

废旧锂电池正极活性材料硫酸浸出液 萃取纯化

易爱飞^{1,2}, 张健^{1,2}, 朱兆武^{1,2}, 齐涛^{1,2}

(1. 中国科学院过程工程研究所, 湿法冶金清洁生产技术国家工程实验室, 北京 100190;
2. 中国科学院过程工程研究所, 绿色过程与工程重点实验室, 北京 100190)

摘 要: 研究了酸性膦类萃取剂 P204, P507 与协萃剂 Lix54, Lix84 配方对废旧锂电池正极材料的硫酸浸出液萃取除 Al 的反应规律. 研究表明: P507 + Lix84 复合体系萃取分离 Al/Mn 的效果最佳. 以最优配方 5% P507 + 5% Lix84/煤油, 在 pH 为 4.0, 水油体积相比 V_a/V_o 为 1:1 时, Al, Cu, Co, Ni, Mn 和 Li 的单级萃取率分别为 89.1%, 80.8%, 3.4%, 2.6%, 3.2% 和 0.3%. 在 V_a/V_o 为 1:4 时, 经两级(理论级)萃取, 母液中 Al 的质量浓度为 $0.88 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 萃取率大于 97.7%; 负载油相用 2.0 mol/L 硫酸溶液反萃, 在 V_a/V_o 为 10:1 时, 经两级(理论级)反萃, 有机相中 Al 的质量浓度为 $0.79 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 反萃率大于 99.0%.

关键词: 三元锂电池; P204; P507; Lix54; Lix84; 溶剂萃取; 除铝

中图分类号: TM 912.9

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2019)10-1430-07

Extraction of Impurities from Leaching Solution of Cathode Active Material of Spent Lithium Ion Batteries by Sulfuric Acid

YI Ai-fei^{1,2}, ZHANG Jian^{1,2}, ZHU Zhao-wu^{1,2}, QI Tao^{1,2}

(1. National Engineering Laboratory for Hydrometallurgical Cleaner Production Technology, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100910, China; 2. Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100910, China.
Corresponding author: ZHU Zhao-wu, E-mail: zwzhu@ipe.ac.cn)

Abstract: The effect of the formulation by the acid phosphine extractants of P204 with Lix54 and of P507 with Lix84 on the Al extraction from sulfuric acid leaching solution of cathode active materials of spent lithium ion batteries was studied. The results indicate that the P507 + Lix84 formulation has the best extraction and separation effect on Al/Mn. When the optimal formulation of 5% P507 + 5% Lix84/kerosene is used and V_a/V_o is 1:1 with pH of 4.0, the single-staged extraction rate of Al, Cu, Co, Ni, Mn and Li is 89.1%, 80.8%, 3.4%, 2.6%, 3.2% and 0.3%, respectively. When V_a/V_o is 1:4, the Al concentration is $0.88 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ in the mother liquid and the Al extraction rate is higher than 97.7% after the two-staged(theoretical-level) extraction. With 2.0 mol/L sulfuric acid solution in the oil phase and V_a/V_o of 10:1, the Al concentration is $0.79 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ and the Al stripping rate is higher than 99.0% after the two-staged(theoretical-level) stripping process.

Key words: ternary lithium battery; P204; P507; Lix54; Lix84; solvent extraction; removing Al

废旧三元锂电池正极活性材料中有价金属的资源化再利用是当前研究热点之一. 通过湿式破

碎/分选的方式可得到锂电池正极活性材料(含少量 Al, Cu)和 C 粉的混合物^[1]; 混合物经酸浸

收稿日期: 2019-01-06

基金项目: 中国科学院前沿科学重点研究项目(QYZDJ-SSW-JSC021); 国家自然科学基金资助项目(21606241, 51804289, 51774260); 中国科学院创新交叉团队资助项目.

作者简介: 易爱飞(1987-), 女, 江西萍乡人, 中国科学院过程工程研究所博士后研究人员; 朱兆武(1966-), 男, 山东德州人, 中国科学院过程工程研究所研究员, 博士生导师; 齐涛(1966-), 男, 山东泰安人, 中国科学院过程工程研究所研究员, 博士生导师.

处理时杂质 Al 和 Cu 溶解进入浸出液;受 Al 和 Cu 等杂质的影响,浸出液无法直接作为三元材料前驱体的原料.

