

Литий-иондық батареялардың қара массасын шаймалау үшін пайдаланылған кофе тұнбасынан тотықсыздандырғыш компоненттерді дайындау және экстракциялау

А. Бекмагамбетов, С. Әбдімомын*,
А. Григорьев, М. Симонов, Ф. Мальчик

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Электрохимиялық өндіріс технологиялары зертханасы, Физика-химиялық зерттеу және талдау әдістерінің орталығы, Алматы, Қазақстан

*E-mail: abdimomyn03@gmail.com

Пайдаланылған кофе тұнбасы (ПКТ) тотықсыздандырғыш белсенділігі бар органикалық қосылыстардың қолжетімді көзі болып табылады және литий-ионды батареяларды (ЛИБ) гидрометаллургиялық қайта өңдеуде пайдаланылуы мүмкін. Жұмыста пайдаланылған кофе тұнбасын дайындау, тотықсыздандырғыш белсенді компоненттерді алу және алынған экстрактты NCA-құрамды қара массаны шаймалауда қолдану зерттелді. Конвективті, вакуумдық және біріктірілген кептіру, гранулометриялық құрамның әсері, сондай-ақ экстракцияның үш әдісі – мацерация, Сокслет аппаратында экстракциялау және ультрадыбыстық экстракция (УДЭ) – салыстырылды. Біріктірілген кептіру режимі соңғы ылғалдылықты 0,5–0,8 % және пайдаланылған кофе тұнбасының 250–1000 мкм негізгі фракцияларының жоғары тотықсыздандырғыш қабілетін қамтамасыз етті. Тотықсыздандырғыш белсенді компоненттердің ең жоғары меншікті шығымы қатты және сұйық фазалар қатынасы (Қ:С) 1:40 болғанда мацерация кезінде алынды ($37,6 \pm 1,5$ мг аскорбин қышқылының эквиваленті (АҚЭ)-г⁻¹); Қ:С = 1:10 кезінде ең жоғары шығымды Сокслет аппаратында экстракциялау берді, алайда УДЭ салыстырмалы концентрациялы экстрактты 240 мин емес, 30 мин ішінде алуға мүмкіндік берді. Концентрациялаудан кейін УДЭ экстрактының тотықсыздандырғыш қабілеті 18,7 мг АҚЭ-мл⁻¹ құрады.

2 М лимон қышқылы мен ПКТ экстракты қолданылғанда шаймалау дәрежесі Ni үшін $73,5 \pm 4,3$ %, Co үшін $81,2 \pm 5,6$ % және Li үшін $98,9 \pm 2,5$ % құрады, ал тотықсыздандырғышсыз лимон қышқылында Ni және Co үшін бұл көрсеткіштер 35,1 және 33,4 % болды. Тиімділік бойынша лимон қышқылы–ПКТ экстракты жүйесі лимон қышқылы–H₂O жүйесінен (Ni үшін 90,4 %, Co үшін 91,4 %) төмен болды, бірақ тотықсыздандырғышсыз лимон қышқылымен салыстырғанда Ni және Co-ның едәуір жоғары алынуды қамтамасыз етті. Алынған нәтижелер ПКТ-ден алдын ала алынған сұйық экстрактты зерттелген NCA-құрамды қара массаны 2 М лимон қышқылымен шаймалауда биогенді тотықсыздандырғыш ретінде пайдалануға болатынын көрсетеді.

Түйін сөздер: литий-ионды батареялар; қара масса; кофе тұнбасы; экстракция; шаймалау әдісі.

Preparation and extraction of reducing agents from spent coffee grounds for leaching of lithium-ion battery black mass

A. Bekmagambetov, S. Abdimomyn*,
A. Grigoryev, M. Simonov, F. Malchik

Farabi University, Laboratory of Electrochemical Production Technologies, Center of Physical Chemical Methods of Research and Analysis, Almaty, Kazakhstan

*E-mail: abdimomyn03@gmail.com

Spent coffee grounds represent an accessible source of organic compounds with reducing activity and can potentially be used in the hydrometallurgical processing of lithium-ion batteries. This work investigates the preparation of spent coffee grounds, the extraction of reductively active components, and the application of the resulting extract in the leaching of NCA-containing black mass. Convective, vacuum, and combined drying regimes, particle-size distribution, and three extraction methods—maceration, Soxhlet, and ultrasonic extraction—were compared. The combined drying regime provided a final moisture content of 0.5–0.8 % and high reducing capacity of the main particle size fractions of spent coffee grounds (250–1000 μm). The highest specific yield of reductively active components was obtained by maceration at a solid-to-liquid ratio (S:L) of 1:40 (37.6 ± 1.5 mg ascorbic acid equivalents (AAE)-g⁻¹); at S:L = 1:10, Soxhlet extraction gave the highest yield, whereas ultrasonic extraction produced an extract of comparable concentration in 30 min instead of 240 min. After concentration, the reducing capacity of the ultrasonic extract was 18.7 mg AAE-mL⁻¹.

When 2 M citric acid with the spent coffee grounds extract was used, the leaching efficiencies reached 73.5 ± 4.3 % for Ni, 81.2 ± 5.6 % for Co, and 98.9 ± 2.5 % for Li, compared with 35.1 % and 33.4 % for Ni and Co in citric acid alone. In terms of efficiency, the citric acid–spent coffee grounds extract system was inferior to the citric acid–H₂O system (90.4 % for Ni and 91.4 % for Co), yet it provided substantially higher Ni and Co recovery compared with citric acid without a reductant. The results show that a liquid extract prepared in advance from spent coffee grounds can serve as a biogenic reductant in the leaching of the studied NCA-containing black mass with 2 M citric acid.

Keywords: lithium-ion batteries; black mass; coffee grounds; extraction; leaching method.

Подготовка и экстракция восстанавливающих компонентов из использованной кофейной гущи для выщелачивания черной массы литий-ионных батарей

А. Бекмагамбетов, С. Әбдімомын*,
А. Григорьев, М. Симонов, Ф. Мальчик

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Лаборатория технологий электрохимических производств, Центр физико-химических методов исследования и анализа, Алматы, Казахстан

*E-mail: abdimomyn03@gmail.com

Отработанная кофейная гуща (ОКГ) представляет собой доступный источник органических соединений с восстановительной активностью и потенциально может использоваться при гидрометаллургической переработке литий-ионных батарей. В работе исследованы подготовка отработанной кофейной гущи, извлечение восстановительно-активных компонентов и применение полученного экстракта при выщелачивании NCA-содержащей чёрной массы. Сопоставлены конвективная, вакуумная и комбинированная сушка, влияние гранулометрического состава, а также три метода экстракции: мацерация, экстракция в аппарате Сокслета и ультразвуковая экстракция (УЗЭ). Комбинированный режим сушки обеспечивал конечную влажность 0,5–0,8 % и высокую восстанавливающую способность основных фракций отработанной кофейной гущи размером 250–1000 мкм. Наибольший удельный выход восстановительно-активных компонентов был получен при мацерации с соотношением твёрдое:жидкое (Т:Ж) 1:40 ($37,6 \pm 1,5$ мг эквивалента аскорбиновой кислоты (ААЭ)-г⁻¹); при Т:Ж = 1:10 наибольший выход дала экстракция по Сокслету, однако УЗЭ позволила получить экстракт сопоставимой концентрации за 30 мин вместо 240 мин. После концентрирования восстанавливающая способность экстракта УЗЭ составляла 18,7 мг ААЭ-мл⁻¹.

При использовании 2 М лимонной кислоты с экстрактом ОКГ степень выщелачивания составляла $73,5 \pm 4,3$ % для Ni, $81,2 \pm 5,6$ % для Co и $98,9 \pm 2,5$ % для Li; в лимонной кислоте без восстановителя для Ni и Co она составляла 35,1 и 33,4 %. По эффективности система лимонная кислота–экстракт ОКГ уступала системе лимонная кислота–H₂O₂ (90,4 % для Ni и 91,4 % для Co), однако обеспечивала существенно более высокое извлечение Ni и Co по сравнению с лимонной кислотой без восстановителя. Результаты показывают, что жидкий экстракт ОКГ может использоваться как биогенный восстановитель при выщелачивании исследованной NCA-содержащей чёрной массы 2 М лимонной кислотой.

Ключевые слова: литий-ионные батареи; черная масса; кофейная гуща; экстракция; метод выщелачивания.



Литий-иондық батареялардың қара массасын шаймалау үшін пайдаланылған кофе тұнбасынан тотықсыздандырғыш компоненттерді дайындау және экстракциялау

А. Бекмагамбетов , С. Әбдімомын* , А. Григорьев , М. Симонов , Ф. Мальчик

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Электрхимиялық өндіріс технологиялары зертханасы, Физика-химиялық зерттеу және талдау әдістерінің орталығы, әл-Фараби даңғ. 71, Алматы 050040, Қазақстан
*E-mail: abdymomyn03@gmail.com

1. Кіріспе

Көлікті электрлендіру мен энергия сақтау жүйелерінің дамуы литий-иондық батареяларды өндіру және пайдалану көлемін ұлғайтып отыр. Соның нәтижесінде пайдаланылған батареялардың көлемі артып, оларды тиімді қайта өңдеу технологияларына деген қажеттілік күшейіп келеді [1]. ЕО 2023/1542 регламенті 2031 жылға қарай пайдаланылған ЛИБ-тен металдарды алудың мақсатты деңгейлерін белгілейді: Co, Ni, Cu және Pb үшін 95%, Li үшін 80%. Бұл талаптар тиімді қайта өңдеу технологияларын әзірлеуге қажеттілік тудырады [2,3]. Пайдаланылған ЛИБ-те критикалық маңызды металдардың негізгі көзі – қара масса. Ол анодты графит пен катодты материалдардың $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (NCA), $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC), LiCoO_2 (LCO), LiFePO_4 (LFP)) гетерогенді қоспасы болып табылады және батареяларды өңдеу өнімдерінің (Al, Cu, Fe, F және т.б.) қоспасын қамтиды [4].

