

УДК 561.42

ВЫДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАТА Ti(IV) ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

© 2023 г. А. В. Кожевникова^a, Е. С. Уварова^{a, b}, Н. А. Милевский^a,
Ю. А. Заходяева^{a, *}, А. А. Вошкин^a

^aИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

^bРоссийский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

*e-mail: yz@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 28.07.2023 г.

После доработки 29.07.2023 г.

Принята к публикации 30.07.2023 г.

Литий-титанатные аноды все чаще начинают применяться в реальном производстве литий-ионных аккумуляторов ввиду их преимуществ в скорости заряда/разряда и безопасности использования относительно графитных анодов. Помимо высокого содержания кобальта и лития, добавление титана в состав аккумуляторов еще сильнее поднимает их стоимость, и вопрос переработки таких батарей становится крайне актуальным. В рамках данной статьи проведен сравнительный анализ гидрометаллургической переработки батарей, содержащих литий-титанатный анод и никель-марганец-кобальтовый катод, методом выщелачивания минеральными кислотами: серной и соляной. Показаны зависимости степени выщелачивания металлов из реальных образцов анода и катода в их смеси в зависимости от концентрации минеральной кислоты, вспомогательных добавок, соотношения твердое тело : жидкость, а также получены температурные и кинетические зависимости данного процесса. По результатам качественного и количественного анализа растворов выщелачивания были предложены условия проведения процесса выщелачивания для дальнейшего экстракционного разделения. Показано, что целесообразно двухэтапное последовательное выщелачивание соляной, а затем серной кислотой с выделением концентрата титана. Важным аспектом работы является изучение совместного выщелачивания катода и анода, поскольку в известных процессах механической переработки отсутствует стадия их разделения.

Ключевые слова: выщелачивание, литий-ионные аккумуляторы, литий-титанатный анод, разделение, гидрометаллургия

DOI: 10.31857/S0040357123050111, **EDN:** MFGYFD

ВВЕДЕНИЕ

Согласно отчету International Energy Agency [1] рынок электромобилей в 2022 году вырос на 14% по сравнению с 2021 и имеет дальнейшую перспективу экспоненциального роста. В связи с этим также наблюдается повышение спроса на литий-ионные аккумуляторы различных типов, большинство которых содержат катоды типа NMC (LiNiMnCoO₂) [2]. Данный тип катода является наиболее сложным по своему качественному составу, за счет чего обеспечена отличная токоотдача, плотность заряда и срок службы. Высокое содержание лития (~7 мас. %), кобальта (~5–20 мас. %), марганца (~5–20 мас. %) и никеля (~20–50 мас. %) [2] является ключевым фактором, побуждающим исследователей к поиску стратегий переработки данного типа катода. В последнее время активно развивается именно гидрометаллургическая технология переработки такого типа батарей, поскольку она имеет ряд

преимуществ по сравнению с пирометаллургическими методами: возможность выделить практически все элементы, входящие в состав, отсутствие высоких температур и др. [3] На данный момент существует значительное количество работ, посвященных как выщелачиванию, так и экстракционному разделению различных катодов литий-ионных аккумуляторов. В частности, для решения задач по выщелачиванию активно применяются гидрофильные глубокие эвтектические растворители, которые уже зарекомендовали себя как многофункциональные системы с широким профилем применения [4–6]. Например, в 2006 г. Эббот и др. использовали гидрофильные глубокие эвтектические растворители, представляющие собой смеси хлорид холина (акцептор водородной связи) с мочевиной, этиленгликолем и малоновой кислотой (доноры водородной связи), для выщелачивания различных оксидов металлов, в т.ч. входящих в состав литий-ионных аккумуляторов.

муляторов. Они пришли к выводу, что исследуемые оксиды металлов имеют более высокую растворимость при использовании глубокого эвтектического растворителя на основе малоновой кислоты [7]. Аналогичным образом Патели и др. также обнаружили явление, что эффективность выщелачивания оксидов металлов, включая важные металлические элементы катодных материалов литий-ионных аккумуляторов, такие как Ni, Co и Mn, была выше в глубоком эвтектическом растворителе на основе органических кислот [8]. Это объясняется тем, что данные глубокие эвтектические растворители имеют более низкий pH, а ионы водорода, в свою очередь, ускоряют растворение оксидов металлов. Однако, несмотря на широкую функциональность, применение гидрофильных глубоких эвтектических растворителей в области выщелачивания в дальнейшем вызывает трудности при экстракции в системе жидкость–жидкость [9]. В связи с этим существуют единичные примеры дальнейшего разделения элементов из растворов выщелачивания гидрофильными глубокими эвтектическими растворителями [10]. Гидрофобные глубокие эвтектические растворители также относительно недавно, с 2015 г., успешно применяются для проведения экстракции из водных растворов и имеют значительно больший потенциал по сравнению с классическими экстрагентами [11–13]. Для составления конкретной схемы разделения с помощью такого типа экстрагентов важным этапом является именно выщелачивание. В зависимости от выбранных условий на стадии выщелачивания определяются концентрации растворяемых металлов, а также остаточная концентрация кислоты, что в дальнейшем значительно влияет на технологический процесс. В научной литературе представлены различные примеры выщелачивания катодного материала разного состава [14, 15]. Например, Чжан и др. [16] использовали раствор HCl с концентрацией 4 моль/л для выщелачивания отработанных литий-ионных аккумуляторов, достигнув эффективности выщелачивания более 99% для Co и Li при 80°C за 1 ч. Сан и др. в своей работе [17] использовали серную кислоту с концентрацией 2 моль/л, с помощью которой им удалось добиться степени выщелачивания 76%. При этом введение пероксида водорода в качестве восстановителя позволило извлечь более 99% кобальта и лития при 80°C и соотношении тв : ж 50 г/л за 60 мин.

