

УДК 669.2:669.054.8

Г.А. Колобов ⁽¹⁾, профессор, к.т.н.
И.В. Николаев ⁽²⁾, профессор, д.т.н.
Т.Н. Нестеренко ⁽¹⁾, доцент, к.т.н.
А.В. Карпенко ⁽¹⁾, ассистент

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ЛЕГКИХ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

⁽¹⁾ Запорожская государственная инженерная академия,

⁽²⁾ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва,
Российская Федерация

У даному огляді розглянуті області застосування, об'єми та структура споживання літію й берилію. Подано види вторинної сировини легких рідких металів і технології їх переробки з метою витягування сполук літію, цезію та берилію.

Ключові слова: літій, цезій, берилій, області застосування, споживання, технології переробки вторинної сировини.

В настоящем обзоре рассмотрены области применения, объемы и структура потребления лития и бериллия. Представлены виды вторичного сырья легких редких металлов и технологии их переработки с целью извлечения соединений лития, цезия и бериллия.

Ключевые слова: литий, цезий, бериллий, области применения, потребление, технологии переработки вторичного сырья.

There are considered application areas, volumes and pattern of consumption for lithium and beryllium in the this review. There are presented types of secondary raw material of easy rare metals and technologies of its processing with the purpose of extraction of connections of lithium, caesium and beryllium.

Keywords: lithium, caesium, beryllium, application areas, consumption, technologies of secondary raw material

В подгрупу легких редких металлов входят элементы I (литий, рубидий, цезий) и II (бериллий) групп периодической системы. Данные металлы относятся к редким из-за их сравнительно малой распространенности (кларк на уровне $10^{-3} \dots 10^{-4} \%$) и большой рассеянности (рубидий) в природе, а к легким – в силу их малой плотности: от $0,53 \text{ г/см}^3$ для лития (самый легкий из металлов) до $1,85 \text{ г/см}^3$ для бериллия (на 1/3 легче алюминия).

Литий. Производство лития в 2009 г. (в пересчете на металл) составило 17730 т, в том числе: Чили – 7400 т или 41 % мирового производства, Австралия – 4400 т (25 %), КНР – 2300 т (13 %), Аргентина – 2200 т (12 %), остальные – 1430 т (9 %).

В промышленности литий применяют в виде минеральных (сподуменовых) концентратов (30 % суммарного потребления) химических соединений (60 %) и металла (10 %). Из соединений наиболее широко используется карбонат лития, который применяется при электролизе алюминия, производстве стекла, керамики и литиевых аккумуляторных батарей. Другие соединения лития используются в качестве консистентных смазок при производстве кондиционеров, холодильных установок и пр. В

последние годы наиболее быстрыми темпами возрастает потребление лития в производстве литиевых ионных и полимерных батарей.

Структура потребления лития по отраслям применения в настоящее время следующая: аккумуляторные батареи – 25 %, керамика и стекло – 18 %, смазки – 12 %, полимеры и фармацевтика – 7 %, кондиционеры – 6 %, алюминиевые сплавы – 4 %, литье – 3 %, химическая промышленность – 3 %, прочее – 22 % [1].

Сегодня на мировом литиевом рынке присутствуют следующие сорта лития металлического: технический, катализаторный, батарейный и металлургический. Литий металлический батарейного сорта используется в виде фольги в качестве анодного материала в первичных источниках тока, которые обладают целым рядом эксплуатационных преимуществ перед другими типами батарей, обеспечивая высокую эффективность и надежность работы многих систем электронной техники. Литий металлургический может быть разделен на два сорта: *alloy grade* – для получения различных сплавов и *high pure* – высокочистый (99,99 % Li), для лабораторных исследований и получения высокочистых сплавов [2].

Большую часть металлического лития получают электролизом смеси расплавленных солей $LiCl$ и KCl , взятых в соотношении 1:1, при температуре 400...450 °С. Электролитический литий выпускают двух сортов: ЛЭ-1 (98,0 % Li) и ЛЭ-2 (97,0 % Li). Поскольку требованиям мировых стандартов отвечает литий чистотой не менее 99,5 %, электролитический (черновой) литий подвергают рафинированию [3,4]. Также используют металлотермическое восстановление смеси Li_2O и CaO – кремнием, монокристаллы лития $Li_2O \cdot Al_2O_3$ – алюминием.

