



Imam Khomeini International University

Vol. 7, No. 2, Summer 2022



نشریه مهندسی منابع معدنی

Journal of Mineral Resources Engineering
(JMRE)

Research Paper

Recycling of Precious Metals from the Waste of Lithium-Ion Batteries

Asadi Dalini E.¹, Karimi Gh.R.², Zandevakili S.^{3*}

1- M.Sc, Dept. of Mining Engineering, Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran

2- Assistant Professor, Dept. of Mining Engineering, Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran

3- Assistant Professor, Dept. of Mining Engineering, Vali-e-Asr University of Rafsanjan, Kerman, Iran

Received: 02 Nov. 2020

Accepted: 02 Mar. 2021

Abstract: The process of recovering metals from spent lithium-ion batteries is difficult due to the complexity of the metal components. Therefore, the separation and extraction of metal ions from the leaching solution of spent lithium-ion batteries requires a set of hydrometallurgical processes. In this research, precipitation and solvent extraction processes have been used to the final recovery of metals. Initially, 96.5% of manganese ions were precipitated by applying potassium permanganate with the molar ratio of manganese ions to potassium permanganate: 2 and pH: 2. Then, via dimethylglyoxime in molar ratio of nickel ions to dimethylglyoxime: 0.5, and pH: 5, 96% nickel recovered, approximately. Subsequently, using 30 v/v% D2EHPA and 5 v/v% TBP respectively as an extractant and a modifier of the organic phase, and under optimal conditions of Vo/Va: 1, pH: 5, temperature 25 °C, time 20 min and mixing speed 400 rpm, it is possible to achieve 93.38% cobalt extraction efficiency and also control the loss of lithium at 16.74%. Finally, in the molar ratio of lithium ions to sodium carbonate: 0.7, temperature 100 °C, time 40 min, mixing speed 400 rpm and the pH: 12, the lithium precipitation efficiency reached to 98.84%.

Keywords: Hydrometallurgical processes, Lithium-ion battery, Treatment of leach solution, Precipitation, Solvent extraction.

How to cite this article

Asadi Dalini, E., Karimi, Gh. R., and Zandevakili, S. (2022). "Recycling of precious metals from the waste of lithium-ion batteries". Journal of Mineral Resources Engineering, 7(2): 157-177.

DOI: 10.30479/JMRE.2021.14489.1463

*Corresponding Author Email: s.zandvakili@vru.ac.ir

COPYRIGHTS



©2022 by the authors. Published by Imam Khomeini International University.

This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution 4.0 International (CC BY 4.0) (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

INTRODUCTION

The widespread and rapidly increasing production and consumption of LIBs, as well as the development of consumer electronics and hybrid and electric vehicles, has led to increased demand metals and generation of battery scrap [1-3]. 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 separators [4-7]. Also, LIBs can regularly release toxic organic compounds that are very corrosive and pose an unavoidable risk in causing damage to the environment and public health [8,9]. Hydrometallurgy process has attracted much attention in academic research and industrial applications because of effective metal recovery, relatively low energy consumption, and low gas emissions [10]. In this paper, the recovery of manganese, nickel, cobalt and lithium metals from the leaching solution of spent lithium-ion batteries using hydrometallurgical method has been studied. The main focus of this study is the selective separation of metals from leaching solution of spent lithium-ion batteries, the investigation of the factors influencing cobalt solvent extraction and control of loss of lithium in the previous stages of metals separation.

METHODS

The recycling of metals was carried out through the various process, including pre-treatment, crushing, leaching and final recovery. The process was initiated by neutralizing the material in the 5 wt% solution of sodium chloride to completely discharge the batteries within 36 hours. Then, after initial crushing and manual separation of the different components of the batteries from each other, the solution of 10 wt % sodium hydroxide was used to remove and alkali dissolution of aluminium foil from other accompanying cathode materials. Subsequently, the resulting solution was filtered and the remaining solids material was dried in an oven at 80 °C for 12 h. Finally, in order to remove associated impurities, especially carbon and Polyvinylidene fluoride (PVDF) from cathodic valuable materials, calcination was carried out at the temperature of 610 °C in a vacuum furnace for 3 h. The cathode material leaching process was also carried out, in the presence of 2 M sulfuric acid at 60 °C for 80 min, 4 v/v% of H₂O₂, and the solid-to-liquid ratio of 30 g/L. Precipitation operations were used to separate manganese and nickel metals from the leaching solution. Potassium permanganate (KMnO₄) and dimethylglyoxime (DMG) were added to the leaching solution, for precipitation manganese and nickel, respectively. The solvent extraction process was developed to concentration and extraction of the cobalt from lithium ion in the remaining solution. The SX operation was designed using the design expert software (version 10) following the conditions and results listed in Table 1 using the Taguchi L₉ orthogonal array method for 4 variables at 3 different levels, and the effect of parameters such as D2EHPA concentration, TBP concentration, pH and the phase ratio of organic to aqueous on cobalt extraction was investigated. Lithium precipitation experiments were performed in different molar ratios of lithium ions to sodium carbonate.

Table 1. Conditions and results of Co and Li solvent extraction experiments

Run	O/A ratio	pH	TBP	D2EHPA	Co Recovery (%)	Li Recovery (%)
1	1	6	5	20	86	13.47
2	1.5	4	10	20	75.56	7.46
3	1.5	6	0	30	85.1	17.18
4	1	4	0	10	67.26	8.58
5	2	4	5	30	84.3	13.14
6	1	5	10	30	88.74	15.88
7	1.5	5	5	10	82.4	8.12
8	2	5	0	20	71.68	7.31
9	2	6	10	10	71.06	6.82

FINDINGS AND ARGUMENT

By calculating the mean of responses at different levels, we can determine the optimal levels of parameters during these experiments according to Figure 1. As shown in Figure 6, the optimal SX conditions to achieve the highest percentage of cobalt extraction can be obtained in the presence of 30 v/v% D2EHPA, 5 v/v% TBP, pH: 5 and $V_o/V_A = 1.5$.

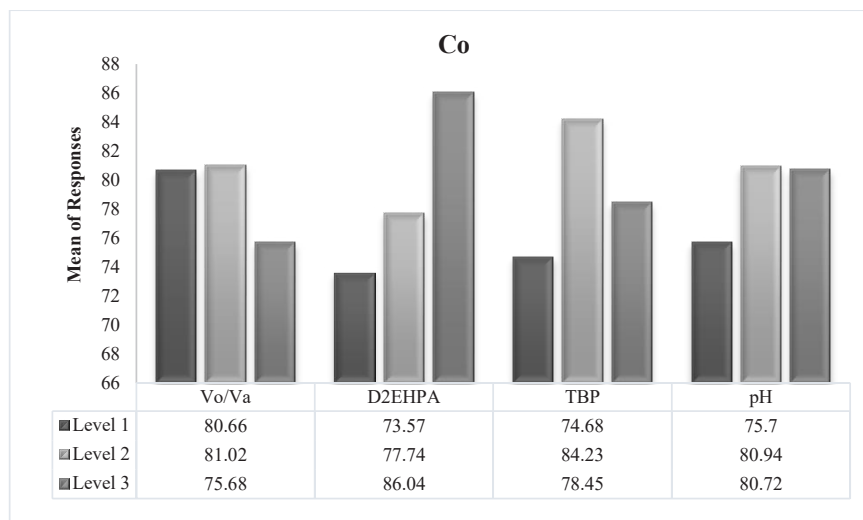


Figure 1. The mean responses of Co solvent extraction at different levels of parameters

Effect of VO/VA : Increasing the phase ratio of organic to aqueous from 1 to 2 due to increasing the viscosity of the solution leads to a decrease in the cobalt extraction efficiency from 93.38% to 88.94%. Also, in these conditions, a slight decrease in lithium loss from 16.74% to 13.56% was obtained. Due to the results obtained, the maximum efficiency of cobalt extraction and the minimum rate of lithium loss occurs in the $V_o/V_A = 1.5$.

Effect of D2EHPA: D2EHPA is the most common and useful extractor for separating cobalt from leaching solutions. The reaction of cobalt ion exchange with D2EHPA is following equation 1 [11].



The results show that as the concentration of D2EHPA increases from 10 to 30 v/v%, the extraction efficiency of cobalt and lithium increases from 81.26% and 7.47% to 93.38% and 16.74%, respectively.

Effect of TBP: The results show that TBP has a positive effect on cobalt extraction efficiency. The result of increasing the cobalt extraction efficiency from 84.02% to 93.38% while adding 5 v/v% of TBP to the solution can be observed.

Effect of pH: According to results, by increasing the pH from 4 to 6, the cobalt and lithium extraction efficiency increase from 88.34% and 14.43% to 93.05% and 18.58%, respectively. Since the rate of lithium loss at pH: 5 less and the efficiency of cobalt extraction is similar to the experiment condition at pH: 6, the optimal pH: 5 was selected to the separation of cobalt from the leaching solution.

Analyzing the results of SX experiments show that the optimal conditions for cobalt extraction were provided at 30 v/v% D2EHPA, 5 v/v% TBP, $V_o/V_A=1$, pH:5, temperature 25 °C, time 20 min and mixing speed 400 rpm. Under these conditions, the efficiency of cobalt extraction is 93.38% and lithium loss is 16.74%.

Li scrubbing: Lithium scrubbing was investigated as a function of the concentration of the scrubbing agent using sodium hydroxide and sodium carbonate. With the increase in the concentration of NaOH and Na_2CO_3 from 0.075 to 0.2 M, the efficiency of lithium scrubbing has increased to 88.65% and 98.04%. However, increasing the concentration of the scrubbing agent to more than 0.2 M has led to the stabilization and reduction of the scrubbing efficiency by sodium carbonate and sodium hydroxide, respectively. Therefore, 0.2 M of sodium carbonate was considered as the appropriate reagent concentration for lithium scrubbing.

Stripping of Co: As the concentration of sulfuric acid increases from 0.1 M to 1 M, stripping efficiency increased from 55.21% to 99.88%.

Precipitation of Li: Optimal conditions were obtained at the MRLN: 0.7 with the possibility of precipitation of 98.84% of lithium.

CONCLUSIONS

Due to the increase in demand and consumption of lithium-ion batteries, the amount of waste of electrical and electronic equipment is growing. Lack of management of the recycling of lithium-ion batteries, on the one hand, means environmental pollution and on the other hand means ignoring the huge source of valuable metals such as manganese, nickel, cobalt, and lithium. In this study, an attempt has been made to use various hydrometallurgical techniques to recover valuable metals from the leaching solution of spent lithium-ion batteries.

The results showed that 96.5% of manganese ions in oxide form were separated from the leaching solution by the MRMK: 2 and pH: 2. In the same way, 96% of nickel in MRND: 0.5 and pH: 5 can be recovered under constant experimental conditions.

The optimal conditions for cobalt extraction (93.38%) were obtained at 30 v/v% D2EHPA, 5 v/v% TBP, Vo/Va:1, pH:5, temperature 25 °C, time 20 min and mixing speed 400 rpm.

Optimal conditions for lithium precipitation were obtained at the MRLN: 0.7 with the possibility of precipitation of 98.84% of lithium.

REFERENCES

- [1] Choubey, P. K., Kim, M. S., Srivastava, R. R., Lee, J. C., and Lee, J. Y. (2016). "Advance review on the exploitation of the prominent energy-storage element: Lithium. Part I: From mineral and brine resources". *Minerals Engineering*, 89: 119-137.
- [2] 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.
- [3] Kim, H., Hong, J., Park, K. Y., Kim, H., Kim, S. W., and Kang, K. (2014). "Aqueous rechargeable Li and Na ion batteries". *Chemical Reviews*, 114: 11788-11827.
- [4] Sole, K. C., Parker, J., Cole, P. M., and Mooiman, M. B. (2019). "Flowsheet Options for Cobalt Recovery in African Copper-cobalt Hydrometallurgy Circuits". *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 40: 194-206.
- [5] 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.
- [6] Zhang, Y., Wang, Y., Zhang, H., Li, Y., Zhang, Z., and Zhang, W. (2020). "Recycling spent lithium-ion battery as adsorbents to remove aqueous heavy metals: Adsorption kinetics, isotherms, and regeneration assessment". *Resources, Conservation and Recycling*, 156: 104688.
- [7] Choubey, P. K., Chung, K. S., seuk Kim, M., Chun Lee, J., and Srivastava, R. R. (2017). "Advance review on the exploitation of the prominent energy-storage element Lithium. Part II: From sea water and spent lithium ion batteries (LIBs)". *Minerals Engineering*, 110: 104-121.
- [8] Zheng, X., Zhu, Z., Lin, X., Zhang, Y., He, Y., Cao, H., and Sun, Z. (2018). "A Mini-Review on Metal Recycling from Spent Lithium Ion Batteries". *Engineering*, 4: 361-370.
- [9] Yang, Y., Lei, S., Song, S., Sun, W., and Wang, L. (2020). "Stepwise recycling of valuable metals from Ni-rich cathode material of spent lithium-ion batteries". *Waste Management*, 102: 131-138.
- [10] Yang, Y., Xu, S., and He, Y. (2017). "Lithium recycling and cathode material regeneration from acid leach liquor of spent lithium-ion battery via facile co-extraction and co-precipitation processes". *Waste Manag*, 64: 219-227.
- [11] Olivier, M. C. (2011). "Developing a solvent extraction process for the separation of cobalt and iron from nickel sulphate solutions". In the Faculty of Engineering at Stellenbosch Un. Stellenbosch University, M.Sc Thesis.



