

مروری بر روش های تولید لیتیم کربنات از باتری های لیتیم-یون ضایعاتی

محمد مهدی بحری، مبین قهرمانلو، رامین بدرنژاد، شهرام قنبری پاکدهی*

دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

Email: sh_ghanbari73@yahoo.com

چکیده

کاربرد باتری های لیتیم-یون در لوازم الکترونیکی، خودروهای الکتریکی و هیبریدی به سرعت در حال رشد است و در نتیجه تقاضا برای استفاده از ذخایر فلز ارزشمند لیتیم افزایش یافته است. ضایعات این باتری ها سلامت انسان و محیط زیست را به طور جدی تهدید می کند. روش های مختلفی برای بازیافت لیتیم در به صورت لیتیم کربنات در دنیا گزارش شده است. در این میان فرآیندهای پیشنهادی برای بازیافت باتری های لیتیمی عبارتند از: هیدرو متالورژی، پیرو متالورژی، بیولوژیک و فرآیندهای ترکیبی. در بین این روش ها، روش هیدرومتالورژی روشی مناسب برای بازیافت لیتیم و تولید لیتیم کربنات است. علی رغم اهمیت موضوع بازیابی لیتیم از باتری های فرسوده لیتیم-یون و نبود منابع معدنی لیتیم در داخل کشور، متاسفانه تاکنون اقدام مثبتی در این زمینه در صنایع کشور اتفاق نیفتاده است. علاوه بر این، در بررسی پژوهش های مختلف انجام گرفته در سراسر جهان، نقش محققین کشور در پیشبرد این هدف و ارائه راهکارهای عملی برای بازیابی لیتیم از باتری های لیتیم یون بسیار ناچیز بوده است. این پژوهش سعی دارد تا با توصیف روش های مختلف به کار گرفته شده برای بازیابی لیتیم، فرایندهای قابل اجرا در کشور برای رسیدن به این هدف را معرفی نماید.

واژگان کلیدی: باتری های لیتیم-یون، بازیافت، لیتیم کربنات، هیدرومتالورژی

مقدمه

دسته بندی می شوند. باتری های لیتیمی اولیه از نوع غیر قابل شارژ و باتری های لیتیم-یون^۱، از گونه قابل شارژ آن هستند. باتری لیتیم-یون اصطلاحی است که به طور کلی برای باتری هایی استفاده می شود که دارای فلز لیتیم، آلیاژ لیتیم یا مواد جذب کننده یون لیتیم باشند [۲].

برای توجیه و درک اهمیت بازیافت باتری های لیتیم-یون به عنوان منبع عمده و ثانویه باتری های لیتیمی، تقاضای جهانی، روند بازار و پیش بینی های صورت گرفته از سوی شرکت معتبر ناویگان، نشان داد که تقاضای جهانی باتری های لیتیم-یون در سال ۲۰۲۴ برای وسایل نقلیه برقی به ۲۲۱ میلیارد دلار خواهد رسید [۳].

ساختار اصلی باتری های لیتیم-یون عمدتاً از کاتد، آند، الکترولیت، جدا کننده، حلال آلی و غشاء تشکیل شده است [۴]:

لیتیم سبک ترین عنصر موجود در میان تمامی جامدات با عدد اتمی ۳ و دارای چگالی بسیار پایین (نصف چگالی آب) است که در مقادیر بسیار اندک در سنگ ها، خاک ها و آب های طبیعی یافت می شود. معمولاً برای تولید لیتیم خالص از فرایندهای چند مرحله ای استفاده می شود. استخراج لیتیم در سطح جهان از طرق مختلفی صورت می گیرد که محصول این فرایندها، ترکیبات مختلفی از لیتیم اعم از لیتیم کربنات، لیتیم کلراید، لیتیم هیدروکسید، بوتیل لیتیم و فلز خالص لیتیم است [۱].

امروزه اتمام منابع سوخت فسیلی و مشکلات زیست محیطی زمینه را برای استفاده از منابع انرژی تجدید پذیر مانند باتری ها، سلول های خورشیدی و پیل های سوختی فراهم کرده است. یکی از انواع باتری های پرمصرف کنونی و آینده، باتری لیتیمی است. انواع باتری های حاوی لیتیم برای اولین بار در دهه ۱۹۹۰ وارد بازار شدند و امروزه نیز به طور گسترده در تجهیزات زندگی امروزی مورد استفاده قرار می گیرند. باتری های حاوی لیتیم به دو نوع قابل شارژ و غیرقابل شارژ

¹ Lithium-ion battery

به طوری که اشاره شد لیتیم کربنات یک ترکیب مهم لیتیمی برای ساخت کاتد باتری های لیتیم-یون است و همچنین می تواند در سایر مصارف صنعتی از جمله شیشه، چسبها و روان کننده ها مورد استفاده قرار گیرد [۱].

در سالیان اخیر از گونه های مختلف باتری لیتیم یون از جمله دی اکسید کبالت لیتیم $\text{LiCoO}_2(\text{LCO})$ ، دی اکسید منیزیم لیتیم $\text{LiMn}_2\text{O}_4(\text{LMO})$ ، لیتیم نیکل اکسید منگنز $\text{LiNiMnCoO}_2(\text{NMC})$ و اکسید آلومینیوم کبالت لیتیم نیکل $\text{LiNiCoAlO}_2(\text{NCA})$ و فسفات آهن لیتیم $\text{LiFePO}_4(\text{LFP})$ استفاده می شود [۵]. از آنجا که باتری های لیتیم -یون قابل شارژ مجدد، طول عمر مشخصی دارند، لذا بعد از مدتی این باتری ها دور ریخته می شوند. ترکیبات نیکل، کبالت، منگنز و لیتیم در باتری های ضایعاتی یا دور ریز دارای خطرات ثابت شده زیست محیطی می باشد [۷]. نظر به حجم مصرف روز افزون این نوع باتری ها می توان به راحتی به عمق فاجعه پی برد. پس باید این نوع باتری وارد چرخه بازیافت شده و ترکیبات گرانبها و خطرناک مورد نظر بازیافت شوند.

در حال حاضر با پیشرفت صنایع الکترونیک و خودرو سازی، حجم باتری های لیتیمی فرسوده به شکل قابل توجهی در حال افزایش است. با توجه به اینکه مواد شیمیایی به کار گرفته شده در باتری های لیتیم یون برای محیط زیست مضر است، لزوم بازیابی عناصر ارزشمند موجود در این باتری ها بیش از پیش اهمیت می یابد. از سوی دیگر با توجه به عدم وجود منابع معدنی لیتیم در داخل کشور، استفاده از روش های بازیابی لیتیم از باتری های فرسوده سبب کاهش قابل توجه خروج ارز از کشور خواهد شد. علی رغم اهمیت این موضوع، همچنان هیچ گونه اقدام مثبتی در صنایع داخل کشور برای رسیدن به این مهم انجام نگرفته است. یکی دیگر از ضعف های این بخش توجه ناکافی محققین کشور به این موضوع و عدم ارائه منابع علمی و پژوهشی فارسی توسط این محققین برای استفاده در صنایع کشور است.

مطالعه حاضر سعی دارد تا با معرفی روش های مختلف بازیافت لیتیم از باتری های فرسوده به صورت نمک لیتیم کربنات و بیان مزایا و معایب هر یک از این روش ها، قدمی هر چند ناچیز در پیشبرد صنعت بازیافت لیتیم در داخل کشور بردارد. بر این اساس، روش های مختلف تولید لیتیم کربنات در بخش های بعد شرح داده می شود و مزایا و معایب هر یک

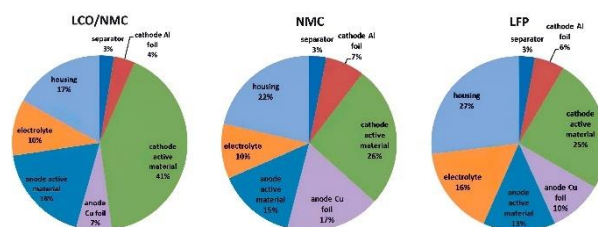
کاتد عمدتاً از مواد فعال حاوی لیتیم (مانند LiCoO_2 ، LiMnO_2 ، LiFeO_4 و غیره)، عوامل رسانا، حلالهای آلی و اتصال دهنده ها تشکیل شده است.

آند^۲ عمدتاً از فویل مس، گرافیت، سایر مواد فعال و چسب آلی تشکیل شده است. آندهای کربنی گرافیتی رایج ترین مواد برای باتری های لیتیم-یون هستند.

الکترولیت^۳ عمدتاً از نمک های لیتیم و حلال های آلی تشکیل شده است. نمک های لیتیم مورد استفاده در الکترولیت باتری های لیتیم-یون معمولاً شامل LiPF_6 ، LiBF_4 ، LiAsF_6 و غیره هستند. حلال های آلی معمولاً شامل DME (دی متوکسی اتان)، EMC (متیل اتیل کربنات)، DEC (دی اتیل کربنات)، EC (وینیل کربنات) و PC (پروپیلن کربنات) و غیره هستند.

جداکننده باتری های لیتیم-یون عمدتاً از پلی پروپیلن، پلی کربنات و پلی اتیلن تشکیل شده است که نقش جداسازی الکترودهای کاتد و آند باتری و اطمینان از عدم عبور آزادانه الکترون های داخل باتری را دارد.

شکل ۱ درصد وزنی مواد تشکیل دهنده باتری را نشان می دهد. به عنوان مثال باتری لیتیم- نیکل- کبالت آلومینیوم (NCA) حاوی حداکثر ۳۱ درصد وزنی ماده کاتدی است [۵]. به طور کلی مواد کاتدی ضایعاتی می تواند تا ۷ درصد (در صد وزنی) لیتیم داشته باشد [۵].



شکل ۱. مواد تشکیل دهنده باتری های لیتیم-یون [۵]

در باتری لیتیم-یون، نیازی به لیتیم استفاده شده به صورت فلزی نیست. ترکیب لیتیمی مورد نیاز برای باتری های لیتیم-یون، لیتیم کربنات است. ایالات متحده آمریکا بزرگترین تولید کننده لیتیم کربنات در جهان بود که تقریباً ۸۰٪ موجودی جهان را در سال ۱۹۷۶ از معادن و شورابه ها^۴ تهیه می کرد. تولید لیتیم کربنات از شورابه ها در آمریکای جنوبی در اواسط سال ۱۹۸۰ شروع شد و اکنون شیلی بزرگترین منبع جهانی تولید لیتیم کربنات است [۶].

