

مروری بر روش های بازیافت گرافیت از باتری های لیتیم-یون ضایعاتی

محمد مهدی بحری، مبین قهرمانلو، رامین بدرنژاد، شهرام قنبری پاکدهی*، مریم فرید محمدی
دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران
Email: sh_ghanbari73@yahoo.com

چکیده

نظر به افزایش روزافزون استفاده از باتری های لیتیم-یون، توسعه فناوری بازیافت باتری های لیتیم-یون مستعمل به تدریج توجه ها را به خود جلب کرده است. گرافیت یکی از حیاتی ترین مواد برای باتری های لیتیم-یون است که بازیافت آن به عنوان ماده مورد نیاز در آند باتری های لیتیم-یون باید مورد توجه قرار گیرد. در غیر این صورت، ورود گرافیت به محیط زیست منجر به آلودگی محیط زیست و هدر رفتن منابع می شود. در این تحقیق، آخرین پیشرفت های تحقیقاتی برای بازیافت گرافیت از باتری های لیتیم-یون مستعمل مرور شده است. بر این اساس فرآیندهای پیش عملیات، خالص سازی و اصلاح ساختار گرافیت (به روش هیدرومتالورژی) بعنوان سه مرحله کلیدی برای استفاده مجدد گرافیت در آند باتری های لیتیم-یون با جزئیات معرفی شده اند و در نهایت روش مناسب با توجه به پتانسیل های کشور برای بازیافت باتری های لیتیم-یون معرفی شده است.

کلید واژه: باتری های لیتیم-یون مستعمل، بازیافت گرافیت، خالص سازی، هیدرومتالورژی

Abstract

Due to increasing use of lithium-ion batteries, development of recycling technology for spent lithium-ion batteries has gradually attracted attentions. Graphite is one of the most vital materials for lithium-ion batteries, and its recycling should be considered as a required material in the anode of lithium-ion batteries. Otherwise, releasing the graphite into the environment leads to environmental pollution and waste of resources. In this review, the latest research progresses for graphite recycling from spent lithium-ion batteries are reviewed. The processes of pre-treatment, purification and modification of graphite structure (via hydrometallurgy method) have been introduced in detail as three key steps for the reuse of graphite in the anode of lithium-ion batteries. Finally, an appropriate method has been introduced according to the country's potential for recycling lithium-ion batteries.

Keywords: Spent lithium-ion batteries, Graphit Recovery, Purification, Hydrometallurgy.

مقدمه

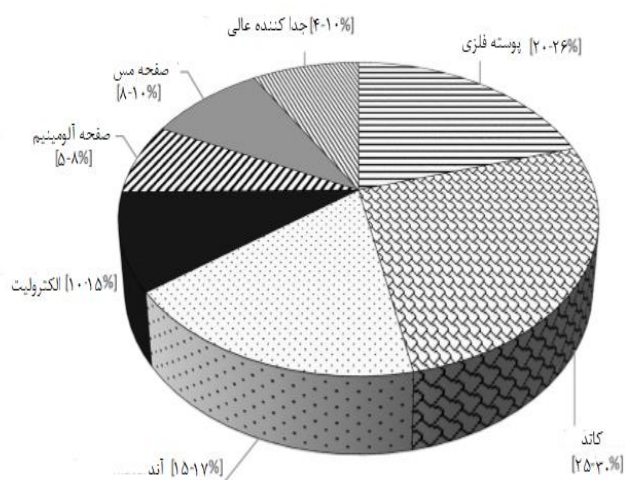
باتری های لیتیم-یون برای اولین بار توسط شرکت سونی ژاپن در سال ۱۹۹۱ با موفقیت تجاری شدند. در حال حاضر، این نوع باتری ها به دلیل ولتاژ کاری مناسب، چگالی انرژی بالا و عملکرد چرخه ای عالی به طور گسترده در محصولات الکترونیکی قابل حمل، وسایل نقلیه الکتریکی، تجهیزات نظامی، اسباب بازی ها، صنایع پزشکی و سایر زمینه ها استفاده می شوند. باتری های لیتیم-یون حاوی پلاستیک، ترکیبات آلی، فلزات سنگین و غیره هستند. برخی از این مواد قابل اشتعال و برخی سمی هستند. بنابراین، بازیافت باتری های لیتیم-یون برای حفاظت از محیط زیست اهمیت زیادی دارد و همچنین به استفاده پایدار از منابع کمک می کند [۱].

در حال حاضر، تحقیق در مورد بازیابی باتری های لیتیم-یون ضایعاتی عمدتاً بر روی الکتروود مثبت متمرکز است، زیرا فلزات گرانبهای موجود در الکتروود مثبت دارای مزایای اقتصادی و زیست محیطی بالایی هستند. با این وجود بازیافت با استفاده گسترده در باتری های لیتیم-یون به عنوان یکی از مهم ترین مواد در نظر گرفته شده است. از سوی دیگر، مقدار بازیافت در باتری های لیتیم-یون ضایعاتی از ۱۲ درصد وزنی تا ۲۱ درصد وزنی متغیر است و بنابراین با افزایش باتری های لیتیم-یون ضایعاتی، مقدار بازیافت به طور قابل توجهی افزایش خواهد یافت [۲].

با توجه به شکل ۱، باتری های لیتیم-یون عمدتاً از ۳۰-۲۵٪ مواد کاندی، ۱۷-۱۵٪ مواد آندی، ۱۰-۱۵٪ الکتروولیت، ۱۰-۴٪ جداکننده آلی تشکیل شده است [۳ و ۴].

مواد آندی ۵ تا ۱۷ درصد از هزینه کل باتری های لیتیم-یون را تشکیل می دهند و در بین مواد آندی بازیافت به دلیل پایداری طولانی مدت چرخه ای و رسانایی الکتریکی بالا، پایداری حرارتی و مکانیکی و ساختار لانه زنبوری آن ماده اصلی آند است. قیمت بازیافت با توجه به چگالی انرژی آن ۵۰۰۰ تا ۲۰۰۰۰ دلار به ازای هر تن در سال ۲۰۱۶ بوده است. بر اساس اطلاعات دریافت شده از شرکت صبا باتری در ایران، قیمت هر کیلو بازیافت با توجه به چگالی انرژی در حدود ۲۵۰ تا ۴۰۰ هزار تومان در سال ۱۴۰۲ برآورد می شود. این در حالی است که بازیافت با توجه به چگالی انرژی لیتیم-یون در کنار استحصال فلزات ارزشمندی همچون کبالت، نیکل و منگنز در حدود ۱۵۰ تا ۲۰۰ هزار تومان هزینه به همراه خواهد داشت. از سوی دیگر رها کردن بازیافت نشده به طبیعت به دلیل وجود فلزات نام برده، سبب آلودگی های زیست محیطی ناخواسته خواهد شد. این شواهد نشان می دهد که بازیافت مستعمل می تواند منبع مهمی از بازیافت ارزان قیمت و راهی برای جلوگیری از آلودگی های زیست محیطی در آینده نزدیک باشد. در نتیجه، از نظر اقتصادی و زیست محیطی، بازیافت مستعمل باید بازیافت شود. بازیابی بازیافت از باتری های لیتیم-یون مستعمل می تواند مانع از آلودگی محیط زیستی شده و در عین حال منبع سبز بازیافت را فراهم کند و مزایای اقتصادی خاصی را به همراه داشته باشد [۵].

اخیراً بازیافت مستعمل توجه زیادی را به خود جلب کرده است. در این مقاله، آخرین پیشرفت های تحقیقاتی در بازیابی بازیافت از باتری های لیتیم-یون ضایعاتی آورده شده است.



شکل ۱. درصد وزنی اجزای تشکیل دهنده باتری های لیتیم-یون [۳]

روش های بازیافت گرافیت از باتری های لیتیم-یون ضایعاتی

سطح و ساختار گرافیت مستعمل^۱ اغلب در طول استفاده منظم از باتری های مختلف آلوده می شود. این آلاینده ها یا ناخالصی ها معمولاً در محلول الکترولیت، به ویژه در حلال آلی وجود دارد و می تواند آند را آلوده کند. بنابراین بازیابی و استفاده مجدد از آنها را محدود می کند [۶]. بازیافت گرافیت مستعمل از باتری های لیتیم-یون ضایعاتی معمولاً شامل سه مرحله اصلی است [۶]:

الف) جداسازی پودر سیاه از قطعات آند یا ضایعات کاتد/آند باتری های ضایعاتی (عملیات جمع آوری گرافیت مستعمل)

ب) خالص سازی و اصلاح ساختار گرافیت مستعمل
ج) استفاده مجدد از آن برای آندهای باتری های لیتیم-یون یا تولید مواد جدید.