دوره هفتم، شماره ۲، تابستان ۱۴۰۱، صفحه ۱۶۱ تا ۱۷۷
Vol. 7, No. 2, Summer 2022, pp. 161-177



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

علمی-پژوهشی

بازیافت فلزات باارزش از ضایعات باتری‌های لیتیم-یون

احسان اسدی دالینی^۱، غلامرضا کریمی^۲، سعید زندوکیلی^{۳*}

- ۱- کارشناسی ارشد، گروه مهندسی معدن، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین
- ۲- استادیار، گروه مهندسی معدن، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین
- ۳- استادیار، گروه مهندسی معدن، دانشگاه ولی عصر رفسنجان (عج)، کرمان

پذیرش: ۱۳۹۹/۱۲/۱۲

دریافت: ۱۳۹۹/۰۸/۱۲

چکیده

فرآیند بازیابی فلزات از باتری‌های لیتیم-یون مصرف شده به دلیل پیچیدگی اجزای فلزات تشکیل دهنده آن دشوار است، بنابراین جداسازی و بازیابی یون‌های فلزی از محلول لیچینگ باتری‌های لیتیم-یون مصرف شده به بهره‌گیری از مجموعه‌ای از فرآیندهای هیدرومتالورژیکی نیازمند است. در این تحقیق از فرآیندهای ترسیب و استخراج حلالی برای بازیابی نهایی فلزات از محلول لیچینگ استفاده شده است. برای این منظور ابتدا با به کارگیری پتاسیم پرمنگنات با نسبت مولی یون‌های منگنز به پتاسیم پرمنگنات: ۲ و pH: ۲ حدود ۹۶/۵٪ از یون‌های منگنز به فرم اکسیدی ترسیب و از محلول لیچینگ جداسازی شد، سپس در pH: ۵ با استفاده از دی‌متیل گلی-اکسیم و نسبت مولی یون‌های نیکل به دی‌متیل گلی-اکسیم: ۰/۵، نسبت به بازیابی تقریباً ۹۶٪ نیکل اقدام گردید. متعاقباً با استفاده از غلظت ۳۰ درصد حجمی D2EHPA به عنوان استخراج‌گر و غلظت ۵ درصد حجمی TBP به عنوان تنظیم‌کننده فاز آلی و با عنایت به اثر سینر جیسیم آن‌ها، تحت شرایط بهینه شامل سرعت همزنی ۴۰۰ دور بر دقیقه، مدت زمان ۲۰ دقیقه، دما ۲۵ درجه سانتی‌گراد، نسبت فاز آلی به فاز آبی ۱ و pH: ۵ می‌توان به بازدهی استخراج ۹۳/۳۸٪ کبالت دست یافت و همچنین میزان هدررفت لیتیم را در مقدار ۱۶/۷۴٪ کنترل کرد. در نهایت، در نسبت مولی یون‌های لیتیم به سدیم کربنات: ۰/۷ تحت شرایط دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد، مدت زمان ۴۰ دقیقه، سرعت همزنی ۴۰۰ دور در دقیقه و pH: ۱۲، نرخ ترسیب ۹۸/۸۴٪ لیتیم حاصل گردید.

کلمات کلیدی

باتری‌های لیتیم-یون، روش هیدرومتالورژیکی، بازیابی، فلزات باارزش، ترسیب، استخراج حلالی.

استناد به این مقاله

اسدی دالینی، ا.، کریمی، غ. ر.، زندوکیلی، س.؛ ۱۴۰۱؛ "بازیافت فلزات باارزش از ضایعات باتری‌های لیتیم-یون". نشریه مهندسی منابع معدنی، دوره هفتم، شماره ۲، ص ۱۷۷-۱۵۷.

DOI: 10.30479/JMRE.2021.14489.1463



حق مؤلف © نویسندگان

ناشر: دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)

*نویسنده مسئول و عهده دار مکاتبات Email: s.zandvakili@vru.ac.ir

۱- مقدمه

امروزه، جهان با چالش‌هایی از قبیل تغییرات آب و هوایی، گرم شدن کره زمین و بحران انرژی مواجه است. از طرف دیگر، استفاده بی‌رویه از منابع فسیلی و وابستگی به آن، به ایجاد بحران انرژی منجر می‌شود؛ زیرا منابع این سوخت‌ها محدود است و روزی به پایان می‌رسد. انرژی تجدیدپذیر باید به عنوان یک جایگزین برای برآورده کردن تقاضای آینده انرژی توسعه داده شود. حفاظت، نگهداری و انتقال انرژی تجدیدپذیر زمانی امکان‌پذیر است که دسترسی به تجهیزات و روش مناسب وجود داشته باشد. باتری‌ها یک نمونه بارز از انرژی تجدیدپذیراند. از انواع باتری‌ها می‌توان به باتری‌های اسید-سرب، باتری‌های نیکل-کادمیم، باتری‌های نیکل-فلز هیدرید و باتری‌های لیتیم-یون (LIBs) اشاره کرد که به باتری‌های اولیه و قابل شارژ تقسیم می‌شوند. در اوایل دهه ۱۹۹۰، اولین باتری قابل شارژ لیتیم-یونی توسط شرکت سونی تولید شد که شامل آند کربن و کاتد LiCoO_2 بود [۱-۴]. باتری‌ها به دلیل تجمع و تجزیه بیولوژیکی، سمیت و دارا بودن برخی از فلزات سنگین مانند مس، سرب، کادمیم و روی به شدت بر محیط زیست و سلامت انسان تاثیر می‌گذارند. سرب با مختل کردن بیوسنتز هموگلوبین و کم‌خونی به فشار خون بالا، سندروم نفروتیک (نفروز)، سقط جنین و اختلال در عملکرد مغز کودکان منجر می‌شود. مس و روی با وجود اینکه به مقادیر اندک در بدن انسان وجود دارند، اما غلظت بیش از حد آن‌ها باعث بروز بیماری و آسیب به کبد و کلیه می‌شود. با وجود اینکه باتری‌های لیتیم-یون نسبت به دیگر باتری‌ها بی‌خطراند، اما این باتری‌ها، مقادیر قابل توجهی از آلاینده‌های خطرناک مواد آلی و ترکیب‌های معدنی فلزات سنگین دارند. دفع و مدیریت نامناسب باتری‌های لیتیم-یون مصرف شده تهدیدی جدی برای سلامت انسان، محیط زیست و موجودات زنده است [۵، ۶].

همان‌طور که پیش‌بینی می‌شود، افزایش تقاضای وسایل ذخیره انرژی در آینده نزدیک حیاتی خواهد بود، بنابراین بهره‌برداری موثر از منابع معدنی غیرقابل‌اجتناب است. عدم قطعیت در تولید و بهره‌برداری در کنار عدم دسترسی یکسان به منابع معدنی در سطح زمین، موجب شده تا به باتری‌های لیتیم-یون به عنوان یک منبع ثانویه توجه شود. از طرف دیگر، باتری‌های لیتیم-یون مصرف شده به دلیل وجود درصد بالایی از فلزات سنگین، ترکیبات آلی و سمی، تهدیدی جدی برای

محیط زیست‌اند. در سال‌های اخیر موضوع بازیافت باتری‌های لیتیم-یون مصرف شده به دلیل افزایش تقاضا برای فلزات و همچنین افزایش سطح آگاهی جامعه درباره ملاحظات محیط زیستی ناشی از دفع زباله‌های جامد، توجه قابل توجهی را معطوف خود ساخته است؛ بنابراین، روش مورد استفاده در بازیافت باتری‌های لیتیم-یون مصرف شده باید از لحاظ اقتصادی و محیط زیستی مناسب و کارآمد باشد [۲، ۷]. لذا توجه به انتخاب روشی مناسب که توانایی برآورده کردن تمام ملاحظات محیط زیستی، اقتصادی، مصرف انرژی پایین، سینتیک مناسب، عدم ایجاد آلودگی ثانویه، عملکرد انتخابی و بازدهی بالا را داشته باشد یک امر ضروری است. مطالعات نشان می‌دهد که استخراج هیدرومتالورژیکی فلزات از باتری‌های لیتیم-یون مصرف شده، اکثر نیازهای یاد شده را پاسخگو است. به همین دلیل، در سال‌های اخیر، رویکرد مناسبی برای بازیافت لیتیم با روش‌های هیدرومتالورژیکی شکل گرفته است. پیش‌فرآوری، انحلال فلزات با رززش و بازیابی نهایی فلز از محلول لیچینگ از مراحل اصلی بازیافت باتری‌های لیتیم-یون مصرف شده به وسیله روش هیدرومتالورژی است. محلول حاصل از فرآیند لیچینگ حاوی یون‌های فلزی مختلف است، بنابراین روش‌های مختلفی مانند ترسیب، استخراج حلالی، استخراج الکتروشیمیایی و تبادل یونی برای استحصال ترکیبات فلزی خالص استفاده می‌شوند. در میان روش‌های یاد شده، روش استخراج حلالی به دلایل عملکرد انتخابی و قابلیت کاربرد در اشل صنعتی، به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد. معمولاً پیش از استفاده از روش استخراج حلالی، از روش‌هایی مانند ترسیب برای افزایش کارایی و بازدهی استخراج حلالی استفاده می‌شود [۸، ۹].

پس از لیچینگ فلزات، محلولی از یون‌های مختلف به دست می‌آید که برای بازیابی فلز هدف، باید آن را از سایر یون‌های فلزی جدا کرد. معمولاً پیش از استفاده از روش استخراج حلالی، از روش‌هایی مانند ترسیب برای افزایش کارایی و بازدهی استخراج حلالی استفاده می‌شود. یکی از مزیت‌های استخراج حلالی، عملکرد انتخابی آن است. یون‌های مگنیز با ترسیب انتخابی بازیافت می‌شوند. جداسازی انتخابی و بازیابی یون‌های نیکل و کبالت نیز با استفاده از روش استخراج حلالی انجام می‌شود. در نهایت لیتیم را می‌توان با افزودن عوامل ترسیب به رافینیت بازیابی کرد. از پارامترهای موثر در فرآیند استخراج حلالی می‌توان به تعادل pH، نسبت فاز آبی به آلی،

ترکمن و همکاران از سه استخراج‌کننده اسیدی (Cyanex301، D2EHPA و Cyanex27) و دو استخراج‌کننده بازی (Alamine336 و TOA) برای استخراج حلالی کبالت استفاده کردند. مقادیر بهینه هر یک از این پارامترها در نسبت حجم فاز آبی به آلی: ۱، زمان ۳۰ دقیقه، دمای ۲۹۸٫۱۵ کلون، pH: ۷٫۲ برای استخراج‌کننده‌های اسیدی و غلظت ۶ مولار کلریک اسید برای استخراج‌کننده‌های بازی و همچنین غلظت‌های ۰٫۱ مولار، ۰٫۵ مولار، ۰٫۷۵ مولار، ۰٫۵ مولار و ۰٫۴ مولار به ترتیب برای استخراج‌کننده‌های Cyanex301، D2EHPA، Cyanex 272، TOA، Alamine 336 تعیین گردید. همچنین حداکثر بازدهی استخراج کبالت در حضور استخراج‌کننده اسیدی Cyanex301 تامین شد [۱۶].

ستار و همکاران به مطالعه جداسازی کبالت از باتری‌های لیتیم-یون با استفاده از روش استخراج حلالی پرداختند. کبالت با استفاده از روش استخراج حلالی (استخراج با استفاده از محلول ۰٫۶۴ مولار Cyanex 272 در pH: ۵، زمان تماس ۵ دقیقه و نسبت فاز آبی به آلی ۱ و استریپ در محلول ۲ مولار سولفوریک اسید در نسبت فاز آبی به آلی ۱ به ۱۰ به مدت ۱۰ دقیقه بازیابی می‌شود. در نهایت لیتیم باقی‌مانده در محلول لیچینگ با استفاده از سدیم کربنات به فرم لیتیم کربنات ترسیب داده می‌شود [۱۷].

یانگ و همکاران با به کارگیری رویکردی متفاوت به بررسی جداسازی و بازیابی فلزات با ارزش از باتری‌های لیتیم-یون مصرف شده پرداختند. لیچینگ اسیدی تحت شرایط بهینه ۲ مولار سولفوریک اسید، ۰٫۹۷ مولار هیدروژن پراکساید انجام شد. در ادامه هم‌استخراجی یون‌های کبالت و منگنز تحت شرایط بهینه pH: ۵، ۳۰ درصد حجمی PC-88A و نسب فاز آبی به آبی: ۲ انجام پذیرفت. در نهایت منگنز در دمای ۸۰ °C با افزودن پتاسیم پرمنگنات به صورت انتخابی ترسیب داده می‌شود و یون‌های کبالت به فرم سولفات در محلول رافینیت باقی می‌ماند [۱۸].

