



بررسی عوامل لیچینگ مختلف در فرایند لیچینگ بازیابی فلزات ارزشمند از باتری‌های لیتیوم یونی مصرفی

حسن قلی پور خطیر^۱، الهام امیدبخش امیری^۲

^۱ گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی و فناوری، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران : hasanqolipour55@gmail.com

^۲ گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی و فناوری، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران : e.omidbakhsh@umz.ac.ir

چکیده

با توجه به محدودیت منابع اولیه و طبیعی فلزی در کشور، افزایش روز افزون پسماندهای الکتریکی و از سمت دیگر بروز مشکلات زیست‌محیطی، بازیابی باتری‌های لیتیوم یونی مصرفی ضروری است. بازیابی هیدرومتالورژیکی از پرکاربردترین و ساده‌ترین روش‌های مورد استفاده در بازیابی چنین پسماندهایی محسوب می‌شود. فرایند لیچینگ از مهم‌ترین مراحل بازیابی در روش هیدرومتالورژی بشمار می‌رود که این فرایند، به پارامترهایی نظیر عامل لیچینگ مناسب، مدت زمان و دمای فرایند و غیره بستگی دارد. در این پژوهش به بررسی عوامل لیچینگ مختلف در فرایند لیچینگ بازیابی فلزات ارزشمند از باتری‌های لیتیوم یونی مصرفی پرداخته می‌شود.

واژه‌های کلیدی: باتری‌های لیتیوم یونی، بازیابی، هیدرومتالورژیکی، لیچینگ، عامل سبز.

۱. مقدمه

امروزه اتمام منابع سوخت فسیلی و مشکلات زیست‌محیطی زمینه را برای استفاده از منابع انرژی تجدیدپذیر مانند باتری‌ها، سلول‌های خورشیدی و پیل‌های سوختی فراهم کرده است. باتری‌ها متشکل از یک یا چند سل الکتروشیمیایی با قابلیت تبدیل انرژی شیمیایی به الکتریکی بوده و یک منبع انرژی رایج در بسیاری از کاربردهای صنعتی و خانگی محسوب می‌شوند (۱). قسمت عمده‌ی ساختار باتری‌ها از دو قسمت اصلی آند و کاتد تشکیل شده است که در قسمت کاتد باتری فلزاتی ارزشمند نظیر لیتیوم، کبالت، نیکل و منگنز وجود دارد. در میان باتری‌های قابل شارژ، باتری‌های لیتیوم یونی با توجه به ویژگی‌های منحصر به فرد نظیر عمر مفید طولانی، ظرفیت بالا، دمای کارکرد بالا و زمان شارژ کوتاه مورد توجه بسیاری از صنایع قرار گرفته‌اند، از این رو امروزه در بسیاری از وسایل الکترونیکی مانند گوشی تلفن همراه، لپ‌تاپ‌ها، تبلت‌ها و همچنین به تازگی به عنوان منبع ذخیره انرژی در اتومبیل‌ها و موتورسیکلت‌ها از این باتری‌ها استفاده می‌شود (۱). در اثر چرخه‌ی شارژ و دشارژ باتری‌های لیتیوم یونی بازدهی آنها به مرور زمان کاهش یافته و به باتری‌های فرسوده تبدیل می‌شوند. باتری‌های فرسوده لیتیوم یونی به عنوان ضایعات ارزشمندی شناخته می‌شوند و بازیابی آنها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است (۲).