目前,文献报道的去除正极活性材料浸出液中的 Al,Cu 的方法主要包括:中和沉淀法^[2-6]、萃取法^[7-8]或是两者相结合的方法.陈亮等^[9]以钴酸锂正极活性材料硫酸浸出液为原料,以 10% N902 + 90% 磺化煤油作为有机相,调节水相料液 pH 为 1.25, V_a/V_o 为 1:1,经一级萃取后,母液中铜离子质量浓度由 1.84 g/L 降至 5 mg/L.调控除铜后的水相溶液 pH 为 4.3,在温度为 95 ℃,反应 2 h 后,铝发生水解反应产生沉淀经过滤分离去除,溶液中 Al 的质量浓度由 3.46 g/L 降至 30 mg/L, Al 去除率达 99.1%.潘晓勇等^[11]以硫酸-硫代硫酸钠溶液作为反应介质处理钴酸锂电池正极活性材料,过滤后得到浸出液,将浸出液 pH 调至 5.0 左右,在 80 ℃下陈化,利用残留的硫代硫酸钠,通过硫化沉淀、水解沉淀作用下大部分铜从浸出液中分离, Al 的质量浓度由 0.78 g/L 降至 0.14 g/L, Al 去除率为 82.05%; Cu 的质量浓度由 0.57 g/L 降至 0.17 g/L, Cu 去除率为 70.18%.陈化除杂-过滤得到母液经萃取除杂(P204 与磺化煤油体积比为 1:9, V_a/V_o 为 1:1,水相 pH 为 2.0,皂化率为 70%,萃取时间为 15 min),单级萃取后 Al, Cu 去除率分别为 92.3% 和 100%;两步除杂后总去除率分别为 98.72% 和 100%.Ichlas 等^[10]针对红土镍矿硝酸浸出液,采用 20% Cyanex272 混合溶剂 Shellsol2046 作有机相,40 ℃, V_a/V_o 为 1:1, pH 为 2.1 时,能萃取去除 Al,但其对 Co, Mn 的低选择性,且售价昂贵,一般不具备工业可行性. Yang 等^[11]针对三元锂电池正极活性材料混合物硫酸浸出液,采用 4 mol/L NaOH 溶液调节 pH 至 4.8,中和沉淀除去部分杂质后,母液用“10% P204 + 90% 磺化煤油”体系按照 $V_a/V_o = 2:1$,在 pH 为 2.0 条件下深度除杂.

综上所述,目前对于破碎过程中混入的杂质 (Cu, Al) 分离的研究涉及很少,且多以 V_a/V_o 钴酸锂电池正极活性材料的浸出过程为研究对象,对三元锂电池浸出液直接采用萃取方式进行除 Cu, Al 的报道较少.本研究以三元锂电池正极活性粉末浸出液为研究对象,研究了 P204, P507 与常用铜萃取剂 Lix84, Lix54^[12-13] 协萃除 Al 和 Cu 的作用,提出了三元锂电池正极活性材料浸出液萃取除杂新方法.

1 实验部分

1.1 实验原料及试剂

实验原料为废旧镍钴锰酸锂电池正极活性材料浸出液,其主要元素组成如表 1 所示.

表 1 浸出液元素组成 (质量浓度)
Table 1 Elemental composition of leaching solution
g·L⁻¹

Ni	Co	Mn	Li	Al	Cu	Mg	Ca
16.8	5.4	16.4	4.7	0.88	0.02	0.01	0.01

实验中所用的氢氧化钠 (99.7%) 和浓硫酸 (98%) 试剂均为分析纯,其溶液采用去离子水配制.实验中所用的 P204 (主要成分为二 (2-乙基己基) 膦酸酯)、P507 (主要成分为 2-乙基己基膦酸单 2-乙基己基酯)、V10 (主要成分为新癸酸) 均为工业级 (上海莱雅士萃取剂公司), Lix54 (主要成分为 1-苯基-1,3-癸二酮) 和 Lix84 (主要成分为 2-羟基-5-壬基苯乙酮肟) 均为分析纯 (上海 BASF 公司提供),有机相稀释剂为煤油 (重庆康普化学工业股份有限公司,工业级).

1.2 萃取实验步骤

取 50 mL 浸出液置于 300 mL 六棱玻璃瓶中,加入所需体积的有机溶液后,将该玻璃瓶置入恒温水浴槽中 (温度波动范围 ± 1 ℃),用直径为 40 mm 的搅拌桨控速搅拌, pH 监控采用 Ross Sure-Flow 8172BN 型复合 pH 探头 (美国 Orion 公司产品) 连接雷磁 PHSJ-6L 型酸度计 (上海雷磁仪器厂).在 300 r/min, 25 ℃, V_a/V_o 为 1:1,平衡 pH 为 4.0,两相混合萃取 10 min 后,静置分相,取水相适量样品稀释后直接分析金属离子的质量浓度.忽略萃取前后水相体积变化,金属萃取率 (R) 计算式为

$$R = \left(1.0 - \frac{\rho_a}{\rho'_a} \right) \times 100\% \quad (1)$$

式中: ρ_a 为水相中的金属离子初始质量浓度, g/L; ρ'_a 为萃取后水相中的金属离子的质量浓度, g/L.