در این پژوهش به مطالعه بازیابی فلزات منگنز، نیکل، کبالت و لیتیم از محلول لیچینگ باتری‌های لیتیم-یون مصرف شده با استفاده از روش هیدرومیتالورژی پرداخته شده است. از آنجایی که ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نیکل و کبالت بسیار شبیه به یکدیگر است، سعی گردیده تا با انتخاب عوامل و سطوح مناسب از هم‌استخراجی فلزات به ویژه نیکل و کبالت ممانعت به عمل آید. از طرف دیگر با توجه به ترسیب

حجم حاوی فاز آلی و زمان استخراج اشاره کرد. تعادل pH یک پارامتر مهم است، زیرا با انتخاب تعادل pH بهینه می‌توان از هم‌استخراجی فلزات جلوگیری کرد. از استخراج‌کننده‌های رایج برای بازیابی فلزات از محلول لیچینگ باتری‌های لیتیم-یون مصرف شده می‌توان به D2EHPA، Cyanex 272 و PC-88A اشاره کرد. D2EHPA در مقایسه با Cyanex 272 ارزان تر است. علاوه بر این در pH پایین قادر به استخراج فلزات کبالت، منگنز و نیکل از محلول لیچینگ است، بنابراین مصرف محلول قلیایی کاهش می‌یابد [۱۲-۱۰].

چن و همکاران با بهره‌گیری از فرآیندهای هیدرومیتالورژی شش مرحله‌ای به مطالعه بازیابی کبالت از باتری‌های لیتیم-یون مصرف شده پرداختند. این فرآیند شش مرحله‌ای به ترتیب شامل خنثی‌سازی، پیش‌فرآوری، لیچینگ با استفاده از محلول ۴ مولار سولفوریک اسید و ۱۰ درصد حجمی هیدروژن پراکساید؛ تنظیم pH و ترسیب یون‌های آهن، منگنز و مس؛ استخراج حلالی کبالت از نیکل و لیتیم تحت شرایط بهینه ۲۵ درصد وزنی استخراج‌گر P507 در pH: ۳٫۵ و نسبت فاز آبی به آبی ۱٫۵ که بازدهی استخراج حلالی کبالت ۹۸٪ تعیین شد و استریپینگ کبالت با محلول ۳ مولار سولفوریک اسید در نسبت فاز آبی به آبی ۴ [۱۳] است.

ژیانگپینگ و همکاران به جداسازی فلزات با ارزش از محلول لیچینگ اسیدی به روش‌های ترسیب و استخراج حلالی پرداختند. نرخ ترسیب ۹۷٪ کبالت تحت شرایط بهینه نسبت مولی کبالت اگزالات به یون‌های کبالت: ۱٫۲، pH: ۶ و دمای ۵۵ درجه سانتی‌گراد حاصل شد. در ادامه به وسیله D2EHPA به مطالعه استخراج حلالی کبالت پرداخته شد. تقریباً ۹۷٪ یون‌های کبالت تحت شرایط بهینه آزمایش مدت زمان ۳۰۰ ثانیه، pH: ۵، نسبت فاز آبی به آلی: ۰٫۵ و ۲۰٪ درصد حجمی D2EHPA از محلول لیچینگ بازیابی شد. در نهایت ۸۹٪ یون‌های لیتیم با افزودن محلول ۰٫۵ مولار سدیم فسفات به فرم لیتیم فسفات ترسیب داده شدند [۱۴].

استخراج حلالی کبالت از محلول لیچینگ اسیدی با استفاده از D2EHPA در کروژین و TBP به عنوان تنظیم‌کننده فاز توسط ترکمن و همکاران بررسی شد. تحت شرایط بهینه استخراج حلالی ۰٫۵ مولار D2EHPA و ۰٫۱ مولار TBP در pH: ۷ و نرخ همزنی ۲۲۰ دور بر دقیقه و شرایط استریپینگ ۱ مولار سولفوریک اسید میزان بازیابی و استریپینگ کبالت به ترتیب ۹۳٪ به دست آمد [۱۵].

حاصل از پیاده‌سازی الگوی طراحی آزمایش تاگوچی از مطالعات گذشته، در حضور سولفوریک اسید ۲ مولار، دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد، مدت زمان ۸۰ دقیقه، غلظت ۴ درصد حجمی هیدروژن پراکساید و نسبت جامد به مایع ۳۰ گرم بر لیتر انجام شد [۱۹].

۲-۳- بازبایی فلزات

عملیات بازبایی با هدف جداسازی فلزات بارزش لیتیم، منگنز، کبالت و لیتیم موجود در محلول لیچ طی مراحل مختلف ترسیب و استخراج حلالی انجام شد.

۲-۳-۱- شرایط آزمایشی برای ترسیب انتخابی منگنز و نیکل از محلول لیچ

عملیات ترسیب با هدف جداسازی فلزات منگنز و نیکل از محلول لیچ و در نهایت افزایش راندمان استخراج حلالی در مراحل بعدی استفاده شد. برای این منظور ضمن افزودن ترکیبات شیمیایی شامل پتاسیم پرمنگنات و دی‌متیل گلی‌اکسیم به محلول لیچینگ تولیدی در مراحل گذشته می‌توان نسبت به ترسیب فلزات منگنز و نیکل اقدام کرد.

از آنجا که pH و همچنین نسبت مولی هر یک از یون‌های فلزی منگنز و نیکل به عوامل ترسیب آن‌ها، به ترتیب شامل پرمنگنات پتاسیم و دی‌متیل گلی‌اکسیم، از مهم‌ترین عوامل موثر در ترسیب این فلزات است، بنابراین هر یک از این پارامترها در سطوح مختلف بررسی شد. آزمایش‌های ترسیب منگنز با ۲ متغیر در ۵ سطح عملیاتی شامل نسبت مولی یون‌های منگنز به پتاسیم پرمنگنات (MRMP) (۱، ۲، ۳، ۴ و ۵) و pH (۰، ۱، ۲، ۳ و ۴) تحت شرایط ثابت دما ۲۵ درجه سانتی‌گراد، سرعت همزنی ۳۳۰ دور بر دقیقه و زمان ۴۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفتند.

به همین ترتیب آزمایش‌های ترسیب نیکل نیز با بررسی سطوح مختلف پارامترهای عملیاتی نسبت مولی یون‌های نیکل به دی‌متیل گلی‌اکسیم (MRND) (۰، ۰، ۰، ۰، ۱، ۱، ۱، ۱، ۱، ۱) و pH (۰، ۱، ۲، ۳، ۴، ۵، ۶ و ۷) در شرایط ثابت دما، ۲۵ درجه سانتی‌گراد، سرعت همزنی ۳۳۰ دور بر دقیقه و زمان ۴۰ دقیقه بررسی شد.

توجه به تمایل برخی فلزات به هم‌رسوبی با یکدیگر و لزوم کنترل عملیات ترسیب فلزات در شرایط حاضر، بسیار حایز اهمیت است.

لیتیم در آخرین مرحله بازبایی، کنترل میزان هدررفت لیتیم الزامی است، بنابراین تمرکز و هدف اصلی این پژوهش جداسازی انتخابی تک‌تک فلزات از محلول لیچینگ باتری‌های لیتیم-یون مصرف شده، مطالعه و بررسی عوامل تاثیرگذار در استخراج حلالی کبالت و کنترل نرخ هدررفت لیتیم در مراحل قبلی جداسازی فلزات است.

۲- مواد و روش تحقیق

برای انجام این تحقیق ابتدا ۱،۵ کیلوگرم باتری لیتیم-یون مصرف شده تلفن همراه از برندها و مدل‌های مختلف جمع‌آوری شد. بازیافت فلزات از این باتری‌ها طی مراحل فرآیندی مختلف شامل پیش‌فرآوری، خردایش، لیچینگ و بازبایی نهایی دنبال شد.

۲-۱- پیش‌فرآوری

مراحل پیش‌فرآوری شامل خنثی‌سازی، لیچینگ قلبایی، کلسیناسیون و خردایش با هدف کاهش حجم مواد به کار رفته، کاهش ناخالصی همراه، کاهش مصرف اسید، افزایش بازدهی لیچینگ، کاهش مراحل تخلیص و خلاصه کاهش هزینه عملیاتی انجام گرفت. این فرآیند با خنثی‌سازی مواد در محلول ۵ درصد وزنی سدیم کلرید برای دشارژ کامل باتری‌ها در بازه زمانی ۳۶ ساعت آغاز شد. در ادامه پس از خردایش اولیه و جداسازی دستی اجزای مختلف باتری‌ها از یکدیگر، از محلول ۱۰ درصد وزنی سدیم هیدروکسید برای حذف و انحلال قلبایی فویل آلومینیمی از سایر مواد کاتدی همراه استفاده شد. آلومینیم در سیستم موجود به عنوان یک عامل مزاحم تلقی شده و حذف آن از سیستم قبل از آغاز فرآیند لیچینگ مواد کاتدی ضرورت دارد. متعاقباً محلول حاصل فیلتر و مواد جامد باقی‌مانده طی ۱۲ ساعت در دمای ۸۰ °C درون آون خشک شد. در نهایت برای حذف ناخالصی‌های همراه به ویژه کربن و مواد اتصال‌دهنده پلی‌وینیلیدین فلوراید (PVDF) از مواد بارزش کاتدی، عملیات کلسیناسیون در دمای ۶۱۰ °C درون کوره خلا و به مدت ۳ ساعت انجام پذیرفت، سپس برای افزایش سطح تماس مواد کاتدی و در نتیجه افزایش سینتیک انحلال، مواد کاتدی به مدت ۵ دقیقه درون آسیای مکانیکی کاملاً خرد شدند.

۲-۲- لیچینگ

عملیات لیچینگ مواد کاتدی نیز، تحت شرایط بهینه

جدول ۱: پارامتر و سطوح انتخاب شده استخراج حلالی

پارامتر	سطح پایین	نقطه مرکزی	سطح بالا
غلظت D2EHPA	۱۰	۲۰	۳۰
غلظت TBP	۰	۵	۱۰
pH	۴	۵	۶
نسبت فاز آلی به آبی	۱	۱٫۵	۲

جدول ۲: شرایط آزمایش‌های استخراج حلالی در طرح L_9 تاگوچی

شماره آزمایش	نسبت فاز آلی به آبی	pH	غلظت TBP (V/V%)	غلظت D2EHPA (V/V%)
۱	۱	۶	۵	۲۰
۲	۱٫۵	۴	۱۰	۲۰
۳	۱٫۵	۶	۰	۳۰
۴	۱	۴	۰	۱۰
۵	۲	۴	۵	۳۰
۶	۱	۵	۱۰	۳۰
۷	۱٫۵	۵	۵	۱۰
۸	۲	۵	۰	۲۰
۹	۲	۶	۱۰	۱۰

کربنات، نیترات، سولفات، برمیدی، کلریدی و نظایر آن رسوب داد. از مهم‌ترین پارامترهای انتخاب عامل ترسیب برای بازیابی لیتیوم می‌توان به انحلال‌پذیری پایین ترکیب تشکیل شده در محلول اشاره کرد. به همین منظور انحلال‌پذیری ترکیبات گوناگون لیتیوم در دماهای مختلف تحت فشار یک اتمسفر و بر حسب گرم بر ۱۰۰ میلی‌لیتر آب (g/100ml) در جدول ۳ نشان داده شده است.

با توجه به مشاهدات جدول ۳ می‌توان دریافت که فرم کربنات لیتیوم دارای کمترین انحلال‌پذیری و گزینه مناسبی برای ترسیب لیتیوم از محلول لیچینگ است. نکته قابل توجه در مورد لیتیوم کربنات و لیتیوم سولفات این است که برخلاف سایر ترکیبات لیتیوم میزان انحلال‌پذیری این دو گونه با افزایش دما کاهش می‌یابد.

بنابراین آزمایش‌های ترسیب لیتیوم در نسبت‌های مختلف مولی یون‌های لیتیوم به سدیم کربنات (۰٫۶، ۰٫۷، ۰٫۹، ۱، ۱٫۵ و ۲) تحت شرایط دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد، مدت زمان ۴۰ دقیقه، سرعت همزنی ۴۰۰ دور در دقیقه و $\text{pH}=12$ انجام شد.

بازدهی ترسیب فلزات از طریق رابطه زیر قابل محاسبه

است:

$$L_p = \frac{C_L - C_R}{C_L} \times 100 \quad (1)$$

که در آن:

C_L : غلظت فلز موجود در محلول لیچینگ (گرم بر لیتر)

C_R : غلظت فلز موجود در محلول رافینیت (گرم بر لیتر)

است.

با تکمیل مراحل ترسیب، فلزات لیتیوم و کبالت در محلول باقی‌مانده که برای استخراج آن‌ها از یکدیگر، آزمایش‌های استخراج حلالی در مراحل بعدی طراحی شد.

۲-۳-۲- شرایط آزمایشی برای تغلیظ کبالت با روش استخراج حلالی

عملیات استخراج حلالی با هدف تغلیظ و جداسازی فلزات کبالت و لیتیوم موجود در محلول باقی‌مانده از فرآیند ترسیب مورد استفاده قرار گرفت. برای این منظور پس از جداسازی انتخابی فلزات نیکل و منگنز، فلز کبالت در حضور استخراج‌کننده حلالی دی ۲- اتیل هگزیل فسفریک اسید^۱ (D2EHPA) محلول در کروزین به عنوان رقیق‌کننده و تری‌بوتیل فسفات^۲ (TBP) به عنوان اصلاح‌کننده به صورت انتخابی از محلول لیچینگ جدا شد.

