

## بهینه‌سازی پارامترهای موثر بر فروشویی اسیدی فلزات باارزش از ضایعات باتری‌های لیتیومی

احسان اسدی دالینی<sup>۱</sup>، غلامرضا کریمی<sup>۲</sup>، سعید زندوکیلی<sup>۳\*</sup>

۱- کارشناسی ارشد فرآوری مواد معدنی، گروه مهندسی معدن، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین  
۲- دانشیار، گروه مهندسی معدن، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین  
۳- استادیار، گروه مهندسی معدن، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ولی‌عصر رفسنجان(عج)، کرمان

(دریافت ۱۳۹۸/۰۸/۰۷، پذیرش ۱۳۹۸/۱۱/۱۵)

### چکیده

باتری‌های مصرف‌شده لیتیم-یون، حاوی فلزات باارزش (لیتیم، کبالت، منگنز و نیکل) و ترکیبات آلی سمی بوده و به همین دلیل بازیافت آنها به معنای بازیابی و تولید فلزات باارزش از منابع عظیم ثانویه و همچنین رعایت الزامات زیست‌محیطی است. در این مطالعه به منظور انحلال فلزات حاصله از باتری‌های مصرف‌شده لیتیم-یون از روش هیدرومتالورژی دو مرحله‌ای شامل پیش‌فرآوری و لیچینگ فلزات باارزش استفاده شده است. در مرحله پیش‌فرآوری به خنثی‌سازی، خردایش و جداسازی اجزای مختلف باتری‌های لیتیم-یون پرداخته شد. سپس، فرآیند انحلال فلزات باارزش آنها با استفاده از استیک اسید (اسید آلی) و سولفوریک اسید (اسید معدنی) به عنوان عامل انحلال و هیدروژن پراکسید به عنوان عامل کاهنده، مورد بررسی قرار گرفت. از دیگر معیارهای مورد مطالعه برای بهینه‌سازی شرایط آزمایش، می‌توان به غلظت اسید، غلظت هیدروژن پراکسید، نسبت جامد به مایع، مدت زمان و دما اشاره کرد. بازیابی فلزات لیتیم، کبالت، منگنز و نیکل در شرایط بهینه آزمایش و حضور اسیدسولفوریک ۲ مولار، دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد، مدت زمان ۸۰ دقیقه، غلظت ۴ درصد حجمی هیدروژن پراکسید و نسبت جامد به مایع ۳۰ گرم برلیتر به ترتیب برابر با ۹۸/۴۰٪، ۹۹٪، ۹۷/۵۳٪ و ۹۶/۷۸٪ حاصل شد.

### کلمات کلیدی

باتری‌های لیتیم-یون، روش‌های هیدرومتالورژیکی، بازیافت، فلزات باارزش، لیچینگ.

## ۱- مقدمه

مصرف شده لیتیم-یون، می‌تواند به ایجاد یک تهدید جدی زیست‌محیطی منجر شود. بازیافت این باتری‌ها می‌تواند به جلوگیری از بروز مشکلات زیست‌محیطی مانند آلودگی خاک و آب‌های زیرزمینی کمک کند [۱۱-۱۳]. در برخی کشورها و اتحادیه‌ها به منظور رعایت الزامات زیست‌محیطی و جلوگیری از آلودگی، بازیافت باتری‌های لیتیم-یون اجباری است. برای مثال، در دستورالعمل EC/۶۶/۲۰۰۶ اتحادیه اروپا که برای کنترل و مدیریت باتری‌ها پس از پایان عمرشان استفاده می‌شود، بازیافت حداقل ۵۰٪ باتری‌های لیتیم-یون، مورد تاکید قرار گرفته است. در ایالات متحده آمریکا، قوانین مربوط به جمع‌آوری و بازیافت باتری‌ها متفاوت است و قوانین مربوط به بازیافت باتری‌های لیتیم-یونی، تنها در ایالت‌های نیویورک و کالیفرنیا وضع شده است و این باتری‌ها به‌عنوان زباله‌های متفرقه خطرناک، طبقه‌بندی می‌شوند [۱۴، ۱۵].

هم‌چنین افزایش کاربرد باتری‌های لیتیم-یون در تولید وسایل الکترونیکی قابل حمل و وسایل نقلیه، به افزایش تقاضا برای برخی منابع فلزی مخصوصا لیتیم و کبالت، منجر شده است. به طوری که بین سال‌های ۲۰۰۰ تا ۲۰۱۰، تولید سالانه این باتری‌ها در جهان تا ۸۰ درصد افزایش یافته است. هم‌چنین طبق گزارش‌های منتشر شده توسط سازمان زمین‌شناسی ایالات متحده (USGS) و شبکه اطلاعات صنعت چین، در سال ۲۰۱۴ حدود ۴۰ درصد لیتیم و ۴۲/۴۶ درصد کبالت تولید شده، در باتری‌سازی مصرف شده است. طبق پیش‌بینی سایت‌های Investorintel و Avicenne Energy، میزان تقاضای جهانی برای فلز لیتیم در صنعت باتری‌سازی از ۹۷۶۰ تن در سال ۲۰۱۵، به حدود ۱۲۱۶۰ تن در سال ۲۰۲۰ و ۲۱۵۲۰ تن در سال ۲۰۲۵ افزایش خواهد یافت که این مقادیر به ترتیب ۳۰، ۳۷ و ۶۶ درصد از کل لیتیم تولید شده (۳۲۵۰۰ تن) در سال‌های ۲۰۱۵، ۲۰۲۰ و ۲۰۲۵ است. شرکت مشاوره Navigant نیز تقاضای جهانی باتری‌های لیتیم-یون را برای وسایل نقلیه تا سال ۲۰۲۴ به ۲۲۱ میلیارد دلار پیش‌بینی کرده است [۱۶-۱۸]. بنابراین، بازیافت باتری‌های مصرف شده لیتیم-یون، نه تنها از جنبه زیست‌محیطی یک ضرورت اجتناب‌ناپذیر است، بلکه به حفظ این منابع باارزش و جایگزین فلزی کمک و از هدررفت آنها جلوگیری می‌کند. در حال حاضر از سه روش پیرومتالورژی، هیدرومتالورژی و بیوهیدرومتالورژی در بازیافت باتری‌های لیتیم-یون استفاده می‌شود [۱۹-۲۱]. مزایا و معایب هر یک از این روش‌ها در جدول ۱ نشان داده شده است. در روش پیرومتالورژی، حلال‌های آلی، پوشش‌های پلاستیکی

در شرایط کنونی موضوع زباله‌های ناشی از تجهیزات الکتریکی و الکترونیکی<sup>۱</sup> (WEEE) با توسعه صنایع مربوطه، به یک چالش جهانی تبدیل شده است. باتری‌ها به‌عنوان ابزار تبدیل و ذخیره انرژی، در اشکال و قدرت‌های مختلف و مناسب با کاربرد مورد نیاز تولید می‌شوند. در این میان، باتری‌های لیتیم-یون به دلیل بهره‌مندی از خصوصیات مناسب الکتروشیمیایی مانند نرخ تخلیه پایین، محدوده دمایی گسترده، عمر طولانی، چگالی انرژی و ولتاژ نسبتا بالا، بسیار مورد توجه قرار گرفته و به‌طور گسترده در دستگاه‌های ارتباطی بی‌سیم، تلفن‌های همراه، لپ‌تاپ‌ها، انواع کامپیوترهای دستی، تجهیزات خانگی و صنعتی استفاده می‌شوند. به نظر می‌رسد این باتری‌ها، به دلیل برخورداری از ویژگی‌های مناسب، می‌توانند جایگزینی مطمین برای منابع قدرت وسایل نقلیه الکتریکی نسل بعدی به شمار آیند [۴-۱]. لیتیم کبالت‌اکساید، لیتیم منگنزاکساید و لیتیم کبالت/نیکل/منگنزاکساید از متداول‌ترین مواد کاتدی مورد استفاده در باتری‌های لیتیم-یون هستند. کاربرد گسترده و رشد فزاینده مصرف این باتری‌ها در تجهیزات الکترونیکی و الکتریکی، ضرورت دسترسی به منابع عظیم فلزی، به‌ویژه لیتیم و کبالت را دوچندان می‌سازد [۷-۱۵]. باتری‌های لیتیم-یون در مقایسه با دیگر باتری‌های شیمیایی، نسبتا بی‌ضرر هستند. با این حال، هم‌چنان برخی ملاحظات زیست‌محیطی در خصوص تولید، مصرف و پایان طول عمر آنها وجود دارد. استفاده مقادیر عظیمی از این دستگاه‌های ذخیره‌ساز قابل حمل توسط میلیارد‌ها انسان در سراسر جهان، به انباشت حجم زیادی از باتری‌های لیتیم-یون مصرف شده منجر می‌شود. در حال حاضر، باتری‌های مصرف شده با زباله خانگی، دور انداخته شده و در سبد زباله‌های جامد قرار می‌گیرند. تداوم این روند می‌تواند به بروز یک فاجعه زیست‌محیطی منجر شود. باتری‌های لیتیومی مصرف شده شامل بسیاری از مواد سمی مانند فلزات سنگین مس، کبالت، لیتیم و نیکل و هم‌چنین مواد شیمیایی آلی مانند الکترولیت‌ها و جداکننده‌ها هستند [۱۰-۸]. لیتیم به دلیل انجام واکنش با بخار آب،  $N_2$  و  $O_2$ ، قادر به ایجاد مشکلات زیست‌محیطی است. علاوه بر این، سطح لیتیم حاوی مخلوطی از  $Li_3N$ ،  $Li_2CO_3$  و  $LiOH$  بوده که  $LiOH$  آن بسیار خورنده است. این باتری‌ها قادر به آزادسازی منظم ترکیبات آلی بسیار خورنده و سمی نیز هستند که سلامت عمومی و محیط‌زیست را به خطر می‌اندازد. از این رو عدم مدیریت مناسب باتری‌های

کشور و همچنین قابلیت کاربرد در مقیاس صنعتی از دیگر مزایای نتایج این پژوهش است.

## ۲- مواد و رویه انجام آزمایش

۱٫۵ کیلوگرم باتری مصرف‌شده لیتیم-یون در تلفن همراه از شرکت‌های سازنده و مدل‌های مختلف جمع‌آوری شد. مواد شیمیایی کلرید سدیم (NaCl)، هیدروکسید سدیم (NaOH)، اسید سولفوریک ( $H_2SO_4$ )، اسیداستیک ( $C_2H_4O_2$ ) و پراکساید هیدروژن ( $H_2O_2$ ) همگی از نوع مرکب<sup>۲</sup> و به ترتیب برای خنثی‌سازی، انحلال فویل آلومینیومی، عامل لیچینگ و عامل کاهنده به کار گرفته شدند.

