

РЕЦИКЛИНГ ЛИТИЙСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

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

Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт" — ИРЕА

Проанализированы современные типы литий-ионных источников тока. Показано, что наиболее ценными для процесса выделения товарного лития являются материалы катода и электролита. Предложена современная технологическая схема утилизации, где используются процессы механоактивации с использованием шаровых мельниц и баромембранные технологии (ультрафильтрация и обратный осмос). Приведены результаты экспериментальных исследований на опытной установке.

Ключевые слова: рециклинг, соединения лития, сухой и мокрый помол, шаровая мельница, ультрафильтрация, обратный осмос

Recycling Lithium-containing Compounds from Spent Current Sources

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

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

The work is devoted to the development of an assessment of existing methods of utilization of lithium chemical current sources. Modern types of lithium-ion current sources are analyzed. It is shown that the cathode and electrolyte materials are most valuable for the process of separating commercial lithium. A modern technological disposal scheme is proposed, where mechanical activation processes are used using ball mills and baromembrane technologies (ultrafiltration and reverse osmosis). The results of experimental studies on the pilot plant.

Key words: recycling, lithium compounds, dry and wet grinding, ball mill, ultrafiltration, reverse osmosis

DOI: 10.18412/1816-0395-2019-05-10-15

Как показал анализ экономической эффективности рециклинга вторичных компонентов использованных никель-кадмиевых, никель-железных, никель-металгидридных и т.п. батарей, затраты на их получение значительно превышают потенциальную выручку от реализации из-за высокой конкуренции со стороны поставщиков первичных материалов на отечественный рынок [1]. Аналогичная картина наблюдается по всем другим типам химических источников тока (ХИТ), за исключением литийсодержащих ХИТ. В настоящее время для них технологии промышленного ре-

циклинга в России не разрабатывались. При этом, как следует из таможенной статистики, в Россию значителен импорт сырьевых карбоната и гидроксида лития из Чили, Китая и США. И если экспортные продажи карбоната лития из России практически отсутствуют, то российские гидроксид и хлорид лития поставляются в Японию и европейские страны, например в Германию [1].

Из химических соединений наибольшим спросом пользуется карбонат лития, применяемый в электролизе алюминия, производстве стекла, керамики, литиевых аккумуляторных батарей

[2]. Гидроксид лития используется в качестве консистентных смазок, обладающих механической стабильностью и устойчивостью в широком диапазоне температур от минус 50–60 °С до плюс 160 °С, в производстве кондиционеров, холодильных установок и пр. [3]. Наиболее быстрыми темпами в последние годы росло потребление лития в производстве литий-ионных и литий-полимерных батарей. При изготовлении электролита для щелочных аккумуляторов добавка гидроксида лития увеличивает их емкость на 22 %, продлевает срок службы в 2–3 раза и увеличивает температурный диапа-

зон их работы [4]. Также гидроксид лития применяется для очистки и кондиционирования воздуха, в радиотехнике и радиоэлектронике. Проведенный нами предварительный ценовой анализ рынка вторичных литийсодержащих соединений показал высокую рентабельность технологий их рециклинга, в отличие от технологий утилизации всех остальных видов химических источников тока.

В настоящее время различия в составе литий-ионных источников тока связаны с материалом катода. В табл. 1 представлены основные материалы катода для литий-ионных батарей [5].

Основные элементы при рециклинге литиевых аккумуляторов: стальной (алюминиевый) корпус, анод, катод, сепаратор и электролит. Анод является отрицательным электродом, состоящим из слоистого графита, нанесенного на медную фольгу толщиной 14 мкм. При этом возможно использование других форм углерода. Катодные материалы влияют на производительность и стоимость литий-ионных источников тока (ЛИИТ). Основные материалы — оксиды лития-металла, такие как LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 , LiNiMnCoO_2 , LiNiCoAlO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Сепараторы в литий-ионных аккумуляторах обычно изготавливаются из полиолефинов с использованием слоя толщиной от 3 до 8 мкм с 50 % пористостью и ионной проводимостью. Они являются композитами из полиэтилена и полипропилена в различных сочетаниях. [5]. 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_6 , LiBF_4 — при одномолярной концентрации [5]. Таким образом, для целей экономического обоснованного рециклинга необходимо обеспечить максимальное извлечение лития из катодных материалов, сепаратора и электролита. Остальные компоненты отработанных ЛИИТ — малоценные отходы производства. При утилизации ЛИИТ для удаления малоценных компонентов ис-