Қара массаны қайта өңдеудің негізгі тәсілдерінің бірі – гидрометаллургиялық шаймалау. Ni- және Co-құрамды материалдар үшін $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}_2$ жүйесі кең қолданылады. Мұнда сүтегі асқын тотығы жоғары валентті өтпелі металдарды ерігіштігі жоғарырақ түрлерге дейін тотықсыздандыруға ықпал етеді. Мысалы, Ni-құрамды катодты материал үшін $2\text{M H}_2\text{SO}_4\text{--}0,97\text{M H}_2\text{O}_2$ жүйесінде Li, Ni және Co-тың толықтай дерлік алынуы және Mn-тің 94 % алынуы қол жеткізілді [5]. Алайда концентрлі минералды қышқылдарды қолдану ортаның коррозиялық белсенділігімен, реагенттердің жоғары шығынымен және ерітінділерді кейін бейтараптандыру қажеттілігімен байланысты [5,6].

Осыған байланысты органикалық қышқылдар мен органикалық тотықсыздандырғыштар негізіндегі жүйелерге қызығушылық артып келеді [7]. Мысалы, лимон қышқылы метал иондарын қышқылдық ерітумен қатар комплекстүзуді қамтамасыз ете алады, ал тотықсыздандырғыш енгізу Co, Ni және Mn-тің жоғары валентті түрлерінің ерітілуіне ықпал етеді. Мұндай тотықсыздандырғыштар ретінде аскорбин қышқылы, өсімдік биомассасы және ауылшаруашылық-тамақ қалдықтары, оның ішінде шай мен жеміс қалдықтары зерттелген [8-11].

Пайдаланылған кофе тұнбасы (ПКТ) ерекше қызығушылық тудырады. Бұл – көп мөлшерде түзілетін жанама өнім, әлемде жылына шамамен 6 млн тонна түзіледі [12,13]. ПКТ құрамында фенолды қосылыстар, меланоидиндер және тотықсыздандырғыш белсенділігі бар басқа органикалық компоненттер бар. Кофе қалдықтарын ЛИБ қайта өңдеуде қолдану мүмкіндігі жақында Zeng және басқалар тарапынан көрсетілді [9]. Қатты ПКТ қосу $0,2\text{M H}_2\text{SO}_4$ ортасында гидротермалдық өңдеу кезінде NCM-құрамды қара массада Co мен Mn-тің ерітілуіне ықпал етті. Сонымен бірге қатты биомассаны қолданудың бірқатар технологиялық шектеулері бар: ПКТ ерітіндіден метал иондарын сорбциялай алады, ал дисперсті органикалық фазаның болуы қатты және сұйық фазаларды кейін бөлуді қиындатады. ПКТ-нің метал иондарын сорбциялау қабілеті лигноцеллюлозалық матрицаның беттік функционалды топтарының болуымен байланысты және жақсы белгілі [14]. Сондықтан тотықсыздандырғыш белсенді компоненттерді алдын ала сұйық фазаға шығару осы факторлардың әсерін азайтып,

тотықсыздандырғышты бақыланатын мөлшерлеуді қамтамасыз ете алады. Осыған қарамастан, ПКТ-ден сұйық тотықсыздандырғыш экстракт алу және оны қара массаны шаймалауда қолдану айтарлықтай аз зерттелген. Атап айтқанда, ПКТ-ні дайындау тәсілінің, бөлшектер өлшемінің және экстракция әдісінің алынатын экстрактың тотықсыздандырғыш қабілетіне әсері, сондай-ақ оның дәстүрлі тотықсыздандырғыштармен салыстырғандағы тиімділігі іс жүзінде қарастырылмаған.

Бұл жұмыста ПКТ-ден тотықсыздандырғыш белсенді экстракт алу және оны NCA-құрамды ЛИБ қара массасын шаймалауда қолдану зерттелді. ПКТ-нің кептіру режимдері мен гранулометриялық фракциялары, сондай-ақ экстракт алудың үш әдісі – мацерация, Сокслет аппаратында экстракциялау және ультрадыбыстық экстракция – салыстырылды. Алынған экстракт лимон қышқылы ортасында тотықсыздандырғыш ретінде пайдаланылды, ал жүйенің тиімділігі $H_2SO_4-H_2O_2$ дәстүрлі шаймалаумен және лимон қышқылы- H_2O_2 жүйесімен салыстырылды.

2. Эксперимент

2.1 Зерттеуге арналған бастапқы материалдар және оларды дайындау

Пайдаланылған кофе тұнбасы (ПКТ). Бастапқы шикізат ретінде арабика мен робуста дәндерінің тұрақты қоспасын қолданатын кофеханадан жиналған пайдаланылған кофе тұнбасы алынды. ПКТ-нің бастапқы ылғалдылық массалық үлесі 58-62% құрады. Жаңа ПКТ-ні герметикалық контейнерлерге салынып, эксперименттер жүргізілгенге дейін микробиологиялық және ферментативтік өзгерістерді азайту үшін $-20^{\circ}C$ температурада сақталды. Пайдалану алдында материал ерітіліп, біріктірілді және сынаманы

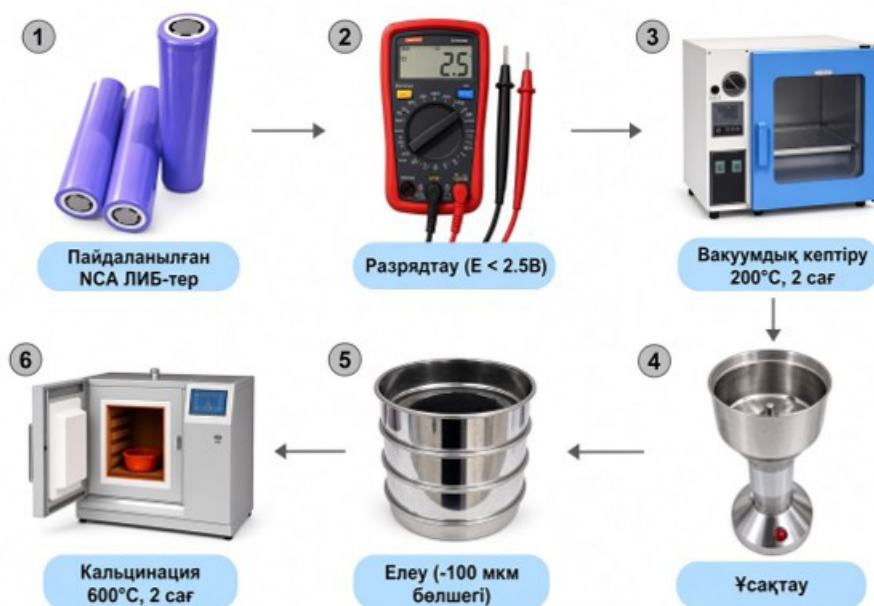
гомогендеу үшін мұқият араластырылды. Біріктірілген сынама конустау және тоқсанға бөлу арқылы әдісімен үлгі қысқартылды, содан кейін кептіру эксперименттері үшін 40,0 г өлшенді сынама іріктеп алынды.

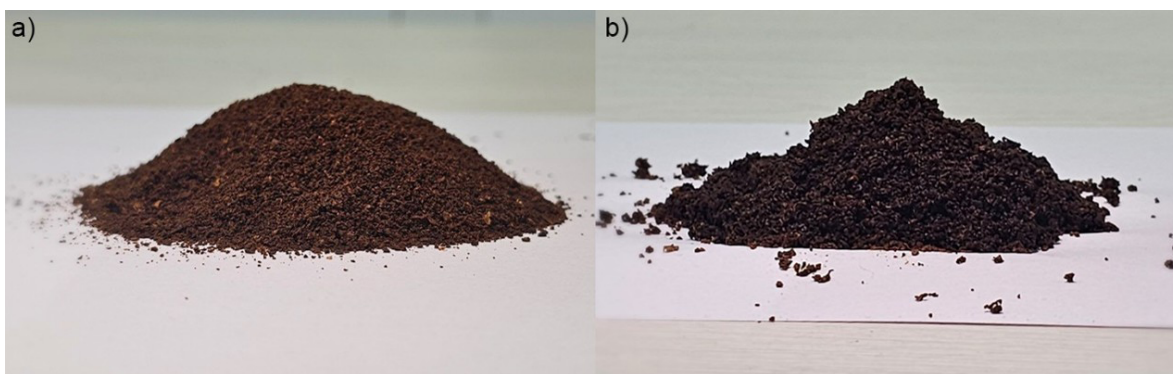
Қара масса ЛИБ қайта өңдеу кәсіпорнынан («First Recycling» зауыты, Қазақстан) алынған, NCA катодты материалы бар 18650 форматындағы пайдаланылған ЛИБ-тен бөлініп алынды. Бөлшектеу алдында элементтер батарея тестерінің (CT-4008-5V10A, Neware) көмегімен соңғы кернеу $<2,5$ В болғанша қосымша разрядталды. Разрядталған элементтер қолмен ашылып, металл корпусы мен полимерлі сепаратор электрод орамынан бөлінді. Электродты материал алдын ала кептірілді ($200^{\circ}C$, 2 сағ), содан кейін зертханалық пышақты ұсақтағышта ұнтақталып, вибрациялық елеуіш анализаторында (CISA PR-200N, CISA) 250 және 100 мкм елеуіштер арқылы фракцияланды. Негізінен қара массадан тұратын <100 мкм фракция одан әрі зерттеулерде пайдаланылды. Қара массаны алу схемасы 1-суретте берілген.

