旧锂电池回收钴和锂的流程图^[35]

Fig. 5 Flow chart for cobalt and lithium recovery from spent lithium-ion batteries^[35]

表 4 葡萄糖作还原剂时不同种类酸的反应条件及浸出率

Table 4 Reaction conditions and leaching rates for different types of acids using glucose as a reductant

酸的种类	温度/℃	酸浓度/(mol·L ⁻¹)	葡萄糖浓度	时间/min	Li浸出率/%	参考文献
磷酸	80	1.50	0.02 mol/L	120	99.75	[35]
硫酸	95	3.00	0.40 g/g	120	96.00	[36]
柠檬酸	80	1.50	0.50 g/g	120	99.00	[38]
醋酸	185	1.53	1.67 g/g	67	99.93	[39]

Li 浸出率, 且最佳反应时间较短, 仅 2 h。

甘蔗渣除了提取葡萄糖, 也可以通过热解制备还原性气体。AL 等^[41]利用快速热解技术, 在 680 °C 的条件下对甘蔗渣进行热解, 最终得到的还原气中含有 45.3% H₂、20.5% CO 和少量低分子量的碳氢化合物, 例如 CH₄、C₂H₄ 和 C₂H₆。当热解温度升高时, 还原气中 H₂ 产率随之提高。甘蔗渣热解的还原气也可以用于回收废旧锂电池, 一定程度上验证了利用甘蔗渣火法回收锂电池的可行性, 其反应机理与农林废弃生物质热解回收锂电池的工艺相似。

综上, 在湿法回收废旧锂电池的工艺中, 甘蔗渣作为原料通过酶解法提取葡萄糖, 再利用文献报道/研究证明的、以葡萄糖为还原剂的回收方法(该方法具有较高的金属提取率), 对废旧锂电池中的 Li 和 Co 等金属进行回收; 在火法回收方面, 甘蔗渣可以通过快速热解制造还原性气体, 以此进行锂电池的回收。甘蔗渣在湿法和火法回收上的应用为实现利用废弃物(甘蔗渣)回收废旧锂电池提供了一种新的方法思路。相较于单纯作为废弃物处理, 将甘蔗渣用于锂电池回收有助于降低其自身的处置成本和潜在环境风险, 并可能降低回收过程的原料成本, 具有较高的实用价值。在

未来的研究中, 探索甘蔗渣或其热解产物(如热解气)直接作为还原剂或添加剂应用于回收过程, 以简化现有的“先酶解再还原”的步骤, 具备显著的研究潜力和价值。

2.3 酚类化合物基生物质用于回收锂电池

厨余废弃生物质中还包含一些富含酚类化合物的生物质, 如茶渣、咖啡渣等。酚类化合物有一定的还原性, 能够破坏晶体结构, 使金属离子更容易从晶格中脱出, 具有回收锂电池的良好潜力。

2.3.1 以茶多酚为活性物质的茶渣用于回收锂电池

废茶渣每年产生约 300 万 t, 实现其资源化利用具有重要的研究价值。废茶渣主要成分有粗蛋白质、糖类和茶多酚^[42]。其中, 茶多酚的主要物质是儿茶素, 通常有表儿茶素(EC)、没食子儿茶素(EGC)、儿茶素没食子酸酯(EGC)、没食子儿茶素没食子酸酯(EGCg)等^[43]。

CHEN 等^[44]在硫酸体系中加入废茶渣进行锂电池中的金属回收, 其实验过程如图 6 所示。实验中随着废茶渣投料量的增加, Li、Ni、Mn 和 Co 的浸出率随之增加。最佳浸出条件 H₂SO₄ 浓度 2 mol/L、固液料比为 50 g/L、温度 90 °C 下, Li、Ni、Mn 和 Co 的浸出效率为 97%、97%、96% 和 84%。通过比较废茶渣浸出前后的红外光谱,