В последней четверти XX века наблюдается устойчивый рост производства и потребления лития и его соединений в отраслях промышленности, указанных выше. В результате постепенно образовалось значительное количество отходов, в которых содержание лития составляет от 10 до 95 %. Вторичное сырье лития представлено, в основном, скрапом литийсодержащих сплавов, в первую очередь сплавов $Al-Li$, отработанными литиевыми химическими источниками тока (ХИТ), отходами керамической, стекольной, химической и некоторых других отраслей промышленности.

В работах сотрудников НИТУ «МИСиС» (В.К. Кулифеев, В.В. Миклушевский, И.И. Ватулин и др.) [5-8] предложена технологическая схема переработки твердых и жидких литийсодержащих отходов с получением в качестве промежуточного продукта пятилитиевого алюмината Li_5AlO_4 , из которого получают вторичный литий, и шлака, содержащего, в основном, Al_2O_3 , а также $LiAl_5O_5$ и не более 1,0 % Li. Такой шлак целесообразно использовать для корректировки электролита алюминиевых ванн: введение до 3 % лития в электролит увеличивает его электропроводность, уменьшает вязкость и снижает на 10...20 % температуру расплава [5]. Металлический литий из Li_5AlO_4 предложено получать алюмотермическим способом в вакууме. Полученный по этой технологии вторичный литий не уступает по качеству электролитическому литию марки ЛЭ-1 и превосходит литий марки ЛЭ-2 [6,7]. В работе [8] рассмотрены технологии утилизации выработавших свой срок службы и отбракованных литиевых химических источников тока и отходов монокристаллов, которые позволяют вернуть в производство литий и его соединения, а также оксиды галлия и лантана.

Многие технологии получения лития из вторичного сырья рассмотрены в обзоре 2009 г. [4]. В нем приведены технологии переработки, с целью извлечения лития, отходов алюминиево-литиевых сплавов, отработанных литиевых батарей, отходов монокристаллов танталата и ниобата лития.

Литиевые аккумуляторы за последние годы получили беспрецедентное развитие, поэтому большинство новых работ посвящено переработке скрапа литиевых батарей и извлечению из него лития и других ценных элементов. В монографии [9] обобщены результаты работ НИТУ «МИСиС» по утилизации литиевых ХИТ различных электрохимических систем, предложены технологические схемы комплексной переработки литий-тионилхлоридных и литий-диоксидмарганцевых ХИТ.

При переплаве скрапа литиевых батарей образуется шлак, состоящий из оксидов алюминия, кальция, лития, магния, марганца и кремния. Важной задачей является подбор шлака такого состава, чтобы максимальное количество лития концентрировалось в соединении $LiAlO_2$. Изучение фазового состава шлака показало [10], что при избытке кремния образуется $Li_2(Al)SiO_4$, а при избытке марганца – шпинельные фазы. Показана возможность получения алюмината и магнийсиликата лития, в которых содержание лития равно 10 %, в то время как в сподумене оно составляет 3,7 %. Подобранный шлак можно обогащать флотацией с использованием коллекторов для оксидных минералов. При быстром охлаждении шлака его структура измельчается и литий можно извлекать гидрометаллургическим методом.

В работе [11] предложена солянокислотная схема переработки аккумуляторной массы использованных литиевых батарей. Активная катодная масса содержит кобальт, марганец, никель и литий в виде соединений $LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$ или $LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$. Показано, что 99 %-ое извлечение металлов в раствор за один час достигается в режиме: 4 М HCl , 80 °С, Т:Ж = 2 г/л. Из хлоридного раствора осаждают MnO_2 добавками $KMnO_4$. Никель селективно экстрагируют диметилглиоксимом. Кобальт осаждают 1 М раствором $NaOH$ при pH = 11 в виде $Co(OH)_2$. Оставшийся в растворе литий осаждают в виде Li_2CO_3 добавками Na_2CO_3 . Чистота выделенных реагентов (в %) составила: Li 96,97, Mn 98,23, Co 96,94, Ni 97,43 соответственно.