Шаймалау алдында қара массаны қалдық органикалық компоненттер мен полимерлі байланыстырғышты жою үшін ауа атмосферасында $600^{\circ}C$ температурада 2 сағат бойы термиялық өңдеуден өткізілді (SNOL, AB Omega Group). Салқындатқаннан кейін материалды гомогендеп, физика-химиялық сипаттамалауға және шаймалау эксперименттеріне пайдаланды.

2.2 ПКТ-ні кептіру

Кептіру процесінің ПКТ-нің қалдық ылғалдылығы мен ықтимал тотықсыздандырғыш қабілетіне әсерін түсіну үшін ПКТ-ні кептірудің үш режимі зерттелді: 1) кептіру шкафында $110^{\circ}C$ температурада конвективті кептіру; 2) $90^{\circ}C$ температурада вакуумдық кептіру (0,09 бар); 3) біріктірілген кептіру: $110^{\circ}C$ -та 30 мин конвективті кептіру, содан кейін





2-сурет – (а) Бастапқы ПКТ; (б) Кептіруден кейінгі ПКТ

90°C-та 60 мин вакуумдық кептіру (режим параметрлері конвективті және вакуумдық кептіру кинетикасы негізінде таңдалды, 3.1 бөлімін қараңыз). Ылғалдың массалық үлесі аналитикалық ылғалөлшегіш (Radwag MA 50.X2.IC.A) көмегімен 95 °C температурада кептіру бағдарламасы автоматты түрде аяқталғанша анықталды; ылғал мөлшерін құрал үлгінің салыстырмалы масса жоғалтуы бойынша есептеді. Кептіру кинетикасын өлшемсіз ылғалдылық құрамы (MR) арқылы сипаттады, ол (1) теңдеуі бойынша есептелді. Белгіленген уақыт сәттерінде ПКТ сынамалары алынып, әрқайсысы үшін қалдық ылғалдылықты ылғалөлшегіште жеке анықталды.

$$MR = \frac{M_t - M_e}{M_0 - M_e} \quad (1)$$

мұндағы M_0 , M_t , M_e – сәйкесінше бастапқы, ағымдағы және платодағы кептіру кезіндегі ылғалдылық.

MR(t) тәуелділіктері Ньютон, Пейдж, Мидилли, Хендерсон–Пабис, модификацияланған Хендерсон–Пабис, Томпсон және Верма үлгілерімен аппроксимацияланды [15]. Параметрлер сызықтық емес регрессия арқылы анықтады, аппроксимация сапасы R^2 бойынша бағаланды.

Кептіруден кейін ПКТ вибрациялық елеуіш анализаторында ұяшық өлшемі 1000, 500, 250 және 100 мкм елеуіштер арқылы фракцияланып, тиісті фракциялар алынды. Әр фракция герметикалық (Zip) фольгаланған пакеттерге салынып, экстракция және физика-химиялық талдау жүргізілгенге дейін -20°C температурада 24 сағаттан аспайтын уақыт сақталды. Жаңа және кептірілген ПКТ-нің сыртқы түрі 2-суретте берілген.

2.3 Металдар құрамын анықтау және олардың шаймалау дәрежесін есептеу

Зерттелетін қара массадағы негізгі металдардың мөлшері атомдық-абсорбциялық спектроскопиямен (AAC) анықталды. Массасы 1,0 г қара масса өлшендісіне бөлме температурасында 12 сағат бойы патша сұйықтығымен (15 см³, HNO₃:HCl = 1:3) шаймаланды, ерітінді сүзілді («көк

лента», 3 мкм), 500 см³-ге дейін жеткізілді және тиісті сұйылтудан кейін (x10, x100) AA-7000 (Shimadzu, Жапония) спектрометрінде талданды; Шаймалаудан кейінгі қатты қалдық сүзгіде бөлініп, жуылды, кептірілді және РФА әдісімен талданды (2.5 бөлім). Эксперименттер 3 параллельде қайталанды, олардың нәтижелері бойынша орташа мәндер келтірілген. Осы әдіспен алынған металдар концентрацияларын шаймалау дәрежесіне қайта есептеп, оларды максималды мүмкін мәндер (100 %) деп қабылдады және басқа шаймалау ерітінділерін қолданғандағы шаймалау дәрежелерін осыған қатысты есептеді:

$$q_{Me} = \frac{C_{Me} \cdot V \cdot D}{m_{BM}} \quad (2)$$

мұндағы C_{Me} – талданатын ерітіндіде анықталған металл концентрациясы, мг·мл⁻¹; V – шаймалаудан кейінгі ерітінді көлемі, мл; D – AAC-талдау алдындағы ерітіндінің сұйылту коэффициенті; m_{BM} – қара массаның бастапқы өлшенді массасы, г.

Металл шаймалау дәрежесі E_{Mei} (%) қара массадағы оның бастапқы құрамына қатысты есептелді (патша сұйықтығымен шаймалаудан кейін анықталған):

$$E_{Mei} = \frac{q_{Me}}{q_{Me,0}} \cdot 100 \quad (3)$$

мұндағы $q_{Me,0}$ – патша сұйықтығымен қышқылдық шаймалаудан кейін анықталған қара массадағы тиісті металдың бастапқы құрамы, мг·г⁻¹. Шаймалау эксперименттері 3 параллельде жүргізілді.

2.4 ПКТ-ден тотықсыздандырғыш белсенді компоненттерді экстракциялау

ПКТ-ден тотықсыздандырғыш белсенді компоненттерді алу тиімділігін салыстыру үшін экстракцияның үш әдісі қолданылды.

Мацерация. ПКТ-ден тотықсыздандырғыш белсенді компоненттерді экстракциялау үшін мацерация әдісі [15], жұмысынан бейімделді, онда процесс оңтайландырылған.

Бұл жұмыста оңтайландырылған параметрлер қолданылды: аралас еріткішке (56 көл.% этанол (70%), 9 көл.% ацетонитрил және 34 көл.% дистилденген су) Қ:С қатынасы 1:40 болатындай ПҚҚ өлшендісі қосылды. Алынған қоспа су моншасында (50°C) 60 мин бойы үздіксіз араластыру (400 айн/мин) кезінде ұсталды [15].

Ультрадыбыстық экстракция (УДЭ). УДЭ әдістемесі [16] жұмысынан бейімделді. Шикізат өлшендісі 70% сулы этанол ерітіндісімен Қ:С = 1:10 қатынасында араластырды. Ерітіндіні ультрадыбыстық ваннада 50°C температурада (жиілігі 40 кГц, қуаты 120 Вт) 30 мин ұсталды.

Сокслет аппаратында экстракция. Сокслет аппаратында экстракция әдістемесі [16] жұмысынан бейімделді. Экстракция үшін 250 мл 70%-дық сулы этанол ерітіндісі пайдаланылды. Зерттелетін ПКТ-нің 25 г массасы бар дайындалған гильзаны экстракторға орналастырып, 50 мл этанол ерітіндісі қосылды, қабылдау колбасы 200 мл этанол ерітіндісімен толтырылды (Қ:С = 1:10). Қыздыруды су моншасында еріткіш қайнағанша жүргізді. Экстракцияны алты сифондау циклі аяқталғанша жалғастырды, экстракция уақыты $\approx$ 240 мин құрады.

Алынған экстракттар «көк лента» целлюлоза-қағаз сүзгісін (кеуек өлшемі 2-3 мкм) пайдалана отырып, вакуумдық сүзу әдісімен қатты фазадан бөлініп, 4°C температурада 24 сағаттан аспайтын уақыт сақталды. Сүзілгеннен кейін алынған экстракттарды концентрлеу роторлы буландырышта буландыру арқылы жүзеге асырылды (130 айн/мин, 45°C, 200-250 мБар).

Шаймалауға арналған экстракт УДЭ әдісімен (70% этанол, Қ:С = 1:10) біріктірілген режимде кептірілген ПКТ-ден дайындалды: 100 г құрғақ ПКТ-ге 1000 мл еріткіш қосылды. Сүзілген экстракт роторлы буландырышта (130 айн/мин, 45°C, 200-250 мБар) 150 мл-ге дейін концентрленді (концентрлеу коэффициенті 6,7). 1,0 г қара масса үшін 44 мл концентрат қолданылғандықтан, бұл 29,3 г құрғақ ПКТ-ге сәйкес келеді ($44 \times 100 / 150$). Концентрлеудің тотықсыздандырығыш қабілетке әсерін тексеру үшін концентраттың бір бөлігі бастапқы көлемге дейін сұйылтылып, тотықсыздандырығыш қабілеті қайта өлшенді: 2,8 мг АҚЭ-мл⁻¹ (концентрлеуге дейін 18,7 мг АҚЭ-мл⁻¹); қабілеттің жоғалуы байқалмады.

2.5 NCA-құрамды қара массаны шаймалау

Қара масса үлгілерінің фазалық құрамын Tongda TD-3700 дифрактометрінде (Tongda, ҚХР) ұнтақтық рентгендік дифракция әдісімен (РФА) зерттеді. Өлшеулер сәулеленуін пайдалана отырып жүргізілді ($\lambda_{CuK\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA}$, $\lambda_{CuK\alpha 2} = 1,54439 \text{ \AA}$). Дифракциялық суреттер 10°-тан 90°-қа дейінгі бұрыштар диапазонында қадамымен (0,0188°) және бір қадамға сигнал жинақтау уақытымен тіркелді.