³ Electrolyte

⁴ Brine

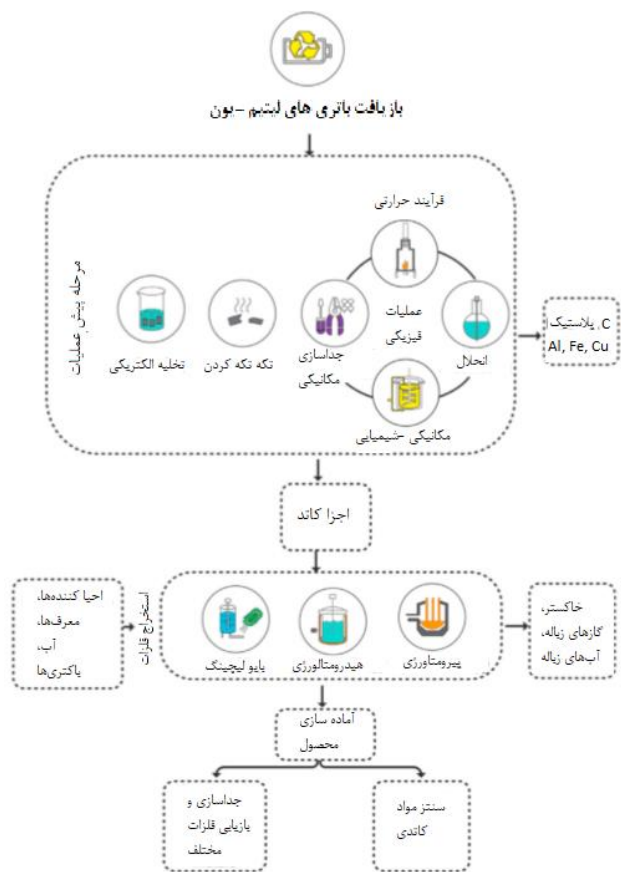
¹ Cathode

² Anode

شرح داده می‌شود. علاوه بر این روش کربناسیون لیتیم کربنات جهت بازیابی لیتیم کربنات با خلوص بالا معرفی شده و پارامترهای موثر بر آن مورد بررسی قرار می‌گیرد.

روش های تولید لیتیم کربنات از باتری های لیتیم-یون ضایعاتی

ترکیب باتری‌های لیتیم-یون نسبتاً پیچیده است که نه تنها شامل فلزات ارزشمندی مانند لیتیم، کبالت، نیکل و منگنز است، بلکه حاوی مقادیر خاصی از الکترولیت و حلال آلی و همچنین پلاستیک (پلی پروپیلن، پلی کربنات، پلی اتیلن و غیره) است. بنابراین، فناوری بازیافت باتری‌های لیتیم-یون نه تنها باید بازیابی عناصر فلزی مهم را شامل شود، بلکه باید بر کنترل آلودگی آلی در طول فرایند بازیافت نیز تمرکز کند. در نهایت از طریق برخی از روش‌های فیزیکی و شیمیایی، اجزای با ارزش را می‌توان بازیابی نمود و مجدداً استفاده کرد، از سوی دیگر، اجزای غیرقابل بازیابی تا حد ممکن بی‌ضرر می‌شوند. فرآیندهای بازیافت باتری‌های مستعمل عمده‌تاً شامل پیش عملیات و عملیات اصلی است [۴]. شکل ۲ نمای کلی فرآیند بازیافت باتری‌های لیتیم-یون ضایعاتی را نشان می‌دهد.



شکل ۲. نمای کلی بازیافت باتری های لیتیم - یون [۴]

مرحله پیش عملیات^۱

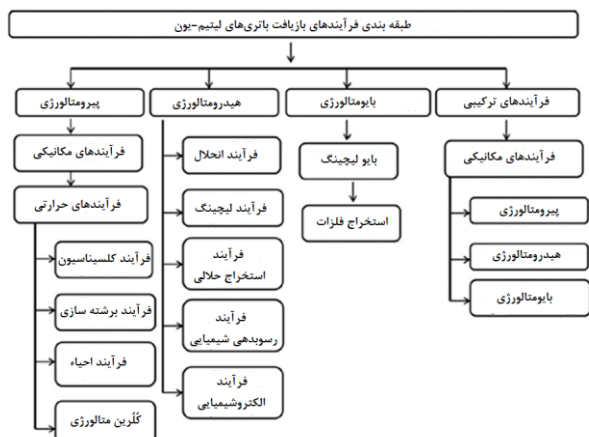
پس از دسته بندی و جداسازی باتری های لیتیم-یون مستعمل بر اساس نوع آنها، فرایندهای فیزیکی معمولاً مرحله دوم فرآیند بازیافت هستند. این فرایندها ترکیبی از خرد کردن، آسیاب کردن، غربال کردن و جداسازی فیزیکی هستند. این مرحله پیش عملیات، پیش‌نیاز مراحل لیچینگ و خالص سازی است [۸].

پیش عملیات به طور کلی شامل تخلیه الکتریکی^۲ و تکه تکه کردن باتری است. فرآیند تخلیه به منظور اطمینان از امنیت فرآیند بازیابی بعدی در باتری است، زیرا خطراتی وجود دارد. به عنوان مثال، در هنگام خرد کردن و در هنگام قطع آند و کاند باتری های لیتیم-یون پدیده‌های اتصال کوتاه و خود اشتعالی اتفاق می‌افتند. سدیم کلرید، سدیم سولفات و سایر محلول‌های نمک اشباع شده رایج‌ترین مواد برای تخلیه الکتریکی هستند. در طول زمان خردایش باتری، انرژی باقی مانده می‌تواند در محلول تخلیه شود [۴].

¹ Pretreatment

² Discharging

بازیافت باتری‌های لیتیم-یون در شکل ۴ آورده شده است [۳].



شکل ۴. روش های مختلف بازیافت باتری های لیتیم [۳]

فرآیندهای بازیابی لیتیم

فرآیند پیرومتالورژی^۳

فناوری‌های پیرومتالورژی باتری‌های لیتیم-یون معمولاً نیازی به پیش عملیات مکانیکی ندارند، زیرا باتری‌ها مستقیماً در کوره قرار می‌گیرند. در روش پیرومتالورژی، باتری‌ها پیرولیز می‌شوند و اجزای فلزی در کوره‌های بزرگ با دمای 1500°C احیا شده و ذوب می‌شوند. معروفی و همکاران [۱۰] گزارش دادند که کاتد باتری‌های لیتیم-یون با عملیات حرارتی در 600°C با استفاده از گرافیت به مدت دو ساعت به کربنات لیتیم و اکسید کبالت تجزیه می‌شود. پس از لیچینگ با اسید سولفوریک کبالت و لیتیم در محلول حاصل از لیچینگ با 35% از حلال استخراج کننده PC88^4 در 25°C و $\text{pH} = 5/5$ به صورت اکسید کبالت و لیتیم کربنات از یکدیگر جدا شدند [۱۰].

از مشخصات کلی روش پیرومتالورژی می‌توان به پیرولیز در دمای بالا و پیرولیز در خلا اشاره کرد. از مزایای این روش راحتی عملیات آن می‌باشد. معایب این روش نیز عبارتند از: ناتوانی در بازیافت تمام فلزات، مصرف بالای انرژی و آلودگی محیط زیست و وجود اتلاف انرژی در طی فرآیند پیرولیز [۴].

فرآیند بیولوژیکی

رویکردهای بیولوژیکی می‌توانند روش‌های امیدوار کننده‌ای در بازیابی فلزات از پسماندهای باتری‌های لیتیم-یون باشند

پس از تخلیه باتری‌ها مرحله بعدی تکه تکه کردن^۱ و جداسازی اجزای باتری‌ها می‌باشد. فرآیند جداسازی باتری‌های لیتیم-یون را می‌توان به جداسازی دستی و مکانیکی تقسیم کرد. در حال حاضر، در آزمایشگاه‌ها معمولاً جداسازی دستی را با استفاده از دستکش انجام می‌دهند در حالی که در کارخانجات، این کار به صورت مکانیکی صورت می‌گیرد. در مرحله جدا سازی، هدف از بین بردن پوسته‌های روی سطح، ورقه‌های فلزی و سایر قسمت‌های کم ارزش باتری‌های لیتیم-یون است. آندهای جدا شده عمدتاً در مرحله بعدی تصفیه گرافیت و ورقه‌های فلزی استفاده می‌شوند، در حالی که مواد جدا شده کاتدها عمدتاً برای جدا سازی لیتیم، کبالت و سایر عناصر فلزی می‌باشند. علاوه بر این، باتری‌های لیتیم-یون ضایعاتی حاوی مقدار زیادی پلی وینیلیدین فلوراید^۲ و سایر ترکیبات آلی هستند. جداسازی این ترکیبات آلی باید در طول فرآیند جداسازی مورد توجه قرار گیرد. روش‌هایی که معمولاً برای حذف این آلاینده‌های آلی استفاده می‌شود شامل کلسیناسیون در دمای بالا و حذف محلول است [۴]. شکل ۳ نمای کلی مرحله پیش عملیات را نشان می‌دهد [۹].



شکل ۳. شماتیک کلی مرحله پیش عملیات [۹]

پس از این مرحله و در ادامه، فرآیندهای عمده بازیافت لیتیم از باتری‌های لیتیم یون ضایعاتی انجام می‌شوند. این فرآیندها عبارتند از: ۱- پیرو متالورژی^۲ - ۲- هیدرومتالورژی^۳ - ۳- بیولوژیکی^۴ - فرآیندهای ترکیبی. طبقه‌بندی دقیق فرآیند

^۴ -نوعی حلال برای استخراج

^۱ Dismantling

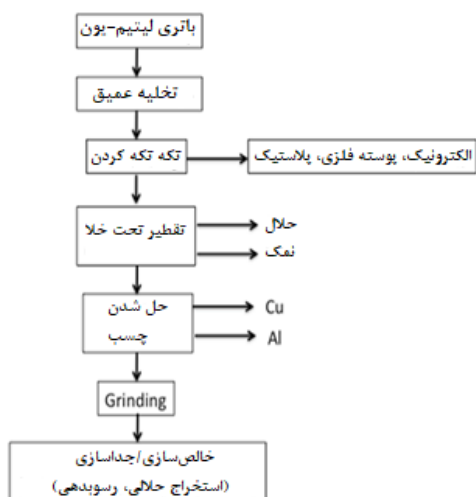
^۲ N-Methyl-2pyrrolidone (NMP)

^۳ Pyrometallurgical

روش‌ها هستند. علاوه بر این، استفاده از معرف‌های شیمیایی مختلف در طی فرآیند منجر به تولید محصولات جانبی خطرناک و سمی قابل توجهی می‌شود که نیاز به مدیریت دارد [۱۵].

در فرآیند هیدرومتالورژی از یک معرف برای لیچینگ فلزات مختلف از کاتد باتری‌های لیتیم - یون استفاده می‌شود. محققان با تجزیه و تحلیل عملکرد معرف، زمان فرآیند، دمای محلول، نسبت جامد به مایع و افزودن عامل کاهنده، عملکرد لیچینگ را افزایش داده‌اند. اکثر فرآیندهای فعلی بازیافت، نیاز به تصفیه با بازیافت معرف دارند تا مواد بازیابی شده برای کاربردهای صنعتی اقتصادی شوند. موضوعات مربوط به این فرایند عبارتند از مقدار معرف مورد نیاز، احتمال آلودگی متقابل مواد و هزینه‌های خنثی‌سازی [۱۶].