Другие схемы переработки аккумуляторного литийсодержащего скрапа предусматривают предварительный (перед гидрометаллургическим переделом) обжиг. Исследовали [12] два способа переработки использованных литий-диоксидмарганцевых и литиевых ионных батарей. Анод, катод и электролит ($LiPF_6$) обрабатывали одним из следующих методов:

– прокаливание в течение 5 ч при температуре 500 °С с последующим извлечением фторида и фосфата лития с выходом 90 масс. %; остаточный твердый продукт растворяли в серной кислоте, содержащей H_2O_2 , и получали сульфаты кобальта или марганца высокой чистоты;

– нагрев в течение 5 ч при температуре 500 °С с $KHSO_4$; полученный водный раствор прибавляли по каплям к раствору $NaOH$ и в виде осадка получали загрязненные кобальт или марганец. При добавлении KF осаждали LiF высокой чистоты с выходом 50 %, а из конечного водного раствора при обработке $CaSO_4$ осаждали соответствующие фторид и фосфат.

Отработанные литиевые ионные батареи, содержащие кобальт и литий, являются ценным вторичным ресурсом. Рассмотрен экологичный процесс [13] на основе вакуумного пиролиза, оксалатного выщелачивания и осаждения для извлечения кобальта и лития. Оксалат, введенный в качестве выщелачивающего реагента, действует и как осадитель кобальта из $LiCoO_2$ и CoO в виде $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ в 1 М растворе оксалата при температуре 80 °С и соотношении Т:Ж = 50 г/л в течение 120 мин. Можно достичь эффективности реакции для $LiCoO_2$ более 98 %, а кобальт и литий могут быть эффективно разделены во время гидрометаллургического процесса.

В других случаях перед обжигом обрабатываемый материал измельчают. Так, извлечение лития и ванадия из отработанных литиевых батарей осуществляют в несколько этапов [14]. На первом этапе материал охлаждают до температуры ~ -190 °С, измельчают и подвергают окислительному обжигу в расплаве солей $NaCl$, Na_2SO_4 и т.п. при температуре ~ 730 °С. На втором этапе обожженный продукт выщелачивают раствором H_2SO_4 и окисляют ионы $V(III)$ до $V(V)$. Полученный раствор упаривают и осаждают ванадий гидролитически. На заключительном этапе регулированием pH очищают маточный раствор от алюминия (осадительным методом) и примесей других металлов (Cu, Sn, Pb) – электроэкстракцией. Из очищенного раствора выделяют Li_2CO_3 чистотой 98 % при помощи $(NH_4)_2CO_3$.

Гидрометаллургическая технология извлечения лития, меди и кобальта из отработанных литиевых батарей описана в патенте [15]. На первом этапе отходы измельчают и обжигают при температуре 500...800 °С в течение 30 мин. Затем, на втором этапе, огарок выщелачивают раствором HCl с добавками $NaCl$. На третьем этапе из раствора с использованием катионообменного мембранного электролиза последовательно осаждают катодные медь и кобальт чистотой 99 %. Режим электролиза меди следующий: плотность тока – 0,01 А/см², температура – 30 °С, продолжительность – 10 ч, pH < 1,0 (исходный катодный раствор), концентрация анодного раствора – 0,1 н Na_2SO_4 , материал катода – нержавеющая сталь, анода – оксид индия. Режим электролиза кобальта: плотность тока – 0,02 А/см², температура – 30 °С, продолжительность – 40 ч, pH = 1,5. После выделения меди и кобальта раствор очищают от железа и алюминия гидролитическим методом при pH = 5 с осаждением $Fe(OH)_3$ и $Al(OH)_3$. На заключительной стадии выполняют осаждение Li_2CO_3 содой. Между операциями электрохимического осаждения меди и кобальта предусмотрена электродиализная регенерация HCl , направляемой в оборот на стадию выщелачивания.

Таким образом, при переработке вторичного литийсодержащего сырья литий извлекают по гидрометаллургическим технологиям в виде различных химических соединений в зависимости от вида перерабатываемого сырья.

Цезий. В связи с небольшими масштабами производства цезия в качестве его вторичного сырья используется только обрезь монокристаллов иодида цезия. В соответствии с техническими требованиями отходы иодида цезия должны содержать не менее 98 % CsI (отходы с натрием) и 97 % CsI (отходы с таллием). Переработку этих отходов осуществляют по следующей схеме:

- растворение в воде;
- фильтрация раствора от механических примесей;
- очистка раствора от таллия добавкой $Pb(NO_3)_2$;
- сульфидная очистка от свинца и других тяжелых металлов пропусканием через раствор H_2S ;
- перекристаллизация CsI и выделение кристаллов.