Барлық шаймалау тәжірибелері бірдей жағдайда жүргізілді: қара масса өлшендісі 1,00 г, Қ:С = 1:50 (шаймалау ерітіндісінің көлемі 50 мл), бөлме температурасында 12 сағат бойы араластырылды. Сүзуден кейін алынған ерітінді 500 см³ сыйымдылықты өлшеуіш колбаға сандық түрде ауыстырылып, дистилденген сумен белгіге дейін жеткізілді.

Зерттелетін жүйемен (лимон қышқылы + ПКТ экстракты) салыстыру үшін төрт шаймалау жүйесі қолданылды: 1) 2 М лимон қышқылы (H₃Cit) – тотықсыздандырығышсыз; 2) 2 М H₃Cit + ПКТ экстракты: H₃Cit тікелей 44 мл экстрактта ерітіліп, ерітінді 50 мл-ге дейін жеткізілді (2 М – қорытынды ерітіндінің концентрациясы); 3) 2 М H₃Cit + 5 көл.% H₂O₂; 4) 2 М H₂SO₄ + 5 көл.% H₂O₂ (қышқылдар мен тотықсыздандырығыш концентрациялары біздің алдыңғы жұмысымызда айтылған, онда осы жүйенің жоғары шаймалау дәрежелері көрсетілген [17]. Металл дәрежесінің 100% мәні ретінде патша сұйықтығымен шаймалау нәтижелері қабылданды (2.3 бөлім).

Экстракт мөлшері Ni және Co-ның тотықсыздандырығышқа стехиометриялық қажеттілігіне сүйене отырып, Ni³⁺ → Ni²⁺ және Co³⁺ → Co²⁺ шартты ауысуы кезінде есептелді (1,0 г қара массаға 5,5 ммоль e⁻); 1 моль аскорбин қышқылы 2 моль e⁻ береді деп қабылданды. АҚЭ көрсеткіші экстракттың нақты электрон стехиометриясын емес, оның тотықсыздандырығыш қабілетін салыстырмалы бағалайды, сондықтан есептеу шартты болып табылады және электрондарға нақты қажеттілікті білдірмейді. Экстракт есептік қажеттіліктің 170%-ына сәйкес мөлшерде (44 мл, 18,7 мг АҚЭ-мл⁻¹) енгізілді.

2.6 Оязу әдісімен тотықсыздандырығыш қабілетті анықтау

ПКТ экстракттарының тотықсыздандырығыш қабілетін Оязу әдісімен анықталды [18, 19]. 0,5 мл экстрактқа 1,25 мл 0,2 М фосфатты буфер (рН 6,6) және 1,25 мл 1% K₃[Fe(CN)₆] қосып, қоспаны 50°C-та 20 мин ұстады. Содан кейін 2,5 мл 10% үшхлорсірке қышқылын қосып, 3000 айн/мин жылдамдықпен 10 мин центрифугалады. Центрифугалаудан кейін 2,5 мл үстіңгі сұйықтықты алып, 2,5 мл су және 0,5 мл 0,1% FeCl₃ ерітіндісін қосып, оптикалық тығыздықты 700 нм толқын ұзындығында УК көрінетін аймақ спектрометрінде (Shimadzu uv-1900i) өлшеді.

Әдіс экстракт компоненттерінің Fe(III) құрамды гексацианоферрат комплексін тотықсыздандыруына және кейіннен қарқынды боялған өнімнің түзілуіне негізделген; оптикалық тығыздықтың артуы тотықсыздандыру қабілеттің артуына сәйкес келеді. Сандық бағалау аскорбин қышқылының калибрлеу тәуелділігі бойынша жүргізілді. Нәтижелер тиісті калибрлеуге сәйкес құрғақ кофе қалдығының грамына (мг АҚЭ/г) немесе экстракт миллилитріне (мг АҚЭ/мл) шаққандағы аскорбин эквиваленттерінің миллиграмдарымен өрнектелді.

2.7 Қолданылған реагенттер

Бұл жұмыста келесі реактивтер пайдаланылды: этанол (C₂H₅OH, 70 % сулы ерітінді), сүтегі асқын тотығы (H₂O₂, 33 мас. %), азот қышқылы (HNO₃, 65 %), тұз қышқылы (HCl, 37 мас. %), күкірт қышқылы (H₂SO₄, 98 мас. %), лимон қышқылы моногидраты (C₆H₈O₇·H₂O), ацетонитрил (CH₃CN), үшхлорсірке қышқылы (CCl₃COOH, 99,5 %), фосфатты буфер (рН = 6,6, NaH₂PO₄·2H₂O және Na₂HPO₄·12H₂O қоспасы), темір(III) хлориді (FeCl₃), калий гексацианоферраты(III) (K₃[Fe(CN)₆]). Барлық реактивтер «х.т.» квалификациясынан

төмен болмады және қосымша тазартусыз қолданылды. Барлық операцияларда дистилденген су пайдаланылды.

3. Нәтижелер және талқылау

3.1 Пайдаланылған кофе тұнбасы кептіру кинетикасы

ПКТ-ні кептіру шикізаттың ылғалдылығын стандарттау және экстракция алдында тотықсыздандырғыш қабілетін сақтау үшін қажетті алдын ала дайындау сатысы ретінде зерттелді. Кептіру режимі ылғалды жою ұзақтығына да, өсімдік шикізатындағы тотықсыздандырғыш белсенді компоненттердің құрамына да әсер етуі мүмкін [20,21]. Кинетикалық эксперименттер сәйкесінше 150 және 180 мин бойы жүргізілді, бұл ылғалдылық құрамының іс жүзінде тұрақты деңгейге шығуын бақылауға мүмкіндік береді. Өлшемсіз ылғалдылық құрамының (MR) негізгі төмендеуі алғашқы 50-60 мин ішінде байқалды, мұнда тұрақты кептіру жылдамдығы учаскесі байқалмады, содан кейін қисықтар біртіндеп плато аймағына өтті (3-сурет). Мұндай кинетикалық қисықтар пішіні бос ылғал құрамы төмендегенде ішкі массаалмасу үлесі артатын процестерге тән.

Төменірек температураға қарамастан, 90°C-тағы вакуумдық кептіру ылғалды жою жылдамдығы бойынша 110°C-тағы конвективті кептірумен салыстырмалы болды. Бұл кептіру камерасындағы қысымның төмендеуімен байланысты болуы мүмкін, ол буланудың қозғаушы күшін арттырады және судың қайнау температурасын төмендетеді.

Эксперименттік деректерді математикалық сипаттау үшін жұқа қабатты кептірудің жеті үлгісі қолданылды: Ньютон, Пейдж, Мидилли, Хендерсон–Пабис, модификацияланған Хендерсон–Пабис, Томпсон және Верма [20]. Конвективті кептіру үшін ең жоғары R^2 мәні Мидилли үлгісінде алынды ($R^2 = 0,986$). Вакуумдық кептіруде Мидилли және Пейдж үлгілері эксперименттік

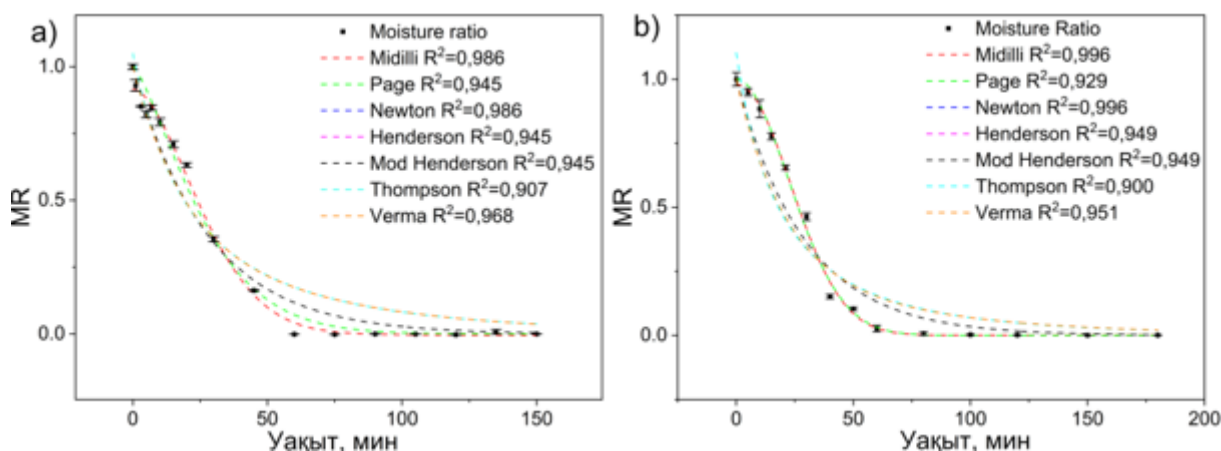
деректерді бірдей жоғары сапада сипаттайды ($R^2 = 0,996$), ал қалған үлгілер төменірек R^2 мәндерімен сипатталады (3-сурет). Мидилли үлгісі бойынша осы жағдайларда максималды кептірілген күйге жақын ылғалдылық құрамына жетудің есептік уақыты конвективті кептіру үшін 74,2 мин ($MR = 0,0081$), вакуумдық кептіру үшін 65,5 минут ($MR = 0,0150$) құрады. Эксперименттік өлшемдердің дискреттілігін ескере отырып, бұл мәндер ең алдымен екі процестің салыстырмалы ұзақтығын көрсетеді.