بازیابی باتری‌های لیتیوم یونی، از دیدگاه‌های مختلف دارای اهمیت می‌باشد، افزایش تولید سالانه باتری‌های لیتیوم یونی و به دنبال آن، افزایش ضایعات این باتری‌ها، توجه‌ها را به سمت توسعه‌ی فرایندهای بازگردانی باتری‌های لیتیوم یونی سوق داده است، آمار و داده‌های سازمان ملل نیز گویای این حقیقت است: در سال ۲۰۲۰ مقدار و وزن باتری‌های دور ریخته شده از مرز ۲۵ میلیارد سل و ۵۰۰ هزار تن خواهد گذشت (۳). همچنین این نکته حائز اهمیت است که ۳۵ درصد لیتیوم و ۲۵ درصد کبالت تولید شده در سراسر جهان در ساخت باتری‌های لیتیوم یونی استفاده می‌شود. اهمیت دیگر این موضوع به بحث سلامت جان انسان و محیط زیست مربوط می‌شود، باتری‌های لیتیوم یونی دارای فلزات سمی هستند و عدم بازیابی موارد رها شده در طبیعت می‌تواند باعث تأثیر نامطلوب بر سلامت انسان شود. اگرچه کبالت به عنوان فلز سمی محسوب نمی‌شود اما در طولانی مدت می‌تواند بر روی سیستم عصبی تأثیرگذار باشد. بازگردانی باتری‌های لیتیوم یونی به خاطر حضور عناصر سمی و قابل اشتعال به مسئله‌ی مهمی تبدیل شده، که حتی در صورت مقرون به صرفه نبودن اقتصادی نیز، بازگردانی به خاطر خطرات مذکور ضروری می‌باشد. آخرین دیدگاهی که تأکید بر اهمیت موضوع بازیابی باتری‌ها می‌کند، این است که منابعی در این باتری‌های مصرفی موجود است، علاوه بر سود اقتصادی که در اثر بازگردانی برخی از این فلزات نظیر کبالت، نیکل، منگنز، لیتیوم، می‌رساند، کمبود منابع طبیعی محدود، مانند کبالت و لیتیوم را جبران می‌کند و این مسئله، دلیل توجیه‌پذیر دیگری برای بازگردانی این باتری‌ها است (۱). در ادامه به بررسی روش‌های مختلف بازیافت فلزات از ضایعات باتری‌های لیتیومی پرداخته می‌شود و همچنین فرایند لیچینگ و عوامل مختلف آن به طور مختصر شرح داده خواهد شد.

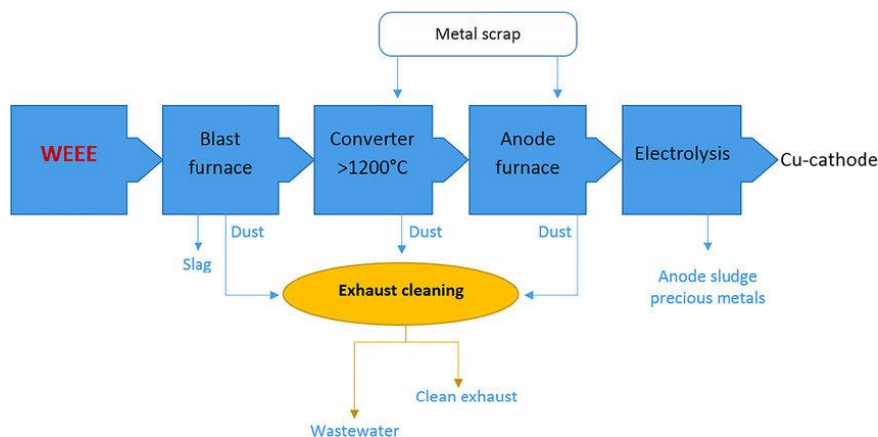
۲. روش‌های بازیافت فلزات از ضایعات باتری‌های لیتیومی

بطور کلی جهت بازیافت فلزات از زباله‌های صنعتی مخصوصاً باتری‌های لیتیوم یونی، می‌توان به روش‌های مختلفی از قبیل پیرومتالورژی و هیدرومتالورژی اشاره کرد که در ادامه هر یک از روش‌ها توضیح داده شده است (۴).

۱،۲ پیرومتالورژی

در واقع پیرومتالورژی یکی از شاخه‌های متالورژی استخراجی است و شامل عملیات حرارتی مواد معدنی و سنگ‌های معدن متالورژیکی می‌باشد و فرایندهای پیرومتالورژیکی معمولاً به یک یا چند دسته تقسیم می‌شوند. کلسینه کردن (Calcining)، شعله پزی (Roasting)، ذوب کردن (Smelting)، پالایش کردن (Refining).

در شکل ۱، فرایند بازیابی فلز مس از ضایعات الکترونیکی، توسط فرایند پیرومتالورژی مورد بررسی قرار گرفته است که در طی این فرایند، ضایعات ابتدا وارد کوره حرارتی شده و در دمای بالاتر از ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد قرار می‌گیرند. در نهایت توسط فرایند الکترولیز، فلز مس بازیابی می‌شود (۵). تمرکز اصلی فرایند پیرومتالورژی بر روی تحولات فیزیکی و شیمیایی مواد برای بازیافت فلزات با ارزش است. در این روش به دلیل استفاده از دمای بالا باید از پسماندهای با عیار بالا از فلزات جهت توجیه اقتصادی این روش به علت استفاده از انرژی زیاد و تجهیزات گران استفاده کرد، همچنین، لازم به ذکر است که این روش موجب آلودگی‌های زیست‌محیطی در اثر استفاده از دماهای بالا می‌شود.

