

**ЭНЕРГО- И РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ
ПОЛУЧЕНИЯ СФЕРИЧЕСКОГО ГРАФИТА****Колобов М.Ю., Братков И.В., Гущина Т.В., Чагин О.В.**

Колобов Михаил Юрьевич, Братков Илья Викторович, Гущина Татьяна Владимировна,
Чагин Олег Вячеславович
Ивановский государственный химико-технологический университет,
г. Иваново, Россия. 153000, Ивановская область, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7.
E-mail: mikhailkolobov@rambler.ru, bratkov37@bk.ru, gush-07@mail.ru, chagin@isuct.ru

На основе проведенных в ИГХТУ экспериментальных исследований предложена энерго- и ресурсосберегающая технология получения сферического графита, состоящая из двух последовательно установленных многоступенчатых мельниц ударно-отражательного типа. В первой мельнице непрерывного действия со степенью измельчения 50 и более происходит измельчение исходного графита и частичное формирование сферических частиц. Во второй мельнице при 3 – 4 циклах пропуска при существенно меньших скоростях ударного нагружения происходит формирование «сшивание» в сферы тонкодисперсных частиц пластинчатой формы с выходом сферических частиц от исходного графита 50 и более процентов, которые хорошо отделяются от несшитых частиц в циклоне, стоящем за мельницей – сфероидизатором.

Ключевые слова: технология, сферический графит, многоступенчатая мельница.

**ENERGY AND RESOURCE SAVING TECHNOLOGY
PRODUCTION OF SPHERICAL GRAPHITE****Kolobov M.Yu., Bratkov I.V., Gushchina T.V., Chagin O.V.**

Kolobov Mikhail Yurievich, Bratkov Ilya Viktorovich, Gushchina Tatyana Vladimirovna,
Chagin Oleg Vyacheslavovich
Ivanovo State University of Chemical Technology,
Ivanovo, Russia. 153000, Ivanovo region, Ivanovo, Sheremetevsky ave., 7.
E-mail: mikhailkolobov@rambler.ru, bratkov37@bk.ru, gush-07@mail.ru, chagin@isuct.ru

On the basis of the experimental studies carried out at IGHTU, an energy- and resource-saving technology for the production of spherical graphite was proposed, consisting of two sequentially installed multi-stage impact-reflection mills. In the first continuous mill with a grinding stage of 50 or more, the initial graphite is crushed and spherical particles are partially formed. In the second mill, at 3–4 cycles of transmission at significantly lower shock loading rates, the formation of “crosslinking” into spheres of finely dispersed particles of a lamellar shape occurs with the yield of spherical particles from the original graphite of 50 percent or more, which are well separated from non-crosslinked particles in the cyclone behind the mill - spheroidizer.

Keywords: technology, spherical graphite, multi-stage mill.

Сферический графит представляет собой большое количество тонколистовых частичек графита, «сшитых» и закатанных в единый конгломерат формы, близкой к сферической, с размерами от 8 до 25 мкм.

Такие частицы графита являются предпочтительным материалом для создания электродов компактных аккумуляторов будущего [1].

Наиболее перспективными из числа компактных аккумуляторов являются литиевые аккумуляторы. Одним из ключевых шагов в развитии перспективных литиевых аккумуляторов является разработка и использование анодов на основе графита, заменивших использующиеся графитизирующие и неграфитизирующие угли, что позволяет значительно повысить плотность энергии в полых ячейках благодаря его низкому потенциалу

де/литации и высокой (теоретической) гравиметрической емкости 372 мА·ч/г [1, 2].

В исследованиях, проводимых в последние годы, наибольшее внимание уделяется применению графита в качестве основной структуры для обратимой циркуляции катионов лития, то есть его использованию в качестве активного материала для отрицательного или положительного электрода литий-ионных батарей, как это было предложено Ясами и Тузенем [3].

Высокая химическая стойкость в электролитах, хорошая электропроводность, высокая упорядоченность кристаллической структуры, малый коэффициент расширения при образовании интеркалированного соединения графита с литием (ИСГ), а также невысокая стоимость делают графит практически безальтернативным материалом.

В связи с непрерывным ростом портативных, автомобильных и других сфер применения, общий рынок таких аккумуляторов, как ожидается, более чем удвоится в течение ближайших 5–10 лет. В существующем технологическом цикле производства анодов литий-ионных аккумуляторов тонкий слой графита прикатывается к медной пластине валиком, ориентируя пластинчатый графит в одной плоскости, снижая мощность заряда и разряда батарей. Такая ориентация частиц графита в аноде батареи не является предпочтительной. Причины заключаются в следующем. Во-первых, электролитический раствор в батарее не может тщательно проникнуть в каждую «АВ» плоскость графита. В результате этого контакт между графитом и электролитическим раствором ограничен только поверхностью образованного графитового слоя. Во-вторых, проводимость кристаллов графита велика в пределах одной плоскости «АВ» и мала в перпендикулярной оси «СС». В то же время направление потока электроэнергии в графитовом слое происходит в направлении толщины слоя графита, совпадающее с направлением оси «СС» ориентированных частиц графита. Таким образом, электрическое сопротивление анода становится большим, в результате чего уменьшается мощность заряда и разряда.

