

УДК 669.054.8:669.884

DOI:10.26661/2071-3789-2019-2-42-06

Колобов Герман Олександрович ⁽¹⁾, професор-консультант, кандидат технічних наук
Кириченко Олександр Геннадійович ⁽¹⁾, доцент, кандидат технічних наук
Мосейко Юрій Вікторович ⁽¹⁾, доцент, кандидат педагогічних наук
Павлов Василь Володимирович ⁽²⁾, старший науковий співробітник, кандидат технічних наук
Панова Віра Олегівна ⁽¹⁾, асистент
Печериця Костянтин Арікович ⁽³⁾, директор
Бубінець Олександр Вадимович ⁽³⁾, консультант

ВИЛУЧЕННЯ ЛІТІУ ТА ІНШИХ МЕТАЛІВ ЗІ СКРАПУ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ЛІТІЄВИХ АКУМУЛЯТОРІВ

⁽¹⁾ Інженерний інститут Запорізького національного університету

⁽²⁾ ПАТ «Інститут титану», м. Запоріжжя

⁽³⁾ ПАТ «ПГС-Енергія», м. Запоріжжя

Виконано огляд технологій, що використовують для вилучення літію та інших металів зі скрапу відпрацьованих літєвих акумуляторних батарей. Для переведення літію та інших металів у розчин використовують водне або кислотне вилуговування (іноді біовилуговування) попередньо подрібненого скрапу. З розчину метали вилучають методами хімічного осадження й іонного обміну на сорбентах та електродіалізу. Для переробки скрапу літєвих акумуляторних батарей використовують також такі пірометалургійні методи, як піроліз і плавлення.

Ключові слова: акумуляторні батареї, літій, скрап, переробка, вилучення, гідрометалургія, пірометалургія.

В останнє десятиріччя літій отримав ряд нових важливих промислових використань, особливо у виробництві акумуляторних батарей для електронних пристроїв і засобів пересування. У зв'язку з цим прогнозують зростання споживання літію до 2020 р. на 30-60 % [1]. Світове виробництво літію в останні 10 років зростає в середньому на 5,5 % щорічно, в окремі роки – на 12 і 18 %. Найшвидшими темпами (більш ніж 30 % на рік) зростає ринок батарей, що перезаряджають, для електротранспорту [2]. Натепер літій-іонні акумулятори через їх високу питому ємність є основним видом енергопостачання електромобілів.

Оскільки літєві акумулятори отримали безпрецедентний розвиток за останні роки, більшість нових робіт з утилізації літійвмісної вторинної сировини присвячена переробці скрапу відпрацьованих літєвих батарей, які є цінним вторинним ресурсом для вилучення з нього літію та інших металів. В монографії [3] узагальнено результати робіт НДТУ «МІСіС» з утилізації літєвих хімічних джерел струму (ХДС) різних електрохімічних систем, запропоновано технологічні схеми комплексної переробки літій-тіонілхлоридних і літій-діоксидмарганцевих ХДС. Відзначено, що загальноприйнятним способом переведення літію та інших металів у розчин під час переробки скрапу літєвих ХДС є вилуговування. Як вилуговувачі використовую-

ють соляну, сірчану та інші кислоти.

Однією з перших в області утилізації літєвих ХДС є робота японських вчених [4], де описано технологію вилучення літію (і кобальту) з відпрацьованих батарей типу «Sony NP-F 530», в яких основна кількість металів міститься в анодах у вигляді $LiCoO_2$. Після подрібнення батарей та відділення полімерних органічних речовин, вуглецю та інших неметалевих матеріалів одержали збагачений металевий скрап, що піддавали вилуговуванню. Найкращі результати забезпечувало солянокислотне розкладання скрапу за наступним режимом: 4 М розчин HCl , температура 353 К, відношення Т:Р = 1:10, тривалість 1 год. Вилучення металів у розчин за таких умов склало більше 90 %. Склад розчину вилуговування, г/л: 17 Co , 1,7 Li , рН ~0,6. З одержаного розчину селективно вилучали кобальт екстрагентом марки РС-88А. Вилучення кобальту в органічну фазу ~100 %, співекстракція літію ~12 %. Головна кількість літію залишалася в рафінації, з якого його осаджували у вигляді Li_2CO_3 насиченим розчином соди за температури 473 К. Загальне вилучення літію на переділі ~80 %. Загальна технологічна схема передбачала вилучення кобальту та літію зі скрапу батарей у відповідні товарні продукти: $CoSO_4 \cdot 6H_2O$ або металевий кобальт і Li_2CO_3 .

Пізніше в Японії [5] було розроблено гідрометалургійну технологію вилучення металів з кислих розчинів, одержаних під час вилуговування скрапу відпрацьованих літєвих батарей.

Технологія передбачала рідинну екстракцію та забезпечувала високе селективне вилучення, окрім літію, також алюмінію, кобальту і міді. Подобну технологію описано у роботі [6], де замість солянокислотного розкладання металевго концентрату батарей застосовували вилуговування розчином $H_2SO_4-H_2O_2$, що дозволило вилучати в розчин більше 99 % кобальту та літію.

В роботах південнокорейських вчених [7,8] було вивчено процес переробки літій-іонних акумуляторних батарей (ЛІАБ), що містять як електродні матеріали сполуки літію та кобальту. Технологія переробки включала механічні, термічні та гідрометалургійні стадії, а також стадії, що використовують золь-гель технологію. За ходом механічної та термічної обробки створювався концентрат сполук літію та кобальту, якого вилуговували 1М HNO_3 з додаванням H_2O_2 . До одержаного розчину додавали $LiNO_3$ у кількості, що забезпечувало досягнення співвідношення $Li:Co = 1,1$. Додаванням стехіометричної кількості 1М лимонної кислоти розчин переводили на желатиноподібний стан і піддавали кальцинуванню за температури 1223 К протягом 24 год. В результаті одержували чистий кристалічний порошок $LiCoO_2$ з розміром частинок 20 мкм.