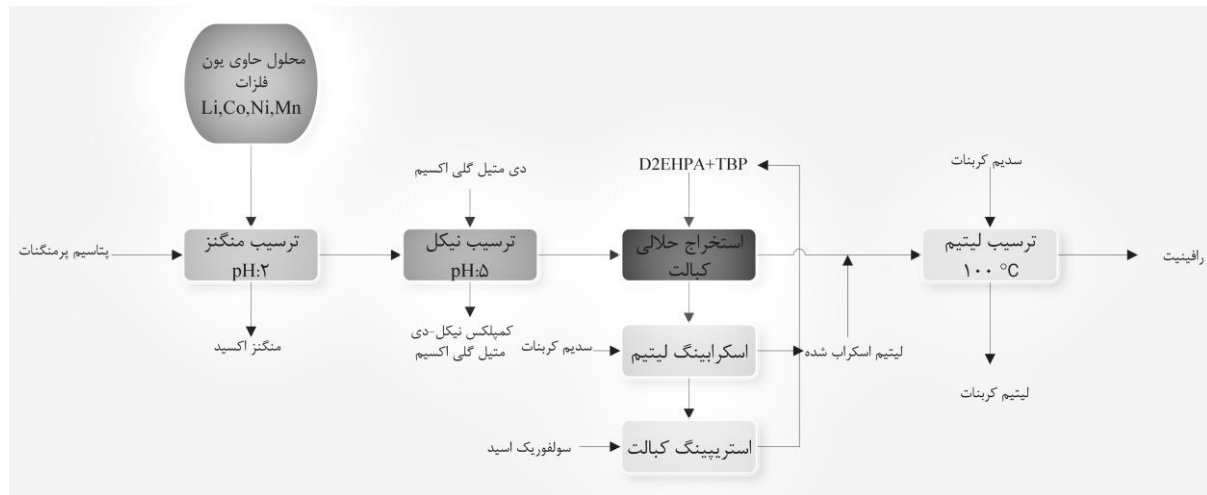
عملیات استخراج حلالی با استفاده از نرم‌افزار طراحی آزمایش (Design Expert) نسخه ۱۰ و مطابق با شرایط مندرج در جداول ۱ و ۲ به روش آرایه متعامد L_9 تاگوچی برای ۴ متغیر در ۳ سطح مختلف طرح‌ریزی و اثر پارامترهایی مانند غلظت D2EHPA (۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد حجمی)، غلظت TBP (۰، ۵ و ۱۰ درصد حجمی)، pH (۴، ۵ و ۶) و نسبت فاز آلی به آبی (۱، ۱٫۵ و ۲) بر استخراج حلالی کبالت مورد بحث و بررسی قرار گرفت. محدوده‌های انتخاب شده برای هر یک از پارامترها بر اساس مطالعه پژوهش‌های پیشین انجام گرفته است، سپس با استفاده از آزمایش‌های تکمیلی به اعتبارسنجی و تفسیر اثر پارامترها بر بازیابی فلزات پرداخته شد.

۲-۳-۳- شرایط آزمایشی برای ترسیب انتخابی لیتیوم از محلول لیچ

لیتیوم موجود در محلول را می‌توان به سادگی با افزودن عامل ترسیب مناسب در فرم‌های مختلف هیدروکسیدی،

جدول ۳: انحلال پذیری ترکیبات گوناگون لیتیم در دماهای مختلف (g/100ml) [۲۰]

دما ترکیب	۰ °C	۱۰ °C	۲۰ °C	۳۰ °C	۴۰ °C	۶۰ °C	۸۰ °C	۹۰ °C	۱۰۰ °C
لیتیم برومات	۱۵۴	۱۶۶	۱۷۹	۱۹۸	۲۲۱	۲۶۹	۳۰۸	۳۲۹	۳۵۵
لیتیم برومید	۱۴۳	۱۴۷	۱۶۰	۱۸۳	۲۱۱	۲۲۳	۲۴۵	-	۲۶۶
لیتیم کربنات	۱,۵۴	۱,۴۳	۱,۳۳	۱,۲۶	۱,۱۷	۱,۰۱	۰,۸۵	۰,۸	۰,۷۲
لیتیم کلرید	۶۹,۲	۷۴,۵	۸۳,۵	۸۶,۲	۸۹,۸	۹۸,۴	۱۱۲	۱۲۱	۱۲۸
لیتیم هیدروکسید	۱۲,۷	۱۲,۷	۱۲,۸	۱۲,۹	۱۳	۱۳,۸	۱۵,۳	-	۱۷,۵
لیتیم یدید	۱۵۱	۱۵۷	۱۶۵	۱۷۱	۱۷۹	۲۰۲	۴۳۵	۴۴۰	۴۸۱
لیتیم نیترات	۵۳,۴	۶۰,۸	۷۰,۱	۱۳۸	۱۵۲	۱۷۵	-	-	-
لیتیم سولفات	۳۶,۱	۳۵,۵	۳۴,۸	۳۴,۲	۳۳,۷	۳۲,۶	۳۱,۴	۳۰,۹	-
لیتیم پرکلرات	۴۲,۷	۴۹	۵۶,۱	۶۳,۶	۷۲,۳	۹۲,۳	۱۲۸	۱۵۱	-



شکل ۱: فلوشیت بازیابی فلزات باارزش از محلول لیچینگ باتری‌های لیتیم- یون مصرف شده

فازهای موجود در مواد کاتدی قبل و بعد از عملیات لیچینگ استفاده شد. مطابق با نتایج حاصل از XRD انتظار می‌رود که میزان کبالت و منگنز موجود در مواد کاتدی بیش از میزان نیکل باشد. نتایج به دست آمده از آنالیز جذب اتمی، آرایه شده در جدول ۵ نیز تاییدکننده همین موضوع است. آنالیز شیمیایی محلول‌های آبی با دستگاه آنالیز جذب اتمی (AAS) مدل GBC SenAA و لامپ هالو کاتد تکی به همراه شعله هوا- استیلن انجام شد. غلظت یون‌های فلزی در هر مرحله از عملیات ترسیب و استخراج حلالی از اختلاف بین غلظت اولیه یون‌های فلزی مورد نظر در فاز آبی (محلول لیچینگ) و غلظت نهایی آن‌ها در رافینیت محاسبه شد. همچنین برای اندازه‌گیری pH از pH متر مدل AZ 86501 استفاده شد.

فلوشیت بازیابی فلزات باارزش از باتری‌های لیتیم- یون مصرف شده با اختصار در شکل ۱ نشان داده شده است.

۴-۲- مشخصه مواد

برای انجام این پژوهش از مواد شیمیایی با ویژگی‌های مندرج در جدول ۴ استفاده شد.

در این پژوهش، هدف از میزان و شناسایی فلزات و فازهای مختلف موجود در باتری‌های لیتیم- یون که با روش‌های آنالیز کمی و کیفی شیمیایی و میکروسکوپی انجام گرفت، درک بهتر و انتخاب روش بهینه بازیابی فلزات باارزش بود. به این منظور برای دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل PHILIPS, X' pert MPD system با $\lambda=1.54$ آنگستروم برای شناسایی

جدول ۴: مواد شیمیایی مورد استفاده

ماده شیمیایی	فرمول شیمیایی	درصد خلوص (%)	کاربرد	برند
سدیم هیدروکسید	NaOH	۹۸	عامل اسکراب، افزایش pH	Merck
دی‌متیل گلی‌اکسیم	C ₄ H ₈ N ₂ O ₂	۹۹	عامل ترسیب نیکل	Sigma-Aldrich
پتاسیم پرمنگنات	KMnO ₄	۹۹	عامل ترسیب منگنز	Merck
D2EHPA	C ₁₆ H ₃₅ O ₄ P	۹۵	عامل استخراج حلالی	Merck
TBP	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P	۹۹	عامل استخراج حلالی	Merck
سولفوریک اسید	H ₂ SO ₄	۹۸	عامل استریپینگ کبالت	Merck
سدیم کربنات	Na ₂ CO ₃	۹۹٫۹۹	عامل اسکراب کبالت و ترسیب لیتیم	Merck

جدول ۵: مقادیر یون‌های فلزی در محلول لیچینگ

فلز	مقدار فلز در نمونه قبل از لیچینگ (میکروگرم بر میلی‌لیتر)	بازیابی لیچینگ (%)	مقدار فلز در محلول لیچینگ (میکروگرم بر میلی‌لیتر)
منگنز	۵۸۷۴٫۰۹	۹۷٫۵۳	۵۷۲۹
نیکل	۱۲۴۱٫۸۴	۹۶٫۷۸	۱۲۰۱٫۸۵
کبالت	۱۱۰۴۹٫۵۷	۹۹	۱۰۹۳۹٫۰۷
لیتیم	۱۴۳۴٫۹۲	۹۸٫۴	۱۴۱۱٫۹۶

۳- بحث و نتایج

۳-۱- نتایج آزمایش‌های لیچینگ

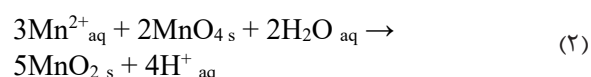
با انجام فرآیند لیچینگ حاصل از بهینه‌سازی متغیرهای موثر بر انحلال از مطالعات گذشته، بازیابی هر یک از فلزات لیتیم، کبالت، منگنز و نیکل به ترتیب برابر با ۹۸٫۴۰٪، ۹۹٪، ۹۷٫۵۳٪ و ۹۶٫۷۸٪ حاصل شد. نتایج به دست آمده از آنالیز جذب اتمی محلول لیچینگ در جدول ۵ نشان داده شده است [۱۹].

۳-۲- نتایج آزمایش‌های جداسازی و بازیابی فلزات با ارزش از محلول لیچینگ

بازیابی و جداسازی فلزات با ارزش منگنز، نیکل، کبالت و لیتیم از محلول لیچ باتری‌های لیتیم-یون فرآیندی حساس و هدف اصلی این پژوهش است. در واقع این مرحله از بازیافت به دلیل ویژگی‌های شیمیایی مشابه برخی از فلزات مانند کبالت و نیکل و در نتیجه امکان هم‌ترسیبی و یا هم‌استخراجی فلزات، اهمیت ویژه‌ای دارد؛ بنابراین با انتخاب عوامل و سطوح مناسب می‌توان از هدررفت فلزات یاد شده و به ویژه لیتیم جلوگیری کرد.

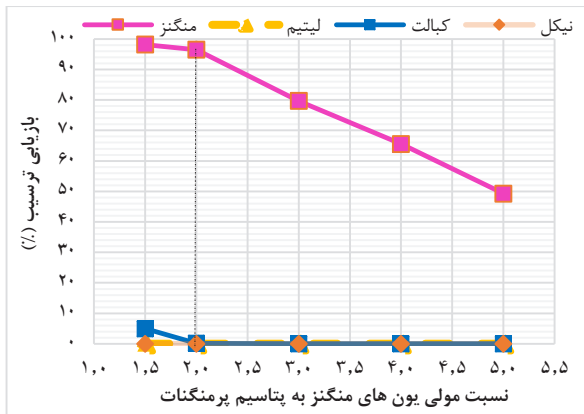
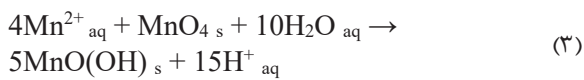
۳-۲-۱- بازیابی انتخابی منگنز

همان‌طور که پیش‌تر اشاره شد برای جداسازی و بازیابی انتخابی یون‌های منگنز به فرم اکسیدی از عامل ترسیب پتاسیم پرمنگنات استفاده شد. واکنش ترسیب یون‌های منگنز با پتاسیم پرمنگنات به صورت رابطه ۲ ارایه می‌شود [۲۱]:



تاثیر pH بر بازدهی ترسیب هر یک از فلزات تحت شرایط ثابت دما ۲۵ درجه سانتی‌گراد، نرخ هم‌زنی ۳۳۰ دور بر دقیقه، مدت زمان ۴۰ دقیقه و با رعایت نسبت مولی یون‌های منگنز به پتاسیم پرمنگنات برابر با ۲ در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشخص است میزان اتلاف فلزات نیکل و لیتیم در pHهای مختلف بسیار ناچیز است. همچنین با تغییر pH از مقدار ۰٫۵ به مقدار ۲، میزان ترسیب منگنز افزایش می‌یابد. به طوری که این میزان از ۴۶٫۲۳٪ منگنز در pH:۰٫۵ به ۹۶٫۵٪ در pH:۲ افزایش و پس از آن روند یکنواختی خواهد داشت. از طرف دیگر بعد از pH:۲ میزان ترسیب کبالت (اتلاف کبالت) نیز افزایش یافته، به طوری که در pH:۴ حدود ۱۹٫۱۲٪ کبالت

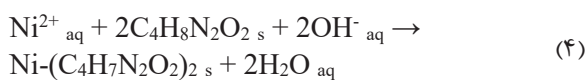
این نسبت به کاهش عامل ترسیب در محیط منجر شده و در نهایت تنها ۰٫۱۹ درصد از محتوای کبالت در این شرایط رسوب کرده است. در این pH، میزان واکنش پذیری یون های کبالت، نیکل و لیتیم با پتاسیم پرمنگنات ناچیز است. از سوی دیگر باید توجه داشت که افزایش این نسبت به مقادیر بیش از ۲، به کاهش شدید بازیابی منگنز منجر شده است. این پدیده علاوه بر کاهش عامل ترسیب در محیط می تواند به رسوب اکسایشی ناقص Mn^{2+} به Mn^{4+} و تولید محصول میانی Mn^{3+} مطابق با رابطه ۳، نسبت داده شود [۱۳].