در بخش های بعدی، به هر مرحله از فرآیند به تفصیل پرداخته خواهد شد و جنبه های مختلف زیست محیطی و فناوری با تأکید بر بهینه سازی این تکنیک ها و کاهش اثرات زیست محیطی مورد بحث قرار خواهد گرفت.

مرحله پیش عملیات^۲

پس از دسته بندی و جداسازی باتری های لیتیم-یون ضایعاتی بر اساس نوع، فرایندهای فیزیکی معمولاً مرحله دوم فرآیند بازیافت هستند. این فرایندها ترکیبی از خرد کردن، آسیاب کردن، غربال کردن و جداسازی فیزیکی است. این مرحله پیش عملیات، پیش نیاز مراحل بعدی لیچینگ و خالص سازی است [۷]. پیش عملیات به طور کلی شامل تخلیه الکتریکی^۳ و خرد 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 قطع آند و کاتد باتری های لیتیم-یون پدیده های اتصال کوتاه و خود اشتعالی رخ می دهند. سدیم کلرید، سدیم سولفات و سایر محلول های نمک اشباع شده رایج ترین مواد برای تخلیه الکتریکی هستند. در طول زمان خردایش باتری، انرژی باقی مانده می تواند در محلول تخلیه شود [۸]. همانطور که در شکل ۲ نشان داده شده است، قطعات آند با توجه به نوع فرآیند پیش عملیات به صورت قطعات آند یا مخلوطی از آند و کاتد می باشند [۶].

فرآیندهای بازیابی گرافیت

پس از جداسازی گرافیت از سایر اجزای باتری های لیتیم-یون ضایعاتی، گرافیت به دست آمده به دلیل ناخالصی ها (مانند فلزات و ترکیبات لیتیم) و عیوب ساختاری معمولاً نمی تواند استاندارد صنعت باتری سازی را برآورده کند. در حال حاضر فرآیندهای هیدرومتالورژی، پیرومتالورژی و فرآیند ترکیبی عمدتاً در خالص سازی و بازسازی گرافیت مستعمل برای باتری ها مورد استفاده قرار می گیرند که در ادامه به تفصیل بیان شده اند [۹].

فرآیند لیچینگ

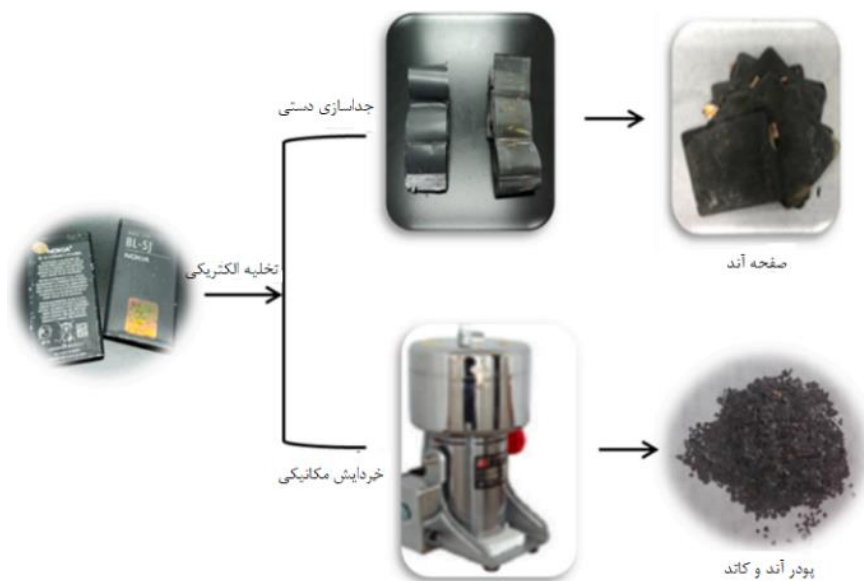
بازیابی لیچینگ به دلیل گزینش پذیری و بازیابی بالا یکی از رایج ترین روش ها در صنعت بازیافت باتری های لیتیم-یون ضایعاتی است. کلریدریک اسید، سولفوریک اسید و سایر اسیدهای قوی برای شستشوی مواد الکترولیت به عنوان معرف های لیچینگ، و پراکسید هیدروژن به عنوان یک عامل کاهنده استفاده شده است. بیشتر مواد کاتدی و ناخالصی های فلزی در حین لیچینگ حل می شوند، در حالی که گرافیت به صورت جامد باقی می ماند و پس از اتمام لیچینگ می توان آن را با استفاده از فرآیند فیلتراسیون بازیابی کرد. سپس گرافیت می تواند تحت یک فرآیند لیچینگ اضافی قرار گیرد تا فلزات باقی مانده در ساختار آن حذف شود و گرافیت با خلوص بالا بدست آید که متعاقباً می تواند برای کاربردهای مختلف بازیافت شود [۱۰]. تاکنون از آب، اسیدها (هیدروکلریک اسید، سولفوریک اسید و سیتریک اسید) و پرسولفات آمونیوم برای بازیابی گرافیت استفاده شده است. لیچینگ با آب می تواند بسیاری از ناخالصی ها از جمله لیتیم قابل حل در آب و فاز الکترولیت جامد (SEI^۴) را در گرافیت ضایعاتی حذف کند. بر اساس نتایج به دست آمده مشاهده می شود که پس از لیچینگ با آب، آثاری از نمک های لیتیم و یون های آهن باقی مانده در گرافیت بازیافت شده باقی مانده است. در واقع، ترکیبات اولیه لیتیم در گرافیت ضایعاتی مانند LiF ، Li_2O ، Li_2CO_3 ، LiPF_6 ، LiF ، Li_2O ، Li_2CO_3 و CH_3OLi وجود دارند. برخی از ترکیبات لیتیم قابل حل در آب مانند CH_3OLi و Li_2O را می توان با آب حذف کرد. با این حال، سایر ترکیبات لیتیم نامحلول در آب مانند LiF و ROCO_2Li به سختی با لیچینگ ساده با آب حذف می شوند [۹].

⁴ Solid electrolyte interface

¹ Spent graphite

² Pretreatment

³ Discharging



شکل ۲. فرآیند پیش عملیات برای دستیابی به گرافیت ضایعاتی [۶]

نسبت تنظیم شده مایع به جامد (L/S) تحت فرآیند لیچینگ قرار گرفت و زمان و دمای لیچینگ کنترل می شود. (ج) فیلتر کردن: باقیمانده لیچینگ چندین بار شسته و مقدار pH به طور مداوم (تا زمانی که pH نزدیک به ۷ برسد) بررسی می شود. سپس باقیمانده در آون خلاء در دمای ۱۱۰ °C به مدت ۱۰ ساعت خشک شد.

(د) رسوب و فیلتر کردن: pH محلول حاصل از لیچینگ با افزودن هیدروکسید سدیم تا رسیدن به ۱۱ تنظیم می شود. پس از فیلتراسیون، محصول به دست آمده از رسوب، هیدروکسید منگنز- نیکل- کبالت می باشد.

نتایج نشان می دهد که گرافیت بازیافتی با خلوص ۹۹/۵ درصد در دمای ۶۰ °C، غلظت اسید اولیه ۱۲ درصد، زمان لیچینگ ۱۸۰ دقیقه و نسبت جامد به مایع ۱:۲۵ بازیابی می شود که نیازهای گرافیت تجاری را برآورده می کند [۱۲].

ژیاو^۳ و همکاران [۱۳] رویکردی را برای دستیابی به جداسازی کلکتور/گرافیت و بازسازی ساختاری آند گرافیت به صورت همزمان پیشنهاد کردند. با بهره مندی از اسیدیته و اکسیدپذیری پرسولفات آمونیوم، گرافیت بازیافت شده با فاصله لایه های بیشتر به دست می آید. در این روش، گرافیت آند در باتری های لیتیم-یون به قطعات کوچک (۲ × ۲ سانتی متر) بریده شده و گرافیت مستعمل به محلول پرسولفات آمونیوم (۰/۴، ۰/۶، ۰/۸ و ۱/۰ مولار) اضافه شد تا در دمای لیچینگ ۸۰ °C و نسبت جامد به مایع ۱:۶۰ به مدت ۱ ساعت واکنش دهد. سپس پودر گرافیت به دست آمده با آب دیونیزه ۵ بار شستشو داده می شود.