Решением данной проблемы является изменение формы графитовых частиц с пластинчатой на сферическую с существенным увеличением общей поверхности графита в сформированных сферических частицах.

В результате такой замены внешняя площадь поверхности сферического материала уменьшается, что приводит к уменьшению необратимой емкости графитового анода в первом цикле зарядки/разрядки [4, 5]. Механически сфе-

роидизирование частицы природного графита с размерами около 8–30 мкм создают возможность быстрой и обширной интеркаляции лития в малые кристаллические слои независимо от ориентации частицы на токосъемнике, существенно повышая электрохимические характеристики материала.

Поэтому для создания новых высокоэффективных литий-ионных аккумуляторов необходимы разработки энерго- и ресурсосберегающих технологий получения сфероидизированных частиц графита, состоящих из большого количества «сшитых» друг с другом тонкослойных (от 10 до 60 мкм) частичек графита.

При разработке технологической схемы получения сферического графита стоит уделять внимание не только достижению необходимых параметров сферического графита, но и стараться по возможности интенсифицировать протекающие процессы с целью уменьшения необходимого количества единиц оборудования.

Анализ имеющихся источников по проблеме получения частиц графита сферической формы показал, что процесс сферидизации графитовых частиц пластинчатой формы должен состоять из 2 основных стадий: 1) измельчение исходного материала до заданного размера (как правило требуется средний размер частиц порядка 15 мкм); 2) формирование сферических частиц графита под воздействием центробежных сил. Для осуществления обеих стадий процесса сферидизации необходимо применение механического воздействия ударного типа. Критическим при этом являются значения интенсивности ударного воздействия, характеризующейся линейной скоростью вращения ударных элементов (55–100 м/с) и продолжительностью осуществления ударного воздействия. Недостатком существующих методов сферидизации является необходимость многократного повтора операции механической активации (15–20 итераций) с целью увеличения времени ударного воздействия на частицу графита.

Нами предлагается энерго- и ресурсосберегающая экспериментально проверенная технология получения сферического графита с использованием многоступенчатой мельницы ударно-отражательного типа [6–10]. На рис. 1 схематично изображена многоступенчатая сепарационная мельница ударно-отражательного действия. Мельница содержит загрузочный патрубок 1, расположенный в центре ступенчатого корпуса мельницы 2 для лучшего распределения материала по окружности также ступенчатого ротора 4. На внутренней поверхности ступенчатого корпуса 2 расположены отбойники 3 (отбойные пластины).