1.3 反萃实验步骤

取 50 mL 负载有机相置于 300 mL 六棱玻璃瓶中,按照相比需要加入反萃溶液,然后将反应器置入恒温水浴中 (温度波动范围 ± 1 ℃),用直径为 40 mm 的搅拌桨控速搅拌.两相混合后静置分相,水相取适量样品稀释后直接分析金属离子的质量浓度,有机相反萃后取水相稀释分析金属离

子的质量浓度.

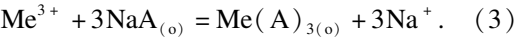
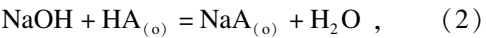
1.4 样品分析方法

液体样品测试步骤为:移取液体样品置于 100 mL 容量瓶中,定容,摇匀,用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES,美国Pekin-Elmer公司,Optima 5300V)分别测定分析金属元素(Ni,Co,Mn,Li,Al,Cu)的质量浓度.

2 结果与讨论

2.1 平衡 pH 对金属萃取率的影响

酸性膦类萃取剂(如P204,P507)萃取金属是一种典型的阳离子交换反应,但并非一种简单的阳离子交换反应,随金属离子的萃取,体系pH降低,因此萃取过程需要加碱调节pH,过程复杂,通常需要将P507,P204转化成铵盐或钠盐(皂化)后,与金属离子进行交换萃取.P204和P507的皂化及萃取机理^[14]如下:



pH 是影响萃取率和金属分离效率的重要因素^[15].随着溶液 pH 的升高,铝离子通过水解、聚合、絮凝、沉淀、溶解等反应在水溶液中可能形成了一系列的暂稳态和亚稳态的单核与多核化合物^[16-17].潜美丽^[14]通过铝离子水解各离子形态分布分数的计算结果发现,Al³⁺,AlOH²⁺,Al(OH)₄⁻,Al₂(OH)₄²⁺,Al₆(OH)₁₅³⁺,Al₁₃O₄(OH)₂₄⁷⁺是铝离子在水溶液中存在的主要形式.在pH<2时,溶液中铝离子主要以Al³⁺形式存在,当pH=2~3时,溶液中除存在Al³⁺外,Al₂(OH)₄²⁺,Al₃(OH)₄⁵⁺的低聚体形式开始逐渐

增多,尤其随总铝浓度增加时,形成的Al₂(OH)₄²⁺也随之增多.而当pH=3~4时,虽然溶液中引入大量的OH⁻,但pH变化不大,且在pH大于4时,Al³⁺几乎完全水解.

考察了平衡 pH 对不同萃取体系的 Al,Cu 萃取效果及与 Li,Ni,Co 和 Mn 的分离效果的影响,结果见图 1.当平衡 pH 值由 2.0 提高到 4.0 时,P204+Lix54 复合体系(图 1 a)和 P507+Lix84 复合体系(图 1 b)对应的 Al,Cu 萃取率随着 pH 升高而提高.主要是因为 pH 越高,金属萃取率越高,见式(3).当平衡 pH 值由 2.0 提高到 4.0 时,对比不同萃取体系 Ni,Co 和 Mn 的萃取率,P204+Lix54 体系高于 P507+Lix84 体系.当 pH 大于 4.0 时,两萃取体系对应的 Al 和 Cu 萃取率变化较小,而 Ni,Co 和 Mn 的萃取率随着 pH 值的升高而增加,水相出现浑浊,有沉淀析出.

当平衡 pH 值由 2.0 提高到 4.0 时,两个萃取体系对应的 Al/Mn 分离系数迅速增大(图 1),提高体系的 pH 有利于 Al 与 Mn 的分离.当平衡 pH 大于 4.0 时,两个体系的 Al/Mn 分离系数随 pH 升高逐渐增大,但是较高的 pH 会使 Al 水解,水相容易乳化.因此,综合考虑 Al 萃取率及 Al/Mn 分离系数,3.5~4.0 为较适宜的 pH 范围.

2.2 P204 与 P507 对金属萃取率的影响

P204 与 5% Lix54 和煤油组成作有机相,研究了 P204,P507 对金属萃取的影响,见图 2.由于浸出液中主要杂质为 Al 且萃取剂对 Li,Ni,Co 和 Mn 金属萃取顺序以 Mn 为先,故采用 Al/Mn 分离系数 SF(Al/Mn)评价杂质和有价值金属的分离率.