یانگ^۱ و همکاران [۱۱] روشی نوین برای بازیافت گرافیت از باتری های لیتیم-یون ضایعاتی برای استفاده مجدد در آند این نوع باتری ها پیشنهاد دادند. بر اساس نوع نمک لیتیم موجود در پودر کربن گرافیت آند، اسید سیتریک که دو ستدار محیط زیست است به عنوان معرف استخراج برای استخراج لیتیم و بازسازی گرافیت مستعمل انتخاب می شود. از طریق آزمایش های متعدد، شرایط بهینه برای استخراج عنصر لیتیم از آندهای مستعمل باتری های لیتیم-یون، دمای ۹۰ °C، نسبت مایع به جامد (L/S)، ۱:۵۰، غلظت اسید ۰/۲ مول بر لیتر و زمان ۵۰ دقیقه، بازده لیچینگ یون های لیتیم می تواند به ۹۷/۵۸ درصد برسد. با مقایسه گرافیت احیا شده و گرافیت مستعمل حاصل شده از پیش عملیات، گرافیت احیا شده به وضوح عملکرد الکتروشیمیایی عالی دارد و خواص آن می تواند با گرافیت تجاری قابل مقایسه باشد.

ژیانگ^۲ و همکاران [۱۲] فرآیندی برای بازیافت گرافیت پیشنهاد کردند که در این روش، پسماند کربن به طور موثر خالص سازی و به گرافیت با خلوص بالا و قابل استفاده در باتری های لیتیم-یون تبدیل می شود. در این فرآیند از روش لیچینگ با اسید در فشار ثابت استفاده و شرایط لیچینگ بهینه سازی شدند. مراحل اصلی این آزمایش به شرح زیر بود:

(الف) تهیه مواد اولیه: مقدار مشخصی از گرافیت به مدت ۱۰ ساعت در دمای ۱۱۰ °C خشک و آسیاب شد.

(ب) لیچینگ با اسید هیدروفلوئوریک: غلظت خاصی از محلول اسید هیدروفلوئوریک تهیه شد. مواد خام هم زده شد و تحت

³ H. Xiao

¹ J. Yang

² Xiang-dong

پس از فیلتر کردن، پودر گرافیت حاصله به مدت ۱۰ ساعت در آون با دمای °C ۸۰ خشک شده و آسیاب می شود. غلظت ۰/۸ مولار به عنوان غلظت بهینه پرسولفات آمونیوم انتخاب می شود. چن چانگ^۱ و همکاران [۱۴] بازیافت اجزای ارزشمند در باتری های لیتیم-منگنز اکسید ضایعاتی را مورد مطالعه قرار دادند. برای پودر مخلوط لیتیم-منگنز اکسید و گرافیت، از فرآیند لیچینگ با اسید برای جداسازی گرافیت و عناصر فلزی مانند لیتیم و منگنز استفاده می شود. نمای کلی بازیابی اجزای ارزشمند در شکل ۳ نشان داده شده است و مراحل اصلی به شرح زیر است [۱۴]:

الف) مواد تشکیل دهنده باتری های ضایعاتی در یک ظرف تحت عملیات آزمایش های لیچینگ اسیدی قرار می گیرند و مقدار مشخصی از محلول سولفوریک اسید و هیدروژن پراکسید به ظرف اضافه می شود. آزمایش ها با تغییر غلظت سولفوریک اسید و هیدروژن پراکسید مورد مطالعه قرار گرفتند. سرعت لیچینگ منگنز و لیتیم با افزایش محتوای سولفوریک اسید و هیدروژن پراکسید به سرعت افزایش می یابد. هنگامی که غلظت سولفوریک اسید ۰/۵ مولار و غلظت هیدروژن پراکسید ۶٪ است، LiMn_2O_4 اساساً به طور کامل تجزیه می شود و نرخ لیچینگ منگنز و لیتیم به ترتیب به ۹۸/۱۳٪ و ۹۹/۶۲٪ می رسد.

ب) پس از فرآیند لیچینگ، باقیمانده حاوی گرافیت از طریق کیف بوخنر با استفاده از پمپ خلا از مایع حاصل از لیچینگ جدا می شود. علاوه بر این، بقایای حاصل از لیچینگ خشک توزین و تحت آنالیز XRD قرار گرفت و کیک فیلتر به دست آمده گرافیت احیا می شود. در پایان لیچینگ، محلول لیچینگ فیلتر و مقدار لیتیم و منگنز توسط آنالیز ICP مورد تجزیه و تحلیل قرار می گیرد.

ج) محلول حاصل از لیچینگ ابتدا برای حذف آهن و آلومینیم با تنظیم pH محلول برابر ۵، خالص سازی می شود. در این مرحله، منگنز از محلول لیچینگ با حلال D2EHPA استخراج می گردد. در نهایت، منگنز کربنات با افزودن سدیم کربنات رسوب داده می شود. محلول لیچینگ نیاز به بازیابی بیشتر اجزای ارزشمندی مانند لیتیم دارد. پس از مرحله لیچینگ، گام بعدی عملیات حرارتی می باشد.

عملیات حرارتی

پیرومتالورژی (گرافیتی کردن^۳) یکی دیگر از فرآیندهای رایج برای حذف ناخالصی ها و بازیابی شبکه کریستالی گرافیت مستعمل است. این عملیات باعث می شود تا فلزات ناخالص همراه گرافیت در دمای بالا اکسید شوند و از بین بروند و همچنین ساختار کلی گرافیت را برای استفاده مجدد در باتری های لیتیم-یون مناسب سازند. مزیت این روش این است که هیچ محلول شیمیایی در فرآیند اضافه نشده و در هزینه های عملیات از بین بردن آلودگی صرفه جویی شود. با این حال این فرایندها نیاز به زمان طولانی و مصرف انرژی بالایی دارند. علاوه، گرافیت بازیافتی خلوص پایین و ارزش استفاده کمی خواهد داشت. به همین دلیل در بیشتر منابع این عملیات را با فرآیند لیچینگ ترکیب کرده تا گرافیت ضایعاتی به گرافیتی با شرایط مورد استفاده مجدد در باتری های لیتیم-یون تبدیل شود [۹،۱۰].

کایاکول^۴ و همکاران [۱۵] گرافیت مستعمل به دست آمده از یک باتری لیتیم-یون استوانه ای که از گرافیت به عنوان آند و از فسفات آهن لیتیم (LFP) به عنوان کاتد بهره می برد را بازیابی کردند. این باتری تجاری ضایعاتی به یک مخزن پر از آرگون منتقل و در آنجا برای بازیابی آند، گرافیت آن جدا می شود. جداسازی گرافیت مستعمل با استفاده از فرآیند اولتراسونیک در آب دیونیزه به مدت ۱۵ دقیقه و سپس خشک شدن در دمای °C ۷۰ انجام می شود. این پودر گرافیت (شامل مواد افزودنی بایندر و کربن) در دماهای مختلف تحت عملیات حرارتی قرار گرفت. سه عملیات دمایی مختلف در دماهای ۵۰۰، ۶۵۰ و ۸۰۰ درجه سانتی گراد برای مدت ۵ ساعت در اتمسفر آرگون انجام می شوند. نتایج نشان می دهند گرافیتی که تحت عملیات حرارتی قرار گرفته عملکرد بهتری نسبت به گرافیت بازیابی نشده نشان می دهد که می توان آن را به بلورینگی بهبود یافته نسبت داد. دمای بهینه برای عملیات حرارتی °C ۸۰۰ گزارش شده است.

³ Graphitization

⁴ F. A. Kayakool-B

¹ C. Chang-K.

² Di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid



شکل ۳. فرآیند ارائه شده توسط چن چانگ و همکاران برای بازیافت باتری لیتیم منگنز اکسید [۱۴]

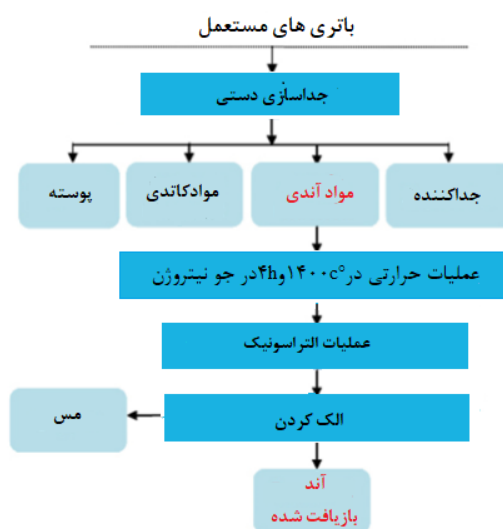
شکل ۴. فرآیند ارائه شده توسط چنگین بی برای بازیافت گرافیت از باتری‌های لیتیم-یون مستعمل [۱۶]

ترکیب فرآیند لیچینگ و عملیات حرارتی

با توجه به بخش‌های قبلی، لیچینگ عمدتاً برای حذف فلزات و ناخالصی‌های آلی در گرافیت مستعمل استفاده می‌شود در حالی که پیرومتالورژی برای اصلاح ساختار آن کارآمد است. بنابراین، ترکیب لیچینگ و پیرومتالورژی یک رویکرد کارآمدتر برای اصلاح ساختار گرافیت مستعمل محسوب می‌شود. روش ترکیبی لیچینگ با عملیات حرارتی برای بازیابی گرافیت خوب است و عملیات حرارتی گرافیت مستعمل در دمای بالا عملکرد بهتری نسبت به عملیات دمای پایین نشان می‌دهد که می‌توان آن را به بلورینگی بهبود یافته نسبت داد [۹،۱۰].