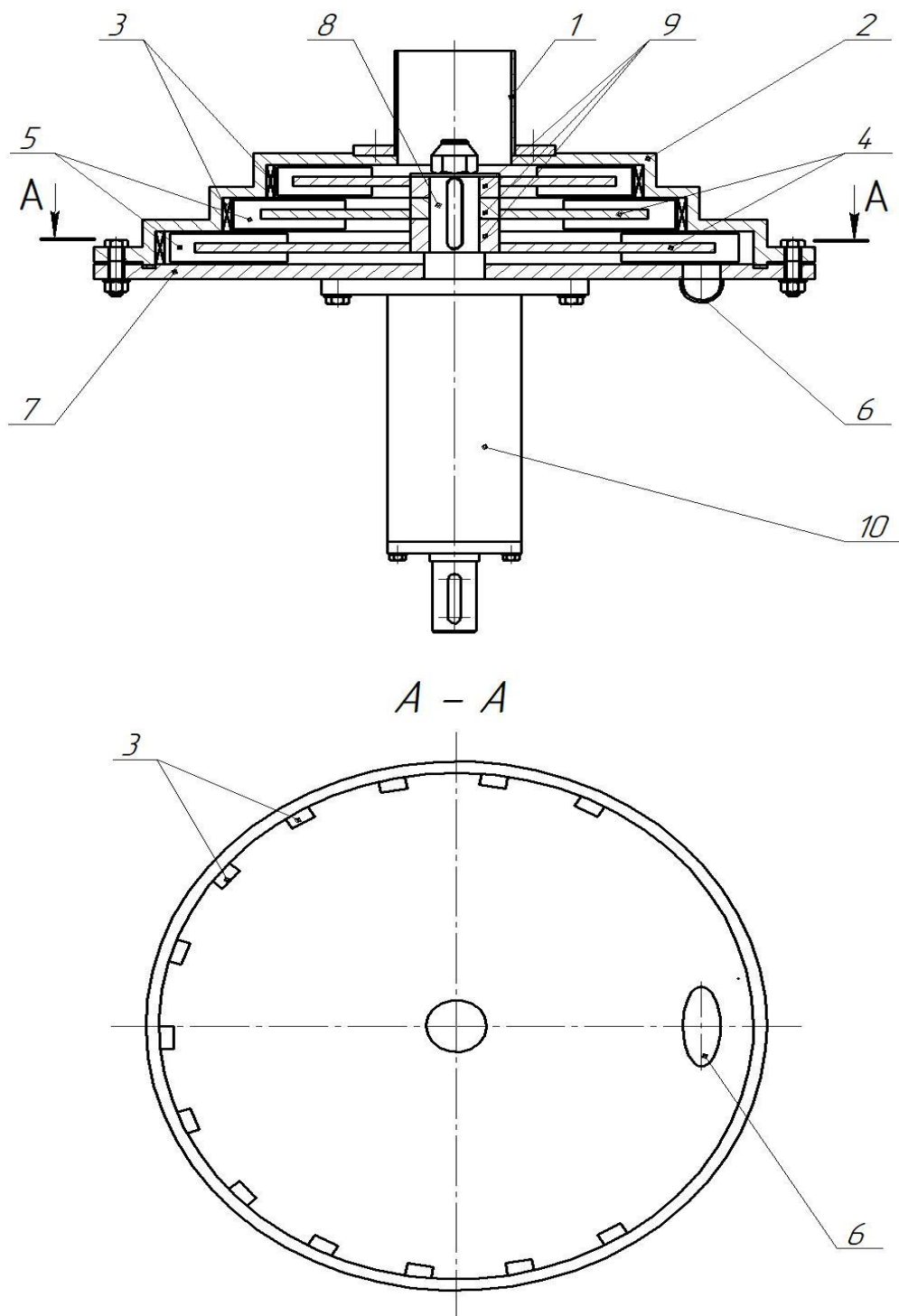


Рис. 1. Многоступенчатая сепарационная мельница ударно-отражательного действия
 Fig. 1. Multi-stage impact-reflection separation mill

В корпусе мельницы на валу 8 расположены дисковые ступени ротора 4 со ступицами 9. Каждый диск имеет жестко закрепленные била 5. Благодаря наличию на дисках радиально приваренных бил, ротор работает как вентилятор, всасывая воздух через входной патрубок 1, в который

питателем непрерывно подается измельчаемый материал. На нижнем днище корпуса мельницы 7 тангенциально расположен выгрузочный патрубок 6 на расстоянии достаточном для движения в направлении вращения ротора крупных не измельченных частиц.

Выходной штуцер машины соединяется непосредственно с циклоном, а далее с фильтром для полной очистки воздуха от тонкодисперсных частиц продукта.

Сепарационная мельница работает следующим образом. Исходный материал из бункера питателем подается в загрузочный патрубок 1, откуда поступает в центр вращающегося диска 1-й ступени ротора 4. За счет подачи в центр вращающегося диска материал равномерно распределяется по его окружности, разгоняется и отбрасывается билами 5 на отбойники 3. Отражаясь от отбойников, он вторично, уже с большей скоростью ударяется билами 5.

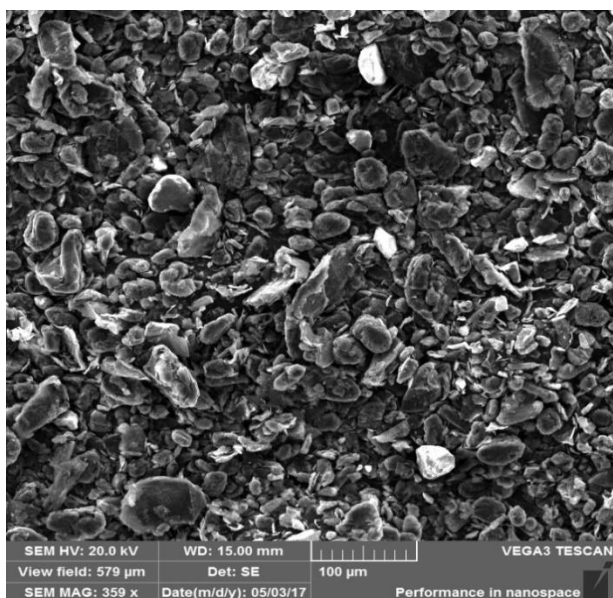
Такое ударно-отражательное нагружение частиц осуществляется до тех пор, пока гравитационные силы и аэродинамические силы воздушного потока, который всасывается в патрубок 1 вместе с материалом не переместят их на 2-ю ступень ротора, где они уже, имея меньший, по сравнению с исходным, размер, нагружаются с большей скоростью удара билами 2-й ступени ротора 4. Радиально закрепленные на дисках ротора 4 била создают определенный расход и напор воздуха, достаточные для транспортировки и сепарационной выгрузки измельченного материала в циклон и последующий фильтр для отделения субмикронных частиц продукта.

Поток воздуха движется вдоль вертикальной оси по узкому кольцевому зазору между быстровращающимися дисками с билами и стенками корпуса 2 мельницы.