شکل ۳: اثر نسبت مولی یون های منگنز به پتاسیم پرمنگنات بر بازدهی ترسیب فلزات (۲۵ درجه سانتی گراد، نرخ همزنی ۳۳۰ دور بر دقیقه، مدت زمان ۴۰ دور بر دقیقه، مدت زمان ۴۰ دقیقه و تعادل pH:۲)

۲-۳-۲- بازیابی انتخابی نیکل

ترکیب مورد استفاده در ترسیب نیکل، دی متیل گلی اکسیم^۳ (DMG) است که توانایی رسوب انتخابی نیکل و تشکیل یک کمپلکس پایدار با نیکل را داراست. واکنش ترسیب نیکل به وسیله دی متیل گلی اکسیم و تشکیل کمپلکس پایدار قرمز رنگ نیکل-دی متیل گلی اکسیم طبق رابطه ۴ است [۲۰]:



شکل ۴ تاثیر pH بر بازدهی ترسیب فلزات مختلف تحت شرایط ثابت دما ۲۵ درجه سانتی گراد، نرخ همزنی ۳۳۰ دور

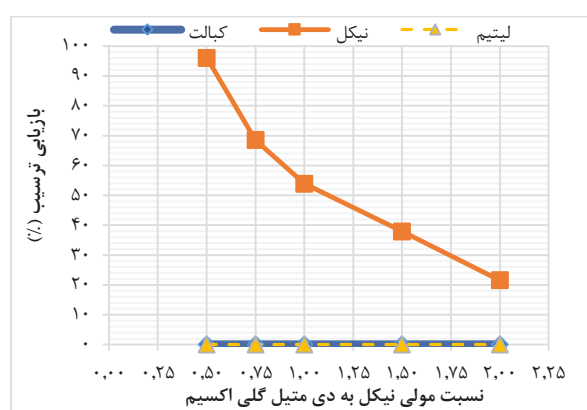
اتلاف می شود. دلیل اتلاف کبالت، هیدرولیز یون های کبالت در pH های بالا است. همچنین عدم ترسیب یون های نیکل و لیتیم در pH:۴ را می توان به عدم واکنش این یون ها با پتاسیم پرمنگنات نسبت داد، بنابراین pH بهینه برای ترسیب انتخابی منگنز و جلوگیری از هدررفت سایر فلزات برابر با ۲ است.



شکل ۲: اثر pH تعادل بر بازدهی ترسیب فلزات (۲۵ درجه سانتی گراد، نرخ همزنی ۳۳۰ دور بر دقیقه، مدت زمان ۴۰ دقیقه و نسبت مولی یون های منگنز به پتاسیم پرمنگنات: ۲)

همچنین تاثیر سطوح مختلف پارامتر نسبت مولی یون های منگنز به پتاسیم پرمنگنات (تحت شرایط ۲۵ درجه سانتی گراد، نرخ همزنی ۳۳۰ دور بر دقیقه، مدت زمان ۴۰ دقیقه و pH=۲) برای ترسیب انتخابی منگنز بررسی شد. طبق نتایج شکل ۳، بیشترین بازیابی منگنز در نسبت مولی یون های منگنز به پتاسیم پرمنگنات: ۱٫۵ حاصل می شود اما با توجه به هدررفت حدود ۴٫۹۶٪ کبالت بهترین نسبت مولی یون های منگنز به پتاسیم پرمنگنات برای ترسیب انتخابی منگنز برابر با ۲ است. در این نسبت نرخ بازیابی منگنز برابر با ۹۶٫۴۹٪ و نرخ اتلاف کبالت تنها ۰٫۱۹ درصد است. این مساله با کاهش عامل ترسیب در نتیجه افزایش نسبت مولی یون های منگنز به پتاسیم پرمنگنات قابل توجیه است. در واقع در شرایط تنظیم نسبت های مولی به ۱٫۵، علاوه بر حضور مقادیر لازم یون پتاسیم پرمنگنات، برای ترسیب کامل یون های منگنز در pH:۲ همواره مقادیری مازاد از عامل ترسیب در محیط وجود داشته که این مقدار مازاد، تنها قادر به واکنش با کبالت و در نتیجه ترسیب آن است، بنابراین ترسیب جزئی یون های کبالت (حدود ۴٫۹۶٪) در کنار ترسیب کامل یون های منگنز در نسبت مولی ۱٫۵ مشاهده می شود. بر همین اساس افزایش

افزایش نسبت مولی یون‌های نیکل به دی‌متیل گلی‌اکسیم از ۰٫۵ به ۲ تا مقدار ۲۱٫۵۴٪ کاهش یافته است. از طرف دیگر در نسبت مولی یون‌های نیکل به دی‌متیل گلی‌اکسیم کمتر از ۰٫۵ باعث افزایش مصرف دی‌متیل گلی‌اکسیم و هزینه خواهد شد. از مهم‌ترین مزایای استفاده از دی‌متیل گلی‌اکسیم در ترسیب نیکل می‌توان به تشکیل کمپلکس نیکل-دی‌متیل گلی‌اکسیم، انحلال آسان کمپلکس تشکیل شده در محلول اسیدی برای بازیابی نیکل به فرم‌های گوناگون، سهولت بازیافت و استفاده مجدد از دی‌متیل گلی‌اکسیم و از همه مهم‌تر عملکرد انتخابی آن اشاره کرد. همان‌طور که در شکل ۵ نشان داده شده است، میزان هم‌رسوبی سایر یون‌های فلزی همراه در نسبت‌های مختلف دی‌متیل گلی‌اکسیم تقریباً برابر با صفر است [۲۲، ۲۳].

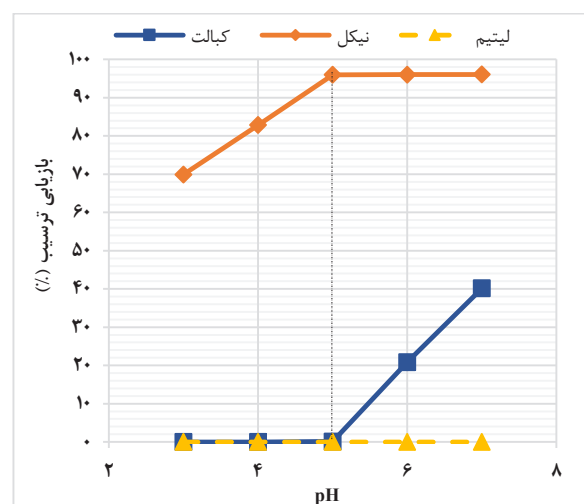


شکل ۵: اثر نسبت مولی یون‌های نیکل به دی‌متیل گلی‌اکسیم بر بازدهی ترسیب فلزات تحت شرایط آزمایش ۲۵ درجه سانتی‌گراد، نرخ همزنی ۳۳۰ دور بر دقیقه، مدت زمان ۴۰ دقیقه و pH:۵

۳-۲-۳- بازیابی انتخابی کبالت

جداسازی کبالت از محلول لیچینگ باقی‌مانده با بهره‌گیری از روش استخراج حلالی انجام گرفت. همان‌طور که پیش‌تر اشاره شد، در این پژوهش ۴ متغیر در ۳ سطح شامل غلظت استخراج‌کننده D2EHPA (۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد حجمی)، غلظت TBP (۰، ۵ و ۱۰ درصد حجمی)، pH (۴، ۵ و ۶) و نسبت فاز آبی به فاز آلی (۱، ۱٫۵ و ۲) تحت شرایط ثابت دما ۲۵ درجه سانتی‌گراد، سرعت همزنی ۴۰۰ دور بر دقیقه و زمان ۱۵ دقیقه و با بهره‌گیری از آرایه L_۸ تاگوچی مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج آزمایش‌های طراحی شده برای استخراج حلالی کبالت و لیتیم در جدول ۶ ارائه شده است.

بر دقیقه، نسبت مولی یون‌های نیکل به دی‌متیل گلی‌اکسیم برابر با ۰٫۵ در زمان ۴۰ دقیقه را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، افزایش pH از ۳ به ۵ به رشد بازدهی ترسیب نیکل از ۶۹٫۹۴٪ به ۹۶٪ منجر می‌شود، در حالی که هم‌ترسیبی فلزات کبالت و لیتیم همچنان بسیار ناچیز است. منتها در pHهای بالاتر از ۵ در حالی که میزان ترسیب نیکل ثابت باقی‌مانده، هم‌ترسیبی کبالت افزایش می‌یابد. به طوری که در pH:۷ هم‌ترسیبی ۴۰٫۱۷٪ کبالت دیده می‌شود. این پدیده را می‌توان به هیدرولیز یون‌های کبالت در pHهای بالا نسبت داد [۱۷]. دلیل عدم ترسیب لیتیم در این pH را می‌توان به عدم واکنش‌پذیری لیتیم با دی‌متیل گلی‌اکسیم در pH:۷ دانست.



شکل ۴: اثر تعادل pH بر بازدهی ترسیب فلزات تحت شرایط ۲۵ درجه سانتی‌گراد، نرخ همزنی ۳۳۰ دور بر دقیقه، مدت زمان ۴۰ دقیقه و نسبت مولی یون‌های نیکل به دی‌متیل گلی‌اکسیم ۰٫۵

نتایج بررسی سطوح مختلف پارامتر نسبت مولی یون‌های نیکل به دی‌متیل گلی‌اکسیم (MRND) تحت شرایط ثابت آزمایشگاهی، دما ۲۵ درجه سانتی‌گراد، نرخ همزنی ۳۳۰ دور بر دقیقه، مدت زمان ترسیب ۴۰ دقیقه و شرایط بهینه pH=۵ از آزمایش گذشته، در شکل ۵ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که ترسیب انتخابی نیکل در مقدار پایین نسبت مولی یون‌های نیکل به دی‌متیل گلی‌اکسیم حاصل می‌شود. به طوری که بازدهی ترسیب این فلز در نسبت مولی یون‌های نیکل به دی‌متیل گلی‌اکسیم برابر با ۰٫۵ به میزان ۹۶٫۰۳٪ گزارش شد. همچنین مطابق با نتایج شکل ۵، بازدهی ترسیب نیکل با

استخراج کننده D2EHPA، $pH=4$ ، $V_o/V_A=2$ و عدم حضور TBP، حاصل گردیده است. به همین منظور آزمایش‌های تکمیلی، برای اعتبارسنجی و همچنین تفسیر مطلوب سطوح مختلف این پارامترها، با لحاظ کردن پارامترهای بهینه حاصل از آزمایش‌های گذشته طراحی و به بررسی تاثیر هر یک از این پارامترها بر بازیابی استخراج حلالی کبالت و لیتیم پرداخته شد.

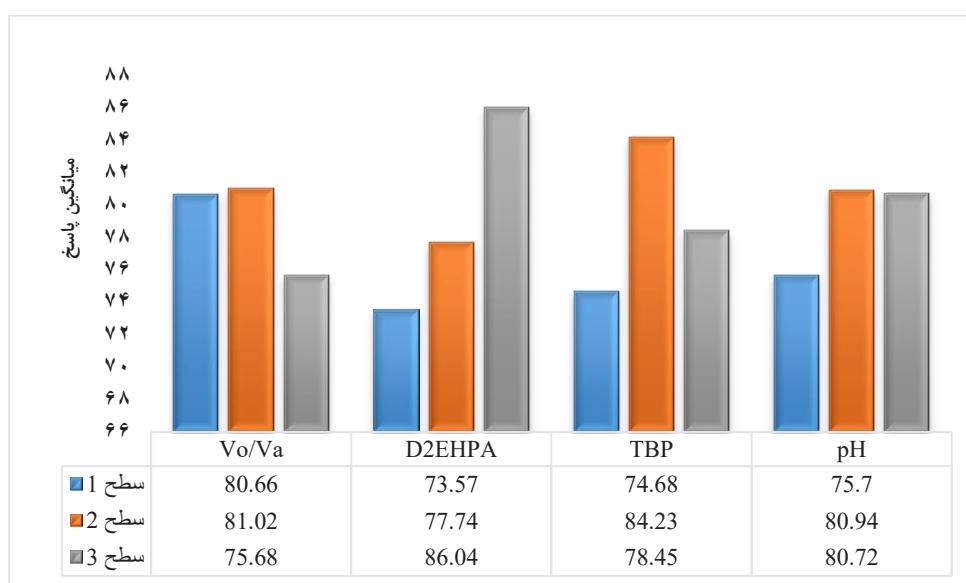
۳-۲-۱- اثر نسبت فاز آلی به آبی

از آنجا که نسبت فاز آلی به آبی مستقیماً بر اقتصاد فرآیند استخراج حلالی موثر است، بررسی و مطالعه مجدد

