УЛК 66.011

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА МЕТОДАМИ ТЕОРИИ ПОДОБИЯ

© 2022 г. В. М. Ретивов¹, А. М. Гонопольский^{1, *}, Д. А. Макаренков¹, В. И. Назаров¹, А. П. Попов¹

¹Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра "Курчатовский институт", ул. Богородский Вал, 3, Москва, 107076 Россия

> *e-mail: amgonopolsky@mail.ru Поступила в редакцию 01.02.2022 г. После доработки 22.04.2022 г. Принята к публикации 26.04.2022 г.

Рассмотрен многостадийный физико-химический процесс утилизации отработанных кобальтсодержащих источников тока, состоящий из стадии вскрытия в шредере, вторичного измельчения в ножевой роторной мельнице, механического измельчения электродных масс в шаровой мельнице с последующим химическим выщелачиванием и экстракцией, позволяющий увеличить выход кобальтсодержащих соединений. При описании совокупности процессов механического измельчения и химического разложения авторы опирались на результаты исследований процессов механохимического разложения для щелочных металлов [1]. Для анализа влияния комплекса механических и технологических воздействий на эффективность получения целевых продуктов методами теории подобия и размерностей получены определяющие безразмерные критерии и критериальные соотношения.

Ключевые слова: утилизация, механохимическое разложение, кобальтсодержащие соединения, критериальные соотношения, критерии подобия

DOI: 10.31857/S0002337X22070120

ВВЕДЕНИЕ

Предложенный в работе [2] технологический процесс утилизации химических источников тока основан на механохимическом разложении (МХР) электродных масс с целью получения вторичных кобальтсодержащих соединений. Стадия вскрытия отработанных кобальтсодержащих источников тока проводилась на опытно-экспериментальном шредере ИМ-2х200 с подачей в камеру дробления инертной среды аргона для предотвращения процессов горения и взрыва при вскрытии: давление газа на входе $P_{\rm BX}=150$ атм; давление газа на выходе $P_{\rm BMX}=2$ атм; расход газа Q=13 л/мин, частота вращения валов в шредере $n_1 = 46$ об./мин. Стадия вторичного измельчения отрабатывалась на ножевой роторной мельнице ЛНМ-120 при постоянной частоте вращения ножей $n_2 = 1500$ об./мин. Процесс измельчения при МХР изучали в шаровой барабанной мельнице при постоянном времени помола $\tau = 2$ ч, диаметре мелющих тел $d_{\text{III}} =$ = 12 мм и при различных частотах вращения барабана $n_3 = 104 - 112$ об./мин. Полученный порошок загружали в реактор с верхнеприводной мешалкой для проведения двухстадийных процессов выщелачивания и экстракции. Выщелачивание проводилось при температуре t = 70-80°C со следующими реагентами: дистиллированная вода, лимонная кислота. Экстракция проводилась при температуре t = 20-30°C со следующими реагентами: оксалат аммония, трифосфат натрия. Физико-химические свойства кобальтсодержащих соединений исследовали методами электронной микроскопии.

Как показано в [3], основные закономерности МХР электродных масс определяются разупорядочением структуры, процессами ее релаксации с освобождением запасенной энергии и подвижностью атомов. Экспериментально нами ранее было доказано, что интенсивность внутренних изменений электродной массы зависит от физико-химических характеристик источника тока и от условий его механического измельчения. Для задач МХР важно появление межузельных атомов, являющихся центрами развития топохимических превращений; возникновение разорванных связей и создание химически активных новых поверхностей. В том случае, когда скорость деформирования

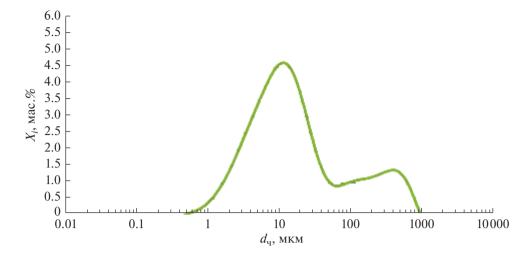


Рис. 1. Гранулометрический состав эдектродных масс после измельчения.

массы вещества (1-й фактор) и скорость образования продуктов химической реакции (2-й фактор) сильно различаются, действует только первый фактор и релаксационные процессы завершаются. В результате образуются вторичные кобальтсодержащие соединения. Для оценки эффективности действия первого фактора необходимо определить энергетический выход соответствующих процессов.