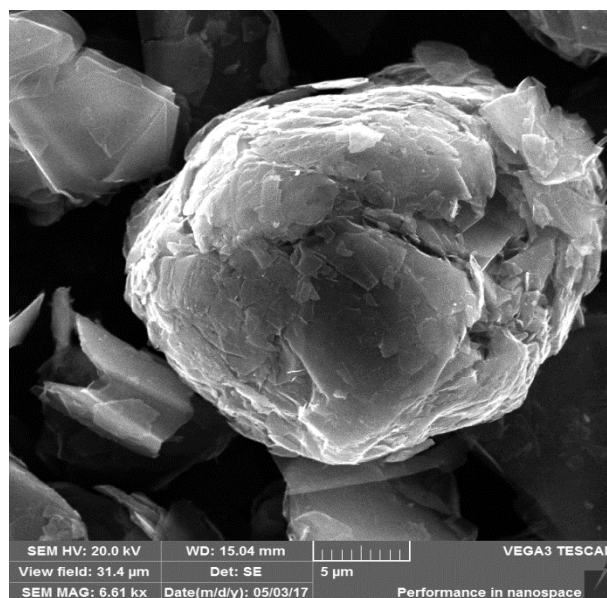
Этот поток воздуха выносит тонкодисперсные частицы с первой ступени на вторую, со второй на третью, с третьей в выгрузочный патрубок 6. Во второй аналогичной машине-сфероидизаторе, но уже при меньших (не менее чем в 2 раза) линейных скоростях происходит закатывание тонкослойных частиц и пришивание их друг к другу с образованием квазисферических частиц с размерами 4 - 40 мкм и средними размерами 15 – 17 мкм. В машину сфероидизации (аналогичную по конструкции машине для тонкого измельчения графита) поступают исходные частицы графита, обладающие большей величиной поверхностной энергии и способные за короткие промежутки времени объединяться в достаточно прочные агрегаты.

Экспериментальная часть

На рис. 2-3 представлены микрофотографии порошков, полученные после обработки порошков на многоступенчатой сепарационной мельнице. Полученные микрофотографии показывают, что уже при номинальной скорости электродвигателя (3000 об/мин) происходит образование частиц графита сглаженной, округлой формы, однако частицы со структурой свернутой графитовой структуры практически не обнаруживаются. При увеличении интенсивности ударного воздействия (до 4000 и 5000 об/мин) наблюдается значительное увеличение количества частиц графита со структурой завернутых чешуек (т.е. частиц сферического графита).



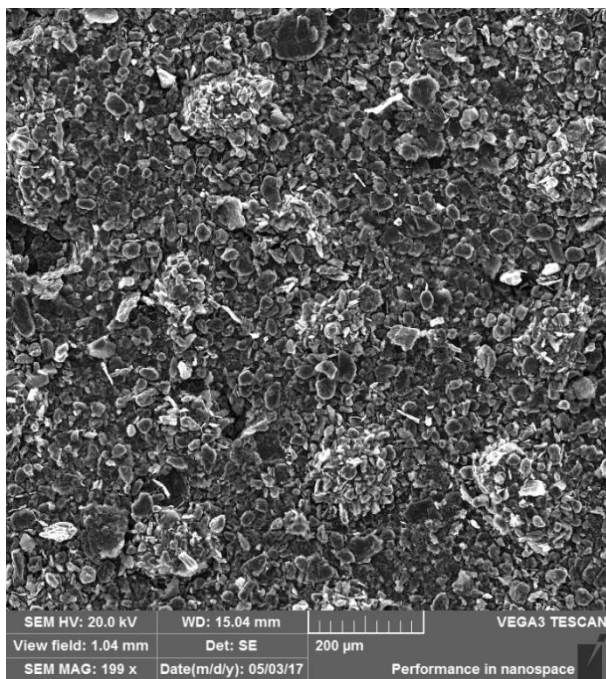
А)



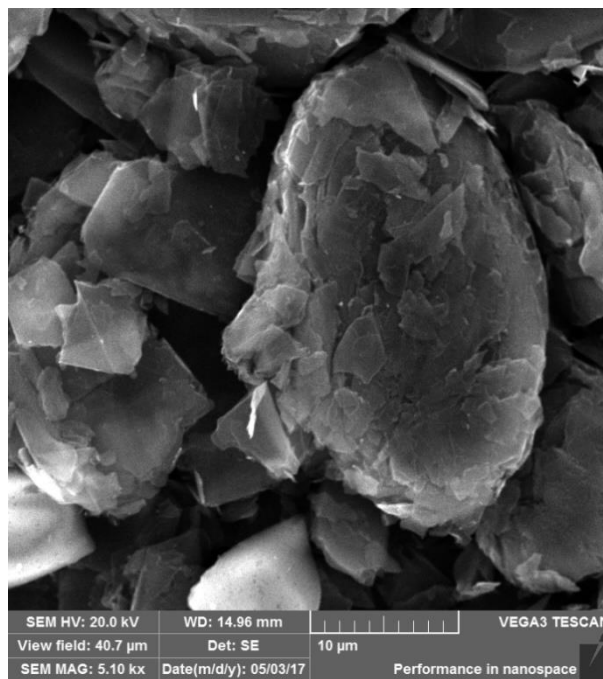
Б)

Рис. 2. СЭМ изображение порошка графита, полученного при скорости вращения электродвигателя 5000 об/мин: А) увеличение 359х; Б) увеличение 6610х

Fig. 2. SEM image of graphite powder obtained at a rotation speed of an electric motor of 5000 rpm: А) magnification 359x; Б) magnification 6610x



А)



Б)

Рис. 3. СЭМ изображение порошка графита, полученного при скорости вращения электродвигателя 6000 об/мин: А) увеличение 199x; Б) увеличение 5100x

Fig. 3. SEM image of graphite powder obtained at a rotation speed of an electric motor of 6000 rpm: А) magnification 199x; В) magnification 5100x

При дальнейшем увеличении скорости вращения роторов мельницы происходит переизмельчение частиц графита и снижение доли частиц сферической формы. Следующей стадией получения сферического графита является «сшивание» тонких, разрушенных пластин графита в частицы сферической формы. С увеличением доли частиц сферической формы будет повышаться плотность упаковки при утряске порошка, поэтому контролирующим показателем эффективности процесса сфероидизации является значение насыпной плотности с утряской (d_{tar}).

