

УТИЛИЗАЦИЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА МЕТОДОМ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ

А.М. Гонопольский, Д.А. Макаренков, В.И. Назаров, А.П. Попов

**Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина,
Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт" – ИРЕА**

Работа посвящена анализу энергетических выходов при измельчении литий-ионных источников тока в шаровой мельнице и сравнению этой энергии с энергиями связи ионов лития с различными металлами катодного материала для механохимической деструкции. Показаны энергии связи ионов лития в различных литийсодержащих соединениях. Проведён расчёт технологических и конструктивных параметров шаровой мельницы для определения величины энергии соударения мелющих тел и измельчаемого материала. Приведены графические зависимости, позволяющие выявить влияние соотношения диаметра шаров и их количества на процесс механохимической деструкции

Ключевые слова: утилизация, механохимическая деструкция, измельчение, литий-ионные источники тока, энергия связи, энергия соударения, шаровая мельница

Disposal of the Lithium-ion Current Sources by Mechanochemical Degradation

A.M. Gonopolsky, D.A. Makarenkov, V.I. Nazarov, A.P. Popov

**Gubkin Russian State University of Oil and Gas (NRU), 119991 Moscow, Russia,
National Research Center "Kurchatov Institute" – IREA, 107076 Moscow, Russia**

Lithium-ion current sources in a ball mill and comparing this energy with the binding energies of lithium ions with various metals of a cathode material for mechanochemical destruction. The binding energies of lithium ions in various lithium-containing compounds are shown. The calculation of the technological and design parameters of the ball mill to determine the magnitude of the energy of the collision of the grinding bodies and the grinded material. The graphic dependences are given, allowing to reveal the influence of the ratio of the diameter of the balls and their number on the process of mechanochemical destruction.

Keywords: recycling, mechanochemical destruction, grinding, lithium ion current sources, bond energy, impact energy, ball mill

DOI: 10.18412/1816-0395-2019-10-16-19

Предложенный в работе [1] технологический процесс утилизации литиевых химических источников тока основан на механохимической обработке литийсодержащих материалов катода и электролита с целью получения вторичных материалов.

Основными катодными материалами литий-ионных источников тока (ЛИИТ) являются оксиды лития-металла, такие как LiCoO_2 ,

LiMn_2O_4 , LiFePO_4 , LiNiMnCoO_2 , LiNiCoAlO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Электролиты в современных источниках тока включают апротонные растворители, состоящие из смеси циклических и линейных карбонатов или эфиров (диэтилкарбонат, этиленкарбонат). В их состав входит одна из солей лития — LiPF_6 , LiCl_4 , LiAsF_4 , LiBF_4 при одномолярной концентрации [2]. Таким образом, для получения вторичного гидроксида и вторичного кар-

боната лития необходимо создать процесс механохимической деструкции литийсодержащих материалов катода и электролита.

Как показано в [3], основные закономерности механохимических превращений определяются глубиной разупорядочения структуры, процессами ее релаксации с освобождением запасенной энергии и подвижностью атомов. Характер внутренних изменений зависит от типа

твердого тела и от условий механического нагружения. Изменения структуры не могут не влиять на его реакционную способность, диффузию, теплопроводность, электропроводность и др. Для задач механохимической деструкции в этих изменениях важно разупорядочение структуры вещества — появление вакансий, межузельных атомов, дислокаций, являющихся центрами развития топохимических превращений, возникновение разорванных связей, инициирующих различные реакции, в том числе цепные процессы, создание химически активных свежесформированных поверхностей. В том случае, когда деформирование вещества и химическая реакция разделены значительным промежутком времени, достаточным для завершения релаксационных процессов, действует только первый фактор — существование измененной структуры вещества. Для сравнения эффективности действия этого фактора необходимо знать энергетический выход соответствующих процессов, поскольку только в единицах энергии можно оценить вероятность химических превращений. Анализ этих энергетических выходов, являющихся количественной основой механохимической деструкции катодных материалов литий-ионных источников тока, и их сравнение с энергией соударения мельющих тел в шаровой мельнице представляют собой цель данной работы.

Обработка различных материалов в механохимических реакторах, в нашем случае в шаровой мельнице, сопровождается разупорядочением структуры, частично или полностью сохраняющимся достаточно длительный промежуток времени после прекращения механической обработки. Наглядный и четкий показатель глубины наруше-

Таблица 1. Энергии связи ионов лития в литийсодержащих соединениях

Table 1. Binding energies of lithium ions in lithium-containing compounds

Соединение	Химическая формула	Энергия связей ионов Li, кДж/кг
Оксид лития-кобальта	LiCoO ₂	7265
Железо-фосфат лития	LiFePO ₄	7697
Оксид марганца лития	LiMn ₂ O ₄	6707
Литий-никель-марганец оксид кобальта	LiNiMnCoO ₂	4486
Литий-никель-кобальтовый оксид алюминия	LiNiCoAlO ₂	6230
Титанат лития	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	8274