Целью работы является исследование возможности увеличения концентрации кобальтсодержащих соединений в продуктах переработки кобальтсодержащих источников тока после всех стадий МХР с применением методов теории подобия и размерностей, а также метода визуализации экспериментальных данных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетические параметры процессов измельчения определялись с помощью измерения среднего размера частиц на лазерном гранулометре SK LAZER MICRON SIZER. Для гранулометрического анализа используется метод лазерной дифракции. Распределение частиц по размерам вычисляется на основании измеренной угловой зависимости света, рассеянного частицами диспергированного образца. Как показано в [4], при дроблении реализуются следующие типы воздействия на частицы: ударное; шлифовка раздробленных частиц; истирание частиц, взаимодействующих друг с другом. Процесс измельчения электродной массы проводился в течение 2 ч при частоте оборотов барабана 104-112 об./мин. Эти измерения, подтвержденные ситовым анализом после помола, показали, что наибольшая доля пришлась на частицы размером 30-35 мкм. Результат определения гранулометрического состава частиц после помола в шаровой барабанной

мельнице с использованием лазерного гранулометра SK LAZER MICRON SIZER представлен на рис. 1.

Химический и фазовый состав измельченных частиц LiCoO₂ исследован методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием оборудования Bruker® D2 Phaser XE-T. Мошность мелной рентгеновской трубки составляла 300 Вт. Съемка велась при углах 2θ от 10° до 80° с шагом 0.01° в стандартной кювете для порошковых образцов при вращении 30 об./мин. Идентификация с оценкой содержания фаз проводилась по корундовому числу идентифицированных соединений. При этом использовался программный продукт DIFFRAC.EVA, входящий в пакет программ DIFFRAC.SUITE Bruker®, с применением кристаллографических баз данных PDF-2 и PDF-4 Minerals, актуализированных на февраль 2022. Результаты РФА представлены в табл. 1, а дифрактограммы — на рис. 2 и 3.

Установлено присутствие трех фракций (табл. 1). При этом концентрация кобальтсодержащих соединений в продуктах переработки источников тока в среднем колеблются в диапазоне от 18.4 до 21.2 мас. % от их исходного содержания. Для увеличения концентрации соединений кобальта предложена технология МХР электродных масс.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В экспериментах по утилизации кобальтсодержащих источников тока насыпная плотность электродных материалах растет с 2.1 до 2.4 г/см³, что соответствует данным [2] по увеличению пористости в среднем на 8–12%. Природу МХР можно представить как укрупнение микрорельефа поверхности частиц, деформирование и разрыв химических связей с изменением механиче-

Фаза	С, ма	ac. %
Фаза	$d_{\rm q} = 100 - 200 \ { m mkm}$	$d_{\rm q} = 56 - 100 \text{mkm}$
С (графит)	81.6	78.8
LiCoO ₂	11.6	8.5
$\text{Li}_{0.08}(\text{Ni}_{0.7}\ \text{Fe}_{0.15}\text{Co}_{0.15})_{1.03}\text{O}_2$	6.8	12.7

Таблица 1. Результаты РФА электродных масс после измельчения

ской деформационной подвижности. Для этого необходимо преодолеть энергетический барьер [5] за счет увеличения подводимой механической энергии, достаточной для разрыва химических связей в макромолекуле кобальтата лития (LiCoO₂). Необходимо отметить, что данные [5, 6] по определению энергии разрыва химических связей $E_{\rm x}$ при МХР значительно различаются из-за пренебрежения потерями энергии на соударение мелющих тел различной формы между собой $E_{\scriptscriptstyle \rm M}$ и со стенками барабанов E_6 различных конструкций шаровых мельниц и лезинтеграторов. Учет потерь на соударение мелющих тел между собой и стенками барабана позволил определить величину разрыва химических связей, равную 7265 кДж/кг [5]. Это совпадает с расчетной величиной 9785 кДж/кг [6] во всем диапазоне измеряемых параметров с точностью до 5.7%.