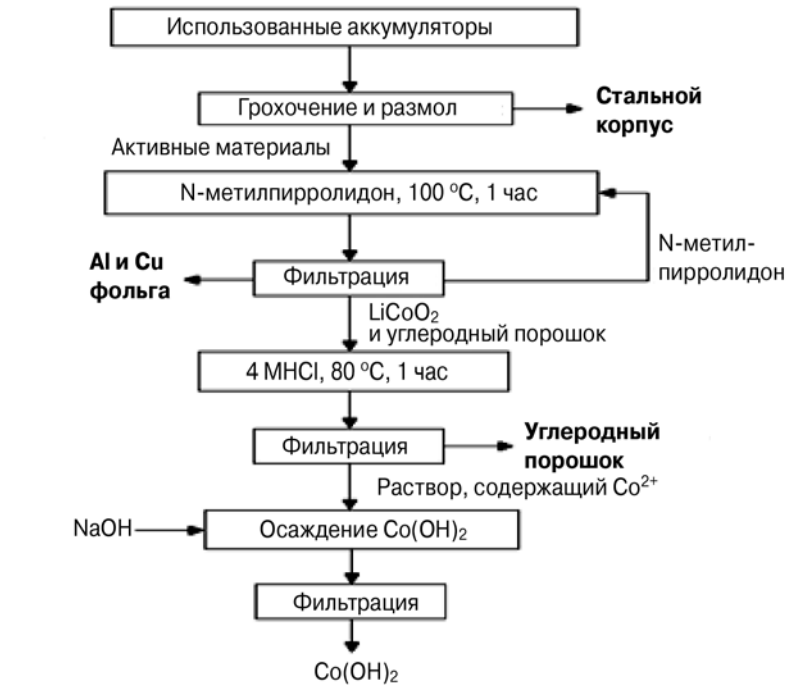


Рис. 1. Технологическая схема процесса переработки использованных литий-ионных аккумуляторов

Fig. 1. Technological scheme of the processing of used lithium-ion batteries

пользуют операции вскрытия источников (механическим, электролитическим способами или с применением лазерного пучка), извлечения и нейтрализации электролита, а также обработку катодного материала с выделением кобальта, перевод лития в раствор и т.д. [6]. Вскрытие ЛИИТ сопровождается сливом, отгонкой и нейтрализацией электролита. Значительная часть электролита при этом остается в порах катодов элементов.

Из опубликованных технологий интерес представляет схема рециклинга использованных Li-ионных аккумуляторов с положительным электродом на основе кобальта лития и электролитом LiPF_6 в смеси пропиленкарбоната с диэтилкарбонатом (рис. 1) [6]. По этой схеме аккумуляторы подвергаются дроблению и размолу с предварительным удалением стального корпуса. Активные материалы подвергаются термической обработке, а затем фильтрации с выделением алюминия,

Таблица 1. Катодные материалы литий-ионных источников тока
Table 1. Cathode materials of lithium-ion current sources

Материал	Формула	Обозначение	Примечание
Оксид лития - кобальта	LiCoO_2 (60 % Co)	LCO	Высокая производительность. Используется в ноутбуках, сотовых телефонах, камерах
Фосфат лития	LiFePO_4	LFP	Наиболее безопасный тип, низкая стоимость по сравнению с двойным оксидом кобальта, но плохая проводимость, обусловленная низкой скоростью диффузии литий-ионов и низкой электронной проводимостью
Оксид марганца лития	LiMn_2O_4	LMO	Высокая удельная мощность и длительный срок службы. Электроинструменты, электрические велосипеды, электромобили
Литий-никель-марганец оксид кобальта	LiNiMnCoO_2	NMC	
Литий-никель-кобальтовый оксид алюминия	LiNiCoAlO_2	NCA	
Титанат лития	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	LTO	



Рис. 2. Технологическая схема утилизации ЛИИТ
Fig. 2. Technological scheme of disposal of LICS