Технологія вилучення літію та кобальту з відпрацьованих літійевих батарей, що містять, %: 5-20 *Co*, 5-10 *Ni*, 5-7 *Li*, менше 20 органічних речовин, інше – *Al*, *C*, *Fe*, *Cu* [9], полягає у наступному. Вихідний матеріал подрібнюють до фракції -850 мкм, розсіюють і піддають магнітній сепарації. Вилучення кобальту та літію з магнітної фракції здійснюють кислотною обробкою (суміш H_2SO_4 і H_2O_2) у режимі: температура 348 К, тривалість менше 10 хв., густина пульпи 50 г/л, швидкість перемішування 300 хв^{-1} , концентрація H_2SO_4 2М, додавання 15 об. % H_2O_2 . Вилучення металів у розчин за даних умов становить більше 98 %.

Процес гідрометалургійної обробки скрапу всіх типів гальванічних елементів і батарей з літійевими анодами за кімнатної температури пропонують у патенті [10]. Процес включає подрібнення висушених в інертній атмосфері компонентів відпрацьованих батарей та їх розділення залежно від щільності та магнітних властивостей, операції вилучення літію у вигляді карбонатів і фосфатів. Процес дозволяє також відокремити й рекуперувати металеві оболонки елементів і батарей, контакти електродів, оксиди металів, що використовують у катодах, а також солі літію.

В іншому патенті [11] розглянуто комплексну технологію вилучення кольорових металів з

відпрацьованих *Li-Ni-Cd* батарей. Спочатку сировину випалюють, подрібнюють і піддають магнітній сепарації, потім виконують двостадійне вилуговування розчинами H_2SO_4 . На першій стадії вилуговують кадмій, на другій – нікель, кобальт і літій. Після очищення розчину від домішок алюмінію, кадмію, заліза, цинку екстракцією розділяють кобальт і нікель і осаджують їх електрохімічно. Літій виділяють на заключному етапі з відпрацьованого нікелевого електроліту як Li_2CO_3 нейтралізацією розчину содою.

Технологічну схему одержання літію з відпрацьованих елементів системи *Li/MnO₂* типу МРЛ передбачає наступні етапи [12]: водне вилуговування літію з анодів і катодної маси з одержанням розчинів, що містять літій у вигляді *LiOH* і *LiCl*; виділення літію з розчинів вилуговування у вигляді Li_2CO_3 і $Li_2O \cdot 2Al_2O_3 \cdot 11H_2O$ (ГОДАЛ); синтез алюмінатів літію спіканням Li_2CO_3 і ГОДАЛ, придатних для наступного відновлення в вакуумі з одержанням металевго літію.

Вилучений з брухту гальванічних елементів вторинний літій використовували у роботі [13] для одержання дослідної партії ХДС, характеристики яких показали повну відповідність вимогам технічних умов. Розроблена технологія дозволяє попутно утилізувати неіржавіючу сталь, відходи металевго титану та нікелю, діоксид марганцю, поліпропілен і поліетилен.

Частіше для вилуговування літію та кобальту зі скрапу ЛІАБ використовують соляну та сірчану кислоти. Солянокислотну схему переробки акумуляторної маси використаних ЛІАБ розглянуто у роботі [14]. Активна катодна маса містить кобальт, марганець, нікель і літій як сполуки $LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$ або $LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$. Показано, що вилучення металів у розчин кількістю 99 % за 1 год. досягають за режимом: 4 М *HCl*, 353 К, Т:Р 2 г/л. З хлоридного розчину осаджують MnO_2 додаванням $KMnO_4$. Нікель селективно екстрагують діметилгліоксимом, кобальт осаджують 1 М розчином *NaOH* за рН = 11 як $Co(OH)_2$. Літій, що залишився в розчині, осаджують як Li_2CO_3 додаванням Na_2CO_3 . Чистота виділених реагентів (%) склала: 96,97 *Li*, 98,23 *Mn*, 96,94 *Co*, 97,43 *Ni*.

За солянокислотним вилуговуванням з додаванням H_2O_2 анодного скрапу ЛІАБ у роботі [15] максимальне вилучення літію (99,4 %) було одержано за наступних умов: температура 353 К, 3М *HCl*, Т:Р = 1:50, 90 хв., а під час порівняння соляної та сірчаної кислот у роботі [16] було показано перевагу *HCl*, при цьому оптимальним режимом є: концентрація *HCl* 2М, температура

333-353 К, тривалість 90 хв. За вилученням кобальту сірчаною кислотою в перші 15-20 хв. процес контролюють хімічною реакцією з енергією активації 43-48 кДж/моль, далі швидкість вилуговування визначають дифузією з енергією активації 3,0-3,5 кДж/моль.

В роботі [17] було випробувано вилуговування катодів ЛІАБ фосфорною кислотою у присутності пероксиду водню. Показано, що за оптимальним режимом вилучення літію та кобальту наближається до 100 %, одночасно 88 % літію вилучається у формі Li_3PO_4 , а 99 % кобальту – в формі CoC_2O_4 чистотою 98,3 і 97,8 % відповідно.

Технологія вилучення літію зі скрапу відпрацьованих батарей, що містять літій і залізо у вигляді $LiFePO_4$, а також алюмінію у вигляді фольги струмознімача, включала етапи спікання, кислотного вилуговування та хімічного осадження літію [18]. За концентрації соляної кислоти 5 моль/л і температури розчину 333 К 98 % скрапу розчиняється за 4 год. Після додавання у розчин Na_3PO_4 за концентрації близько до насичення літій випадає в осад як Li_3PO_4 .

Ступені вилучення літію 98 % і кобальту 97 % з використаних ЛІАБ було досягнуто за вилуговування їх щавлевою кислотою в режимі: 368 К, 150 хв., Т:Р = 15 г/л, перемішування 400 хв.⁻¹ [19].

