



Получение карбоната лития из «черной массы» литий-ионных аккумуляторов

С.А. Алейников, Н.В. Белоусова

Сибирский федеральный университет

Россия, 660041, г. Красноярск, пр-т Свободный, 79

✉ Сергей Александрович Алейников (saaleynikov@yandex.ru)

Аннотация: Исследована возможность получения карбоната лития из «черной массы» — промежуточного продукта переработки литий-ионных аккумуляторов. Проведены рентгенофазовый анализ и атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой «черной массы», результаты которых показали, что содержание лития в ней составляет 3 %. Установлено, что при водном выщелачивании из «черной массы» в водную фазу можно селективно извлечь от 40 до 70 % лития при соотношении Ж : Т от 10 до 200. В процессе водного выщелачивания были сняты кинетические кривые при температурах 25 и 80 °С. Для удаления ионов Al из раствора выщелачивания исследовалась сорбция алюминат-иона на слабоосновных (АН-31, CRB05) и сильноосновных (A500) анионитах в статических условиях на модельном Li–Al-растворе. Показано, что в щелочной среде сильноосновные аниониты с четвертичными аминогруппами не способны поглощать ионы Al, в то время как АН-31 и CRB05, имеющие в составе функциональных групп гидроксильные группировки, обладают емкостью от 2 до 3 г/дм³ по ионам Al. Проведена сорбция алюминия из модельного Li–Al-раствора в динамических условиях с использованием анионита CRB05 (N-метилглюкамин) при удельной скорости потока 2 и 4 колоночных объема в час, сняты выходные кривые сорбции, рассчитаны динамическая обменная и полная динамическая обменная емкости. Показано, что ионы Al могут быть удалены сорбцией до остаточной концентрации в рафинате менее 0,5 мг/дм³. Также была проведена сорбционная очистка раствора водного выщелачивания «черной массы» с использованием слабоосновного анионита Diaion CRB05 и хелатного катионита Purolite S950. После упаривания очищенного раствора был получен карбонат лития с содержанием основного вещества 98,2 %.

Ключевые слова: сорбент, литий, ионный обмен, извлечение, очистка, переработка.

Для цитирования: Алейников С.А., Белоусова Н.В. Получение карбоната лития из «черной массы» литий-ионных аккумуляторов. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2024;30(3):34–44. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-3-34-44>

Obtaining lithium carbonate from the black mass of lithium-ion batteries

S.A. Aleynikov, N.V. Belousova

Siberian Federal University

79 Svobodny Prospt., Krasnoyarsk 660041, Russia

✉ Sergey A. Aleynikov (saaleynikov@yandex.ru)

Abstract: The article explores the possibility of obtaining lithium carbonate from the black mass — an intermediate product of lithium-ion batteries recycling. X-ray phase analysis and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry of the black mass revealed that it contains 3 % lithium. It has been established that during water leaching, 40 % to 70 % of lithium can be selectively extracted from the black mass into the aqueous phase at L/S ratios ranging from 10 to 200. During water leaching, kinetic curves were recorded at temperatures of 25 °C and 80 °C. To remove Al ions from the leaching solution, we studied the sorption of aluminate ions on weakly basic (AN-31, CRB05) and strongly basic (A500) anion exchangers under static conditions using a model Li–Al solution. It was demonstrated that in an alkaline environment, strongly basic anion exchangers with quaternary amino groups are not able to adsorb Al ions, while AN-31 and CRB05 with hydroxyl clusters

in their functional groups have a capacity of 2 to 3 g/dm³ in terms of aluminum ions. The sorption of aluminum from the model Li–Al solution was conducted under dynamic conditions using the CRB05 anion exchanger (N-methylglucamine) at specific flow rates of 2 and 4 column volumes per hour. Elution sorption curves were plotted, and both the dynamic exchange capacity and the total dynamic exchange capacity were determined. Additionally, we showed that aluminum ions can be removed by sorption so that their residual concentration in the raffinate drops below 0.5 mg/dm³. Sorption purification of the solution after water leaching of the black mass was performed using a weakly basic anion exchanger Diaion CRB05 and a chelate cation exchanger Purolite S950. After evaporation of the purified solution, we obtained lithium carbonate with a main substance content of 98.2 %.

Keywords: sorbent, lithium, ion exchange, extraction, purification, treatment.

For citation: Aleynikov S.A., Belousova N.V. Obtaining lithium carbonate from the black mass of lithium-ion batteries. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2024;30(3):34–44. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-3-34-44>

Введение

В структуре мирового потребления лития наибольшая часть приходится на производство литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). Если в 2015 г. только 35 % мирового производства лития приходилось на изготовление ЛИА, то уже к 2019 г. этот показатель увеличился до 65 % [1]. Срок службы ЛИА ограничивается рядом факторов, способствующих деградации электрохимических систем накопления энергии, в связи с чем в ближайшие годы можно ожидать рост рынка вторичного литиевого сырья, что в отсутствие контроля за утилизацией отработанных литий-ионных аккумуляторов может иметь серьезные экологические последствия.

Наиболее востребованным литиевым продуктом является его карбонат, который после очистки с технического ($\geq 99,0$ % Li₂CO₃) до батарейного ($\geq 99,5$ % Li₂CO₃) сорта используется при производстве ЛИА. Литий в составе активной катодной и анодной масс литий-ионных аккумуляторов находится в виде смешанных оксидов (шпинелей) LiCoO₂ [2], LiMnO₄ [3], Li₄Ti₅O₁₂ [4], фосфата LiFePO₄ [5], карбида LiC₆ [6] и других соединений. Смесь катодной и анодной масс отработанных ЛИА является промежуточным продуктом их переработки и в зарубежной научной литературе называется «black mass» («черная масса»).