发现羟基的吸收峰(波数为 $3\,411.5\text{ cm}^{-1}$ 、 $3\,336.4\text{ cm}^{-1}$)在浸出后出现明显减弱,而羧基或醛基的吸收峰(波数为 $2\,364.4\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,722.2\text{ cm}^{-1}$)在浸出后增强,表明废茶渣内的多元醇基团被氧化。实验结果表明,茶渣中所含的主要物质可以作为高效还原剂,加速 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 等活性物质晶格结

构的分解。因此,利用废茶渣生物质替代化学还原剂,为回收废旧锂电池中的价金属提供了一条环保途径。使用柠檬酸代替上述 H_2SO_4 作为浸出剂可进一步提高该工艺流程的环境友好性和技术经济性^[45]。

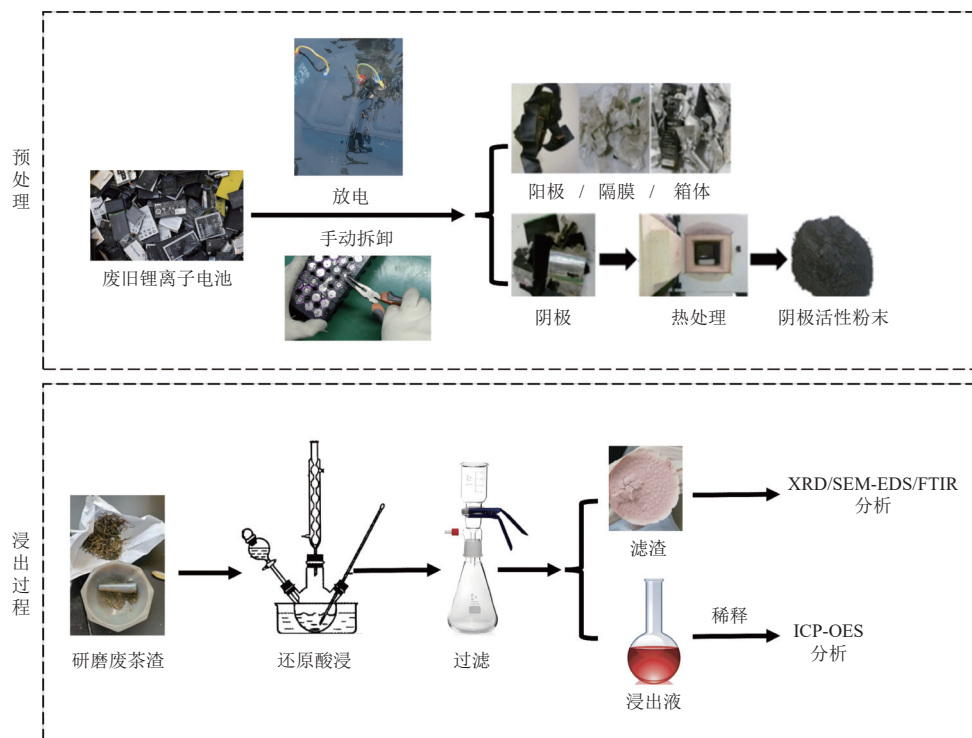


图 6 茶渣浸出废锂电池中有价金属实验过程^[44]

Fig. 6 Leaching of valuable metals from spent lithium-ion batteries using tea residue^[44]

2.3.2 以绿原酸为活性成分的咖啡渣用于回收锂电池

全球每年产生约 600 万 t 的咖啡渣。咖啡渣富含具有抗氧化活性的酚类化合物,即绿原酸,通过合适的手段可将咖啡渣用于生产生物合成气、电力、堆肥等领域^[46]。

然而,以咖啡渣为还原剂对废旧锂电池阴极进行焙烧还原的研究较少,但以咖啡渣作为工业炼铁、工业铜渣二次回收的还原剂已有先例。XRD 与热重分析表明,由于咖啡渣中挥发物含量较高,其在较低温度下即可发生相变。BISWAL 等^[47]利用咖啡渣还原氧化铁的研究表明,咖啡渣在还原过程中会产生大量的气体混合物,从而对参与反应的固体混合物产生搅动,并增加了气固界面反应面积。这一结果表明咖啡渣的挥发物能在较低温度下进行有效的还原作用。