В роботі [20] катодний скрап ЛІАБ вилуговували аміачно-амонійним сульфатом з додаванням сульфату натрію як відновника. Показано, що марганець відновлюється в розчині до Mn^{2+} і осаджується у вигляді $(NH_4)_2Mn(SO_3)_2 \cdot H_2O$. Нікель, кобальт і літій переходять у розчин як йони металу або як аміновий комплекс, що піддають рідинній екстракції.

Двостадійне водне вилуговування було використано для вилучення літію з електродного порошку з наступним його осадженням з розчину насиченим розчином Na_2CO_3 . Залишок, що містить оксид кобальту й органіку, піддавали випалу та вилуговуванню [21].

Процес вилуговування кобальту та літію зі скрапу літій-йонних батарей органічними кислотами (лимонною, яблучною й аспартовою у присутності H_2O_2) вивчено у роботі [22]. Показано добру розчинність кобальту та літію в лимонній та яблучній кислотах з вилученням їх у розчин більше ніж на 90 %, при цьому активний катодний матеріал $LiCoO_2$ перетворюється на хелати кобальту та цитрати літію. Процес є сприятливим з точки зору екології, бо не пов'язаний з виділенням токсичних і парникових газів.

Часто перед вилуговуванням здійснюють попередні операції. Так, в роботі [23] перед вилуговуванням електродних порошоків ЛІАБ використовували два види механічної обробки. За першим порошки подрібнювали та просіювали, у другому – гранулювали та додавали в розчин 0,05 М глюкози. Вилуговування, що дало більше 99 % звороту кобальту та літію, за першим видом обробки проводили за Т:Р = 1:10 і 50%-му надлишку 1,1 М сірчаної кислоти. за другим видом обробки вилучення складало 96 % кобальту та 86 % літію.

В роботі [24] під час підготовки скрап подрібнювали та розсівали за крупиною. Було показано, що кобальт концентрується з 35 % у вихідному матеріалі до 82 % у фракції -0,5 мм і до 68 % у фракції +0,5-1,0 мм і практично відсутнім у фракції +6 мм. Таким чином, попереднє розсівання за фракціями дозволяє спростити рециркуляцію скрапу та збільшити чистоту продуктів вилучення.

Технологічну схему вилучення літію, кобальту, міді, нікелю і марганцю з відпрацьованих батарей, яка включає попереднє механічне розділення компонентів і подальшу гідрометалургійну переробку електродного шламу, подано у роботі [25]. Гідрометалургійна частина схеми включає послідовне вилуговування в H_2SO_4 з додаванням H_2O_2 , цементацію міді залізним порошком, осадження алюмінію та заліза нейтралізацією, осадження марганцевих оксидів, нікелевих і кобальтових солей з наступною кристалізацією Li_2CO_3 .

Замість вилуговування з використанням токсичних агресивних кислот і окислювачів може бути застосовано подрібнення скрапу ЛІАБ з різними додаваннями у герметичному кульовому млині з наступним водним вилуговуванням [26]. Було показано, що найбільш відповідним додаванням є ЕДТА, що дозволяє вилучати 98 % кобальту і 99 % літію. Оптимальний режим: відношення $LiCoO_2$:ЕДТА = 1:4, тривалість помелу 4 год. за 600 хв.⁻¹, відношення кульового завантаження до маси порошку 80:1.

Деякі схеми переробки акумуляторного літійвмісного скрапу передбачають попередню (перед гідрометалургійним переділом) термообробку. Так, в роботі [27] було показано, що термообробка скрапу ЛІАБ у відновних умовах перед його вилуговуванням збільшує вилучення нікелю до 98 %, кобальту до 99 % і марганцю до 84 %.

В роботі [28] досліджували два способи переробки використаних літій-діоксидмарганцевих і літійєвих іонних батарей. Анод, катод і еле-

ктроліт ($LiPF_6$) обробляли одним з наступних способів. У першому способі сировину прожарювали протягом 5 год. за температури 773 К з наступним вилученням фториду та фосфату літію з виходом 90 %. Залишковий твердий продукт розчиняли в сірчаній кислоті, що містить H_2O_2 , й одержували сульфати кобальту або марганцю високої чистоти. У другому способі сировину нагрівали з $KHSO_4$ протягом 5 год. за 773 К. Одержаний водний розчин додавали каплями до розчину $NaOH$ і як осад одержували забруднені кобальт або марганець. За додаванням KF осаджували LiF високої чистоти з виходом 50 %. З кінцевого водного розчину під час обробки $CaSO_4$ осаджували відповідні фторид і фосфат.

Гідрометалургійну технологію вилучення літію, міді та кобальту з відпрацьованих літєвих батарей описано у патенті [29]. На першому етапі відходи подрібнюють і випалюють за температури 773-1023 К протягом 30 хв, на другому етапі огарок вилуговують розчином HCl з додаванням $NaCl$. На третьому етапі з розчину з використанням катіонообмінного мембранного електролізу послідовно осаджують катодні мідь і кобальт чистотою 99 %. Режим електролізу міді наступний: щільність струму $0,01 \text{ A/cm}^2$, температура 303 К, тривалість 10 год., $pH < 1,0$ (вихідний катодний розчин), концентрація анодного розчину $0,1 \text{ n Na}_2\text{SO}_4$, матеріал катода – неіржавка сталь, анода – оксид індію. Режим електролізу кобальту: щільність струму $0,02 \text{ A/cm}^2$, температура 303 К, тривалість 40 год., $pH 1,5$. Після виділення міді та кобальту розчин очищують від заліза й алюмінію гідролітичним методом за $pH = 5$ з осадженням $Fe(OH)_3$ і $Al(OH)_3$. На заключній стадії осаджують Li_2CO_3 содою. Між операціями електрохімічного осадження міді та кобальту передбачено електродіалізу регенерацію соляної кислоти, яку направляють в оборот на стадію вилуговування.