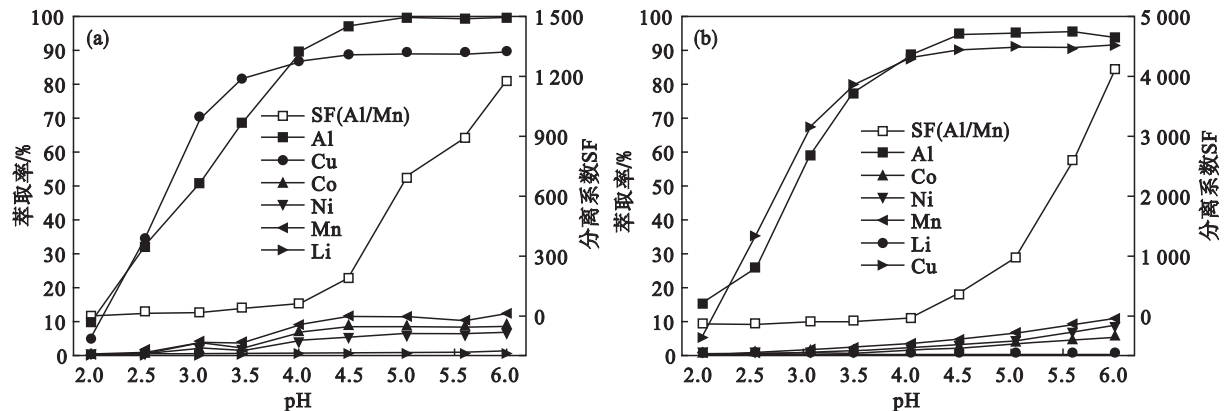


图 1 平衡 pH 对不同萃取体系下金属萃取的影响
Fig. 1 Effect of equilibrium pH on metal extraction in different extraction systems (SF 表示分离系数)
(a)—10% P204 + 10% Lix54 体系; (b)—10% P507 + 10% Lix84 体系.

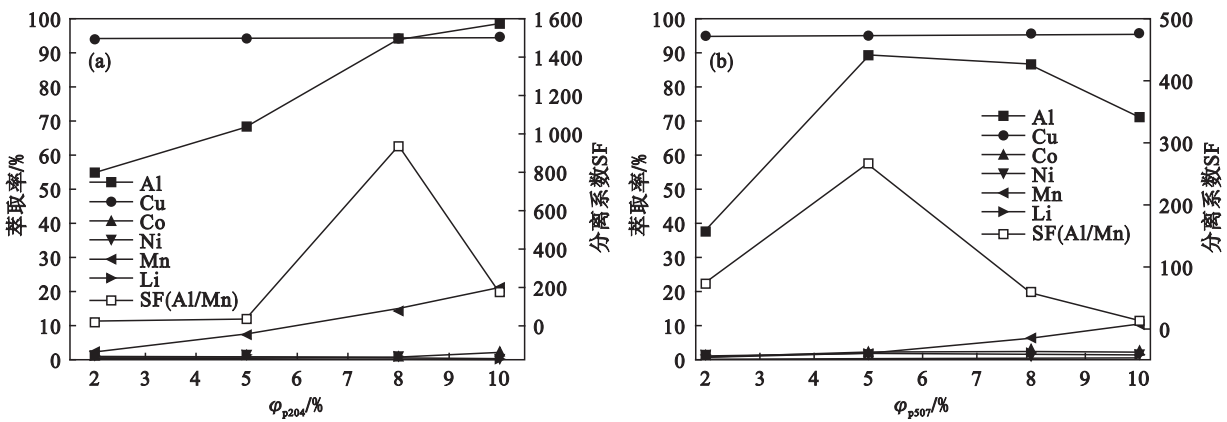


图2 萃取剂对金属萃取率的影响
Fig. 2 Effect of extractant on extraction rate of metals
(a)—P204 + 5% Lix54; (b)—P507 + 5% Lix84.

由图 2a 可知, φ_{P204} 在 2% ~ 10% 以内时, Cu 萃取率保持在 94.0%, Al 萃取率从 55.4% 提高至 98.2%, Mn 萃取率从 0.4% 提高至 19.5%。随着 φ_{P204} 的升高, 式 (3) 平衡向右移动, 提高了 Al 的萃取率, 增大了 Al/Mn 的分离系数; 当 φ_{P204} 高于 8% 时, 随着 φ_{P204} 的升高, Al/Mn 的分离系数值下降, 主要是因为 φ_{P204} 升高, Mn 萃取率提高, 从而有机相中 Al/Mn 的分配系数减小而使 Al/Mn 分离更难, φ_{P204} 选用 8% 为宜。萃取体系基本不萃 Li, 有机相中 Li 主要源于相夹带作用。

由图 2b 可知, φ_{P507} 在 2% ~ 10% 内时, Cu 萃取率保持在 95.0%, Mn 萃取率从 0.2% 提高至 9.8%。当 φ_{P507} 小于 5% 时, 随着 φ_{P507} 的升高, Al 萃取率从 37.6% 提高至 89.5%, Al/Mn 分离系数从 75.3 增大至 267.7, 提高 φ_{P507} 有利于 Al 的萃取去除; 提高 φ_{P507} 至 10%, Al 萃取率从 89.5% 降至 73.4%, Al/Mn 分离系数从 267.7 降至 13.5, 这可能是 Mn, Ni, Co 的萃取占据了萃取剂的空间,