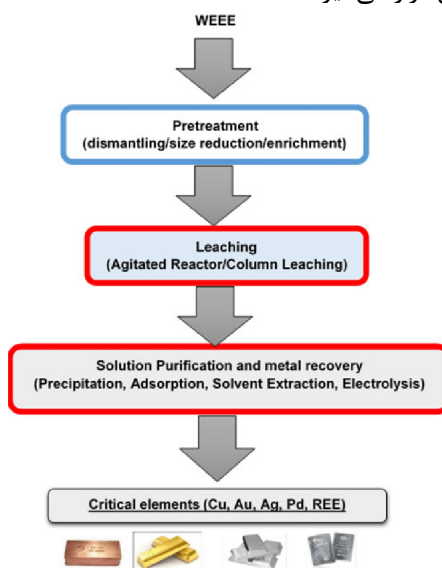


شکل ۱. فرایند پیرومتالورژی جهت بازیابی مس از ضایعات (۵).

۲.۲ هیدرومتالورژی

هیدرومتالورژی یک متد استخراجی است که برای استخراج برخی فلزات از سنگ‌های معدنی مورد استفاده قرار می‌گیرد. روش هیدرومتالورژی، با توجه به انتشار گازهای مضر کمتر، بازیابی فلزات کامل با خلوص بالاتر و مصرف انرژی کمتر، بیشتر مورد استقبال محققین در مقایسه با فرایند پیرومتالورژیکی در زمینه بازیابی فلزات از باتری‌های لیتیوم یونی قرار گرفته است (۴). در روش هیدرومتالورژی فرایند لیچینگ برای انحلال فلز یا فلزات با ارزش موردنظر موجود در منابع معدنی یا پسماندهای صنعتی استفاده می‌شود. در روش هیدرومتالورژی، فرایند بازیابی باتری‌های لیتیوم یونی مصرفی، به سه مرحله کلی تقسیم می‌شود که عبارتند از: (۱) مرحله‌ی پیش‌تصفیه، (۲) مرحله‌ی ثانویه، (۳) بازیابی کامل. مرحله‌ی پیش‌تصفیه بر روی حذف مواد خطرناک و جدا کردن اجزای باتری از یکدیگر تمرکز دارد، هدف از مرحله‌ی ثانویه، افزایش جداسازی اجزا و انحلال ترکیبات باتری می‌باشد و بازیابی کامل برای استخراج محصولات با ارزش به کار می‌رود (۱). دشارژ کردن باتری‌ها، عملیات حرارتی، اولتراسونیک، انحلال و عملیات مکانیکی در مرحله‌ی پیش‌تصفیه، فرایند هیدرومتالورژی لیچینگ در مرحله‌ی ثانویه، کریستالیزاسیون، استخراج با حلال و رسوب الکتروشیمیایی در مرحله بازیابی از روش‌های رایج محسوب می‌شوند.

شکل ۲ فرایند هیدرومتالورژی ضایعات الکترونیکی را نمایش می‌دهد که در طی این فرایند، ابتدا مرحله پیش‌تصفیه که شامل جداسازی اجزا و کاهش اندازه ذرات می‌باشد، انجام می‌شود، سپس در مراحل بعدی، به ترتیب تحت عملیات لیچینگ و بازیابی کامل فلزات توسط فرایند استخراج حلالی قرار می‌گیرد (۶).



شکل ۲. فرایند هیدرومتالورژی ضایعات الکترونیکی (۶).

۳. فرایند لیچینگ

لیچینگ یا در واقع فرایند استخراج مایع - جامد، فرایندی است که طی آن ماده‌ی هدف با انحلال در حلال یا عامل لیچینگ مشخص، از ماده‌ی جامد جدا شده و سپس ماده‌ی مورد نظر توسط روش‌های مختلف از حلال استخراج می‌شود (۷). در شکل ۳ که فرایند کلی بازیابی فلزات ارزشمند از باتری‌های لیتیوم یونی مصرفی را نشان می‌دهد، پس از اینکه در مرحله‌ی پیش‌تصفیه جداسازی اجزای باتری از یکدیگر صورت گرفت، قسمت کاتد باتری توسط عامل NMP، آلومینیوم زدایی می‌شود و در نهایت پودر جامد شکلی از باتری لیتیوم یونی بدست می‌آید که به منظور جداسازی فلزات مورد نظر از پودر جامد، باید در مرحله ثانویه توسط عامل لیچینگ مناسب تحت فرایند لیچینگ قرار گیرد. در این فرایند، بقایای به دست آمده ناشی از انجام مرحله‌ی پیش‌تصفیه که پودر حاصل از کاتد باتری‌های لیتیوم یونی مصرفی می‌باشد، همراه با عامل لیچینگ در راکتور مشخصی ریخته شده و با افزودن عامل کاهنده بدنال آن، عملیات لیچینگ، به منظور جداسازی اجزا و انحلال ترکیبات باتری صورت می‌گیرد تا محلول برای استخراج نهایی فلزات آماده شود (۸)، در واقع علت استفاده از عامل کاهنده بهبود راندمان لیچینگ می‌باشد که این امر توسط عامل کاهنده بدین صورت که فلزاتی با ظرفیت بالاتر مانند کبالت از مواد فعال کاتدی مانند CO_3^{+} را برای کاهش ظرفیت فلزات به CO_2^{+} تبدیل می‌کنند، انجام می‌شود (۹). همچنین، از جمله پارامترهای عملیاتی تأثیرگذار در فرایند لیچینگ، می‌توان به دمای واکنش، غلظت عامل لیچینگ، نسبت جامد به مایع، زمان واکنش و مقدار درصد حجمی عامل کاهنده اشاره نمود.