В результате гидрометаллургической очистки в качестве готовой продукции получают CsI высокой чистоты [4].

Бериллий. Бериллий обладает уникальным, только ему присущим комплексом свойств, благодаря чему он отнесен к стратегически важным материалам. Бериллий применяется во многих высокотехнологичных сферах производства. Однако его более широкому применению препятствуют два фактора: токсичность и дороговизна (порядка 500 долл./кг).

Металлический бериллий получают электролизом расплавленного хлорида бериллия ($BeCl_2$) и магнетермическим восстановлением его фторида (BeF_2). Чистота бериллия, получаемого металлотермическим способом, ниже, чем металла, получаемого электролизом. Черновой бериллий обычно содержит до 0,5 % примесей (алюминий, железо, кремний, медь, марганец и магний). Переплавкой черного бериллия в вакууме удаляют из него газовые примеси и магний. Такой бериллий может быть применен для изготовления технических сплавов. Для дальнейшего повышения чистоты бериллия применяют дистилляцию в вакууме или электролитическую очистку, чистота бериллия при этом достигает 99,98 %. Качество электролитически рафинированного металла близко к качеству дистиллированного бериллия и удовлетворяет требованиям, предъявляемым к ядерному металлу [3,4].

В 2012 г. объем мирового потребления бериллия находился на уровне 440 т, к 2017 г., по прогнозам экспертов, он достигнет более чем 500 т за счет роста использования бериллия в прикладных областях (оборудование для компьютеров и телекоммуникаций и автомобильная электроника). В потреблении бериллия все более важным фактором становятся *Be-Al* сплавы, имеющие широкую сферу использования – от авиакосмической промышленности до производства компьютеров. Содержание бериллия в этих сплавах достигает 65 %, тогда как в *Cu-Be* сплавах (бериллиевых бронзах) оно обычно составляет 0,5...2,0 %.

Данные о производстве вторичного бериллия не публикуются, однако известно, что извлечение его осуществляется как из «нового» бериллийсодержащего лома и отходов, получаемых в процессе производства полуфабрикатов и изделий (отходы листов, пластин, фольги, порошков), так и из вышедшего из употребления военного оборудования.

Бериллийсодержащий лом обычно подвергают рафинировочной плавке в вакуумных индукционных электрических печах [16]. Важным моментом при выборе типа печи является требование максимального отвода пыли, содержащей бериллий (из-за его токсичности), из внутренней полости печи при открывании крышки.

При переработке радиоактивных отходов, в частности уран-бериллиевых композиций, образуется конденсат, из которого извлекают бериллий способом вакуумной дистилляции. Согласно патенту [17], процесс осуществляют при давлении не выше 0,013 Па и температуре 1400...1500 °С до степени извлечения бериллия 70...80 % от общего количества дистиллируемого конденсата. После этого механически удаляют поверхностный слой остатка конденсата бериллия со стороны испарения при дистилляции на глубину 20...25 % и далее проводят повторную дистилляцию при тех же параметрах. Техническим результатом изобретения является снижение содержания радиоактивного урана в дистиллированном бериллии до безопасного уровня.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Плеханов, С. И. О современном состоянии мирового рынка литья [Текст] / С. И. Плеханов, А. В. Наумов, К. Н. Кошкин // Ж-л НПП «Квант» «Автономная энергетика. Технический прогресс и экономика». – 2011. – № 28. – С. 3-12.
2. Волежжанина, И. С. Мировой рынок литья и его соединений [Текст] / И. С. Волежжанина // Маркетинг в России и за рубежом. – 2006. – № 5. – С. 14-19.
3. Николаев, И. В. Металлургия легких металлов [Текст] : учебник / И. В. Николаев, В. И. Москвитин, Б. А. Фомин. – М. : Metallurgia, 1997. – 442 с. – Библиогр. : с. 422. – ISBN 5-229-01165-3.