меди фольги и N-метилпирролидонов. Образующаяся смесь LiCoO_2 и углеродного порошка подвергается обработке в растворе соляной кислоты HCl . На последующей стадии фильтрации отделяются углеродный порошок и раствор, содержащий Co^{2+} . Из полученного осадка $\text{Co}(\text{OH})_2$ в течение 3 ч при 450°C получают Co_3O_4 . Затем его смешивают в стехиометрическом соотношении с Li_2CO_3 , получающимся в процессе утилизации первичных литиевых источников тока (ЛИТ). В результате 5-часовой гомогенизирующей термической обработки при 400°C и последующего 20-часового обжига при 700°C получается кобальтит лития LiCoO_2 , необходи-

мого качества, что позволяет его повторно использовать в аккумуляторах. Однако степень извлечения целевого продукта не превышает 40 % суммарного содержания Li и Co в исходном аккумуляторе [6].

По технологии (рис. 2) [7] осуществляется отдельная переработка катодного и анодного материалов. По этой схеме элементы вскрывают, проводят дегазацию и отделяют электролит на дальнейшую утилизацию. После этого образующуюся массу подвергают выщелачиванию с использованием воды и выделяют гидроксид лития LiOH . Затем проводят стадию осаждения с использованием карбоната натрия Na_2CO_3 и при этом получают карбонат лития Li_2CO_3 . Степень извлечения целевого продукта здесь не превышает 40 % суммарного содержания Li и Co в исходном аккумуляторе.

При извлечении карбоната лития следует учитывать, что он значительно менее растворим, чем карбонаты других щелочных

Фракции, мм.....	>10	<10	< 7	< 3	< 2	Итого
Количество:						
г.....	1000,7	262,5	660,3	139,1	1771,9	3834,5
%	26,1	6,8	17,2	3,6	46,3	100

металлов. С повышением температуры растворимость карбоната лития падает, поэтому процесс осаждения целесообразно проводить при температуре $85\text{--}90^\circ\text{C}$. В присутствии Na_2CO_3 растворимость карбоната лития еще более снижается. Карбонат лития не образует с Na_2CO_3 двойных или комплексных солей, поэтому последний рекомендуется для осаждения карбоната лития [7].

В случае утилизации элементов электрохимической системы Li-Mn переработка катодной

массы осуществляется по схеме, приведенной на рис. 3 [8]. По этой схеме отгонка основной массы электролита осуществляется под вакуумом при повышенной температуре. При этом пропиленкарбонат с растворенным в нем перхлоратом лития остается в катодной массе, а отгоняемый на 95 % диметоксиэтан конденсируется в холодильнике. Образующиеся отходящие газы нейтрализуют известковым молоком в скруббере. Выщелачивание катодной массы после отгонки электролита проводят подкисленным водным раствором, при этом степень извлечения лития составляет 60–65 %.

Недостаток всех вышеперечисленных схем утилизации ЛИИТ — неполное извлечение целевых продуктов из различных компонентов аккумуляторов, что снижает как экономическую эффективность производства, так и его экологическую безопасность.

С целью повышения степени извлечения литийсодержащих соединений были проведены лабораторные эксперименты для определения условий наибольшего выхода целевых продуктов.

Эксперименты проводили следующим образом. ЛИИТ в количестве 4,0 кг измельчали сухим способом в течение 10 мин, а затем дроблённый продукт подвергался расसेву на виброгрохоте с набором сит с отверстиями диаметром 2, 3, 7, 10 мм по стандартной методике. Гранулометрический состав полученных фракций (за исключением потерь в вентиляционную систему) приведён ниже.

Несортированные частицы ЛИИТ пропускались последовательно через магнитный и электростатический сепараторы для отбора отходов — металлических и полимерных частиц. Затем из отсортированного материала отбирались навески (по пять экзemplяров каждой фракции) массой 20 г, которые помещали в полиэтиленовую емкость с дистиллированной водой объемом 150 мл. Готовые образцы размещали на лабораторном шейкере, где проводили переме-

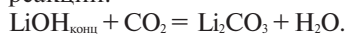


Рис. 3. Схема утилизации элементов электрохимической системы Li-Mn переработки катодной массы
Fig. 3. Scheme of utilization of the elements of the Li-Mn electrochemical system of cathode mass processing

шивание пробы в течение 2,5 ч. Через каждые 10 мин с помощью рН-метра измерялось значение рН для выявления зависимости экстракции лития от времени.