Таблица 2. Результаты расчета основных конструктивных и технологических параметров процесса измельчения литийсодержащего материала

Table 2. The calculation results of the main structural and technological parameters of the grinding process of lithium-containing material

Параметры	Керамические шары	Стальные шары	Ситалловые шары
Плотность материала шаров $\rho_{ш}$, кг/м ³	2300	7800	2675
Масса одного шара m_1 , г	19,78	6,72	13,71
Радиус барабана R , м	0,045	0,0515	0,048
Вес шаровой загрузки G , кг	1,03	3,48	1,19
Количество шаров N , шт.	53	518	87
Скорость движения шаров, м/с	2,05	2,05	2,05
Время взаимодействия τ , с	0,26	0,67	0,29
Радиус площади контакта, м	0,602	0,985	0,644
Максимальная сила взаимодействия между шарами и измельчаемыми частицами F_{max} , Н	$191 \cdot 10^6$	$843 \cdot 10^6$	$328 \cdot 10^6$
Масса смеси, находящаяся в зоне контакта $m_{см}$, кг	20,75	71,2	24,5

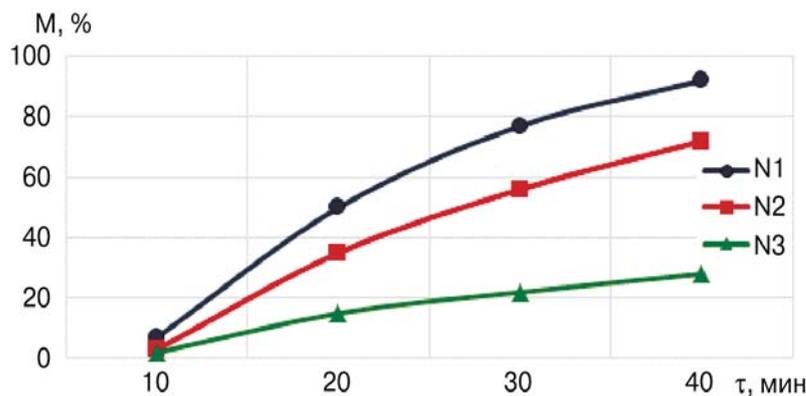
Таблица 3. Энергия соударения E_c , кДж/кг, шаров в процессе измельчения при различном числе оборотов n_p

Table 3. Collision energy E_c , kJ/kg, balls in the grinding process at various speeds n_p

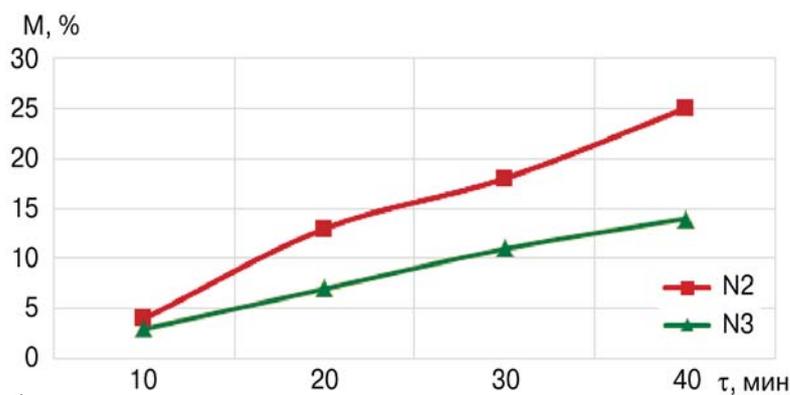
n_p , об/мин	Материал шаров		
	Керамика	Сталь	Ситалл
75	7906	13021	11875
87,5	7557	12445	11351
100	7244	11931	10881
112,56	6958	11458	10451

ний структуры — изменение плотности вещества после помола. В наших экспериментах по утилизации литий-ионных источников тока в катодных материалах насыпная плотность падает с 2,4 до

2,1 г/см³, что соответствует данным [4, 5] по увеличению свободного объема на 8–9 %. Для механохимической деструкции важна взаимосвязь изменений структуры и реакционной способности твердо-



а)



б)

Зависимость эффективности извлечения лития при различном количестве и диаметре мелющих тел в шаровой мельнице от продолжительности механохимической деструкции LiFePO_4 в дистиллированной воде:

а – N1: $d_w = 12$ мм, $n = 494$ шт.; N2: $d_w = 15$ мм, $n = 253$ шт.; N3: $d_w = 25$ мм, $n = 53$ шт; б – N2: $d_w = 25$ мм, $n = 53$ шт.; N3: $d_w = 35$ мм, $n = 20$ шт.

