

## НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА, МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 628.477.6

### СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ К ПЕРЕРАБОТКЕ ОТРАБОТАВШИХ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

© 2024 г. А. Ю. Цивадзе<sup>a,\*</sup>, А. С. Орыщенко<sup>b</sup>, В. И. Жилов<sup>a</sup>, Г. В. Костинова<sup>a</sup>,  
А. А. Бездомников<sup>a</sup>, В. Э. Шаров<sup>a</sup>, Ю. Г. Покровский<sup>b</sup>, А. Д. Каштанов<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

Ленинский пр-т, 31, корп. 4, Москва, 119991 Россия,

<sup>b</sup> НИЦ “Курчатовский институт” – ЦНИИ КМ “Прометей” Шпалерная ул., д. 49, Москва, 191015 Россия

\*e-mail: m-protect@mail.ru

Поступила в редакцию 16.06.2024 г.

После доработки 05.10.2024 г.

Принята к публикации 20.11.2024 г.

В настоящем кратком обзоре рассмотрены основные подходы к переработке отработавших литий-ионных аккумуляторов. Приведено описание исходного сырья в зависимости от элементного состава катодного материала. Кратко описаны основные способы переработки аккумуляторов, разрабатываемые в настоящее время: пирометаллургический, гидрометаллургический и прямая переработка. Наиболее оптимальным признан гидрометаллургический метод. Для указанного процесса приведено описание основных технологических стадий: стадии предварительной обработки аккумуляторов, щелочной обработки мелкой фракции, представляющей собой смесь анодного и катодного материала, кислотного выщелачивания катодного материала и последующей переработки продукта выщелачивания с целью выделения ценных компонентов в индивидуальном виде.

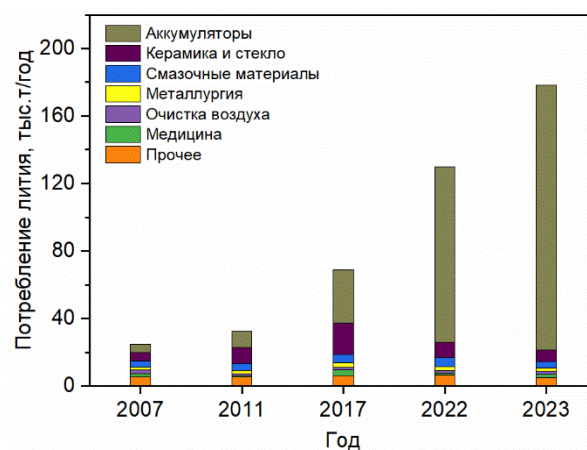
**Ключевые слова:** литий-ионные аккумуляторы, переработка вторичного сырья, источники лития

DOI: 10.31857/S0044185624050118, EDN: MSYKNE

#### ВВЕДЕНИЕ

Отработавшие литий-ионные аккумуляторы являются перспективным вторичным источником лития, кобальта, никеля, меди и некоторых других элементов. На текущий момент наиболее ценными элементами являются Li и Co. За период с 2007 по 2023 годы потребление лития выросло с 25 тысяч тонн в год до 180 тысяч тонн в год (рис. 1). Доля лития, используемого для производства аккумуляторов, росла практически линейно – с 20% до 87% [1].

Таким образом, к настоящему моменту суммарное количество Li и Co во всех произведенных аккумуляторах близко к 0,5 и 3 млн.т соответственно [2]. Большая часть этого лития и кобальта формирует вторичную сырьевую базу, которая будет расти до момента насыщения потребительского рынка и постоянно пополняться.



**Рис. 1.** Структура потребления лития по годам и исторические данные стоимости.

При организации эффективного сбора и переработки отработавших литий-ионных аккумуляторов можно достичь замыкания товарно-сырьевого цикла, что обеспечит возобновляемость литиевых и кобальтовых ресурсов [3].

### ОБЪЕКТЫ ПЕРЕРАБОТКИ

Литий-ионный аккумулятор состоит из катода, анода, сепаратора, электролита, которые помещены в герметичный корпус. В качестве материалов корпуса используют нержавеющую сталь, алюминий и пластик, в качестве электролита – смеси органических полярных растворителей (рис. 2) и различные соли лития ( $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$  и т.д.). Материалом сепаратора могут быть полиэтилен, полипропилен, политетрафторэтилен, поливинилиденфторид, поливинилхлорид.

Анод литий-ионного аккумулятора состоит из медной подложки, чаще всего покрытой слоем графита. В свою очередь катод состоит из алюминиевой подложки, покрытой катодным материалом. Катодные материалы имеют разный состав. Первые коммерческие и широко используемые литий-ионные аккумуляторы содержали литий-кобальт оксидный катодный материал (LCO). Из-за высокой стоимости кобальта его стремятся заменить на более дешевые никель, марганец и железо. В результате на рынке с 2010-х годов стали появляться литий-марганец оксидные (LMO), литий-никель-марганец-кобальт

оксидные (NMC), литий-железо фосфатные (LFP) и прочие аккумуляторы.

Долгое время не было четких стандартов и внешних атрибутов литиевых аккумуляторов, что затрудняет их сбор, сортировку и дальнейшую переработку. В последнее время производители стремятся к единообразию аккумуляторов. Существует общедоступная база данных о цилиндрических аккумуляторах, созданная энтузиастами [4].

В настоящее время большая часть отработавших литий-ионных аккумуляторов произведена в период с 2000-х по 2020-е годы и трудно поддается сортировке. Предварительная ручная сортировка не всегда позволяет отличить литиевые аккумуляторы от никель-кадмиевых (Ni–Cd), которые ранее часто использовались в портативной технике. Различия в составе аккумуляторов и, следовательно, в получаемом после переработки сырье представлены в табл. 1. Стоит отметить, что в рамках одного типа катодного материала соотношение компонентов может отличаться.