За патентом [28] вилучення літію та ванадію з відпрацьованих літєвих батарей передбачає декілька етапів. На першому етапі матеріал охолоджували до температури $\sim 85 \text{ K}$, подрібнювали та піддавали окислювальному випалу в розплаві солей $NaCl$, Na_2SO_4 за температури $\sim 1000 \text{ K}$. На другому етапі випалений продукт вилуговували розчином H_2SO_4 і окислювали іони $V(III)$ до $V(V)$. Одержаний розчин упарювали й осаджували ванадій гідролітично. На заключному етапі регулюванням pH очищували маточний розчин від алюмінію (осаджувальним методом) і домішок інших металів (міді, олова, свинцю) – електроекстракцією. З очищеного розчину виділяли Li_2CO_3 чистотою 98 % за допомогою $(NH_4)_2CO_3$.

Новий спосіб рециркування літій-іонних батарей з вилученням з катодного матеріалу літію та кобальту розглянуто у роботі [31]. Спосіб включає ультразвукове вилуговування, прожарення та вилуговування органічними кислотами. Вилуговування аскорбіновою кислотою забезпечує вилучення 94,8 % кобальту і 98,5 % літію. Режим процесу наступний: 1,25 моль/л кислоти, температура 343 К, тривалість 20 хв., Т:Р = 25 г/л.

В процесах рециклінгу ЛІАБ часто використовують хімічне осадження. На прикладах $LiFePO_4$ і $LiCo_xMn_{1-x}O_2$ в роботі [32] показано, яким чином рівновагу між твердою і рідкою фазами можна використовувати для організації процесу вилучення металів. В обох випадках чисті солі металів вилучають з високим виходом. В роботі [33] з використанням метода сумісного осадження гідроксидів розроблено процес регенерації катодного матеріалу відпрацьованих ЛІАБ складу $LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}$. Одержаний матеріал за структурою та морфологією відповідає вимогам до катодного матеріалу з розміром сферичних частинок від 9 до 12 мкм. Його електрохімічні характеристики також відповідають вимогам до катодів складу $LiNi_{0,8}Co_{0,1}Mn_{0,1}O_2$.

В комплексних схемах переробки скрапу ЛІАБ для вилучення металів використовують також екстракцію й електродіаліз. Так, мідь і кобальт селективно вилучали зі скрапу ЛІАБ з використанням двофазних водних систем у роботі [34]. Як екстрагенти використовували PAN, IN2N або Суапех 272 в режимі $pH = 1; 6$ і 11 відповідно, електролітом був Na_2SO_4 або $Na_3C_6H_5O_7$.

Комплексний спосіб утилізації відпрацьованих літій-титанатних батарей [35] ґрунтується на сірчаноокислотному вилуговуванні $Li_4Ti_5O_{12}$. Вилучення титану і літію на рівні 97 % досягають за наступним режимом: 4М H_2SO_4 – 20 % об., Т:Р = 0,025 г/мл, 353 К, 4 год. Далі йде рідинна екстракція титану з вилученням 99 %, екстрагент – 30 %-ий розчин первісного аміну N1923 у керосині, співвідношення О:В = 2:1, контактний час 10 хв. за кімнатної температури, одночасно екстракція літію не перевищує 1,4 %. Рафінат концентрували упарюванням з 0,74 до 1,11 г/л літію, осаджували Li_2CO_3 розчином Na_2CO_3 з виходом 85 %. З органічної фази десорбували 98 % титану розчином 2М H_2SO_4 і осаджували порошок TiO_2 фракцією 0,1-0,2 мкм.

Спосіб переведення літію та кобальту в розчин за допомогою електродіалізу в рециклінгу літій-іонних батарей розроблено у роботі [36]. Як комплексоутворювач використовували

ЕДТА, яка в розчині з йонами кобальту та літію створювала аніони з Co^{2+} за рН більше 4, у той час як йони літію Li^+ важко взаємодіяли з ЕДТА. Електродіаліз розчину виконували в електродіалізаторі з трьома комірками, кожна з яких містила дві іонообмінні мембрани й одну біполярну. За дією електричного поля літій та кобальт направлялися кожен у свою комірку. Селективність вилучення металів становила 99 %.

В патентах [37,38] запропоновано спосіб гідрометалургійного зворотного вилучення літію з фракцій ЛПАБ, які містять, відповідно, фосфати літію та заліза й оксиди літію і марганцю. На заключній стадії у способі за патентом [37] літій виділяють з розчину як гідроксид за допомогою електродіалізу з використанням біполярних мембран, а в способі за патентом [38] літій виділяють як карбонат, хлорид або сульфат.

Під час реалізації способу, запропонованого в патенті [39], фракцію відпрацьованих літєвих гальванічних елементів, що містить оксиди літію та перехідних металів (нікелю, кобальту, марганцю, алюмінію), з розміром частинок до 500 мкм вводять у сірчану або соляну кислоти з додаванням пероксиду водню за температури 308-343 К. Розчин, що містить солі літію та перехідних металів, об'єднують з розчином від промивання осаду. Перехідні метали осаджують як гідроксиди за рН от 9 до 11. Залишкові розчини, що містять сульфат (або хлорид) літію, перетворюють на гідроксид літію за допомогою електродіалізу з використанням біполярних мембран.

Чотири види сорбентів було випробувано у роботі [40] для іонообмінного вилучення літію з розчинів, що утворюються під час переробки скрапу відпрацьованих літій-іонних акумуляторів електромобілів: смола Amberlite IR120, молекулярне сито 13X, алюмосилікат MCM41 та активоване вугілля. Максимальну ємність за літієм показала смола Amberlite IR120 (20-25 мг/г), а також молекулярне сито 13X.