The dependence of the efficiency of lithium extraction with a different number and diameter of grinding media in a ball mill on the duration of the mechanochemical destruction of LiFePO_4 in distilled water:

а – N1: $d_s = 12$ мм, $n = 494$ pcs.; N2: $d_s = 15$ мм, $n = 253$ pcs.; N3: $d_s = 25$ мм, $n = 53$ pcs; б – N2: $d_s = 25$ мм, $n = 53$ pcs.; N3: $d_s = 35$ мм, $n = 20$ pcs.

го тела. Существенный вклад в химическую активность вносят деформированные связи, которые являются носителями остаточных внутренних напряжений. Впервые они были обнаружены при растяжении полимеров [6]. Таким образом, природу механохимической деструкции можно представить следующим образом. Разрушение и трение частиц вещества приводит к разупорядочиванию поверхности, деформированию и разрывам химических связей, когда возбуждается чисто механическая, деформационная подвижность, а для перемещения частицы необходимо преодолеть энергетический барьер [6]. В первом приближении будем по-

лагать, что величина барьера не меньше энергии связи ионов лития в литийсодержащих соединениях [7] (табл. 1). Таким образом, данные табл. 1 представляют оценку "снизу" энергии механохимической деструкции обрабатываемых материалов телами шаровой мельницы с учетом влияния случайных неупругих столкновений (взаимодействий) в барабане. Результаты расчета конструктивных и технологических параметров шаровой мельницы для определения величины энергетического барьера, выполненного по методике [8], приведены в табл. 2. Средний размер частиц после помола выбран одинаковым и равным 10 мкм.

Как следует из сравнения данных табл. 1 и табл. 3, преодолеть энергетический барьер для ионов лития в литийсодержащих материалах литий-ионных источников тока возможно с помощью данной шаровой мельницы, используя ситалловые и керамические шары во всем диапазоне чисел оборотов барабана. Для катодного материала $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ показано, что керамические шары не обеспечивают требуемого уровня энергии, тогда как ситалловые шары позволяют достичь необходимого уровня энергии соударения. Можно обеспечить требуемый для механохимической деструкции уровень энергии соударения и при измельчении стальными шарами, но из-за возможности химического взаимодействия частиц стальных шаров с ионами лития и натрия металла применение таких шаров нежелательно. В связи с этим измельчение литийсодержащих материалов с использованием стальных шаров не проводилось.

Экспериментальная проверка приведенных расчетных характеристик шаровой мельницы проводилась с керамическими шарами диаметром 12 мм, 15 и 25 мм. При этом количество шаров в барабане шаровой мельницы составляло соответственно: 494, 253 и 53. Число оборотов барабана в минуту поддерживалось на уровне 75, что соответствовало расчетной скорости соударения шаров 2,05 м/с. Однако с точки зрения получения максимальной эффективности механохимической деструкции LiFePO_4 в дистиллированной воде, наилучший результат получен при использовании керамических шаров диаметром 12 мм. При этом, как показали эксперименты, количество шаров, обеспечивающих максимальный выход Li, увеличивается до 494 шт. Оценка эффективности проводилась методом титрования по методике согласно ГОСТ 8595-83, где определялась концентрация

LiOH в воде непосредственно после помола с последующим расчетом массы лития. Критерием эффективности "М" является процентное отношение рассчитанной по результатам экспериментов массы лития в воде к массе лития, рассчитанной по паспортным данным переработанных источников тока. Результаты экспериментов представлены на рисунке.

Из рис. 1, а видно, что эффективность извлечения зависит от соотношения диаметра шаров и их количества. Максимальная эффектив-

ность извлечения лития достигается при $d_{ш} = 12$ мм и количестве шаров $N = 494$ шт. Из рис. 1, б следует, что при сравнении эффективности с диаметром керамических шаров 35 и 25 мм максимальная эффективность достигается при $d_{ш} = 25$ мм и $N = 53$ шт.

Обработка результатов экспериментов также показала, что максимальная извлеченная масса гидроксида лития в среднем составляет 0,36 г в пересчете на один ЛИИТ, тогда как согласно литературным данным [9] содержание гидроксида лития в одном ЛИИТ со-

ставляет от 0,4 до 0,6 г. Следовательно, степень извлечения гидроксида лития с применением механохимической деструкции изменяется в диапазоне от 60 до 90 %.

Таким образом, в механохимической деструкции, проводимой в шаровой мельнице LiFePO_4 в воде, определяющим является количество измельчающих шаров в барабане при минимальном диаметре шара. При этом увеличивается частота их соударений с обрабатываемым материалом, что обеспечивает интенсивность механодеструкции.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (РФФИ) в рамках проекта № 18-29-24196 "Разработка физико-химических основ энергоресурсоэффективной технологии получения товарных литий-содержащих фракций из отработанных источников тока".