Анализ результатов экспериментов, представленных в табл. 2, показал, что определяющими параметрами для МХР также являются: $E_{\rm m}$ — модуль упругости электродных масс; v — скорость соударения частиц; σ — предел прочности при сжатии электродных масс; η — коэффициент Пуассона; ρ — плотность электродных масс; D_0 , D_k — характерный диаметр частиц до и после МХР; L — диаметр барабана размольного аппарата; i — степень измельчения; T — время процесса

MXP; g — ускорение; k — константа скорости реакции разрыва химических связей кобальта; l_0 характерная длина пути реакции MXP; $u - c \kappa o$ рость перемещения частиц электродной массы при MXP; m_1 — общая масса кобальтсодержащих источников тока перед стадией вскрытия в шредере; m_2 — общая масса частиц кобальтсодержащих источников тока при подаче на стадию измельчения в ножевую роторную мельницу; τ_1 — время процесса вскрытия; τ_2 — время измельчения в ножевой роторной мельнице; m_3 — общая масса партии частиц при подаче на стадию помола в шаровую барабанную мельницу; τ_3 – время процесса помола в шаровой барабанной мельнице; τ_4 – время процесса выщелачивания жидкость-твердое и экстракции жидкость—жидкость; m_5 — масса осадка после выщелачивания и экстракции.

Анализ размерностей указанных выше параметров процесса МХР, по методике [7], показал, что из них может быть составлено 7 независимых безразмерных критериев, определяющих эффективность процесса получения целевых продуктов:

 $\Pi_1 = E_{\rm x.c}/(E_{\rm M} + E_6 + E_{\rm y})$ — критерий энергоэффективности процесса МХР ($E_{\rm x.c}$ — энергия химической связи, $E_{\rm y}$ — энергия удара); $\Pi_2 = \rho_0/\rho_k$ — критерий уплотнения; $\Pi_3 = D_0/D_k$ — критерий измельчения; $\Pi_4 = vT/L$ — критерий гомохрон-

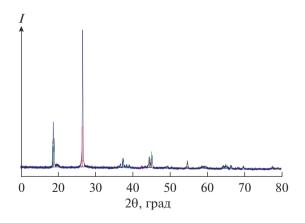


Рис. 2. Дифрактограмма электродных масс с диаметром $d_{\rm q}=100-200$ мкм после измельчения: графит (C) — красные пики, LiCoO₂ — зеленые пики, Li $_{0.08}$ (Ni $_{0.7}$ Fe $_{0.15}$ Co $_{0.15}$) $_{1.03}$ O₂ — синие пики.

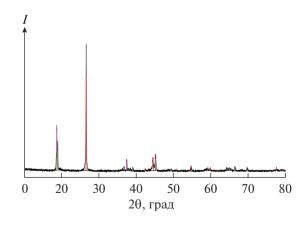


Рис. 3. Дифрактограмма электродных масс с $d_{\rm q}=56-100$ мкм после измельчения: графит (C) — красные пики, LiCoO₂ — зеленые пики, Li $_{0.08}$ (Ni $_{0.7}$ Fe $_{0.15}$ Co $_{0.15}$) $_{1.03}$ O₂ — розовые пики.

Σ
K
ДИ
~~
CTS
0
ĭ
ĸ
TO
OB
ИК
ТĮ
F
0
Ĕ
й
1 1
11
Ħ
ਲ
13
15
Z
ТИ
\sim
ca
опес
Ħ
0
dп
\mathbf{PI}
Tp
<u>5</u>
≥
ă
aţ
0
КИ
5
õ
14
0
5
Ħ
ΧΉ
Ţ
(D)
Ĭ
Ξ
B
Ξ
\mathbf{c}
0
-
d
<u> </u>
Ħ
Ę