## ۲-۱- ویژگی‌های مواد

در این پژوهش، هدف از میزان و شناسایی فلزات و فازهای مختلف موجود در باتری‌های لیتیم-یون که توسط روش‌های آنالیز کمی و کیفی شیمیایی و میکروسکوپی انجام گرفت، درک بهتر و انتخاب روش بهینه بازیابی فلزات باارزش بود. به این منظور برای اندازه‌گیری مقدار فلزات موجود در نمونه اولیه و محلول لیچینگ، دستگاه جذب اتمی (AAS) مدل GBC SenAA به کار گرفته و دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل PHILIPS, X' pert MPD system با  $\lambda=1.54$  آنگستروم برای شناسایی فازهای موجود در مواد کاتدی قبل و بعد از عملیات لیچینگ استفاده شد. با توجه به نتایج ارائه‌شده در شکل ۱ می‌توان دریافت که

و اتصال‌دهنده در دمای بالا، تجزیه و سوزانده می‌شوند؛ بنابراین نیازی به پیش‌فراوری نیست و دما و ظرفیت بالا، امکان بازیافت حجم زیادی از این باتری‌ها را فراهم می‌سازد. در مقابل، انتشار گازهای خطرناک (مانند HF)، هزینه بالای سرمایه‌گذاری، مصرف بالای انرژی و اتلاف کل و یا بخشی از فلزات مانند لیتیم و منگنز در سرباره، از مهم‌ترین معایب روش پیرومتالورژی به‌شمار می‌آیند. فرآیندهای بیوهیدرومتالورژی، کم‌هزینه‌تر بوده و به تجهیزات صنعتی کمتری نیاز دارند اما سینتیک و بازیابی آنها پایین است و غالباً به زمان بیشتری برای آماده‌سازی و انجام عملیات نیاز دارند. در فرآیندهای هیدرومتالورژی، خلوص مواد تولیدشده بالاتر و میزان مصرف انرژی و انتشار گاز، پایین است. باتوجه به دلایل ذکرشده، روش‌های هیدرومتالورژیکی بیشترین کاربرد را در بازیافت باتری‌های مصرف‌شده لیتیم-یون دارند [۲۶-۲۲].

همان‌طور که پیش‌تر نیز اشاره شد، صرف‌نظر از الزامات زیست‌محیطی، استحصال مواد باارزش موجود در این باتری‌ها، برای استفاده مجدد شرکت‌های سازنده باتری یا دیگر صنایع، ضرورتی اجتناب‌ناپذیر است. از این‌رو تحقیق حاضر، به بررسی بهینه‌سازی عوامل موثر در لیچینگ فلزات باارزش از باتری‌های مصرف‌شده لیتیم-یون در تامین الزامات زیست‌محیطی و اقتصادی با بهره‌گیری از روش هیدرومتالورژیکی پرداخته‌است. ساده‌بودن روش، بازیابی مناسب، در دسترس بودن مواد شیمیایی مورد استفاده در

جدول ۱: مقایسه مزایا و معایب انواع روش‌های بازیافت باتری‌های لیتیم-یون

معایب	مزایا	روش
هزینه سرمایه‌گذاری بالا مصرف انرژی بالا انتشار گازهای سمی خطرناک عدم سازگاری با محیط‌زیست از بین رفتن فلزات لیتیم و منگنز در سرباره انتشار گاز بالا و بالا رفتن هزینه برای کنترل انتشار گاز	عملیات ساده ظرفیت بالا عدم حساسیت به ورودی عدم نیاز به دسته‌بندی	پیرومتالورژی
سینتیک پایین بازیابی پایین برای لیتیم مدت‌زمان طولانی برای پیش‌فراوری بازیابی پایین در چگالی پالپ بالا	عملیات ساده اقتصادی مصرف انرژی بشدت پایین سازگار با محیط‌زیست	بیوهیدرومتالورژی
تولید پساب طولانی بودن فرآیند	بازیابی مؤثر فلزات مصرف انرژی نسبتاً پایین انتشار پایین گازهای سمی انتخابی بودن	هیدرومتالورژی

باتری‌ها باید ابتدا به‌طور کامل دشارژ شده تا مانع از اتصال کوتاه و خودسوزی شوند. از این‌رو عملیات خنثی‌سازی توسط محلول ۵ درصد وزنی سدیم کلرید در بازه زمانی ۳۶ ساعت انجام گرفت. سپس خردایش و جداسازی تمام اجزای مختلف باتری‌ها به‌صورت دستی انجام شد.

#### ب) انحلال قلیایی با استفاده از سدیم هیدروکسید:

حضور آلومینیوم در سیستم لیچینگ، به‌عنوان یک مزاحم تلقی و منجر به غیرانتخابی شدن فرآیند در مراحل ترسیب و استخراج حلالی می‌شود؛ به‌همین دلیل ترجیح بر این است که در مرحله پیش‌فرآوری، فویل آلومینیومی از مواد کاتدی جدا و از عدم حضور این فلز مزاحم، اطمینان حاصل شود. برای جداکردن مواد کاتدی از فویل آلومینیومی، روش انحلال با سدیم هیدروکسید به‌کار گرفته شد؛ در ابتدا فویل آلومینیومی حاوی مواد فعال کاتدی به قطعات  $1 \times 1$  سانتی‌متر ریز و در ادامه با استفاده از محلول ۱۰ درصد وزنی سدیم هیدروکسید به مدت ۲ ساعت و در دمای اتاق، انحلال کامل فویل آلومینیوم حاصل شد. متعاقباً محلول حاصل از فیلتر و مواد جامد باقی‌مانده، مدت ۱۲ ساعت در دمای  $80^\circ\text{C}$  سانتری‌گراد درون آون، خشک شد.

#### ج) فرآیند کلسیناسیون و خردایش: در درجه حرارت

بالا، نیروی چسبندگی بین اتصال‌دهنده پلی وینیلیدن فلوراید (PVDF) و مواد کاتدی از بین رفته و مواد کاتدی آزاد می‌شوند. برای زدودن تمام ناخالصی‌های باقی‌مانده و هم‌چنین از بین‌بردن و سوزاندن کربن و اتصال‌دهنده PVDF، عملیات کلسیناسیون در کوره خلا در دمای  $610^\circ\text{C}$  سانتری‌گراد و به مدت

فاز غالب کاتدی در نمونه اولیه  $\text{LiCoO}_2$  و کمترین فاز هم به  $\text{Li}_{0.9}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{2-x}$  (لیتیم نیکل کبالت اکساید) مربوط می‌شود. هم‌چنین مطابق با نتایج حاصل از XRD انتظار می‌رود که میزان کبالت و منگنز موجود در مواد کاتدی بیش از میزان نیکل باشد. نتایج به‌دست‌آمده از آنالیز جذب اتمی، آرایه‌شده در جدول ۲ نیز تاییدکننده همین موضوع است.

جدول ۲: مقادیر فلزات موجود در نمونه

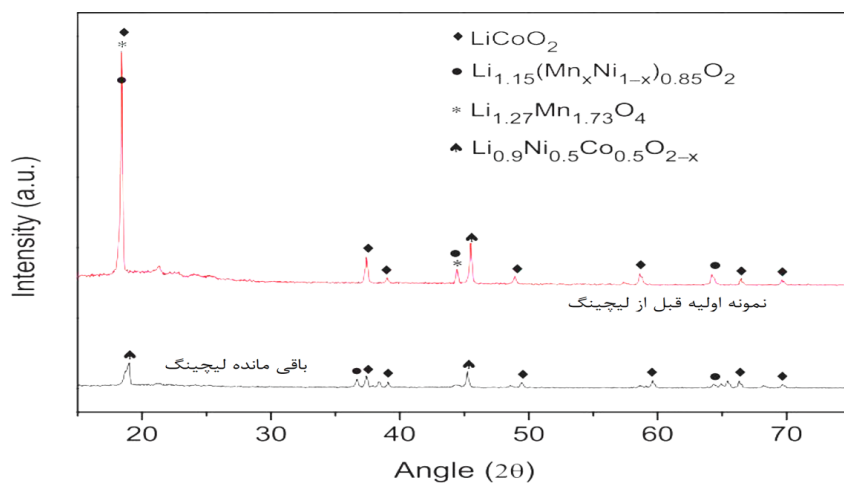
فلز	مقدار فلز در نمونه اولیه (میکروگرم بر میلی‌لیتر)
منگنز	۵۸۷۴٫۰۹
نیکل	۱۲۴۱٫۸۴
کبالت	۱۱۰۴۹٫۵۷
لیتیم	۱۴۳۴٫۹۲

#### ۲-۲- پیش‌فرآوری

پیش‌فرآوری به‌منظور کاهش حجم مواد انجام می‌شود و معمولاً شامل فرآیندهای مکانیکی، انحلال و حرارتی است و باعث کاهش ناخالصی همراه، کاهش مصرف اسید، افزایش بازیابی لیچینگ، کاهش مراحل خالص‌سازی و در نتیجه کاهش هزینه عملیاتی می‌شود. مراحل پیش‌فرآوری به‌کار گرفته‌شده در این پژوهش به‌شرح زیر است:

#### الف) خنثی‌سازی و جداسازی دستی: باتری‌های

لیتیم-یون مصرف‌شده دارای مقدار کمی شارژ هستند و می‌توانند در طول فرآیند بازیافت منفجر شوند. بنابراین این



شکل ۱: آنالیز پراش اشعه ایکس مواد کاتدی قبل و بعد از لیچینگ

تکمیلی به اعتبارسنجی و تفسیر اثر آنها بر بازیابی فلزات پرداخته شد.

نمودار بازیابی فلزات باارزش از باتری‌های مصرف‌شده لیتیم-یون به‌اختصار در شکل ۲ نمایش داده شده است.

تمام آزمایش‌های لیچینگ در بالن دو دهانه ته‌صاف پیرکس ترموستاتیک ۲۵۰ میلی‌لیتر حاوی ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول، در فشار محیط و سرعت هم‌زنی ۳۳۰ دوربردقیقه صورت پذیرفت. برای جلوگیری از تبخیر اسید و کنترل دمای لیچینگ، به‌ترتیب از کندانسور و حمام پارافین استفاده شد. بازیابی فلزات طبق رابطه ۱ محاسبه شد:

$$L_E = C_L / C_S \times 100 \quad (1)$$

که در آن:

$L_E$ : بازیابی فلزات

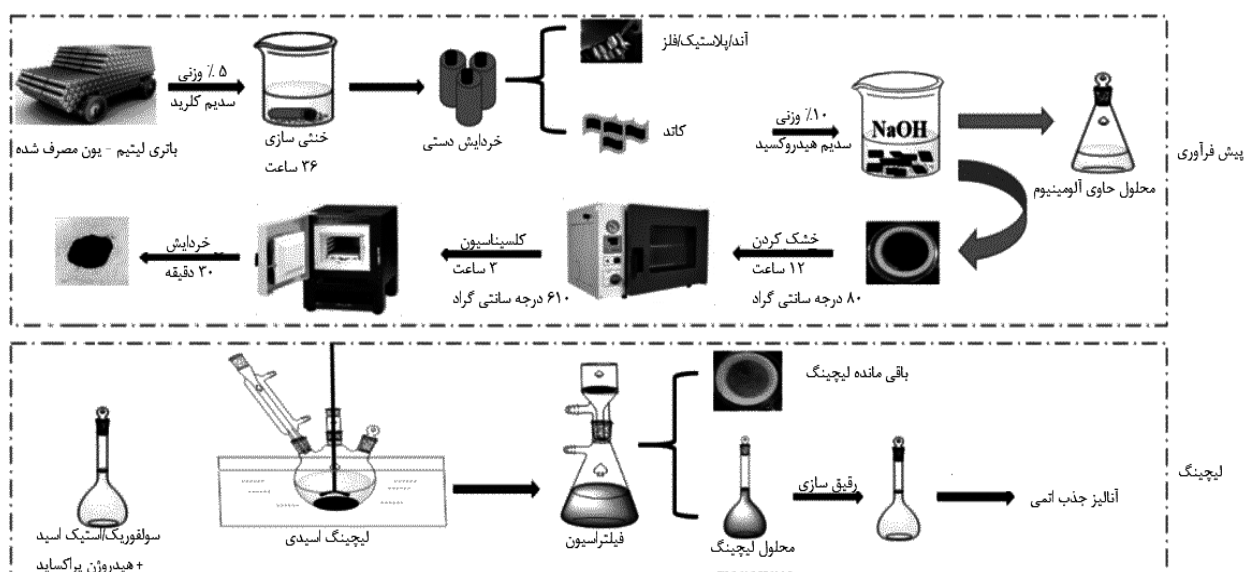
$C_L$ : غلظت فلز در محلول لیچینگ (گرم برلیتر)

$C_S$ : عیار فلز در نمونه (گرم بر لیتر) است.