Для исследования протекающих процессов было изучено влияние продолжительности механической обработки при различной интенсивности на значение d_{tar} порошков (рис. 4). Из графических зависимостей видно, что при меньших скоростях ударного воздействия на стадии сфероидизации достигается большее значение насыпной плотности, а следовательно, и большая эффективность сфероидизации.

При увеличении линейной скорости ротора до 82 м/с удается получить порошок с удовлетворительным гранулометрическим составом, однако насыпная плотность порошка имеет низкое значение.

Очевидно, что целесообразно разделить процесс получения сферического графита на 2 стадии: 1) измельчение до заданного размера при высоких интенсивностях ударного воздействия; 2) сфероидизация при пониженных интенсивностях воздействия до заданной плотности порошка.

На представленных ниже снимках хорошо просматривается механизм образования сферических частиц (рис. 5, 6).

Отчетливо видно, что под воздействием механического воздействия плоские чешуйки искажаются и сворачиваются в рулоны. Схематично, процесс сфероидизации можно изобразить следующим образом (рис. 7).

Процесс сфероидизации природного графита вращательным ударным воздействием включает в себя несколько явлений: крупные чешуйки складываются и изгибаются, часто выступая в качестве основы ядра сферических частиц. Кромки крупных чешуек разрываются, что приводит к эффекту размола.

В общем, размер частиц уменьшается по мере увеличения ударного воздействия процесса сфероидизации. Кроме того, мелкие фрагменты способны повторно прикрепляться к образованным сферическим частицам графита.

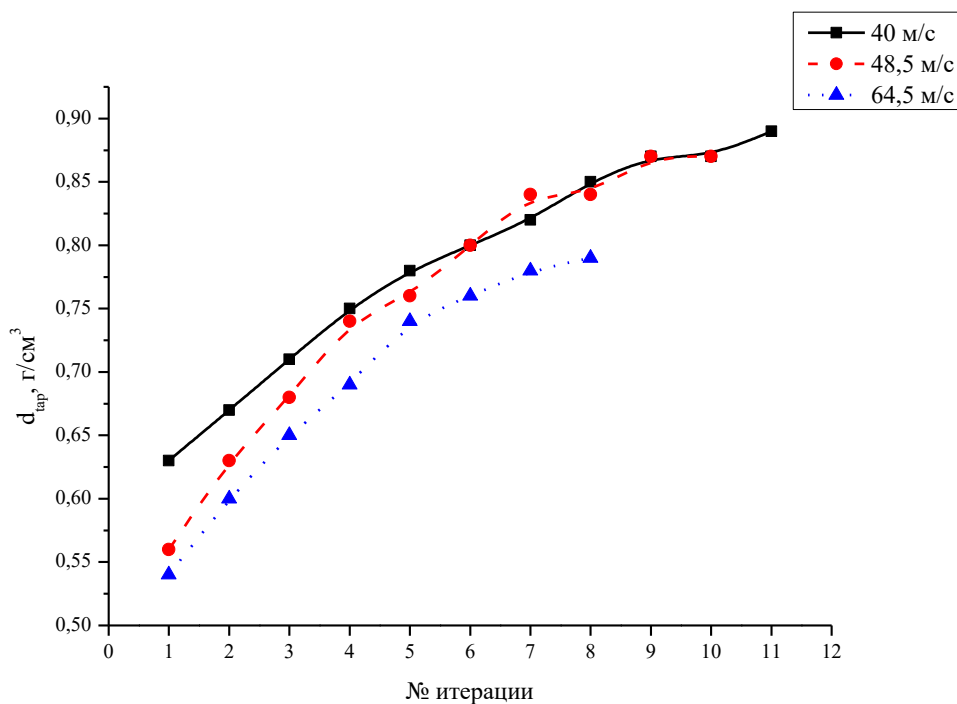


Рис. 4. Зависимость плотности порошка графита (при разных скоростях вращения ротора) от количества итераций помола графита

Fig. 4. Dependence of graphite powder density (at different rotor speeds) on the number of iterations of graphite grinding