Как уже было сказано, большая часть произведенных к настоящему моменту аккумуляторов представляет собой литий-кобальт оксидные аккумуляторы, особенно в портативной электронике. С течением времени состав аккумуляторов изменяется в сторону снижения содержания в нем кобальта и увеличения содержания железа, никеля, марганца, титана и алюминия. Данный фактор необходимо учитывать при разработке

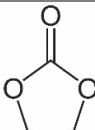
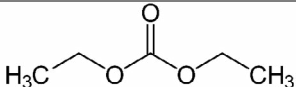
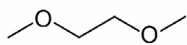
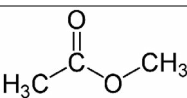
|                   |                                                                                       |
|-------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Этиленкарбонат    |  |
| Диэтилкарбонат    |   |
| 1,3-диоксолан     |  |
| 1,2-диметоксиэтан |  |
| Метилацетат       |  |

Рис. 2. Основные компоненты электролитов, используемых в литий-ионных аккумуляторах.

**Таблица 1.** Компонентный состав аккумуляторов форм-фактора 18650 различного типа, без стальной оболочки [5]

| Компонент       | Литий-кобальт оксидный LCO или ICR | Литий-железо фосфатный LFP | Литий-марганец оксидный LMO | Литий-никель-марганец-кобальт оксидный NMC |
|-----------------|------------------------------------|----------------------------|-----------------------------|--------------------------------------------|
| Li, масс. %     | 2,4                                | 1,8                        | 1,8                         | 1,4                                        |
| Co, масс. %     | 20,7                               | 0,0                        | 0,0                         | 11,7                                       |
| Mn, масс. %     | 0,0                                | 0,0                        | 24,4                        | 10,9                                       |
| Ni, масс. %     | 1,5                                | 0,0                        | 0,0                         | 11,7                                       |
| Fe, масс. %     | 0,0                                | 14,6                       | 0,0                         | 0,0                                        |
| Cu, масс. %     | 8,7                                | 12,3                       | 1,3                         | 9,4                                        |
| Al, масс. %     | 6,2                                | 9,8                        | 1,3                         | 6,4                                        |
| Прочее, масс. % | 60,3                               | 61,5                       | 71,1                        | 48,6                                       |

технологической схемы переработки литий-ионных аккумуляторов: указанная схема должна быть достаточно гибкой и не требовать значительной перестройки при работе с новыми видами сырья.

**ПОДХОДЫ К ПЕРЕРАБОТКЕ  
ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ**

Существует три основных метода переработки литий-ионных аккумуляторов: пирометаллургический, гидрометаллургический и прямая переработка. Чаще всего эти методы комбинируют, используя их на разных стадиях предлагаемых технологических схем.

В основе пирометаллургических процессов лежит высокотемпературная обработка аккумуляторов, при которой пластик, органические растворители и графит сжигаются, а Co, Ni, Cu выделяются в виде металлов или сплавов. Свою очередь Li, Al, Fe, Mn совместно с добавками Si и Ca образуют шлаки, которые редко подвергаются дальнейшей переработке [5, 6, 7]. Пирометаллургические процессы просты в реализации и обладают наиболее высокой технической зрелостью, из-за чего применяются достаточно широко. Недостатками пирометаллургического метода в переработке литий-ионных аккумуляторов являются высокое энергопотребление, большой экологический след, низкая степень рециклинга аккумуляторов. При таком подходе происходит уничтожение органических компонентов аккумуляторов, приобретающих все большую стоимость, практически полная потеря

лития и алюминия в результате образования неперерабатываемых шлаков. Рентабельность пирометаллургических методов переработки со временем будет уменьшаться из-за снижения доли кобальта в новых аккумуляторах [7, 8].

Гидрометаллургический подход в переработке литий-ионных аккумуляторов более сложен, но позволяет повысить степень рециклинга аккумуляторов и уменьшить экологический след [9]. Применение гидрометаллургических методов требует предварительной подготовки аккумуляторов, включающей разрядку, измельчение и сепарацию. При этом можно извлечь все компоненты аккумуляторов с большей эффективностью и экономическим эффектом, в сравнении с пирометаллургическим подходом. Продуктами гидрометаллургической переработки литий-ионных аккумуляторов могут быть соли лития, кобальта, никеля, марганца и железа, или их смеси, которые могут быть использованы в качестве прекурсоров для производства катодных материалов.

Недостатками гидрометаллургических методов являются высокий расход реагентов, генерация большого количества водных отходов, высокая стоимость используемых экстрагентов и их низкая селективность. Несмотря на эти недостатки, гидрометаллургические методы на данный момент наиболее широко применяются в промышленной переработке литий-ионных аккумуляторов, так как в большей степени соответствуют современным технологиям и потребностям.

Перспективным методом является прямая переработка литий-ионных аккумуляторов, который заключается в восстановлении ресурса аккумулятора без разрушения активных компонентов. Для реализации этого необходимо полностью автоматизировать разборку аккумуляторов на отдельные компоненты с последующей обратной сборкой. Такая разборка стала возможна только с активным внедрением электротранспорта, так как аккумуляторы составляют значительную часть стоимости электромобилей и других транспортных устройств. Автопроизводители (например, Tesla) стремятся стандартизировать аккумуляторные блоки для последующей прямой переработки своих аккумуляторов. К сожалению, данный метод не применим к накопленным и накапливаемым в настоящее время отработавшим литий-ионным аккумуляторам из-за их значительного различия по форме, составу и строению.