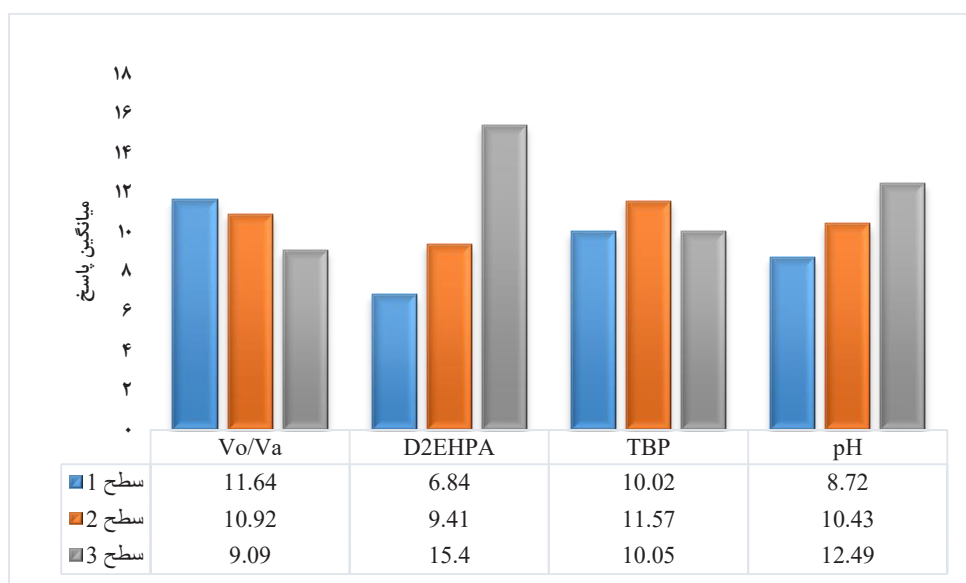
با انجام آنالیز ANOM برای محاسبه و مقایسه میانگین پاسخ‌ها در سطوح مختلف هر یک از پارامترها می‌توان مطابق با شکل‌های ۶ و ۷ سطوح بهینه هر یک از پارامترها در طول انجام این آزمایش‌ها را تعیین کرد. همان‌طور که در شکل ۶ نشان داده شده است، شرایط بهینه استخراج حلالی برای دستیابی به بیشترین درصد استخراج کبالت در حضور ۳۰ درصد حجمی غلظت استخراج کننده D2EHPA، ۵ درصد حجمی TBP، $pH=5$ و $V_o/V_A=1.5$ حاصل می‌شود. این در حالی است که مطابق با شکل ۷، شرایط بهینه برای دستیابی به حداقل درصد استخراج لیتیم در ۱۰ درصد حجمی غلظت

جدول ۶: شرایط و نتایج آزمایش‌های استخراج حلالی کبالت و لیتیم در طرح L_9 تاگوچی

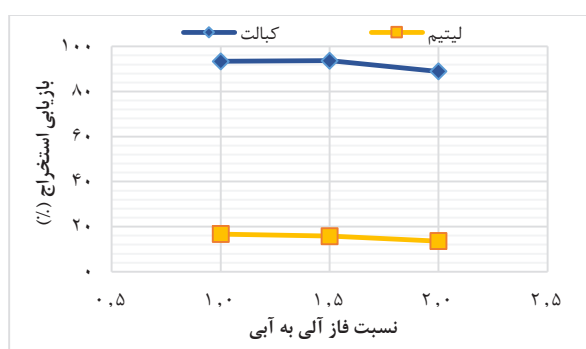
شماره آزمایش	V_o/V_A	pH	غلظت TBP (V/V%)	غلظت D2EHPA (V/V%)	بازیابی کبالت (%)	بازیابی لیتیم (%)
۱	۱	۶	۵	۲۰	۸۶	۱۳,۴۷
۲	۱,۵	۴	۱۰	۲۰	۷۵,۵۶	۷,۴۶
۳	۱,۵	۶	۰	۳۰	۸۵,۱	۱۷,۱۸
۴	۱	۴	۰	۱۰	۶۷,۲۶	۸,۵۸
۵	۲	۴	۵	۳۰	۸۴,۳	۱۳,۱۴
۶	۱	۵	۱۰	۳۰	۸۸,۷۴	۱۵,۸۸
۷	۱,۵	۵	۵	۱۰	۸۲,۴	۸,۱۲
۸	۲	۵	۰	۲۰	۷۱,۶۸	۷,۳۱
۹	۲	۶	۱۰	۱۰	۷۱,۰۶	۶,۸۲



شکل ۶: میانگین پاسخ استخراج حلالی کبالت در سطوح مختلف پارامترها



شکل ۷: میانگین پاسخ استخراج حلالی لیتیم در سطوح مختلف پارامترها



شکل ۸: اثر نسبت فازی بر بازدهی استخراج فلزات تحت شرایط تحت شرایط سرعت همزنی ۴۰۰ دور بر دقیقه، مدت زمان ۲۰ دقیقه، دما ۲۵ درجه سانتی‌گراد، غلظت ۳۰ درصد حجمی D2EHPA، غلظت ۵ درصد حجمی TBP و pH:۵

D2EHPA جزو رایج‌ترین و پرکاربردترین استخراج‌کننده‌ها برای جداسازی کبالت از محلول لیچینگ است. واکنش استخراج یون کبالت معمولاً به صورت یک سری واکنش‌های تعادلی مرحله‌ای انجام می‌شود. در این واکنش کبالت دو ظرفیتی به وسیله استخراج‌کننده اسیدی D2EHPA ضمن تبادل یون کبالت با دو یون هیدروژن و مطابق با معادله ۵ مبادله می‌شود [۲۴، ۱۶]:

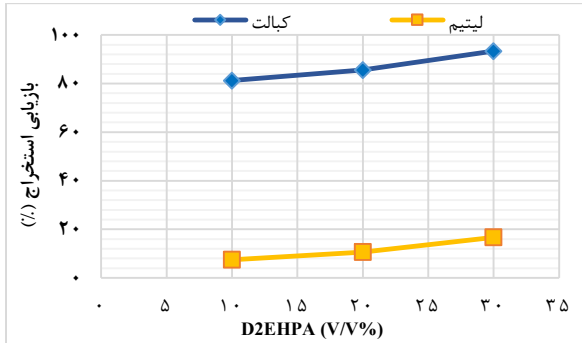


پارامتر نسبت فاز آلی به فاز آبی در سطوح مختلف ۱، ۱٫۵ و ۲ تحت شرایط بهینه آزمایش‌های گذشته در غلظت ۳۰ درصد حجمی D2EHPA، غلظت ۵ درصد حجمی TBP و pH=۵ و همچنین دما ۲۵ درجه سانتی‌گراد، سرعت همزنی ۴۰۰ دور بر دقیقه در بازه زمانی ۲۰ دقیقه، بررسی شد. نتایج این بخش از پژوهش در شکل ۸ نشان داده شده است. با توجه به نتایج می‌توان دریافت که با افزایش نسبت فاز آلی به فاز آبی از ۱ به ۲ به دلیل افزایش ویسکوزیته محلول، بازدهی استخراج کبالت از ۹۳٫۳۸٪ به ۸۸٫۹۴٪ کاهش می‌یابد. همچنین در این شرایط کاهش جزیی اتلاف لیتیم از ۱۶٫۷۴٪ به ۱۳٫۵۶٪ ضمن افزایش نسبت فازی حاصل می‌شود. با توجه به نتایج حاصل از شکل ۸ حداکثر بازدهی استخراج کبالت و حداقل نرخ اتلاف لیتیم تقریباً در نسبت فاز آلی به آبی ۱٫۵ رخ می‌دهد. البته این نتایج با اختلاف بسیار جزیی در نسبت فازی ۱ نیز قابل مشاهده است. از آنجا که اختلاف نتایج بازدهی استخراج در نسبت‌های فازی یاد شده بسیار ناچیز است و کاهش هزینه‌های عملیاتی در نسبت‌های فازی کمتر تامین می‌شود، نسبت فاز آلی به آبی ۱ به عنوان شرایط بهینه این متغیر برای جداسازی کبالت از لیتیم انتخاب گردید.

۲-۳-۲-۳- اثر غلظت استخراج‌کننده D2EHPA

از آنجایی که کبالت در محلول‌های آبی به شکل کاتیونی حضور دارد، استخراج‌کننده‌های اسیدی (کاتیونی)، به ویژه

حلالی در مرحله پایانی آزمایش‌های در دستور کار قرار گرفت.



شکل ۹: اثر غلظت D2EHPA بر بازدهی استخراج فلزات تحت شرایط سرعت همزنی ۴۰۰ دور بر دقیقه، مدت زمان ۲۰ دقیقه، دما ۲۵ درجه سانتی‌گراد، غلظت ۵ درصد حجمی TBP، pH:۵ و نسبت فاز آلی به فاز آبی ۱

۳-۲-۳- اثر غلظت اصلاح‌کننده (بهبوددهنده)

حین فرآیند استخراج حلالی احتمال تشکیل فاز سوم وجود دارد. این فاز سوم که ماهیتا فاز آلی است در فصل مشترک دو فاز آلی و آبی تشکیل می‌شود و علاوه بر مشکلاتی که در انتقال جرم بین دو فاز پدید می‌آورد، سبب اتلاف فاز آلی و نیز فلز جذب شده در آن می‌شود. احتمال تشکیل این فاز در شرایط وجود ذرات جامد معلق (سوسپانسیون)، افزایش بیش از حد غلظت استخراج‌کننده و استفاده از رقیق‌کننده‌های آلیفاتیک بسیار شایع‌تر است. از مهم‌ترین راه‌های غلبه بر این مشکل می‌توان به افزایش دما و استفاده از یک اصلاح‌کننده اشاره کرد [۲۴].

بنابراین آزمایش‌های تکمیلی ضمن تثبیت سایر متغیرها در مقادیر بهینه حاصل از آزمایش‌های گذشته، شامل غلظت ۳۰ درصد حجمی D2EHPA، pH=۵، نسبت فاز آلی به فاز آبی ۱، دما ۲۵ درجه سانتی‌گراد، سرعت همزنی ۴۰۰ دور بر دقیقه و زمان ۲۰ دقیقه با هدف بررسی اثر غلظت اصلاح‌کننده TBP در ۳، ۵، ۱۰ و ۲۰ درصد حجمی انجام شد. نتایج این تحقیق در شکل ۱۰ نشان داده شده است. بررسی نتایج از تاثیر مثبت TBP بر بازدهی استخراج کبالت حکایت دارد. به طوری که افزایش بازدهی استخراج از ۸۴٫۰۲٪ به ۹۳٫۳۸٪ ضمن افزودن ۵٪ حجمی TBP به محلول قابل مشاهده است. این افزایش بازدهی حین استفاده از TBP موند اثر سینرجیسم (هم‌افزایی) حلال‌ها در افزایش بازدهی استخراج کبالت است.

کمپلکس آلی - فلزی Co(D2EHPA)_2 به دلیل اختلاف چگالی و نیز قطبیت با فاز آبی، حلالیت بیشتری در فاز آلی دارد. ثابت تعادل واکنش ۵ به صورت زیر است:

$$K = \frac{[\text{Co(D2EHPA)}_2][\text{H}^+]^2}{[\text{D2EHPA}]^2[\text{Co}^{2+}]} \quad (۶)$$

با توجه به رابطه ضریب توزیع $(D = \frac{[\text{Co(D2EHPA)}_2]}{[\text{Co}^{2+}]})$ ثابت تعادل به شکل زیر بازنویسی می‌شود:

$$K = \frac{D[\text{H}^+]^2}{[\text{D2EHPA}]^2} \quad (۷)$$

با گرفتن لگاریتم از معادله یاد شده، رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\text{Log } D = \text{Log } K + 2 \text{Log } [\text{D2EHPA}] + 2 \text{pH} \quad (۸)$$

با توجه به معادله ۸ می‌توان دریافت که با افزایش غلظت D2EHPA، ضریب توزیع و به تبع آن بازدهی استخراج کبالت افزایش می‌یابد. همچنین استفاده از کروژین به عنوان رقیق‌کننده با توجه به چگالی و گرانروی کمتر کروژین نسبت به D2EHPA و TBP، پایین بودن ثابت دی‌الکتریک (۱/۸) و گشتاور دوقطبی (۰)، محتوای اندک هیدروکربن‌های آروماتیک موجود در آن (کمتر از ۵ درصد) و همچنین پایداری و حلالیت مناسب نسبت به D2EHPA و کمپلکس D2EHPA - کبالت، استفاده شده است.

در همین راستا، آزمایش‌های تکمیلی با هدف اعتبارسنجی و اطمینان از صحت نتایج گذشته با بررسی تاثیر غلظت D2EHPA در مقادیر ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد حجمی و تحت شرایط بهینه آزمایش‌های گذشته با رعایت نسبت فاز آلی به فاز آبی ۱، غلظت ۵ درصد حجمی TBP، pH=۵، دما ۲۵ درجه سانتی‌گراد، سرعت همزنی ۴۰۰ دور بر دقیقه و زمان ۲۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. مطابق با شکل ۹ نتایج نشان دهد که با افزایش غلظت D2EHPA از ۱۰ به ۳۰ درصد حجمی، بازدهی استخراج کبالت و لیتیم نیز به ترتیب از ۸۱٫۲۶٪ و ۷٫۴۷٪ به ۹۳٫۳۸٪ و ۱۶٫۷۴٪ افزایش می‌یابد. این واقعیت با تحلیل نتایج یاد شده مبنی بر افزایش استخراج یون فلزی ضمن افزایش غلظت استخراج‌کننده منطبق است. منتها از آنجا که استخراج حداکثری کبالت و حداقلی لیتیم ضمن انجام آزمایش‌های استخراج حلالی مورد نیاز است، انجام یک مرحله شستشو (اسکرابینگ) با استفاده از عوامل مناسب برای کاهش و جلوگیری از اتلاف لیتیم ضمن عملیات استخراج

مطابق با نتایج شکل ۱۱ می‌توان دریافت که با افزایش pH از ۴ به ۶، نرخ استخراج کبالت و لیتیم به ترتیب از ۸۸٫۳۴٪ و ۱۴٫۴۳٪ به ۹۳٫۰۵ و ۱۸٫۵۸٪ افزایش می‌یابد. این نتایج با تحلیل نتایج حاصل از معادله ۸ در خصوص افزایش ضریب توزیع و متعاقباً بازدهی استخراج فلزات ضمن افزایش pH مطابقت دارد.