将部分 Al 替换出来, Al 重新进入水相, 从而降低了 Al 萃取率及 Al/Mn 分离系数。 φ_{P507} 选用 5% 较为适宜。

2.3 Lix54 与 Lix84 对金属萃取率的影响

Lix54 与 5% P204 和煤油组成作有机相, 研究了 φ_{Lix54} , φ_{Lix84} 对萃取率的影响, 结果如图 3 所示。由图 3a 可知, 当 φ_{Lix54} 从 0 提高至 8% 时, Al, Cu, Co, Ni 和 Mn 萃取率分别从 44.5%, 20.0%, 0.2%, 0.01% 和 7.0% 提高到 84.9%, 98.5%, 0.4%, 0.04% 和 8.9%。随着 φ_{Lix54} 的增加, Al, Cu 萃取率呈上升趋势, Ni, Co, Mn 和 Li 萃取率基本不变, 表明提高 φ_{Lix54} 有利于共萃除杂。由图 3b 可知, 当 φ_{Lix84} 从 0 提高至 5% 时, Al, Cu, Co, Ni, 和 Mn 萃取率分别由 45.9%, 21.0%, 0.4%, 0.2% 和 3.1% 提高到 86.2%, 89.0%, 1.7%, 2.2% 和 2.4%。Al, Cu 萃取率呈先增后减小趋势, 而 Ni 和 Co 萃取率随 φ_{Lix84} 体积分数的增加呈上升趋势。

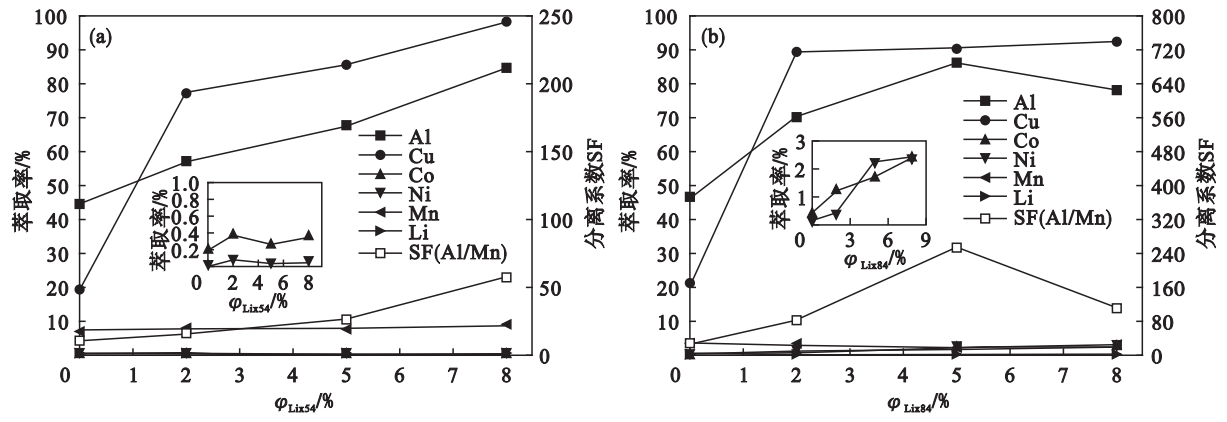


图3 Lix54 与 Lix84 对各金属萃取率的影响
Fig. 3 Effects of Lix54 and Lix84 on extraction rates of various metals
(a)—Lix54 + 5% P204; (b)—Lix84 + 5% P507.

对比 Lix54 和 Lix84 对金属的萃取效果,发现当协萃剂(Lix54,Lix84)体积分数低于 5% 时,Lix84 体系对应 Al,Cu 萃取率高于 Lix54 体系,表明 Lix84 更利于 Al,Cu 的萃取去除.但 Lix84 体系 Co,Ni 损失率略高.在 5% P507 + 5% Lix84 体系中,Al/Mn 分离系数约为 252,5% P204 + 5% Lix54 体系 Al/Mn 分离系数仅为 26.综合考虑,P507 + Lix84 体系更适合于萃取分离除杂.

2.4 萃取相比对金属萃取率的影响

采用 5% P507 + 5% Lix84/煤油混合有机相,研究了 V_a/V_o 对金属萃取率的影响,见图 4a.

V_a/V_o 为 1:1 时,Al,Cu,Co,Ni,Mn 和 Li 的萃取率分别为 89.1% ,80.8% ,3.4% ,2.6% ,3.2% 和 0.3% .当 V_a/V_o 大于 1:1 时,随着 V_a/V_o 的减小,有机相中 φ_{P507} 逐渐增大,Cu 和 Al 的萃取率逐渐提高,Ni,Co,Mn 和 Li 的萃取率变化不明显;同时 Al/Mn 分离系数也逐渐增大,表明降低 V_a/V_o 有利于 Al 与 Mn 的分离.当 V_a/V_o 小于 1:1 时,有机相中 P507 增多,Mn/Co/Ni 萃取率增大,Mn/Co/Ni 损失逐渐增大,不利于 Al/Mn 萃取分离.