Таким образом, для решения задачи переработки отработавших литий-ионных аккумуляторов в условиях работы с разнородным сырьем наиболее перспективным представляется использование гидрометаллургических методов, как наиболее эффективных и применимых. Далее будут рассмотрены различные технологические решения для их реализации.

### ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ОБРАБОТКА АККУМУЛЯТОРОВ

Первым этапом в переработке литий-ионных аккумуляторов является их разрядка для предотвращения короткого замыкания и дальнейшей безопасной работы. Лучше всего проводить контролируемую разрядку при подключении аккумуляторов к электрической цепи с полезным использованием остаточного заряда. Такую разрядку возможно проводить для стандартизированных сборок, например, пакетов аккумуляторов электромобилей, однако для всех остальных аккумуляторов это практически невозможно. Есть ряд научных работ, в которых остаточный заряд аккумуляторов используют для электрохимического осаждения тяжелых металлов из сточных вод, проводя постепенную разрядку с совершением полезной работы [10]. Однако чаще всего в литературе описывают бесконтрольную разрядку аккумуляторов в растворах электролитов: NaCl [11, 12], реже  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и NaOH. Время выдержки аккумуляторов при этом составляет не более суток.

После разрядки аккумуляторы подвергаются вскрытию различными способами. Классический способ вскрытия аккумуляторов — это прямое измельчение шредерами, блендерами, мельницами. Однако в данном случае существует риск воспламенения заряженных аккумуляторов, из-за чего разрядку необходимо проводить более тщательно. Помимо этого, продукты измельчения будут выделять органические вещества вследствие испарения растворителей электролита, что требует организации хорошей вентиляции и системы газоочистки.

Для исключения недостатков классического способа вскрытия аккумуляторов используют предварительное выдерживание в печах для выжигания органики, разгерметизации и тепловой разрядки. Такой способ вскрытия аккумуляторов приводит к избыточным энергозатратам, потерям органических компонентов, окислению алюминиевой и медной фольги. Проведение процесса в инертной среде с откачкой летучих компонентов [13] частично компенсирует эти недостатки, но в таком случае значительно возрастает стоимость проведения процесса.

В литературе также описан способ криообработки аккумуляторов [14], что приводит к охрупчиванию элементов корпуса, снижению испарения органических растворителей и риска воспламенения. Однако такой способ приводит к удорожанию процесса, а также не исключает возможности испарения растворителей и воспламенения на последующих этапах переработки.

После измельчения аккумуляторов необходимо разделение компонентов. Для этой цели используют сухое или влажное просеивание, воздушную и магнитную сепарацию [15]. Магнитная сепарация позволяет эффективно отделить стальные элементы корпуса и никелевые электроды, в то время как основные компоненты далее разделяют просеиванием или воздушной сепарацией.

В литературе описана проблема неполного отделения катодного материала от алюминиевой фольги вследствие прочной адгезии. Для снижения адгезии катодного материала к токоприемнику возможно введение стадии растворения органического связующего с применением N-метилпирролидона, ацетона, N,N-диметилацетамида и N,N-диметилформамида. Однако целесообразность такого растворения оценивается крайне низко из-за себестоимости и неэкологичности такого процесса [16, 17].

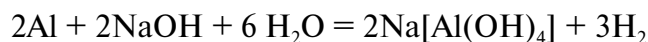
В результате просеивания за счет различной плотности и различного размера частиц

отделяют пластик (наиболее легкая и крупная фракция), металлические медь и алюминий (тяжелая фракция, средний размер частиц), смесь графита и катодного материала (наиболее мелкая фракция).

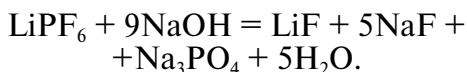
Наиболее мелкая фракция состоит из смеси анодного и катодного материалов. Анодный материал представляет собой графит, в то время как катодный содержит Li, Co, Ni, Mn, Fe и другие ценные компоненты. Указанная смесь, называемая в дальнейшем для удобства мелкой фракцией, нуждается в дальнейшей гидрометаллургической переработке с целью выделения лития и цветных металлов в индивидуальном виде.

### ЩЕЛОЧНАЯ ОБРАБОТКА МЕЛКОЙ ФРАКЦИИ

Зачастую получаемая смесь катодного и анодного материала содержит в себе примеси алюминия и меди в виде мелких частиц. С целью их удаления указанную смесь подвергают щелочной обработке [18], в ходе которой происходит селективное растворение Al и Cu с образованием гидроксокомплексов:



Помимо очистки мелкой фракции от алюминия и меди происходит нейтрализация фторсодержащих электролитов:



При этом, действие 4 М раствора NaOH на катодный материал аккумуляторов типа NMC в течение 12 часов приводит к выщелачиванию около 10% лития [18]. Таким образом, щелочная обработка мелкой фракции может приводить к появлению щелочного раствора с низким содержанием Li, требующего дополнительной переработки, однако полностью перевести катодный материал в раствор действием щелочи нельзя.

### КИСЛОТНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ КАТОДНОГО ПОРОШКА

Кислотное выщелачивание позволяет отделить анодный материал от катодного путем перевода металлов в раствор с дальнейшим отделением графита фильтрацией.

Выщелачивание представляет собой химическую реакцию, протекающую между жидкой и твердой фазами, которую можно условно разделить на четыре стадии: диффузия выщелачивающего агента к границе раздела твердое-жидкость (1); протекание химической реакции с образованием растворимых соединений (2); диффузия растворенных ионов через остаточную твердую матрицу (3); диффузия растворенных ионов в объем жидкой фазы (4). Лимитирующими стадиями процесса являются 1 и 2.