یانگ^۲ و همکاران [۲] گرافیت و لیتیم را با استفاده از فرآیند عملیات حرارتی و لیچینگ جداسازی کردند. نتایج نشان می‌دهد که زمانی که دما به حدود 400°C می‌رسد الکترولیت تبخیر شده و گروه‌های کربوکسیل بایندر تجزیه می‌شوند. بنابراین، گرافیت از فویل‌های مسی در دمای 400°C به مدت ۱ ساعت تحت اتمسفر آرگون جدا می‌شود. سپس فویل‌های مس مستقیماً بازیابی شدند (شکل ۵) در حالی که گرافیت جدا شده در یک مرحله دیگر در دمای 500°C به مدت ۱ ساعت در یک کوره در اتمسفر هوا برای اکسید کردن فلز مس باقی مانده در گرافیت تحت عملیات حرارتی قرار می‌گیرد. برای خالص‌سازی گرافیت به دست آمده، گرافیت در مخلوط ۱ مولار کلریدریک اسید و ۴٪ محلول هیدروژن پراکسید در دمای 80°C به مدت ۲ ساعت تحت عملیات لیچینگ قرار می‌گیرد. مقدار لیتیم، آلومینیوم و مس در گرافیت مستعمل به ترتیب ۰/۴۷ درصد

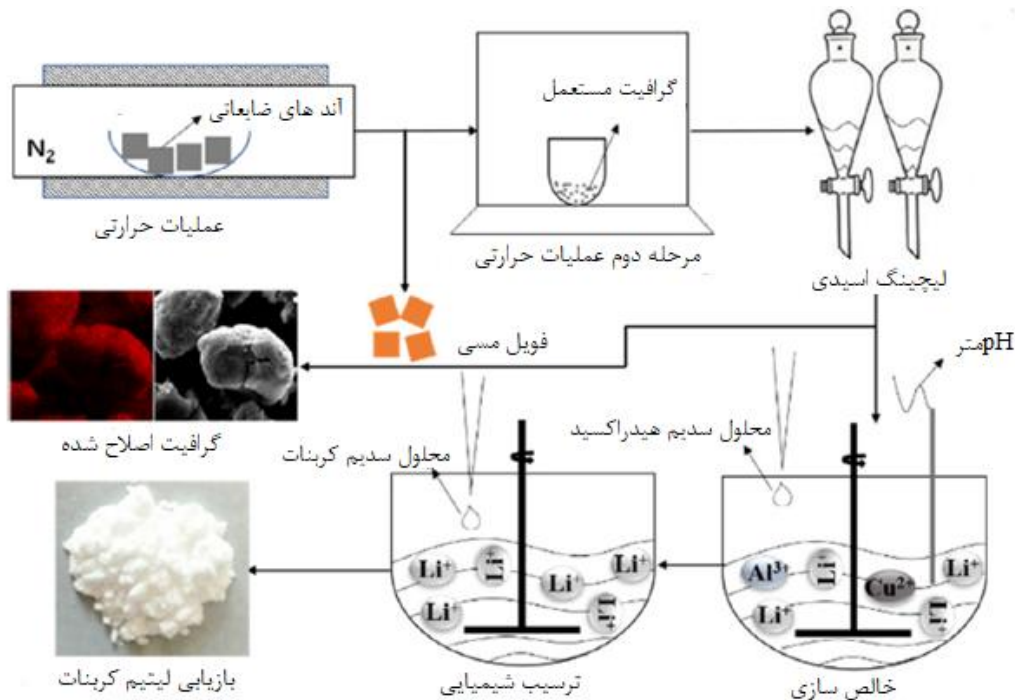
چنگین بی^۱ و همکاران [۱۶] یک رویکرد آسان برای بازیافت گرافیت از باتری‌های لیتیم-یون گزارش کردند. در مرحله اول، آندهای حاصله از باتری‌های لیتیم-یون مستعمل تحت اتمسفر نیتروژن در دمای 1400°C به مدت ۴ ساعت تحت عملیات حرارتی قرار می‌گیرند. سپس مس و گرافیت با عملیات اولتراسونیک و الک کردن از یکدیگر جدا می‌شوند. نتایج نشان می‌دهند که بیش از ۸۰٪ مس بالای مش ۲۰۰ (۰/۰۷۵ میلی متر) و ۷۷/۵۳٪ گرافیت زیر مش ۳۰۰ (۰/۰۴۸ میلی متر) قابل بازیابی است و خلوص گرافیت بازیافتی بالاتر از ۹۹/۵٪ است. گرافیت بازیافتی ظرفیت بالا و عملکرد چرخه خوبی را نشان می‌دهد (ظرفیت شارژ اولیه می‌تواند پس از ۱۰۰ چرخه تا ۳۶۰/۸ mAh/g باشد و میزان نگهداری شارژ تقریباً ۱۰۰٪ است). نمای کلی فرآیند در شکل ۴ آورده شده است [۱۶].



¹ C. Yi
² Y. Yang

خلوص بالا بدست آمد که دارای خواص الکتروشیمیایی چشمگیری است [۲].

وزنی، ۰/۳۳ درصد وزنی و ۰/۵۹ درصد وزنی است. فرآیند بازیابی گرافیت در یک کیف جداکننده ثابت روی یک لرزاننده انجام شد. لیتیم باقی مانده در محلول حاصل از لیچینگ با روش رسوب سدیم کربنات بازیابی شد. در این فرآیند، گرافیت احیا شده با

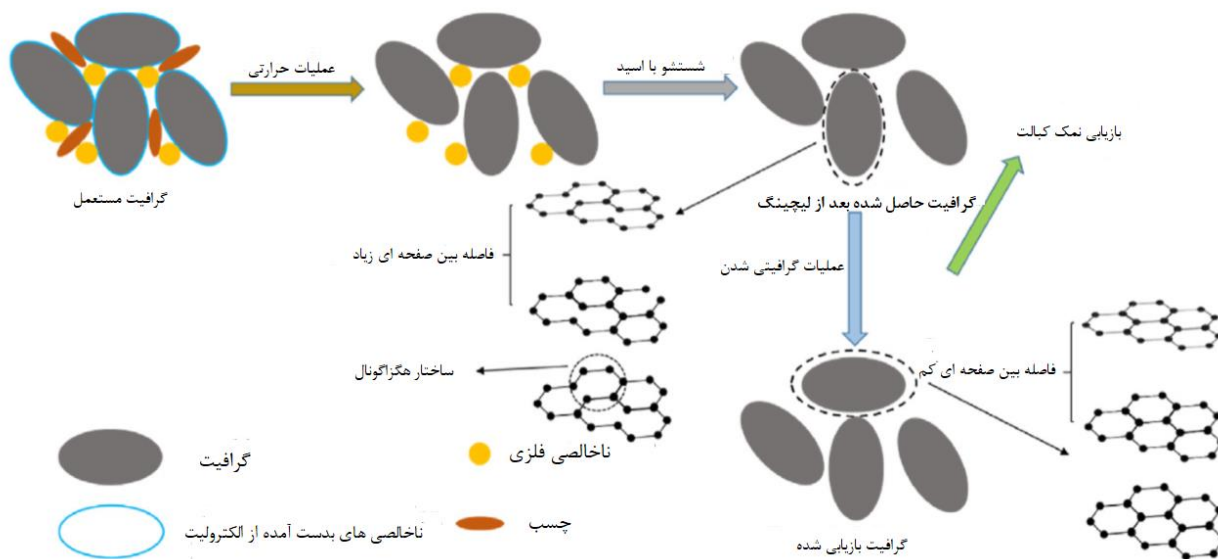


شکل ۵. فرآیند ارائه شده توسط یانگ و همکاران برای بازیافت گرافیت [۲]

می شود تا باقیمانده بایندر و محصولات تجزیه الکترولیت حذف شوند. پس از آن، پودر گرافیت به مدت ۲۴ ساعت در سولفوریک اسید ۲ مولار در دمای 35°C خیسانده می شود. پس از شستشو با آب دیونیزه و اتانول و خشک شدن در دمای 60°C به مدت ۱۲ ساعت، گرافیت اسیدی بدست می آید. سپس گرافیت و کبالت نیترات به مقدار مناسب به الکل اضافه و تا زمانی که الکل خشک شود هم زده شد. در نهایت ترکیب بدست آمده در دمای 900°C به مدت ۴ ساعت در اتمسفر نیتروژن حرارت داده می شود. فلز کبالت در مخلوط حاصل با هیدروکلریک اسید حل می شود تا وارد فاز محلول شود و این محلول در دمای 90°C حرارت داده شد تا خشک شود (برای بازیافت نمک کبالت). نمونه جامد باقیمانده در دمای 80°C به مدت ۱۲ ساعت خشک می شود تا گرافیت اصلاح شده بدست آید [۱].