Однако развитие литий-ионных аккумуляторов происходит непрерывно наряду с наращиванием темпов их производства, что создаёт новые задачи в методиках переработки отработанных источников тока. Так, например, в последнее время активно происходит внедрение литий-ионных батарей на основе литий-титанатных анодов (LTO, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) в аккумуляторы электромобилей

и электробусов [18]. Такой тип анода в значительной степени улучшает эксплуатационные характеристики батарей, в частности, увеличенная скорость разряда/заряда, расширенный температурный диапазон эксплуатации, повышенное количество циклов заряда и безопасность эксплуатации [19]. Основная сложность переработки такого типа батарей заключается в том, что целевые элементы содержатся не только в катоде, но и в аноде, в частности, помимо титана, анод может содержать и значительную часть лития в случае неполного разряда батареи. При этом, как правило, невозможно обеспечить полное отделение анода и катода механическим путем. Зачастую процесс механической переработки подразумевает под собой измельчение с последующей сепарацией на пластик, материал подложки и так называемую “черную массу”, представляющую из себя смесь катодного и анодного порошка с незначительными механическими примесями иных фракций [20]. Основываясь на данном факте, стоит однозначно рассматривать исключительно совместное выщелачивание анодного и катодного материала с дальнейшей перспективой экстракционного разделения.

Значительное усложнение состава раствора выщелачивания из-за совместного выщелачивания катодного и анодного материала в дальнейшем может вызвать значительные трудности при экстракции. Решением данной проблемы является двухэтапное селективное выщелачивание исследуемого материала, которое позволит фракционировать наиболее трудно экстрагируемые соединения. В частности, разделение ионов никеля и титана может быть весьма затруднительным, поскольку данные элементы эффективно экстрагируются лишь при высоких концентрациях кислоты. Таким образом, целью данной работы является определение наиболее эффективных условий разделения на фракции реального катодного и анодного материалов литий-ионной батареи. Для этого были определены качественный и количественный составы, а затем изучено совместное выщелачивание катодного и анодного материалов NMC-LTO в различных условиях с использованием серной и соляной кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе был использован катодный и анодный материал аккумулятора типа LTO (2.4V, DLG LTO18650-150, 1500 мАч), который был полностью разряжен и механически разобран на составляющие части (металлический корпус, пластиковая оболочка, анодный и катодный материалы, сепаратор). Извлеченные катодный и анодный материалы были высушены при 100°C в течение 2 ч для удаления органического растворителя, ис-

пользуемого в составе электролита. Масса катодного материала – 13.43 г, анодного – 15.87 г.

Анализ состава катодных и анодных материалов определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА, волнодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр СПЕКТРОСКАН-МАКС GVM, Спектрон, Россия). Данный метод не позволяет определять все элементы, входящие в состав анализируемых материалов (напр. литий, кислород), однако, полученная информация о составе является основой для дальнейшего аналитического исследования идентифицированных целевых компонентов. Для анализа были использованы поверхности материалов без отделения их от алюминиевых подложек. Полученные составы приведены в табл. 1, исходя из которой можно сказать, что Li, Ti, Co, Ni и Mn являются основными элементами, входящими в состав исследуемого аккумулятора.

Затем состав катодных и анодных материалов был определен с использованием метода оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС) на приборе Thermo Scientific ICAP PRO XP (США). Для этого материалы были взяты в соотношении катод : анод = 1 : 1.2 и растворены в 5 моль/л H₂SO₄ и 20 об. % H₂O₂ в соотношении твердое тело : жидкость = 0.010 г/мл, при температуре 80°C в течение 4.5 ч. Полученный состав приведен в табл. 2.

Эксперименты по выщелачиванию проводили в двугорлой круглодонной колбе объемом 100 мл, снабженной системой контроля температуры (РТ1000 – А, точность ± 0.2°C, ULAB, Китай), обратным холодильником и магнитной мешалкой (US-4150D, ULAB, Китай; скорость перемешивания 1000 об/мин). Для изучения эффективности выщелачивания в зависимости от условий проведения процесса были взяты различные концентрации серной (1–5 моль/л; СпектроХим, “х. ч.”) и соляной (1–5 моль/л; Aldosa, “х. ч.”) кислот, перекиси водорода (10–25 об. %; Химмед, 37%), а также различные массовые соотношения твердое тело : жидкость = 0.010–0.030 г/мл для системы H₂SO₄ – H₂O₂ и 0.030–0.100 г/мл для HCl. Катодный и анодный материалы перед растворением были взвешены на аналитических весах AND HR-100AZ (Япония). Вначале были приготовлены растворы выщелачивания путем смешения бидистиллированной воды с HCl/H₂SO₄ и H₂O₂ в случае H₂SO₄. После этого раствор выщелачивания помещали в колбу, а затем загружали катодный и анодный материалы. Реакционную массу выдерживали при температуре (50–90°C), варьируя время проведения процесса (0.25–5 ч). Затем смесь охлаждали, фильтровали и анализировали с помощью метода ИСП-ОЭС.

Степень выщелачивания металлов (*L*, %) была рассчитана как отношение количества металла в

Таблица 1. Состав поверхности катодного и анодного материалов, определенный методом РФА

Анодный материал		Катодный материал	
элемент	мас. %	элемент	мас. %
Ti	95.32	Co	69.15
Al	2.62	Ni	21.68
P	1.56	Mn	8.53
Ca	0.25	S	0.26
S	0.16	Ti	0.24
Si	0.08	Cl	0.13
Cu	0.02		

Таблица 2. Среднее содержание компонентов в аккумуляторе типа LTO, определенное методом ОЭС-ИСП

Элемент	Li	Ti	Co	Ni	Mn
мас. %	5.40	20.93	19.72	3.20	1.87

полученном растворе выщелачивания к исходному количеству металла:

$$L(\%) = \frac{n_{\text{водн}}}{n_{\text{исх}}} \times 100, \quad (1)$$

где *n*_{водн} – количество металла в водной фазе после выщелачивания, а *n*_{исх} – исходное количество металла.