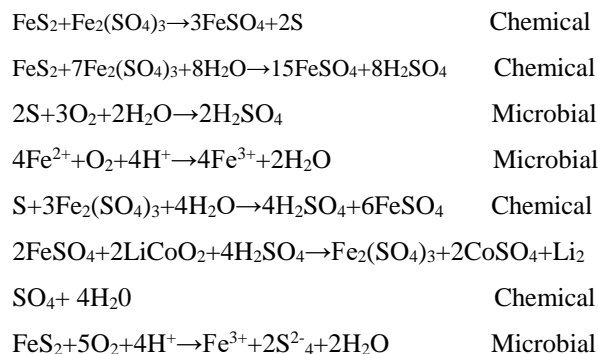
نمای کلی فرآیند هیدرومتالورژی در شکل ۵ آورده شده است. در این فرآیند پس از تخلیه الکتریکی، باتری تکه تکه می‌شود. سپس حذف نمک الکترولیت با تقطیر در خلا انجام می‌شود. چسب با استفاده از دی متیل استامید، نرمال متیل پیرولیدینون یا استون در 60°C حل می‌شود تا مس و آلومینیوم از مواد الکترود جدا شوند. پس از سرد کردن، مواد الکترود از صافی رد شده و با استخراج حلال و ترسیب، فلزات ارزشمندی استخراج می‌شوند [۸].



شکل ۵. شماتیک کلی فرآیند های هیدرومتالورژی برای جداسازی اجزای باتری لیتیم یون [۸]

از مشخصات کلی فرآیند هیدرومتالورژی می‌توان به حصول عناصر فلزی در باتری‌های مستعمل با روش‌های شیمیایی،

[۱۱]. میشر و همکاران [۱۲]، شین و همکاران [۱۳] و زنگ و همکاران [۱۴] تجزیه بیولوژیکی باتری LiCoO_2 را با استفاده از باکتری‌های کمولیوتروف و اسیدوفیل و اسیدیتوباسیلوس فروکسیدانز (AF^1) گزارش نموده‌اند. اسیدیتوباسیلوس فروکسیدانز از یون آهن (Fe^{2+}) به عنوان منبع انرژی برای تولید متابولیت‌هایی مانند اسید سولفوریک و یون‌های آهن (Fe^{3+}) استفاده می‌کند که به لیچینگ LiCoO_2 مستعمل کمک می‌کند. Fe^{3+} تولید شده می‌تواند مجموعه‌ای از واکنش‌های اکسیداسیون را ایجاد کند که منجر به تشکیل عامل کاهنده قوی Fe^{2+} شده و سپس باعث احیای Co^{3+} به Co^{2+} شود. اسید سولفوریک تولید شده باعث انحلال Co^{2+} می‌شود. روابط زیر فرایند بیولچینگ را نشان می‌دهند [۱۲-۱۴]:



از مشخصات کلی این فرآیند می‌توان به لیچینگ فلزات با عوامل میکروبی و اسیدهای میکروبی اشاره کرد. مزیت عمده این روش آلودگی زیستی اندک آن و عیب بزرگ آن زمان زیاد واکنش است [۴].

فرآیند هیدرومتالورژی

فرایند بازیابی هیدرومتالورژی روشی مبتنی بر ویژگی‌های شیمیایی عناصر فلزی در محلول‌های آبی است. این روش شامل لیچینگ (لیچینگ اسیدی/قلیایی و غیره)، تصفیه و فرآیند بازیابی (استخراج، رسوب دهی، احیاء و غیره) است. فرایند هیدرومتالورژی متداول‌ترین روش برای بازیابی فلزات در باتری‌های لیتیم - یون مستعمل است. علی‌رغم مزایای فرآیندهای هیدرومتالورژی (از جمله انتشار کمتر گاز سمی و مصرف کمتر انرژی در مقایسه با فرآیندهای پیرومتالورژی) که آنها را در زمره فرآیندهای تجاری قرار می‌دهند، چالش‌های متعددی (مانند بازیابی ناقص فلزات، مصرف بالای آب، پیچیدگی مراحل عملیات و مصرف زیاد انرژی) گریبانگیر این

¹ Peroxide acid

لیچینگ با محلول اسیدی و استفاده از عوامل احیاکننده اشاره کرد. مزایای این روش عبارتند از [۴]:

لیچینگ فلزات به صورت گزینشی

بازده بالای لیچینگ فلزات

کوتاه بودن فرآیند واکنش

آلودگی کم

وسیع بودن بازه کاربرد

معایب این روش نیز عبارتند از:

اسیدهای مورد استفاده در لیچینگ و عوامل کاهنده اغلب بر

محیط زیست و سلامتی انسان تاثیر می‌گذارد.

نیازمند عملیات شستشوی بیشتر می‌باشد.

سایر روش‌های ترکیبی

صنایع مختلفی در دنیا وجود دارند که لیتیم را از باتری‌های لیتیم-یون از طریق روش‌های ترکیبی بازیافت می‌کنند. با این حال گزارش در مورد بازیابی لیتیم با استفاده از روش‌های ترکیبی بسیار نادر است [۳].

ماسلر و همکاران [۱۷] بازیابی لیتیم از باتری‌های لیتیم-یون را در شرکت‌های آکیورک^۱ و یوورفیا^۱ با فرآیند ترکیبی (که ترکیبی از پیش عملیات مکانیکی با فرآیند هیدرومتالورژی و پیرومتالورژی است)، گزارش کرده‌اند. علاوه بر توصیف و ارزیابی مواد فلزی حاصل شده، تمرکز کار تحقیقاتی بر روی توسعه یک مرحله فرآیند پیرومتالورژی در یک کوره قوس الکتریکی بوده است. محصول این بخش عمدتاً از مواد ریز الکتروود حاوی کبالت و لیتیم تشکیل شده است. در مرحله بعد عملیات هیدرومتالورژی انجام می‌شود و لیتیم به صورت لیتیم کربنات حاصل می‌شود [۱۷].

فرایند بازیافت مستقیم با استفاده از دی‌اکسید کربن فوق بحرانی به استخراج مواد آند و کاتد از باتری‌های لیتیم-یون برای استفاده مجدد در تولید مجدد باتری لیتیمی منجر می‌شود. در حال حاضر، این روش بازیافت برای باتری‌های لپ‌تاپ و تلفن‌های هوشمند استفاده می‌شود. بازیافت مستقیم از فرآیندهای طولانی و پیچیده تصفیه جلوگیری می‌کند و تقریباً همه عناصر باتری را می‌توان با این روش بازیابی کرد. از نقاط قوت این فرآیند می‌توان به قابل استفاده بودن برای بازیافت تمام انواع باتری‌ها و از نقاط ضعف آن آلودگی بیشتر برای مواد بازیابی شده که باعث کاهش ارزش محصولات بازیافتی می‌شود، اشاره کرد [۱۶].

روش منتخب با توجه به پتانسیل کشور

پیرومتالورژی، هیدرومتالورژی و بیومتالورژی سه روش اصلی برای بازیابی فلزات حیاتی و دیگر فلزات کاتدی استفاده شده از باتری‌های لیتیمی هستند. فرآیندهای هیدرومتالورژی شامل شستشوی مواد کاتدی در یک اسید، جداسازی فلزات از طریق روش رسوبدهی و تبدیل فلزات به اکسیدها برای سنتز کاتدهای جدید است. بسته به انتخاب اسید (به عنوان مثال اسید سولفوریک، اسید نیتریک و اسید هیدروکلریک)، فرآیندهای هیدرومتالورژی می‌توانند به راندمان لیچینگ بالا، زمان کوتاه واکنش و نیاز به انرژی کم دست یابند. از مزایای این روش می‌توان به دمای عملیاتی کمتر از ۱۰۰ °C اشاره نمود. همچنین این روش می‌تواند لیتیم و سایر فلزات را به صورت انتخابی بازیابی کند.

فرآیندهای پیرومتالورژی معمولاً شامل درجه حرارت بالا (اغلب بیش از ۱۰۰۰ °C) و پر هزینه هستند. فرآیندهای بیومتالورژی شامل برهم کنش بین میکروارگانیسم‌ها و فلزات است و به زمان طولانی واکنش نیاز دارد. به منظور توسعه فرآیند بازیابی فلزات مقرون به صرفه و سازگار با محیط زیست برای کاتد باتری‌های لیتیم-یون، تمرکز اصلی بر کاهش ضایعات و بازیافت گران‌ترین معرف‌ها می‌باشد [۱۸-۲۰].

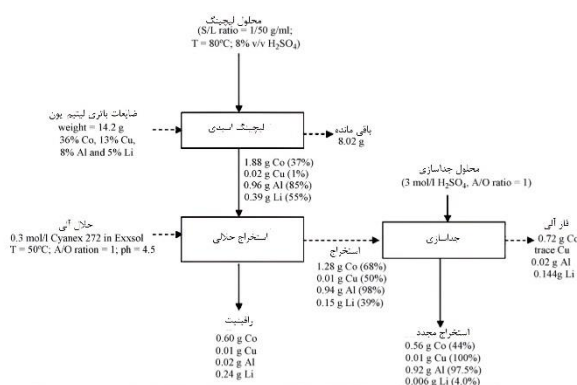
به طوری که اشاره شد، فرآیند استخراج هیدرومتالورژی یا لیچینگ شیمیایی که به صورت تجاری در چین انجام می‌شود، از لحاظ مصرف انرژی گزینه کم مصرف‌تری را ارائه می‌دهد و هزینه‌های سرمایه‌گذاری کمتری را نیز در پی دارد. در این فرآیندها مواد معدنی مانند اسید کلریدریک، اسید نیتریک، اسید سولفوریک و هیدروژن پراکسید برای استخراج و جداسازی فلزات کاتد استفاده می‌شوند [۵].

با مقایسه شرایط فرآیندهای اشاره شده، به نظر می‌رسد که روش هیدرومتالورژی روشی مناسب برای بازیابی ترکیبات مهم (از جمله لیتیم) باشد. این فرآیند شامل لیچینگ، حذف ناخالصی، بازیابی فلزاتی مانند نیکل، کبالت، منگنز و لیتیم است. مواد کاتدی مصرف شده ابتدا با اسید ضعیف دوغابی شده و سپس به مخازن لیچینگ منتقل می‌شوند. در ادامه اسید و عامل احیاکننده به مخازن آبشویی اضافه می‌شوند تا Li^+ ، Ni^{2+} ، Co^{2+} ، Mn^{2+} و Fe^{2+} خارج شوند. در قسمت حذف ناخالصی، اجزای نامطلوب با تنظیم pH حذف می‌شوند.