Эксперименты проводили с тремя навесками каждой фракции в полиэтиленовых емкостях с дистиллированной водой объемом 200 мл. В результате получены значения рН по фракциям (табл. 2) при разном времени экспозиции.

Единственной причиной высоких значений рН в данном растворе может считаться наличие гидроксида Li для фракции с частицами диаметром < 2 мм. Для частиц больших размеров отклонение рН от нейтральных значений не столь велико, что свидетельствует о недостаточной величине энергии механических воздействий на материалы при их измельчении для разрыва химических связей Li в исходных материалах. Во избежание загрязнения раствора микрочастицами металлов полученный раствор отфильтровывали с помощью беззольного фильтра "Синяя лента". Однако этого оказалось недостаточно, о чем свидетельствует понижение рН для фракции с частицами диаметром < 2 мм во времени. Это объясняется также наличием примесей в виде металлов — стали, алюминия и меди, которые в присутствии гидроксида лития образуют основания. Кроме того, для фракции с частицами диаметром < 2 мм гидроксид лития карбонизируется на воздухе по реакции:



Это приводит к уменьшению значения водородного показателя. Для фракции с частицами размером < 3 мм со временем величина рН несколько увеличивается, так как экстракция лития продолжается во времени. Для определения концентрации гидроксида лития в пробах использовался метод нейтрализации (ГОСТ 8595-83). Результаты экспериментов представлены в табл. 3.

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

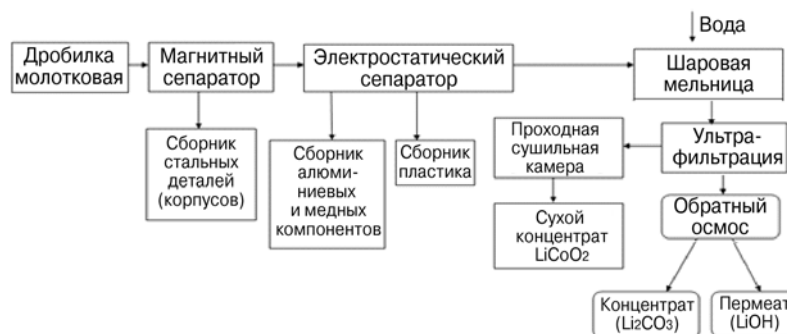


Рис. 4. Схема комплексной утилизации литий-ионных аккумуляторов
Fig. 4. Scheme of complex utilization of lithium-ion batteries

Таблица 2. Водородный показатель рН при разном времени экспозиции
Table 2. Hydrogen pH at different exposure times

Время, мин	рН по фракциям, мм				
	>10	<10	<7	<3	<2
10	5,3	7,96	8,4	8,8	10,5
20	5,6	7,99	8,5	8,7	10,2
30	5,6	8,02	8,5	9	10
40	5,8	7,9	8,5	8,9	9,8
50	6,2	7,9	8,4	8,9	9,6
60	6,5	8,1	8,8	9	9,5
70	6,9	8,2	8,8	9	9,4
80	6,9	8,3	8,7	9,2	9,1
90	6,9	8,3	8,7	9,2	9,1

тия в одном ЛИИТ составляет от 0,4 до 0,6 г. Следовательно, степень извлечения гидроксида лития по предлагаемой технологии составляет от 60 до 90 %.

Аналогично для карбоната лития содержание в среднем составляет 0,88 г. в пересчете на один ЛИИТ, тогда, как согласно литературным данным [9], содержание карбоната лития в одном ЛИИТ составляет от 1,2 г до 0,95 г. Следовательно, степень извлечения карбоната лития по предлагаемой технологии составляет от 74 до 83 %. Стоит отметить, что в данной схеме не применяются токсичные раствори-

тели, повышенные температуры, нет необходимости производить нейтрализацию отходящих газов.