Для перевода лития, кобальта и никеля из отработанных ЛИА в раствор используют органические кислоты (шавелевую, лимонную, аскорбиновую и др.) [7; 8], в том числе в сочетании с перекисью водорода [9–11], смесь органических кислот (бензолсульфоновой и муравьиной) [12], неорганические кислоты (серную, азотную, соляную) [7; 13; 14], а также гидроксиды аммония [15; 16] и натрия [17].

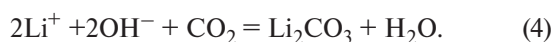
В случае кислотного выщелачивания возникает сложная задача дальнейшего селективного

разделения лития и цветных металлов, поскольку получаемый при выщелачивании раствор содержит множество подлежащих удалению элементов, таких как Ni, Co, Mn, Al, Fe.

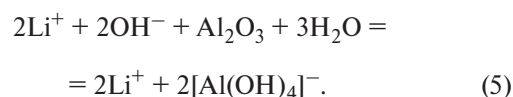
Селективное извлечение лития может быть осуществлено путем водного выщелачивания «черной массы», в ходе которого большая часть ионов лития покидает структуру смешанных оксидов и переходит в раствор в виде гидроксида лития. Предполагаемый механизм перевода лития в раствор из смешанных оксидов представлен следующими уравнениями реакций [18]:



Из полученного раствора лития пропусканием углекислого газа может быть осажден карбонат лития:

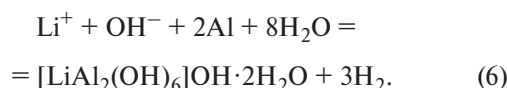


Проблему представляет алюминий, входящий в состав некоторых катодных материалов (LiNi_xCo_yAl_{1-x-y}O₂) и присутствующий в виде частиц алюминиевой фольги, которая используется в литий-ионных аккумуляторах в качестве катодного токоподвода. В щелочной среде раствора гидроксида лития возможно частичное растворение оксида алюминия с образованием комплексного иона [Al(OH)₄][−]:



При взаимодействии металлического алюминия с раствором гидроксида лития возможно об-

разование слоистого двойного гидроксида алюминия—лития [19]:



В связи с этим перед осаждением карбоната лития требуется удаление ионов Al из раствора выщелачивания. Это можно осуществить с помощью сорбции на анионитах. Обзор литературы показал, что для сорбционного удаления ионов Al могут быть использованы слабоосновные аниониты с третичными аминогруппами (АН-31) [20] или аниониты с N-метилглюкаминowymi активными группами (D-403) [21].

Целью настоящего исследования являлось изучение условий прямого извлечения лития из «черной массы» литий-ионных аккумуляторов с получением карбоната лития.

Материалы и методы исследования

В качестве объекта исследования использовали «черную массу» ЛИА, полученную измельчением отработанных литий-ионных аккумуляторов в шредерной установке и просеянную на сите с размером ячейки 0,63 мм.

Для анализа состава «черной массы» навеску массой 0,5 г растворяли в 50 см³ смеси серной, хлорной и соляной кислот в соотношении 2 : 2 : 1 при нагреве до 200 °С в течение 4 ч, что позволило достичь

полного ее растворения, включая графит. Полученный раствор разбавляли 6 М соляной кислотой, доводя объем раствора до 100 см³, и анализировали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС). Результаты (мас.%) представлены ниже.

Ti.....	0,08	Al.....	3,39
Mn.....	7,48	P.....	0,68
Cu.....	2,47	Li.....	3,15
Fe.....	0,87	Co.....	14,97
Ni.....	9,72		

Рентгенофазовый анализ¹ «черной массы», выполненный на порошковом дифрактометре Malvern Panalytical Empyrean («PANalytical, Inc», Нидерланды), показал наличие в образце графита, Co, Li₂CO₃, MnO, Cu, Cu₂O и Li(Fe_{0,16}Mn_{1,77})O₄ (фазы указаны в порядке уменьшения содержания).

Схема проведения опытов представлена на рис. 1. Водное выщелачивание «черной массы» проводилось при соотношении Ж : Т от 10 до 200 с целью изучения условий наиболее полного извлечения лития в раствор. По результатам ИСП-АЭС анализа полученного в ходе выщелачивания «черной массы» раствора готовился модель-

¹ Ввиду сложности химического состава образца и низких концентраций некоторых компонентов анализ носит полуколичественный характер.