Під час переробки скрапу відпрацьованих ЛПАБ було випробувано біовилуговування. В роботі [41] встановлено, що зі збільшенням густини пульпи з 1 до 4 % ефективність біовилуговування кобальту та літію знижується, відповідно, з 52 до 10 % і з 80 до 37 %. Максимальну ефективність виділення літію (89 %) і кобальту (72 %) одержали за густини пульпи на рівні 2 %. Метод біовилуговування за допомогою органічних кислот, що генеруються бактеріями *Aspergillus niger*, досліджено в роботі [42]. Встановлено оптимальний режим утворення кислот, що приймають участь у вилуговуванні: лимон-

ної, малеїнової та глюконової у відповідних концентраціях, а також мінімальної кількості щавлевої кислоти. За вилуговуванням вилучення досягало 100 % для міді та літію, 77 % для марганцю і 75 % для алюмінію за густини пульпи 2 %. Біовилуговування використаних літій-іонних батарей у роботі [43] виконували за допомогою бацил *Thiobacillus ferrooxidans*. Найкращі результати було досягнуто за температури 308 К, початковому рН у діапазоні 1,5-2,5, концентрації йона заліза в розчині 45 г/л і збільшеної швидкості струшування розчину.

В декількох роботах досліджували вилучення зі скрапу ЛПАБ кобальту. В роботі [44] вивчали ефективність суперкритичного потоку CO_2 . Показано, що за атмосферним тиском ступінь вилучення кобальту зростає із збільшенням кількості H_2O_2 в розчині вилуговувача від 0 до 8 %. З використанням суперкритичних умов вилучення кобальту більше 95 % досягають за більш коротким терміном вилуговування (скорочення з 60 до 5 хв.) і за зменшенням концентрації H_2O_2 з 8 до 4 %. Електроосадження кобальту за виходом за струмом 96 % забезпечило чистоту катодного осаду кобальту 99,5 %. Зі скрапу катодів літєвих акумуляторів кобальт вилучали за допомогою розчину оксалату кобальту [45]. В роботі [46] електродний порошок використаних портативних ЛПАБ піддавали кислотному вилуговуванню у відновних умовах, і одержаний розчин очищували від домішок осаджуванням. Потім виконували рідинну екстракцію екстрагентом D2EPHA для доочищення від механічних домішок та екстрагентом Суапек 272 для відокремлення кобальту та нікелю. Осадження кобальту здійснювали як карбонат за рН = 3,8-4,8, а одержаний продукт мав чистоту 95 %.

В оглядовій статті [47] розглянуто такі гідрометалургійні технології вилучення компонентів зі скрапу відпрацьованих ЛПАБ, як кислотне та біовилуговування й рідинну екстракцію.

Під час переробки скрапу ЛПАБ використовують також пірометалургійні технології. В роботі [48] розглянуто екологічний процес на основі вакуумного піролізу, оксалатного вилуговування й осадження. Оксалат, введений як вилуговувач, діє і як осаджувач кобальту з $LiCoO_2$ і CoO у вигляді $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ в 1 М розчині оксалату за температури 353 К, співвідношенні Т:Р = 50 г/л і тривалості 120 хв. Вказано, що можна досягти ефективності реакції для $LiCoO_2$ більше 98 %, а кобальт і літій можуть бути ефективно розділені гідрометалургійним способом.

Спосіб, який є різновидом цього процесу описано у роботі [49]. Новий спосіб також

включає піроліз у вакуумі та гідрометалургійну технологію для комбінованого вилучення кобальту і літію з використаних літієвих іонних батарей. Під час піролізу в вакуумі (температура 873 К, тривалість випаровування 30 хв., тиск залишкового газу 1 кПа) катодний порошок, що містить $LiCoO_2$ і CoO , відшаровують від алюмінієвої фольги. Більше ніж 99 % кобальту та літію може бути вилучено з відшарованих оксидів вилуговуванням 2 М H_2SO_4 протягом 60 хв. за температури 353 К і співвідношенні Т:Р = 50 г/л.

За переплавом скрапу літієвих батарей утворюється шлак, що вміщує оксиди алюмінію, кальцію, літію, магнію, марганцю та кремнію. Важливим завданням є підбирання шлаку такого складу, щоб максимальна кількість літію концентрувалася в сполучі $LiAlO_2$. Вивчення фазового складу шлаку [50] показало, що за надлишком кремнію утворюється $Li_2(Al)SiO_4$, а за надлишком марганцю – шпінельні фази. Показана можливість одержання алюмінату та магнійсилікату літію, де вміст літію складає 10 %, в той час як у сподумені він складає 3,7 %. Подібний шлак

можна збагачувати флотацією з використанням колекторів для оксидних мінералів. За швидким охолодженням шлаку його структура подрібнюється і літій можна вилучити гідрометалургійним методом.

Відновне плавлення у роботі [51] застосували для вилучення зі скрапу ЛІАБ кобальту, нікеля та міді. Було показано, що оптимальними параметрами процесу є: температура 1723 К; мольне співвідношення в шлаку $FeO:SiO_2 = 0,58-1,03$; вміст Al_2O_3 в шлаку 17-21 %. За таких умов вилучення кобальту, нікелю та міді складало 98,82; 98,39 і 93,56 % відповідно.

Висновки. Для вилучення зі скрапу літієвих акумуляторних батарей літію та інших металів використовують водне або кислотне вилуговування, а як заключні гідрометалургійні операції хімічне та електролітичне осадження, гідроліз, екстракцію, іонний обмін та електродіаліз. Як підготовчі та основні операції використовують також такі пірометалургійні технології, як випал, піроліз і плавлення.