Табпипа 2.		OBHEIG	Основные технологические параметры	ически	E Hanal		orrecca	утипиза	ПВОПЕССА УТИПИЗАПИИ ИСТОЧНИКОВ ТОКА ПО СТАПИВМ	гочник	OR TOK	я по ста	МВИЦ						
m_1 , Γ		т2, Г	\mathfrak{r}_2 , мин	М3, Г	$d_{ m vl.}$		М4, Г	d _{ч2} , мкм	τ ₄ , мин Т:Ж	T: Ж	Hd	<i>п</i> ₄ , 06./мин	t _{в/эк} ,	Экстрагент	<i>m</i> ₅ ,	C ₁ (Co)	$C_1(Li)$	$C_1(C_0) \left C_1(Li) \right C_2(C_0) \left C_2(Li) \right $	C ₂ (Li)
шреде	шредерное вскрытие	крытие	ротор	роторно-ножевое измельчение	евое	МХР	МХР в шаровой мельнице	вой				Bbi	щелач	выщелачивание и экстракция	стракци	13			
149.2	4.5	140.0	40	127.0	1.5	104	122.0	40	120	1:10	8.9	800	70	$\rm H_2O$	101.4	11.4	1.4	I	
150.0	5.0	138.5	40	123.7	1.2	108	118.6	45		1:12	9.1	750	75		98.3	11.2	1.5		
921.2	7.0	880.0	260	835.5	1.0	112	117.0	40		1:11	8.9	800			95.3	11.3	1.2		
1 000	8.0	945.4	260	862.7	1.0	112	135.6	35		1:9	9.2	800			95.0	11.2	2.0		
	9.0	951.3	275	870.4	1.3	104	125.0	50		1:8	8.7	750			6.66	11.5	3.0		
	9.0	950.8	265	866.7	1.4	108	174.6	55		1:10	8.7	750	80		100.5	11.3	3.2		
	8.5	934.6	272	884.0	2.0	104	183.0	50		1:10	8.9	700	70		103.4	11.2	4:1		
	9.5	937.8	270	889.7	1.0	104	126.0	45		1:13	2.5	750	80	$C_6H_8O_7$	95.41	0.62	0.16		
	9.0	940.3	280	896.3	1.0	108	136.4	30	45	1:13	4.6	350	25	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	90.62	-		13.8	0.17
	9.0	952.6	285	894.2	1.0	108	137.0	40	45	1:13	4.54	350	25	$\mathrm{Na_3PO_4}$	Her*			0.05	0.13
Пъподеще	, omit	TOTOL	I OCUMENTO COLOR	Пополи	- Difficult	1210420210/15	, i			700	114 61	TOURINGHOL) amount amount	Solve Olinic	70		

Примечание. $t_{\rm b/sk}$ — температура вышелачивания/экстракции; C_1 и C_2 — концентрации после вышелачивания и экстракции соответственно, мас. %. ** Осадок не образуется.

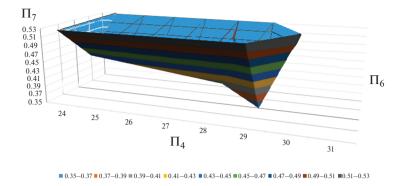


Рис. 4. Пример решения задачи визуализации в виде трехмерного сегмента области режимов МХР.

ности; $\Pi_5 = gL/v^2$ — критерий Фруда; $\Pi_6 = kl_0/u$ — критерий Дамкеллера, характеризующий относительную интенсивность кинетических и внешних диффузионных процессов; $\Pi_7 = C_{\rm K}/C_{\rm исx}$ — критерий обогащения электродной массы целевым продуктом.

Обработка экспериментальных данных, скомпонованных в виде независимых безразмерных критериев методом, изложенным в работе [7], показала, что критериальное уравнение, позволяющее рассчитать производительность процесса МХР может быть представлено в виде

$$\Pi_7 = 0.42\Pi_2^{0.186}\Pi_3^{0.29}\Pi_4^{0.91}\Pi_5^{0.34}\Pi_6^{0.71}.$$
 (1)

Диапазон изменения критериев, рассчитанных по результатам экспериментов, составлял:

 Π_1 — от 0.2 до 0.27; Π_2 — от 0.051 до 0.29; Π_3 — от 400 до 486;

 Π_4- от 24.2 до 32.9; Π_5- от 0.25 до 0.41; Π_6- от 2.5 до 3.4.

Учитывая, что $\Pi_1^{\alpha_1} \ll 1$ в (1), можно полагать, что энергетический критерий Π_1 при проведении процесса МХР в барабанных шаровых мельницах практически не влияет на его эффективность. Это может свидетельствовать о том, что в условиях МХР энергетический барьер, необходимый для разрыва химических связей в макромолекуле кобальтата лития (LiCoO₂), преодолевается. Как следует из (1), наибольшее влияние на эффективность получения вторичных кобальтсодержащих соединений оказывают процессы разрыва химических связей в электродных массах.

Соотношение (1) представляет собой эмпирическое уравнение многомерной поверхности границы процесса МХР в шестимерном пространстве состояний. В качестве векторов — осей пространственной области — здесь выступают полученные комплексы Π_i . Поверхность ограничивает область технологических режимов МХР. За ее пределами эффективность получения ко-

бальтсодержащих соединений при утилизации литий-кобальтовых источников тока существенно снижается. Для анализа результатов расчетов использовали метод визуализации многомерных динамических данных [8]. В рамках визуального анализа использовали проекции исходного многомерного пространства в сегментах трехмерных пространств, образованных из исходных координат по принципу наибольших показателей влияния критериев процесса МХР a_i . Анализ формы сегмента проводится путем построения оболочки в трехмерном пространстве.