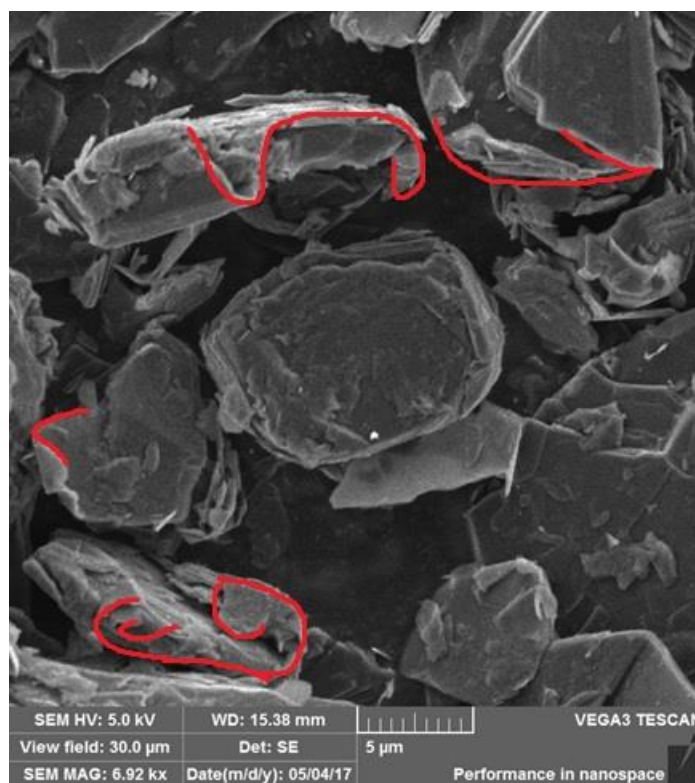


Рис. 5. СЭМ изображение порошка графита, полученного при скорости вращения электродвигателя 5000 об/мин, 2-ая итерация активации, увеличение 6920x

Fig. 5. SEM image of graphite powder obtained at a motor rotation speed of 5000 rpm, 2nd iteration of activation, magnification 6920x

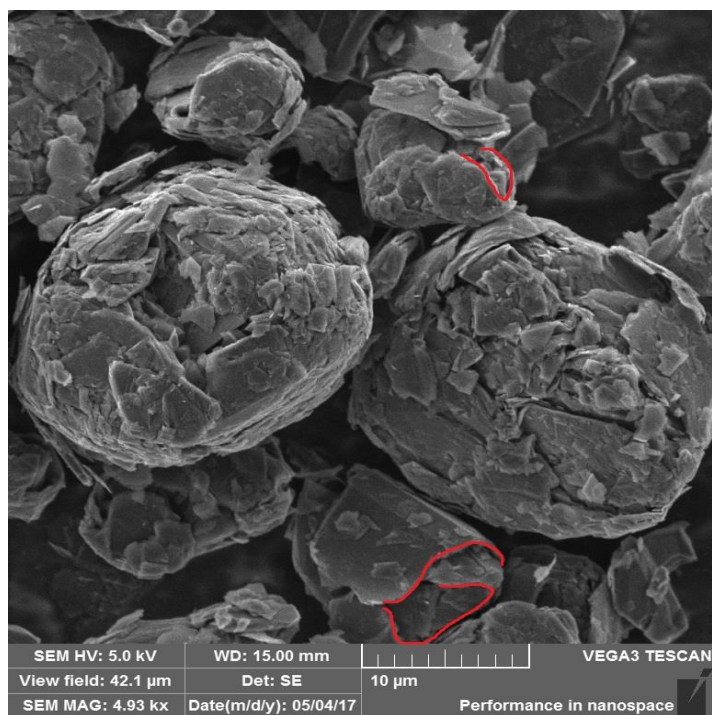


Рис. 6. СЭМ изображение порошка графита, полученного при скорости вращения электродвигателя 5000 об/мин, 5-ая итерация активации, увеличение 4920x

Fig. 6. SEM image of graphite powder obtained at a motor speed of 5000 rpm, 5th iteration of activation, magnification 4920x



Рис. 7. Схема сфероидизации частиц графита
Fig. 7. Scheme of spheroidization of graphite particles

Можно предположить, что в процессе механической активации на частицу действуют ударные силы и силы трения о стенку. В результате ударного воздействия об ударные элементы мельницы и соударения частиц происходит разрушение частицы, а в результате действия центробежных сил частицы начинают тереться и катиться по стенке корпуса мельницы, приводя к образованию частиц сферической формы.

Для достижения выхода сферических частиц от общего объема более 50% необходимо и в нашем случае пропускать последовательно через сфероидизатор 2–3 раза. Технологическая схема производства сферических частиц графита, представленная на рис. 8, осуществляется следующим образом.

Исходный графит из бункера 1 питателем непрерывного действия (например шнековым) 2 подается во входной патрубок многоступенчатого измельчителя ударно-отражательного действия 3. Из измельчителя непрерывно выгружается измельченный графит заданного гранулометрического состава, который отделяется, в основном, в циклоне 4, а микронные частицы в фильтре 6.

Отделенный в циклоне 4 активированный и измельченный графит вместе с образующимися в мельнице сферическими частицами собирается в сборнике 5 циклона 4, откуда непрерывно шлюзовым затвором-питателем подается в первый сфероидизатор 7.