۳ ساعت صورت پذیرفت. سپس به‌منظور افزایش سطح تماس مواد کاتدی و در نتیجه افزایش سینتیک و بازیابی، مواد کاتدی به مدت ۵ دقیقه درون آسیای مکانیکی خرد شدند.

### ۲-۳- لیچینگ اسیدی

طراحی آزمایش عملیات لیچینگ با استفاده از نسخه ۱۰ نرم‌افزار طراحی آزمایش (Design Expert) و مطابق با شرایط مندرج در جداول ۳ و ۴، به‌روش آرایه متعامد  $L_{18}$  تاگوچی برای ۶ متغیر با سطوح مختلف، طرح‌ریزی و اثر معیارهایی همانند نوع اسید (اسیدسولفوریک و اسید استیک)، غلظت اسید (۱، ۲ و ۳ مولار)، غلظت هیدروژن پراکسید (۳، ۴ و ۵ درصد حجمی)، نسبت جامد به مایع (۱۰، ۲۰ و ۳۰ گرم برلیتر)، دما (۵۰، ۶۰ و ۷۰ درجه سانتی‌گراد) و مدت‌زمان (۴۰، ۶۰ و ۸۰ دقیقه) بر لیچینگ فلزات مورد بحث و بررسی قرار گرفت. براساس مطالعه پژوهش‌های پیشین، محدوده تعیین انتخاب معیارها مشخص و سپس بااستفاده از آزمایش‌های



شکل ۲: نمودار بازیابی فلزات باارزش از باتری‌های مصرف‌شده لیتیم-یون

جدول ۳: متغیرهای اصلی و سطوح انتخابی هر یک از آنها

سطح	زمان (min)	دما (°C)	نسبت جامد به مایع (g/l)	غلظت $H_2O_2$ (%V)	غلظت اسید (M)	نوع اسید
۱	۴۰	۵۰	۱۰	۳	۱	$H_2SO_4$
۲	۶۰	۶۰	۲۰	۴	۲	$CH_3COOH$
۳	۸۰	۷۰	۳۰	۵	۳	-

جدول ۴: شرایط و نتایج آزمایش‌های لیچینگ در طرح L<sub>18</sub> تاگوچی

آزمایش	نوع اسید	دما (°C)	زمان (min)	غلظت اسید (M)	غلظت H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (v/v%)	نسبت جامد به مایع (g/l)	بازیابی لیتیم (%)	بازیابی کبالت (%)	بازیابی منگنز (%)	بازیابی نیکل (%)
۱	استیک اسید	۵۰	۸۰	۳	۵	۳۰	۴۱٫۴	۲۹٫۳۲	۴۸٫۳۹	۲۶٫۸۱
۲	استیک اسید	۶۰	۸۰	۱	۴	۳۰	۵۰٫۳۴	۹٫۶	۵۴٫۵۴	۲۸٫۳۴
۳	استیک اسید	۶۰	۶۰	۳	۳	۲۰	۴۶٫۸۳	۳۵٫۰۸	۵۶٫۸۴	۳۰٫۹۵
۴	استیک اسید	۵۰	۴۰	۲	۴	۲۰	۵۶٫۵۴	۳۴٫۱۴	۷۴٫۴۳	۴۰٫۲۹
۵	سولفوریک اسید	۷۰	۴۰	۲	۳	۳۰	۳۰٫۸۶	۳۲٫۵۴	۲۹٫۷۲	۲۹٫۹۱
۶	استیک اسید	۷۰	۶۰	۱	۵	۱۰	۲۱٫۹۱	۱۷٫۱۱	۲۰٫۱۳	۱۰٫۳۵
۷	سولفوریک اسید	۵۰	۶۰	۲	۴	۲۰	۵۹٫۶۹	۶۰٫۵۲	۶۱٫۱۱	۴۹٫۶
۸	استیک اسید	۷۰	۸۰	۲	۳	۲۰	۲۳٫۵	۱۸٫۰۴	۲۳٫۷	۱۲٫۵۵
۹	سولفوریک اسید	۶۰	۶۰	۲	۵	۳۰	۵۹٫۹۵	۴۴٫۹۷	۶۰٫۹۸	۶۲٫۹۸
۱۰	سولفوریک اسید	۵۰	۸۰	۳	۵	۳۰	۷۲٫۶۷	۶۸٫۴۸	۷۹٫۱۴	۷۵٫۲۳
۱۱	سولفوریک اسید	۷۰	۸۰	۳	۵	۲۰	۸۵٫۸	۹۱٫۱۹	۸۹٫۱۴	۹۴٫۳۲
۱۲	استیک اسید	۵۰	۶۰	۲	۵	۱۰	۲۶٫۴۳	۲۵٫۴	۲۲٫۰۶	۱۳٫۵
۱۳	استیک اسید	۵۰	۶۰	۲	۳	۱۰	۲۶٫۹۹	۲۳٫۵	۲۲٫۳۳	۱۳٫۹۷
۱۴	سولفوریک اسید	۵۰	۴۰	۱	۳	۱۰	۳۲٫۲۴	۳۳٫۳۲	۲۸٫۷۳	۲۴٫۳۲
۱۵	سولفوریک اسید	۷۰	۶۰	۳	۴	۱۰	۶۲٫۲۱	۶۲٫۸۱	۶۰٫۴۴	۶۵٫۶
۱۶	سولفوریک اسید	۶۰	۴۰	۱	۳	۲۰	۳۶٫۱۷	۳۶٫۲۴	۳۱٫۷۵	۳۰٫۰۶
۱۷	استیک اسید	۷۰	۴۰	۳	۴	۱۰	۲۶٫۲۵	۲۴٫۳۶	۲۰٫۸۴	۱۲٫۹۲
۱۸	سولفوریک اسید	۶۰	۸۰	۳	۴	۳۰	۹۸٫۴۳	۹۹٫۰۵	۹۷٫۶	۹۶٫۸۲

## ۳- بحث و نتایج

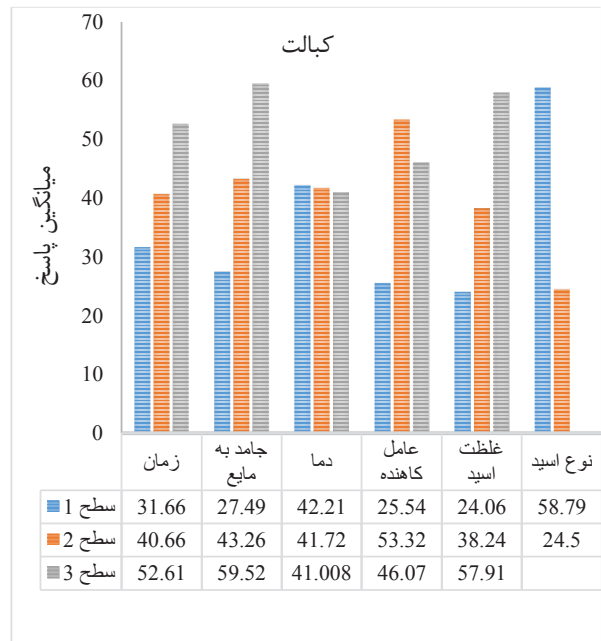
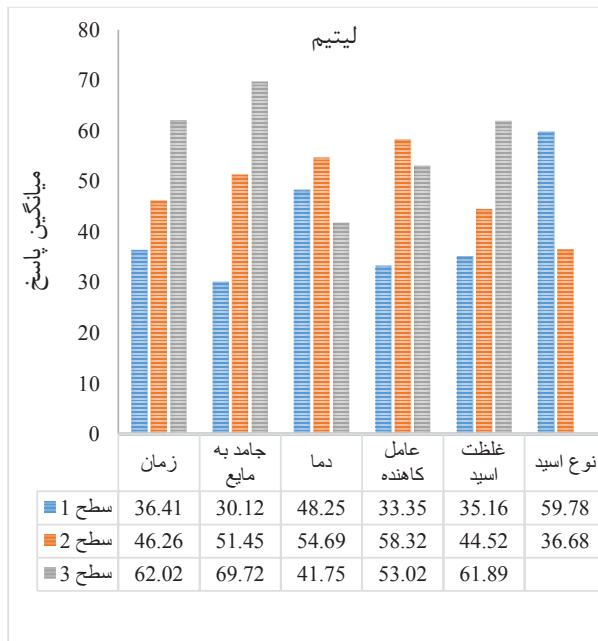
## ۳-۱- لیچینگ اسیدی مواد کاتدی

در این بخش اثر شاخص‌های موثر بر لیچینگ اسیدی مواد کاتدی مانند نوع و غلظت اسید، غلظت عامل کاهنده، نسبت جامد به مایع، دما و زمان، به‌طور کامل تشریح می‌شود. نتایج آزمایش‌های طراحی شده برای لیچینگ لیتیم، نیکل، کبالت و منگنز در جدول ۴ ارائه شده است.