Мольная доля вещества (*χ*_А) была рассчитана как отношение количества вещества А к общему количеству всех веществ, содержащихся в смеси:

$$\chi_A = \frac{n_A}{\sum_i n_i}, \quad (2)$$

где *n*_А – количество вещества А, содержащееся в смеси, $\sum_i n_i$ – сумма количества вещества всех компонентов раствора.

Представленные экспериментальные данные являются результатом серии экспериментов и обработаны методами математической статистики.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве основных параметров, влияющих на ход процесса выщелачивания, были обозначены время протекания процесса, концентрация кислоты, ее избыток по отношению к активному материалу батареи и температура протекания

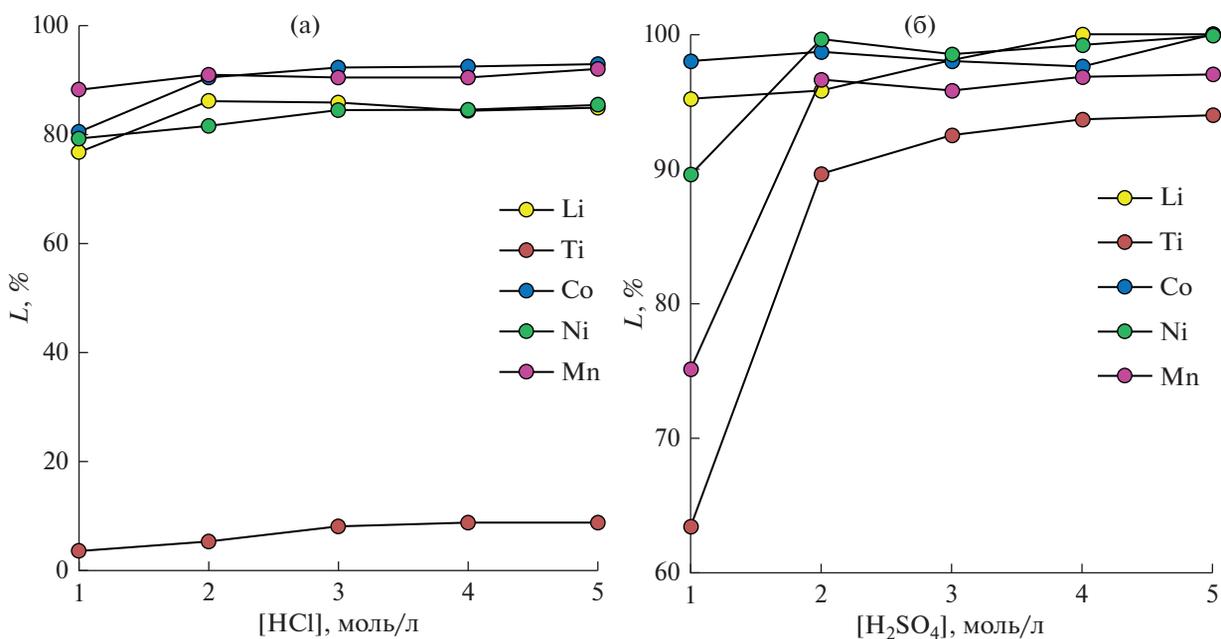


Рис. 1. Зависимость степени выщелачивания от концентрации: (а) – HCl (тв : ж 0.040 г/мл, 5 ч, 80°C), (б) – H₂SO₄ (тв : ж 0.025 г/мл, 4.5 ч, 80°C, 20 об. % H₂O₂).

процесса. В случае использования серной кислоты также изучалась добавка перекиси водорода.

Влияние концентрации кислоты на эффективность выщелачивания

На рис. 1 представлены результаты выщелачивания лития, титана, кобальта, никеля и марганца из отработанных материалов ЛТО аккумулятора в зависимости от концентрации соляной и серной кислот в растворе выщелачивания. В обоих случаях с повышением концентрации кислоты степень выщелачивания для всех металлов возросла. Это можно объяснить тем, что более высокая концентрация кислоты способствует протеканию прямой реакции взаимодействия оксидов металлов и кислоты с образованием соответствующих солей, что приводит к более высокой степени выщелачивания.

Как видно из рис. 1а, значительный рост степени выщелачивания для всех элементов происходит на участке от 1 до 3 моль/л соляной кислоты. Тем не менее, по мере роста концентрации соляной кислоты до 5 моль/л незначительный рост степень выщелачивания продолжается и достигает 84.45, 92.56, 84.59 и 90.53% для Li, Co, Ni и Mn, соответственно. Однако степень выщелачивания для Ti не превышает 8.88% даже при 5 моль/л HCl. Это можно объяснить тем, что характер зависимости для титана определяется несколькими параметрами и данный процесс идет поэтапно [21]. На первой стадии взаимодействие идет

по механизму, подчиняющемуся химической реакции:



Однако при достижении концентрации титана в растворе 0.001 моль/л лимитирующей стадией становится диффузия полимерных частиц, образованных из оксохлорида титана, от границы раздела фаз. При этом недостаточная концентрация соляной кислоты ведет к гидролизу оксохлорида титана в слое твердой фазы с выпадением в осадок частиц TiO₂·H₂O [21]. Таким образом, для обеспечения стабильного результата в дальнейших экспериментах использовали раствор 4 моль/л HCl.

Для серной кислоты зависимость имеет схожий характер, однако, уже при концентрации 2 моль/л максимально возможная в данных условиях степень выщелачивания наблюдается для всех элементов за исключением титана и лития (рис. 1б). Концентрации титана и лития в растворе равномерно увеличиваются при возрастании количества кислоты и достигают максимальных значений при 4 моль/л H₂SO₄. Данная концентрация также была выбрана для проведения дальнейших экспериментов.

Столь значительная разница в эффективности выщелачивания титана при переходе от соляной кислоты к серной предположительно также обусловлена большим сродством сульфат-иона к иону Ti(IV) [22].