Ауадағы жоғары температуралық әсер ұзақтығын қысқарту және ылғалды тиімді жоюды сақтау мақсатында кейінгі эксперименттер үшін біріктірілген режим таңдалды: 110°C-та 30 мин конвективті кептіру, содан кейін 90°C-та 60 мин вакуумдық кептіру. Біріктірілген режим конвективті және вакуумдық кезеңдердің тізбегі болғандықтан, оның кинетикасы жеке зерттелмеді. Дайындалған ПКТ-нің соңғы ылғалдылығы 0,5–0,8 % құрады. Кептіру режимінің жеке гранулометриялық фракциялардың тотықсыздандырғыш қабілетіне әсері 3.2 бөлімінде қарастырылады.

3.2 ПКТ-нің гранулометриялық құрамы және жеке фракциялардың тотықсыздандырғыш қабілеті

Гранулометриялық құрамның тотықсыздандырғыш қасиеттерге әсерін бағалау үшін кептірілген ПКТ фракцияланды. Алынған әр фракцияның тотықсыздандырғыш қабілеті Оязу әдісімен анықталды (2.6 бөлім). Нәтижесінде кофе тұнбасының граммына шаққандағы аскорбин қышқылы эквиваленттерімен өрнектелді ($\text{мг АҚЭ} \cdot \text{г}^{-1}$).

ПКТ-нің гранулометриялық құрамы кептіру әдісіне айтарлықтай тәуелді (1-кесте). Зерттелген нұсқаларда материалдың негізгі бөлігі ірі 500-1000 мкм фракциясына тиесілі, ал <100 мкм бөлшектердің үлесі минималды және таралудың жалпы профиліне әлсіз әсер етеді. Конвективті кептіру кезінде ірі фракция барынша айқын басым болады: оған материалдың төрттен үші тиесілі, ал аралық кластар (1000-250 және 250-500 мкм) айтарлықтай аз үлесті (масса



3-сурет – ПКТ-ні кептіру кинетикасы: а – 110 °C-тағы конвективті режим; б – 90 °C-тағы вакуумдық кептіру. Нүктелер – эксперименттік деректер; сызықтар – жұқа қабатты кептіру үлгілерімен аппроксимация нәтижелері.

1-кесте – Конвективті, вакуумдық және біріктірілген кептіруден кейінгі ПКТ-нің гранулометриялық құрамы

ПКТ фракциясы	Фракция шығымы, %		
	Конвективті кептіру	Вакуумдық кептіру	Біріктірілген кептіру
<100 мкм	0,6	0,5	1,6
100–250 мкм	6,2	7,6	7,3
250–500 мкм	19,0	24,0	23,8
500–1000 мкм	74,3	67,9	67,4
Бастапқы үлгі	100,0	100,0	100,0

бойынша 25%) алады. Вакуумдық кептіру таралуды ұсақ кластар жағына ығыстырады: 250-500 мкм фракциясының үлесі артады, ал ірі фракцияның үлесі үштен екіден сәл ғана асатын мәнге дейін төмендейді. Біріктірілген кептіру ірі және аралық фракциялардың таралуы бойынша вакуумдық режимге жақын, бірақ <100 мкм ұсақ фракциясының шығымы конвективті кептірумен салыстырғанда үш есеге жуық жоғары.

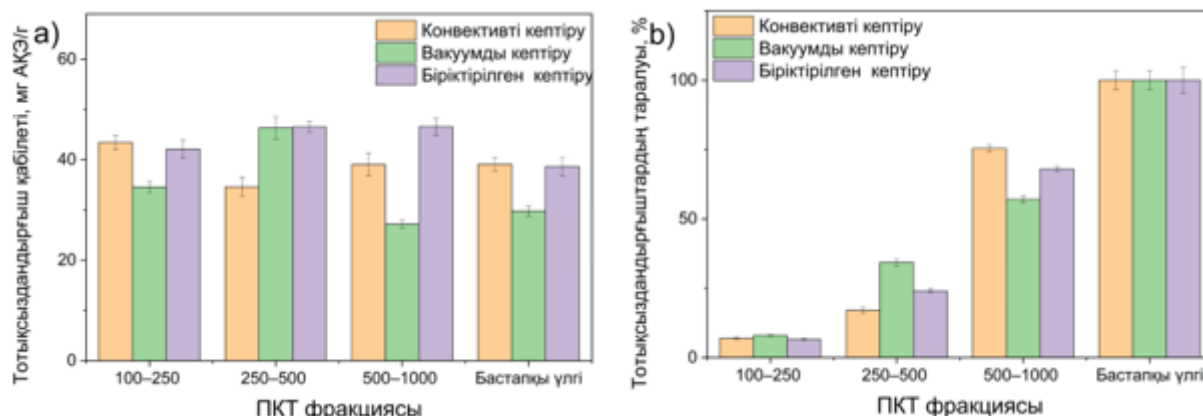
Фракциялардың тотықсыздандырғыш қабілеті бөлшектер өлшеміне де, кептіру режиміне де тәуелді болды (4-сурет). 110 °C-тағы конвективті кептіруден кейін фракциялар бойынша тотықсыздандырғыш қабілет мәндері былайша бөлінді: 100–250 мкм үшін 43,5 мг АҚЭ·г⁻¹, 250-500 мкм үшін 34,6 мг АҚЭ·г⁻¹ және 500-1000 мкм үшін 39,0 мг АҚЭ·г⁻¹. Бастапқы фракцияланбаған үлгі үшін мән 39,1 мг АҚЭ·г⁻¹ құрады. Осылайша, конвективті кептіруде массабойынша негізгі фракциялардың тотықсыздандырғыш қабілетінің айқын артуы байқалмады. 90 °C-тағы вакуумдық кептіруден кейін ең жоғары тотықсыздандырғыш қабілет 250-500 мкм фракциясында тіркелді – 46,3 мг АҚЭ·г⁻¹. 100-250 және 500-1000 мкм фракциялары үшін мәндер сәйкесінше 34,5 және 27,2 мг АҚЭ·г⁻¹ құрады, ал фракцияланбаған материал үшін – 29,8 мг АҚЭ·г⁻¹. Демек, вакуумдық кептіру кезінде тотықсыздандырғыш қабілет

гранулометриялық фракциялар бойынша барынша біркелкі емес таралған. Масса бойынша екі негізгі фракция үшін ең жоғары және бір мезгілде жақын мәндер біріктірілген кептіруден кейін алынды. 250-500 және 500-1000 мкм фракцияларының тотықсыздандырғыш қабілеті сәйкесінше 46,5 және 46,6 мг АҚЭ·г⁻¹ құрады. Ұсағырақ 100-250 мкм фракциясы үшін мән 42,1 мг АҚЭ·г⁻¹ болды. Бұл ретте біріктірілген кептіруден кейін бастапқы фракцияланбаған үлгінің тотықсыздандырғыш қабілеті 38,6 мг АҚЭ·г⁻¹ құрады.

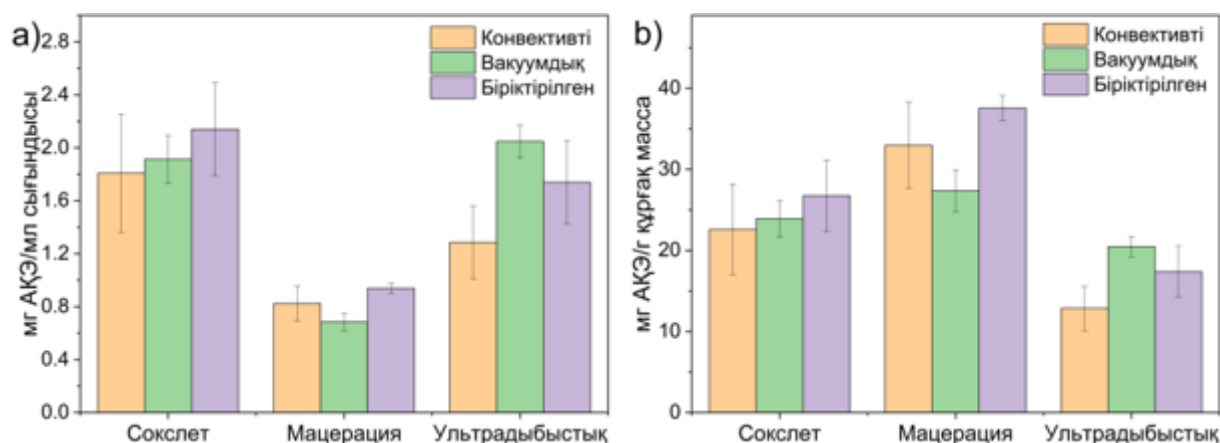
Алынған нәтижелер бөлшектер өлшемінің кішіреюі тотықсыздандырғыш қабілеттің жүйелі артуымен қатар жүрмегенін көрсетеді. Керісінше, біріктірілген кептіруден кейін жоғары мәндер зерттелетін материал массасының 90%-дан астамын құрайтын 250-1000 мкм фракцияларында сақталды. Кептіру кинетикасы мен тотықсыздандырғыш қабілеттің алынған мәндерін ескере отырып, ПКТ-ні кейінгі дайындау үшін біріктірілген кептіру режимі таңдалды.