Данный процесс проводят с использованием неорганических кислот, таких как HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> или органических кислот, таких как лимонная, щавелевая, молочная кислоты и т.д.

Преимуществом использования неорганических кислот является их низкая стоимость, уменьшающаяся в ряду H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> > HNO<sub>3</sub> > HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. При этом наиболее эффективное выщелачивание происходит при использовании HCl.

Для повышения эффективности выщелачивания другими неорганическими кислотами приходится вводить восстановители – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [19–21], Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [22], NH<sub>4</sub>Cl [23] и глюкозу [24].

Вицели и др. исследовали эффективность выщелачивания катодного порошка с применением H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в сочетании с различными восстановителями [22]. Результаты показали, что наибольшая эффективность выщелачивания переходных металлов (Co, Mn и Ni) была достигнута при использовании Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в качестве восстановителя. Напротив, сочетание серной кислоты с железным ломом в качестве восстановителя показало наименьшую способность к извлечению всех металлов, за исключением Mn, который выщелачивался хуже всего при использовании H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, что, вероятно, объясняется нестабильностью его растворимой формы (т.е. ионов Mn<sup>2+</sup>) в присутствии H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Однако в других работах сообщалось об удовлетворительной эффективности выщелачивания Mn с помощью H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, причем эффективность достигала 98,6% при тщательном подборе параметров эксперимента (время выщелачивания 90 мин, температура 70°C, концентрация кислоты 2,0 М, содержание H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10 об. %) [21]. Также для облегчения выщелачивания можно проводить предварительное термическое восстановление катодного порошка в смеси с сажей или бурым углем, что приводит к разрушению слоистой структуры катодного материала [25, 26].

Общим недостатком использования неорганических кислот, является образование

кислотосодержащих аэрозолей и выделение газообразных побочных продуктов, обладающих высокой коррозионной активностью, таких как  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{NO}_2$  и т.д. Наибольшую коррозию при этом может вызывать  $\text{HCl}$ , вследствие высокой летучести и наибольшей реакционной способности по отношению к железу. Соответственно, требуется использование коррозионностойкого оборудования и систем воздухоочистки [27].

В качестве альтернативы неорганическим кислотам могут рассматриваться органические кислоты. Однако эти кислоты имеют в разы более высокую стоимость и менее универсальны из-за низкой эффективности выщелачивания и возможности образовывать нерастворимые соединения с целевыми металлами [9, 28].

Существует множество работ, где проводят выщелачивание с применением различных комбинаций кислот и восстановителей [29–33], но общим недостатком для всех них является высокая стоимость и высокая чувствительность к составу сырья, которое, как уже было ранее сказано, со временем будет меняться.

Таким образом, универсальным выщелачивающим агентом, несмотря на высокую коррозионную активность остается  $\text{HCl}$  [34, 35].

## ПОВТОРНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГРАФИТА

В отработавших литий-ионных аккумуляторах содержится порядка 12–21 масс. % графита, что является довольно значительным количеством. Страны, не производящие графит или имеющие его небольшие запасы, такие как США и страны Европейского союза, рассматривают чешуйчатый графит как стратегический материал.

Получаемый после выщелачивания смеси катодного и анодного материалов твердый остаток преимущественно состоит из графита, который может быть повторно использован для производства литий-ионных аккумуляторов и других материалов [36]. В работе [37] показано, что регенерированный графит имеет высокую начальную сорбционную емкость по ионам лития, которая снижается не более чем на 4% после 100 циклов зарядки-разрядки.

Помимо повторного использования графита в качестве анодного материала в литий-ионных аккумуляторах его можно использовать в качестве сырья для получения графена. В настоящее время в качестве сырья для получения графена используется природный графит, который

трудно отшелушить. В отличие от него межплоскостное расстояние в анодном графитовом материале увеличивается в процессе многократного заряда/разряда, что приводит к ослаблению межмолекулярных взаимодействий между графитовыми слоями [38]. В результате анодный графит легче отшелушивается до графена, а присоединенные кислородсодержащие группы препятствуют его агрегации.

Пример способа получения графена из анодного графита приведен в работе [39], в которой из графита методом Хаммера был получен оксид графита, а затем сам графен путем ультразвукового отшелушивания и последующего восстановления. По сравнению с процессом получения графена из природного графита был снижен расход  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{KMnO}_4$  на 40% и 28,6% соответственно.

## ПЕРЕРАБОТКА ПРОДУКТА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

Разделение ионов металла в жидком продукте выщелачивания может быть достигнуто различными способами, чаще всего — жидкостной экстракцией и селективным осаждением. Важную роль при этом играет предварительная сортировка аккумуляторов, так как подходы к переработке LCO и NMC аккумуляторов принципиально отличаются от переработки LFP аккумуляторов. В случае же суммы этих трех типов аккумуляторов оба подхода оказываются неэффективными.