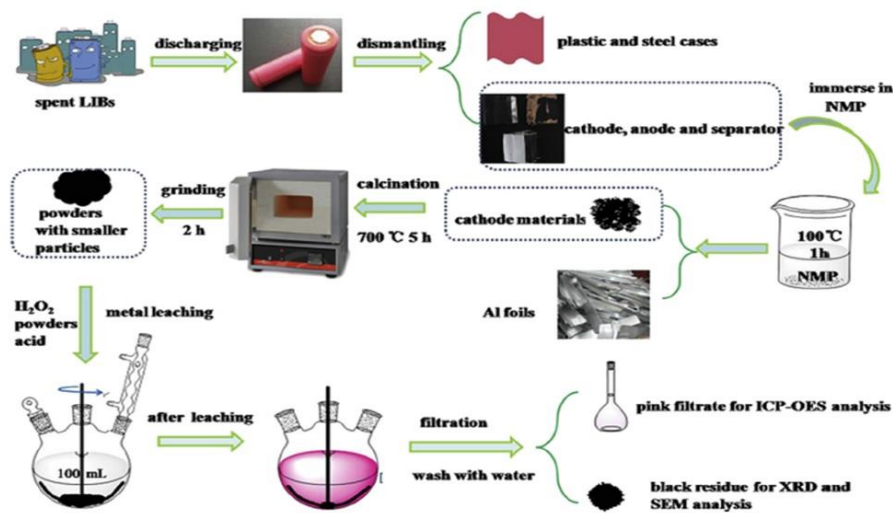


Fig. 1. Flowsheet of procedure for recycling metals by acid leaching.

شکل ۳. فرایند کلی بازیافت فلزات ارزشمند از باتری‌های لیتیوم یونی مصرفی (۸).

۴. عوامل لیچینگ

در حالت کلی در فرایند لیچینگ برای بازیابی فلزات ارزشمند از باتری‌های لیتیوم یونی مصرفی، می‌توان از عوامل مختلف لیچینگ، همانند عوامل معدنی، عوامل آلی و عوامل سبز بهره برد که در ادامه به توضیح هر کدام پرداخته می‌شود.

۱.۴ اسیدهای معدنی

به‌طور معمول در فرایند لیچینگ از اسیدهای معدنی نظیر هیدروکلریک اسید، سولفوریک اسید و نیتریک اسید، بدلیل ویژگی‌هایی چون قدرت اسیدی بالا، قیمت پایین و دسترسی بالا استفاده می‌شود اما از آنجا که این نوع از اسیدها در فرایند لیچینگ عملکرد گزینشی از خود در فرایند لیچینگ نشان نداده، باعث استهلاک و خوردگی بالای تجهیزات شده و پساب‌های اسیدی ایجاد می‌کنند که مشکلات زیست محیطی را در پی دارند، به همین دلایل استفاده از اسیدهای آلی با قابلیت انحلال انتخابی ترکیب‌های فلزی، به عنوان جایگزینی برای اسیدهای معدنی مورد توجه قرار گرفته شد.