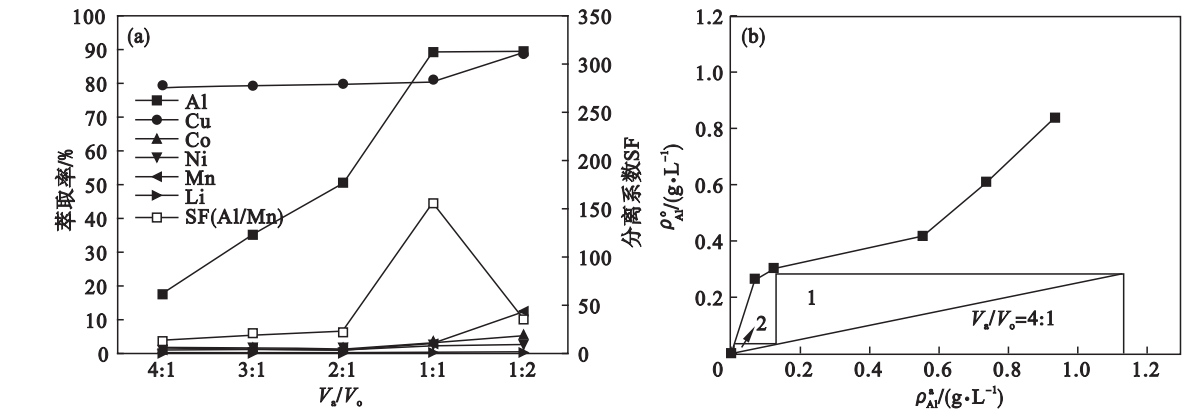


图 4 萃取相比对各金属萃取率的影响及 Al McCabe Thiele 萃取级数图
Fig. 4 Effect of proportion(V_a/V_o) in extraction system on extraction rate of metals and McCabe Thiele diagram of Al

据 Al 萃取的分配等温线绘制了 McCabe Thiele 图,见图 4b.由图 4b 可知,利用 5% P507 + Lix84/煤油在 V_a/V_o 为 4:1 条件下,经过两级(理论)萃取,浸出液中的 Al 萃取基本完全,Al 萃取率可达 97.7% .

2.5 硫酸浓度对金属反萃率的影响

用 5% P204/煤油、5% P204 + 5% Lix54/煤油、5% P507/煤油、5% P507 + 5% Lix84/煤油、5% P507 + 5% Lix54/煤油有机相分别与新制的浸出液混合萃取,两相分离后,取等体积的负载有机相,用 5 mol/L 硫酸溶液,在 V_a/V_o 为 1:1 下常温反萃 10 min,反萃结果见图 5.由图 5 可知,P507 + Lix54, P204 + Lix54, P204, P507 和 P507 + Lix84 五个体系负载有机相 Al 反萃率分别为 7.7% ,15.1% ,50.6% ,77.8% 和 84.6% .P507 负载有机相 Al 反萃率高于 P204 负载有机相,表明 P507 负载有机相比 P204 负载有机相更易反萃 Al;P507 + Lix54 和 P204 + Lix54 体系负载有机相 Al 反萃率低于 P507 和 P204 单一体系负载相,表明 Lix54 的加入会导致 P204 体系和 P507 体系负载有机相反萃 Al 困难. P507, P507 + Lix54 体系、P507 + Lix84 体系负载有机相 Al 反萃率分别

为 77.8% ,7.7% 和 90.1% ,表明 Lix84 的加入能够优化 P507 负载有机相反萃 Al,而 Lix54 的加入则会抑制反萃 Al.

采用 5% P507 + 5% Lix84/煤油作有机相,萃取浸出液,分相后获得的负载有机相用不同浓度的硫酸溶液按 V_a/V_o 为 1:1 反萃,结果见图 6.由图 6 可知,在硫酸浓度 1.0 ~ 4.0 mol/L 范围内,Mn 能被反萃完全.硫酸浓度为 1.0 mol/L 时,Al

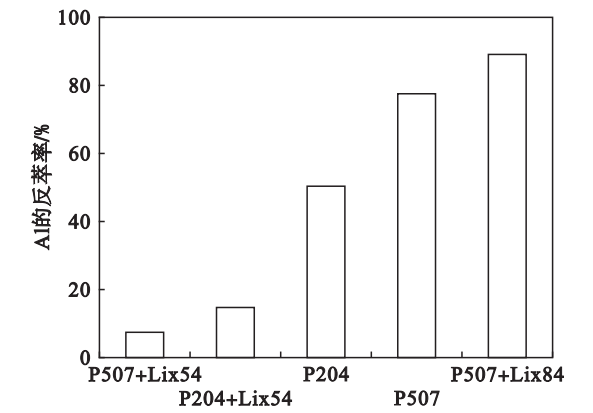


图 5 不同萃取体系萃铝效果对比
Fig. 5 Comparison of Al stripping results in different extraction systems