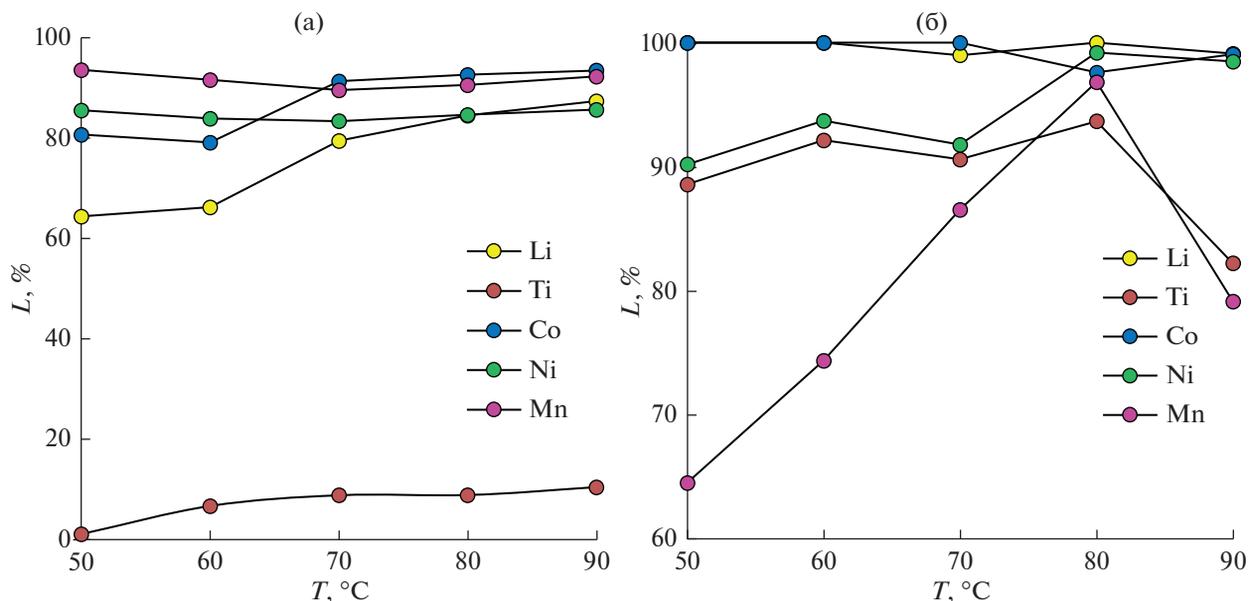
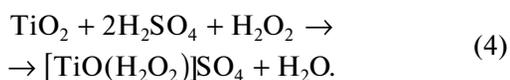


Рис. 2. Зависимость степени выщелачивания от температуры проведения процесса: (а) – HCl (тв : ж 0.040 г/мл, 5 ч, 4 моль/л HCl), (б) – H₂SO₄ (тв : ж 0.025 г/мл, 4.5 ч, 4 моль/л H₂SO₄, 20 об. % H₂O₂).

Влияние температуры протекания реакции на эффективность выщелачивания

Температура оказывает большое влияние на процесс выщелачивания. Более высокая температура может увеличить диффузию и энергию столкновения частиц.

На рис. 2 представлены результаты выщелачивания в зависимости от температуры проведения процесса. Для всех элементов с ростом температуры эффективность выщелачивания возрастает как в случае соляной, так и в случае серной кислоты. Однако в случае выщелачивания H₂SO₄ степень выщелачивания титана и марганца падает после 80°C. Вероятно, снижение эффективности выщелачивания Mn связано с тем, что при 90°C Mn может окисляться до MnO₂ и выпадать в осадок [23]. Снижение же степени выщелачивания титана, скорее всего, происходит из-за термического разложения перекиси водорода, которая входит в комплекс титана, образуемый при выщелачивании [24]:



Температура также оказала достаточно большое влияние на степень выщелачивания Li соляной кислотой, что связано с моделью выщелачивания, реализуемой в данном случае. Предполагаемый механизм описывается моделью “сжимаемого ядра” [25], а поскольку литий находится в составе смешанного оксида Li₄Ti₅O₁₂, нерастворимые частицы титана препятствуют эффективному выщелачиванию лития.

Влияние концентрации перекиси водорода на эффективность выщелачивания серной кислотой

В данном исследовании H₂O₂ использовалась в качестве восстановителя, зачастую совместно используемым с H₂SO₄, из-за ее высокой способности к восстановлению, низкой стоимости и отсутствия токсичности. На рис. 3 представлены результаты выщелачивания в зависимости от концентрации H₂O₂ в растворе выщелачивания.

При увеличении концентрации H₂O₂ степень выщелачивания для всех элементов, за исключением лития, возрастает. Литий переходит в раствор количественно даже при 10 об. % H₂O₂. В случае Ti, Co, и Mn добавление H₂O₂ оказало более сильное влияние. При увеличении концентрации H₂O₂ с 10 до 20 об. % степень извлечения увеличилась на 17.78, 16.10, 5.14 и 24.57% для Ti, Co, Ni и Mn, соответственно. Это явление может быть объяснено тем, что восстановление Co³⁺ до Co²⁺, Ni³⁺ до Ni²⁺ и Mn⁴⁺ до Mn²⁺ способствует наиболее эффективному растворению данных элементов [23]. Разница в поведении переходных металлов и лития также может быть обусловлена тем, кислород и переходные металлы в LiNiCoMnO₂ связаны ковалентными связями, тогда как литий и кислород связаны ионными связями, которые менее прочные, чем ковалентные связи, что объясняет более эффективное выщелачивание лития по сравнению с переходными металлами [26]. Значительный рост степени выщелачивания при повышении концентрации H₂O₂ в случае титана

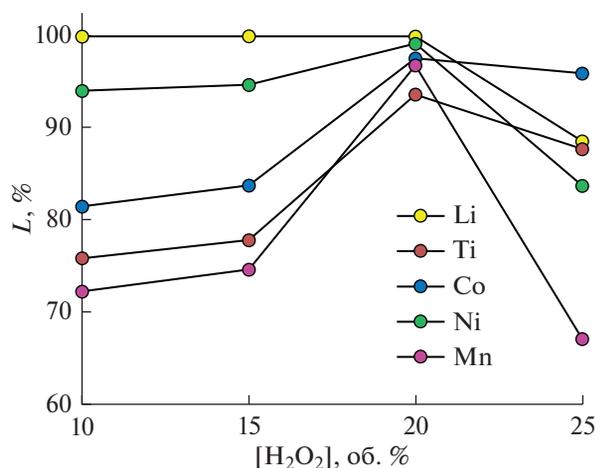


Рис. 3. Зависимость степени выщелачивания от концентрации H_2O_2 (тв : ж 0.025 г/мл, 4.5 ч, 80°C, 4 моль/л H_2SO_4).