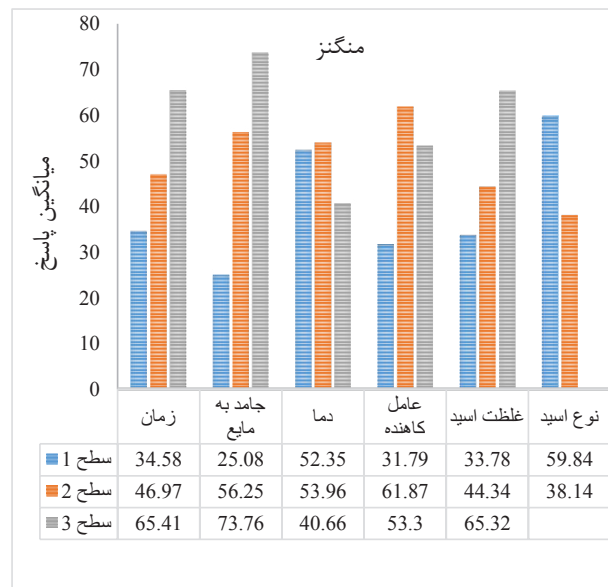
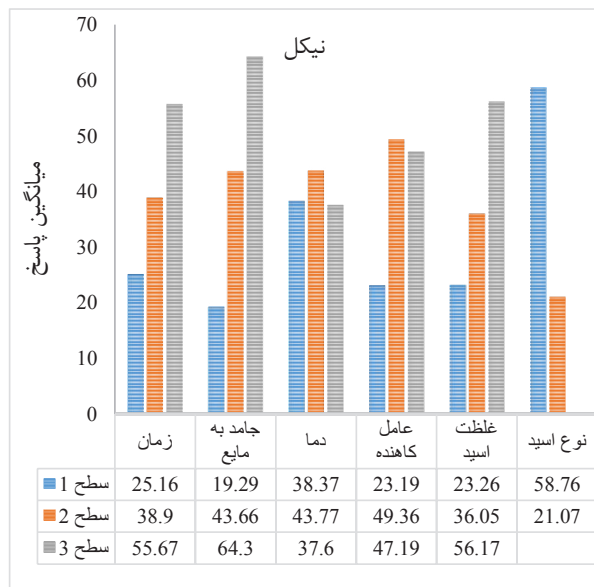
با محاسبه میانگین پاسخ‌ها در سطوح مختلف شاخص‌ها، می‌توان دریافت که سطوح بهینه هر یک از شاخص‌ها در طول انجام این آزمایش‌ها، مطابق شکل‌های ۳ و ۴ است. با توجه به

این نتایج می‌توان دریافت که به‌غیر از شاخص دما در انحلال کبالت، سطوح بهینه تمامی شاخص‌ها در انحلال فلزات لیتیم، کبالت، منگنز و نیکل، مشابه و مطابق با شرایط آزمایش ۱۸ است. به این معنا که شرایط بهینه لیچینگ ضمن دستیابی به بیشترین درصد استخراج در حضور سولفوریک اسید ۳ مولار و غلظت ۴٪ حجمی پراکسید هیدروژن با نسبت جامد به مایع ۳۰ گرم بر لیتر و دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد، پس از ۸۰ دقیقه حاصل شده است. متعاقباً برای اعتبارسنجی و تفسیر مطلوب اثر سطوح مختلف شاخص‌ها، آزمایش‌های تکمیلی با در نظر گرفتن شاخص‌های بهینه حاصل از آزمایش‌های گذشته، مطابق با شرایط ذکر شده در آزمایش شماره ۱۸، طراحی و به بررسی تاثیر





شکل ۳: میانگین پاسخ بازیابی لیتیم و کبالت در سطوح مختلف شاخص‌ها



شکل ۴: میانگین پاسخ بازیابی منگنز و نیکل در سطوح مختلف شاخص‌ها

هر یک از این شاخص‌ها بر بازیابی فلزات پرداخته شد.

### ۳-۱-۱- اثر نوع اسید

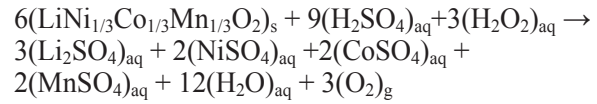
دستیابی به بازیابی بالا و انتخابی بودن عملیات، هدف اصلی عملیات لیچینگ است. یکی از مهم‌ترین عوامل افزایش بازیابی،

سینتیک واکنش است. هرچند اسیدسولفوریک در مقایسه با اسیداستیک، از قدرت انحلال بالاتری برخوردار است ولی همان اندازه هم، مخاطرات زیست‌محیطی بیشتری دارد.

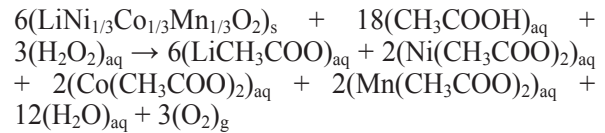
به‌طور کلی واکنش مواد کاتدی با اسید سولفوریک و اسید استیک در حضور پراکساید هیدروژن مطابق با معادلات ۲ و ۳

بیان می‌شود [۲۷،۳]:

(۲)



(۳)



و از این رو فرآیند لیچینگ مجدداً در غلظت‌های متغیر ۱، ۲ و ۳ مولار با ثابت ماندن سایر شاخص‌ها در مقادیر بهینه (دما ۶۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۸۰ دقیقه، ۴٪ حجمی پراکساید هیدروژن و نسبت جامد به مایع ۳۰ گرم بر لیتر) در حضور دو گونه اسید مورد بررسی واقع شد. با توجه به شکل ۶، می‌توان دریافت که با افزایش غلظت اسید سولفوریک از ۱ به ۲ مولار، بازیابی لیتیم، کبالت، منگنز و نیکل به ترتیب از ۸۶٫۳۵٪، ۸۳٫۶۳٪، ۸۵٫۶۲٪ و ۸۷٫۱۴٪ به ۹۸٫۴۰٪، ۹۹٪، ۹۷٫۵۳٪ و ۹۶٫۷۸٪ افزایش می‌یابد. این واقعیت با افزایش میزان یون هیدروژن در محیط ضمن افزایش غلظت اسید قابل توجیه است. بدیهی است که در این شرایط، سینتیک واکنش نیز افزایش خواهد داشت؛ اما در غلظت‌های بیش از ۲ مولار، بازیابی فلزات مقادیر اندکی افزایش یافته است. این پدیده می‌تواند با عدم افزایش چگالی پالپ هنگام افزایش غلظت اسید سولفوریک و تکافوی یون‌های هیدروژن موجود در محلول برای انحلال در همان غلظت ۲ مولار توضیح داده شود. به طریق مشابه، در استفاده از اسید استیک با افزایش غلظت اسید از ۱ به ۲ مولار، بازیابی فلزات لیتیم، کبالت، منگنز و نیکل به ترتیب از ۵۹٫۵٪، ۴۶٫۶۲٪، ۴۴٫۳۳٪ و ۳۹٫۴۱٪ به ۷۴٫۲۱٪، ۵۹٫۲۹٪، ۵۸٫۷۲٪ و ۶۰٫۸۵٪ افزایش و با افزایش غلظت اسید به ۳ مولار، بازیابی فلزات، ثابت و بعضاً اندکی کاهش می‌یابد. این پدیده را می‌توان به تاثیرگذاری عوامل کمپلکس‌ساز و تشکیل کمپلکس فلزی ضمن لیچینگ مواد با اسیدهای آلی (اسیدهای ضعیف) در مقایسه با تاثیرگذاری غلظت پروتون در لیچینگ توسط اسیدهای معدنی (اسیدهای قوی)، ارتباط داد. از آنجاکه تشکیل

از این رو ضمن تثبیت سایر شاخص‌ها در سطوح بهینه شامل (دما ۶۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۸۰ دقیقه، غلظت اسید ۳ مولار، هیدروژن پراکساید ۴٪ حجمی و نسبت جامد به مایع ۳۰ گرم بر لیتر)، نسبت به بررسی تاثیر مستقیم این دو اسید بر نامریزی شد. مطابق با نتایج شکل ۵، می‌توان دریافت که در هنگام استفاده از اسید سولفوریک، بازیابی بیش‌تر از اسید استیک است. افزایش نرخ لیچینگ فلزات لیتیم، کبالت، منگنز و نیکل در حضور استیک اسید به ترتیب ۷۲٫۶۷٪، ۵۶٫۹۴٪، ۵۶٫۱۶٪ و ۴۴٫۵۹٪ تعیین شد. اما این مقادیر در شرایط به‌کارگیری از اسید سولفوریک تا ۹۹٫۲۱٪، ۹۹٫۶۱٪، ۹۸٫۰۴٪ و ۹۷٫۱۵٪ افزایش یافت. این برتری را می‌توان با توجه به ثابت اسیدیته فوق‌العاده بالای اسید سولفوریک در مقایسه با اسید استیک توجیه کرد.

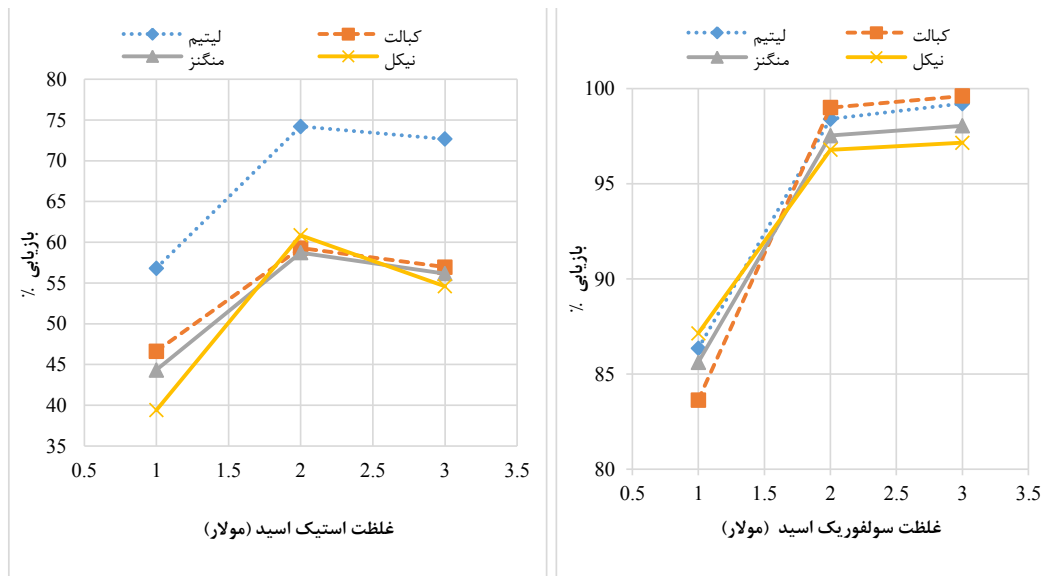
### ۳-۱-۲- اثر غلظت اسید

غلظت اسید نقش به‌سزایی در لیچینگ فلزات بازی می‌کند



شکل ۵: اثر نوع اسید بر بازیابی





شکل ۶: اثر غلظت اسید بر بازیابی: الف) اسید سولفوریک ب) اسید استیک

کاهش پراکساید هیدروژن در محیط‌های اسیدی به صورت زیر است [۳۰]:



اثر شاخص غلظت پراکساید هیدروژن بر لیچینگ فلزات در حضور اسید سولفوریک و اسید استیک در محدوده ۳-۵ درصد حجمی و تحت شرایط بهینه آزمایش‌های گذشته (غلظت اسید ۲ مولار، دما ۶۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۸۰ دقیقه و نسبت جامد به مایع ۳۰ گرم برلیتر) مورد بررسی واقع شد. مطابق با شکل ۷، نتایج نشان می‌دهد که با افزایش غلظت عامل کاهنده از ۳٪ به ۴٪ حجمی، نرخ انحلال فلزات لیتیم، کبالت، منگنز و نیکل در حضور هر دو اسید افزایش می‌یابد. ولی با افزایش غلظت پراکساید هیدروژن از ۴٪ به ۵٪ حجمی، تغییر محسوسی در نرخ انحلال فلزات حاصل نشد و انحلال دارای روند ثابت و یکنواخت بود.