اسدی دالینی (۱۰) به بازیابی لیتیوم از محلول لیچینگ باتری به روش هیدرومتالورژی، توسط استیک اسید و سولفوریک اسید به همراه عامل کاهنده‌ی هیدروژن پراکساید (H_2O_2)، به منظور مقایسه‌ی دو اسید پرداخت، در ادامه نیز پارامترهای موثر بر روی فرایند لیچینگ از جمله: اثر نوع اسید، اثر غلظت اسید، اثر عامل کاهنده، نسبت جامد به مایع، اثر زمان و دمای واکنش را مورد بررسی قرار داد که در نهایت، شرایط نقطه‌ی بهینه گزارش شده شامل ۳۰ گرم بر لیتر نسبت جامد به مایع، ۸۰ دقیقه زمان واکنش، ۲ مولار غلظت اسید، ۴٪ حجمی عامل کاهنده و ۶۰ درجه دمای واکنش بوده است که طی آن، درصد بازیابی فلزات لیتیوم، کبالت، منگنز و نیکل به ترتیب ۹۸٫۹۹٪، ۹۹٫۹۸٪، ۹۶٫۶۷٪ و ۹۶٫۷۶٪ رسید و در آخر، از مقایسه‌ی دو اسید آلی و معدنی در شرایط یکسان، نهایتاً به این نتیجه رسید که با استفاده از اسید معدنی سولفوریک اسید، علی‌رغم دارا بودن مخاطرات زیست محیطی بیشتر، درصد بازیابی بیشتری نسبت به استیک اسید حاصل می‌شود که علت این امر، بالا بودن ثابت اسیدیته‌ی اسید سولفوریک نسبت به استیک اسید می‌باشد.

Urbanska (۱۱) به بازیابی فلزاتی چون کبالت، لیتیوم و نیکل از باتری‌های لیتیوم یونی مصرفی، توسط عامل لیچینگ معدنی سولفوریک اسید به همراه عامل کاهنده‌ی هیدروژن پراکساید پرداخته و پارامترهایی مثل: درصد عامل کاهنده و غلظت عامل لیچینگ را مورد بررسی قرار داد که در نهایت با شرایط بهینه‌ی ۳۰ درصد حجمی عامل کاهنده و غلظت ۱٫۵ مولاری عامل لیچینگ، درصد بازیابی کبالت، لیتیوم و نیکل به ترتیب برابر با ۸۷٫۸۵٪، ۹۹٫۹۱٪ و ۹۱٫۴۶٪ بوده است.

۲٫۴ اسیدهای آلی

همان‌طور که بیان شد بدلیل معایب و مشکلاتی که در اثر استفاده از عوامل لیچینگ معدنی بوجود می‌آید، استفاده از عوامل آلی با قابلیت انحلال انتخابی فلزات به جای عوامل معدنی مورد توجه قرار گرفته است. در فرایند لیچینگ از اسیدهای آلی نظیر اگزالیک اسید، مالیک اسید، سیتریک اسید، تارتاریک اسید و سوکسینیک اسید می‌توان استفاده کرد. حقیقت این امر که اسیدهای آلی در مقایسه با عوامل معدنی با محیط زیست سازگاری بیشتری دارند غیرقابل کتمان است اما به این نکته باید توجه داشت که اکثر اسیدهای آلی اسیدهایی ضعیفی می‌باشند لذا راندمان بازیابی بالایی از فلزات را در اختیار ما قرار نمی‌دهند، بنابراین، در فرایندهای لیچینگ که عامل لیچینگ آن‌ها اسید آلی می‌باشد وجود یک عامل کاهنده به منظور افزایش راندمان بازیابی ضروری می‌باشد.

Meng و همکارانش (۱۲)، فرایند لیچینگ را به کمک اولتراسوند و با استفاده از مالیک اسید (اسید آلی) به‌عنوان عامل لیچینگ و هیدروژن پراکسید به‌عنوان عامل کاهنده، برای بازیابی نیکل، کبالت، منگنز و لیتیوم انجام دادند. نتایج نشان داد غلظت اسید مالیک، S/L، دما، دوز هیدروژن پراکسید و زمان لیچینگ، تأثیر مهمی بر راندمان لیچینگ چهار فلز داشتند. شرایط بهینه‌ی بدست آمده و بدنبال آن میزان بازیابی فلزات نیز بدین صورت بودند: در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد، نسبت جامد به مایع ۵ گرم در لیتر، ۳۰ دقیقه، ۴ درصد حجمی هیدروژن پراکسید و ۱ مولار اسید مالیک، میزان لیچینگ نیکل، کبالت، منگنز و لیتیوم به دست آمد: به ترتیب، ۹۷/۸٪، ۹۷/۶٪، ۹۷/۳٪ و ۹۸٪. نهایتاً، این نتیجه حاصل شد که استفاده از اسید مالیک به کمک اولتراسوند، برای لیچینگ مواد مصرف شده کاتدی می‌تواند زمان لیچینگ را کوتاه کند که اهمیت تحقیقاتی دارد.