محلول به دست آیند، می توان آنها را با ترسیب شیمیایی (با تغییر pH محلول یا افزودن برخی از عوامل واکنش یا الکترولیز) بازیابی کرد. محلول حاصله را می توان با استخراج حلالی (با استفاده از یک حلال آلی) جدا نمود. سپس فلز جدا شده با استخراج حلال را می توان با الکترولیز یا ترسیب شیمیایی بازیابی کرد. در ادامه این فناوری‌ها به تفصیل ارائه خواهند شد [۲۲].

جداسازی فلزات با استخراج حلالی

حلال هایی مانند دی- (۲-اتیل هگزیل) فسفریک اسید (D2EHPA)، بیس (۲،۴،۴-تری متیل-پنتیل) اسید فسفینیک (سیانکس ۲۷۲)، تری اکتیل آمین، دی اتیل هگزیل فسفریک اسید (DEHPA) یا مونو ۲- اتیل هگزیل استر ۲- اتیل هگزیل فسفونیک (PC-88A) معمولاً به عنوان حلال برای جداسازی فلزات در برخی از فرایندهای هیدرومتالورژیکی استفاده می شوند که در آن کبالت، لیتیم و مس معمولاً از باتری های لیتیم - یون ضایعاتی بازیابی می شوند [۲۲]. به عنوان مثال، تصفیه اولیه باتری ها و سپس لیچینگ با اسید سولفوریک و خالص سازی/جداسازی فلزات با استخراج مایع- مایع با سیانکس ۲۷۲^۴ به عنوان حلال در دو مرحله متوالی بر سر سی شد. ابتدا آلومینیوم در pH برابر ۳- و ۲/۵ و سپس کبالت در pH برابر ۴/۵ جدا شدند. لذا فقط لیتیم در محلول باقی می ماند. همانطور که در شکل ۶ نشان داده شده است، تنها یک آزمایش در pH برابر ۴/۵ انجام شد که آلومینیوم عملاً به طور کامل استخراج گردید [۲۲].



شکل ۶. شماتیک جداسازی لیتیم و فلزات مختلف از باتری با استفاده از استخراج حلالی [۲۲]

جداسازی فلزات با استفاده از تبلور

پس از حذف ناخالصی، محلول به قسمت بازیابی فلز منتقل می شود که در آن می توان فلز را از طریق یک رسوب شیمیایی یا یک استخراج حلالی بازیابی کرد. پس از بازیافت فلز، محلول غنی شده با لیتیم باقیمانده به قسمت بازیابی لیتیم منتقل می شود جایی که لیتیم می تواند با استفاده از روش های مختلفی بازیابی شود [۵]. در ادامه مراحل روش هیدرومتالورژی برای بازیافت لیتیم در قالب لیتیم کربنات بررسی می شوند.

روش هیدرومتالورژی با درصد بازیابی فلزات بالاتر و مصرف انرژی کمتر به عنوان فناوری بازیافت مناسب در نظر گرفته شده است که در آن فرآیند لیچینگ یکی از مراحل کلیدی است. فناوری های غالب مورد استفاده در فرآیند لیچینگ شامل لیچینگ با اسیدهای معدنی (نظیر اسید سولفوریک، اسید کلریدریک و اسید نیتریک)، لیچینگ با اسیدهای آلی (نظیر اسید سیتریک، اگزالیک و لاکتیک)، لیچینگ با آمونیاک، لیچینگ بیولوژیکی و لیچینگ مایع یونی است که از بین آنها فقط لیچینگ با اسید سولفوریک صنعتی شده است [۱۹].

سرعت لیچینگ مواد کاتدی باتری لیتیم یون با اسید سولفوریک معمولاً کند است. مثلاً در Li_2CoO_2 پیوند بین اکسیژن و کبالت (O-Co-O) از نوع شیمیایی است و از این رو بسیار قوی است. شکستن این پیوندها به میزان قابل توجهی انرژی نیاز دارد. سوین و همکاران لیچینگ مواد کاتدی مستعمل با غلظت های مختلف اسید سولفوریک و هیدروژن پراکسید را گزارش کردند. بر اساس مطالعات آنها، شرایط بهینه می تواند به شرح زیر باشد [۲۱ و ۲۵]:

اسید سولفوریک ۲ مولار با ۵ درصد حجمی هیدروژن پراکسید و زمان لیچینگ ۶۰ الی ۹۰ دقیقه، دمای 80°C - ۶۰، شار نسبی جامد به مایع ۵۰ g/l [۲۱].

روش های تولید لیتیم کربنات از محلول حاصل از لیچینگ

پس از لیچینگ اسیدی، مرحله بعدی جداسازی فلزات مختلف از پساب حاصل از لیچینگ می باشد. لیتیم، کبالت و سایر فلزات استخراج شده را می توان از طریق روش های زیادی مانند کریستالیزاسیون^۱، استخراج حلالی^۲ و همچنین ترسیب شیمیایی^۳ بازیابی کرد [۵]. هنگامی که فلزات در

^۴ bis-2,4,4-trimethylpentyl phosphinic acid

^۱ Crystallization

^۲ Solvent extraction

^۳ Chemical precipitation

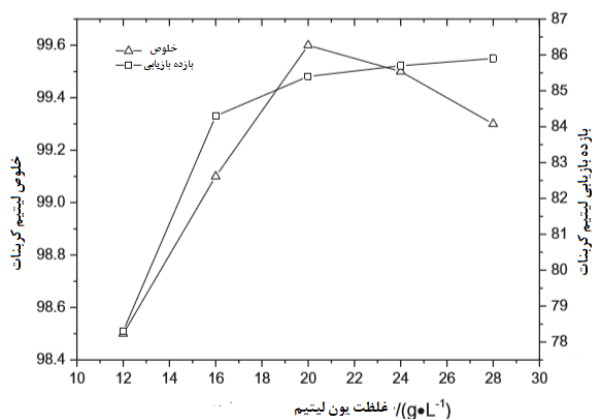
افزودن سدیم کربنات (Na_2CO_3) اشباع، رسوب لیتیم کربنات را استخراج نمود [۵].

این فرآیند نسبت به روش استخراج با حلال، عملکرد ساده‌تر و بازده بازیابی نسبتاً بالاتری از فلزات از باتری های لیتیم-یون مصرف شده دارد. در این روش محصول با خلوص بالا و با هزینه بازیافت پایین به دست خواهد آمد. نکته اصلی این است که باید عوامل رسوب دهنده شیمیایی مناسبی را انتخاب نمود [۲۲].

تولید لیتیم کربنات از لیتیم سولفات از طریق واکنش شیمیایی زیر انجام می شود [۲۵]:



پس از لیچینگ، محلول حاوی لیتیم با تبخیر و حذف آب تغلیظ شد. لیتیم کربنات با افزودن سدیم کربنات رسوب می‌کند. به دلیل کاهش حلالیت لیتیم کربنات با افزایش دما (جدول ۱) و مطابق شکل ۷، درجه حرارت بالاتر برای سنتز لیتیم کربنات مطلوب است [۲۶].



شکل ۷. نمودار غلظت لیتیم در محلول نسبت به بازده و خلوص لیتیم کربنات [۲۶]

واکنش در ظرف در بسته در حمام آب با دمای کنترل شده به مدت ۲۴ ساعت انجام می‌شود تا اطمینان حاصل شود که واکنش به تعادل رسیده است. برای واکنش‌های ناپیوسته، محلولهای لیتیم سولفات و سدیم کربنات مستقیماً با هم مخلوط شده و با همزن مغناطیسی هم زده می‌شوند، ولی برای واکنش پیوسته، محلول سدیم کربنات به آرامی توسط یک پمپ پریستالتیک به محلول لیتیم سولفات اضافه می‌شود [۲۵].

جدول ۱. حلالیت لیتیم کربنات در آب با دما [۲۶]

دما (°C)	۰	۱۰	۲۰	۳۰	۴۰	۵۰	۶۰	۸۰	۱۰۰
حلالیت (g/100g)	۱/۵۴	۱/۴۳	۱/۳۳	۱/۲۵	۱/۱۸	۱/۱۰	۱/۰۱	۰/۵۸	۰/۷۲

در این قسمت یک مسیر هیدرومتالورژیکی بر اساس مراحل لیچینگ و تبلور برای جداسازی فلزات آلومینیم، کبالت، مس و لیتیم از باتری‌های یون لیتیم مصرفی مورد بررسی قرار گرفته است. ابتدا کاتد با NaOH برای حذف انتخابی آلومینیم لیچ شد و سپس عملیات لیچینگ با مخلوط اسید سولفوریک و هیدروژن پراکسید برای انحلال کبالت و لیتیم باقی مانده انجام گرفت. از سوی دیگر، متغیرهای دما و غلظت اسید سولفوریک در مرحله لیچینگ اسیدی اثرات ناچیزی را نشان داد. بازیابی کبالت از محلول اسیدی با کریستالیزاسیون انجام شد [۲۳].

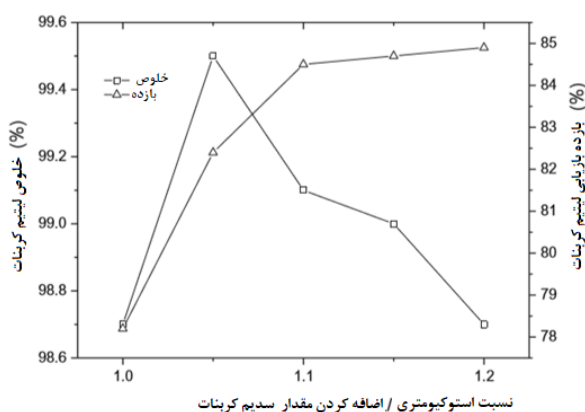
بازیابی سدیم سولفات قبل از رسوبدهی لیتیم کربنات بخشی ابتکاری از مسیر هیدرومتالورژیکی است. تلاش برای بازیابی لیتیم کربنات، در دمای 95°C با استفاده از محلول رقیق حاوی لیتیم منجر به محصولی حاوی سدیم سولفات و سدیم کربنات با بازدهی نامطلوب لیتیم شد و همچنین به دلیل تجمع متوالی سدیم سولفات بر اثر حرارت دادن و افزودن سدیم کربنات، مانع از دستیابی لیتیم کربنات خالص می‌شود. جداسازی سرمایه‌ی سدیم و کاهش دما به 5°C از محلول رقیق حاوی لیتیم منجر به بازیابی بالای سدیم سولفات می‌شود. بهترین نتیجه با حذف سدیم سولفات با تبلور پس از خنک سازی و سپس تبخیر محلول حاوی لیتیم و رسوبدهی لیتیم کربنات با افزودن سدیم کربنات بدست می‌آید. در این مسیر، حداکثر میزان بازیافت لیتیم حدود $70\% - 72\%$ بود که لیتیم کربنات با خلوص $99/8\%$ حاصل شد. بیش از 90% سدیم و 75% آنیون سولفات مورد استفاده در کل فرآیند، در این محصول اضافی بازیابی شد [۲۴].