#### ۳-۱-۴- اثر درجه حرارت

تاثیر افزایش دما در محدوده بین ۷۰-۵۰ درجه سانتی‌گراد و شرایط بهینه آزمایش‌های گذشته (زمان ۸۰ دقیقه، غلظت ۲ مولار، ۴٪ حجمی پراکساید هیدروژن و نسبت جامد به مایع ۳۰ گرم برلیتر) در حضور دو نمونه اسید مورد بررسی قرار گرفت. مطابق با شکل ۸، افزایش دما از ۵۰ به ۶۰ درجه سانتی‌گراد به

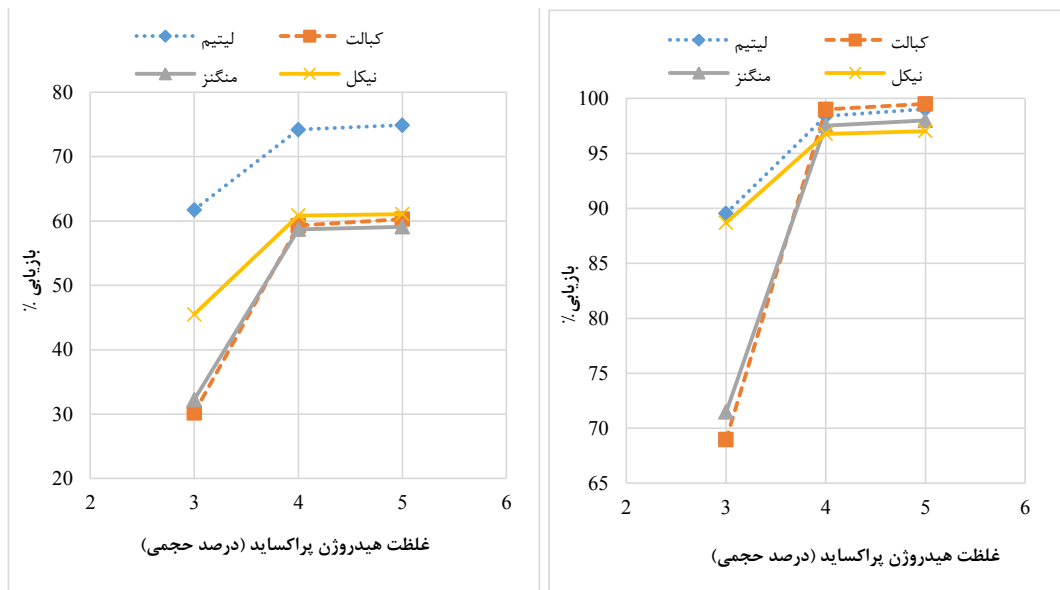
کمپلکس عمدتاً در غلظت‌های پایین رخ می‌دهد، با افزایش غلظت اسید نرخ انحلال فلزات نیز کاهش می‌یابد [۲۸].

#### ۳-۱-۳- اثر عامل کاهنده

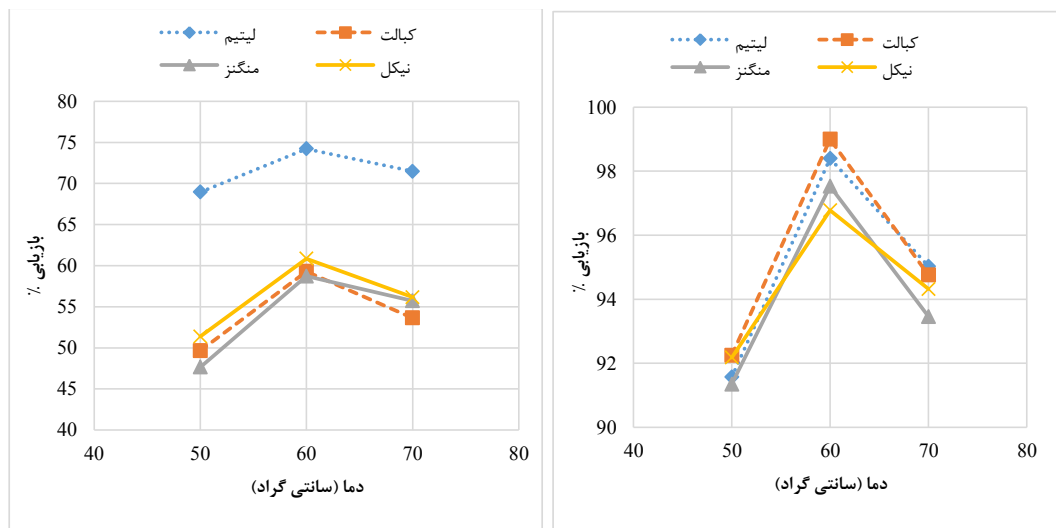
چون کبالت و منگنز در باتری‌های لیتیم-یون به ترتیب به شکل‌های ۳ و ۴ ظرفیتی وجود دارند، با دو ظرفیتی شدن این فلزات، لیچینگ آنها آسان‌تر می‌شود. پراکساید هیدروژن به عنوان هر دو عامل اکسنده و کاهنده مورد استفاده قرار می‌گیرد. دلیل استفاده به عنوان عوامل کاهنده را می‌توان با این واقعیت توضیح داد که انحلال  $\text{Co}^{2+}$  و  $\text{Mn}^{2+}$  بسیار راحت‌تر از  $\text{Co}^{3+}$  و  $\text{Mn}^{4+}$  است. از این رو با تبدیل  $\text{Co}^{3+}$  و  $\text{Mn}^{4+}$  به  $\text{Co}^{2+}$  و  $\text{Mn}^{2+}$ ، بازیابی و سنتیک واکنش افزایش می‌یابد [۱۷]. از طرفی چون بازیافت باتری‌های مصرف‌شده لیتیم-یون، یک مساله محیط زیستی است و به عنوان یک الزام برای جلوگیری از نگرانی‌های این حوزه به کار گرفته می‌شود؛ پراکساید هیدروژن در مقایسه با دیگر عوامل کاهنده این برتری دارد که هنگام استفاده از پراکساید هیدروژن، هیچ‌گونه آنیون یا کاتیونی وارد محیط نمی‌شود و نگرانی تولید و تصفیه پساب به هنگام استفاده از دیگر عوامل کاهنده از بین می‌رود [۱۶]. با تجزیه پراکساید هیدروژن، اکسیژن تولید می‌شود، که به‌رغم پیوند شیمیایی بسیار قوی فلزات و اکسیژن، باعث کاهش فلزات می‌شود. این کاهش، منجر به تغییر در شعاع اتمی و در نتیجه کاهش پیوند شیمیایی خواهد شد [۲۹]. نیمه‌واکنش

اسید، در دماهای بالا نرخ سینتیک واکنش افزایش خواهد یافت. اما با افزایش دما از ۶۰ به ۷۰ درجه سانتی‌گراد، شاهد کاهش نرخ انحلال فلزات لیتیم، کبالت، منگنز و نیکل به‌مقادیر ۰.۳٪، ۹۴.۷۶٪، ۹۳.۴۶٪ و ۹۴.۳۲٪ در سیستم اسید سولفوریک و به‌طور مشابه در سیستم اسیداستیک خواهیم بود. بسیاری از محققان، کاهش بازیابی فلزات را به تبخیر اسید در دماهای بالا نسبت داده‌اند؛ این درحالی است که تبخیر اسیدسولفوریک و

افزایش بازیابی لیتیم از ۹۱.۵۷٪ به ۹۸.۴۰٪، کبالت از ۹۲.۲۵٪ به ۹۹٪، منگنز از ۹۱.۳۵٪ به ۹۷.۵۳٪ و نیکل از ۹۲.۱۸٪ به ۹۶.۷۸٪ در محلول لیچ اسید سولفوریک منجر شد. این افزایش بازیابی با لیچ اسیدی در حضور استیک اسید نیز قابل مشاهده است. این افزایش بازیابی، به‌تفکیک یونی بهتر اسید و نتیجتاً حضور مقادیر بیشتر یون هیدروژن در محیط با افزایش دما مربوط می‌شود. از طرفی به‌دلیل گرماگیر بودن واکنش تفکیک



شکل ۷: اثر غلظت عامل کاهنده بر بازیابی: الف) اسید سولفوریک ب) اسید استیک



شکل ۸: اثر دما بر بازیابی: الف) اسید سولفوریک ب) اسید استیک

### ۳-۱-۶- اثر مدت زمان

نرخ انحلال فلزات لیتیم، کبالت، منگنز و نیکل در نسبت جامد به مایع ۳۰ گرم برلیتر، غلظت ۲ مولار اسید، ۴٪ حجمی پراکساید هیدروژن، دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد و مدت زمان ۴۰، ۶۰ و ۸۰ دقیقه مورد ارزیابی قرار گرفت. مطابق با شکل ۱۰، نتایج نشان داد که با افزایش مدت زمان از ۴۰ به ۸۰ دقیقه، بازیابی فلزات لیتیم، کبالت، منگنز و نیکل در سیستم اسید سولفوریک از ۹۵٫۸٪، ۷۴٫۳۳٪، ۸۳٫۲۴٪ و ۳۱٫۹۴٪ به ۹۸٫۴۰٪، ۹۹٪، ۹۷٫۵۳٪ و ۹۶٫۷۸٪ و در سیستم اسیداستیک از ۶۷٫۲۲٪، ۳۹٫۷۶٪، ۴۰٫۴۴٪ و ۵۱٫۰۸٪ به ۵۹٫۲۹٪، ۵۸٫۷۲٪ و ۶۰٫۸۵٪ افزایش می‌یابد. این افزایش بازیابی را می‌توان مرتبط با افزایش مدت زمان برخورد بین عوامل لیچینگ و مواد جامد و همچنین کاهش کامل کبالت و منگنز به فرم دو ظرفیتی و نتیجتاً افزایش نرخ انحلال فلزات دانست.