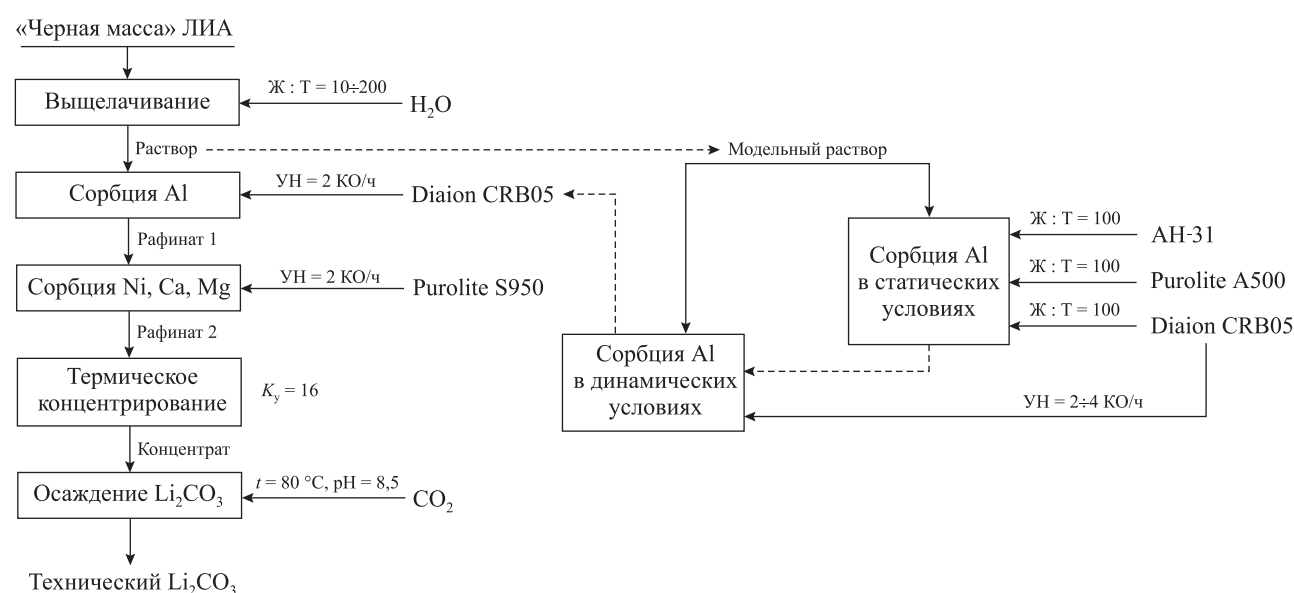


Рис. 1. Схема проведения опытов

Fig. 1. Experiment scheme

ный Li-содержащий раствор для использования в экспериментах по статической сорбции алюминия, главной целью которых был выбор сорбента, обладающего наибольшей емкостью по ионам алюминия. Выбранный сорбент затем использовался в экспериментах по динамической сорбции алюминия на модельном Li-содержащем растворе с целью подбора оптимальной скорости потока (удельной нагрузки — УН) и расчета динамической обменной емкости (ДОО) сорбента по ионам Al. На основании полученных результатов подбирался объем сорбента, необходимый для сорбционной очистки реального раствора выщелачивания «черной массы» от ионов Al при выбранной удельной нагрузке.

Параллельно с сорбцией алюминия проводилась сорбционная очистка рафината сорбции алюминия от некоторых примесных катионов (Ni, Ca, Mg) с использованием катионита Purolite S950. После сорбционной очистки Li-содержащий раствор концентрировался упариванием в 16 раз ($K_y = 16$) до достижения концентрации Li 25 г/дм³. После этого через нагретый до 80 °С концентрированный Li-раствор пропускался углекислый газ до достижения pH = 8,5 с целью осаждения карбоната лития.

Методика проведения водного выщелачивания

Водное выщелачивание «черной массы» проводили в титановых тиглях объемом 100 мл при различном соотношении Ж : Т (10, 50, 100 и 200) в течение 2 ч. Для создания единых условий процесса использовали 5-позиционную мешалку IKA RT5 («IKA-Werke GmbH & Co. KG», Германия).

Для снятия кинетических кривых выщелачивания лития водное выщелачивание «черной массы» выполняли в титановом стакане объемом 600 мл при температурах 25 и 80 °С в течение 2 ч при постоянном перемешивании на магнитной мешалке IKA C-MAG HS 7 при соотношении Ж : Т = 10, значение которого было выбрано как наиболее оптимальное для последующих экспериментов по сорбции алюминия. Отбор пробы раствора осуществляли каждые 5 мин, и их сразу же фильтровали и анализировали методом ИСП-АЭС на содержание лития.

Растворы, полученные в процессе снятия кинетических кривых, объединяли. Используя данные ИСП-АЭС анализа объединенного раствора, готовили модельные системы, содержащие ионы Al и Li, для исследования сорбции

алюминия в статических и динамических условиях.

Методика проведения сорбции алюминия в статических условиях

Сорбцию алюминия в статических условиях проводили с целью выбора сорбента, обладающего наибольшей емкостью по ионам алюминия. При этом использовали аниониты, представленные в табл. 1. Модельный раствор для сорбции алюминия готовили растворением в 1 дм³ воды 9 г гидроксида лития моногидрата LiOH·H₂O (ТУ 6-09-3763-85) и 1,4 г хлорида алюминия гексагидрата AlCl₃·H₂O (ГОСТ 3759-75). Полученный раствор после фильтрации содержал 154 мг/дм³ лития и 1465 мг/дм³ алюминия.

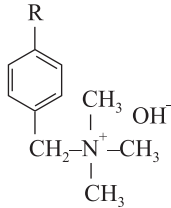
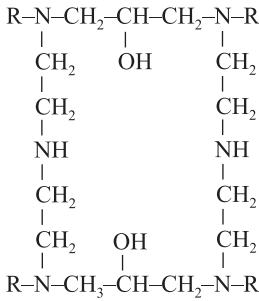
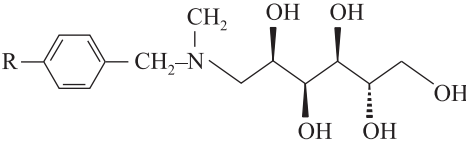
Модельный раствор объемом 50 см³ с помощью автоматической пипетки Research Plus («Eppendorf», Германия) переносили в колбу объемом 100 см³ и добавляли 1 см³ образца сорбента. Перемешивание осуществляли в течение 24 ч на орбитальном шейкере S-3L.A20 («ELMI Ltd.», Латвия). После завершения эксперимента растворы фильтровали и анализировали на остаточное содержание ионов Al и Li.