Этот метод заключается в последовательном, в общем случае многократном, решении задачи визуализации исходных данных и задачи анализа полученных графических изображений с последующей формулировкой суждений относительно эффективности получения кобальтсодержащих соединений при утилизации кобальтсодержащих источников тока. С этой целью нами был разработан алгоритм анализа соотношения (1) и создана прикладная программа решения задачи визуализации исходных данных для анализа условий МХР. При этом исходный дискретный набор экспериментальных параметров МХР интерполируется линейно. При разработке программы использовался программный продукт 3dsMax® с внутренним объектно-ориентированным языком программирования MAXScript.

На рис. 4 представлен пример решения задачи визуализации в виде трехмерного сегмента шестимерной области режимов МХР. В качестве примера выбран сегмент области, ограниченный наиболее значимыми плоскостями: $\Pi_7 - \Pi_4 - \Pi_6$. По физическому смыслу сегмент представляет собой часть области реализуемых режимов МХР, за пределами которой невозможно получение целевого продукта. Как видно из рис. 4, сегмент в выбранном ракурсе визуализации поверхности имеет сложную пирамидальную форму, внутри него не содержатся разрывы функций и их производных. Это указывает на устойчивость ком-

плексного процесса МХР по отношению к его условиям для задачи визуализации [7] для устойчивых режимов МХР соединений кобальта при утилизации источников тока. Графическая интерпретация МХР в виде сегмента показывает, что концентрация соединений кобальта в выбранном ракурсе визуализации возрастает при большем измельчении электродных масс и при росте относительной интенсивности диффузионных процессов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате экспериментальных исследований процесса МХР выявлено, что степень извлечения кобальтсодержащих соединений из отработанных источников тока составляет до 53%. При этом расхождение между экспериментальными и расчетными данными составило до 15%.

Разработанная авторами методика критериального обобщения параметров процесса утилизации кобальтсодержащих источников тока с последующим анализом методом визуализации динамических данных впервые позволила создать физическую модель МХР, адекватно отражающую процесс.

БЛАГОЛАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках научного гранта Российского научного фонда (РНФ) № 21-19-00403 "Исследование процессов механохимической деструкции катодных материалов при извлечении кобальта и его соединений".

Работа выполнена с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования НИЦ «Курчатовский институт» — ИРЕА при финансовой

поддержке проекта РФ в лице Минобрнауки России, соглашение № 075-11-2021-070 от 19.08.2021.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Болдырев В.В., Аввакумов Е.Г., Гусев Г.М., Шмидт И.В., Стругова Л.И. Исследование механохимического разложения нитратов щелочных металлов // Сб. статей. Механохимические явления при сверхтонком измельчении. Новосибирск: Институт геологии и геофизики, 1971. С. 41—54.
- 2. Гонопольский А.М., Макаренков Д.А., Назаров В.И., Клюшенкова М.И., Попов А.П. Рециклинг литийсодержащих соединений из отработанных источников тока // Экология и промышленность России. 2019. Т. 23. № 5. С. 10—15. https://doi.org/10.18412/1816-0395-2019-5-10-15
- 3. *Болдырев В.В.* Экспериментальные методы в механохимии неорганических веществ. Новосибирск: Наука, 1983. 65 с.
- 4. *Регер В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е.* Кинетическая теория прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. 560 с.
- 5. *Гурвич Л.В., Караченцев Г.В. и др.* Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974. 351 с.
- 6. Андреев Л.О., Бушкова О.В., Баталов Н.Н. Расчет термодинамических свойств оксидов кобальта(III, IV) и кобальтита лития // Электрохимическая энергетика. 2006. Т. 6. № 4. С. 187—191.
- 7. *Гонопольский А.М., Мурашов В.Е., Кушнир К.Я.* Теория подобия в прикладных задачах инженерной экологии // Экология и промышленность России. 2007. № 10. С. 22–25.
- 8. Масленников О.П., Мильман И.Е., Сафиуллин А.Э., Бондарев А.Е., Низаметдинов Ш.У., Пилюгин В.В. Разработка системы интерактивного визуального анализа многомерных данных // Научная визуализация. 2014. Т. 6. № 4. С. 30—49.