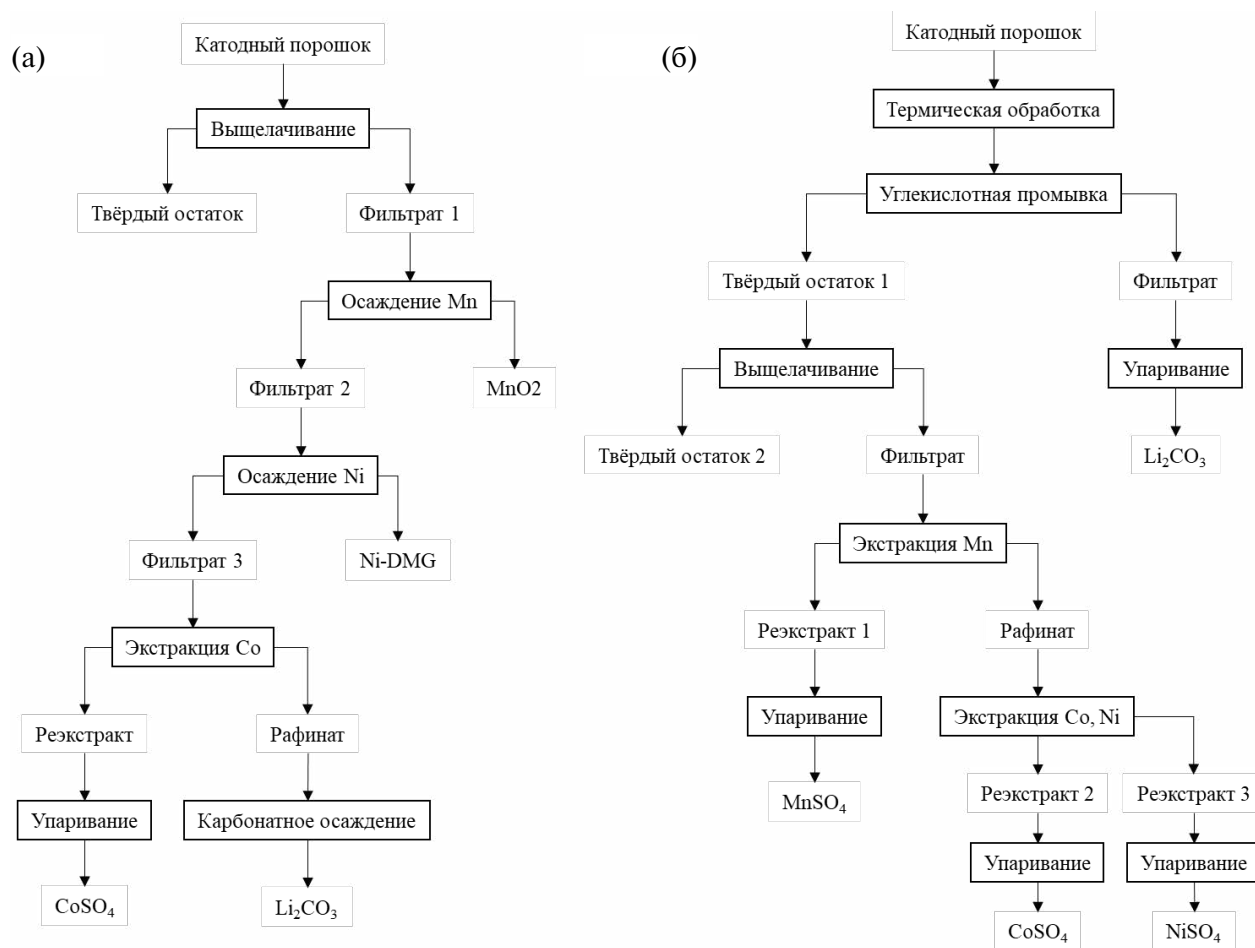
Жидкостная экстракция основана на различном межфазном распределении ионов металлов в двухфазной системе. Наиболее часто используемыми экстрагентами являются ди(2,4,4-триметилпентил)фосфиновая кислота (Cyapex 272) для Co, ди(2-этилгексил)фосфорная кислота (D2ЭГФК) для Mn, Fe, Al и моно(2-этилгексилловый)эфир (2-этилгексилфосфоновой) кислоты (PC-88A) для Co и Ni. Существует ряд работ с эффективным применением гидрофобных глубоководных растворителей для извлечения Co, Ni, Mn, Fe и Al [40, 41]. В свою очередь экстракционное извлечение Li из жидкого продукта кислотного выщелачивания катодного материала осложняется отсутствием дешевых и эффективных литий-селективных экстрагентов.

Селективное осаждение основано на различной растворимости соединений металлов. При селективном осаждении Li, Co, Ni, Mn, Fe получают малорастворимые соединения  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CoC}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiCO}_3$ ,  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{FePO}_4$  и т.д. [9].