Методика проведения сорбции алюминия в динамических условиях

Сорбцию алюминия в динамических условиях проводили на модельном растворе с целью оценки динамической и полной динамической обменной емкости (ДОО) сорбента, а также определения оптимальной скорости потока (удельной нагрузки), обеспечивающей наибольшее извлечение алюминия. В эксперименте использовали сорбент Diaion CRB05 (N-метилглюкамин). Ионообменную колонку ИОК ВЗОР 20/16/200 (ООО «ВЗОР», Россия) наполняли 30 мл анионита CRB05 и модельным раствором. Через колонку с сорбентом перистальтическим насосом Masterflex L/S 7519-06 («Cole-Parmer», США) восходящим потоком пропускали модельный раствор с удельной нагрузкой 2 и 4 колоночных объема (КО) в час (40 и 120 см³/ч соответственно). На выходе из колонки рафинат фракционировали с помощью коллектора фракций C660 («BUCHI Labortechnik AG», Швейцария) по 4 КО (120 см³).

Концентрации ионов Al и Li в исходном растворе и рафинатах определяли методом ИСП-АЭС. По результатам ИСП-АЭС анализа фракций рафинатов строили выходные кривые сорбции, а также рассчитывали динамическую обменную емкость

Таблица 1. **Используемые аниониты для сорбции алюминия в статических условиях**
Table 1. Anion exchangers used for aluminum sorption under static conditions

Наименование	Активная группа	Структура активной группы	Рабочая форма
Purolite A500	Четвертичный амин		OH ⁻
АН-31	Третичный амин, вторичный амин		OH ⁻
Diaion CRB05	N-метилглюкамин		OH ⁻

и полную динамическую обменную емкость сорбента.

Методика сорбционной очистки раствора от водного выщелачивания «черной массы»

Для сорбционной очистки раствора (800 см³), полученного при водном выщелачивании «черной массы» при Ж : Т = 10, от ионов Al использовали свежий сорбент Diaion CRB05. Его объем рассчитывали исходя из полученных значений ДОЕ по ионам алюминия в модельном эксперименте, которое составило 2,47 г/дм³ при удельной нагрузке 2 КО/ч. С учетом концентрации ионов Al (C₀ = = 112,7 мг/дм³) количество сорбента CRB05, необходимое для очистки раствора, полученного в ходе водного выщелачивания «черной массы», по результатам расчета составило 37 мл.

Поскольку в растворе присутствуют ионы Ca, Mg, Fe и Ni, параллельно с удалением ионов Al проводили дополнительную очистку раствора от этих катионов с использованием 37 см³ хелатной смолы Purolite S950 (аминофосфоновая кислота), которую предварительно переводили в Li-форму пропусканием через слой сорбента 2М раствора гидроксида лития со скоростью потока 111 см³/ч

(3 КО/ч) в течение 1 ч восходящим потоком, а затем промывали водой со скоростью 222 см³/ч (6 КО/ч) для вытеснения раствора гидроксида лития из межгранульного пространства.

Объем сорбента Purolite S950 (37 см³) выбран, исходя из скорости потока на очистке 74 см³/ч (2 КО/ч), поскольку очистка от анионов и катионов проводилась одновременно в последовательно соединенных колонках с сорбентами CRB05 и S950. Перед началом сорбции их осушали и заполняли раствором водного выщелачивания «черной массы». Полученный очищенный раствор (рафинат) анализировали методом ИСП-АЭС.

Методика осаждения и анализ карбоната лития

Так как концентрация Li (1,6 г/дм³) в очищенном сорбцией растворе не позволяет провести осаждение карбоната лития в связи с относительно высокой его растворимостью в воде, рафинат концентрировали упариванием в титановом стакане на магнитной мешалке до 50 см³. В ходе процесса наблюдалось осаждение осадка, что, вероятно, связано с взаимодействием гидроксида лития с углекислым газом, содержащимся в воздухе.

После упаривания через нагретый до 80 °С раствор пропускали углекислый газ до достижения $\text{pH} = 8,5$ для более полного осаждения карбоната лития. Полученный осадок отделяли от раствора вакуум-фильтрацией, промывали спиртом и сушили в течение 1 ч при температуре 150 °С.

Для анализа примесного состава использовали метод ИСП-АЭС. Массовую долю основного вещества (карбоната лития) оценивали ацидометрическим титрованием путем растворения его навески, добавления соляной кислоты, нагревания раствора для удаления углекислоты и титрования избытка соляной кислоты раствором гидроксида натрия.

Массовую долю воды определяли с использованием анализатора влажности MX-50 (AND, Япония) при температуре 120 °С.

Результаты и их обсуждение

Результаты водного выщелачивания лития из «черной массы»

По результатам водного выщелачивания (табл. 2) обнаружено, что извлечение лития прямо пропорционально соотношению Ж : Т (рис. 2), при этом максимальная степень его извлечения составила 72,5 %.

Мы предполагаем, что неполное извлечение лития связано с рядом факторов. Так, при увеличении концентрации Li в растворе увеличивается значение pH (табл. 2), что создает условия для растворения оксида алюминия, а затем осаждения гидроксида алюминия, который способен поглощать ионы Li с образованием двойного слоистого гидроксида алюминия—лития [22; 23].

Другая возможная причина связана с гидрофобностью графитовой составляющей «черной массы». Большинство анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов изготавливаются из литированного графита [24], способного обратимо интеркалировать и деинтеркалировать

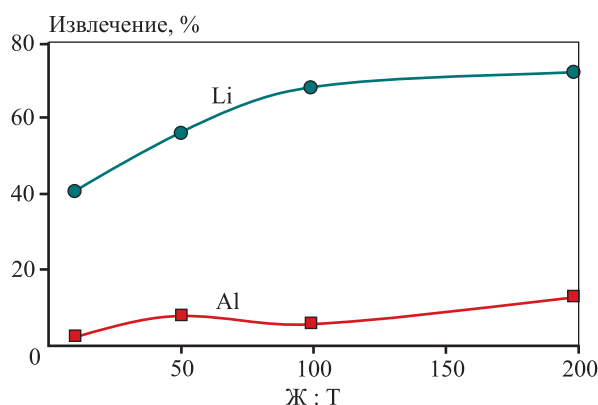


Рис. 2. Зависимость извлечения лития и алюминия от соотношения Ж : Т при водном выщелачивании «черной массы»

Fig. 2. Dependence of lithium and aluminum extraction on the L/S ratio during water leaching of the black mass

ионы Li. В ходе выщелачивания наблюдалась графитовая пленка, которая оставалась на поверхности раствора в течение всего эксперимента. Наиболее очевидным решением данной проблемы является введение в пульпу поверхностно-активных веществ (ПАВ), например лауретсульфата натрия, однако при дальнейшем концентрировании раствора возникают сложности с пенообразованием и фильтрацией осадка, поэтому на данном этапе исследований ПАВ не применялись.