3.3 Тотықсыздандырғыш белсенді компоненттерді экстракциялау әдістерін салыстыру

ПКТ-ден алынған сұйық тотықсыздандырғышты алу әдісін таңдау үшін Сокслет аппаратында экстракциялау, мацерация және ультрадыбыстық экстракция (УДЭ) салыстырылды. Негізгі көрсеткіштер ретінде құрғақ ПКТ-



4-сурет – ПКТ-нің тотықсыздандырғыш қабілеті: а) әртүрлі кептіру режимдеріндегі фракциялардың тотықсыздандырғыш қабілеті; б) ПКТ-нің жиынтық тотықсыздандырғыш қабілетіне гранулометриялық фракциялардың есептік үлесі



5-сурет – Әртүрлі кептіру режимдерінен кейінгі ПКТ-ден тотықсыздандырғыш белсенді компоненттерді экстракциялау әдістерін салыстыру: а – экстракттардың көлемдік тотықсыздандырғыш қабілеті, мг АҚЭ·мл⁻¹; б – меншікті шығым, мг АҚЭ·г⁻¹ бастапқы ПКТ

нің мг АҚЭ·г⁻¹ түрінде өрнектелген тотықсыздандырғыш белсенді компоненттердің меншікті шығымы және алынған экстрактың көлемдік тотықсыздандырғыш қабілеті, мг АҚЭ·мл⁻¹ пайдаланылды (5-сурет).

Қ:С = 1:40 болғанда ең жоғары меншікті шығым мацерация кезінде алынды және ПКТ-нің алдын ала кептіру режиміне байланысты 27,4-37,6 мг АҚЭ·г⁻¹ құрады. Максималды мән $37,6 \pm 1,5$ мг АҚЭ·г⁻¹ біріктірілген кептіруден кейін байқалды. Алайда экстрагент: ПКТ қатынасының жоғары болуына (40:1) байланысты экстракттардың көлемдік тотықсыздандырғыш қабілеті салыстырмалы түрде төмен болып қалды – 0,7-0,9 мг АҚЭ·мл⁻¹. Бұл шаймалау жүйесіне берілген мөлшердегі тотықсыздандырғышты енгізу үшін қажетті экстракт көлемін арттырады. Экстракция уақыты 60 мин құрады. Сокслет аппаратында экстракциялау меншікті шығымды 22,6-26,8 мг АҚЭ·г⁻¹ және экстрактың жоғары көлемдік тотықсыздандырғыш қабілетін – 1,8-2,1 мг АҚЭ·мл⁻¹ қамтамасыз етеді. Сонымен қатар процесс ұзақтығы 240 мин құрады, бұл басқа екі әдістің ұзақтығынан айтарлықтай асып түсті және экстракцияланатын компоненттерге термиялық әсер уақытын арттырды. 50°С-та 30 мин бойы УДЭ кезінде меншікті шығым 12,9-20,5 мг АҚЭ·г⁻¹, ал экстракттардың көлемдік тотықсыздандырғыш қабілеті 1,3-2,1 мг АҚЭ·мл⁻¹ құрады. Осылайша, Қ:С = 1:40 кезіндегі мацерациямен салыстырғанда меншікті шығымы төменірек болса да, УДЭ айтарлықтай қысқа уақытта көлем бірлігіне шаққанда жоғары тотықсыздандырғыш қабілеті бар экстракт алуға мүмкіндік берді.

Мацерация әдісінің Қ:С қатынасына тәуелділігін бағалау үшін қосымша тәжірибелер Қ:С = 1:10 кезінде жүргізілді. Бұл жағдайда меншікті шығым 9,8-13,3 мг АҚЭ·г⁻¹, ал экстракттардың көлемдік тотықсыздандырғыш қабілеті 0,9-1,0 мг АҚЭ·мл⁻¹ құрады (кептіру режиміне байланысты),

яғни Қ:С = 1:40 кезіндегі мәндерден (27,4-37,6 мг АҚЭ·г⁻¹) айтарлықтай төмен. Бірдей Қ:С = 1:10 кезінде мацерацияның меншікті шығымы Сокслет (22,6-26,8 мг АҚЭ·г⁻¹) әдісінен төмен, ал УДЭ (12,9-20,5 мг АҚЭ·г⁻¹) әдісінің деңгейінде немесе одан төмен болды. Демек, мацерацияның жоғары шығымы Қ:С = 1:40 кезінде еріткіштің көп мөлшерімен (40 мл·г⁻¹) байланысты.

Әдістерді қосымша салыстыру үшін экстрагент шығыны мен экстракция уақыты бағаланды. Мацерация Қ:С = 1:40 кезінде тотықсыздандырғыш белсенді компоненттердің ең жоғары шығымын қамтамасыз етті, бірақ еріткіштің ең үлкен көлемін талап етті, экстракция уақыты 60 мин болды. УДЭ мацерациямен салыстырғанда екі есе қысқа, Сокслет аппаратындағы экстракциямен салыстырғанда айтарлықтай қысқа ұзақтықпен сипатталды, бұл ретте еріткіш шығыны мацерацияға қарағанда едәуір төмен болды. Сокслет аппаратында экстракциялау еріткіш шығыны УДЭ-мен бірдей болды, алайда процестің едәуір ұзақ уақытын талап етті.

Көрсеткіштер жиынтығын ескере отырып, одан әрі жұмыс үшін УДЭ таңдалды. Концентрациялаудан кейін алынған экстрактың тотықсыздандырғыш қабілеті $18,7 \pm 0,2$ мг АҚЭ·мл⁻¹ құрады. Концентрат кейінгі шаймалау эксперименттерінде пайдаланылды.

3.4 Қара массаны салыстырмалы шаймалау

РФА деректері бойынша бастапқы қара масса графит фазасын және NCA типті катодты компонентке сәйкес келетін қабатты оксидті материалды қамтыды. Графиттің болуы электрод массасының анодтық құрамдас бөлігімен байланысты, ал қабатты фазаның рефлекстері $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ -нің болуымен сәйкес келеді.

Термиялық өңдеуден кейін үлгінің сапалық фазалық құрамы сақталды, алайда жеке дифракциялық рефлекстердің салыстырмалы қарқындылықтары өзгерді.

Атап айтқанда, (003) және (104) жазықтықтарынан шағылысу қарқындылықтарының қатынасы 2,5-тен 1,5-ке дейін төмендеді, бұл қабатты құрылымдағы катиондардың қайта бөлінуін көрсетеді [22, 23]. Мұндай әсер қыздыру кезінде катиондық позициялардың ішінара ретсізденуімен және материалдың бір бөлігінің шпинельді фазаға жақын құрылымдық күйге өтуімен байланысты болуы мүмкін; шпинельді фазаның (Fd-3m) рефлекстері қабатты оксидтің (R-3m) рефлекстерімен беттесетіндіктен, бұл түрлену жеке рефлекстер бойынша ажыратылмайды [24]. Термиялық өңдеу сонымен қатар электролиттің қалдық компоненттері мен полимерлі байланыстырғышты жоюға ықпал етеді. Бұл бөлшектер бетіндегі органикалық заттардың үлесін төмендетеді және кейінгі шаймалау кезінде катодты материалдың ерітіндімен жанасуын жеңілдетеді. Сонымен қатар қыздырудан кейінгі дифракциялық суреттің өзгеруін NCA-материалдың толық фазалық түрленуі ретінде түсіндіруге болмайды: қабатты катодты фазаның негізгі рефлекстері сақталады, ал байқалатын өзгерістер қара массаның құрылымдық біртекті еместігін және кристалдық тордың термиялық индукцияланған ішінара ретсізденуін көрсетеді.

Ni және Co-ның тотығу дәрежелері термиялық өңдеуден кейін тікелей (РФЭС, XANES) анықталмады. Стехиометриялық $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ үшін электрбейтараптылық шартынан (Li^+ , Al^{3+} , Co^{3+} және O^{2-}) Ni-дің орташа формальды тотығу дәрежесі +3 болады, бұл әдебиеттегі NCA-ның Ni^{3+} және Co^{3+} күйлері туралы деректерге сәйкес келеді [25]. Қыздыру кезінде қабатты фазаның шпинельге жақын күйге ішінара өтуі Ni^{3+} -тің бір бөлігінің Ni^{2+} -ке дейін тотықсыздануымен қатар жүруі

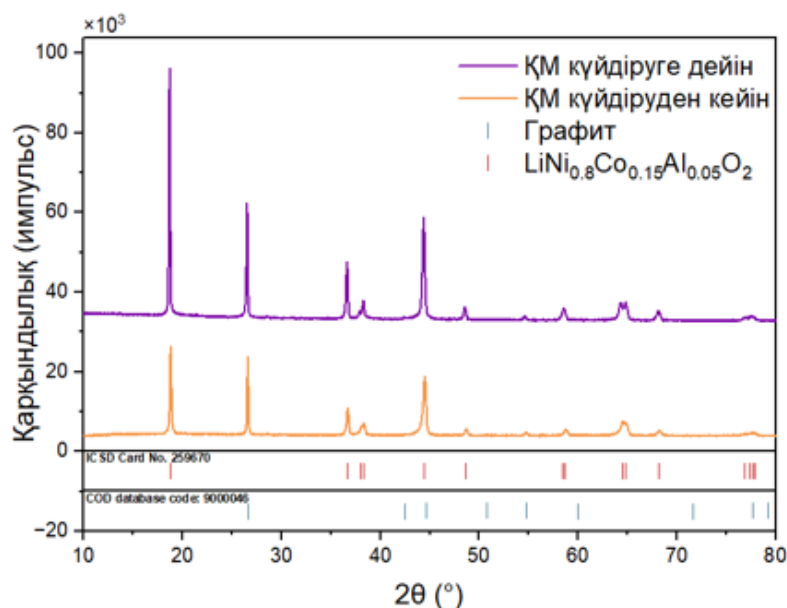
мүмкін, сондықтан тотықсыздандырғыш қажеттілігін есептеуде қабылданған +3 болжамы электрондарға қажеттіліктің шартты (жоғарғы) бағасын береді [26].