Литература

1. Гонопольский А.М., Макаренков Д.А., Назаров В.И., Ключенкова М.И., Попов А.П. Рециклинг литийсодержащих соединений из отработанных источников тока. Экология и промышленность России. 2019. Т. 23. № 5. С. 10–15.
2. Львов А.Л. Литиевые химические источники тока. Соросовский образовательный журнал. 2001. Т. 7. № 3. С. 45–51.
3. Бутягин Л.Ю. Разупорядочение структуры и механохимические реакции в твердых телах. Успехи химии. АН СССР. 1984. Т. 53. Вып. 11. С. 1769–1789.
4. Болдырев В.В. Исследования по механохимии твердых веществ. Вестник Российского Фонда фундаментальных исследований. 2004. № 3 (37). С. 38–58.
5. Schrader R., Dusdorf W. Kristall und Technik Die mechanische Aktivierung von Quarz. Kristall und Technik. 1966. Vol. 1. № 1. P. 59.
6. Регер В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. Кинетическая теория прочности твердых тел. М., Наука, 1974. 560 с.
7. Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В. и др. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М., "Наука", 1974. 351 с.
8. Гараев М.М., Белов Е.Г. и др. Оценка уровня подводимой механической энергии к композиции, при проведении механохимической активации в аппаратах измельчения. Вестник Казанского технологического университета. 2010. № 7. С. 389–394.
9. Кулифеев В.К., Тарасов В.П., Криволапова О.Н. Утилизация литиевых химических источников тока. Монография. М., Изд. Дом МИСиС, 2010. 262 с.

References

1. Gonopol'skii A.M., Makarenkov D.A., Nazarov V.I., Klyushenkova M.I., Popov A.P. Retsikling litiisoderzhashchikh soedinenii iz otrabotannykh istochnikov toka. Ekologiya i promyshlennost' Rossii. 2019. T. 23. № 5. S. 10–15.
2. L'vov A.L. Litievye khimicheskie istochniki toka. Sorosovskii obrazovatel'nyi zhurnal. 2001. T. 7. № 3. S. 45–51.
3. Butyagin L.Yu. Razuporyadochenie struktury i mekhanokhimicheskie reaktzii v tverdykh telakh. Uspekhi khimii. AN SSSR. 1984. T. 53. Vyp. 11. S. 1769–1789.
4. Boldyrev V.V. Issledovaniya po mekhanokhimii tverdykh veshchestv. Vestnik Rossiiskogo Fonda fundamental'nykh issledovani. 2004. № 3 (37). S. 38–58.
5. Schrader R., Dusdorf W. Kristall und Technik Die mechanische Aktivierung von Quarz. Kristall und Technik. 1966. Vol. 1. № 1. R. 59.
6. Reger V.R., Slutsker A.I., Tomashevskii E.E. Kineticheskaya teoriya prochnosti tverdykh tel. M., Nauka, 1974. 560 s.
7. Gurvich L.V., Karachevtsev G.V. i dr. Energiya razryva khimicheskikh svyazei. Potentsialy ionizatsii i srodstvo k elektronu. M., "Nauka", 1974. 351 s.
8. Garaev M.M., Belov E.G. i dr. Otsenka urovnya urovnya podvodimoi mekhanicheskoi energii k kompozitsii, pri provedenii mekhanokhimicheskoi aktivatsii v apparatakh izmel'cheniya. Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. 2010. № 7. S. 389–394.
9. Kulifeev V.K., Tarasov V.P., Krivolapova O.N. Utilizatsiya litievykh khimicheskikh istochnikov toka. Monografiya. M., Izd. Dom MISiS, 2010. 262 s.

А.М. Гонопольский – д-р техн. наук, профессор, Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, 119991 Россия, г. Москва, Ленинский пр. 65, e-mail: amgonopolsky@mail.ru • Д.А. Макаренков – д-р техн. наук, доцент, Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт" – ИРЕА, 107076 Россия, г. Москва, ул. Богородский Вал 3, e-mail: makarenkovd@gmail.com • В.И. Назаров – канд.-т техн. наук, доцент, e-mail: nazarov_vi41@mail.ru • А.П. Попов – мл. науч. сотрудник, e-mail: Schrei6@yandex.ru

A.M. Gonopolsky – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Gubkin Russian State University of Oil and Gas (NRU), 119991 Russia, Moscow, Leninsky prospect 65, e-mail: amgonopolsky@mail.ru • D.A. Makarenkov – Dr. Sci. (Eng.), Associate Professor, National Research Center "Kurchatov Institute" – IREA, 107076 Russia, Moscow, Bogorodsky Val. 3, e-mail: makarenkovd@gmail.com • V.I. Nazarov – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, e-mail: nazarov_vi41@mail.ru • A.P. Popov – Junior Research Fellow, e-mail: Schrei6@yandex.ru