Третья причина неполного извлечения лития может быть связана с сорбционной активностью некоторых шпинелей: в частности, манганаты лития [25; 26] и титанаты лития [27; 28] являются Li-селективными сорбентами, а десорбция лития с их использованием реализуется в кислой среде.

Анализ кинетических кривых (рис. 3) показывает, что переход ионов Li в раствор активно идет в первые 20 мин процесса выщелачивания, а затем замедляется.

Согласно результатам ИСП-АЭС анализа объединенного раствора от выщелачивания «черной

Таблица 2. Результаты водного выщелачивания лития из «черной массы» литий-ионных аккумуляторов

Table 2. Results of water leaching of lithium from the LIB black mass

$\text{pH}_{\text{равн}}$	Ж : Т	Содержание, мг/дм ³		Li/Al	Извлечение, %		Li/Al
		Li	Al		Li	Al	
10,72	198	115,2	22,4	5,14	72,5	13,1	5,54
10,81	98	218,4	20,9	10,45	68,2	6,1	11,26
10,93	50	354,5	57,1	6,21	56,2	8,4	6,69
11,09	10	1301,0	96,6	13,47	41,2	2,8	14,51

Таблица 3. Результаты ИСП-АЭС анализа раствора водного выщелачивания «черной массы» до и после сорбционной очистки

Table 3. The result of ICP-AES analysis of the solution for water leaching of the black mass before and after the sorption purification

Элемент	Содержание, мг/дм ³	
	До очистки	После очистки
Ti	<0,1	<0,1
Ca	13,8	0,5
Mn	<0,1	<0,1
Cu	<0,1	<0,1
Fe	2,6	0,75
Ni	4,0	1,95
Al	112,7	<0,5
Mg	3,0	0,6
Na	148,2	67,05
P	7,7	5,4
K	141,1	127,5
Li	1648,9	1661,4
Co	<0,1	<0,1

массы» (табл. 3) содержание Al в нем составляет более 100 мг/дм³. Кроме того, в растворе присутствуют другие примесные элементы (Ca, Mg, Fe, Ni), способные негативно сказаться на качестве получаемого карбоната лития.

Сорбционному удалению катионов Ca, Mg и ряда других металлов посвящено множество работ [29–31], и выбор сорбента не представляет сложности, поскольку многие хелатные катиониты образуют с катионами 2-валентных металлов более устойчивые комплексы, чем с ионами Li. Как отмечено выше, проблему представляет наличие ионов Al, которые присутствуют в растворе в виде [Al(OH)₄][–], поэтому дальнейшая работа была направлена на поиск подходящего анионита.

Таблица 4. Результаты сорбции алюминия в статических условиях

Table 4. Results of aluminum sorption under static conditions

Сорбент	Объем раствора, см ³	Объем сорбента, см ³	Масса сорбента, г	Концентрация, мг/дм ³		СОЕ, г/дм ³	
				Al	Li	Al	Li
A500	50	1	0,3372	153,6	1469,6	0,04	0
АН-31	50	1	0,2713	111,4	1429,2	2,15	1,80
CRB05	50	1	0,3588	97,2	1475,6	2,86	0

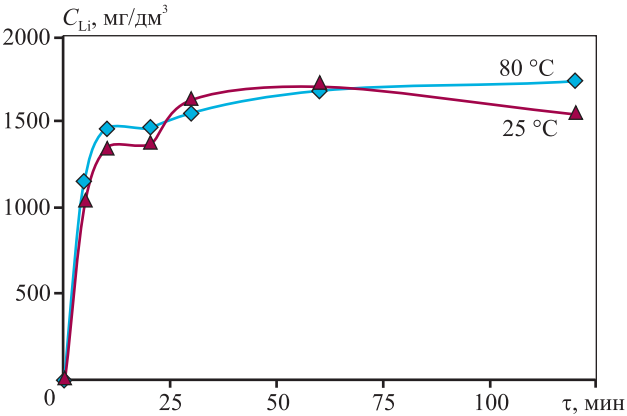


Рис. 3. Кинетические кривые выщелачивания ионов лития из «черной массы»

Fig. 3. Kinetic curves representing leaching of lithium ions from the black mass

Результаты сорбции алюминия в статических условиях

Как показывают результаты сорбции в статических условиях, сильноосновные аниониты не способны удалять гидроксоалюминат-ионы, при этом слабоосновные аниониты АН-31 и CRB05 в щелочной среде обладают емкостью от 2 до 3 г/дм³ (табл. 4). По-видимому, механизм сорбции алюминия на этих сорбентах связан с образованием комплекса за счет наличия у них гидроксильных групп, а не за счет ионного обмена, поскольку в щелочной среде аминогруппы не протонированы. Об этом свидетельствуют результаты сорбции алюминия на сильноосновном анионите Purolite A500, который не способен поглощать алюминат-ионы ввиду отсутствия гидроксильных групп.