از آنجا که نرخ اتلاف لیتیم در pH=۵ کمتر و بازدهی استخراج کبالت مشابه شرایط آزمایش در pH=۶ است، pH=۵ بهینه برای جداسازی کبالت از محلول لیچینگ برابر با ۵ انتخاب شد.



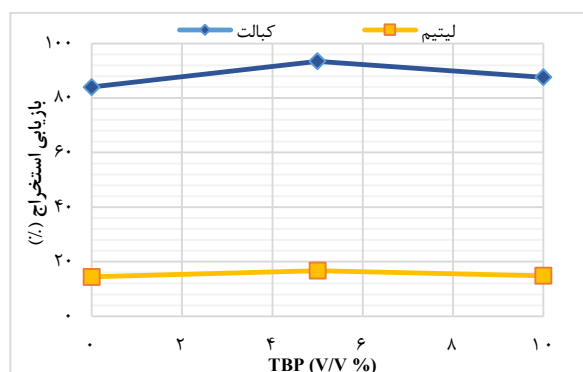
شکل ۱۱: اثر pH بر بازدهی استخراج فلزات تحت شرایط سرعت همزنی ۴۰۰ دور بر دقیقه، مدت زمان ۲۰ دقیقه، دما ۲۵ درجه سانتی‌گراد، غلظت ۳۰ درصد حجمی D2EHPA، غلظت ۵ درصد حجمی TBP و نسبت فاز آلی به فاز آبی ۱

با تحلیل نتایج آزمایش‌های استخراج حلالی می‌توان دریافت که شرایط بهینه استخراج کبالت از محلول لیچ باقی‌مانده از باتری‌های لیتیم-یون، در غلظت‌های ۳۰ درصد حجمی D2EHPA، ۵ درصد حجمی TBP، نسبت فاز آلی به آبی ۱، دما ۲۵ درجه سانتی‌گراد، pH=۵، سرعت همزنی ۴۰۰ دور بر دقیقه و در مدت زمان ۲۰ دقیقه تامین می‌شود. در این شرایط بازدهی استخراج کبالت معادل ۹۳٫۳۸٪ و اتلاف لیتیم حدود ۱۶٫۷۴٪ است. برای جلوگیری از اتلاف لیتیم جذب شده ضمن عملیات استخراج حلالی، آزمایش شستشوی حلال (اسکرایبینگ) با آب طراحی و مورد بررسی قرار گرفت.

۳-۲-۳-۵- اسکرایبینگ لیتیم از فاز آلی باردار

از آنجا که جداسازی دو گونه مختلف فلزی با روش استخراج حلالی به طور کامل امکان‌پذیر نبوده و همواره مقادیری از

در واقع افزودن TBP علاوه بر جلوگیری از تشکیل فاز سوم، می‌تواند به افزایش بازدهی استخراج کبالت نیز منجر شود. منتها با افزایش غلظت TBP به میزان ۱۰ درصد حجمی، شاهد کاهش بازدهی استخراج کبالت به حدود ۸۷٫۶٪ خواهیم بود. این افت بازدهی را می‌توان به افزایش ویسکوزیته فاز آلی ضمن افزایش غلظت عامل استخراج‌کننده و اصلاح‌کننده نسبت داد [۱۷]. از طرفی با افزایش غلظت TBP، برقراری پیوندهای هیدروژنی TBP با D2EHPA بیشتر شده و یون هیدروژن D2EHPA که باید در فاز آبی با یون کبالت مبادله می‌شد، با اکسیژن TBP پیوند هیدروژنی برقرار کرده؛ و بنابراین مقدار D2EHPA باقی‌مانده برای واکنش با یون کبالت کاهش می‌یابد که در نتیجه به کاهش بازدهی استخراج کبالت منجر می‌شود.

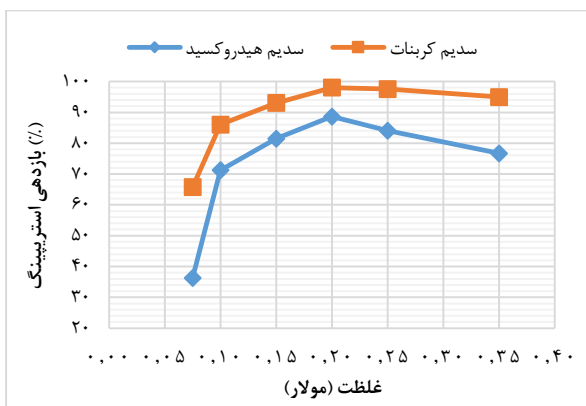


شکل ۱۰: اثر غلظت TBP بر بازدهی استخراج فلزات تحت شرایط سرعت همزنی ۴۰۰ دور بر دقیقه، مدت زمان ۲۰ دقیقه، دما ۲۵ درجه سانتی‌گراد، غلظت ۳۰ درصد حجمی D2EHPA، pH:۵ و نسبت فاز آلی به فاز آبی ۱

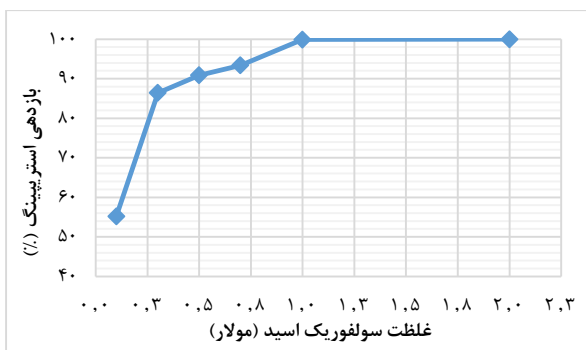
۳-۲-۳-۴- اثر pH

همان‌طور که پیش‌تر نیز اشاره شد، استخراج یون کبالت به وسیله استخراج‌کننده اسیدی (کاتیونی) D2EHPA از طریق تبادل یون هیدروژن انجام گرفته و شدیداً به pH فاز آبی وابسته است. بر همین اساس آزمایش‌های تکمیلی با هدف بررسی مجدد اثر pH بر بازدهی استخراج یون کبالت در مقادیر ۴، ۵ و ۶ طراحی و تحت شرایط بهینه آزمایش‌های گذشته در حضور ۳۰ درصد حجمی D2EHPA، ۵ درصد حجمی TBP، نسبت فاز آلی به آبی ۱، دما ۲۵ درجه سانتی‌گراد، سرعت همزنی ۴۰۰ دور بر دقیقه و زمان ۲۰ دقیقه، انجام گرفت.

در غلظت‌های مختلف ۰/۱، ۰/۳، ۰/۵، ۰/۷، ۱ و ۲ مولار و تحت شرایط نسبت فاز آبی به آلی ۱، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، سرعت همزنی ۴۰۰ دور بر دقیقه و مدت زمان ۲۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از استریپینگ فاز آلی و بازدهی آن در غلظت‌های مختلف در شکل ۱۳ نشان داده شده است. مطابق با نتایج حاصل می‌توان دریافت که با افزایش غلظت سولفوریک اسید از ۰/۱ مولار به ۱ مولار، بازدهی استریپینگ از ۵۵/۲۱٪ به ۹۹/۸۸٪ افزایش می‌یابد. همچنین می‌توان دریافت که افزایش غلظت سولفوریک اسید از ۱ مولار به ۲ مولار، تاثیر چندانی بر بازدهی استریپینگ کبالت، به دلیل تکمیل فرآیند استریپ در همان غلظت ۱ مولار نداشته و غلظت ۱ مولار به عنوان شرایط بهینه استریپینگ کبالت از فاز آلی شناخته می‌شود.



شکل ۱۲: اثر غلظت عامل اسکراب بر بازدهی اسکرابینگ لیتیم تحت شرایط نسبت فاز آبی به آلی ۱، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، سرعت همزنی ۴۰۰ دور بر دقیقه و مدت زمان ۲۰ دقیقه



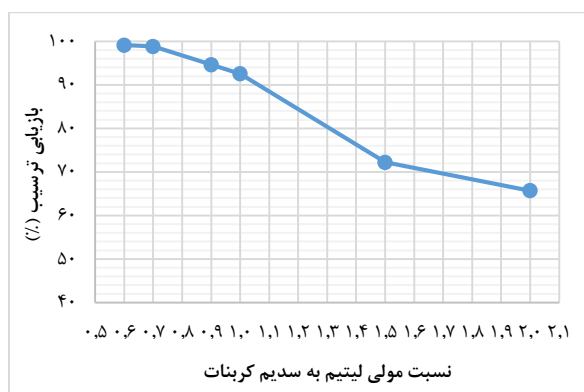
شکل ۱۳: اثر غلظت سولفوریک اسید بر بازدهی استریپینگ کبالت تحت شرایط نسبت فاز آبی به آلی ۱، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، سرعت همزنی ۴۰۰ دور بر دقیقه و مدت زمان ۲۰ دقیقه

ناخالصی به همراه فلز مورد نظر استخراج می‌شود، طراحی یک عملیات شستشو یا اسکرابینگ قبل از مرحله استریپینگ ضروری است. برای این منظور می‌توان متناسب با یون فلزی موجود در حلال از عوامل مختلف شستشو بهره برد. در این تحقیق، استفاده از عوامل اسکرابینگ سدیم هیدروکسید و سدیم کربنات با قابلیت واکنش شیمیایی مناسب با یون لیتیم برای تخلیص و بازیافت فلز لیتیم مورد بررسی واقع شد و بازدهی شستشوی فلز لیتیم به عنوان تابعی از غلظت عامل شستشو در نسبت فاز آلی به آبی ۱، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، سرعت همزنی ۴۰۰ دور بر دقیقه و مدت زمان ۲۰ دقیقه مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج این بخش از تحقیق در شکل ۱۲ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت سدیم هیدروکسید و سدیم کربنات از ۰/۰۷۵ مولار به ۰/۲ مولار، بازدهی شستشوی لیتیم از ۳۶/۲۳٪ به ۹۸/۰۴٪ افزایش یافته است. منتها افزایش غلظت عامل شستشو به مقادیر بیش از ۰/۲ مولار، به ترتیب به تثبیت و کاهش بازدهی شستشو به وسیله سدیم کربنات و سدیم هیدروکسید منجر شده است. این پدیده می‌تواند به تشکیل فاز سوم در غلظت‌های بیش از ۰/۲ مولار نسبت داده شود. نکته مهم اینکه این عوامل هیچ‌گونه تاثیری در استخراج کبالت از حلال استخراج‌کننده نداشته است. به طور کلی عملکرد بهتر سدیم کربنات نسبت به سدیم هیدروکسید را می‌توان به pH بالاتر محیط ضمن استفاده از سدیم هیدروکسید در مقایسه با سدیم کربنات نسبت داد. باید توجه داشت که در این شرایط افزایش pH به تشکیل فاز سوم و در نتیجه اختلال در جداسازی منجر می‌شود. از آنجایی که سدیم هیدروکسید باز قوی‌تری نسبت به سدیم کربنات است؛ در نسبت‌های برابر از این دو عامل اسکرابینگ، pH محیط هنگام استفاده از سدیم هیدروکسید بیشتر افزایش می‌یابد و در نتیجه به تشکیل فاز سوم منجر می‌شود. این واقعیت نشان می‌دهد که اسکرابینگ لیتیم در pH‌های بالا به دلیل مشکلات مربوط به جداسازی، مطلوب نیست، بنابراین مقدار ۰/۲ مولار سدیم کربنات به عنوان غلظت مناسب برای شستشوی لیتیم در نظر گرفته شد [۲۵].

۳-۲-۳-۶- استریپینگ کبالت

مرحله نهایی عملیات استخراج حلالی با طراحی آزمایش‌های استریپینگ و با هدف انتقال یون کبالت از فاز آلی به آبی در حضور سولفوریک اسید به عنوان عامل استریپ

۳-۳- ترسیب لیتیم



شکل ۱۴: اثر نسبت‌های مولی یون‌های لیتیم به سدیم کربنات بر بازدهی ترسیب لیتیم تحت شرایط دمایی ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد، مدت زمان ۴۰ دقیقه، سرعت همزنی ۴۰۰ دور در دقیقه و pH:۱۲

۴- نتیجه‌گیری

با افزایش روزافزون مصرف باتری‌های لیتیم یون، میزان باطله‌های الکترونیکی به جامانده از این تجهیزات الکترونیکی در حال افزایش است. فقدان مدیریت بازیافت باتری‌های لیتیم-یون از یکسو به معنای ایجاد آلودگی محیط زیستی و از سوی دیگر به معنای نادیده گرفتن منبع عظیم فلزات ارزشمند منگنز، نیکل، کبالت و لیتیم در این باتری‌ها است. در این پژوهش تلاش گردیده تا با بهره‌گیری از روش‌های مختلف هیدرومیتالورژیکی نسبت به بازیابی فلزات با ارزش از محلول لیچینگ باتری‌های لیتیم-یون مصرف شده اقدام شود.