جداسازی فلزات با استفاده از ترسیب شیمیایی

ترسیب شیمیایی می‌تواند فلزات را به طور انتخابی رسوب دهد. به عنوان مثال، برای محلول لیچ شده حاوی Ni^{2+} ، Co^{2+} و Mn^{2+} می‌توان با استفاده از هیدروکسید سدیم و سولفید سدیم (Na_2S) رسوب را بر اساس محلول بودن فلز هیدروکسید یا حلالیت فلز سولفید در مقادیر pH مشخص به دست آورد. به عنوان مثال، برای جداسازی منگنز از نیکل و کبالت در محلول، از محلولهای سدیم هیدروکسید و سدیم سولفید و بر اساس حلالیت سولفید فلزات با pH معین استفاده شد. کبالت، نیکل و منگنز را می‌توان کاملاً از محلول با pH بالای ۱۰ رسوب داد و از محلول لیتیم جدا کرد. همچنین برای استخراج لیتیم از محلول لیتیم می‌توان با

تغلیظ آن امکان رسوب سایر نمک‌ها و کاهش خلوص محصول تولیدی وجود خواهد داشت. به همین منظور سعی می‌شود که به صورت گزینشی نمک لیتیم رسوب داده شود. برای این منظور از یک نمک ثانویه استفاده می‌شود که در اثر افزودن آن به محلول و آزاد شدن یون مورد نظر، نمک لیتیم با حلالیت کمتر رسوب نماید. مطلوب‌ترین نمک برای این کار نمک سدیم کربنات می‌باشد. نمک سدیم کربنات پس از اضافه شدن به پساب، یون کربنات و یون سدیم آزاد می‌کند. یون کربنات و یون لیتیم موجود در پساب امکان تشکیل نمک لیتیم کربنات با حلالیت در حدود ۱/۳ گرم در هر ۱۰۰ گرم آب در دمای ۲۵ درجه را دارند. این نمک به دلیل حلالیت کمتر رسوب پیدا می‌کند و از این طریق می‌توان لیتیم کربنات با خلوص مطلوب تولید نمود.

وانگ و همکاران [۲۷] اثر مقدار سدیم کربنات اضافه شده بر میزان بازده بازیابی و خلوص محصول لیتیم کربنات را تحت شرایط زمان واکنش ۵۰ دقیقه و دمای واکنش ۹۵ °C بررسی کردند. همان طور که در شکل ۸ نشان داده شده است، با افزایش مقدار سدیم کربنات از مقدار نسبت مولی استوکیومتری به ۱/۱، بازده بازیابی محصول لیتیم کربنات از ۷۸/۲٪ به ۸۴/۵٪ افزایش یافته است. هنگامی که افزودن سدیم کربنات به ۱/۱۵ برابر مقدار استوکیومتری افزایش یافت، هیچ افزایش قابل توجهی در بازده بازیابی لیتیم کربنات مشاهده نشد. با این حال، هنگامی که افزودن سدیم کربنات از ۱/۰۵ به ۱/۱ برابر مقدار استوکیومتری افزایش یافت، خلوص محصول لیتیم کربنات به میزان قابل توجهی کاهش یافت. این امر به دلیل یون‌های سدیم به دام افتاده در رسوبات لیتیم کربنات بود که باعث کاهش خلوص شد. با در نظر گرفتن بازده بازیابی و خلوص محصول لیتیم کربنات، مقدار بهینه سدیم کربنات حدود ۱/۱ برابر مقدار استوکیومتری آن بود [۲۷].



در ادامه اثر پارامترهای مختلف بر روی بازده بازیابی فرآیند و همچنین خلوص محصول لیتیم کربنات آورده و در نهایت شرایط بهینه بررسی می‌شوند.

تأثیر غلظت یون لیتیم در محلول

وانگ و همکاران [۲۷] اثر غلظت یون لیتیم بر بازده بازیابی و خلوص کربنات لیتیم تحت شرایط ۲۹۰ g/l سدیم کربنات، زمان واکنش ۵۰ دقیقه و دمای واکنش ۹۵ °C را مورد مطالعه قرار دادند. همانطور که در شکل ۷ نشان داده شده است، بازده بازیابی کربنات لیتیم با افزایش غلظت اولیه یونهای لیتیم از ۱۲ g/l به ۲۸ g/l افزایش یافته است [۲۷]. همانطور که در شکل ۷ قابل مشاهده است، حداکثر بازده بازیابی لیتیم کربنات در غلظت اولیه یون لیتیم برابر ۲۰ g/l حاصل شده و سپس ثابت مانده است. این امر ممکن است به دلیل حلالیت بالاتر لیتیم کربنات در آب باشد. در غلظت کمتر یونهای لیتیم، حلالیت بالاتر لیتیم کربنات در آب منجر به بازده بازیابی کمتری می‌شود. به نظر می‌رسد خلوص محصول کربنات لیتیم در ابتدا افزایش یافته و سپس با افزایش غلظت یون‌های لیتیم کاهش می‌یابد. بیشترین خلوص به دست آمده ۹۹/۶٪ بود. با این حال در غلظت اولیه یون لیتیم ۲۸ g/l، خلوص کاهش یافته است. این کاهش خلوص به این واقعیت نسبت داده می‌شود که غلظت بالاتری از یونهای لیتیم باعث ایجاد ترکیب رسوب $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ می‌شود [۲۷].

اثر افزودن مقدار اضافی سدیم کربنات

با توجه به اینکه در فرایندهای هیدرومتالورژی به دلیل هزینه کمتر و عملکرد مطلوب از اسید سولفوریک به عنوان عامل استخراج بهره گرفته می‌شود، لذا نمک‌های موجود در پساب به دست آمده عمدتاً حاوی نمک‌های سولفات می‌باشند. این واقعیت در مورد لیتیم نیز صادق بوده و لیتیم در محلول پساب عمدتاً به صورت لیتیم سولفات محلول می‌باشد. حلالیت این نمک در آب در دمای ۲۵ درجه سلسیوس در حدود ۳۵ گرم به ازای هر ۱۰۰ گرم آب می‌باشد. به همین دلیل با توجه به غلظت در حد ppm این نمک در پساب، بازیابی آن از طریق تغلیظ مقرون به صرفه نیست. علاوه بر این، به دلیل وجود نمک‌های مختلف در محلول پساب، با

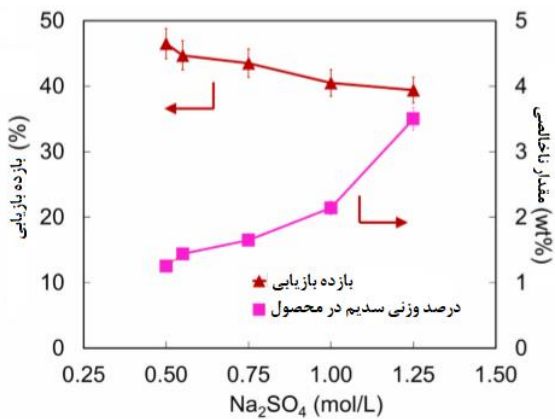
شکل ۸. نمودار اثر مقدار اضافی سدیم کربنات بر بازده و خلوص لیتیم کربنات تولیدی [۲۷]

اثر دمای واکنش

لیو و همکاران [۲۵] اثر دمای واکنش سدیم کربنات با یونهای لیتیم را در محدوده دمایی 85°C - 25°C با سایر شرایط ثابت شده بررسی نمودند. در دماهای بالاتر حلالیت لیتیم کربنات روند نزولی دارد (جدول ۱). به همین دلیل با افزایش دما، بازده بازیابی لیتیم کربنات افزایش می‌یابد (شکل ۹) و همچنین حلالیت سدیم سولفات با افزایش دما روند صعودی دارد. به همین دلیل ناخالصی‌های موجود در محصول از جمله سدیم و گوگرد با افزایش دما کاهش می‌یابند. همچنین سینتیک واکنش در دماهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت و زمان واکنش ۵ ساعت تعیین شد تا اثر واضح تری از دما مشاهده شود. همانطور که در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود با افزایش دما تاثیر قابل توجهی در زمان واکنش مشاهده می‌شود. با افزایش دما از 25°C تا 85°C زمان تعادل واکنش به کمتر از ۳۰ دقیقه می‌رسد.

اثر مقدار ناخالصی

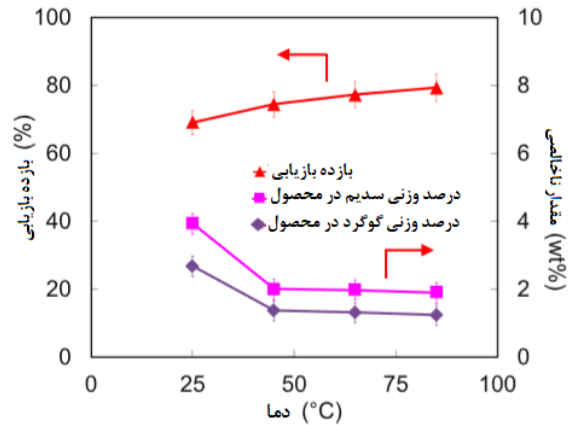
لیو و همکاران [۲۵] تاثیر وجود مقدار ناخالصی را در محلول بررسی نمودند. همانطور که در شکل ۱۱ دیده می‌شود، با وجود آن که افزایش مقدار سدیم سولفات باعث افزایش حلالیت لیتیم کربنات می‌شود، ولی منجر به کاهش بازده بازیابی لیتیم کربنات نیز می‌شود. این پدیده را می‌توان با اثر یون خنثی توضیح داد.



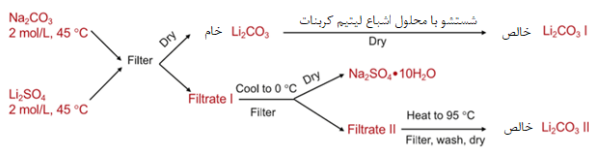
شکل ۱۱. تاثیر ناخالصی سدیم سولفات بر بازده بازیابی لیتیم کربنات و میزان ناخالصی [۲۵]

بهترین شرایط عملیاتی

تولید لیتیم کربنات در شرایط متفاوت با تغییراتی در خلوص و بازیابی همراه خواهد بود. در ادامه شرایط عملیاتی بهینه به دست آمده توسط برخی از محققین جهت تولید لیتیم کربنات ارائه می‌شوند. لیو و همکاران [۲۵] بر اساس تجزیه و تحلیل عوامل و نتایج تاثیرگذار در فرآیند، یک فرایند بهبود یافته برای بازیابی لیتیم کربنات از محلول لیتیم سولفات ارائه دادند (شکل ۱۲) [۲۵].