Поскольку CRB05 обладает большей емкостью по ионам алюминия (2,86 г/дм³), чем АН-31 (2,15 г/дм³), для дальнейших сорбционных экспериментов в динамических условиях он и был выбран.

Результаты сорбции алюминия в динамических условиях

В модельном эксперименте по динамической сорбции алюминия нашей главной задачей было определение динамической и полной динамической обменных емкостей, а также выбор оптимальной скорости потока для очистки реального раствора водного выщелачивания «черной массы» от ионов алюминия. Выходные кривые сорбции алюминия при скорости потока (УН) 2 и 4 КО/ч представлены на рис. 4. Видно, что при удельной нагрузке 2 КО/ч пропуск ионов алюминия наступает позже, что позволяет получать больший объем очищенного от ионов алюминия рафината, чем при УН = 4 КО/ч при одинаковом количестве сорбента.

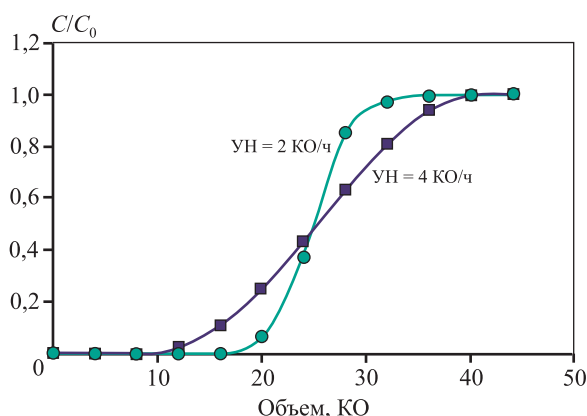


Рис. 4. Выходные кривые сорбции алюминия на сорбенте CRB05

Fig. 4. Elution curves of aluminum sorption on CRB05 sorbent

Результаты ИСП-АЭС анализа рафинатов показали, что динамическая обменная емкость CRB05 при удельной нагрузке 2 КО/ч составила 2,47 г/дм³, что в 2 раза выше, чем при УН = 4 КО/ч (1,23 г/дм³). При этом полная ДОЕ по ионам Al в обоих случаях составила около 3,5 г/дм³. Их концентрация в рафинате до «проскока» не превысила 0,5 мг/дм³ (ниже предела обнаружения ИСП-АЭС).

Результаты сорбционной очистки раствора от водного выщелачивания «черной массы»

По результатам сорбционной очистки Li-содержащего раствора водного выщелачивания «черной массы» при удельной нагрузке 2 КО/ч на ионитах Diaion CRB05 и Purolite S950 удалось полностью

удалить ионы Al и частично — ионы Ca, Mg, Fe и Ni (табл. 3).

Полученный очищенный раствор был использован для получения карбоната лития.

Результаты осаждения карбоната лития

При термическом концентрировании (упаривании) очищенного от примесных элементов раствора водного выщелачивания наблюдалось выпадение белого осадка, рентгенофазовый анализ которого показал, что основным его компонентом является карбонат лития, а в качестве примеси (~2 %) присутствует фаза с кубической сингонией (пространственная группа $R\bar{3}m$), которая по строению схожа с кобальтитом лития [32], однако достоверно идентифицировать ее не удалось.

Результаты определения химического состава осадка представлены в табл. 5.

Доля основного вещества составила 98,2 %. Полученный карбонат лития по содержанию щелочных и щелочно-земельных металлов сопоставим с техническим карбонатом лития, получаемым из естественных источников (Albemarle, США, Rockwood Lithium, США), однако на настоящий момент многие производители не регламентируют

Таблица 5. Результаты химического анализа осадка на основе карбоната лития

Table 5. Results of chemical analysis of the precipitate based on lithium carbonate

Элемент, соединение	Содержание, мас. %	Метод анализа
Li ₂ CO ₃	98,2	Ацидометрия
Ti	0,0170	ИСП-АЭС
Ca	0,0204	ИСП-АЭС
Mn	0,0006	ИСП-АЭС
Cu	Не обн.	ИСП-АЭС
Fe	0,0053	ИСП-АЭС
Ni	Не обн.	ИСП-АЭС
Al	0,0888	ИСП-АЭС
Mg	0,0146	ИСП-АЭС
Na	0,0111	ИСП-АЭС
P	0,0304	ИСП-АЭС
K	0,0105	ИСП-АЭС
Co	Не обн.	ИСП-АЭС
B	0,0052	ИСП-АЭС
S	0,0006	ИСП-АЭС
H ₂ O	0,2	Гравиметрия

ют содержание некоторых элементов, таких как Ti, Co, Cu, Al и Ni, являющихся нетипичными для карбоната лития, получаемого из естественных гидро- и твердоминеральных источников.

Наибольшую долю примесей в карбонате лития занимает алюминий, хотя после сорбционного удаления он в растворе не выявлен, что связано с пределом обнаружения ИСП-АЭС для ионов Al — 0,5 мг/дм³. По всей видимости, раствор содержал некоторое количество ионов алюминия, что привело к загрязнению им карбоната лития в процессе концентрирования раствора при упаривании. В связи с этим дальнейшие исследования будут направлены на поиск оптимальных условий сорбции и решение еще одной проблемы — относительно низкого извлечения лития при водном выщелачивании (40–70 %).

Заключение

В ходе проведенных исследований по получению карбоната лития из «черной массы» литий-ионных аккумуляторов был опробован процесс водного выщелачивания лития при различных соотношениях Ж : Т. В ходе работы:

— получены зависимости извлечения лития от соотношения Ж : Т и кинетические кривые выщелачивания;

— исследован процесс сорбционного удаления алюминия из модельного щелочного Li–Al-раствора с использованием некоторых слабоосновных анионитов (CRB05 и АН-31);

— определена емкость анионитов в статических и динамических условиях;

— построены выходные кривые сорбции алюминия для удельной скорости потока 2 и 4 колоночных объема в час;

— проведена сорбционная очистка раствора водного выщелачивания «черной массы» с использованием слабоосновного анионита Diaion CRB05 и хелатного катионита Purolite S950.