Yuliusman و همکارانش (۱۳)، فرایند لیچینگ را با استفاده از اسید سیتریک (اسید آلی) به‌عنوان عامل لیچینگ و هیدروژن پراکسید به‌عنوان عامل کاهنده، برای بازیابی کبالت انجام دادند. شرایطی که در فرایند لیچینگ به کار گرفتند، عبارت است از: غلظت اسید سیتریک (۰ - ۲ مولار)، ۲ درصد هیدروژن پروکساید، نسبت جامد به مایع ۲۰ گرم بر لیتر، زمان واکنش ۵ - ۶۰ دقیقه و دمای واکنش ۵۰ - ۸۰ درجه سانتی گراد. براساس این آزمایش، راندمان لیچینگ را توانستند، با عوامل بسیاری از جمله غلظت اسید سیتریک، دمای واکنش و زمان واکنش افزایش بدهند. همچنین نتیجه گرفتند که بهترین شرایط عملیاتی، در غلظت ۱ مولار، دمای ۸۰ درجه سانتیگراد با زمان همزدن ۶۰ دقیقه است که می‌تواند بیش از ۹۰ درصد Co را بازیابی کند. بر اساس مطالعه‌ی سینتیکی صورت گرفته مشخص شد که واکنش لیچینگ کبالت با استفاده از اسید سیتریک، توسط مدل واکنش شیمیایی سطحی با انرژی فعال‌سازی ۴۲/۲۹ کیلو ژول بر مول، کنترل می‌شود.

۳,۴ عوامل سبز

همانطور که ذکر شد هر کدام از عوامل معدنی و آلی به نوبه‌ی خود معایبی در فرایند لیچینگ از خود بروز می‌دهند، علی‌رغم اینکه مسائل مرتبط با محیط زیست و سلامتی از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند اما از طرف دیگر میزان بالا بودن راندمان بازیابی عناصر نیز مورد توجه قرار دارد، لذا به تازگی، استفاده از عوامل شیمیایی سبز با قابلیت انحلال انتخابی ترکیب‌های فلزی به عنوان جایگزینی مناسب، برای اسیدهای معدنی و آلی مورد توجه قرار گرفته است، از این رو نگاه‌ها به موادی چون آمینواسیدها جلب شده است، موادی که چه از نظر کارایی منحصر به فرد عمل کرده و هم دوست‌دار محیط زیست می‌باشد. همچنین، تحقیقات صورت گرفته در این زمینه‌ها نشان دهنده‌ی این امر می‌باشد که آمینواسیدها در فرایند لیچینگ قابلیت انحلال فلزات دو ظرفیتی را دارا می‌باشند.

روش دیگر تأمین اسیدهای مورد نیاز لیچینگ استفاده از اسیدهای موجود در عصاره محصولات کشاورزی می‌باشد. به طور طبیعی در گیاهان و میوه‌ها اسیدهای آلی یافت می‌شود و با توجه به ساختار و ویژگی‌های این محصولات میزان اسیدهای آلی موجود در آن‌ها متفاوت است. بر اساس تحقیقات صورت گرفته مشخص شده است که این محصولات هر یک مخلوطی از چندین اسید مختلف هستند، بطور مثال عصاره به دست آمده از لیمو مخلوطی از اسیدهای آلی از جمله سیتریک اسید، مالیک اسید و آسکوربیک اسید می‌باشد و در مقام مقایسه با سایر محصولات دارای مقادیر بیشتری از سیتریک اسید و آسکوربیک اسید است و برای استفاده در فرایند لیچینگ انتخاب مناسب‌تری می‌باشد. با توجه به مشکلات ذکر شده روش‌های دیگر، استفاده از عصاره‌ی لیمو به عنوان عامل بیولیچینگ علاوه بر دارا بودن مزایای روش‌های قبلی، معایب مربوط به آن‌ها را پوشش و رفع میکند؛ زیرا عصاره لیمو خود ترکیبی از اسیدهای آلی است و مشکلات مربوط به استفاده از اسیدهای معدنی و آلی بر پایه ساخت آزمایشگاهی در روش هیدرومتالورژی را ندارد و خود محصولی است که از چرخه محیط زیست و عملیات کشاورزی به دست می‌آید.