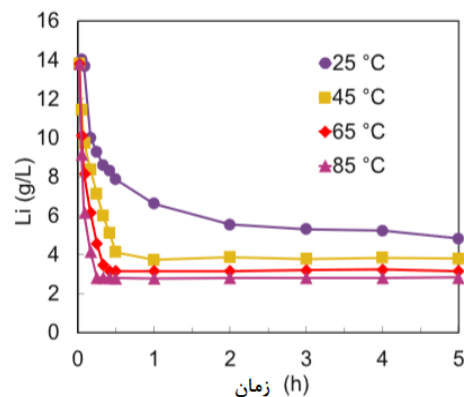


شکل ۹. نمودار تاثیر دما بر بازده تولید لیتیم کربنات و مقدار ناخالصی‌های موجود در محصول [۲۵]



شکل ۱۲. بهترین شرایط عملیاتی از دید Hongting Liu و همکاران [۲۵]

پس از تولید لیتیم کربنات جامد از لیتیم سولفات در هر دو مرحله، بازده بازیابی تولید لیتیم کربنات ۹۰/۱٪ تخمین زده شد. در این مرحله، خلوص محصول ۹۹٪ بود که برای اکثر نیازهای صنعتی مناسب است. برای ساخت کاتد باتری، لیتیم



شکل ۱۰. نمودار تاثیر افزایش دما بر مقدار لیتیم تبدیل شده به لیتیم کربنات و زمان واکنش [۲۵]

ناخالصی ایده آل نیست و فقط برخی از یون‌های ناخالص را می‌توان حذف کرد. تهیه لیتیم کربنات با خلوص بیشتر از ۹۹/۹۹٪ با یک روش تصفیه دشوار است. این کار عمدتاً از طریق ترکیب چندین روش (عموماً ترکیبی از روش تجزیه کربناسیون با روش تبادل یونی) که می‌تواند محصولات را با خلوص بیشتر از ۹۹/۹۹٪ آماده کند صورت می‌گیرد [۲۹].

به عنوان مثال، فرآیند خالص‌سازی با استفاده از روش ترکیبی کربناسیون و تبادل یونی به شرح زیر می‌باشد. سدیم کربنات اولین بار به محلول‌های سولفاتی اضافه شد تا لیتیم کربنات رسوب کند. پس از آن، لیتیم کربنات در آب ریخته شد تا دوغاب لیتیم کربنات ایجاد شود و CO₂ به آن اضافه شد. CO₂ دهی و دمای کربناسیون در این آزمایش کنترل شد. پس از آن، از رزین‌های کاتیونی اسیدی برای حذف ناخالصی‌ها مانند کلسیم و سدیم موجود در لیتیم کربنات استفاده شد. پس از حذف ناخالصی‌ها، برای به دست آوردن لیتیم کربنات مقادیر متفاوت حرارت دهی کنترل شد. به طور خلاصه، این مطالعه شرایط مطلوب CO₂ دهی، دمای هیدروژناسیون، رزین تبادل یونی و سرعت گرمایش را برای بدست آوردن بازده بالا و خلوص بالای لیتیم کربنات نشان می‌دهد [۳۰]. شکل ۱۳ مراحل فرآیند خالص‌سازی شرح داده شده را نشان می‌دهد.

کربنات با خلوص بالاتر مورد نیاز است و می‌توان آن را از طریق خالص‌سازی بیشتر تولید کرد که در بخش بعدی بحث می‌شود [۲۵].

چن و همکاران [۲۰] برای بازیابی لیتیم، از سدیم کربنات اشباع با درجه حرارت بالا (۹۵ °C) استفاده کردند. برای رسوب لیتیم به شکل لیتیم کربنات بازده بازیابی ۸۱٪ و خلوص بیش از ۹۹٪ به دست آمدند. به منظور شستشوی رسوبات لیتیم کربنات جهت حذف یون‌های ناخالص، از آب دیونیزه شده داغ (نزدیک به ۱۰۰ °C) استفاده شد [۲۰]. گرانتا و همکاران مسیر هیدرومتالورژی را در پیش گرفتند و از استخراج کننده‌های Cyanex272 و D2EHPA در مسیر هیدرومتالورژی استفاده کردند. در این فرایند، محلول با استخراج حلالی و به دنبال آن ترسیب فلزات با استفاده از سدیم کربنات خالص شد. لیتیم به روش تبلور با بازده ۸۰٪ و با خلوص ۹۸٪ بازیابی شد [۲۸].

خالص‌سازی لیتیم کربنات نهایی

لیتیم کربنات تولید شده عموماً دارای خلوص صنعتی کمتری است. قبل از استفاده از لیتیم کربنات برای تهیه مواد کاتدی باتری لیتیم-یون، نیاز به تصفیه بیشتر برای حذف برخی از یون‌های ناخالص برای به دست آوردن لیتیم کربنات با خلوص بالا است. روش‌های اصلی تصفیه شامل روش تجزیه کربناسیون^۲، روش رسوب دهی کربناسیون^۳، روش کربناسیون سوزاننده^۴، روش الکترولیز^۵، روش تبلور مجدد لیتیم کربنات^۶، روش تبادل یونی^۷ و غیره است [۲۹].

فرآیند تصفیه لیتیم کربنات، تبدیل لیتیم کربنات با خلوص پایین به لیتیم بی کربنات (LiHCO₃) یا سایر محلول‌های غنی از لیتیم و به دست آوردن لیتیم کربنات با خلوص بالا پس از حذف ناخالصی است. مشکلات زیادی در فرآیند حذف ناخالصی وجود دارد و روش الکترولیز نیاز به کاتیون‌های انتخابی بالا دارد. همچنین غشای نفوذپذیر کاتیون‌ها با عملکرد عالی نیاز به مطالعه بیشتر دارد. رزین تبادل یونی را می‌توان دوباره احیا و بازیافت کرد، اما به راحتی آلوده می‌شود. روش‌های کربناسیون، کربناسیون سوزاننده و تبلور مجدد دارای مقدار زیادی محلول اولیه است که می‌توان آن‌ها را بازیافت کرد و بازده فرآیند را بهبود بخشید، اما عملیات حذف

⁶ Lithium carbonate recrystallization

⁷ Ion exchange

¹ Purification

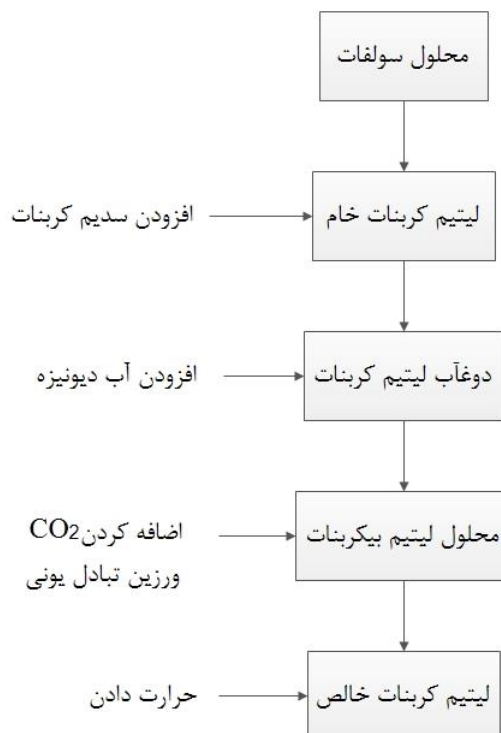
² Carbonation decomposition

³ Carbonation precipitation

⁴ Causticizing carbonization

⁵ Electrolytic

محلول لیتیم کربنات به محلول لیتیم بی کربنات تبدیل می‌شود. با این حال، هنوز مقداری لیتیم کربنات در محلول وجود دارد که به لیتیم بی کربنات تبدیل نشده است [۳۰]. جیانوو و همکاران [۳۱] شرایط بهینه برای کربناسیون را اینگونه گزارش دادند که ۱۰ گرم نمونه در ۳۰۰ ml آب دیونیزه ریخته شده و دوغاب حاصل هم زده می‌شود. در این فرایند، دمای °C ۳۵ توسط حمام آب گرم کنترل شد. گاز CO₂ حدود ۳۰ دقیقه توسط لوله لاستیکی به راکتور متصل شد. پس از مدتی، جریان CO₂ متوقف شد و پس از تبدیل بیشتر لیتیم کربنات به لیتیم بی کربنات محلول در آب، محلول به دست آمده فیلتر شد [۳۱].



شکل ۱۳. شماتیک مراحل خالص سازی لیتیم کربنات از روش ترکیبی کربناسیون و رزین تبادل یونی [۳۰]

فرآیند تجزیه^۲ لیتیم بی کربنات به لیتیم کربنات

معادله (۳) واکنش گرماگیر تبدیل لیتیم بی کربنات به لیتیم کربنات را نشان می‌دهد [۳۰]:



میزان گرمایش عامل مهمی برای کنترل ناخالصی‌های این روش است. اگر سرعت گرمایش خیلی زیاد باشد، بلور لیتیم کربنات حاوی یون‌های دیگری خواهد بود. اگر سرعت گرمایش خیلی کم باشد، مصرف انرژی افزایش می‌یابد. نرخ گرمایش مهمترین پارامتر موثر در بازده بازیابی لیتیم کربنات و ناخالصی است. اگر سرعت گرمایش زیاد باشد، باعث اضافه شدن ناخالصی‌هایی مانند سدیم توسط لیتیم کربنات می‌شود. ناخالصی‌های رسوب داده شده باعث افزایش بازده و کاهش خلوص می‌شوند [۳۰].

شنگچن و همکاران [۳۰] گزارش دادند که بیشترین بازده در نرخ حرارت دهی °C/min ۱ بود و بیشترین خلوص در نرخ حرارت دهی °C/min ۰/۵ خواهد بود [۳۰].

بر اساس گزارش جیانوو و همکاران [۳۱]، محلول LiHCO₃ به دست آمده توسط آخرین مرحله نیز حدود ۹۰ دقیقه در بشر ۶۰۰ ml تبخیر شد. در این فرایند دمای °C ۹۰ توسط حمام آب کنترل شد. رسوب لیتیم کربنات چندین بار شستشو داده شده و با فیلتر جداسازی و سپس در آون خشک شد [۳۱].

تاثیر تعداد چرخه‌های^۴ فرآیند خالص سازی

فرآیند کربناسیون^۱

در ابتدای فرآیند به منظور تولید دوغاب لیتیم کربنات، به میزان کافی لیتیم کربنات در آب ریخته شد. مقدار آب در فرآیند کربناسیون و فرآیند تجزیه^۲ لیتیم بی کربنات موثر است. اگر مقدار آب کم باشد، نمی‌توان مقدار کافی CO₂ به دوغاب اضافه کرد. اگر آب زیاد باشد، باعث مصرف بیشتر انرژی در فرآیند تجزیه^۲ لیتیم بی کربنات می‌شود. پس از ساخت دوغاب لیتیم کربنات، CO₂ همراه با همزدن به آن اضافه شد. معادله (۲) واکنش انحلال CO₂ را در دوغاب نشان می‌دهد [۳۰].