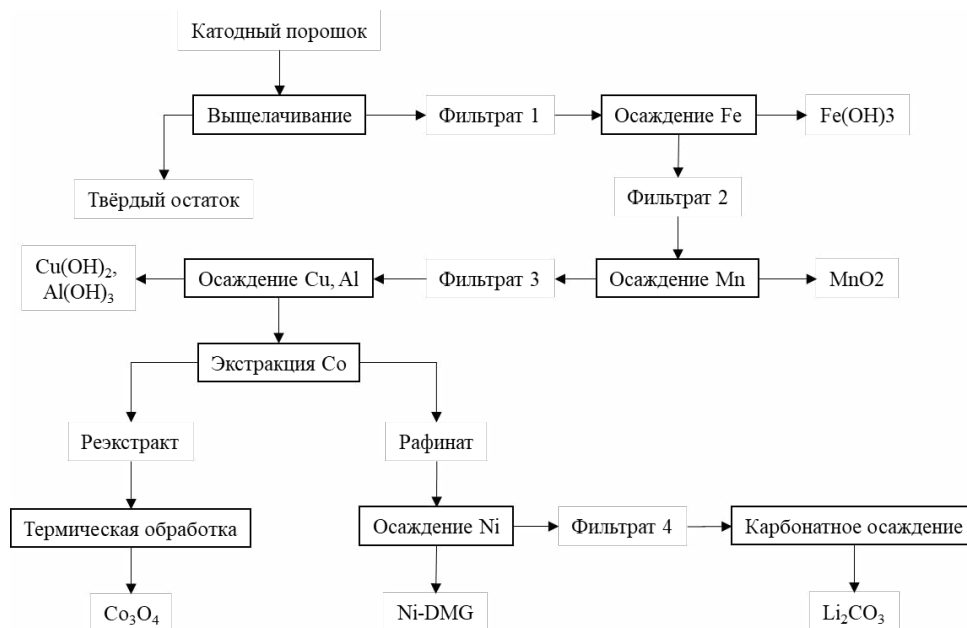
Типичный процесс разделения и извлечения ценных компонентов аккумуляторов схематически показан на рис. 3(а) [19]. В качестве осадителей Mn, Ni и Li используются перманганат калия ( $\text{KMnO}_4$ ), диметилглиоксим ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ ) и карбонат натрия ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) соответственно, а для извлечения Co обычно применяется гидроксид натрия ( $\text{NaOH}$ ) или экстракция раствором Cyanex 272. Другой типичный пример показан на рис. 3(б) [25], который включает предварительную термообработку катодного порошка обжигом с восстановителем. В ходе предварительной обработки образуются карбонаты и оксиды металлов, из которых селективно выщелачивается Li с помощью воды, насыщенной углекислым газом. Затем Mn экстрагируется раствором Д2ЭГФК, а Co и Ni последовательно экстрагируются раствором PC-88A при различных значениях pH. В результате после упаривания реэкстрактов были получены сульфатные продукты  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{CoSO}_4$  и  $\text{MnSO}_4$ .

В работе [42] был изучен экстрагент на основе ионной жидкости “Cyphos IL 102”, который, как оказалось, хорошо извлекает Fe(III), Cu(II), Co(II), в меньшей степени Fe(II) и Mn(II), при этом практически не извлекает Ni(II) и Li. В связи с этим была предложена технологическая схема (рис 4). На первом этапе из продуктов выщелачивания катодного порошка проводилось последовательное осаждение гидроксида Fe(II),  $\text{MnO}_2$ , гидроксидов меди и алюминия. На втором этапе осуществлялась экстракция Co(II) с помощью 0,05 М раствора “Cyphos IL 102” в толуоле, с получением смешанного оксида кобальта после термической обработки реэкстракта при  $600^\circ\text{C}$ . На третьем этапе из рафината после экстракции кобальта осаждался диметилглиоксимат никеля (II). На финальном этапе проводилось карбонатное осаждение лития.

Недостатками подобных процессов является большое количество технологических операций и использование разнообразных химических



**Рис. 3.** Схемы извлечения ценных металлов из отработавших литий-ионных аккумуляторов (а) с использованием экстрагентов Cyanex 272 [19]; (б) с использованием экстрагентов Д2ЭГФК и PC-88A [25].



**Рис. 4.** Схема извлечения ценных металлов из отработавших литий-ионных аккумуляторов с применением экстракционной системы на основе ионной жидкости “Cyphos IL 102”.

методов. Так, количество стадий (без учета предварительных стадий выделения фракции катодного порошка из отработавших аккумуляторов) составляет более 9–12, при этом многократно используются и чередуются узлы выщелачивания, фильтрации, осаждения, упаривания и экстракции. Используемые осадители и экстрагенты имеют высокую стоимость, что, наряду с энергозатратными стадиями упаривания, делает предлагаемые решения нерентабельными. Учитывая переменчивость состава сырья, такие сложные процессы трудно организовать и контролировать.

Дополнительным серьезным недостатком рассмотренных выше технологических схем является выделение Li на стадии карбонатного осаждения. Поскольку растворимость  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  уменьшается с ростом температуры данную технологическую операцию необходимо проводить при значительном нагревании растворов. Однако даже при  $100^\circ\text{C}$  в насыщенном растворе карбоната лития концентрация металла близка к 1,4 г/л. Таким образом, карбонатное осаждение Li невозможно проводить без предварительного концентрирования литий-содержащих растворов, что также сопряжено с высокими затратами энергии.

Альтернативой карбонатному осаждению может служить выделение лития экстракционными методами, реализация которых требует использования литий-селективных экстрагентов. Число экстракционных систем, селективных

по отношению к Li, мало. В основном, данные системы основаны на смесях производных 1,3-дикетонов и различных нейтральных фосфоорганических соединений (НФОС) [43–45]. К недостаткам подобных систем можно отнести высокую стоимость 1,3-дикетонов, их значительную растворимость в равновесных водных фазах, а также малую гидролитическую устойчивость. В качестве альтернативы указанным экстрагентам можно использовать орто-замещенные фенолы [46, 47]. Указанные соединения в смеси с триалкилфосфиноксидами способны селективно извлекать Li из растворов, содержащих большое количество Na и K [48–50]. Представленные данные свидетельствуют о возможности использования экстракционных методов выделения лития на одной из стадий гидрометаллургической переработки отработавших литий-ионных аккумуляторов. Данный подход позволит повысить степень извлечения Li из сырья, а также значительно удешевит процесс путем снижения затрат энергии.