چن^۱ و همکاران [۱] فرآیند بازیافت گرافیت از آند باتری های لیتیم-یون ضایعاتی را مطابق شکل ۶ بررسی کردند. پس از تخلیه الکتریکی باتری های لیتیم-یون ضایعاتی، عملیات جداسازی الکترودهای مثبت و منفی و جداکننده صورت گرفت. با در نظر گرفتن خواص فیزیکی گرافیت تجاری، که اندازه ذرات آن معمولا بین ۱۵ تا ۲۵ میکرومتر است، ابتدا پودر گرافیت مستعمل با اندازه ذرات کمتر از ۲۵ میکرومتر غربال می گردد و سپس پودر مس و پودر الکتروود منفی بازیابی می شوند. پودر الکتروود منفی با مقدار مناسبی از محلول اسید ضعیف و سپس آب خالص شسته و خشک می شوند تا گرافیت مستعمل بدست آید.

در مرحله اول، گرافیت مستعمل از طریق الک با مش ۶۰۰ غربال و سپس به مدت ۱ ساعت در هوا در دمای 600°C حرارت داده



شکل ۶. فرآیند ارائه شده توسط چن و همکاران برای بازیافت گرافیت از باتری های لیتیم-یون ضایعاتی [۱]

افزودنی سدیم فلوراید به دستیابی به گرافیت با خلوص بالای ۹۹٫۵۵٪ با برستگی سولفات کمک می کند و حالت شیمیایی سطح را به طور همزمان تنظیم می کند. گاز خروجی در طول برستگی وجود دارد که می توان از آن برای تولید سدیم فلوراید (برای استفاده مجدد و تولید محصول جانبی اقتصادی سدیم سولفات) استفاده کرد. الکترونکاتیوی منحصر به فرد فلئوروز از تشکیل گروه های عاملی ناپایدار بر روی سطح گرافیت جلوگیری می کند و آنها را از بین می برد. لذا مورفولوژی و ویژگی های ساختاری مطلوبی برای ذخیره انرژی الکتروشیمیایی فراهم می کند. به طور کلی، گرافیت بازیابی شده، عملکرد الکتروشیمیایی بسیار خوبی از نظر بازده و پایداری چرخه از خود نشان می دهد. ظرفیت شارژ اولیه و راندمان به ترتیب ۳۳۳/۹ mA/g و ۸۵/۷۱٪ است. همچنین دارای پایداری عالی با حفظ ظرفیت ۹۱/۲٪ پس از ۴۰۰ سیکل است. علاوه بر این، مزایای اقتصادی و زیست محیطی برستگی اصلاح شده نسبت به دفع زباله های معمولی بیشتر است. این کار روشی موثر برای رسیدن به خلوص گرافیت مورد نظر به عنوان ماده آندی را ارائه می کند [۱۷].

ژائو^۳ و همکاران [۱۸] گرافیت را از باتری لیتیم-یون مستعمل بازیافت کردند. نمونه WCR^۴ از عملیات های جداسازی، خردایش، الک مکانیکی، لیچینگ با سولفوریک اسید و فیلتر کردن باتری های لیتیم-یون مستعمل به دست می آید. برای جدا کردن پلاستیک و لایه جداکننده، نمونه WCR باید خرد و

ژانگ^۱ و همکاران [۱۷] از یک فرآیند اصلاح شده برای بازیابی گرافیت از باتری های لیتیم-یون استفاده کردند. در این روش باتری های ضایعاتی کاملاً خشک می شوند. نمونه خشک شده با ۲۰ درصد وزنی آب دی یونیزه در یک بوته پلی تترا فلئورورو اتیلن مخلوط می شود. سپس نسبت معینی از سولفوریک اسید غلیظ (۹۶٪) با سدیم فلوراید اضافه می شود. افزودن آب برای اختلاط خوب جهت برشته کردن^۲ سولفات در مرحله بعدی مفید است. پس از اختلاط، مخلوط به طور مستقیم در کوره قرار داده می شود [۱۷].

در فرآیند برشته کردن، مقدار کربن و غلظت فلوراید در محلول حاصل از لیچینگ با عواملی از جمله نسبت اسید به نمونه (۱/۰-۵/۰۵)، دمای عملیات برستگی (۱۰۰-۳۰۰ °C)، مقدار NaF (۱۵-۲۰ درصد وزنی) و زمان برستگی (۳۰-۱۸۰ دقیقه) بررسی شد. نمونه های برشته شده تحت عملیات لیچینگ با آب قرار می گیرند و شرایط نهایی با توجه به غلظت یون های مختلف و مقدار کربن تعیین می شوند [۱۷].

پس از فرآیند برستگی اصلاح شده، ناخالصی های معدنی به یون های محلول در آب تبدیل شدند. به طور خلاصه، گرافیت با محتوای کربن ۹۹/۵۶٪ در شرایط دمای برستگی ۲۵۰ °C، غلظت سولفوریک اسید ۶۰ درصد، ۸ درصد وزنی سدیم فلوراید، زمان برستگی ۱۵۰ دقیقه، دمای لیچینگ ۵۰ °C، نسبت مایع به جامد ۱:۵ و زمان لیچینگ ۶۰ دقیقه به دست می آید [۱۷].

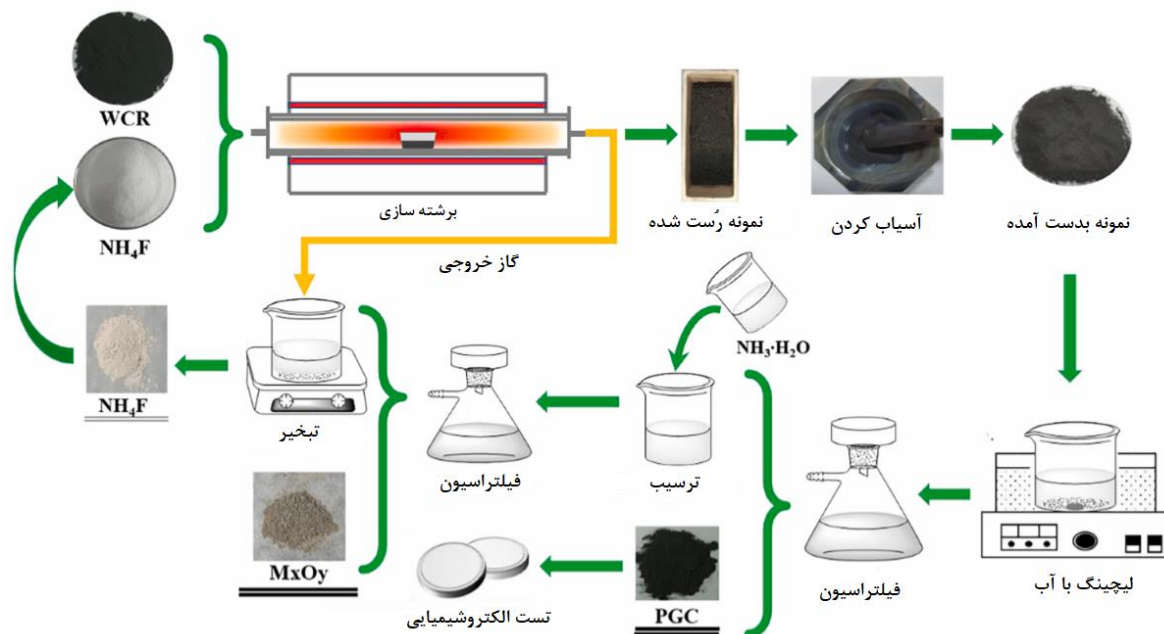
³ X. Zhu

⁴ Waste carbon residue

¹ Z. Zhang-X

² Roasting

کلی تصفیه WCR از طریق لیچینگ آب و برستگی با آمونیوم فلوراید در دمای پایین در شکل ۷ نشان داده شده است و مراحل عملیات خاص به تفصیل در شکل ۷ توضیح داده شده است.