以 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理制得的改性咖啡渣为还原

剂,咖啡渣中少量的挥发性物质有助于氢更好地接近反应位点,在后续阶段中,热解产生的 CO 及剩余的固体碳进一步参与还原反应。由于改性咖啡渣产生的氢气能更好地参与还原反应,其还原效果优于未处理的咖啡渣。

综上所述,厨余废弃生物质含有较多的可溶还原性物质,以及柠檬酸等环境友好的有机酸,应用于湿法冶金工艺中可以提升工艺流程的环境效益。在火法冶金工艺中,厨余废弃生物质中的有机物化合键在高温下发生断裂,生成气态和液态的小分子物质及固态高碳残渣,由此得到还原性气体、热解炭产物,且热解过程尘烟排放量较低,无有害气体^[48]。这种特性展现了厨余废弃生物质作为火法冶金还原剂的潜在利用价值。尽管厨余废弃生物质的来源广泛,产量巨大,但不同废弃物成分差异较大,来源较为分散,其集中回收与储运成本较高,这些特性制约厨余废弃生物质在锂电

池回收领域的有效利用。

3 废弃生物质用于锂电池回收的局限性

废弃生物质用于锂电池回收具有许多局限性,如生物质组分稳定性不足、生物质与锂电池适配性研究不足、生物质杂质浓度高等。

同一类型的废弃生物质的组分方面存在差异,如秸秆受品种类型、生长环境、收割时间等因素影响,其纤维素、木质素等组分组成不同,从而影响有价金属的浸出效率和回收效率^[49]。

不同类型废弃生物质和不同类型锂电池间的适配性研究不足,某种废弃生物质可能对某一类型的锂电池有价金属回收效果较好,但对于其他类型的锂电池则效果不佳。为此,可先完善有较大应用价值的废弃生物质和锂电池类型的研究,同时建立数据库,记录不同废弃生物质的成分、结构以及不同锂电池正极、负极材料的组成和性质,利用机器学习和实验相结合的方法,筛选出最适合的废弃生物质-锂电池回收组合。

生物质本身含有的金属元素(如钠、铝、铜等)会显著影响回收锂电材料的纯度和再生锂电器件的性能,这些元素可能会在回收过程中混入锂电材料,导致其化学组成改变、纯度降低。当正极材料中混入铝、铜、镍等金属杂质时,这些金属会在电池化成阶段,在正极氧化、在负极还原,不断累积形成坚硬的棱角刺穿电池隔膜,造成电池自放电。金属杂质的存在可能造成电池衰减严重甚至发生爆炸,提高电池安全风险^[50]。可选择杂质含量低的废弃生物质,并对其进行严格的预处理,以减少材料源头杂质的引入。对回收的锂电材料进行改性处理,恢复因杂质受损的结构和性能缺陷,在再生锂电器件制造过程中,优化工艺参数以补偿杂质带来的性能下降,进而实现回收元素在锂电池中的再利用。

4 结论与展望

在火法冶金回收废旧锂电池工艺中,生物质在焙烧过程中会产生较多还原性气体,通过向焙烧体系引入气固反应可促进反应进行,因此生物质作为焙烧还原剂具有独特的优势。相较于常规的火法冶金技术,湿法冶金技术使用更加广泛。通过湿法冶金技术进行废旧锂电池回收能耗更低,温室气体的排放量更低。目前研究集中于利用不同的生物质作为还原剂,通过矿物酸或有机