РФА нәтижелері зерттелетін материалда никель-, кобальт- және алюминийқұрамды NCA катодты фазасы графит анодтық құрамдас бөлігімен бірге болатынын растайды. Мұндай фазалардың үйлесімі пайдаланылған ЛИБ-ті механикалық өңдеуден кейін алынған қара масса құрамына сәйкес келеді және Ni мен Co-ны ерітіндіге ауыстыру үшін тотықсыздандырғыш шаймалау қажеттілігін анықтайды.

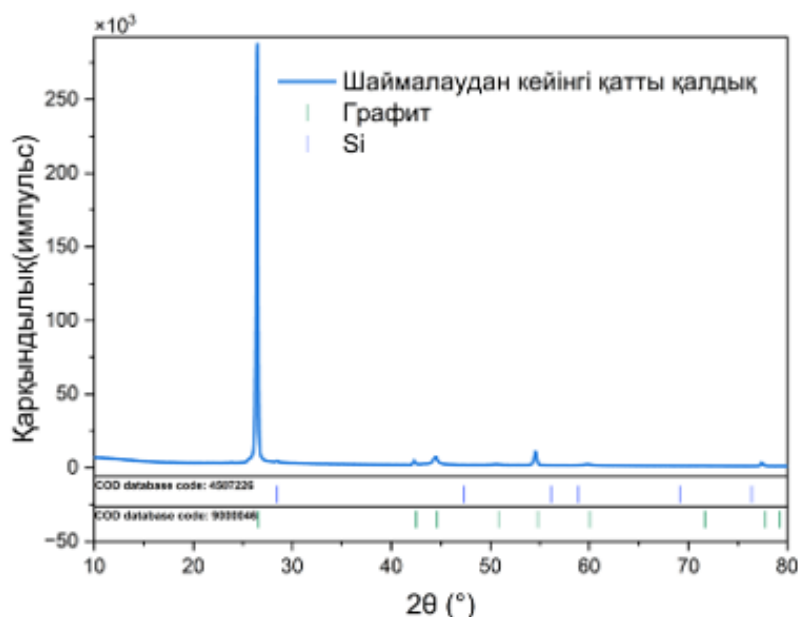
Патша сұйықтығымен шаймалау қара массадағы металдардың жалпы мөлшерін анықтаудың аналитикалық процедурасы ретінде қолданылады. Шаймалаудан кейінгі қатты қалдықтың дифрактограммасында тек графиттің рефлекстері байқалды, NCA фазасының рефлекстері анықталмады (7-сурет); бұл РФА-ның анықтау шегінде металдардың толық ашылғанын көрсетеді және шаймалау дәрежесін есептеуде осы мөлшерді 100 % деп қабылдауға негіз болады. Патша сұйықтығымен шаймалаудан кейін AAC әдісімен анықталған металдар мөлшері 2-кестеде келтірілген.

2-кесте – Патша сұйықтығымен шаймалаудан кейінгі қара массадағы металдар мөлшері (AAC)

Металл	Мөлшері, мг·г ⁻¹
Ni	272,1
Co	51,3
Li	52,2



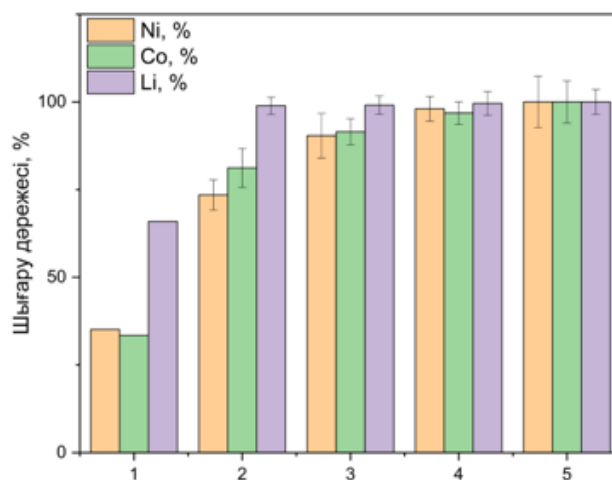
6-сурет – Пайдаланылған ЛИБ қара массасының күйдіруге дейінгі және күйдіруден кейінгі РФА суреті



7-сурет – Патша сұйықтығымен шаймалаудан кейінгі қатты қалдықтың РФА дифрактограммасы

ПКТ экстрактының тиімділігін бағалау үшін оның қара массаны шаймалаудағы әсерін тотықсыздандырғышсыз лимон қышқылы ерітіндісімен, лимон қышқылы– H_2O_2 және H_2SO_4 – H_2O_2 жүйелерімен салыстырылды, ал патша сұйықтығымен шаймалау нәтижелері 100% деп қабылданды (8-сурет). Тотықсыздандырғыш мөлшері бастапқы қара массадағы Ni және Co құрамына ($272,1$ және $51,3 \text{ мг·г}^{-1}$) сүйене отырып есептелді; Li мөлшері $52,2 \text{ мг·г}^{-1}$ құрады (2-кесте). Есептеу кезінде шартты түрде Ni^{3+} және Co^{3+} сәйкесінше Ni^{2+} және Co^{2+} -ға дейін тотықсыздануы қабылданды, бұл $1,0 \text{ г}$ қара массаға $5,5 \text{ ммоль е}^-$ есептік қажеттілігіне сәйкес келді. Есептеуде 1 моль аскорбин қышқылы 2 моль е^- береді деп қабылданды; бұл шартты бағалау. ПКТ экстракты есептік стехиометриялық электрон қажеттілігінің $170 \text{ \%}$ -ына сәйкес мөлшерде енгізілді ($70 \text{ \%}$ артық), экстракт көлемі 44 мл құрады.

Тек лимон қышқылымен шаймалау Ni және Co-ның салыстырмалы түрде төмен алынуын қамтамасыз етті – сәйкесінше $35,1$ және $33,4\%$, ал Li бөлініп алу дәрежесі $65,9\%$ -ға жетті. ПКТ экстрактын қосу зерттелген барлық металдардың бөлініп алуын айтарлықтай арттырды: Ni үшін $73,5 \pm 4,3\%$, Co үшін $81,2 \pm 5,6\%$ және Li үшін $98,9 \pm 2,5\%$ -ға дейін. Осылайша, экстракт енгізу тотықсыздандырғышсыз лимон қышқылымен салыстырғанда Ni және Co алынуын сәйкесінше $38,4$ және $47,7$ пайыздық пунктке арттырды. Неғұрлым жоғары мәндер H_2O_2 пайдалану кезінде алынды. Лимон қышқылы– H_2O_2 жүйесінде Ni және Co бөлініп алынуы сәйкесінше $90,4 \pm 6,3$ және $91,4 \pm 3,8\%$, ал Li – $99,1 \pm 2,6\%$ құрады, бұл әдеби деректермен салыстырмалы [27]. H_2SO_4 – H_2O_2 жүйесі зерттелген металдардың толықтай дерлік шаймалануын қамтамасыз етті: $98,0 \pm 3,5\%$ Ni, $96,8 \pm 3,3\%$ Co және $99,6 \pm 3,4\%$ Li [5].



8-сурет – Әртүрлі шаймалау жүйелерімен пайдаланылған ЛИБ қара массасынан Ni, Co және Li алыну дәрежесі: 1 – лимон қышқылы; 2 – лимон қышқылы + ПКТ экстракты; 3 – лимон қышқылы + H_2O_2 ; 4 – H_2SO_4 + H_2O_2 ; 5 – патша сұйықтығымен шаймалау

Алынған нәтижелер тотықсыздандырғыш енгізудің негізгі әсері Ni және Co үшін байқалатынын көрсетеді, ал Li лимон қышқылының өзі қатысуында ерітіндіге тиімді ауысады және H_2O_2 немесе ПКТ экстракты қосылғаннан кейін толықтай дерлік алынуға жетеді. Экстракт қатысуында Ni және Co алынуының артуы ПКТ-ден алынған тотықсыздандырғыш белсенді компоненттердің қара массаның катодты фазасын ерітуге қатысуын көрсетеді.

ПКТ экстракты Ni және Co алыну дәрежесі бойынша H_2O_2 -ден төмен болса да, тотықсыздандырғышсыз лимон қышқылымен салыстырғанда тиімділікті айтарлықтай арттырды және Li-дің іс жүзінде сандық алынуын қамтамасыз етті. Осылайша, ПКТ-нің сұйық экстракты зерттелген NCA-құрамды қара массаны 2 М лимон қышқылымен шаймалау жағдайында H_2O_2 -нің жартылай алмастырушысы ретінде қарастырылуы мүмкін.

4. Қорытынды

Жұмыста биогенді текті қалдық – пайдаланылған кофе тұнбасын ЛИБ қара массасын шаймалау үшін тотықсыздандырғыш белсенді компоненттер көзі ретінде пайдалану мүмкіндігі зерттелді. ПКТ-ні кептіру режимі оның тотықсыздандырғыш қабілетіне әсер ететіні көрсетілді. Біріктірілген кептіру 0,5-0,8% соңғы ылғалдылықты және 250-1000 мкм негізгі гранулометриялық фракциялардың жоғары тотықсыздандыру қабілетінің сақталуын қамтамасыз етті.