В то же время, при разработке реальной промышленной технологии полученные данные по степени эффективности извлечения LiOH и Li₂CO₃ могут быть значительно увеличены за счет применения специализированных шаровых мельниц и ультрафильтрационных модулей для сепарации металлических частиц. С целью повышения степени извлечения целевых продуктов нами разработана и апробирована в лабораторных условиях схема утилизации отработанных

Таблица 3. Концентрация гидроксида лития в пробах
Table 3. The concentration of lithium hydroxide in samples

Фракция, мм	Объем аликвоты раствора, мл	Объем бюретки HCl, мл	Нормальность HCl, н	Концентрация LiOH, г-эквив/л	Масса LiOH, г
<10	10	0,03	0,1	0,0003	0,0072
>10	10	0,05	0,1	0,0005	0,012
<7	10	0,1	0,1	0,001	0,024
<3	10	0,3	0,1	0,003	0,072
<2	10	1	0,1	0,01	0,24
Итого				0,0148	0,36

ЛИИТ, включающая стадии магнитной и электростатической сепарации, стадию механохимической активации, включая сухой и мокрый помол, а также баромембранную сепарацию (рис. 4).

Технологическая схема состоит из двух стадий: дробления и помола. На стадии дробления отделяют металлические компоненты (сталь, медь, алюминий) На стадии мокрого высокоскоростного помола проводят подготовку и извлечение сырья гидроксида и карбоната лития, а также сухого концентрата LiCoO_2 .

На первой стадии отработанные ЛИИТ подвергаются измельчению в молотковой дробилке. Материал измельчается до тех пор, пока его размер не станет меньше, чем отверстия классифицирующей колосниковой решетки. Для извлечения частиц корпуса литий-ионного аккумулятора, выполненного из стали марки 08КП, применяют магнитный сепаратор. На стадии электростатической сепарации отделяются алюминиевые и медные компоненты отработанного аккумулятора, а также полимерные составляющие корпуса и сепаратора. Все указанные выше технологические операции реализованы в экспериментальной лабораторной установке на отечественном оборудовании. После дробления и сепарации побочных материалов литийсодержащая масса порошковых материалов поступает на шаровую мельницу для дальнейшего измельчения и механохимической активации. В разработанной экспериментальной технологии использован метод механохимической активации порошкового материала в водной среде.

Как известно [10], в локальных зонах высокого давления, возникающих при механической активации вещества в шаровых мельницах, наблюдается пластическая деформация твердых тел, что приводит к ускорению в них процессов массопереноса. Ускорение массопереноса может осуществляться по двум механизмам. Во-первых, при пластическом течении твердое вещество приобретает свойства "квазжидкости", благодаря которому увеличивается подвижность его элементов [11]. Это является не-

обходимым условием для интенсификации диффузно контролируемых процессов и осуществления элементарных актов химического взаимодействия. Поэтому в режиме пластического течения скорость процессов определяется в основном скоростью развития деформации. Во-вторых, в результате пластической деформации твердых тел, элементарными актами которой являются генерация и размножение дислокаций, происходит разупорядочение связей сложных химических соединений. К таким дислокациям относятся литийсодержащие соединения утилизируемых ЛИИТ. При этом возникают вакансии анионов или катионов, растет интенсивность беспорядочного теплового движения частиц [10]. Резкое увеличение числа вакантных мест и их движение в поле упругих напряжений приводит к ускорению процессов диффузии [12]. В нашем процессе определяющим фактором является разрыв связей иона Li в исходных материалах с образованием гидроксида лития и карбоната лития. Оценку энергии связей проводили по величине энтальпии образования: для гидроксида лития $\Delta H^0 = -484,9$ кДж/моль, а для карбоната лития $\Delta H^0 = -1216,0$ кДж/моль [13].

Расчет режимных параметров работы шаровой мельницы проводили с учётом превышения энергии соударения шаров над энергией связей Li с исходным материалом, что соответствует "водопадному" режиму работы шаровой мельницы. Из литературных данных известно, что при механических воздействиях на макромолекулы, вследствие неравномерного распределения внутренних напряжений или локализации энергии удара на их отдельных участках, возникают критические напряжения и происходит разрыв химических связей. Установлено [13, 14], что энергии механических воздействий на материалы при их измельчении достаточна для разрыва химических связей в макромолекулах. В первую очередь разрыв цепей происходит по наиболее слабым в энергетическом отношении связям как в основной цепи, так и в побочной. Кроме того, определенную

роль играет присутствие в смеси компонентов, ослабляющих некоторые связи, воздействие которых схоже с воздействием мелющих тел.