ترسیب منگنز با بررسی دو متغیر نسبت مولی یون منگنز به عامل ترسیب پتاسیم پرمنگنات و همچنین pH در ۵ سطح تحت شرایط ثابت دما ۲۵ درجه سانتی‌گراد، نرخ همزنی ۳۳۰ دور بر دقیقه، در بازه زمانی ۴۰ دقیقه بررسی شد. نتایج از امکان جداسازی ۹۶٫۵٪ یون‌های منگنز به فرم اکسیدی از محلول لیچینگ در نسبت مولی یون منگنز به پتاسیم

در این مرحله، ترسیب لیتیم از محلول لیچ باتری‌های لیتیم-یون به عنوان مرحله پایانی عملیات جداسازی فلزات مورد بررسی واقع شد. در کلیه مراحل گذشته تخلیص و تغلیظ، مدیریت فرآیندها با انتخاب عوامل و سطوح عملیاتی به نحوی انجام گرفته که شاهد عدم یا حداقل اتلاف یون‌های فلزی، حین عمل‌آوری سایر یون‌های فلزی باشیم. شرایط ترسیب و اتلاف فلز لیتیم ضمن عمل‌آوری سایر یون‌های فلزی شامل نیکل، منگنز و همچنین کبالت در جدول ۷ نشان داده شده است. همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌شود، هیچ‌گونه اتلافی ضمن عمل‌آوری منگنز و نیکل رخ نداده است. علاوه بر این مقادیر اتلاف شده لیتیم حین استخراج حلالی کبالت نیز مجدداً ضمن عملیات شستشو بازیابی و به محلول اصلی بازگشته است. طبق نتایج تحقیق تنها ۴٫۶۴ ppm از فلز لیتیم که حدود ۲٪ از کل محتوای فلز لیتیم در محلول لیچ اولیه را تشکیل می‌دهد، ضمن مراحل ترسیب و استخراج حلالی قابل بازیافت نبوده است.

نتایج آزمایش‌های ترسیب لیتیم در نسبت‌های مختلف مولی یون‌های لیتیم به سدیم کربنات (۰٫۶، ۰٫۷، ۰٫۹، ۱٫۵ و ۲) تحت شرایط دمایی ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد، مدت زمان ۴۰ دقیقه، سرعت همزنی ۴۰۰ دور در دقیقه و pH=۱۲ در شکل ۱۴ نشان داده شده است.

مطابق با نتایج به دست آمده، می‌توان دریافت که در نسبت‌های مولی لیتیم به سدیم کربنات (MRLN) ۰٫۶ و ۰٫۷، بازدهی ترسیب لیتیم به ترتیب برابر با ۹۹٫۱۲٪ و ۹۸٫۸۴٪ خواهد بود. منتها با افزایش MRLN بازدهی ترسیب لیتیم اُفت شدیدی پیدا می‌کند، به طوری که با تغییر MRLN از ۱ به ۲، نرخ ترسیب لیتیم از ۹۲٫۵۶٪ به ۶۵٫۷۱٪ کاهش می‌یابد.

جدول ۷: اتلاف لیتیم در مراحل گوناگون عمل‌آوری یون‌های فلزی

مرحله	غلظت لیتیم در محلول ورودی به مرحله (ppm)	غلظت لیتیم در محلول خروجی از مرحله (ppm)	اتلاف/بازیابی لیتیم در مرحله (%)	اتلاف/بازیابی لیتیم در مرحله (ppm)
ترسیب منگنز	۱۴۱۱٫۹۶	۱۴۱۱٫۹۶	۰	۰
ترسیب نیکل	۱۴۱۱٫۹۶	۱۴۱۱٫۹۶	۰	۰
استخراج حلالی کبالت	۱۴۱۱٫۹۶	۱۱۷۵٫۶	۱۶٫۷۴	۲۳۶٫۳۶
اسکرابینگ لیتیم	۲۳۶٫۳۶	۲۳۱٫۷۲	۹۸٫۰۴	۴٫۶۴

۵- مراجع

- پرمنگنات برابر ۲ و همچنین $\text{pH}=2$ حکایت داشت.
- به طریق مشابه جداسازی نیکل از محلول لیچ باتری‌های لیتیم-یون نیز با بررسی دو متغیر نسبت مولار یون نیکل به عامل ترسیب دی‌متیل‌گلی‌اکسیم و pH در ۵ سطح و تحت شرایط ثابت دما ۲۵ درجه سانتی‌گراد، نرخ همزنی ۳۳۰ دور بر دقیقه و زمان ۴۰ دقیقه مورد بررسی واقع شد. نتایج بر امکان بازیابی تقریباً ۹۶٪ نیکل با رعایت شرایط بهینه نسبت مولی یون‌های نیکل به دی‌متیل‌گلی‌اکسیم برابر ۰٫۵، در $\text{pH}=5$ با دلالت داشت. در این شرایط میزان اتلاف سایر یون‌های فلزی موجود در محلول در حد بسیار ناچیز گزارش شد.
- عمل‌آوری یون‌های کبالت با بهره‌گیری از روش طراحی آزمایش تاگوشی با بررسی ۴ متغیر، غلظت استخراج‌کننده، غلظت اصلاح‌کننده، pH و نسبت فاز آلی به آبی در ۳ سطح با استفاده از روش استخراج حلالی انجام گرفت. نتایج بر امکان استخراج ۹۳٫۳۸٪ کبالت تحت شرایط بهینه و در حضور D2EHPA با غلظت ۳۰ درصد حجمی، TBP با غلظت ۵ درصد حجمی، نسبت فاز آلی به فاز آبی ۱ و $\text{pH}=5$ دلالت داشت. در این شرایط حدود ۱۶٫۷۴٪ از کل محتوای اولیه لیتیم اولیه موجود در محلول نیز استخراج شد، بنابراین تخلیص عامل استخراج‌کننده و بازیابی لیتیم اتلاف شده ضمن استخراج حلالی با عوامل مختلف شستشو شامل سدیم هیدروکسید و سدیم کربنات مورد بررسی واقع شد.
- نتایج بهینه در حضور محلول ۰٫۲ مولار سدیم کربنات، نسبت فاز آلی به آبی ۱، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، سرعت همزنی ۴۰۰ دور بر دقیقه و مدت زمان ۲۰ دقیقه با قابلیت شستشو و بازیابی بیش از ۹۸٪ لیتیم منتقل شده به فاز آلی تامین شد.
- در ادامه فرآیند استریپینگ کبالت در حضور سولفوریک اسید با غلظت‌های متغیر مورد بررسی و نتایج بهینه در حضور محلول ۱ مولار سولفوریک اسید در شرایط نسبت فاز آبی به آلی ۱، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، سرعت همزنی ۴۰۰ دور بر دقیقه و مدت زمان ۲۰ دقیقه حاصل گردید. در این شرایط، بازدهی استریپینگ ۹۹٫۸۸٪ گزارش شد.
- در نهایت عمل‌آوری لیتیم در نسبت‌های مختلف مولی یون‌های لیتیم به سدیم کربنات (۰٫۶، ۰٫۷، ۰٫۹، ۱، ۱٫۵ و ۲) تحت شرایط ثابت دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد، سرعت همزنی ۴۰۰ دور در دقیقه و $\text{pH}=12$ در مدت زمان ۴۰ دقیقه بررسی و شرایط بهینه در نسبت مولی یون‌های لیتیم به سدیم کربنات برابر با ۰٫۶ با امکان ترسیب ۹۸٫۸۴٪ لیتیم تامین شد.
- [1] Choubey, P. K., Kim, M. S., Srivastava, R. R., Lee, J. C., and Lee, J. Y. (2016). "Advance review on the exploitation of the prominent energy-storage element: Lithium. Part I: From mineral and brine resources". Minerals Engineering, 89: 119-137.
- [2] 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.
- [3] Kim, H., Hong, J., Park, K. Y., Kim, H., Kim, S. W., and Kang, K. (2014). "Aqueous rechargeable Li and Na ion batteries". Chemical Reviews, 114: 11788-11827.
- [4] Sole, K. C., Parker, J., Cole, P. M., and Mooiman, M. B. (2019). "Flowsheet Options for Cobalt Recovery in African Copper-cobalt Hydrometallurgy Circuits". Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 40: 194-206.
- [5] 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.
- [6] Zhang, Y., Wang, Y., Zhang, H., Li, Y., Zhang, Z., and Zhang, W. (2020). "Recycling spent lithium-ion battery as adsorbents to remove aqueous heavy metals: Adsorption kinetics, isotherms, and regeneration assessment". Resources, Conservation and Recycling, 156: 104688.
- [7] Choubey, P. K., Chung, K. S., seuk Kim, M., Chun Lee, J., and Srivastava, R. R. (2017). "Advance review on the exploitation of the prominent energy-storage element Lithium. Part II: From sea water and spent lithium ion batteries (LIBs)". Minerals Engineering, 110: 104-121.
- [8] Zheng, X., Zhu, Z., Lin, X., Zhang, Y., He, Y., Cao, H., and Sun, Z. (2018). "A Mini-Review on Metal Recycling from Spent Lithium Ion Batteries". Engineering, 4: 361-370.
- [9] Yang, Y., Lei, S., Song, S., Sun, W., and Wang, L. (2020). "Stepwise recycling of valuable metals from Ni-rich cathode material of spent lithium-ion batteries". Waste Management, 102: 131-138.
- [10] Yang, Y., Xu, S., and He, Y. (2017). "Lithium recycling and cathode material regeneration from acid leach liquor of spent lithium-ion battery via facile co-extraction and co-precipitation processes". Waste Manag, 64: 219-227.
- [11] Joo, S. H., Shin, S. M., Shin, D., Oh, C., and Wang, J. P. (2015). "Extractive separation studies of manganese from spent lithium battery leachate using

- Batteries*". Journal of Mineral Resources Engineering, 5: 31-35.
- [20] Wikipedia contributors, Solubility table, Wikipedia, The Free Encyclopedia, December 21, 2020, 14:08 UTC, Available at: https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Solubility_table&oldid=995520330.
- [21] Wang, R. C., Lin, Y. C., and Wu, S. H. (2009). "A novel recovery process of metal values from the cathode active materials of the lithium-ion secondary batteries". Hydrometallurgy, 99: 194-201.
- [22] Rath, M., Behera, L. P., Dash, B., Sheik, A. R., and Sanjay, K. (2018). "Recovery of dimethylglyoxime (DMG) from Ni-DMG complexes". Hydrometallurgy, 176: 229-234.
- [23] Chen, X., Chen, Y., Zhou, T., Liu, D., Hu, H., and Fan, S. (2015). "Hydrometallurgical recovery of metal values from sulfuric acid leaching liquor of spent lithium-ion batteries". Waste Management, 38: 349-356.
- [24] Olivier, M. C. (2011). "Developing a solvent extraction process for the separation of cobalt and iron from nickel sulphate solutions". In the Faculty of Engineering at Stellenbosch Un. Stellenbosch University (Thesis for the Degree of Master of Science in Engineering).
- [25] Nguyen, V. T., Lee, J. C., Jeong, J., Kim, B. S., and Pandey, B. D. (2015). "The separation and recovery of nickel and lithium from the sulfate leach liquor of spent lithium ion batteries using PC-88A". Korean Chemical Engineering Research, 53: 137-144.
- mixture of PC88A and Versatic 10 acid in kerosene*". Hydrometallurgy, 156: 136-141.
- [12] Dorella, G., and Mansur, M. B. (2007). "A study of the separation of cobalt from spent Li-ion battery residues". Journal of Power Sources, 170: 210-215.
- [13] Chen, L., Tang, X., Zhang, Y., Li, L., Zeng, Z., and Zhang, Y. (2011). "Process for the recovery of cobalt oxalate from spent lithium-ion batteries". Hydrometallurgy, 108: 80-86.
- [14] Chen, X., Xu, B., Zhou, T., Liu, D., Hu, H., and Fan, S. (2015). "Separation and recovery of metal values from leaching liquor of mixed-type of spent lithium-ion batteries". Separation and Purification Technology, 144: 197-205.
- [15] Torkaman, R., Asadollahzadeh, M., Torab-Mostaedi, M., and Ghanadi Maragheh, M. (2017). "Reactive extraction of cobalt sulfate solution with D2EHPA/TBP extractants in the pilot plant Oldshue-Rushton column". Chemical Engineering Research and Design, 120: 58-68.
- [16] Torkaman, R., Asadollahzadeh, M., Torab-Mostaedi, M., and Ghanadi Maragheh, M. (2017). "Recovery of cobalt from spent lithium ion batteries by using acidic and basic extractants in solvent extraction process". Separation and Purification Technology, 186: 318-325.
- [17] 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.
- [18] Yang, Y., Lei, S., Song, S., Sun, W., and Wang, L. (2020). "Stepwise recycling of valuable metals from Ni-rich cathode material of spent lithium-ion batteries". Waste Management, 102: 131-138.
- [19] Asadi Dalini, E., Karimi, Gh., and Zandevakili, S. (2020). "Optimization of Effective Parameters on Acidic Leaching of Valuable Metals from Spent Li-Ion

¹ Di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid

² Tributyl phosphate

³ Dimethylglyoxime