酸浸出,并进行选择性沉淀回收其中的钴、锂等有价金属。在废弃生物质中,部分厨余废弃生物质含有的柠檬酸可以作为湿法回收中的浸出剂使用;甘蔗渣、茶渣、咖啡渣等厨余废弃生物质通过酸浸、热解等不同方式产生不同的还原性物质,替代原工艺中硫代硫酸钠等环境不友好的还原剂,从而降低废旧锂电池回收流程造成的环境损害。

本文综述了废竹粉、秸秆等农林废弃生物质与厨余废弃生物质作为冶金还原剂的可能应用途径,并对各生物质在废旧锂电池回收工艺中的潜在利用前景进行了探讨,为开发清洁、环保、低耗能的新型废旧锂电池回收工艺、探寻更有效的废弃生物质利用途径提供了参考,以此推动经济效益、环境效益和生态效益的平衡。废弃生物质作为一种绿色、可持续的回收资源,其在锂电回收市场中的份额有望逐步扩大。相比于农林废弃生物质,厨余废弃生物质具有较为成熟的实验方案应用于锂电池回收,可进一步研究甘蔗渣、茶渣、咖啡渣等具有较大应用潜力的废弃生物质。目前仅通过实验揭示了该类生物质应用于锂电池回收的可能性,仍需要大量的实验进行验证。同时,寻找废弃生物质回收锂电池的简化方法,如改进甘蔗渣先酶解再还原的实验流程,以实现可直接利用废弃物进行回收或挖掘其在回收方面潜在的价值能力。利用废弃生物质回收锂电池,不仅有助于实现碳达峰、碳中和的战略目标,还能推动循环经济模式的发展,减少资源的浪费,降低环境负荷。

参考文献 (References):

- [1] LIU Zongwei, HAO Han, CHENG Xiang, et al. Critical issues of energy efficient and new energy vehicles development in China[J]. *Energy Policy*, 2018, 115: 92–97.
- [2] WEN Jianping, ZHAO Dan, ZHANG Chuanwei. An overview of electricity powered vehicles: Lithium-ion battery energy storage density and energy conversion efficiency[J]. *Renewable Energy*, 2020, 162: 1629–1648.
- [3] HAN Xuebing, LU Languang, ZHENG Yuejiu, et al. A review on the key issues of the lithium ion battery degradation among the whole life cycle[J]. *eTransportation*, 2019, 1: 100005.
- [4] SRINIVASAN S, SHANTHAKUMAR S, ASHOK B. Sustainable lithium-ion battery recycling: A review on technologies, regulatory approaches and future trends[J]. *Energy Reports*, 2025, 13: 789–812.
- [5] 李爱霞, 余海军, 谢英豪. 定向循环技术回收制锂的研究进展 [J]. 电池, 2024, 54(1): 111–115.
- LI Aixia, YU Haijun, XIE Yinghao. Research progress in