Таким образом, достижения последних лет в области селективной экстракции лития позволяют добиться практически полного его извлечения из отработавших литий-ионных аккумуляторов, что обеспечит в совокупности с существующими объемами добычи сырьевую базу для производства новых литиевых источников тока и замкнет товарно-сырьевой цикл.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ литературы позволяет понять, что из существующих подходов к переработке литий-ионных аккумуляторов наиболее актуальными и применимыми на практике являются гидрометаллургические методы. Основными стадиями переработки аккумуляторов должны быть: разрядка, измельчение, сепарация, выщелачивание, селективное выделение ценных компонентов. При этом в литературе описано множество способов реализации этих стадий, которые зачастую трудно сравнивать между собой из-за различия объектов исследования – состава литий-ионных аккумуляторов. В связи с тем, что одним из основных недостатков гидрометаллургических методов является большой расход воды и реагентов, основной задачей должна быть минимизация этих расходов при сохранении эффективности. Переработка продуктов выщелачивания также может быть разнообразной, но описанные в литературе решения чаще всего подобраны и оптимизированы под конкретный тип аккумуляторов, что не позволяет применять их для переработки разнородного переменчивого сырья. В связи с этим, для создания реального технологического процесса необходимо провести анализ существующего сырья и выработать соответствующие общедоступные прогностические модели. Разрабатываемая технология должна иметь в себе универсальную основу, позволяющую легко адаптировать основную технологическую линию к неизбежной переменчивости перерабатываемого сырья.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. U.S. Geological Survey. Mineral Commodity Summaries 2024. 2024. 212 P.
2. Tshivadze A. Y., Bezdomnikov A. A., Kostikova G. V. The Lithium Boom: Lithium Sources and Prospects for the Russian Lithium Industry // *Geol. Ore Depos.* 2023. V. 65. № 5. P. 463–468.
3. Tshivadze A. Y. *et al.* Selective Extraction of Lithium from Mineral, Hydromineral, and Secondary Raw Materials // *Her. Russ. Acad. Sci.* 2023. V. 93. № 5. P. 267–274.
4. Cell Database [Electronic resource]. URL: <https://secondlifestorage.com/index.php?pages/cell-database/>
5. Wang X. *et al.* Economic and environmental characterization of an evolving Li-ion battery waste stream // *J. Environ. Manage.* 2014. V. 135. P. 126–134.
6. Huang B. *et al.* Recycling of lithium-ion batteries: Recent advances and perspectives // *J. Power Sources.* 2018. V. 399. P. 274–286.
7. Chen M. *et al.* Recycling End-of-Life Electric Vehicle Lithium-Ion Batteries // *Joule.* 2019. V. 3. № 11. P. 2622–2646.
8. Harper G. *et al.* Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles // *Nature.* 2019. V. 575. № 7781. P. 75–86.
9. Yao Y. *et al.* Hydrometallurgical Processes for Recycling Spent Lithium-Ion Batteries: A Critical Review // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2018. V. 6. № 11. P. 13611–13627.
10. Sun H., Song Q., Xu Z. A method for using the residual energy in waste Li-ion batteries by regulating potential with the aid of overvoltage response // *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2023. V. 120. № 14.
11. Meshram P., Pandey B. D., Mankhand T. R. Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review // *Hydrometallurgy.* Elsevier B.V. 2014. V. 150. P. 192–208.
12. Atia T. A. *et al.* Closed-loop hydrometallurgical treatment of end-of-life lithium ion batteries: Towards zero-waste process and metal recycling in advanced batteries // *J. Energy Chem.* 2019. V. 35. P. 220–227.
13. Woehrle T., Kern R. Process for the safe shredding of lithium-ion batteries: pat. DE102009027179A1 USA. German. 2009.
14. Wang Y. *et al.* Regeneration and characterization of LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> cathode material from spent power lithium-ion batteries // *Waste Manag.* 2019. V. 95. P. 192–200.
15. Kim S. *et al.* A comprehensive review on the pretreatment process in lithium-ion battery recycling // *J. Clean. Prod.* Elsevier Ltd. 2021. V. 294. P. 126329.
16. Song D. *et al.* Recovery and heat treatment of the Li(Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>)O<sub>2</sub> cathode scrap material for lithium ion battery // *J. Power Sources.* 2013. V. 232. P. 348–352.
17. Zhang X. *et al.* A novel process for recycling and resynthesizing LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> from the cathode scraps intended for lithium-ion batteries // *Waste Manag.* 2014. V. 34. № 9. P. 1715–1724.
18. Gaye N. *et al.* Alkaline Leaching of Metals from Cathodic Materials of Spent Lithium-Ion Batteries // *Asian J. Appl. Chem. Res.* 2019. P. 1–7.
19. Sattar R. *et al.* Resource recovery of critically-rare metals by hydrometallurgical recycling of spent lithium ion batteries // *Sep. Purif. Technol.* 2019. V. 209. P. 725–733.