در این روش، دبی CO₂ و دمای کربناسیون کنترل شده و فشار ثابت نگه داشته شد [۳۰]. به طوری که در رابطه دیده می‌شود، هیدروژن به لیتیم کربنات اضافه شده است.

چن و همکاران [۳۰] شرایط بهینه برای کربناسیون را به این صورت گزارش دادند که ۱۰ گرم لیتیم کربنات با ۴۰۰ ml آب دیونیزه شده مخلوط شد تا دوغاب لیتیم کربنات ایجاد شود. پارامترهای CO₂ دهی (۲/۵ - ۱ لیتر در دقیقه) و دمای کربناسیون (°C ۳۰ - ۲۶/۵) تنظیم شدند. وزن اولیه لیتیم کربنات و آب دیونیزه ۴۱۰ گرم بود. با افزودن CO₂ به دوغاب،

³ Decomposition Processing

⁴ Cycle process

¹ Carbonation process

² Decomposition

شننجن و همکاران [۳۰] از رزین Dowex G26 (که یک رزین به شدت اسیدی است) برای تبادل یونی کاتیون‌ها به طور موثر استفاده کردند. در این فرآیند از رزین مذکور برای حذف کلسیم و سدیم که دو ناخالصی فراوان در محلول‌های بی کربنات لیتیم بودند استفاده شد. مشاهده شد که $pH=6$ و $pH=7$ دارای بازده جذب مطلوب هستند. از آنجا که مقدار pH محلول بی کربنات لیتیم نزد یک به $7 (7/38 - 7/32)$ است، $pH=7$ به عنوان pH مناسب انتخاب شد [۳۰].

در یک مطالعه دیگر، تأثیر زمان واکنش بررسی شد و نتایج نشان داد که هر چه زمان واکنش بیشتر باشد، بازده جذب رزین کمتر است. بر اساس نتایج، بازده جذب در ۲ دقیقه تا ۱۶ دقیقه از زمان واکنش مشابه بود. با این حال، بعد از ۱۶ دقیقه، مقادیر جذب به شدت پایین آمد. دلیل این پدیده آن است که مقداری لیتیم توسط رزین جذب شده و باعث رسوبدهی کلسیم و سدیم می‌شود. به منظور به حداقل رساندن جذب لیتیم، زمان واکنش ۴ دقیقه انتخاب شد. پس از بدست آوردن پارامترهای بهینه، محلول‌های بی کربنات لیتیم خالص سازی شدند. لیتیم کربنات پس از مرحله استفاده از رزین با خلوص $99/475\%$ بدست آمد [۳۰].

اهمیت اقتصادی

باتری‌های لیتیم-یون ضایعاتی بیشتر در ژاپن (جایی که بیشترین میزان باتری‌های لیتیم-یون تولید می‌شوند) و در آمریکای شمالی (جایی که ارتش از باتری‌های لیتیم-یون به طور گسترده‌ای استفاده می‌کند) بازیافت می‌شوند. اخیراً چندین شرکت مانند Batrec (سوئیس)، Umicore (بلژیک)، Akkuser Oy (فنلاند) شروع به بازیابی باتری‌های لیتیم-یون ضایعاتی با روش هیدرومتالورژی کرده اند [۹]. شکل ۱۵ مراکز مختلفی که در دنیا در حوزه باتری لیتیم و نیز بازیافت آن در حال فعالیت هستند را نشان می‌دهد.

جیانوو و همکاران [۳۱] تأثیر تعداد چرخه‌ها بر خلوص و بازده محصول را بررسی کردند. مشاهده شد که با افزایش چرخه‌ها، خلوص محصول افزایش یافته و بعد از ۴ چرخه در حدود $99/43\%$ ، به اوج خود خواهد رسید و سپس در چرخه پنجم کاهش خواهد یافت. این پدیده بدان جهت رخ می‌دهد که محلول حاصل از فیلتراسیون در حالت اشباع از لیتیم کربنات و ناخالصی‌ها خواهد بود و پس از ۴ دوره، مقدار ناخالصی‌ها در محلول به حداکثر خود رسیده و منجر به کاهش خلوص لیتیم کربنات در چرخه پنجم می‌شود. همچنین مشاهده شد که با افزایش دوره‌ها بازده افزایش می‌یابد. از آنجا که نسبت بازیافت لیتیم در طی روند چرخه بهبود یافته است، در نتیجه باعث بهبود بازده می‌شود. بازده پس از ۵ چرخه به $94/12\%$ رسید. به طور خلاصه، چرخه‌های محلول اولیه لیتیم کربنات برای افزایش خلوص و بازده بازیابی محصول مفید هستند. با توجه به تأثیر منفی چرخه‌های بیشتر بر خلوص، ۴ چرخه به عنوان تعداد مناسب در نظر گرفته می‌شود [۳۱].

لیو و همکاران [۲۵] گزارش دادند که در فرآیند کربناسیون، لیتیم کربنات جامد تولید شده در واکنش رسوبدهی قبلی تا حدی در آب دیونیزه حل می‌شود تا دوغاب ایجاد شده و گاز CO_2 از طریق دوغاب با سرعت جریان ۴ لیتر بر دقیقه، دمای $25^\circ C$ و فشار ۱ اتمسفر محلول لیتیم بی کربنات تولید نماید. محلول لیتیم بی کربنات به دست آمده در مرحله قبل یا در درجه حرارت ثابت کنترل شده یا با گرمایش سریع و بدون کنترل به مدت ۱ ساعت تا $90^\circ C$ گرم می‌شود تا لیتیم کربنات مجدداً متبلور شود. شرایط بهینه فرآیند در شکل ۱۴ نشان داده شد [۲۵].



شکل ۱۴. شماتیک فرآیند خالص سازی و شرایط بهینه فرآیند [۲۵]

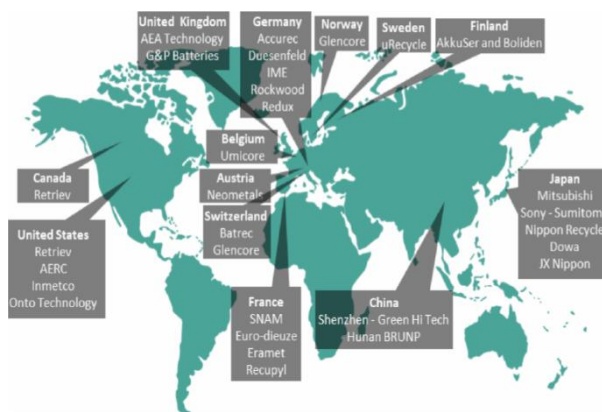
تأثیر مرحله تبادل یونی^۱

در بررسی فرآیند تبادل یونی، محلول لیتیم بی کربنات بدست آمده در مرحله اول از طریق ستون حاوی رزین تبادل یونی جریان می‌یابد. سپس محلول پس از فرآیند تبادل یونی برای دستیابی به محصول مستقیماً تبخیر می‌شود [۳۱].

¹ Ion-exchange process

نتیجه‌گیری

بازیابی لیتیم از باتری‌های ضایعاتی به روش‌های مختلفی انجام می‌گیرد. در این تحقیق بازیابی باتری‌های لیتیم از روش هیدرومتالورژی مورد بررسی قرار گرفت. در این روش ابتدا با استفاده از روش استخراج و همچنین تغییر شرایط سیستم مثل دما، pH و... فلزات ارزشمند به صورت انتخابی جداسازی می‌شود. به منظور استحصال لیتیم به صورت لیتیم کربنات، لازم است که غلظت لیتیم در محلول در حدود ۲۰ g/l باشد و در مقادیر بیشتر از ۲۸ g/l مقدار خلوص دچار کاهش قابل توجه می‌شود. برای رسیدن به این غلظت، از روش تبخیر استفاده می‌شود که در شرایط رقت زیاد لیتیم، روش سرمایه‌گذاری در کنار تبخیر می‌تواند بازده سیستم را افزایش دهد. پس از رسیدن به غلظت مطلوب لیتیم، سدیم کربنات جهت ترسیب لیتیم کربنات به محلول در دمای حدود ۷۵ °C تا ۹۰ °C افزوده می‌شود. به منظور تولید لیتیم کربنات با خلوص بالا، روش‌های مختلفی پیشنهاد شد که یکی از روش‌های قابل اجرا و مقرون به صرفه فرایند کربناسیون لیتیم کربنات در دمای تقریبی ۲۵ °C است. در این فرایند گاز دی‌اکسید کربن به سوپانسیون لیتیم کربنات در آب تزریق می‌شود و لیتیم کربنات به لیتیم بی کربنات تبدیل می‌شود. در این قسمت توجه به میزان آب استفاده شده نقش مهمی در بازده فرایند و مصرفی انرژی خواهد داشت. در نهایت با بالا بردن دما، لیتیم بی کربنات مجدداً به لیتیم کربنات تبدیل می‌شود. نرخ افزایش دما در این فرایند بر خلوص لیتیم کربنات به دست آمده موثر خواهد بود. بر اساس نتایج گزارش شده، بازده بازیابی لیتیم از روش‌های مختلف بین ۷۰ تا ۹۰ درصد و خلوص لیتیم کربنات بین ۹۹ تا ۹۹/۹٪ خواهد بود. شکل ۱۶ خط سیر روش‌های مختلف برای بازیابی لیتیم کربنات از باتری‌های فرسوده را نشان می‌دهد که توسط محققین مختلف مورد استفاده قرار گرفته است. همانطور که مشخص است، در گذشته فرایند بازیابی لیتیم کربنات از طریق روش‌های پیرومتالورژی مورد توجه محققین قرار داشته است و به تدریج با اهمیت پیدا کردن بحث بهینه‌سازی مصرف انرژی و روش‌های نوین در جلوگیری از آلودگی محیط زیست، روش‌های مبتنی بر استفاده از هیدرومتالورژی توسعه پیدا کردند. با توجه به پیشرفت صنعت خودروسازی و لزوم استفاده از باتری‌های لیتیم-یون در این خودروها، انتظار می‌رود که استفاده از فرایندهای بازیافت لیتیم کربنات با استفاده از