شکل ۷. فرآیند ارائه شده توسط ژائو و همکاران برای بازیافت گرافیت خالص و بازیابی فلزات ارزش از WCR [۱۸]

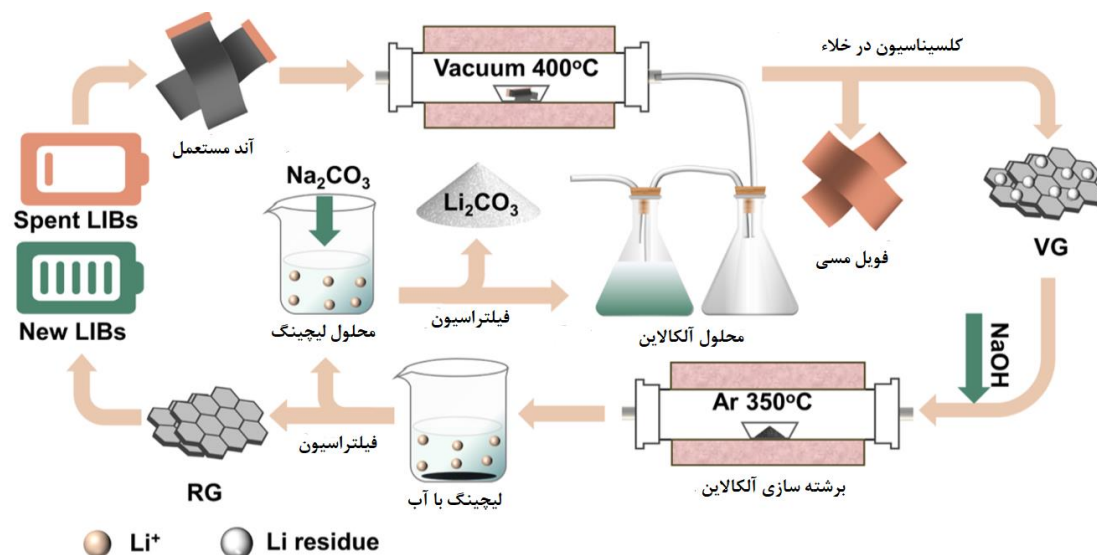
نمای کلی بازیابی آندهای گرافیتی ضایعاتی در شکل ۸ آورده شده است. ابتدا آند ضایعاتی در دمای 400°C به مدت ۲ ساعت در خلاء کلسینه شد تا حلال آلی و بایندر حذف شود و سپس مواد آند از روی فویل های مسی جدا شدند. در مرحله دوم سدیم هیدروکسید و گرافیت در نسبت های جرمی مختلف (۱:۱، ۱:۲، ۲:۱ و ۴:۱) مخلوط شدند. در مرحله سوم، مخلوط در یک اتمسفر آرگون در یک کوره لوله ای تحت عملیات برستگی قرار گرفت. دمای برستگی در $100-400^{\circ}\text{C}$ به مدت ۳-۵ ساعت حفظ شد و نرخ گرمایش، ۵ درجه سانتی گراد در دقیقه بود. پس از فرآیند برستگی، لیتیم و گرافیت با شستشو با آب دیونیزه و فیلتر کردن جدا شدند. در نهایت، باقیمانده گرافیت به دست آمده در دمای 80°C در آون خلاء به مدت ۱۲ ساعت خشک شد و گرافیت بازیابی شده به دست آمد [۱۹].

از الک با مش ۱۰۰ عبور داده شود و در آون با دمای 110°C به مدت ۱۲ ساعت در هوا قرار گیرد تا خشک شود. فرآیندهای موثر برای خالص سازی WCR از باتری های لیتیم-یون ضایعاتی شامل برستگی با فلئور در دمای پایین، لیچینگ با آب، بازیابی و استفاده از محلول حاوی فلئور هستند. نمای

به طور خلاصه، گرافیت بدست آمده با محتوای کربن ۹۹/۹۸٪ تحت پارامترهای بهینه زیر بازیابی شد: دمای برستگی 200°C ، مقدار آمونیوم فلوراید ۵۰ درصد، زمان برستگی ۶۰ دقیقه، دمای لیچینگ 60°C ، نسبت مایع به جامد ۱:۱۰ و زمان لیچینگ ۶۰ دقیقه [۱۸].

دونگوا لو^۱ و همکاران [۱۹] باتری های لیتیم-یون ضایعاتی را با غوطه ور کردن آنها در محلول سدیم کلرید اشباع و به مدت ۱۲ ساعت تخلیه کردند تا از اتصال کوتاه ناشی از ظرفیت باقی مانده جلوگیری شود. در مرحله دوم، باتری های لیتیم-یون ضایعاتی کاملاً تخلیه شده، خشک شده و به صورت دستی در یک هود بخار جدا شدند تا جداسازی کاتد، آند و جداکننده صورت گیرند. به منظور اثبات کاربرد کلی روش پیشنهادی، سه نوع آند گرافیتی ضایعاتی به موازات تحت عملیات قرار گرفتند. آندهای گرافیتی از باتری های لیتیم-یون ضایعاتی با انواع مختلف کاتد از جمله LiCoO_2 ، $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ و LiFePO_4 به دست آمدند [۱۹].

¹ D. Liu-X



شکل ۸. فرآیند ارائه شده توسط دونگوا لو و همکاران برای بازیافت لیتیم و گرافیت از باتری‌های لیتیم-یون ضایعاتی با برشته‌سازی قلیایی [۱۹].

پس از آن، محلول پس از واکنش فیلتر و شسته شد تا محلول حاصل از شستشوی گرافیت خنثی شود. سپس گرافیت در آن خشک شد. پس از خالص‌سازی، گرافیت با عملیات حرارتی در دمای ۷۰۰، ۹۰۰، ۱۱۰۰، ۱۳۰۰ و ۱۵۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت اتمسفر آرگون به مدت ۲ ساعت، و نرخ گرمایش ۵ درجه سانتی‌گراد در دقیقه قرار گرفت. گرافیت با خلوص بالا (۹۹٪/۹۹) در دمای بهینه ۹۰۰ °C تهیه شد [۲۱].

گائو و همکاران [۲۲] یک روش جدید برای احیای گرافیت باتری‌های لیتیم-یون ضایعاتی از طریق فرآیند ترکیبی لیچینگ با سولفوریک اسید، شستشو و کلسینه‌سازی پیشنهاد دادند. گرافیت مستعمل حاوی مقدار قابل توجهی کبالت، آلومینیم و آهن و مقدار کمی مس، نیکل، منگنز و غیره است. گرافیت مستعمل با روش لیچینگ با سولفوریک اسید خالص سازی شد. به این ترتیب که گرافیت مستعمل با مقداری سولفوریک اسید و آب دی‌یونیزه شده (به میزان ۲۰ درصد از جرم کل) مخلوط شد. سپس مخلوط با همزن مکانیکی به مدت ۲۰ دقیقه در بشر هم زده شد. پس از آن، مخلوط برای انجام عملیات کلسینه شدن در کوره لوله ای قرار گرفت. پس از این کار، مواد برشته شده از کوره خارج و به محلول سولفوریک اسید اضافه شد. سپس مواد برشته شده در محلول سولفوریک اسید تحت فرآیند لیچینگ قرار گرفت. پس از لیچینگ و فیلتراسیون، باقیمانده ماده فیلتر شده با آب دیونیزه شسته شد تا خنثی شود و سپس در آن با دمای ۸۰ °C به مدت ۸ ساعت خشک شد. در نهایت، کلسیناسیون در دمای ۱۵۰۰ °C به

ژیائو ما^۱ و همکاران [۲۰] ماده آند از باتری‌های لیتیم-یون ضایعاتی را توسط فرآیند هیدرومتالورژیکی بررسی کردند. در ابتدا، مقدار مشخصی از انواع مختلف باتری‌های لیتیم-یون ضایعاتی خرد و الک شدند تا پودر الک شده به دست آید که این پودر شامل مواد کاتدی، آندی و سایر ناخالصی‌های فلزی می باشد. سپس پودر الک شده با سولفوریک اسید ۵ مولار و هیدروژن پراکسید (۳۵ درصد وزنی) در دمای اتاق تحت فرآیند لیچینگ قرار گرفت. پس از فیلتراسیون، بیشتر مواد کاتدی و ناخالصی‌های فلزی در محلول لیچینگ حل شدند و گرافیت در کیک فیلتر باقی ماند. پس از اینکه گرافیت از فرآیند بازیافت به دست آمد، در همان شرایط، مجدداً فرآیند لیچینگ تکرار شد. سپس ماده فیلتر شده، شسته و خشک شد. گرافیت بدست آمده پس از فرآیند لیچینگ، مجدداً با پودر سدیم هیدروکسید در دمای ۵۰۰ °C به مدت ۴۰ دقیقه تحت عملیات سینترینگ^۲ قرار گرفت و سپس با آب دیونیزه شده شسته و دوباره خشک شد.