После шаровой мельницы установлен ультрафильтрационный модуль с размером пор мембраны 0,02–0,2 мкм, что позволяет задерживать высокодисперсные и коллоидные частицы. Ультрафильтрация применяется для удаления из раствора частиц графита и LiCoO_2 . Высокая селективность может быть достигнута, когда размер растворенного вещества больше, чем размер пор мембран. Селективность в основном определяется соотношением размера пор и размера разделяемых частиц, причем материал мембран относительно мало влияет на показатели процесса. На выходе из ультрафильтрационного модуля образуется концентрат LiCoO_2 и фильтрат, который подается на разделение в рулонный обратн осмотический мембранный модуль. Использование обратного осмоса за счёт размера пор мембраны и рабочего давления позволяет получать пермеат — LiOH и концентрат — Li_2CO_3 . Это разделение обусловлено разницей в размерах ионов.

Проведенные исследования позволили сделать следующие выводы.

1. Проанализированы существующие технологические схемы утилизации литиевых аккумуляторов.

2. Разработана современная технология утилизации литиевых аккумуляторов с использованием процессов механоактивации и выделения целевых продуктов: LiOH , Li_2CO_3 , LiCoO_2 в комбинированном баромембранном модуле.

3. Обработка экспериментальных данных показала, что извлечённая масса LiOH в пересчёте на один ЛИИТ составляет 0,36 г, а степень извлечения гидроксида лития — от 60 до 90 %. Аналогично извлечённая масса Li_2CO_3 составляет 0,88 г в пересчёте на один ЛИИТ, а степень извлечения карбоната лития — от 74 до 83 %.

4. Предложена физико-химическая модель процесса механоактивации при мокром помолу в шаровой мельнице.

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. **Волгжанина И.С.** Мировой рынок лития и его соединений. Маркетинг в России и за рубежом. 2006. № 5. С. 95–102.
2. **Михеева Е.Д., Торикова М.В.** Состояние и перспективы развития сырьевой базы лития: научное издание. Матер. VI Всерос. науч.-техн. конф. "Минералогические исследования и минерально-сырьевые ресурсы России". М., ВИМС, 2007. С. 69–71.
3. **Engels B., Schultmann F., Rentz O.** Collection and recycling of spent batteries. Proceedings of the 6th International Congress for Battery Recycling (ICBR). Montreux, Switzerland, ICM AG, Birrwil. 2001. 2.-4.5. P. 1–15.
4. **Сонгина О.А.** Редкие металлы. М., Изд-во "Металлургия", 1964. 568 с.
5. **Ярославцева Т.В.** Твердые полимерные электролиты для литиевых электрохимических систем: транспортные свойства и устойчивость к материалу анода. Автореф. дисс. канд. хим. наук. Екатеринбург, 2006. 20 с.
6. **Миклушевский В.В., Ватулин И.И.** Технология переработки литиевых отходов. Экология и промышленность России. 2003. № 1. С. 23–25.
7. **Ольшанская Л.Н., Лазарева Е.Н., Клепиков А.П.** Экологические аспекты утилизации литиевых химических источников тока. Вестник Саратовского государственного технического университета. 2005. Т. 1. № 1(6). С. 124–132.
8. **Рожков В.В., Мухин В.В., Резвов С.А.** Материаловедческие аспекты утилизации литиевых химических источников тока. ФГУП "ЦНИИАТОМИНФОРМ", Центр "Атом-инновация", материалы инновационного форума "Росатома", 2007. С. 63–71.
9. **Кулифеев В.К., Тарасов В.П., Криволапова О.Н.** Утилизация литиевых химических источников тока: моногр. М., Изд. Дом МИСиС, 2010. 262 с.
10. **Шелаева Т.Б.** Механохимическая активация стекольной шихты. Дисс. канд. техн. наук. М., РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015. 133 с.
11. **Барамбойм Н.К.** Механохимия высокомолекулярных соединений. М., Химия, 1978. 384 с.
12. **Авакумов Е.Г.** Механические методы активации химических процессов. Новосибирск, Наука, 1986. 305 с.
13. **Гороховский Г.А.** Поверхностное диспергирование динамически контактирующих полимеров и металлов. Киев, Наукова думка, 1972. 152 с.
14. **Макаренков Д.А., Назаров В.И., Баринский Е.А.** Процессы и аппараты химических технологий. Основные процессы и оборудование производства пигментов, суспензий и паст в лакокрасочной продукции. Учеб. пособие. М., Инфра-М, 2016. 212 с.