- the recovery of lithium by directional recycling technology[J]. *Battery Bimonthly*, 2024, 54(1): 111–115.
- [6] OKOLIE J A, NANDA S, DALAI A K, et al. Chemistry and specialty industrial applications of lignocellulosic biomass[J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2021, 12(5): 2145–2169.
- [7] LIU Hui, LIU Jiwei, LI Qun. Asymmetric effects of economic development, agroforestry development, energy consumption, and population size on CO₂ emissions in China[J]. *Sustainability*, 2022, 14(12): 7144.
- [8] SUN Ning, GAO Chunyu, DING Yahui, et al. Five-dimensional straw utilization model and its impact on carbon emission reduction in China[J]. *Sustainability*, 2022, 14(24): 16722.
- [9] 周健. 不同种类秸秆的基础特性研究 [D]. 南京: 南京农业大学, 2017: 1.
ZHOU Jian. Study on the basic characteristics of different kinds of straw[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University. 2017: 1.
- [10] 王贵民. 废旧锂电池正极材料中有价金属回收的研究 [D]. 哈尔滨: 黑龙江大学, 2020: 57–58.
WANG Guimin. Research on the recovery of valuable metals in the cathode materials of waste lithium batteries[D]. Harbin: Heilongjiang University, 2020: 57–58.
- [11] 贺凤, 满瑞林, 刘琦, 等. 燕麦秸秆酸浸回收废旧锂电池中 Co 的动力学 [J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(4): 1103–1108.
HE Feng, MAN Ruilin, LIU Qi, et al. Kinetics of acid leaching cobalt from waste lithium-ion batteries using oat straw[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(4): 1103–1108.
- [12] 郭春秀. 基于有机还原剂的废旧锂电池中有价金属浸出行为研究 [D]. 西安: 陕西科技大学, 2018: 56–57.
GUO Chunxiu. Process for the leaching of metal values from typical spent lithium ion batteries using organic reductants[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology, 2018: 56–57.
- [13] LIN Tianning, LIANG Jianquan, JIN Shan, et al. A high-efficiency and low-carbon strategy for selective lithium recovery from spent lithium-ion batteries: Combining mechanochemical activation with biomass reduction roasting[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 338: 126458.
- [14] 侯建伟, 邢存芳, 邓小梅, 等. 不同作物秸秆加工制成生物质炭的理化性质比较研究 [J]. *土壤通报*, 2020, 51(1): 130–135.
HOU Jianwei, XING Cunfang, DENG Xiaomei, et al. Physical and chemical properties of different straw biochars[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2020, 51(1): 130–135.
- [15] 贺若凡, 韩振朋, 周廷波, 等. 秸秆型生物质还原剂用于赤铁矿磁化焙烧的试验研究 [J]. *矿产保护与利用*, 2021, 41(1): 107–112.
- HE Ruofan, HAN Zhenpeng, ZHOU Tingbo, et al. Research on process and mechanism of magnetization roasting by straw biomass for hematite[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2021, 41(1): 107–112.
- [16] 薛俊杰, 徐嘉龙, 马中青, 等. 烘焙预处理对玉米秸秆气化产物特性的影响 [J]. *煤炭学报*, 2023, 48(6): 2340–2350.
XUE Junjie, XU Jialong, MA Zhongqing, et al. Effect of torrefaction pretreatment on the properties of gasified products from maize straw[J]. *Journal of China Coal Society*, 2023, 48(6): 2340–2350.
- [17] 薛俊杰, 蔡伟, 马中青, 等. 气化温度和当量比对玉米秸秆气化多联产产物特性的影响 [J]. *农业工程学报*, 2022, 38(S1): 265–272.
XUE Junjie, CAI Wei, MA Zhongqing, et al. Effects of gasification temperature and equivalent ratio on the properties of products from maize stover gasification polygeneration[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2022, 38(S1): 265–272.
- [18] 谢鸿智, 宁寻安, 邱国强, 等. 木屑生物质热解制备高还原性气体机理 [J]. *环境工程学报*, 2022, 16(5): 1639–1648.
XIE Hongzhi, NING Xun'an, QIU Guoqiang, et al. Mechanism of pyrolysis of sawdust biomass to produce highly reducing gas[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2022, 16(5): 1639–1648.
- [19] CHEN Liang, WANG Pu, SHEN Yafei, et al. Spent lithium-ion battery materials recycling for catalytic pyrolysis or gasification of biomass[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 323: 124584.
- [20] YU Jiadong, ZOU Shujuan, XU Guiyin, 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.
- [21] 薛飞龙, 刘锐, 李崇聪, 等. 生物质气化制氢耦合废旧锂离子电池正极材料回收 [J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2023(9): 43–50.
XUE Feilong, LIU Rui, LI Chongcong, et al. Biomass gasification for hydrogen production coupled with spend lithium-ion battery cathode material recycling[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2023(9): 43–50.
- [22] 孙晓飞, 周云, 赵黎泽. 专利视角下的中国生物质热化学转化技术发展分析 [J]. *科技和产业*, 2020, 20(12): 183–188.
SUN Xiaofei, ZHOU Yun, ZHAO Yunze. Analysis on the development of biomass thermochemical conversion technology in China from the perspective of patents[J]. *Science Technology and Industry*, 2020, 20(12): 183–188.
- [23] TAN Y L, ABDULLAH A Z, HAMEED B H. Fast pyrolysis of durian (*durio zibethinus* L) shell in a drop-type fixed