Meng و همکارانش (۱۴)، فرایند لیچینگ را با استفاده از عامل سبز یعنی آمینواسید گلیسین به عنوان عامل لیچینگ و هیدروژن پراکسید به عنوان عامل کاهنده، برای بازیابی کبالت و لیتیوم انجام دادند در شرایط بهینه‌ی بدست آمده که عبارت است از: ۳۰۰ گرم در لیتر گلیسین، ۱۰٪ حجمی هیدروژن پراکسید، دمای ۳۵۳ کلون، زمان واکنش ۷ ساعت، میزان آبشویی Co و Li را به ترتیب ۹۷,۰۷٪ و ۹۰,۹۵٪ بدست آوردند. علاوه بر آن مشاهده نمودند که با افزایش دما تا ۳۵۳ درجه‌ی کلون و کاهش نسبت جامد به مایع تا ۱:۱ میزان بازیابی Co و Li بشدت افزایش می‌یابد. همچنین، علاوه بر این، با تجزیه و تحلیل سینتیک لیچینگ متوجه این امر شدند که وقتی Co و Li وارد محلول لیچینگ می‌شوند، واکنش شیمیایی سطحی، مرحله محدودکننده سرعت در این فرایند لیچینگ است. بنابراین در این کار، تلاش موفقیت‌آمیز برای استفاده از گلیسین به عنوان یک استخراج‌کننده، روشی آینده‌نگر برای بازیابی فلزات از زباله‌های LIB و سایر زباله‌های الکترونیکی را ارائه کردند.

اسمعیلی و همکارانش (۱۵)، از عصاره‌ی لیمو که غنی از سه اسید آلی (اسید سیتریک، مالیک اسید و آسکوربیک اسید) می‌باشد، به عنوان عامل بیولیچینگ، همراه با التراسونیک و از هیدروژن پراکسید بعنوان عامل احیاکننده برای افزایش بازیابی فلزات لیتیوم، کبالت و نیکل بهره بردند. برای بررسی اثر فاکتورها، مطالعه‌ی برهم‌کنش بین آن‌ها و پیدا کردن نقطه‌ی بهینه‌ی پاسخ‌ها، سه فاکتور، نسبت جامد به مایع، درصد عصاره‌ی لیمو و درصد هیدروژن پراکسید به کمک روش طراحی مرکب مرکزی و نمودارهای کانتور ارائه شده، مورد بررسی قرار دادند، بطور مثال با توجه به نمودار کانتور مشاهده نمودند که با افزایش درصد عصاره‌ی لیمو از کمترین به بیشترین مقدار، افزایش درصد H^+ بعنوان عامل اکسیدکننده در فرایند بیولیچینگ را در پی داشته و در نتیجه، میزان بازیابی Li، افزایش می‌یابد. شرایط نقطه‌ی بهینه گزارش شده نیز شامل ۰/۹۸ نسبت جامد به مایع، ۵۷/۸۴ درصد عصاره‌ی لیمو و ۸/۰۷ درصد هیدروژن پراکسید بوده که طی آن، درصد بازیابی فلزات لیتیوم، کبالت و نیکل به میزان ۱۰۰٪ رسید.

۵. نتیجه‌گیری

بازیابی فلزات از باتری‌های لیتیوم یونی مصرفی از منظر کمبود منابع طبیعی در کشور نظیر کبالت، لیتیوم، منگنز و نیکل، همچنین، به دلیل مسائل زیست محیطی و مخاطرات ناشی از آن از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می‌باشد. در روش هیدرومتالورژی، فرایند لیچینگ از مهم‌ترین فرایندها در بازیابی عناصر به شمار می‌رود که این فرایند به پارامترهای گوناگونی چون شرایط عملیاتی فرایند و از همه مهم‌تر، نوع عامل لیچینگ بستگی دارد. امروزه بدلیل وقوع مشکلات زیست محیطی ناشی از بهره‌گیری

از اسیدهای معدنی و مشکلاتی نظیر پایین بودن راندمان بازیابی عناصر با استفاده از اسیدهای آلی در فرایند لیچینگ، استفاده از عوامل شیمیایی سبز یا اسیدهای زیستی عصاره محصولات کشاورزی که هم از قابلیت دستیابی به راندمان مناسب برای بازیابی فلزات برخوردارند و هم دوستدار محیط زیست می باشند، به جای عوامل معدنی و اسیدی مورد توجه قرار گرفته اند.