的反萃率为 58.6%，当硫酸溶液浓度大于 2.0 mol/L 时，Al 的反萃率基本稳定在 80.0% 左右，残留约 20.0% Al 难以被硫酸溶液反萃。文献 [15] 通过对比研究未负载 P507 相、负载 Al 的 P507 相和反萃后 P507 相红外光谱结果发现：与负载 Al 的 P507 相比，反萃后 P=O 基团吸收峰的频率和 P—O—H 基团吸收峰的频率增加，单峰又变回双峰。但与未负载 P507 相比，反萃后的 P=O 峰位波数稍低，说明反萃酸度提高，P=O 对铝离子的配合作用减弱，但仍有配位作用，表明还有部分 Al 未被反萃，此时 P=O—Al 配位能力很弱。反萃后在 873 cm⁻¹ 的峰位比 P507 P—O—H 峰低，说明反萃有机相中还存在 P=O—Al 基团，从而证实了 P507 萃取 Al 后不能被反萃完全。

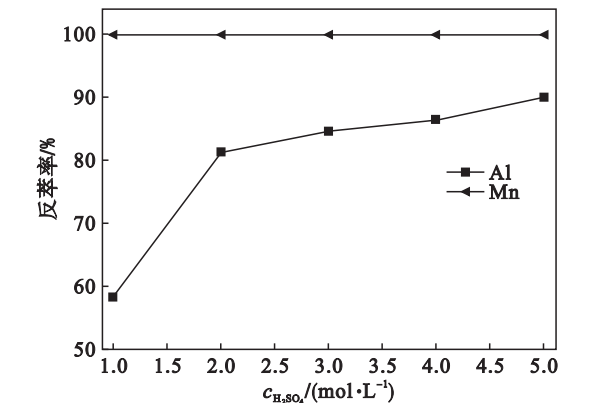


图 6 硫酸对 P507 + Lix84 萃取体系有机相反萃 Al 的影响

Fig. 6 Effect of sulfuric acid on stripping for organic phase of P507 + Lix84 system

2.6 反萃相对反萃率的影响

采用 5% P507 + 5% Lix84/煤油在优化条件下萃取得到 Al 的质量浓度为 0.79 g·L⁻¹ 的负载有机相，用 2.0 mol/L 的硫酸溶液反萃，考察 V_a/V_o 对金属反萃的影响，结果见图 7。根据 Al 反

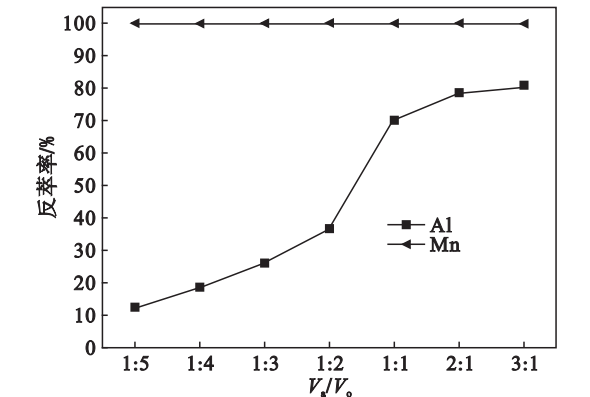


图 7 V_a/V_o 对金属反萃率的影响

Fig. 7 Effect of V_a/V_o on stripping rate of metals

萃的分配等温线绘制了 Al 反萃的 McCabe Thiele 图，见图 8。由图 8 可知，采用 V_a/V_o = 1:10，通过两级（理论值）反萃，反萃率大于 99.0%，有机相中 Al 残余量小于 10 mg·L⁻¹。

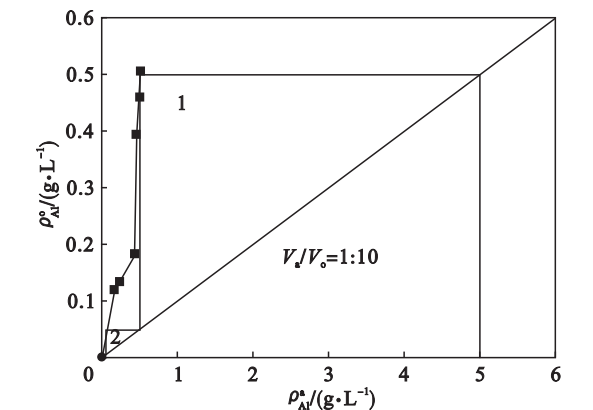


图 8 Al 反萃的 McCabe Thiele 理论反萃级数图

Fig. 8 McCabe Thiele diagram of theoretical stripping series in Al stripping

3 结 论

1) 通过添加 Lix54 和 Lix84 有利于优化 P204 和 P507 萃取铝的效率，但 Lix54 加入会导致负载有机相反萃铝困难；Lix84 和 P507 混合体系萃取 - 反萃铝效果最优。