Бібліографічний перелік

1. **Talens P. L.**, Villalba M. G., Ayres R. U. Lithium: Sources, Production, Uses, and Recovery Outlook. *JOM: J. Miner., Metals and Mater. Soc.* 2013. Vol. 65, No. 8. P. 986-996.
2. **Зуєва Т. И.** Литий. Минерально-сырьевая база и перспективы развития мирового рынка. *Повышение инвестиционной привлекательности комплексных редкометальных месторождений с целью подготовки их к лицензированию и освоению* : материалы Всерос. научн.-практ. конф. Москва : 2014. С. 20-21.
3. **Кулифеев В. К.**, Тарасов В. П., Криволапова О. Н. Утилизация литиевых химических источников тока. Москва : МИСиС, 2010. 262 с.
4. **Hydrometallurgical process** for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries / P. Zhang, T. Yokoyama, O. Itabashi etc. *Hydrometallurgy*. 1998. Vol. 47, No. 2-3. P. 259-271.
5. **Separation process** of rare metals from hydrochloric acid liquors of spent lithium batteries by solvent extraction / T. Suzuki, T. Nakamura, Y. Inoue etc. 26 International Mineral Processing Congress (IMPC 2012). New Delhi, 2012. Vol. 1. P. 112.
6. **Wu, Fang.** Recovery of cobalt and lithium from spent lithium-ion secondary batteries. *Chin. J. Nonferrous Metals*. 2004. Vol. 14, No. 4. P. 697-701.
7. **Lee C. K.**, Rhee K. I. Preparation of $LiCoO_2$ from spent lithium-ion batteries. *J. Power Sources*. 2002. Vol. 109, No. 1. P. 17-21.
8. **Lee C. K.**, Rhee K. I. Reductive leaching of cathodic active materials from lithium ion battery wastes. *Hydrometallurgy*. 2003. Vol. 68, No. 1-3. P. 5-10.
9. **Shin S. M.**, Kim N. H., Sohn J. S. Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes. *Hydrometallurgy*. 2005. Vol. 79, No. 3-4. P. 172-181.
10. **Процесс** повторного использования в производственном цикле наборов гальванических элементов и батарей с литиевыми анодами. Заявка 2868603 Франция. 2005.
11. **Method** of recovery of various metals from spent batteries. Pat. 6835228 USA. 2004.
12. **Миклушевский В. В.** Технология утилизации элементов системы Li/MnO_2 типа МРЛ. *Цветные металлы*. 2003. № 2. С. 74-76.
13. **Миклушевский В. В.**, Ватулин И. И., Кулифеев В. К. Технология комплексной переработки вторичного литийсодержащего сырья. *Научно-технологическое обеспечение инновационной деятельности предприятий, институтов и фирм в металлургии* : материалы семинара. Т. 2. Москва : «Учеба» МИСиС, 2004. С. 651-655.
14. **Wang R. C.**, Lin Y. C., Wu S. H. A novel recovery process of metal values from the cathode active materials of the lithium-ion secondary batteries. *Hydrometallurgy*. 2009. Vol. 99, No. 3-4. P. 194-201.
15. **Leaching lithium** from the anode electrode materials of spent lithium-ion batteries by hydrochloric acid (HCl) / Y. Guo, F. Li, H. Zhu etc. *Waste Manag.* 2016. Vol. 51. P. 227-233.