происходит из-за того, что его механизм растворения подразумевает участие перекиси водорода (уравнение 3) [24].

Однако дальнейшее увеличение концентрации перекиси водорода приводит к значительному спаду эффективности, что, вероятно, связано с ее разложением, так как при высоких концентрациях H_2O_2 процесс выщелачивания протекает более интенсивно, что способствует быстрому и сильному разогреву реакционной массы. Также возможной причиной снижения степени выщелачивания может быть то, что увеличение кон-

центрации H_2O_2 способствует росту степени выщелачивания металла до определенного предела, после которого H_2O_2 изменяет роль восстановителя на роль окислителя [27].

Таким образом, значение концентрации перекиси водорода для дальнейших экспериментов было выбрано равным 20 об. %.

*Влияние соотношения
твердое тело : жидкость
на эффективность выщелачивания*

Снижение плотности пульпы (меньшее отношение тв : ж) снижает вязкость системы и, как следствие, снижает сопротивление массопереносу на границе раздела твердое тело–жидкость, что может положительно сказаться на степени выщелачивания. Кроме того, избыточное количество кислоты относительно катодного и анодного материала также положительно влияет на степень выщелачивания. Из рис. 4 видно, что в случае использования соляной кислоты прослеживается незначительное снижение эффективности выщелачивания при увеличении количества твердой фазы.

При использовании серной кислоты данная зависимость имеет более резкий характер. Происходит сильное снижение эффективности уже при соотношении тв : ж 0.020 г/мл. Это связано с наибольшим необходимым избытком раствора выщелачивания, так как в данном случае происходит выщелачивание титана, при этом константа равновесия реакции пропорциональна $[H_2O_2]^5$

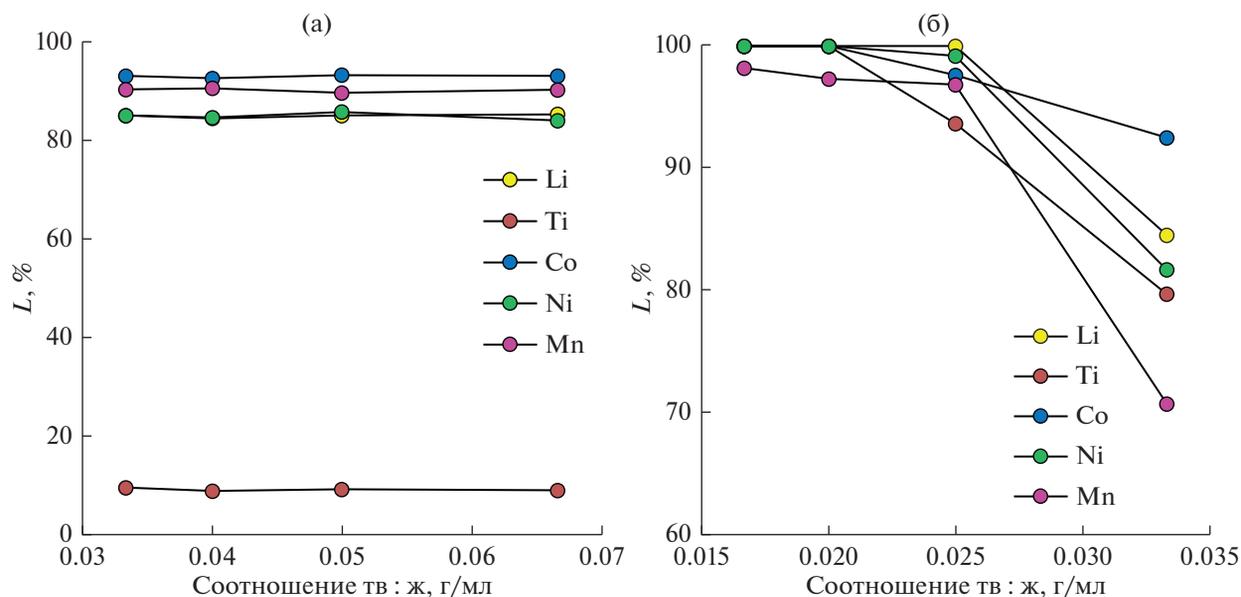


Рис. 4. Зависимость степени выщелачивания от соотношения тв : ж: (а) – HCl (80°C, 5 ч, 4 моль/л HCl), (б) – H_2SO_4 (80°C, 4.5 ч, 4 моль/л H_2SO_4 , 20 об. % H_2O_2).