### ۴- نتیجه‌گیری

باتری‌های لیتیم-یون حاوی فلزات باارزش (مانند کبالت، نیکل، لیتیم، منگنز، مس و...) و مواد شیمیایی آلی (الکترولیت‌ها و جداکننده) هستند. عدم توجه به بازیافت این باتری‌ها به معنای ایجاد آلودگی برای محیط‌زیست و نادیده گرفتن منبع عظیم فلزات ارزشمند در آنها به عنوان منابع ثانویه است. بنابراین بازیافت این باتری‌ها اهمیت زیادی دارد. روش‌های مورد استفاده در بازیافت باتری‌های لیتیم-یون

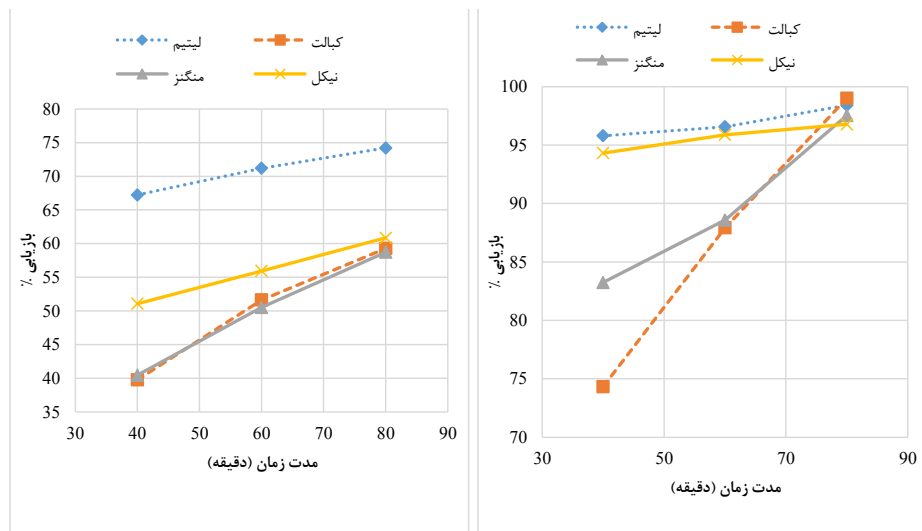
اسیداستیک به ترتیب در دماهای بالاتر از ۳۳۷ و ۱۱۸ درجه سانتی‌گراد رخ می‌دهد. به هر حال می‌توان کاهش نرخ لیچینگ این فلزات در دمای بالاتر از ۶۰ درجه سانتی‌گراد را به تسریع تجزیه پراکساید هیدروژن نسبت داد [۳۰].

### ۳-۱-۵- اثر نسبت جامد به مایع

نسبت جامد به مایع از شاخص‌های تاثیرگذار بر توان عملیاتی یک فرآیند است. در حالت کلی با افزایش چگالی پالپ، بازیابی فلزات تغییر معناداری پیدا نمی‌کند؛ اما بعد از یک مقدار مشخص، به دلیل کاهش مساحت سطح موجود در واحد حجم محلول، بازیابی فلزات کاهش می‌یابد [۱۳]. اثر شاخص نسبت جامد به مایع (۳۰-۱۰ گرم برلیتر) در شرایط بهینه آزمایش‌های گذشته (زمان ۸۰ دقیقه، غلظت ۲ مولار اسید، ۴٪ حجمی پراکساید هیدروژن و دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد) مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به شکل ۹، ضمن استفاده از اسید سولفوریک و افزایش چگالی پالپ از ۱۰ به ۳۰ گرم بر لیتر، نرخ انحلال فلزات تقریباً ثابت و یکنواخت است (لیتیم ۹۸٫۴۳٪، کبالت ۹۹٫۰۵٪، منگنز ۹۷٫۶٪ و نیکل ۹۶٫۸۲٪). اما در استفاده از اسید استیک، با افزایش نسبت جامد به مایع از ۱۰ به ۳۰ گرم بر لیتر، به دلیل کاهش مساحت سطح موجود در واحد حجم محلول، نرخ انحلال فلزات لیتیم، کبالت، منگنز و نیکل، به ترتیب از ۷۴٫۲۱٪، ۵۹٫۲۹٪، ۵۸٫۷۲٪ و ۶۰٫۸۵٪ به ۶۰٫۱۸٪، ۴۲٫۴۹٪، ۳۹٫۲۶٪ و ۴۸٫۱۸٪ کاهش پیدا می‌کند.



شکل ۹: اثر نسبت جامد به مایع بر بازیابی: الف) اسید سولفوریک (ب) اسید استیک



شکل ۱۰: اثر مدت زمان بر بازایی: الف) اسید سولفوریک ب) اسید استیک

۵- افزایش بازایی همراه با افزایش درجه حرارت، به تفکیک یونی بهتر اسید و حضور مقادیر بیشتر یون هیدروژن در محیط مربوط می‌شود. از طرفی به دلیل گرماگیر بودن واکنش تفکیک اسید، در دماهای بالا نرخ سینتیک واکنش افزایش خواهد یافت.

۶- در شرایط بهینه آزمایش (دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد، مدت زمان ۸۰ دقیقه، نسبت جامد به مایع ۳۰ گرم برلیتر، غلظت ۰.۴٪ حجمی پراکساید هیدروژن و ۲ مولار اسید سولفوریک)، بازایی فلزات لیتیوم، کبالت، منگنز و نیکل به ترتیب برابر با ۹۸.۴۰٪، ۹۹٪، ۹۷.۵۳٪ و ۹۶.۷۸٪ است.

## ۵- مراجع

- [1] Wang, M. M., Zhang, C. C., and Zhang, F. S. (2016). "An environmental benign process for cobalt and lithium recovery from spent lithium-ion batteries by mechanochemical approach". *Waste Management*, 51: 239-244.
- [2] Gonçalves, S. A., Garcia, E. M., Taroco, H. A., Teixeira, R. G., Guedes, K. J., Gorgulho, H. F., Martelli, P. B. and Fernandes, A. P. L. (2015). "Development of non-enzymatic glucose sensor using recycled cobalt from cell phone Li-ion batteries". *Waste Management*, 46: 497-502.
- [3] He, L. P., Sun, S. Y., Song, X. F., and Yu, J. G. (2017). "Leaching process for recovering valuable metals from the LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> cathode of lithium-ion batteries". *Waste Management*, 64: 171-181.

به دلیل مزیت‌های اقتصادی، فقدان آلودگی ثانویه، مصرف انرژی پایین، سینتیک بالا، گزینش‌پذیری و بازایی بالا همواره مورد توجه است. در این مطالعه برای انحلال فلزات از باتری‌های لیتیوم-یون مصرف‌شده، از روش هیدرومتالورژی دو مرحله‌ای (پیش‌فراوری و لیچینگ فلزات با ارزش) استفاده شد. نتایج این پژوهش در ۶ سرفصل قابل ارایه است:

۱- فرآیندهای پیش‌فراوری باید به‌عنوان یک الزام در راستای کاهش مصرف اسید، افزایش راندمان لیچینگ، کاهش ناخالصی‌ها در مراحل بعدی، کاهش تعداد مراحل تصفیه و نهایتاً کاهش هزینه‌های عملیاتی در نظر گرفته شوند.

۲- در روش لیچینگ توسط اسیدهای آلی برخلاف لیچینگ توسط اسیدهای معدنی، عامل تشکیل کمپلکس در قیاس با عامل میزان غلظت یون هیدروژن، نقش مهم‌تری در انحلال فلزات بازی می‌کند. از آنجایی که تشکیل کمپلکس در غلظت‌های پایین رخ می‌دهد، با افزایش غلظت اسید، نرخ انحلال فلزات کاهش می‌یابد.

۳-  $\text{Co}^{3+}$  و  $\text{Mn}^{3+}$  ترکیبات نامحلول هستند و برای انحلال، باید به شکل‌های  $\text{Co}^{2+}$  و  $\text{Mn}^{2+}$  کاهش ظرفیت یابند. با این کاهش ظرفیت، پیوند شیمیایی ضعیف می‌شود و انحلال فلز، سریع‌تر رخ می‌دهد. از این رو برای بهبود بازایی فلزات، عوامل کاهنده مانند پراکساید هیدروژن به کار گرفته می‌شوند.

۴- بازایی فلزات توسط اسید استیک در مقایسه با اسید سولفوریک، بسیار پایین است و این پدیده را می‌توان به اسیدیته فوق‌العاده بالای اسید سولفوریک نسبت داد.

- University of Technology Luleå, Sweden. Master's Degree.
- [16] Zhang, X., Cao, H., Xie, Y., Ning, P., An, H., You, H., and Nawaz, F. (2015) "A closed-loop process for recycling  $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$  from the cathode scraps of lithium-ion batteries: Process optimization and kinetics analysis". Separation and Purification Technology, 150: 186-195.
- [17] Lv, W., Wang, Z., Cao, H., Sun, Y., Zhang, Y., and Sun, Z. (2018). "A Critical Review and Analysis on the Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries". ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 6: 1504-1521.
- [18] Swain, B. (2017). "Recovery and recycling of lithium: A review". Separation and Purification Technology, 172: 388-403.
- [19] Nayaka, G. P., Pai, K. V., Santhosh, G., and Manjanna, J. (2016). "Dissolution of cathode active material of spent Li-ion batteries using tartaric acid and ascorbic acid mixture to recover Co". Hydrometallurgy, 161: 54-57.
- [20] Heydarian, A., Mousavi, S. M., Vakilchah, F., and Baniasadi, M. (2018). "Application of a mixed culture of adapted acidophilic bacteria in two-step bioleaching of spent lithium-ion laptop batteries". Journal of Power Sources, 378: 19-30.
- [21] Gaines, L. (2014). "The future of automotive lithium-ion battery recycling: Charting a sustainable course". Sustainable Materials and Technologies, 1: 2-7.
- [22] Hu, J., Zhang, J., Li, H., Chen, Y., and Wang, C. (2017). "A promising approach for the recovery of high value-added metals from spent lithium-ion batteries". Journal of Power Sources, 351: 192-199.
- [23] Nogueira, N. C. A., Guimarães, C., Pereira, M. F. C., Durão, F. O., and Margarido, F. (2018). "Hydrometallurgical recycling of lithium-ion batteries by reductive leaching with sodium metabisulphite". Waste Management, 71: 350-361.
- [24] Li, L., Ge, J., Chen, R., Wu, F., Chen S., and Zhang, X. (2010). "Environmental friendly leaching reagent for cobalt and lithium recovery from spent lithium-ion batteries". Waste Management, 30: 2615-2621.
- [25] Joulié, M., Billy, E., Laucourmet, R., and Meyer D. (2017). "Current collectors as reducing agent to dissolve active materials of positive electrodes from Li-ion battery wastes". Hydrometallurgy, 169: 426-432.
- [26] Sattar, R., Ilyas, S., Bhatti, H. N., and Ghaffar, A. (2019). "Resource recovery of critically-rare metals by hydrometallurgical recycling of spent lithium ion batteries". Separation and Purification Technology, 209: 725-733.
- [4] Chen, X., Kang, D., Cao, L., Li, J., Zhou, T., and Ma, H. (2019). "Separation and recovery of valuable metals from spent lithium ion batteries: Simultaneous recovery of Li and Co in a single step". Separation and Purification Technology, 210: 690-697.
- [5] Georgi-Maschler, T., Friedrich, B., Weyhe, R., Heegn, H., and Rutz, M. (2012). "Development of a recycling process for Li-ion batteries". Journal of Power Sources, 207: 173-182.
- [6] Gratz, E., Sa, Q., Apelian, D., and Wang, Y. (2014). "A closed loop process for recycling spent lithium ion batteries". Journal of Power Sources, 262: 255-262.
- [7] Zhang, T., He, Y., Wang, F., Ge L., Zhu, X., and Li, H. (2014). "Chemical and process mineralogical characterizations of spent lithium-ion batteries: An approach by multi-analytical techniques". Waste Management, 34: 1051-1058.
- [8] Zeng, X., Li, J., and Singh, N. (2014). "Recycling of spent lithium-ion battery: A critical review". Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 44: 1129-1165.
- [9] Guo, Y., Li, F., Zhu, H., Li, G., Huang, J., and He, W. (2016) "Leaching lithium from the anode electrode materials of spent lithium-ion batteries by hydrochloric acid (HCl)". Waste Management, 51: 227-233.
- [10] Nayaka, G. P., Pai, K. V., Manjanna, J., and Keny, S. J. (2016). "Use of mild organic acid reagents to recover the Co and Li from spent Li-ion batteries". Waste Management, 51: 234-238.
- [11] Li, L., Bian, Y., Zhang, X., Guan, Y., Fan, E., Wu, F., and Chen, R. (2018). "Process for recycling mixed-cathode materials from spent lithium-ion batteries and kinetics of leaching". Waste Management, 71: 362-371.
- [12] Zeng, X., Li, J., and Shen, B. (2015). "Novel approach to recover cobalt and lithium from spent lithium-ion battery using oxalic acid". Journal of Hazardous Materials, 295: 112-118.
- [13] Jha, M. K., Kumari, A., Jha, A. K., Kumar, V., Hait, J., and Pandey, B. D. (2013). "Recovery of lithium and cobalt from waste lithium ion batteries of mobile phone". Waste Management, 33: 1890-1897.
- [14] Wang, X., Gaustad, G., Babbitt, C. W., and Richa, K. (2014). "Economies of scale for future lithium-ion battery recycling infrastructure". Resources, Conservation and Recycling, 83: 53-62.
- [15] Chinyama Luzendu, G. (2016). "Recovery of Lithium from Spent Lithium Ion Batteries". Division of Minerals and Metallurgical Engineering Department of Civil, Environmental & Natural Resource Engineering Luleå