گائو^۳ و همکاران [۲۱] بازسازی گرافیت مستعمل از باتری‌های لیتیم-یون ضایعاتی را برای استفاده مجدد در باتری‌های لیتیم-یون مورد بررسی قرار دادند. عملیات حرارتی یک مرحله ضروری در فرآیند بازسازی آند مستعمل می باشد. گرافیت مستعمل ابتدا از طریق محلول سولفوریک اسید تحت عملیات لیچینگ قرار گرفت. شرایط لیچینگ شامل دمای حمام آب ۹۵ °C، نسبت مایع به جامد ۱:۵، زمان واکنش ۴ ساعت و سرعت هم زدن مغناطیسی ۳۰۰ دور در دقیقه بود. بلافاصله

³ Y. Gao

¹ X. Ma-M

² Sintering

مدت ۲ ساعت در یک کوره لوله ای در اتمسفر آرگون انجام شد و ورودی لوله برای تسهیل جذب گازهای اسیدی، به محلول قلیایی متصل شد [۲۲].

پس از فرآیند کلسیناسیون و لیچینگ با سولفوریک اسید، مقدار ناخالصی در گرافیت به طور قابل توجهی کاهش می یابد. به طور خاص، مقدار عنصر کبالت از ۲۷۵۰ ppm به ۰ ppm کاهش می یابد و مقدار عنصر آهن از ۹۵۰ ppm به ۶۷ ppm کاهش می یابد. پس از کلسیناسیون در دمای بالا، عناصر ناخالص به میزان زیادی حذف می شوند. مقدار ناخالصی های گرافیت (مثلاً آهن، آلومینیم و کبالت) تنها به ۱۰ ppm کاهش می یابد و مقدار لیتیم و کبالت در گرافیت تقریباً صفر است. مقدار کربن پس از کلسیناسیون می تواند به ۹۹/۶٪ برسد و نرخ بازیابی گرافیت می تواند در کل فرآیند بازیافت به ۹۰٪ برسد. همچنین گرافیت احیا شده ویژگی های مطلوبی را در مورفولوژی و ساختار نشان می دهد که نزدیک به گرافیت تجاری است. گرافیت بازیافتی شده عملکرد الکتروشیمیایی خوبی را در ظرفیت شارژ اولیه و عملکرد چرخه از خود نشان می دهد. در این روش تمامی مراحل ساده بوده و با تجهیزات و مواد ارزان قیمت موجود قابل انجام است. تقریباً هیچ فاضلابی در روش بازیافت پیشنهادی تولید نمی شود که نشان دهنده مزیت سازگاری با محیط زیست است [۲۲].

سایر روش های بازیافت گرافیت

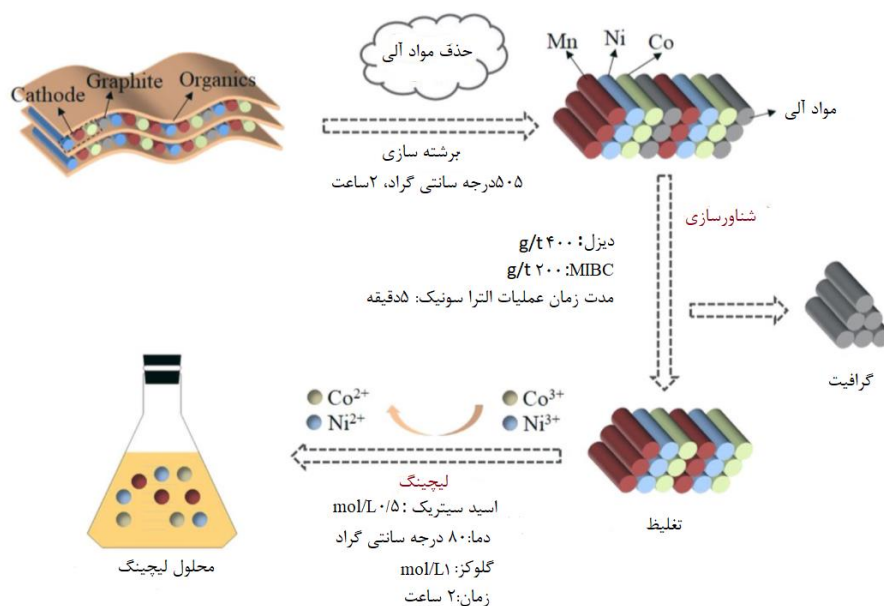
وانگ^۱ و همکاران [۲۳] جداسازی مؤثر گرافیت از باتری های لیتیم-یون ضایعاتی و بازیابی آنها برای استفاده مجدد در باتری های مذکور را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان می دهد که مواد آلی به طور کامل در دمای ۵۰۵ °C حذف می شوند و تفاوت شناور بودن^۲ بین گرافیت و کاتد باعث جداسازی گرافیت می شود. در این فرآیند بخشی از Co^{3+} و Ni^{3+} به Co^{2+} ، Ni^{2+} تبدیل شدند. نتایج آزمایش شناورسازی نشان می دهد که گرافیت آندی و فلزات موجود در کاتد را می توان با مقدار ۴۰۰ گرم در هر تن از متیل ایزوبوتیل کاربیدول^۳، ۲۰۰ گرم در هر تن از گازوئیل و ۳ دقیقه زمان با دستگاه اولتراسونیک از باتری لیتیم-

یون جدا کرد. نتایج آزمایش های لیچینگ نشان می دهد که بازده لیچینگ لیتیم، نیکل، کبالت و منگنز با ترکیب سیتریک اسید و گلوکز به ترتیب به ۹۹/۵، ۹۶/۷، ۹۲/۱ و ۹۹/۷ درصد می رسند. نمای کلی فرآیند بازیافت در شکل ۹ آورده شده است. فان^۴ و همکاران [۲۴] یک روش بازیافت کارآمد و اقتصادی برای بازیافت گرافیت آند مستعمل از طریق میکروویو را پیشنهاد کردند. در این روش گرافیت مستعمل با مقدار مشخصی از سولفوریک اسید غلیظ (که در آن ۱۰ درصد از جرم کل را آب دی یونیزه تشکیل می دهد) در یک ظرف به مدت ۱۰ دقیقه مخلوط شد و سپس مواد مخلوط شده در کوره با دمای ۲۰۰ °C به مدت ۲ ساعت تحت عملیات برشتگی قرار گرفتند. سپس گرافیت برشته شده در محلول سولفوریک اسید با غلظت ۲۰۰ گرم در لیتر (سرعت هم زدن ۳۰۰ دور بر دقیقه، مدت زمان ۴ ساعت و دمای ۹۰ °C) تحت فرآیند لیچینگ قرار گرفت. پس از فیلتراسیون، کیک باقیمانده از فرآیند لیچینگ با آب دیونیزه چندین بار شسته و مقدار pH به طور مداوم بررسی شد تا pH نزدیک به ۷ باشد. مابقی فیلتراسیون در آن در دمای ۸۰ °C به مدت ۸ ساعت خشک شد و گرافیت خالص شده بدست آمد. گرافیت خالص شده در یک بوتله قرار داده شد و در یک راکتور میکروویو با دمای بالا (۶۰۰ تا ۹۰۰ °C و مدت زمان ۱ تا ۳ ساعت) قرار گرفت. مقادیر بهینه برای دما ۸۰۰ °C و زمان یک ساعت گزارش شد.

نینگ کا^۵ و همکاران [۲۵] یک فرآیند موثر برای بازیافت مواد آند از باتری های لیتیم-یون و استفاده مجدد از گرافیت را پیشنهاد کردند. گرافیت و فویل مس آند با روش الکترولیز جدا شده و تأثیر پارامترها (ولتاژ، فاصله بین الکترود و غلظت الکترولیت) بر فرآیند الکترولیز بررسی شدند. فویل مسی را می توان مستقیماً بدون عملیات بیشتر مورد استفاده مجدد قرار داد. Li^+ و Cu^{2+} در الکترولیت را می توان با روش ترسیب بازیابی کرد. خلوص گرافیت بازیافت شده حدود ۹۵ درصد است. گرافیت را می توان برای تهیه مواد آند در باتری های لیتیم-یون مجدداً استفاده کرد. شکل ۱۰ فرآیند کلی بازیافت گرافیت را نشان می دهد.