2) 采用 5% P507 + 5% Lix84/煤油，在室温下，V_a/V_o 为 1:4，对浸出液中 0.88 g/L Al 经过两级连续逆流萃取，Al 的萃取率可达 97.7% 以上。

3) 采用 5% P507 + 5% Lix84/煤油在优化条件下萃取得到含 0.79 g·L⁻¹ Al 的负载有机相，用 2.0 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液反萃，在 25 ℃，V_a/V_o 为 1:10 时，经过两级连续逆流反萃，反萃率大于 99.0%。

参考文献：

[1] 潘晓勇, 彭玲, 陈伟华, 等. 废旧锂离子电池中钴和锂的回收及综合利用 [J]. 中国有色金属学报, 2013 (7): 2047 - 2053.
(Pan Xiao-yong, Peng Ling, Chen Wei-hua, et al. Recovery of Co and Li from spent lithium-ion batteries and their comprehensive utilization [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013 (7): 2047 - 2053.)

[2] 尹晓莹, 满瑞林, 赵鹏飞, 等. 废旧锂离子电池正极材料中钴铝同浸过程研究 [J]. 有色金属 (冶炼部分), 2013 (3): 11 - 16.
(Yin Xiao-ying, Man Rui-lin, Zhao Peng-fei, et al. Study on cobalt and aluminum leaching process from spent lithium ion batteries cathode materials [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2013 (3): 11 - 16.)

[3] Moskalyk R R, Alfanzati A M. Nickel laterite processing and electro winning practice [J]. Minerals Engineering, 2002, 15

- (8);593–605.
- [4] Flett D S. Cobalt-nickel separation in hydrometallurgy: a review[J]. *Chemistry for Sustainable Development*, 2004, 12;81–91.
- [5] Donegan S. Direct solvent extraction of nickel at Bulong operations[J]. *Minerals Engineering*, 2006, 19(12): 1234–1245.
- [6] Da Silva R G, de Moraes C A, Teixeira L V, et al. Selective removal of impurities from rare earth sulphuric liquor using different reagents[J]. *Minerals Engineering*, 2018, 127;238–246.
- [7] 徐源来, 徐盛明, 池汝安, 等. 废旧锂离子电池正极材料回收工艺研究[J]. 武汉工程大学学报, 2008, 30(4):46–50. (Xu Yuan-lai, Xu Sheng-ming, Chi Ru-an, et al. A technology of recovery of spent lithium-ion secondary battery positive electrode materials[J]. *Journal of Wuhan Institute of Technology*, 2008, 30(4):46–50.)
- [8] 徐筱群, 满瑞林, 张建, 等. 电解剥离-生物质酸浸回收废旧锂电池[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(10): 2576–2581. (Xu Xiao-qun, Man Rui-lin, Zhang Jian, et al. Electrolytic stripping-biomass acid leaching-recycling spent Li-ion battery[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, 24(10):2576–2581.)
- [9] 陈亮, 唐新村, 张阳, 等. 从废旧锂离子电池中分离回收钴镍锰[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(5):1192–1198. (Chen Liang, Tang Xin-cun, Zhang Yang, et al. Separation and recovery of Ni, Co and Mn from spent lithium-ion batteries[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(5):1192–1198.)
- [10] Ichlas Z, Tand-Ibana D C. Process development for the direct solvent extraction of nickel and cobalt from nitrate solution: aluminum, cobalt, and nickel separation using cyanex272[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2017, 24(1):37–46.
- [11] Yang Y, Xu S M, He Y H. Lithium recycling and cathode material regeneration from acid leach liquor of spent lithium-ion battery via facile co-extraction and co-precipitation processes[J]. *Waste Management*, 2017, 64;219–227.
- [12] Lazarova Z. Study on the kinetics of copper Lix54 system using a rotating diffusion cell[J]. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 1995, 13(3):525–540.
- [13] Zapatero M J, Elizalde M P, Castresana J M. Copper distribution equilibria in the synergic system $\text{KNO}_3/\text{Lix54}$ -di-normol-octylphosphinic acid-toluene[J]. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 1992, 10(2):281–295.
- [14] 潜美丽. 铝对 P507 体系萃取稀土元素的影响[D]. 沈阳: 东北大学, 2010. (Qian Mei-li. Effect of aluminum on rare earth extraction in P507 system[D]. Shenyang: Northeastern University, 2010.)
- [15] 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. Handbook of solvent extraction[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001.)
- [16] Phillips B L, Casey W H, Karlsson M. Bonding and reactivity at oxide mineral surface from model aqueous complexes[J]. *Nature*, 2000, 404(23):379–382.
- [17] Perry C C, Shafran K L. The systematic study of aluminium separation in medium concentrated aqueous solution[J]. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2001, 87;115–124.