20. *Ebrahimzade H., Khayati G.R., Schaffie M.* Leaching kinetics of valuable metals from waste Li-ion batteries using neural network approach // *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 2018. V. 20. № 4. P. 2117–2129.
21. *Chen W.-S., Ho H.-J.* Recovery of Valuable Metals from Lithium-Ion Batteries NMC Cathode Waste Materials by Hydrometallurgical Methods // *Metals (Basel)*. 2018. V. 8. № 5. P. 321.
22. *Vieceli N. et al.* Hydrometallurgical recycling of lithium-ion batteries by reductive leaching with sodium metabisulphite // *Waste Manag.* 2018. V. 71. P. 350–361.
23. *Ly W. et al.* A sustainable process for metal recycling from spent lithium-ion batteries using ammonium chloride // *Waste Manag.* 2018. V. 79. P. 545–553.
24. *Pagnanelli F. et al.* Leaching of electrodic powders from lithium ion batteries: Optimization of operating conditions and effect of physical pretreatment for waste fraction retrieval // *Waste Manag.* 2017. V. 60. P. 706–715.
25. *Hu J. et al.* A promising approach for the recovery of high value-added metals from spent lithium-ion batteries // *J. Power Sources*. 2017. V. 351. P. 192–199.
26. *Liu P. et al.* Recovering valuable metals from  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$  cathode materials of spent lithium ion batteries via a combination of reduction roasting and stepwise leaching // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 783. P. 743–752.
27. *Li L. et al.* Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant // *J. Hazard. Mater.* 2010. V. 176. № 1–3. P. 288–293.
28. *Zhang X. et al.* Innovative Application of Acid Leaching to Regenerate  $\text{Li}(\text{Ni } 1/3 \text{ Co } 1/3 \text{ Mn } 1/3)\text{O}_2$  Cathodes from Spent Lithium-Ion Batteries // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2018. V. 6. № 5. P. 5959–5968.
29. *Cai G. et al.* Process Development for the Recycle of Spent Lithium Ion Batteries by Chemical Precipitation // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53. № 47. P. 18245–18259.
30. *Zheng R. et al.* Optimized Li and Fe recovery from spent lithium-ion batteries via a solution-precipitation method // *RSC Adv.* 2016. V. 6. № 49. P. 43613–43625.
31. *Li H. et al.* Recovery of Lithium, Iron, and Phosphorus from Spent  $\text{LiFePO}_4$  Batteries Using Stoichiometric Sulfuric Acid Leaching System // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2017. V. 5. № 9. P. 8017–8024.
32. *Bian D. et al.* A novel process to recycle spent  $\text{LiFePO}_4$  for synthesizing  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  hierarchical microflowers // *Electrochim. Acta*. 2016. V. 190. P. 134–140.
33. *Zhang J. et al.* Sustainable and Facile Method for the Selective Recovery of Lithium from Cathode Scrap of Spent  $\text{LiFePO}_4$  Batteries // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2019. V. 7. № 6. P. 5626–5631.
34. *Huang Y. et al.* A stepwise recovery of metals from hybrid cathodes of spent Li-ion batteries with leaching-flotation-precipitation process // *J. Power Sources*. 2016. V. 325. P. 555–564.
35. *Shin E.J. et al.* A green recycling process designed for  $\text{LiFePO}_4$  cathode materials for Li-ion batteries // *J. Mater. Chem. A*. 2015. V. 3. № 21. P. 11493–11502.
36. *Gao Y. et al.* Opportunity and challenges in recovering and functionalizing anode graphite from spent lithium-ion batteries: A review // *Environ. Res.* 2024. V. 247. P. 118216.
37. *Yang Y. et al.* A process for combination of recycling lithium and regenerating graphite from spent lithium-ion battery // *Waste Manag.* 2019. V. 85. P. 529–537.
38. *Zhang Y. et al.*  $\text{Co}_9\text{S}_8$ @carbon nanospheres as high-performance anodes for sodium ion battery // *Chem. Eng. J.* 2018. V. 343. P. 512–519.
39. *Zhang W. et al.* Preparing graphene from anode graphite of spent lithium-ion batteries // *Front. Environ. Sci. Eng.* 2017. V. 11. № 5. P. 6.
40. *Kozhevnikova A. V. et al.* Application of Hydrophobic Deep Eutectic Solvents in Extraction of Metals from Real Solutions Obtained by Leaching Cathodes from End-of-Life Li-Ion Batteries // *Processes*. 2022. V. 10. № 12. P. 2671.
41. *Milevskii N.A. et al.* Separation of  $\text{Li(I)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Mn(II)}$ , and  $\text{Fe(III)}$  from hydrochloric acid solution using a menthol-based hydrophobic deep eutectic solvent // *Hydrometallurgy*. Elsevier B.V. 2022. V. 207. P. 105777.
42. *Dhiman S., Gupta B.* Partition studies on cobalt and recycling of valuable metals from waste Li-ion batteries via solvent extraction and chemical precipitation // *J. Clean. Prod.* 2019. V. 225. P. 820–832.
43. *Cai C. et al.* An ionic liquid extractant dissolved in an ionic liquid diluent for selective extraction of  $\text{Li(I)}$  from salt lakes // *Desalination*. Elsevier B. V. 2021. V. 509.
44. *Wang J. et al.* Lithium Recovery from the Mother Liquor Obtained in the Process of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  Production // *Ind. Eng. Chem. Res. American Chemical Society*. 2019. V. 58. № 3. P. 1363–1372.
45. *Zhang L. et al.* Lithium recovery from effluent of spent lithium battery recycling process using solvent extraction // *J. Hazard. Mater. Elsevier*. 2020. V. 398. P. 122840.

46. *Tsivadze A.Y. et al.* A New Extraction System Based on Isopropyl Salicylate and Trioctylphosphine Oxide for Separating Alkali Metals // *Molecules*. 2022. V. 27. № 10. P. 3051.
47. *Bezdomnikov A.A. et al.* Dialkyl(5-ethyl-2-hydroxyphenyl)phosphonates as extractants for the selective recovery of lithium from alkaline media // *Desalination*. 2024. V. 579. P. 117446.
48. Патент на изобретение RU2784157C1. Способ селективного экстракционного извлечения лития из водного щелочного раствора, содержащего хлориды лития, натрия, калия и гидроксид натрия: № 2022115330: заяв. 07.06.2022: опубл. 23.11.2022 / Бездомников А.А., Костикова Г.В., Баулин Д.В., Демина Л.И., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю.
49. *Bezdomnikov A.A. et al.* Liquid extraction of lithium using a mixture of alkyl salicylate and tri-n-octylphosphine oxide // *Sep. Purif. Technol.* 2023. V. 320. P. 124137.
50. *Niu Z. et al.* Mechanism and process study of lithium extraction by 2-ethylhexyl salicylate extraction system // *J. Clean. Prod.* 2024. V. 446. P. 141351.