Экстракция әдістерін салыстырғанда тотықсыздандырғыш белсенді компоненттердің ең жоғары меншікті шығымы мацерация кезінде $K:C = 1:40$ болғанда алынды – $37,6 \pm 1,5$ мг АҚЭ·г⁻¹ дейін, ал бірдей $K:C = 1:10$ кезінде ең жоғары шығымды Сокслет аппаратында экстракциялау берді ($22,6\text{--}26,8$ мг АҚЭ·г⁻¹). Ультрадыбыстық экстракция 30 мин ішінде (Сокслет аппаратында 240 мин) Сокслет әдісімен салыстырмалы, ал мацерациямен салыстырғанда жоғары көлемдік тотықсыздандырғыш қабілеті бар экстракт алуды қамтамасыз етті. Ультрадыбыстық экстракция әдісімен алынған және концентрацияланған экстрактың тотықсыздандырғыш қабілеті $18,7$ мг АҚЭ·мл⁻¹ құрады.

2 М лимон қышқылында ПКТ экстрактын қолдану Ni үшін $73,5 \pm 4,3\%$, Co үшін $81,2 \pm 5,6\%$ және Li үшін $98,9 \pm 2,5\%$ шаймалау дәрежесіне жетуге мүмкіндік берді. Тотықсыздандырғышсыз лимон қышқылымен салыстырғанда Ni және Co шаймалау дәрежесі сәйкесінше 38,4 және 47,7 пайыздық пунктке артты, алайда лимон қышқылы- H_2O_2 жүйесінен (Ni үшін $90,4 \pm 6,3\%$, Co үшін $91,4 \pm 3,8\%$) төмен болды. Алынған нәтижелер ПКТ-ден алдын ала бөлінген сұйық экстракты зерттелген NCA-құрамды қара массаны 2 М лимон қышқылымен шаймалауда ($K:C = 1:50$, бөлме температурасы, 12 сағ) биогенді тотықсыздандырғыш ретінде пайдалануға болатынын көрсетеді. Басқа типтегі қара массалар мен шаймалау жағдайлары үшін қосымша зерттеулер қажет.

CRedit авторлық үлес мәлімдемесі

А. Бекмагамбетов: жазу – бастапқы нұсқа, әдістеме, зерттеу, тұжырымдау. С. Әбдімомын: жазу – шолу және редакциялау, жазу – бастапқы нұсқа, әдістеме, зерттеу, тұжырымдау. А. Григорьев: визуализация, әдістеме, зерттеу, тұжырымдау. М. Симонов: әдістеме, зерттеу.

Ф. Мальчик: жазу – шолу және редакциялау, жетекшілік, тұжырымдау, жобаны басқару, қаржыландыруды қамтамасыз ету.

Мүдделер қақтығысы

Авторлар осы мақалада баяндалған жұмысқа әсер етуі мүмкін белгілі бәсекелес қаржылық мүдделер немесе жеке қарым-қатынастар жоқ екенін мәлімдейді.

Алғыс

Бұл жұмыс Қазақстан Республикасы ғылым және жоғары білім министрлігінің грантымен қаржыландырылды (грант №BR27198753).

Әдебиеттер

- Grand View Research (2026) Lithium-ion Battery Recycling Market Size, Share & Trends Analysis Report, 2026-2033
- Kresse C, Bookhagen B, Buarque Andrade L, Frenzel M (2025) Recycling 10:122. <http://doi.org/10.3390/recycling10040122>
- European Parliament and Council (2023) Regulation (EU) 2023/1542 of the European Parliament and of the Council of 12 July 2023 concerning batteries and waste batteries, amending Directive 2008/98/EC and Regulation (EU) 2019/1020 and repealing Directive 2006/66/EC.
- Donnelly L, Pirrie D, Power M, Corfe I, Kuva J, Lukkari S, et al. (2023) Recycling 8:59. <http://doi.org/10.3390/recycling8040059>
- Yang Y, Lei S, Song S, Sun W, Wang L (2020) Waste Manag 102:131–138. <http://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.09.044>
- Biswal BK, Zhang B, Thi Minh Tran P, Zhang J, Balasubramanian R (2024) Chem Soc Rev 53:5552–5592. <http://doi.org/10.1039/D3CS00898C>
- Musariri B, Akdogan G, Dorfling C, Bradshaw S (2019) Miner Eng 137:108–117. <http://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.03.027>
- Chen X, Luo C, Zhang J, Kong J, Zhou T (2015) ACS Sustain Chem Eng 3:3104–3113. <http://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01000>
- Zeng L, Shen H, Huang H, Zhang W (2026) Waste Manag 219:115571. <http://doi.org/10.1016/j.wasman.2026.115571>
- Wu Z, Soh T, Chan JJ, Meng S, Meyer D, Srinivasan M, et al. (2020) Environ Sci Technol 54:9681–9692. <http://doi.org/10.1021/acs.est.0c02873>
- Pant D, Dolker T (2017) Waste Manag 60:689–695. <http://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.09.039>
- Ungureanu N, Vlăduț N-V (2026) Sustainability 18:4127. <http://doi.org/10.3390/su18084127>
- Švecová T, Bobková A, Demianová A, Bobko M, Mesárošová A, Jurčaga L, et al. (2025) J Microbiol Biotechnol Food Sci e12112. <http://doi.org/10.55251/jmbfs.12112>
- Pyrzyska K (2026) Materials 19:1720. <http://doi.org/10.3390/ma19091720>

- 15 Zouari Ayadi D, Akermi S, Chaari M, Elhadeff K, Abdelhdi C, Jlaiel L, et al. (2025) Food Biosci 71:107113. <http://doi.org/10.1016/j.fbio.2025.107113>
- 16 Gligor O, Clichici S, Moldovan R, Muntean D, Vlase A-M, Nadăș GC, et al. (2023) Plants 12:712. <http://doi.org/10.3390/plants12040712>
- 17 Tazhibayeva A, Tanash A, Zhigalenok Y, Abdimomyn S, Malik S, Zhumadil K, et al. (2025) RSC Adv 15:42450–42459. <http://doi.org/10.1039/D5RA06474K>
- 18 Işıl Berker K, Güçlü K, Tor İ, Demirata B, Apak R (2010) Food Anal Methods 3:154–168. <http://doi.org/10.1007/s12161-009-9117-9>
- 19 Oyaizu M (1986) Jpn J Nutr Diet 44:307–315. <http://doi.org/10.5264/eiyogakuzashi.44.307>
- 20 Erbay Z, Icier F (2010) Crit Rev Food Sci Nutr 50:441–464. <http://doi.org/10.1080/10408390802437063>
- 21 Osorio-Arias J, Delgado-Arias S, Cano L, Zapata S, Quintero M, Nuñez H, et al. (2020) Waste Biomass Valorization 11:5015–5026. <http://doi.org/10.1007/s12649-019-00793-9>
- 22 Tham NN, Zhang J, Tan HR, Wang W, Sng A, Hnin YYK, et al. (2026) ACS Appl Mater Interfaces 18:3696–3704. <http://doi.org/10.1021/acsmi.5c15726>
- 23 Charbonneau V, Larouche F, Amouzegar K, Vijh A, Soucy G, Veilleux J (2025) J Power Sources Adv 36:100193. <http://doi.org/10.1016/j.powera.2025.100193>
- 24 Hou D, Xu Z, Yang Z, Kuai C, Du Z, Sun C-J, et al. (2022) Nat Commun 13:3437. <http://doi.org/10.1038/s41467-022-30935-y>
- 25 Mellin M, Mokhtarpour M, Mohseni E, Phillips R, Cherkashinin G, Jaegermann W, et al. (2025) J Mater Chem A 13:42463–42477. <http://doi.org/10.1039/D5TA02948A>
- 26 Bak S-M, Hu E, Zhou Y, Yu X, Senanayake SD, Cho S-J, et al. (2014) ACS Appl Mater Interfaces 6:22594–22601. <http://doi.org/10.1021/am506712c>
- 27 Mulimbayan F, Reguyal F, Zhang W, Cao P (2026) ACS Sustain Chem Eng 14:11764–11772. <http://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6c00069>

Авторлар туралы мәлімет:

А. Бекмагамбетов – инженер-зерттеуші, Электрохимиялық өндіріс технологиялары зертханасы, Физика-химиялық зерттеу және талдау әдістерінің орталығы, Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті (Алматы, Қазақстан; e-mail: amirhanbekmagambetov707@gmail.com);

С. Әбдімомын – ғылыми қызметкер, PhD докторанты, Электрохимиялық өндіріс технологиялары зертханасы, Физика-химиялық зерттеу және талдау әдістерінің орталығы, Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті (Алматы, Қазақстан; e-mail: abdimomyn03@gmail.com);

А. Григорьев – инженер-зерттеуші, Электрохимиялық өндіріс технологиялары зертханасы, Физика-химиялық зерттеу және талдау әдістерінің орталығы, Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті (Алматы, Қазақстан; e-mail: artur.grigoryev8@gmail.com);

М. Симонов – инженер-зерттеуші, Электрохимиялық өндіріс технологиялары зертханасы, Физика-химиялық зерттеу және талдау әдістерінің орталығы, Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті (Алматы, Қазақстан; e-mail: mikl.sim2004@gmail.com);

Ф. Мальчик – зертхана меңгерушісі, Электрохимиялық өндіріс технологиялары зертханасы, Физика-химиялық зерттеу және талдау әдістерінің орталығы, Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті (Алматы, Қазақстан; e-mail: fedor.malchik@kaznu.edu.kz).