4. Колобов, Г. А. *Металлургия редких металлов. Часть 7. Вторичные легкие редкие металлы* [Текст] : учеб. пособие / Г. А. Колобов. – Запорожье : РИО ЗГИА, 2009. – 23 с. – Библиогр. : с. 22-23.
5. Миклушевский, В. В. *Технология переработки литиевых отходов* [Текст] / В. В. Миклушевский, И.И. Ватулин // *Экология и промышленность России*. – 2003, Янв. – С. 23-25, 49.
6. Миклушевский, В. В. *Установка для вакуум-термического получения лития из продуктов переработки литийсодержащих отходов* [Текст] / В. В. Миклушевский, И. И. Ватулин // *Экология и промышленность России*. – 2003, Март. – С. 36-38, 49.
7. Miklushevsky, V. V. *Basis for Lithium Extraction from technogenic Raw Material* [Text] / V. V. Miklushevsky, I. I. Vatulin, V. K. Kulifeev / *Proceeding Russian-Japanese Seminar «Material Research and Metallurgy. Advanced Technologies and Equipment»*. – Moscow, March 25, 2003. – М. : MSIU, 2003. – P. 252-268.
8. *Физико-химические исследования в области переработки литиевых химических источников тока, монокристаллов на основе оксидов лития, галлия, РЗМ и отходов их производств* [Текст] / В. К. Кулифеев, Л. В. Мякишева, В. П. Тарасов и др. // *Производственные технологии-2011 : сб. статей и тезисов докладов*. – М. : Изд-во МГУП, 2002. – С. 268-269.
9. Кулифеев, В. К. *Утилизация литиевых химических источников тока* [Текст] / В. К. Кулифеев, В. П. Тарасов, О. Н. Криволапова. – М. : МИСиС, 2010. – 262 с. – Библиогр. : с. 261-262. – ISBN 978-5-87623-364-6.
10. *Phase composition of high lithium slags from the recycling of titanium ion batteries* [Text] / T. Elwert, K. Strauss, T. Schirmer, D. Coldmann // *Erzmetall*. – 2012. – Vol. 65, No 3. – P. 163-171.
11. Wang, R. C. *A novel recovery process of metal values from the cathode active materials of the lithium-ion secondary batteries* [Text] / R. C. Wang, Y. C. Lin, S. H. Wu // *Hydrometallurgy*. – 2009. – Vol. 99, No 3-4. – P. 194-201.
12. Paulino, J. F. *Recovery of valuable elements from spent Li-batteries* [Text] / J. F. Paulino, N. G. Busnardo, J.C. Afonso // *J. Hazardous Mater.* – 2008. – Vol. 150, No 3. – P. 843-849.
13. Sun, L. *Organic oxalate as leachant and precipitant for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries* [Text] / L. Sun, K. Qiu // *Waste Manag.* – 2012. – Vol. 32, No 8. – P. 1575-1582.
14. *Method for recycling spent lithium metal polymer rechargeable batteries and related materials* [Text] : pat. 7192564 USA: МПК7 С 01 D 15/08 (2006.01), С 01 G 31/00 (2006.01), Н 01 М 10/42 (2006.01) ; Avestor Ltd.Partnership, F. Cardarelli, J. Dube. – № 10/129112; заявл. 13.09.2001; опубл. 20.03.2007; НПК 423/62.
15. *Clean process of recovering metals from waste lithium ion batteries* [Text] : pat. 6514311 USA: МПК7 С 25 С 1/08, С 25 С 1/12. Industrial Technology Research Inst., J.-R. Lin, C. Fan, I.-L. Chang, J.-Y. Shiu. – № 09/984594; заявл. 30.10.2001; опубл. 04.02.2003; НПК 75/424.
16. Кириченко, В. Ф. *Комплекс оборудования для рафинировочной плавки вторичного бериллия* [Текст] / В. Ф. Кириченко, В. Т. Дзущев // *Труды Свердловского НИИ химического машиностроения*. – 2006. – № 13. – С. 186-190.
17. *Способ получения бериллия из конденсата бериллия переработки уран-бериллиевой композиции* [Текст] : пат. 2360018 Рос. Федерация, МПК С 22 В 35/00 (2006.01), С 22 В 9/04 (2006.01). заявитель и патентообладатель ФГУП НИИ «НПО Луч». В. П. Денискин, М. З. Гиннатулин, С. И. Мозжерин и др. – № 2007120991/02; заявл. 06.06.2007; опубл. 27.06.2009.

Стаття надійшла до редакції 26.11.2013 р.
Рецензент, проф. Ю.П. Насекан