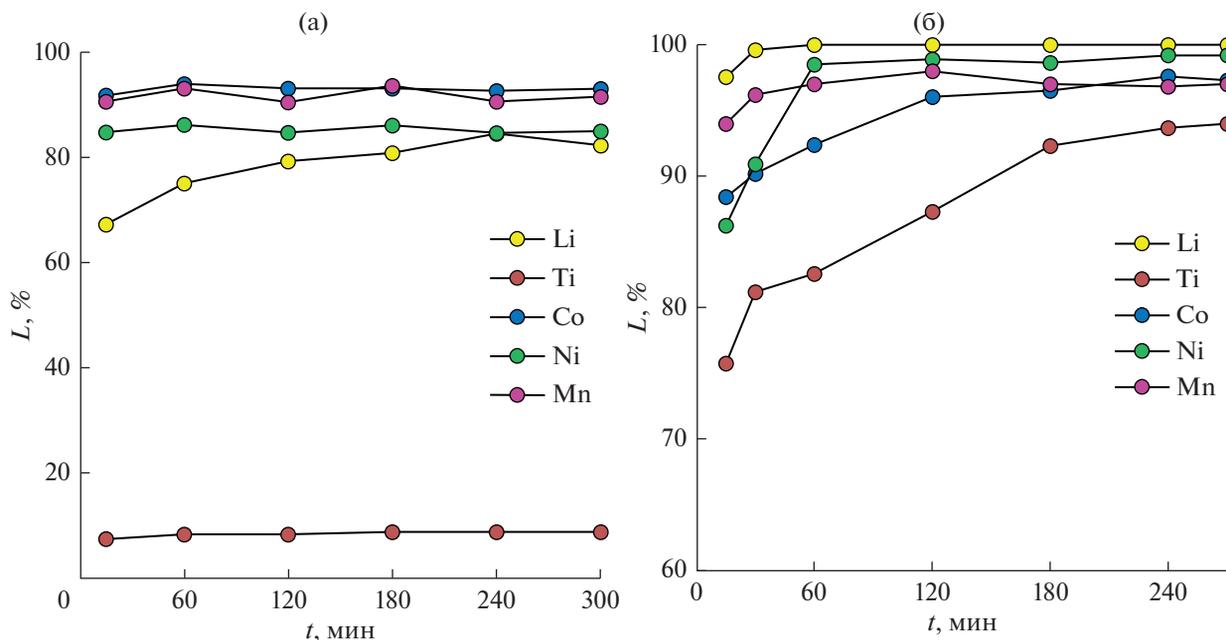


Рис. 5. Зависимость степени выщелачивания от времени: (а) – HCl (80 °С, 4 моль/л HCl, тв : ж 0.067 г/мл), (б) – H₂SO₄ (80°С, тв : ж 0.025 г/мл, 4 моль/л H₂SO₄, 20 об. % H₂O₂).

и [H⁺]¹⁴, что означает увеличение необходимых количеств H₂O₂ и H⁺ [24].

Для обеспечения наибольшей эффективности протекания процесса и исходя из экономических соображений необходимым соотношением в случае серной кислоты было выбрано соотношение 0.020 г/мл, а в случае соляной кислоты 0.067 г/мл.

Влияние времени протекания процесса на эффективность выщелачивания

На рис. 5 показано, что с увеличением времени проведения процесса эффективность выщелачивания увеличивается. Это объясняется тем, что с увеличением времени выщелачивания все большая площадь поверхности непрореагировавших ядер частиц вступает в реакцию с кислотой. В случае выщелачивания серной кислотой для достижения максимальной эффективности требуется большее время, что, вероятно, связано с растворением титана, влияющим на избыток кислоты в системе.

В обоих случаях после 4 часов эффективность выщелачивания достигает максимума и перестает расти. Примечательно, что в случае использования соляной кислоты наибольшее время выхода на плато требуется для лития, что так же, как и в случае зависимости от температуры, вероятно, связано с тем, что он находится в форме смешанного с титаном оксида Li₄Ti₅O₁₂. Таким образом, наиболее подходящим временем для проведения процесса было выбрано 4 ч в обоих случаях.

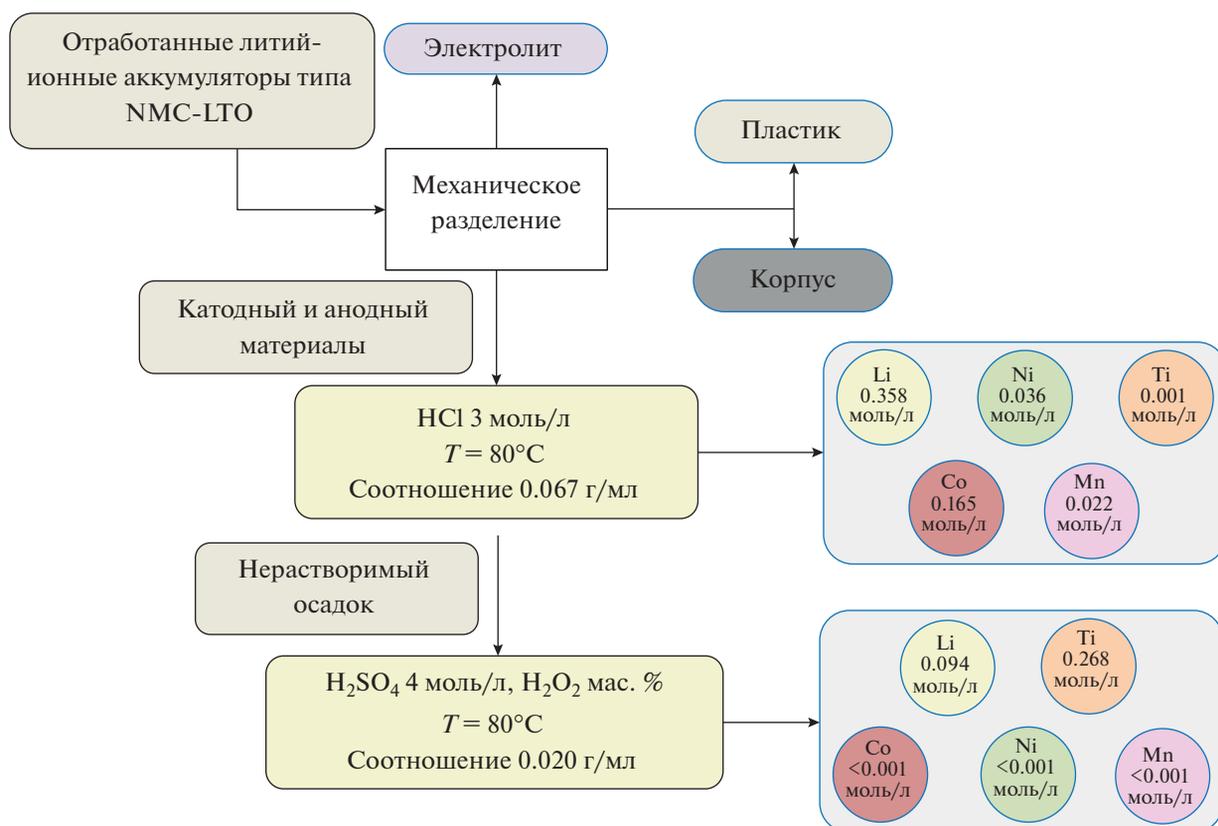
Выделение концентрата титана последовательным выщелачиванием