16. **Takacova Z.**, Havlik T., Kukurugya F., Orac D. Cobalt and lithium recovery from active mass of spent Li-ion batteries: Theoretical and experimental approach. *Hydrometallurgy*. 2016. Vol. 163. P. 9-17.
17. **Pinna E.**, Ruiz M., Ojeda M. Rodriguez M. Cathodes of spent Li-ion batteries: Dissolution with phosphoric acid and recovery of lithium and cobalt from leach liquors. *Hydrometallurgy*. 2017. Vol. 167. P. 66-71.
18. **Wang X.**, Zhang R., Zhang Y. Atomic-economic recovery of aluminum, iron and lithium from spent LiFePO₄ battery. *Chin. J. Nonferrous Metals*. 2018. Vol. 28, No. 9. P. 1824-1831.
19. **Zeng X.**, Li J., Shen B. Novel approach to recover cobalt and lithium from spent lithium-ion batteries using oxalic acid. *Hazardous Mater.* 2015. Vol. 295. P. 112-118.
20. **Spent lithium-ion battery recycling - reductive ammonia leaching of metals from cathode scrap by sodium sulphite** / X. Zheng, W. Gao, X. Zhang etc. *Waste Manag.* 2017. Vol. 60. P. 680-688.
21. **Baric S.** Prabaharan G., Kumat B. An innovative approach to recover the metal values from spent lithium-ion batteries. *Waste Manag.* 2016. Vol. 51. P. 222-226.
22. **Recovery of metals** from spent lithium-ion batteries with organic acids as leaching reagents and environmental assessment / L. Li, J. B. Dunn, X. X. Xiao etc. *J. Power Sources*. 2013. Vol. 233. P. 180-189.
23. **Leaching of electrodic** powders from lithium ion batteries: Optimization of operating conditions and effect of physical pretreatment for waste fraction retrieval / F. Pagnanelli, E. Moscardini, P. Altamari etc. *Waste Manag.* 2017. Vol. 60. P. 706-715.
24. **Wang X.**, Gaustad G., Babbitt C. W. Targeting high value metals in lithium-ion battery recycling via shredding and size-based separation. *Waste Manag.* 2016. Vol. 51. P. 204-213.
25. **Honggang W.**, Bernd F. Innovative recycling of Li-based electric vehicle batteries *World of Metallurgy-Erzmetall*. 2013. Vol. 66, No. 3. P. 161-167.
26. **Wang M.**, Zhang C., Zhang F. An environmental benign process for cobalt and lithium recovery from spent lithium-ion batteries by mechanochemical approach. *Waste Manag.* 2016. Vol. 51. P. 239-244.
27. **Thermal treatment** process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries / Y. Yang, G. Huang, S. Xu etc. *Hydrometallurgy*. 2016. Vol. 165. P. 390-396.
28. **Paulino J. F.**, Busnardo N. G., Afonso J. C. Recovery of valuable elements from spent Li-batteries. *J. Hazardous Mater.* 2008. Vol. 150, No. 3. P. 843-849.
29. **Clean process of recovering metals** from waste lithium ion batteries Pat. 6514311 USA, МПК⁷ C 25 C 1/08, C 25 C 1/12. № 09/984594; dicl. 30.10.2001; publ. 04.02.2003.
30. **Method for recycling** spent lithium metal polymer rechargeable batteries and related materials Pat. 7192564 USA, МПК C 01 D 15/08 (2006.01), C 01 G 31/00 (2006.01), H 01 M 10/42 (2006.01). № 10/129112; dicl. 13.09.2001; publ. 20.03.2007.
31. **Ascorbic-acid-assisted** recovery of cobalt and lithium from spent Li-ion batteries / L. Li, J. Lu, Y. Ren etc. *J. Power Sources*. 2012. Vol. 218. P. 21-27.
32. **Cai G.**, Fang K., Ng K., Wibowo C. Process development for the recycle of spent lithium ion batteries by chemical precipitation. *Ind. and Chem. Res.* 2014. Vol. 53, No. 47. P. 18245-18259.
33. **Synthesis** and performance of spherical LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O₂ regenerated from nickel and cobalt scraps / Y. Yang, G. Huang, M. Xie etc. *Hydrometallurgy*. 2016. Vol. 165. P. 358-369.
34. **Hydrometallurgical separation** of copper and cobalt from lithium-ion batteries using aqueous two-phase systems / D. Leite, P. Carvalho, L. Lemos etc. *Hydrometallurgy*. 2017. No. 169. P. 224-252.
35. **Recovery of Ti and Li** from spent lithium titanate cathodes by a hydrometallurgical process / T. Wenjiang, C. Xiangping, Z. Tao etc. *Hydrometallurgy*. 2014. Vol. 147-148. P. 210-216.
36. **Separation of lithium** and cobalt from waste lithium-ion batteries via bipolar membrane electro dialysis coupled with chelation / A. Iizuka, Y. Yamashita, H. Nagasawa etc. *Separ. And Purif. Technol.* 2013. Vol. 113. P. 33-41.
37. **Способ гидрометаллургического** обратного извлечения лития из фракции гальванических батарей, содержащей фосфат лития и железа. Пат. 2638481 Рос. Федерации, МПК С 22 В 26/12 (2006.01), С 22 В 7/00 (2006.01), С 22 В 3/06 (2006.01). № 2015117525; заявл. 09.10.2013; опубл. 13.12.2017.
38. **Способ гидрометаллургического** обратного извлечения лития из фракции гальванических батарей, содержащей оксид лития и марганца Пат. 2639416 Рос. Федерации, МПК С 22 В 26/12 (2006.01), С 22 В 7/00 (2006.01), С 22 В 3/04 (2006.01), С 22 В 47/00 (2006.01). № 2015117381; заявл. 09.10.2013; опубл. 31.12.2017.
39. **Способ гидрометаллургического извлечения** лития, никеля, кобальта из фракции отработанных гальванических элементов, содержащей оксид лития и переходного металла Пат. 2648807 Рос. Федерации, МПК С 22 В 26/12 (2006.01), С 22 В 23/00 (2006.01), С 22 В 3/06 (2006.01), С 22 В 7/00 (2006.01). № 2015117379; заявл. 09.10.2013; опубл. 28.03.2018.
40. **Lithium recovery** from aqueous solution by sorption/desorption / J. Lemaire, L. Svecova, F. Lagallarde etc. *Hydrometallurgy*. 2014. Vol. 143. P. 1-11.
41. **Process controls** for improving bioleaching performance of both Li and Co from spent lithium ion batteries at both pulp density and its thermodynamics and kinetics exploration / Z. Niu, Y. Zou, B. Xin etc. *Chemosphere.* – 2014. Vol.109. P.92-98.
42. **Bahaloo-Horeh N.**, Mousavi S. Enhanced recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries through optimization of organic produced by *Aspergillus niger*. *Waste Manag.* 2017. Vol. 60. P. 666-679.

43. **Оптимизация условий** биовыщелачивания использованных литиево-ионных батарей бактериями *Thiobacillus ferrooxidans* / D. Xiaorong, Z. Guisheng, L. Zhuo etc. *Huanjing huaxue = Environ. Chem.* 2012. Vol. 31, No. 9. P. 1381-1386.
44. **Recovery of cobalt** from spent lithium-ion batteries using supercritical carbon dioxide extraction / D. Bertuol, C. Machado, M. Silva etc. *Waste Manag.* 2016. Vol. 51. P. 245-251.
45. **Swain B.**, Lee J.-C., Lee C.-G. Valorization of cobalt from waste lib cathode through cobalt oxalate and cobalt oxide synthesis by leaching-solvent extract-precipitation stripping. *Arch. Met. And Mater.* 2018. Vol. 63, No. 2. P. 1037-1042.
46. **Cobalt products** from real waste fractions of end of life lithium ion batteries / F. Pagnanelli, E. Moscardini, P. Altamari etc. *Waste Manag.* 2016. Vol. 51. P. 214-221.
47. **Chagnes A.** Pospiech B. A brief review on hydrometallurgical technologies for recycling spent lithium-ion batteries. *J. Chem. Technol. and Biotechnol.* 2013. Vol. 88, No. 7. P. 1191-1199.
48. **Sun L.**, Qiu K. Organic oxalate as leachant and precipitant for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries. *Waste Manag.* 2012. Vol. 32, No. 8. P. 1575-1582.
49. **Sun, L.**, Qiu K. Vacuum pyrolysis and hydrometallurgical process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries. *J. Hazardous Mater.* 2011. Vol. 194. P. 378-384.
50. **Elwert T.**, Strauss K., Schirmer T., Coldmann D. Phase composition of high lithium slags from the recycling of lithium ion batteries. *World of Metallurgy-Erzmetall.* 2012. Vol. 65, No. 3. P. 163-171.
51. **Theoretical prediction** and experimental verification of conditional windows for smelting reduction process of spent lithium-ion batteries / G. Ren, Y. Fan, M. Xie etc. *J. Mater. and Met.* 2016. Vol. 15, No. 2. P. 147-151.