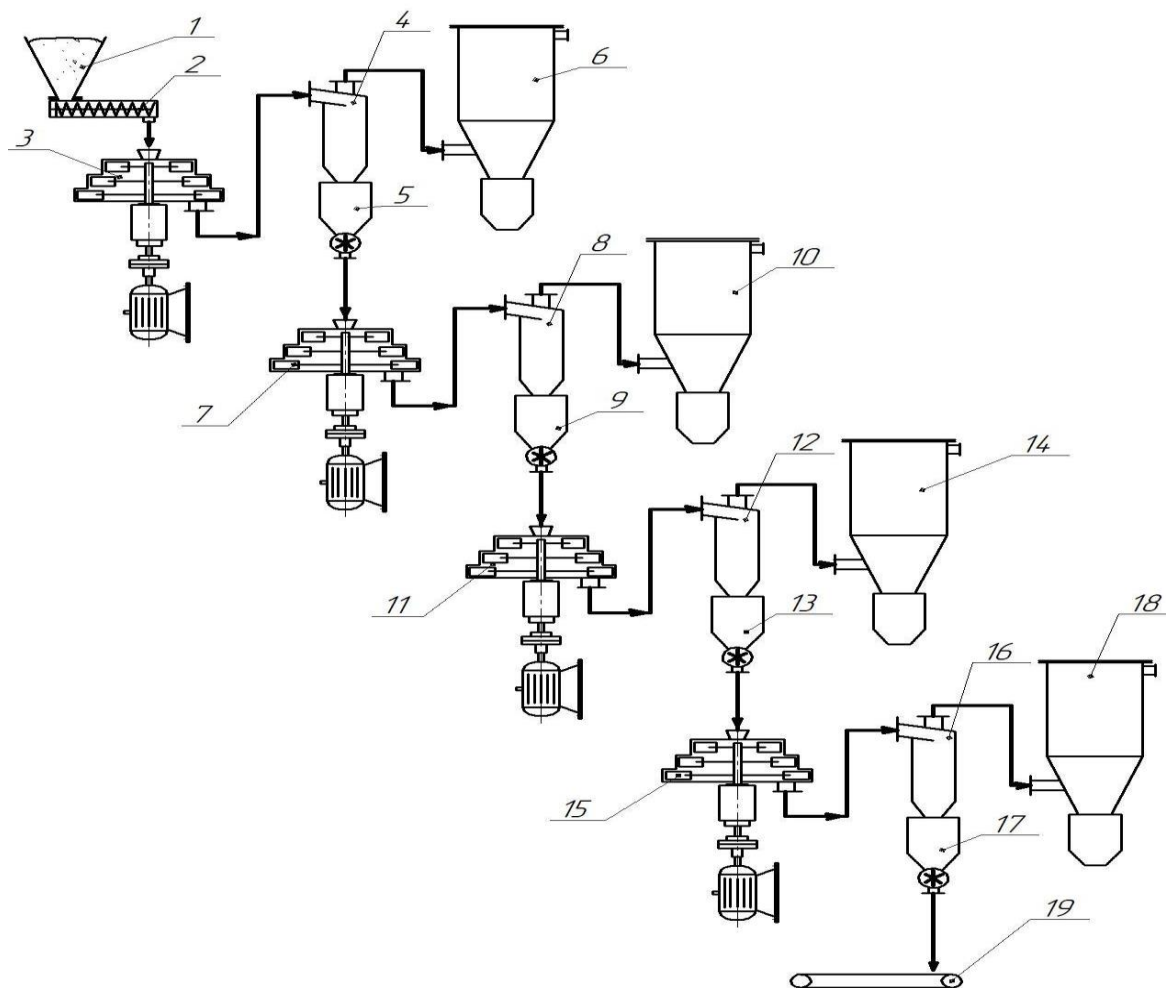


Рис. 8. Технологическая схема производства сферических частиц графита
 1 - бункер исходного материала; 2 - питатель; 3 - 3-х ступенчатая мельница;
 4, 8, 12, 16 - циклон; 5, 9, 13, 17 - сборник со шлюзовым затвором-питателем;
 6, 10, 14, 18 - фильтр; 7, 11, 15 - сфероидизатор; 19 – транспортер
 Fig. 8. Technological scheme for the production of spherical graphite particles
 1 - bunker of the source material; 2 - feeder; 3 - 3-stage mill;
 4, 8, 12, 16 - cyclone; 5, 9, 13, 17 - collection with a sluice-feeder;
 6, 10, 14, 18 - filter; 7, 11, 15 - spheroidizer; 19 - conveyor

Образующиеся сферические частицы в первом сфероидизаторе вместе с крупными не пришитыми частицами графита отделяются в циклоне 8, а микронные частицы в фильтре 10.

Полупродукт из сборника 9 циклона 8 шлюзовым затвором непрерывно подается во второй сфероидизатор 11, из которого в основном сферические частицы выгружаются в циклон 12 и далее направляются (по необходимости) в третий сфероидизатор 15, в котором происходит окончательная «пришивка» и прикатка листовых частичек графита.

Готовый сферический продукт собирается в циклоне 16 и в сборнике 17, откуда непрерывно шлюзовым затвором-питателем выгружается на транспортер 19.

Собираемый в фильтрах 6, 10, 14 и 18 графит направляется на производство коллоидно-графитовых препаратов. Новые технологии должны широко использоваться на отечественных предприятиях [11, 12].