Поскольку оксид титана, входящий в состав анодного материала, практически не растворим в соляной кислоте вне зависимости от условий, это дает возможность реализовать последовательное двухэтапное выщелачивание. На первом этапе провели выщелачивание в соляной кислоте при концентрации 3 моль/л, температуре 80°С, соотношении тв : ж 0.067 г/мл в течение 4 ч. Затем вновь провели выщелачивание отфильтрованного осадка с использованием серной кислоты с концентрацией 4 моль/л, температуре 80°С, соотношении тв : ж 0.020 г/мл в течение 4 ч. Составы растворов после выщелачивания соляной и серной кислотами приведены в табл. 3.

Полученные данные подтверждают полное растворение активного материала. Как видно из результатов, основной примесью титана в растворе серной кислоты выступает литий, поскольку, как упоминалось выше, его полное выщелачивание затруднено нахождением в составе смешанного с титаном оксида. Солянокислый раствор, содержащий ценные переходные металлы, по своему составу схож с уже полученными нами результатами. Так, в работе [28] предложена экстракционная схема разделения Co, Ni, Al, Li и Mn. Сернокислый же раствор выщелачивания, практически не содержащий в своем составе переходных металлов, в дальнейшем может использоваться для экстракционного выделения титана

Таблица 3. Состав растворов после последовательного выщелачивания соляной и серной кислотами

Металл		Li	Ti	Co	Ni	Mn
I ступень HCl 3 моль/л T = 80°C Соотношение 0.067 г/мл	C, моль/л	0.359	0.001	0.165	0.036	0.022
	χ_A	0.616	0.002	0.283	0.061	0.037
II ступень H ₂ SO ₄ 4 моль/л, H ₂ O ₂ 20 об. % T = 80°C Соотношение 0.020 г/мл	C, моль/л	0.094	0.268	<0.001	<0.001	<0.001
	χ_A	0.258	0.738	0.004	<0.001	<0.001

**Рис. 6.** Схема разделения аккумулятора типа NMC-LTO с помощью двухступенчатого выщелачивания соляной и серной кислотами.

высокой чистоты. На основании полученных данных предложена схема разделения (рис. 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках данной работы была проведено выщелачивание серной и соляной кислотой смеси активного материала литий-ионного аккумулятора с катодом типа NMC и анодом типа LTO. Был установлен качественный и количественный состав исследуемого аккумулятора. На основании каждой из построенных зависимостей были

выбраны условия для достижения наибольшей степени выщелачивания. В случае использования серной кислоты достигается более 97% выщелачивания Co, Ni, Mn, Ti, Li при концентрации серной кислоты 4 моль/л, перекиси водорода 20 об. %, температуре 80°C и соотношении твердое тело : жидкость 0.020 г/мл за 4 ч. Однако, используя соляную кислоту с концентрацией 3 моль/л в качестве выщелачивающего агента при температуре 80°C, при массовом соотношении твердое тело : жидкость 0.067 г/мл за 4 ч для вышеупомянутых элементов, за исключением титана, также дости-

гается высокая степень выщелачивания. При этом, степень выщелачивания титана достигает всего 8,88%. Предложено поэтапное выщелачивание смеси активного материала литий-ионного аккумулятора с использованием соляной, а затем серной кислоты, что упрощает дальнейшее экстракционное разделение. Полученные растворы полностью отвечают технологическим требованиям и могут быть в дальнейшем использованы для экстракционного выделения ценных металлов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 20-13-00387, <https://rscf.ru/project/20-13-00387/>.