- bed reactor: Pyrolysis behavior and product analyses[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 243: 85–92.
- [24] MALIUTINA K, TAHMASEBI A, YU Jianglong, et al. Comparative study on flash pyrolysis characteristics of microalgal and lignocellulosic biomass in entrained-flow reactor[J]. *Energy Conversion and Management*, 2017, 151: 426–438.
- [25] WANG Wenqiang, ZHANG Yingchao, LIU Xuegang, et al. A simplified process for recovery of Li and Co from spent LiCoO₂ cathode using Al foil as the *in situ* reductant[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019: 9b01564.
- [26] LIU Xiaojian, MA Yayun, ZHOU Xiangyang, et al. Reduction mechanism of bamboo powder pyrolysis in selective lithium extraction from spent lithium-ion batteries[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(3): 110172.
- [27] WANG Zhaohua, WANG Shuxuan, LI Hao, et al. Synergistic effects of economic benefits, resource conservation and carbon mitigation of kitchen waste recycling from the perspective of carbon neutrality[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2023, 199: 107262.
- [28] 庞荣丽, 方金豹, 郭琳琳, 等. 水果果实中主要有有机酸提取条件的优化 [J]. *中国农业科学*, 2014, 47(13): 2625–2633.
- PANG Rongli, FANG Jinbao, GUO Linlin, et al. Extraction conditions optimization of main organic acids from fruits[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2014, 47(13): 2625–2633.
- [29] 郑莹, 胡晨, 周洁, 等. 柠檬酸浸出废旧锂离子电池回收有价金属研究 [J]. *电源技术*, 2019, 43(10): 1653–1655+1683.
- ZHENG Ying, HU Chen, ZHOU Jie, et al. Study on recovery of valuable metals from waste lithium-ion batteries by citric acid[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2019, 43(10): 1653–1655+1683.
- [30] 彭腾, 冉雪玲, 杨宁, 等. 采用柠檬酸浸出—电沉积法回收废锂电池中的钴 [J]. *湿法冶金*, 2021, 40(3): 196–201.
- PENG Teng, RAN Xueling, YANG Ning, et al. Recovery of cobalt from waste lithium batteries by citric acid leaching—Electrodeposition process[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2021, 40(3): 196–201.
- [31] 石贵明, 周意超, 朱浪, 等. 柠檬酸环境破碎粒度对失效锂离子电池锂钴的浸出影响 [J]. *矿产综合利用*, 2023(5): 70–74.
- SHI Guiming, ZHOU Yichao, ZHU Lang, et al. Effect of crushing particle size for leaching of lithium and cobalt with citric acid from spent lithium ion battery[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2023(5): 70–74.
- [32] 罗文波, 焦梅, 周东波, 等. 混合废旧电池的柠檬酸浸出工艺 [J]. *电池*, 2022, 52(5): 597–600.
- LUO Wenbo, JIAO Mei, ZHOU Dongbo, et al. Citric acid leaching process for mixed spent batteries[J]. *Battery Bimonthly*, 2022, 52(5): 597–600.
- [33] 丁威, 包申旭, 史皓东, 等. 柠檬酸还原性体系浸出废旧锂电池中有价金属 [J]. *中国冶金*, 2023, 33(12): 139–147.
- DING Wei, BAO Shenxu, SHI Haodong, et al. Leaching of valuable metals from spent lithium-ion batteries by citric acid reducing system[J]. *China Metallurgy*, 2023, 33(12): 139–147.
- [34] MOYA E B, SYHLER B, MANSO J O, et al. Enzymatic hydrolysis cocktail optimization for the intensification of sugar extraction from sugarcane bagasse[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 242: 125051.
- [35] MENG Qi, ZHANG Yingjie, DONG Peng. Use of glucose as reductant to recover Co from spent lithium ions batteries[J]. *Waste Management*, 2017, 64: 214–218.
- [36] CHEN Xiangping, GUO Chunxiu, MA Hongrui, et al. Organic reductants based leaching: A sustainable process for the recovery of valuable metals from spent lithium ion batteries[J]. *Waste Management*, 2018, 75: 459–468.
- [37] ZENG Xianlai, LI Jinhui, SHEN Bingyu. Novel approach to recover cobalt and lithium from spent lithium-ion battery using oxalic acid[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 295: 112–118.
- [38] CHEN Xiangping, FAN Bailin, XU Liping, et al. An atom-economic process for the recovery of high value-added metals from spent lithium-ion batteries[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 112: 3562–3570.
- [39] LIANG Zhilin, DING Xiaoyu, CAI Chen, et al. Acetate acid and glucose assisted subcritical reaction for metal recovery from spent lithium ion batteries[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 369: 133281.
- [40] GOLMOHAMMADZADEH R, FARAJI F, RASHCHI F. Recovery of lithium and cobalt from spent lithium ion batteries (LIBs) using organic acids as leaching reagents: A review[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2018, 136: 418–435.
- [41] AL ARNI S. Comparison of slow and fast pyrolysis for converting biomass into fuel[J]. *Renewable Energy*, 2018, 124: 197–201.
- [42] HUSSAIN S, ANJALI K P, HASSAN S T, et al. Waste tea as a novel adsorbent: A review[J]. *Applied Water Science*, 2018, 8(6): 165.
- [43] HORIE H, KOHATA K. Analysis of tea components by high-performance liquid chromatography and high-performance capillary electrophoresis[J]. *Journal of Chromatography A*, 2000, 881(1-2): 425–438.
- [44] CHEN Yongming, CHANG Di, LIU Nannan, et al. Biomass-assisted reductive leaching in H₂SO₄ medium for the recovery of valuable metals from spent mixed-type lithium-ion batteries[J]. *JOM*, 2019, 71(12): 4465–4472.