Колобов Герман Александрович, кандидат технических наук, профессор-консультант кафедры металлургии. Инженерный институт Запорожского национального университета (Украина, Запорожье). E-mail: kolobovgerman@rambler.ru.

Кириченко Алексей Геннадиевич, кандидат технических наук, доцент кафедры металлургии. Инженерный институт Запорожского национального университета (Украина, Запорожье). E-mail: alkir@ukr.net

Мосейко Юрий Викторович, кандидат педагогических наук, доцент кафедры металлургии Инженерный институт Запорожского национального университета (Украина, Запорожье). E-mail: mega_rig@ukr.net

Павлов Василий Владимирович, кандидат технических наук, старший научный сотрудник ПАО «Институт Титана», (Украина, Запорожье). E-mail: pavlov_zp@ukr.net

Панова Вера Олеговна, ассистент кафедры металлургии. Инженерный институт Запорожского национального университета (Украина, Запорожье). E-mail: panova_vira@ukr.net

Печерица Константин Арікович, директор ПАО ПГС «Энергия» (Украина, Запорожье): 15pak93@mail.ru

Бубенец Алексей Вадимович, консультант ПАО ПГС «Энергия» (Украина, Запорожье): bubinets93@gmail.com

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЛИТИЯ И ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ ИЗ СКРАПА ОТРАБОТАННЫХ ЛИТИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Выполнен обзор технологий, используемых для извлечения лития и других металлов из скрапа отработанных литиевых аккумуляторных батарей. Для перевода лития и других металлов в раствор используют водное или кислотное выщелачивание (иногда биовыщелачивание) предварительно измельченного скрапа. Из раствора металлы извлекают методами химического осаждения, ионного обмена на сорбентах, электродиализа. Для переработки скрапа литиевых аккумуляторных батарей используются также такие пирометаллургические методы, как пиролиз и плавка.

Ключевые слова: аккумуляторные батареи. литий, скрап, переработка, извлечение, гидрометаллургия, пирометаллургия.

Kolobov German, Candidate of Technical Science, Professor-Consultant of Metallurgy Department Engineering Institute of Zaporizhzhia National University (Ukraine, Zaporizhzhia). E-mail: kolobovgerman@rambler.ru

Kirichenko Oleksii, Candidate of Technical Science, Associate Professor of Metallurgy Department, Engineering Institute of Zaporizhzhia National University (Ukraine, Zaporizhzhia). E-mail: alkir@ukr.net

Mosejko Yuriy, Candidate of Pedagogical Science, Associate Professor of Metallurgy Department, Engineering Institute of Zaporizhzhia National University (Ukraine, Zaporizhzhia). E-mail: mega_rig@ukr.net

Pavlov Vasyi, Candidate of Technical Science, Senior Scientist, PJSC «Institute of Titanium» (Ukraine, Zaporizhzhia). E-mail: pavlov_zp@ukr.net

Panova Vira, Assistant of Metallurgy Department, Engineering Institute of Zaporizhzhia National University (Ukraine, Zaporizhzhia). E-mail: panova_vira@ukr.net

Pecheritsa Konstantin, Director of PJSC PGS «Energy» (Ukraine, Zaporizhzhia). E-mail: 15pak93@mail.ru

Bubinets Alexey, Consultant of PJSC PGS «Energy» (Ukraine, Zaporizhzhia). E-mail: bubinets93@gmail.com

RECOVERY OF LITHIUM AND OTHER METALS FROM THE SCRAP OF SPENT LITHIUM BATTERIES

In paper, the technologies used to recovery lithium and other metals from the scrap of spent lithium batteries are reviewed. To solubilize lithium and other metals, aqueous or acid leaching (sometimes bioleaching) of pre-ground scrap is used. Metals are recovered from the solution by methods of chemical deposition (including hydrolysis, electrodeposition, extraction using extractants N1923, PAN, 1N2N, Cyanex 272); ion exchange on sorbents Amberlite IR120, molecular sieve 13X, aluminosilicate MCM41, activated carbon; electro dialysis using bipolar membranes. For the processing of scrap of lithium storage batteries, such pyrometallurgical methods as pyrolysis and melting are also used. Because lithium batteries have received unprecedented development in recent years, most new recycling work for lithium-containing recyclable materials is dedicated to the recycling of waste lithium batteries, which is a valuable secondary resource for removing lithium and other metals. This paper reviews the technologies used to extract lithium and other metals (cobalt, nickel, copper, manganese) from scrap waste lithium batteries. To convert lithium and other metals into solution water or acid leaching (hydrochloric, sulfuric, ascorbic acids), sometimes bioleaching of pre-crushed scrap are used. Metals are recovered from the solution by chemical precipitation (including hydrolysis; electrodeposition; extraction using N1923, PAN, 1N2N, Cyanex 272 extractants); ion exchange on sorbents (Amberlite IR120, molecular sieve 13X, aluminosilicate MSM41, activated carbon); electro dialysis using bipolar membranes. Pyrometallurgical methods such as pyrolysis and melting are also used to process lithium battery scrap. The melting of lithium battery scrap forms a slag consisting of aluminum, calcium, lithium, magnesium, manganese and silicon oxides. An important task is to select a slag of such composition that the maximum amount of lithium is concentrated in the LiAlO_2 compound. The possibility of obtaining aluminum and magnesium silicate of lithium is shown, in which the content of lithium is 10 %, while in the spodumene it is 3.7 %. Such slag can be enriched by flotation using collectors for oxide minerals. At rapid cooling of the slag, its structure is crushed and lithium can be removed by hydrometallurgical method.

Key words: batteries; lithium; scrap; processing; recovery; hydrometallurgy; pyrometallurgy

Стаття надійшла до редакції 04.10.2019 р.
Рецензент, проф. С. А. Воденнікль