После упаривания очищенного раствора был получен карбонат лития с содержанием основного вещества 98,2 %.

Список литературы/References

1. Саркаров Р.А., Белан С.И., Гусейнов Н.М. Оценка современного состояния и перспективы добычи лития и его соединений в России. *Индустриальная экономика*. 2022;1(2):57–68. https://doi.org/10.47576/2712-7559_2022_2_1_57
2. Mizushima K., Jones P.J., Wiseman J.B., Goodenough J.B. Li_xCoO₂ (0 < x < –1): A new cathode material for batteries of high energy density. *Materials Research Bulletin*. 1980;15:783–789. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(80\)90012-4](https://doi.org/10.1016/0025-5408(80)90012-4)
3. Thackeray M.M., Johnson P.J., De Picciotto L.A., Bruce P.G., Goodenough J.B. Electrochemical extraction of lithium from LiMn₂O₄. *Materials Research Bulletin*. 1984;19(2):179–187. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(84\)90088-6](https://doi.org/10.1016/0025-5408(84)90088-6)
4. Zaghbi K., Simoneau M., Armand M., Gauthier M. Electrochemical study of Li₄Ti₅O₁₂ as negative electrode for Li-ion polymer rechargeable batteries. *Journal of Power Sources*. 1999;81:300–305. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00209-8](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00209-8)
5. Padhi A.K., Nanjundaswamy K.S., Goodenough J.B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Journal of the electrochemical society*. 1997;144(4):1188. <https://doi.org/10.1149/1.1837571>
6. Shi P., Li T., Zhang R., Shen X., Cheng X. B., Xu R., Huang X. C. Liu H., Zhang Q. Lithiophilic LiC₆ layers on carbon hosts enabling stable Li metal anode in working batteries. *Advanced Materials*. 2019;31(8):1807131. <https://doi.org/10.1002/adma.201807131>
7. Aaltonen M., Peng C., Wilson B.P., Lundström M. Leaching of metals from spent lithium-ion batteries. *Recycling*. 2017;2(4):20. <https://doi.org/10.3390/recycling2040020>
8. Lie J., Liu J.C. Closed-vessel microwave leaching of valuable metals from spent lithium-ion batteries (LIBs) using dual-function leaching agent: Ascorbic acid. *Separation and Purification Technology*. 2021;266:118458. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118458>
9. Golmohammadzadeh R., Faraji F., Rashchi F. Recovery of lithium and cobalt from spent lithium ion batteries (LIBs) using organic acids as leaching reagents: A review. *Resources, Conservation and Recycling*. 2018;136:418–435. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.04.024>
10. De Oliveira Demarco J., Cadore J. S., da Silveira de Oliveira F., Tanabe E. H., Bertuol D. A. Recovery of metals from spent lithium-ion batteries using organic acids. *Hydrometallurgy*. 2019;190:105169. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105169>
11. Esmaeili M., Rastegar S.O., Beigzadeh R., Gu T. Ultrasound-assisted leaching of spent lithium ion batteries by natural organic acids and H₂O₂. *Chemosphere*. 2020;254:126670. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126670>