- [45] CHEN Xiangping, LUO Chuanbao, ZHANG Jinxia, et al. Sustainable recovery of metals from spent lithium-ion batteries: A green process[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3(12): 3104–3113.
- [46] KOURMENTZA C, ECONOMOU C N, TSAFRAKIDOU P, et al. Spent coffee grounds make much more than waste: Exploring recent advances and future exploitation strategies for the valorization of an emerging food waste stream[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 172: 980–992.
- [47] BISWAL S, PAHLEVANI F, BHATTACHARYYA S K, et al. A novel reforming approach of utilizing spent coffee grounds to produce iron[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2020, 163: 105067.
- [48] 姚丽铭, 王亚琢, 范洪刚, 等. 餐厨垃圾处理现状及其热解技术研究进展 [J]. *化工进展*, 2023, 42(7): 3791–3801.
- YAO Liming, WANG Yazhuo, FAN Honggang, et al. Treatment status of kitchen waste and its research progress of pyrolysis technology[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2023, 42(7): 3791–3801.
- [49] 朱玲莉. 基于组分的生物质热解试验及其动力学特性研究 [D]. 南京: 东南大学, 2017: 7–9.
- ZHU Lingli. Study on biomass pyrolysis experiments and dynamic characteristics based on the multi-components[D]. Nanjing: Southeast University, 2017: 7–9.
- [50] 范宇乾. 退役磷酸铁锂电池提锂与再生电池级磷酸铁的性能及机理 [D]. 南昌: 南昌航空大学, 2023: 42–43.
- FAN Yuqian. Performance and mechanism of recycling battery-grade iron phosphate and removing lithium from retired lithium iron phosphate batteries [D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2023: 42–43.