۶. مراجع

1. Zenga, X., Lia N.Singh, J. (2014). Recycling of spent lithium-ion battery: a critical review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*; 44: 1129-1165.
2. Mishra, D., Kim, D.J., Ralph, D.E., Ahn, J.G., Rhee, Y.H. (2008). Bioleaching of metals from spent lithium ion secondary batteries using *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Waste Manag.* 28: 333-338.
3. Wang, J., Chen, M., Chen, H., Luo, T., Xu, Z. (2012). Leaching study of spent Li-ion batteries. *Procedia Environmental Sciences* 16: 443-450.
4. Xu, J., Francis, R.W., Lum, K.R., Wang, J., Liang, B. (2008). A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries. *Journal of Power Sources*; 177: 512-527.
5. Gebregiorgis, T., Mentore Vaccari, A., Duarte Castro, F., Prasad, S., Rtimi, S. (2020). Emerging technologies for the recovery of rare earth elements (REEs) from the end-of-life electronic wastes: a review on progress, challenges, and perspectives. *Environmental Science and Pollution Research*. 9-10.
6. Sethurajan, M., et al. (2019). Recent advances on hydrometallurgical recovery of critical and precious elements from end of life electronic wastes - a review. *Critical Reviews In Environmental Science and Technology*; 18-19.
7. Peelman, S., Sietsma, J., Yang, Y. (2014). Leaching of Rare Earth Elements :Past and Present. *ERES2014: 1st European Rare Earth Resources Conference*, 446-456.
8. Li, L., Wenjie, Q., Zhang, X., Lu, J., Chen, R., Wu, F., et al. (2015). Succinic acid-based leaching system: A sustainable process for recovery of valuable metals from spent Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*; 282: 544-551.
9. Cheng, Q. (2018). Effect of Different Reductants on Leaching Lithium and Cobalt from Lithium Ion Batteries in Tartaric Acid Solution. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*; 192 012007.
۱۰. اسدی دالینی ا.، بازیابی هیدرومتالورژیکی لیتیوم از محلول لیچینگ باتری های لیتیوم-یون مصرف شده به روش استخراج حلالی. متن پایان نامه، دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره)، دانشکده فنی مهندسی، شهریور ۱۳۹۸.
11. Urbanska W. (2020). Recovery of Co, Li, and Ni from Spent Li-Ion Batteries by the Inorganic and/or Organic Reducer Assisted Leaching Method. *Department of Environmental Engineering, Wybrzeze Wyspianskiego 27, Poland*, 10: 50-370.
12. Meng, Q., Ning, P., Dong, P., Duan, J., Xu, M., Lin, Y., et al. (2019). Recycling of cathode material from spent lithium ion batteries using an ultrasound-assisted DL-malic acid leaching system. *Waste Management*; 103: 52-60.
13. Yuliusman., Nurqomariah, A., Fajaryanto, R., Silvia. (2018). Leaching and kinetics process of cobalt from used lithium ion batteries with organic citric acid. *E3S Web of Conferences*; 67 03036. *Universitas Indonesia, Indonesia*.
14. Meng, F., Yi, X., Huang, J., Shu, J., Chen, M., Wang, R., et al. (2021). Cobalt and lithium leaching from waste lithium ion batteries by glycine. *Journal of Power Sources*; 482, 228942.
۱۵. اسمعیلی م.، رستگار ا. و بیگ زاده ر. بهینه سازی فرآیند سونوبیولیچینگ به منظور استخراج فلزات گران بها از باتری های فرسوده لیتیوم یونی. چهارمین کنفرانس شیمی ایران، دانشگاه ارومیه، ۱۳۹۸.

الزامات اخلاقی نگارش مقاله

نویسنده/ارسال کننده مقاله آقای حسن قلی پور خطیر متعهد می شود:

- مقاله ارسالی حاصل کار پژوهشی ایشان (و همکاران) بوده و در مواردی که از دستاوردهای تحقیقاتی دیگران استفاده شده، مطابق ضوابط و رویه معمول، مشخصات منابع مورد استفاده درج شده است.
- مقاله ارسالی (یا ترجمه آن) و مقاله‌ای با همپوشانی قابل توجه با این مقاله قبلاً در هیچ مجله و یا کنفرانسی ارائه نشده و به طور همزمان نیز در حال ارزیابی در مجله یا کنفرانس دیگری نیست.
- همه نویسندگان مقاله از کلیه محتویات علمی و نیز ترتیب قرارگیری نام و مشخصات و وابستگی شغلی خود در مقاله آگاهی و رضایت کامل دارند.
- چنانچه هر زمان خلاف موارد فوق و یا بروز هرگونه تقلب یا تخلف پژوهشی در رابطه با این مقاله اثبات شود، عواقب ناشی از آن متوجه نویسنده مقاله است و دبیرخانه کنفرانس مجاز است با ایشان (و همکاران) مطابق با ضوابط و مقررات رفتار نموده و هیچ گونه ادعایی قابل قبول نخواهد بود.

محل امضا
حسن قلی پور خطیر

۱۴۰۲، ۹، ۳