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

1. **Pillot.** The rechargeable battery market and main trends 2014 - 2025, in: AABC Europe 2016 Advanced Automotive Battery Conference. Mainz, Germany. 2016.
2. **J.Weaving, F.Coowar, D Teagle, J.Cullen, V.Dass, P.Bindin, R.Green, W.Marklin.** Development of high energy density Li-ion batteries based on $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$, *J. Power Sources.* 97 (2001) P. 733–735.
3. **R.Yazami, J.Touzain,** *Power Sources.* 1983. 9. P. 365–371.
4. **M. Reddy, G.S. Rao, B. Chowdari.** Metal oxides and oxy-salts as anode materials for li ion batteries, *Chem. Rev.* 113 (2013). P. 5364–5457.
5. **J.W. Choi, D. Aurbach.** Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities, *Nat. Rev. Mater.* 1 (2016). P. 10613.
6. **Юдина Т.Ф., Блиничев В.Н., Братков И.В., Гущина Т.В., Мельников А.Г.** Исследование процесса сфероидизации природных графитов. Изв. вузов. *Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. № 9-10. С. 48–52.
7. **Гущина Т.В., Гущина Е.А., Колобов М.Ю., Блиничев В.Н.** Исследование мельницы ударно-отражательного действия. *Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение.* Иваново, 2020. № 3. С. 54–59.
8. **Гущина Т.В., Колобов М.Ю., Блиничев В.Н.** Повышение эффективности процесса измельчения в многоступенчатой мельнице ударно-отражательного действия. Надежность и долговечность машин и механизмов. Сборник материалов XII Всероссийской научно-практической конференции. Иваново, 15 апреля 2021. С. 207–210.
9. **Гущина Т.В., Братков И.В., Колобов М.Ю., Блиничев В.Н.** Технология и аппаратурное оформление производства высокодисперсных коллоидно-графитовых смазочных материалов. Надежность и долговечность машин и механизмов. Сборник материалов XIII Всероссийской научно-практической конференции. Иваново, 14 апреля 2022. С. 481–485.
10. **Колобов М.Ю., Гущина Т.В., Чагин О.В., Блиничев В.Н.** Энерго- и ресурсосберегающие процессы получения смазочных материалов на основе графита. Новые материалы и технологии в машиностроении: сборник научных трудов. Выпуск 35. Брянск, 2022. С. 27–29.
11. **Федосов С.В., Федосеев В.Н., Емелин В.А.** Эффективность конструкции смесительной камеры при совместной работе с воздушной теплонасосной системой теплоснабжения помещений. *Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение.* 2021. № 1 (65). С. 94–100. DOI:10.6060/snt.20216501.0012
12. **Колобова В.В., Колобов М.Ю.** Повышение эффективности применения гипсовых материалов. *Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение.* Иваново, 2021. № 4. С. 50–55.
1. **Pillot.** The rechargeable battery market and main trends 2014 - 2025, in: AABC Europe 2016 Advanced Automotive Battery Conference. Mainz, Germany. 2016.
2. **J.Weaving, F.Coowar, D Teagle, J.Cullen, V.Dass, P.Bindin, R.Green, W.Marklin.** Development of high energy density Li-ion batteries based on $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$, *J. Power Sources.* 97 (2001) P. 733–735.
3. **R.Yazami, J.Touzain,** *Power Sources.* 1983. 9. P. 365–371.
4. **M. Reddy, G.S. Rao, B. Chowdari.** Metal oxides and oxy-salts as anode materials for li ion batteries, *Chem. Rev.* 113 (2013). P. 5364–5457.
5. **J.W. Choi, D. Aurbach.** Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities, *Nat. Rev. Mater.* 1 (2016). P. 10613.
6. **Yudina T.F., Blinichev V.N., Bratkov I.V., Gushchina T.V., Melnikov A.G.** Study of the process of spheroidization of natural graphites. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N. 9-10. P. 48–52.
7. **Gushchina T.V., Gushchina E.A., Kolobov M.Yu., Blinichev V.N.** Research of a mill of shock-reflective action. *Modern science-intensive technologies. Regional application.* Ivanovo, 2020. N 3. P. 54–59.
8. **Gushchina T.V., Kolobov M.Yu., Blinichev V.N.** Improving the efficiency of the grinding process in a multi-stage impact-reflex mill. Reliability and durability of machines and mechanisms. Collection of materials of the XII All-Russian scientific-practical conference. Ivanovo, April 15, 2021. P. 207–210.
9. **Gushchina T.V., Bratkov I.V., Kolobov M.Yu., Blinichev V.N.** Technology and instrumentation for the production of highly dispersed colloidal graphite lubricants. Reliability and durability of machines and mechanisms. Collection of materials of the XIII All-Russian scientific-practical conference. Ivanovo, April 14, 2022. P. 481–485.
10. **Kolobov M.Yu., Gushchina T.V., Chagin O.V., Blinichev V.N.** Energy- and resource-saving processes for obtaining lubricants based on graphite. New materials and technologies in mechanical engineering: a collection of scientific papers. Issue 35. Bryansk, 2022. P. 27–29.
11. **Fedosov S.V., Fedoseev V.N., Emelin V.A.** Efficiency of the mixing chamber design when working together with an air heat pump system for heating premises. *Modern high-tech technologies. Regional application.* 2021. N 1 (65). P. 94-100. DOI:10.6060/snt.20216501.0012
12. **Kolobova V.V., Kolobov M.Yu.** Improving the efficiency of the use of gypsum materials. *Modern science-intensive technologies. Regional application.* Ivanovo, 2021. N 4. P. 50–55.

Поступила в редакцию 28.03.2023
Принята к опубликованию 11.05.2023

Received 28.03.2023
Accepted 11.05.2023