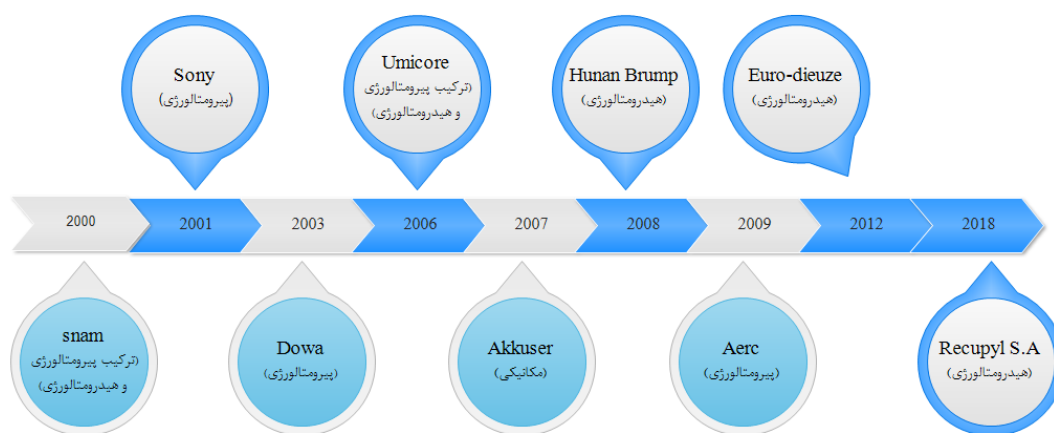
شکل ۱۵. صنایع مختلف بازیافت لیتیم در دنیا [۱۶]

با توجه به گسترش سریع خودروهای برقی و وسایل الکترونیکی قابل حمل، تقاضا برای باتری‌های لیتیم یونی در حال افزایش است و در نتیجه نیاز به تهیه لیتیم، کبالت و سایر مواد و همچنین مسائل مربوط به دفع باتری مصرف شده را در پی دارد. فرایندهای بازیافت فعلی باتری‌ها بر اساس نوع خاص باتری متفاوت است و بر اقتصاد و انتشار گازهای گلخانه‌ای تأثیر می‌گذارد. در عین حال، امکان استفاده مجدد از باتری‌های لیتیم یونی مستعمل برای برنامه‌های ذخیره انرژی کم مصرف وجود دارد. رشد نمای باتری‌های لیتیم-یون بر سامانه‌های مدیریت پسماند فشار مضاعفی وارد می‌کند و هم اقتصاد و هم محیط زیست را تحت تأثیر قرار می‌دهد [۱۶].

مروری بر کلیه مطالعات صورت گرفته، مزایای زیست محیطی و مالی بازیافت باتری‌های لیتیم-یون را تأیید می‌کند. با این حال، برخی از مطالعات نشان می‌دهد که بازیافت باتری‌های لیتیم-یون^۱ ممکن است از نظر مالی مقرون به صرفه نباشد و تأثیرات زیست محیطی را به میزان قابل توجهی نسبت به تولید اولیه کاهش ندهد. بنابراین، نوآوری بیشتری در فرایندها برای افزایش امکان مالی و زیست محیطی بازیافت باتری‌های لیتیم-یون مورد نیاز است. در راستای این هدف، روش‌های جدید یا راه‌حلهای جایگزین برای بهبود فرایندهای بازیافت فعلی ارزیابی شدند. فرآیندهایی مانند بیولیچینگ و بازیافت مکانیکی نویدبخش است، زیرا ادعا می‌شود که با صرفه جویی مناسب، از نظر انرژی کارآمدتر و سازگار با محیط زیست است. هنوز هم از نظر زیست محیطی و مالی، بهبود قابل توجهی در این فرایندهای جدید وجود دارد [۱۶].

¹ Electric vehicle

روش‌های هیدرومتالورژی در آینده‌ای نزدیک از سوی صنایع کشور مورد توجه قرار گیرد.



شکل ۱۶. خط سیر روش‌های استفاده شده توسط محققین مختلف در طول زمان.

- [8] Chagnes, A.; Pospiech, B., A brief review on hydrometallurgical technologies for recycling spent lithium-ion batteries, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. **2013**, 88, 1191.
- [9] Ekberg, C.; Petranikova M., *Lithium Process Chemistry: Lithium Batteries Recycling*, Wiley: New York, **2015**.
- [10] Maroufi, S.; Assefi, M.; Khayyam Nekouei, R.; Sahajwalla, V., Recovery of lithium and cobalt from waste lithium-ion batteries through a selective isolation-suspension approach, *Sustainable Materials and Technologies*. **2020**, 23, 1.
- [11] Jegan Roy, J.; Cao, B.; Madhavi, S., A review on the recycling of spent lithium-ion batteries (LIBs) by the bioleaching approach, *Chemosphere*. **2021**, 282, 1.
- [12] Mishra, D.; Kim, D.J.; Ralph, D.E.; Ahn, J.G.; Rhee, Y.H., Bioleaching of metals from spent lithium-ion secondary batteries using *Acidithiobacillus Ferrooxidans*, *Waste Management*. **2008**, 28, 333.
- [13] Xin, B.; Zhang, D.; Zhang, X., Bioleaching mechanism of Co and Li from spent lithium-ion battery by the mixed culture of acidophilic sulphur-oxidising and iron-oxidising bacteria, *Bioresource Technology*. **2009**, 100-24, 6163.
- [14] Zeng, G.; Deng, X.; Luo, S.; Luo, X.; Zou, J., A copper-catalyzed bioleaching process for enhancement of cobalt dissolution from spent lithium-ion batteries, *Journal of Hazardous Materials*. **2012**, 199-200, 164.
- [15] Moazzam, P.; Boroumand, Y.; Rabiei, P.; Salehi Baghbaderani, S.; Mokarian, P.; Mohagheghian, F.; Mohammed, L.J.; Razmjou, A., Lithium

منابع

- [۱] بهادری، بابک. خانی، سعید. بررسی پتانسیلهای کشور جهت اکتشاف، استحصال و بازیافت فلز لیتیم به عنوان مهمترین ذخیره ساز انرژی در دنیا/دفتر مطالعات انرژی، صنعت و معدن (گروه معدن و صنایع معدنی)، گزارش فنی، **۱۳۹۷**
- [۲] خان محمدی، شیرین. اجاقی ایلخچی، مهدی. فرخی راد، مرتضی. مروری بر بازگردانی باتری های لیتیم-یون به روش هیدرومتالورژی، مهندسی متالورژی، زمستان **۱۳۹۵**، ۲۷۲-۲۶۱.
- [3] Basudev, S., Recovery and recycling of lithium: A review, *Separation and Purification Technology*. **2017**, 172, 388.
- [4] Siqi, Z.; Guangming, L.; Wenzhi, H.; Juwen, H.; Haochen, Z., (2019). Recovery methods and regulation status of waste lithium-ion batteries in China: A mini-review, *Waste Management & Research*. **2019**, 37, 1142.
- [5] Jung, J. C. Y.; Sui, P. C.; Zhang, J., A review of recycling spent lithium-ion battery cathode materials using hydrometallurgical treatments. *Journal of Energy Storage*. **2021**, 35, 102217.
- [۶] شیخی، علی. بررسی فرآیند بازیابی فلزات ارزشمند از باتری قابل شارژ مصرف‌شده، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه سمنان، اسفند **۱۳۹۳**.
- [7] Tran, M. K.; DaCosta, A.; Mevawalla, A.; Panchal, S.; Fowler, M., (2021). Comparative study of equivalent circuit models performance in four common lithium-ion batteries: LFP, NMC, LMO, NCA. *Batteries*. **2021**, 7, 51.

- [27] Wang, W.; Chen, W.; Liu, H., Hydrometallurgical preparation of lithium carbonate from lithium-rich electrolyte, *Hydrometallurgy*. **2019**, 185, 88.
- [28] Granata, G.; Moscardini, E.; Pagnanelli, F.; Trabucco, F.; Toro, L., Product recovery from Li-ion battery wastes coming from an industrial pre-treatment plant: lab scale tests and process simulations. *Journal of Power Sources*. **2012**, 206, 393.
- [29] Chunlong, Z.; Zhi, S.; Xiaohong, Z.; Wenfang, G.; Yanling Z.; Xiao L., Research progress of lithium carbonate preparation and purification process, *The Chinese Journal of Process Engineering*. **2018**, 12, 20.
- [30] Wei-Sheng, C.; Cheng-Han, L.; Hsing-Jung, H., Purification of lithium carbonate from sulphate solutions through hydrogenation using the Dowex G26 resin, *Applied Sciences*. **2018**, 13, 1.
- [31] Jian, W.; Yao, C.Y.; Yong, N.D.; Bin, Y., Effect of cycles and ion-exchange on the purification of lithium carbonate, *Advanced Materials Research*, **2012**, 13, 594.
- [16] Ali, H.; Khan, H.A.; Pecht, M.G., Circular economy of Li Batteries: Technologies and trends, *Journal of Energy Storage*. **2021**, 40, 1.
- [17] Georgi-Maschler, T.; Friedrich, B.; Weyhe, R.; Heegn, H.; Rutz, M., Development of a recycling process for Li-ion batteries, *Journal of Power Sources*. **2012**, 207, 173.
- [18] Verma, A.; Corbin, D.R.; Shiflett, M.B., Lithium and cobalt recovery for lithium-ion battery recycle using an improved oxalate process with hydrogen peroxide, *Hydrometallurgy*. **2021**, 203, 1.
- [19] Jian, Y.; Zongliang, Z.; Gang, Z.; Liangxing, J.; Fangyang, L.; Ming, J.; Yanqing, L., Process study of chloride roasting and water leaching for the extraction of valuable metals from spent lithium-ion batteries, *Hydrometallurgy*. **2021**, 203, 1.
- [20] Chen, X.; Chen, Y.; Zhou, T.; Liu, D.; Hu, H.; Fan, S., Hydrometallurgical recovery of metal values from sulfuric acid leaching liquor of spent lithium-ion batteries, *Waste Management & Research*. **2015**, 43, 349.
- [21] Sun, L.; Qiu, K., Vacuum pyrolysis and hydrometallurgical process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries, *Journal of Hazardous Materials*. **2011**, 194, 378.
- [22] Xu, J.; Thomas, H.R.; Francis, R.W.; Lum, K.R.; Wang, J.; Liang, B., A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries, *Journal of Power Sources*. **2008**, 177, 512.
- [23] Ferreira, D.A.; Prados, L.M.Z.; Majuste, D.; Mansur, M.B., Hydrometallurgical separation of aluminium, cobalt, copper and lithium from spent Li-ion batteries, *Journal of Power Sources*. **2009**, 187, 238.
- [24] Atia, T.A.; Elia, G.; Hahn, R.; Altimari, P.; Pagnanelli, F., Closed-loop hydrometallurgical treatment of end-of-life lithium-ion batteries: Towards zero waste process and metal recycling in advanced batteries, *Journal of Energy Chemistry*. **2019**, 35, 220.
- [25] Liu, H.; Azimi, G., Process analysis and study of factors affecting the lithium carbonate crystallization from sulfate media during lithium extraction, *Hydrometallurgy*. **2020**, 21, 1.
- [26] Schwich, L.; Schubert, T.; Friedrich, B., Early-stage recovery of lithium from tailored thermal conditioned black mass part I: Mobilizing lithium via supercritical CO₂-carbonation. *Metals*, **2021**, 11, 177.