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. IEA (2023), Global EV Outlook 2023, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/global-ev-outlook-2023>, License: CC BY 4.0;
2. Xuan W., de Souza Braga A., Korbel C., Chagnes A. New Insights in the Leaching Kinetics of Cathodic Materials in Acidic Chloride Media for Lithium-Ion Battery Recycling. *Hydrometallurgy* 2021, 204, 105705, <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105705>
3. Liu C., Lin J., Cao H., Zhang Y., Sun Z. Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries in View of Lithium Recovery: A Critical Review. *J. Clean Prod* 2019, 228, 801–813, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.304>
4. Shishov A., Chromá R., Vakh C., Kuchár J., Simon A., Andruch V., Bulatov A. In Situ Decomposition of Deep Eutectic Solvent as a Novel Approach in Liquid-Liquid Microextraction. *Anal Chim Acta* 2019, 1065, 49–55, <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.03.038>
5. Shishov A., Bulatov A., Locatelli M., Carradori S., Andruch V. Application of Deep Eutectic Solvents in Analytical Chemistry. A Review. *Microchemical J.* 2017, 135, 33–38, <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.07.015>
6. Zinov'eva I.V., Fedorov A.Ya., Milevskii N.A., Zakhodyaeva Yu.A., Voshkin A.A. Dissolution of Metal Oxides in a Choline Chloride–Sulphosalicylic Acid Deep Eutectic Solvent. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering* 2021, 55, 663–670, <https://doi.org/10.1134/S0040579521040370>
7. Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., McKenzie K.J., Obi S.U. Solubility of Metal Oxides in Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride. *J. Chem Eng. Data* 2006, 51, 1280–1282, <https://doi.org/10.1021/je060038c>
8. Pateli I.M., Thompson D., Alabdullah S.S.M., Abbott A.P., Jenkin G.R.T., Hartley J.M. The Effect of PH and Hydrogen Bond Donor on the Dissolution of Metal Oxides in Deep Eutectic Solvents. *Green Chemistry* 2020, 22, 5476–5486, <https://doi.org/10.1039/D0GC02023K>
9. Cao J., Chen L., Li M., Cao F., Zhao L., Su E. Two-Phase Systems Developed with Hydrophilic and Hydrophobic Deep Eutectic Solvents for Simultaneously Extracting Various Bioactive Compounds with Different Polarities. *Green Chemistry* 2018, 20, 1879–1886, <https://doi.org/10.1039/C7GC03820H>
10. Spathariotis S., Peeters N., Ryder K.S., Abbott A.P., Binnemans K., Riaño S. Separation of Iron(III), Zinc(II) and Lead(II) from a Choline Chloride–Ethylene Glycol Deep Eutectic Solvent by Solvent Extraction. *RSC Adv* 2020, 10, 33161–33170, <https://doi.org/10.1039/D0RA06091G>
11. Mokhodoeva O., Maksimova V., Shishov A., Shkinev V. Separation of Platinum Group Metals Using Deep Eutectic Solvents Based on Quaternary Ammonium Salts. *Sep Purif Technol* 2023, 305, 122427, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122427>
12. Wazeer I., Hizaddin H.F., Hashim M.A., Hadj-Kali M.K. An Overview about the Extraction of Heavy Metals and Other Critical Pollutants from Contaminated Water via Hydrophobic Deep Eutectic Solvents. *J. Environ Chem Eng* 2022, 10, 108574, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108574>
13. Zinov'eva I.V., Kozhevnikova A.V., Milevskii N.A., Zakhodyaeva Yu.A., Voshkin A.A. Extraction of Cu(II), Ni(II), and Al(III) with the Deep Eutectic Solvent D2EHPA/Menthol. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering* 2022, 56, 221–229, <https://doi.org/10.1134/S0040579522020178>
14. 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. *J. Hazard Mater* 2016, 313, 138–146, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.03.062>
15. Chen H., Gu S., Guo Y., Dai X., Zeng L., Wang K., He C., Dodbiba G., Wei Y., Fujita T. Leaching of Cathode Materials from Spent Lithium-Ion Batteries by Using a Mixture of Ascorbic Acid and HNO₃. *Hydrometallurgy* 2021, 205, 105746, <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105746>
16. Zhang P., Yokoyama T., Itabashi O., Suzuki T.M., Inoue K. Hydrometallurgical Process for Recovery of Metal Values from Spent Lithium-Ion Secondary Batteries. *Hydrometallurgy* 1998, 47, 259–271, [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(97\)00050-9](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(97)00050-9)
17. Sun L., Qiu K. Vacuum Pyrolysis and Hydrometallurgical Process for the Recovery of Valuable Metals from Spent Lithium-Ion Batteries. *J. Hazard Mater* 2011, 194, 378–384, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.07.114>
18. <https://www.kbkeurope.de/Products-Service/LTO-Battery-for-EV-Bus>.
19. Mei J., Cheng E.K.W., Fong Y.C. Lithium-Titanate Battery (LTO): A Better Choice for High Current Equipment. In *Proceedings of the 2016 International Symposium on Electrical Engineering (ISEE)*; IEEE, December 2016; pp. 1–4.
20. Bhar M., Ghosh S., Krishnamurthy S., Kaliprasad Y., Martha S.K. A Review on Spent Lithium-Ion Battery Recycling: From Collection to Black Mass Recovery. *RSC Sustainability* 2023, <https://doi.org/10.1039/D3SU00086A>
21. van Dyk J.P., Vegter N.M., Pistorius P.C. Kinetics of Ilmenite Dissolution in Hydrochloric Acid. *Hydrometal-*

- lurgy 2002, 65, 31–36,
[https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(02\)00063-4](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00063-4)
22. *Imahashi M., Takamatsu N.* The Dissolution of Titanium Minerals in Hydrochloric and Sulfuric Acids. *Bull Chem Soc Jpn* 1976, 49, 1549–1553,
<https://doi.org/10.1246/bcsj.49.1549>
23. *Chen W.-S., Ho H.-J.* Recovery of Valuable Metals from Lithium-Ion Batteries NMC Cathode Waste Materials by Hydrometallurgical Methods. *Metals (Basel)* 2018, 8, 321,
<https://doi.org/10.3390/met8050321>
24. *Tang W., Chen X., Zhou T., Duan H., Chen Y., Wang, J.* Recovery of Ti and Li from Spent Lithium Titanate Cathodes by a Hydrometallurgical Process. *Hydrometallurgy* 2014, 147–148, 210–216,
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.05.013>
25. *Nguyen T.H., Lee M.S.* A Review on the Recovery of Titanium Dioxide from Ilmenite Ores by Direct Leaching Technologies. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 2019, 40, 231–247,
<https://doi.org/10.1080/08827508.2018.1502668>
26. *Zhao Y., Liu B., Zhang L., Guo S.* Microwave Pyrolysis of Macadamia Shells for Efficiently Recycling Lithium from Spent Lithium-Ion Batteries. *J Hazard Mater* 2020, 396, 122740,
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122740>
27. *Vieceli N., Benjamasutin P., Promphan R., Hellström P., Paulsson M., Petranikova M.* Recycling of Lithium-Ion Batteries: Effect of Hydrogen Peroxide and a Dosing Method on the Leaching of LCO, NMC Oxides, and Industrial Black Mass. *ACS Sustain Chem Eng* 2023, 11, 9662–9673,
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c01238>
28. *Kozhevnikova A.V., Zinov'eva I.V., Zakhodyaeva Y.A., Baranovskaya V.B., Voshkin A.A.* 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, 10, 2671,
<https://doi.org/10.3390/pr10122671>