References

1. **Volegzhaniina I.S.** Mirovoi rynok litiya i ego soedinenii. Marketing v Rossii i za rubezhom. 2006. № 5. S. 95–102.
2. **Mikheeva E.D., Torikova M.V.** Sostoyanie i perspektivy razvitiya syr'evoi bazy litiya: nauchnoe izdanie. Mater. VI Vseros. nauch.-tekhn. konf. "Mineralogicheskies issledovaniya i mineral'no-syr'evye resursy Rossii". M., VIMS, 2007. S. 69–71.
3. **Engels B., Schultmann F., Rentz O.** Collection and recycling of spent batteries. Proceedings of the 6th International Congress for Battery Recycling (ICBR). Montreux, Switzerland, ICM AG, Birrwil. 2001. 2.-4.5. P. 1–15.
4. **Songina O.A.** Redkie metally. M., Izd-vo "Metallurgiya", 1964. 568 s.
5. **Yaroslavtseva T.V.** Tverdye polimernye elektrolity dlya litievykh elektrokhimicheskikh sistem: transportnye svoistva i ustoichivost' k materialu anoda. Avtoref. diss. kand. khim. nauk. Ekaterinburg, 2006. 20 s.
6. **Miklushevskii V.V., Vatulin I.I.** Tekhnologiya pererabotki litievykh otkhodov. Ekologiya i promyshlennost' Rossii. 2003. № 1. S. 23–25.
7. **Ol'shanskaya L.N., Lazareva E.N., Klepikov A.P.** Ekologicheskie aspekty utilizatsii litievykh khimicheskikh istochnikov toka. Vestnik Saratovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. 2005. T. 1. № 1(6). S. 124–132.
8. **Rozhkov V.V., Mukhin V.V., Rezvov S.A.** Materialovedcheskie aspekty utilizatsii litievykh khimicheskikh istochnikov toka. FGUP "TsNIIATOMINFORM", Tsentr "Atom-innovatsiya", materialy innovatsionnogo foruma "Rosatoma", 2007. S. 63–71.
9. **Kulifeev V.K., Tarasov V.P., Krivolapova O.N.** Utilizatsiya litievykh khimicheskikh istochnikov toka: monogr. M., Izd. Dom MISiS, 2010. 262 s.
10. **Shelaeva T.B.** Mekhanokhimicheskaya aktivatsiya stekol'noi shikhty. Diss. kand. tekhn. nauk. M., RKhTU im. D.I. Mendeleeva, 2015. 133 s.
11. **Baramboim N.K.** Mekhanokhimiya vysokomolekulyarnykh soedinenii. M., Khimiya, 1978. 384 s.
12. **Avakumov E.G.** Mekhanicheskie metody aktivatsii khimicheskikh protsessov. Novosibirsk, Nauka, 1986. 305 s.
13. **Gorokhovskii G.A.** Poverkhnostnoe dispergirovanie dinamicheskii kontaktiruyushchikh polimerov i metallov. Kiev, Naukova dumka, 1972. 152 s.
14. **Makarenkov D.A., Nazarov V.I., Barinskii E.A.** Protssesy i apparaty khimicheskikh tekhnologii. Osnovnye protsessy i oborudovanie proizvodstva pigmentov, suspenzii i past v lakokrasochnoi produktsii. Ucheb. posobie. M., Infra-M, 2016. 212 s.

А.М. Гопольский – д-р техн. наук, профессор, Российский государственный университет нефти и газа им. 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. техн. наук, доцент, e-mail: nazarov_vi41@mail.ru • М.И. Ключенкова – канд. техн. наук, доцент, e-mail: klyushenkova@gmail.com • 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 • M.I. Klyushenkova – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, e-mail: klyushenkova@gmail.com • A.P. Popov – Junior Research Fellow, e-mail: Schrei6@yandex.ru