- and cobalt from leach liquors". *Hydrometallurgy*, 167: 66-71.
- [30] He, L. P., Sun, S. Y., Mu, Y. Y., Song, X. F., and Yu, J. G. (2017). "Recovery of Lithium, Nickel, Cobalt, and Manganese from Spent Lithium-Ion Batteries Using l-Tartaric Acid as a Leachant". *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 5: 714-721.
- [27] Gao, W., Song, J., Cao, H., Lin, X., Zhang, X., Zheng, X., Zhang, Y., and Sun, Z. (2018) "Selective recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries – Process development and kinetics evaluation". *Journal of Cleaner Production*, 178: 833-845.
- [28] Golmohammadzadeh, R., Faraji, F., and Rashchi F. (2018). "Recovery of lithium and cobalt from spent lithium ion batteries (LIBs) using organic acids as leaching reagents: A review". *Resources, Conservation and Recycling*, 136: 418-435.
- [29] Pinna, E. G., Ruiz, M. C., Ojeda, M. W., and Rodriguez, M. H. (2017). "Cathodes of spent Li-ion batteries: Dissolution with phosphoric acid and recovery of lithium
- <sup>1</sup> Waste Electrical and Electronic Equipment Directive
- <sup>2</sup> Merck





Imam Khomeini International University  
Vol. 5, No. 3, Autumn 2020, pp. 31-35



نشریه مهندسی منابع معدنی  
Journal of Mineral Resources Engineering  
(JMRE)

DOI: 10.30479/jmre.2020.11943.1329

## Optimization of Effective Parameters on Acidic Leaching of Valuable Metals from Spent Li-Ion Batteries

Asadi Dalini E.<sup>1</sup>, Karimi Gh.R.<sup>2</sup>, Zandevakili S.<sup>3\*</sup>

1- M.Sc Student, Dept. of Mining Engineering, Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran  
ehsanadsh@gmail.com

2- Associate Professor, Dept. of Mining Engineering, Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran  
gh.karimi@eng.ikiu.ac.ir

3- Assistant Professor, Dept. of Mining Engineering, Vali-e-Asr University of Rafsanjan, Kerman, Iran  
s.zandvakili@vru.ac.ir

(Received: 29 Oct. 2019, Accepted: 04 Feb. 2020)

**Abstract:** The spent lithium-ion batteries contain valuable metals (lithium, cobalt, manganese and nickel) and organic compounds that recycle of these batteries, means recovery and production of valuable metals from huge secondary sources as well as environmental requirements. In this paper, hydrometallurgy technique was used in two steps (pretreatment, leaching of valuable metals) to dissolve the metals from spent lithium-ion batteries. In the pretreatment step, neutralized, fragmentation and separation of the various compound of spent lithium-ion batteries were investigated. Then, the dissolution of valuable metals from spent lithium-ion batteries using acetic acid (organic acid) and sulfuric acid (mineral acid) was investigated as the dissolution agent and hydrogen acid as the reducing agent. Other studied parameters are used to optimize the experimental conditions include acid concentration, hydrogen peroxide concentration, solid to liquid ratio, time and temperature. Leaching efficiency of lithium, cobalt, manganese and nickel metals under optimum test conditions in the presence of 2 M sulfuric acid, 60 °C, 80 min, 4% v/v hydrogen peroxide, and solid to liquid ratio of 30 g/L, respectively, %98.40, %99, %97.53 and %96.78 were obtained.

**Keywords:** Lithium-ion batteries, Hydrometallurgy technique, Recycling, Valuable metals, Leaching.

### INTRODUCTION

With the increasing development of electronics and electrical industries, the waste of electrical and electronic equipment (WEEE) has become a global issue. In the not-so-distant future, lithium-ion batteries will be a good alternative to the next-generation electric vehicle power source due to the suitable chemical characteristics [1-4]. The rapid growth of lithium-ion batteries in electronic and electrical equipment requires a significant amount of metal resources, especially lithium and cobalt [5-7]. Compared to other chemical batteries, lithium-ion batteries are relatively harmless. Still, some environmental considerations about their production, consumption and expiration are the challenges of LIBs. Spent LIBs contain many toxic substances, such as heavy metals like copper, cobalt, lithium and nickel, and organic chemicals like



electrolytes and Separator [8-10]. Investorintel and Avicenne Energy predict that global demand for lithium metal in battery industry will increase from 9760 tons in 2015 to 12160 tons in 2020 and 21520 tons in 2025, which respectively include, 30%, 37% and 66% of the total lithium produced (32,500 tons) in 2015, 2020 and 2025. Navigant Consulting, Inc. has predicted that global LIB demand for vehicles will reach \$ 221 billion by 2024 [11-13]. Therefore, the recycling of spent LIBs, not only compliances with environmental requirements but also saves valuable metals and is considered an alternative source. In the present study, optimization of effective parameters on acidic leaching of valuable metals from spent Li-ion batteries consumed to meet environmental and economic requirements, using hydrometallurgical method, has been investigated. Other benefits of this study include the ease of use, convenient recovery, availability of chemicals used in the country, as well as their applicability to the industrial form.

## METHODS

In this paper, hydrometallurgy technique was used in two steps (pretreatment, leaching of valuable metals) to dissolve the metals from spent lithium-ion batteries. Neutralization was performed with 5% sodium chloride solution for 36 hours. Then, all the components of the lithium-ion batteries were manually crushed and disassembled. In order to remove the cathode material from the aluminum foil, sodium hydroxide dissolution method was applied. First, the aluminum foil containing the cathode active material was finely divided into 1 \* 1 cm pieces and then using a 10 wt% sodium hydroxide solution for 2 hours at room temperature, the aluminum foil was completely dissolved. Calcination was performed in vacuum furnace at 610 °C for 3 h to remove all residual impurities as well as to remove and burn carbon and PVDF binder. Then, in order to increase the contact surface of the cathode materials and thereby increase the kinetics and recovery, the cathode materials are grinding for 5 minutes in mechanical mill. The experimental design using Design-Expert software version 10 and according to the conditions in Table 1 by orthogonal array method (Taguchi  $L_{18}$ ) for 6 variables with different levels were designed, and effect of parameters such as acid type (sulfuric acid and acetic acid), acid concentration (1, 2 and 3 M), hydrogen peroxide concentration (3, 4 and 5% vol.), solid to liquid ratio (10, 20 and 30 g/l), temperature (50, 60 and 70 °C) and time (40, 60 and 80 min) on metal leaching were discussed. Figure 1 shows the flowsheet of the hydrometallurgy method for recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries.

## RESULT AND DISCUSSION

By calculating the average response at different levels of parameters (Table 1), optimum leaching conditions can be found to obtain maximum amount of extraction in the presence of sulfuric acid 3 molar and 4% v/v hydrogen peroxide with solid to liquid ratio of 30 g/L, temperature of 60 °C and 80 min.

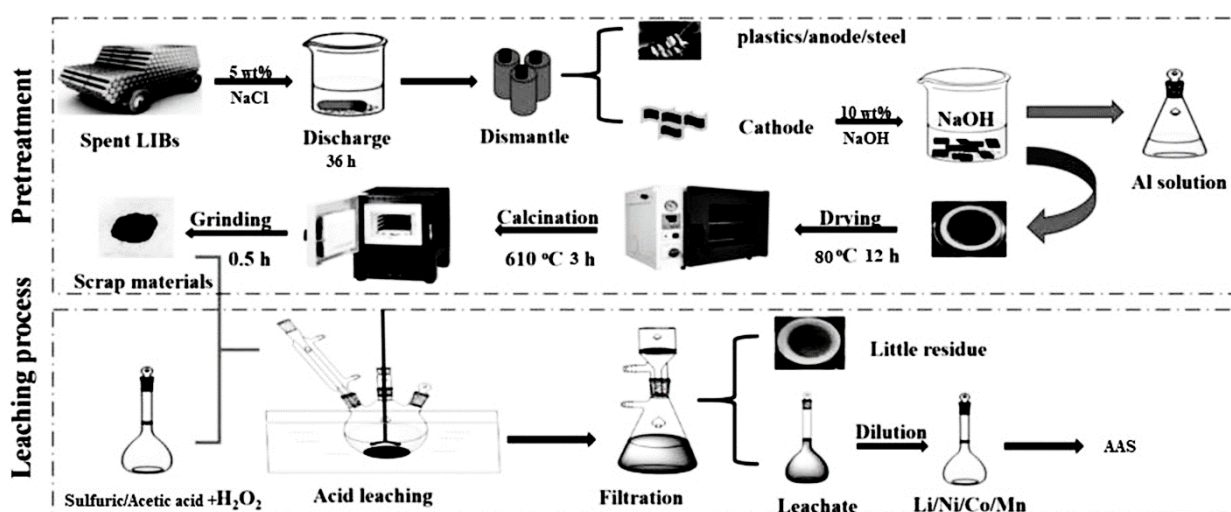


Figure 1. flowsheet of the hydrometallurgy method for recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries

**Table 1.** Conditions and results of leaching experiments

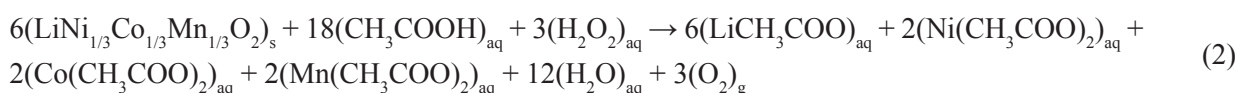
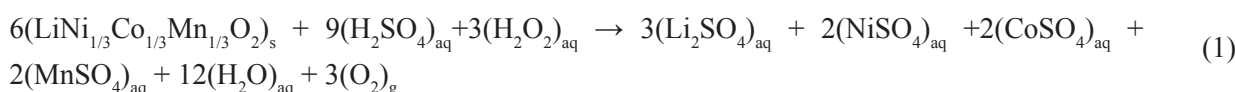
Run	Acid Type	Temperature (°C)	Time (min)	Acid Con. (M)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Conc. (v/v%)	S/L ratio (g/l)	Li Recovery (%)	Co Recovery (%)	Mn Recovery (%)	Ni Recovery (%)
1	Acetic acid	50	80	3	5	30	41.4	29.32	48.39	26.81
2	Acetic acid	60	80	1	4	30	50.34	9.6	54.54	28.34
3	Acetic acid	60	60	3	3	20	46.83	35.08	56.84	30.95
4	Acetic acid	50	40	2	4	20	56.54	34.14	74.43	40.29
5	Sulfuric acid	70	40	2	3	30	30.86	32.54	29.72	29.91
6	Acetic acid	70	60	1	5	10	21.91	17.11	20.13	10.35
7	Sulfuric acid	50	60	2	4	20	59.69	60.52	61.11	49.6
8	Acetic acid	70	80	2	3	20	23.5	18.04	23.7	12.55
9	Sulfuric acid	60	60	2	5	30	59.95	44.97	60.98	62.98
10	Sulfuric acid	50	80	3	5	30	72.67	68.48	79.14	75.23
11	Sulfuric acid	70	80	3	5	20	85.8	91.19	89.14	94.32
12	Acetic acid	50	60	2	5	10	26.43	25.4	22.06	13.5
13	Acetic acid	50	60	2	3	10	26.99	23.5	22.33	13.97
14	Sulfuric acid	50	40	1	3	10	32.24	33.32	28.73	24.32
15	Sulfuric acid	70	60	3	4	10	62.21	62.81	60.44	65.6
16	Sulfuric acid	60	40	1	3	20	36.17	36.24	31.75	30.06
17	Acetic acid	70	40	3	4	10	26.25	24.36	20.84	12.92
18	Sulfuric acid	60	80	3	4	30	98.43	99.05	97.6	96.82

Consequently, follow-up experiments were designed to validate and optimally interpret the effect of different levels of parameters, taking into account the optimal parameters obtained from previous experiments, in accordance with the conditions mentioned in experiment 18 to examine the effect of each of these parameters on recovery of metals.

#### Effect of acid type

While stabilizing other parameters at optimum levels (temperature 60 °C, 80 minutes, 3 M acid concentration, 4 v/v% hydrogen peroxide and solid to liquid ratio of 30 g/L), the direct effect of two types of sulfuric acid and acetic acid were programmed. Recovery of metals when using sulfuric acid is more than acetic acid. The superiority of sulfuric acid in the dissolution of metals over acetic acid can be justified by the extremely high acidity constant of sulfuric acid compared to acetic acid. The leaching rates of lithium, cobalt, manganese and nickel in the presence of acetic acid were 72.67%, 56.94%, 56.16% and 54.59%, respectively, while using sulfuric acid they were 99.21%, 99.61%, 98.04% and 97.15%, respectively. In general, the reaction of cathode materials with sulfuric acid and acetic acid in the presence of hydrogen

peroxide is expressed according to equations 1 and 2.



#### Effect of acid concentration:

Due to increasing concentration of sulfuric acid, the recovery of metals is increased. This fact is justified by increasing the amount of hydrogen ion in the environment while increasing the acid concentration. It is evident that in these conditions the reaction kinetics will also increase. When using acetic acid with increasing acid concentration to 3 M, the metals recovery is constant and sometimes slightly decreased. This phenomenon can be attributed to the influence of complexing agents and the formation of metal complexes while leaching of materials with organic acids (weak acids). Since complex formation occurs mainly at low concentrations, the dissolution rate of metals decreases with increasing acid concentration.

#### Effect of reducing agent

The reason for the use of reducing agents such as hydrogen peroxide can be explained by the fact that dissolution of  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  is much easier than  $\text{Co}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{4+}$ . Hence, the recovery and kinetics reaction increase with the conversion of  $\text{Co}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{4+}$  to  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$ . By decomposing hydrogen peroxide, oxygen is produced, which in spite of the very strong bonding of metals and oxygen, reduces metals. This decrease will result in a change in the atomic radius, resulting in a decrease in the chemical bond. The results show that, with increasing the concentration of reducing agent from 3 to 4 %Vol, the dissolution rate of lithium, cobalt, manganese and nickel has increased in the presence of both acids. But with increasing  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration from 4 to 5 %Vol, no significant change in the dissolution rate of the metals has been achieved and the dissolution has a steady and uniform trend.

#### Effect of temperature

As the temperature increases from 50 °C to 60 °C, the recovery of metals also increases. This increase in recovery is due to the better ionic dissociation of the acid and, consequently, the presence of greater amounts of hydrogen ions in the leaching medium. On the other hand, at high temperatures due to the endothermic reaction of acid dissociation, the reaction kinetics rate will increase. However, with increasing temperature from 60 °C to 70 °C, we will see a reduction in the dissolution rate of the metals. The reduction of leaching rate of these metals at higher temperature than 60 °C can be attributed to the acceleration of hydrogen peroxide decomposition.

#### Effect of solid to liquid ratio

When using sulfuric acid and increasing the solid to liquid ratio from 10 g/L to 30 g/L, the dissolution rate of the metals is almost constant (Li: 98.43%, Co: 99.05%, Mn: 97.6% and Ni: 96.82%). But in the acetic acid system, the dissolution rate of metals has decreased (Li: 74.21% to 60.18%, Co: 59.29% to 42.49%, Mn: 58.72% to 39.26% and Ni: 60.85% to 48.18%) due to the reduction of the surface area per unit volume of solution.

#### Effect of time

The recovery of metals is increased from 40 to 80 min. This recovery increase can be attributed to increasing the duration of the collision between the leaching agents and solid materials as well as the complete reduction of cobalt and manganese in two capacities and consequently increasing the dissolution rate of metals.

Finally, under the optimum conditions (60 °C, 80 min, solid to liquid ratio 30 g/l, 4 v/v%  $\text{H}_2\text{O}_2$  and 2 M sulfuric acid), recovery of Li, Co, Mn and Ni is 98.40%, 99%, 97.53% and 96.78%, respectively.

## CONCLUSIONS

Lithium-ion batteries contain valuable metals (Co, Li, Cu, Mn, Ni, etc.) and organic chemical (electrolytes and Separator). Lack of attention to the recycling of LIBs means creating pollution for the environment

and ignoring valuable metals in lithium-ion batteries. Therefore, recycling of LIBs leads to compliance with environmental requirements, recovery of valuable metals and considering lithium-ion batteries as secondary sources.

Pre-treatment process leads to decreasing the acid consumption, increasing the leaching efficiency, decreasing the impurities in further steps and finally decreasing the number of purification steps which results in fewer operation costs.

Organic acids play an important role in the dissolution of metal through the acidolysis and complexolysis mechanisms and are capable of forming strong chelates. Also, compared to inorganic acids, they are thermally stable and have less environmental impacts.

Under the optimum experiment conditions (60 °C, 80 min, solid to liquid ratio 30 g/l, 4 v/v% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and 2 M sulfuric acid), recovery of lithium, cobalt, manganese and Nickel is 98.40%, 99%, 97.53% and 96.78%, respectively.

## REFERENCES

- [1] Wang, M. M., Zhang, C. C., and Zhang, F. S. (2016). "An environmental benign process for cobalt and lithium recovery from spent lithium-ion batteries by mechanochemical approach". *Waste Management*, 51: 239-244.
- [2] Gonçalves, S. A., Garcia, E. M., Taroco, H. A., Teixeira, R. G., Guedes, K. J., Gorgulho, H. F., Martelli, P. B. and Fernandes, A. P. L. (2015). "Development of non-enzymatic glucose sensor using recycled cobalt from cell phone Li-ion batteries". *Waste Management*, 46: 497-502.
- [3] He, L. P., Sun, S. Y., Song, X. F., and Yu, J. G. (2017). "Leaching process for recovering valuable metals from the LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> cathode of lithium-ion batteries". *Waste Management*, 64: 171-181.
- [4] Chen, X., Kang, D., Cao, L., Li, J., Zhou, T., and Ma, H. (2019). "Separation and recovery of valuable metals from spent lithium ion batteries: Simultaneous recovery of Li and Co in a single step". *Separation and Purification Technology*, 210: 690-697.
- [5] Georgi-Maschler, T., Friedrich, B., Weyhe, R., Heegn, H., and Rutz, M. (2012). "Development of a recycling process for Li-ion batteries". *Journal of Power Sources*, 207: 173-182.
- [6] Gratz, E., Sa, Q., Apelian, D., and Wang, Y. (2014). "A closed loop process for recycling spent lithium ion batteries". *Journal of Power Sources*, 262: 255-262.
- [7] Zhang, T., He, Y., Wang, F., Ge L., Zhu, X., and Li, H. (2014). "Chemical and process mineralogical characterizations of spent lithium-ion batteries: An approach by multi-analytical techniques". *Waste Management*, 34: 1051-1058.
- [8] Zeng, X., Li, J., and Singh, N. (2014). "Recycling of spent lithium-ion battery: A critical review". *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44: 1129-1165.
- [9] Guo, Y., Li, F., Zhu, H., Li, G., Huang, J., and He, W. (2016). "Leaching lithium from the anode electrode materials of spent lithium-ion batteries by hydrochloric acid (HCl)". *Waste Management*, 51: 227-233.
- [10] Nayaka, G. P., Pai, K. V., Manjanna, J., and Keny, S. J. (2016). "Use of mild organic acid reagents to recover the Co and Li from spent Li-ion batteries". *Waste Management*, 51: 234-238.
- [11] Zhang, X., Cao, H., Xie, Y., Ning, P., An, H., You, H., and Nawaz, F. (2015) "A closed-loop process for recycling LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> from the cathode scraps of lithium-ion batteries: Process optimization and kinetics analysis". *Separation and Purification Technology*, 150: 186-195.
- [12] Lv, W., Wang, Z., Cao, H., Sun, Y., Zhang, Y., and Sun, Z. (2018). "A Critical Review and Analysis on the Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries". *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 6:1504-1521.
- [13] Swain, B. (2017). "Recovery and recycling of lithium: A review". *Separation and Purification Technology*, 172: 388-403.