12. Fu Y., He Y., Chen H., Ye C., Lu Q., Li R., Xie W., Wang J. Effective leaching and extraction of valuable metals from electrode material of spent lithium-ion batteries using mixed organic acids leachant. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2019;79:154–162. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.06.023>
13. Gao W., Liu C., Cao H., Zheng X., Lin X., Wang H., Zhang Y., Sun Z. Comprehensive evaluation on effective leaching of critical metals from spent lithium-ion batteries. *Waste Management*. 2018;75:477–485. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.02.023>
14. Urbańska W. Recovery of Co, Li, and Ni from spent Li-ion batteries by the inorganic and/or organic reducer assisted leaching method. *Minerals*. 2020;10(6):555. <https://doi.org/10.3390/min10060555>
15. Nayl A.A., Elkhatab R.A., Badawy S.M., El-Khatieb M.A. Acid leaching of mixed spent Li-ion batteries. *Arabian Journal of Chemistry*. 2017;10:S3632–S3639. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.04.001>
16. Ku H., Jung Y., Jo M., Park S., Kim S., Yang D., Rhee K., An E.M. Sohn J., Kwon K. Recycling of spent lithium-ion battery cathode materials by ammoniacal leaching. *Journal of hazardous materials*. 2016;313:138–146. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.03.062>
17. Gaye N., Gueye R.S., Ledauphin J., Balde M., Seck M., Wele A., Diaw M. Alkaline leaching of metals from cathodic materials of spent lithium-ion batteries. *Asian Journal of Applied Chemistry Research*. 2019;3(2):1–7. <https://doi.org/10.9734/AJACR/2019/v3i230088>
18. Kim D., Quang N. D., Hien T. T., Chinh N. D., Kim C., Kim D. 3D inverse-opal structured $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Anode for fast Li-ion storage capabilities. *Electronic Materials Letters*. 2017;13(6):505–511. <https://doi.org/10.1007/s13391-017-7101-x>
19. Wang S.L., Lin C.H., Yan, Y.Y., Wang M.K. Synthesis of Li/Al LDH using aluminum and LiOH. *Applied Clay Science*. 2013;72:191–195. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.02.001>
20. Чистяков А.А., Чиркст Д.Э., Черемисина О.В. Сорбция алюмината из щелочных растворов на анионите D-403. *Журнал физической химии*. 2011;85(11):2137–2141.
Chistyakov A.A., Chirkst D.E., Cheremisina O.V. Sorption of aluminate from alkaline solutions on D-403 anion exchanger. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2011;85(11):1995–1999. <https://doi.org/10.1134/s0036024411110069>
21. Черемисина О.В., Пономарева М.А., Сагдиев В.Н. Сорбционное извлечение галлия и алюминия из щелочных растворов на анионите АН-31. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2017;(3):56–64. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2017-3-56-64>
- Cheremisina O.V., Ponomareva M.A., Sagdiev V.N. Sorption extraction of gallium and aluminum from alkaline solutions on the AN-31 anion-exchange resin. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2017;(3):56–64. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2017-3-56-64>
22. Рамазанов А.Ш., Свешникова Д.А., Атаев Д.Р. Кинетика сорбции катиона лития свежееосажденным гидроксидом алюминия из природного раствора. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2021;21(2):225–234. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3356>
- Ramazanov A.Sh., Sveshnikova D.A., Ataev D.R. Kinetics of lithium cation sorption with freshly precipitated aluminum hydroxide from natural brine. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2021;21(2):225–234. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3356>
23. Jiang H., Yang Y., Sun S., Yu J. Adsorption of lithium ions on lithium-aluminum hydroxides: Equilibrium and kinetics. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2020;98(2):544–555. <https://doi.org/10.1002/cjce.23640>
24. Zhang H., Yang Y., Ren D., Wang L., He X. Graphite as anode materials: Fundamental mechanism, recent progress and advances. *Energy Storage Materials*. 2021;36:147–170. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.12.027>
25. Wajima T., Munakata K., Uda T. Adsorption behavior of lithium from seawater using manganese oxide adsorbent. *Plasma and Fusion Research*. 2012;7:2405021. <https://doi.org/10.1585/pfr.7.2405021>
26. Chitrakar R., Kanoh H., Miyai Y., Ooi K. Recovery of lithium from seawater using manganese oxide adsorbent ($\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$) derived from $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2001;40(9):2054–2058. <https://doi.org/10.1021/ie000911h>
27. Hossain S.M., Ibrahim I., Choo Y., Razmjou A., Naidu G., Tijing L., Kim J., Shon H.K. Preparation of effective lithium-ion sieve from sludge-generated TiO_2 . *Desalination*. 2022;525:115491. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115491>
28. Li X., Chen L., Chao Y., Chen W., Luo J., Xiong J., Zhu F., Chu X., Li H., Zhu W. Amorphous TiO_2 — derived large — capacity lithium ion sieve for lithium recovery. *Chemical Engineering & Technology*. 2020;43(9):1784–1791. <https://doi.org/10.1002/ceat.201900374>
29. Волкова Т.С., Рудских В.В. Исследование возможности очистки раствора хлорида лития от примесей сорбционным методом. *Журнал прикладной химии*. 2019;92(8):1021–1029. <https://doi.org/10.1134/S0044461819080097>
- Volkova T.S., Rudskikh V.V. Study of the possibility of

- purifying lithium chloride solution to remove impurities by sorption method. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2019;92(8):1113–1121.
<https://doi.org/10.1134/S1070427219080093>
30. Kiefer R., Höll W.H. Sorption of heavy metals onto selective ion-exchange resins with aminophosphonate functional groups. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2001;40(21):4570–4576.
<https://doi.org/10.1021/ie010182l>
31. Милютин В.В., Некрасова Н.А., Рудских В.В., Волкова Т.С. Получение высокочистого карбоната лития с использованием комплексообразующих ионитов. *Журнал прикладной химии*. 2020;93(4): 540–544. <https://doi.org/10.31857/S0044461820040088>
Milyutin V.V., Nekrasova N.A., Rudskikh V.V., Volkova T.S. Preparation of high-purity lithium carbonate using complexing ion-exchange resins. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2020;93:549–553.
<https://doi.org/10.1134/S1070427220040096>
32. Hertz J.T., Huang Q., McQueen T., Klimczuk T., Bos J.W.G., Viciu L., Cava R.J. Magnetism and structure of Li_xCoO_2 and comparison to Na_xCoO_2 . *Physical Review B*. 2008;77(7):075119.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.075119>

Информация об авторах

Сергей Александрович Алейников – аспирант кафедры цветных металлов, Сибирский федеральный университет (СФУ).

<https://orcid.org/0009-0001-7589-7049>

E-mail: saaleynikov@yandex.ru

Наталья Викторовна Белоусова – д.х.н., профессор, зав. кафедрой цветных металлов, СФУ.

<https://orcid.org/0000-0002-1355-7399>

E-mail: netmamba@mail.ru

Information about the authors

Sergey A. Aleynikov – Postgraduate Student of the Department of non-ferrous metals, Siberian Federal University (SibFU).

<https://orcid.org/0009-0001-7589-7049>

E-mail: saaleynikov@yandex.ru

Natalya V. Belousova – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the Department of Non-Ferrous Metals, SibFU.

<https://orcid.org/0000-0002-1355-7399>

E-mail: netmamba@mail.ru

Вклад авторов

С.А. Алейников – определение цели работы, проведение экспериментов и ИСП-АЭС, РФА анализов, участие в обсуждении результатов, написание текста статьи.

Н.В. Белоусова – постановка цели работы, участие в обсуждении результатов.

Contribution of the authors

S.A. Aleynikov – determining the purpose of the work, conducting experiments, ICP-AES, and XRF analyses, writing the article.

N.V. Belousova – determining the purpose of the work and participating in the discussion of the results.

Статья поступила в редакцию 10.02.2024 г., доработана 14.03.2024 г., подписана в печать 18.03.2024 г.

The article was submitted 10.02.2024, revised 14.03.2024, accepted for publication 18.03.2024