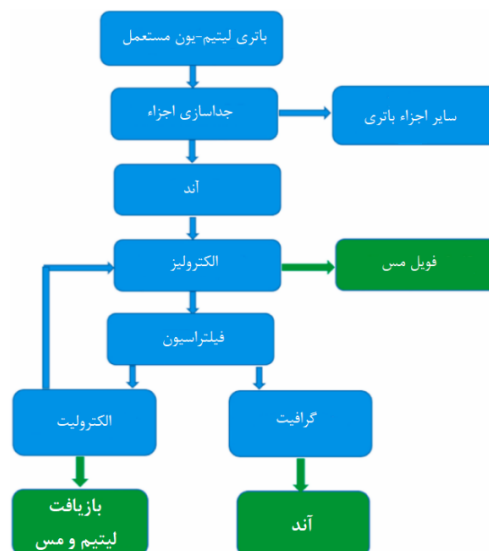
⁴ W. Fan
⁵ N. Cao

¹ Y. Wang-Y
² Flotation
³ MIBC



شکل ۹. فرآیند ارائه شده توسط وانگ و همکاران برای بازیافت گرافیت جهت استفاده مجدد در باتری های لیتیم-یون [۲۳]

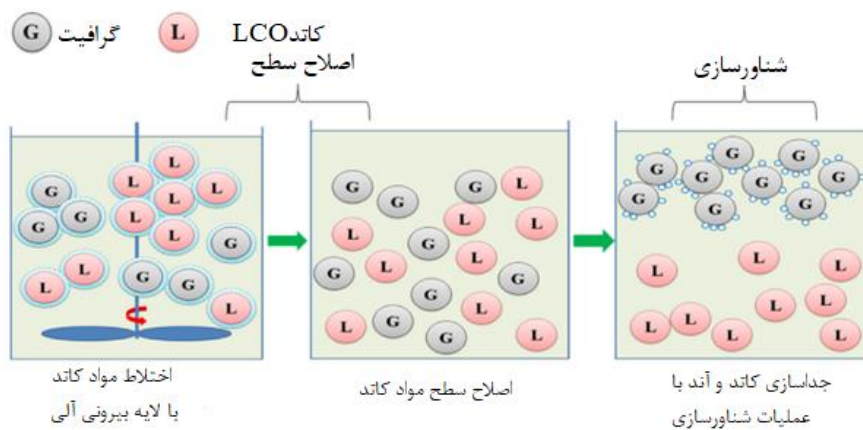
عملیات بازیافت به این صورت می باشد که ابتدا آند از باتری های لیتیم-یون جدا شده و سپس تحت عملیات اولیه، پودر گرافیت از مس جدا شد. برای احیای ضایعات گرافیت، مقدار مشخصی از گرافیت ضایعاتی به ظرف پر شده با سولفوریک اسید غلیظ اضافه شده و در دمای 80°C به مدت ۵ ساعت تحت فرآیند لیچینگ قرار می گیرد. پس از فیلتر کردن، پودر گرافیت به دست آمده در دمای 750°C به مدت ۸ ساعت تحت اتمسفر نیتروژن برای تهیه گرافیت خالص تحت عملیات قرار می گیرد. برای دست یابی به گرافیت بازیافتی شده، مقدار مشخصی از گرافیت خالص با $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ و گلوکز به الکل اضافه شده و سپس به مدت ۵ ساعت هم زده می شود. سپس مخلوط حاصله در دمای 100°C حرارت داده شد تا الکل تبخیر شود و در ادامه در آون به مدت ۱۲ ساعت در دمای 80°C قرار گرفت تا خشک شود. در نهایت، ماده به دست آمده در دمای 800°C به مدت ۸ ساعت در اتمسفر نیتروژن کلسینه شد. ترکیب به دست آمده به مدت ۲ ساعت در محلول اسید کلریدریک رقیق هم زده و آهن با فیلتراسیون و شستشو از ترکیب خارج و در دمای 80°C در آون خلاء خشک شد و گرافیت با ساختار مناسب برای ساخت مجدد آند بدست آمد. از سوی دیگر، بازیافت گرافیت بیشتر به عنوان آند برای باتری های سدیم-یون دنبال می شود که ظرفیت بالا و پایداری طولانی در سیکل ها را نشان می دهد، و ممکن است به جلب توجه بیشتر محققان به بازیافت آند گرافیت از باتری های لیتیم-یون ضایعاتی کمک کند [۲۶].



شکل ۱۰. فرآیند ارائه شده توسط نینگ کا و همکاران برای بازیافت گرافیت از باتری های لیتیم-یون ضایعاتی [۲۵]

کای لی^۱ و همکاران [۲۶] امکان استفاده مجدد از گرافیت مستعمل را به عنوان ماده آند برای باتری های لیتیم-یون و سدیم-یون پس از فرآیند بازیافت بررسی کردند. بهره مندی از فرآیند بازیافت ساختاری، که می تواند نیروی بین لایه را افزایش دهد و فاصله شبکه بین لایه گرافیت را کاهش دهد، منجر به گرافیت بازیافتی شده با ساختار لایه ای بهبود یافته و پایدار می شود. هنگامی که به عنوان ماده آندی برای باتری های لیتیم-یون استفاده می شود، گرافیت بازیافتی شده عملکرد الکتروشیمیایی فوق العاده ای از خود نشان می دهد.

¹ K. Liu



شکل ۱۱. فرآیند ارائه شده توسط یاکون و همکاران برای جداسازی گرافیت و کاتد LCO توسط شناورسازی به کمک معرف فنتون [۲۷]

استفاده می شود. لیچینگ با اسید سولفوریک که برای استخراج فلزات ارزشمند مورد استفاده قرار می گیرد، در واقع مرحله اول بازیافت گرافیت نیز به حساب می آید که هم اکنون در صنایع بازیافت باتری در ایران در حال اجراست. با توجه به اینکه گرافیت به دست آمده پس از این مرحله به دلیل بازده غیر صد در صدی لیچینگ مرحله اول، همچنان دارای مقادیر قابل توجهی از فلزات ارزشمند است، لذا جهت بازیافت گرافیت که در مراحل بعدی انجام می شود، در صورت استفاده از اسیدهای معدنی قوی به عنوان عامل لیچینگ همچون اسید سولفوریک، محلول به دست آمده از مراحل مختلف بازیافت گرافیت قابل بازگرداندن به ابتدای فرایند بازیابی باتری به عنوان خوراک بوده و صرفه اقتصادی به همراه خواهد داشت. از سوی دیگر، اسید سولفوریک به عنوان عامل لیچینگ از جمله ارزان ترین اسیدهای موجود در بازار ایران بوده و با ظرفیت های بالا در داخل کشور تولید می شود. به همین دلیل روش هیدرومتالورژی با اسیدهای معدنی و در اولویت اول اسید سولفوریک، جزء فرایندهای مناسب جهت بازیابی گرافیت به حساب می آید. با توجه به اینکه در بسیاری از منابع علمی از روش های حرارتی در دماهای بالا به عنوان روش مناسب جهت اصلاح ساختار گرافیت یاد کرده اند، لذا پیشنهاد می شود گرافیت بازیافت شده از طریق روش هیدرومتالورژی تحت چنین عملیاتی قرار گیرد تا کارایی آن در باتری بهبود یابد. ضمن اینکه امکانات لازم برای انجام چنین فرایندهای حرارتی ای در صنایع باتری سازی کشور فراهم می باشد.

منابع

- [1] Chen, Q.; Huang, L.; Liu, J.; Luo, Y.; and Chen, Y., A new approach to regenerate high-performance

یاکون هه^۱ و همکاران [۲۷] یک فرآیند شناورسازی به کمک معرف فنتون برای بازیابی مواد الکترود ارزشمند و گرافیت از باتری های لیتیم-یون ضایعاتی پیشنهاد داده اند. نمایی از فرآیند مذکور برای جداسازی گرافیت و کاتد در شکل ۱۱ آورده شده است. اولین مرحله اصلاح سطح توسط معرف فنتون است. در این مرحله، مواد الکترود بازیافت شده از باتری های لیتیم-یون ضایعاتی در معرف فنتون با هدف حذف مواد آلی برای بدست آوردن گرافیت خیس شدند. در مرحله دوم شناورسازی برای جداسازی گرافیت از کاتد انجام شد [۲۷].

جمع بندی

ارزش گرافیت در باتری های لیتیم-یون نسبت به سایر فلزات کمتر می باشد اما با توجه به مقدار قابل توجه گرافیت در باتری های لیتیم-یون و همچنین مسائل زیست محیطی مربوط به انباشت این ماده، بازیافت گرافیت حائز اهمیت می باشد. در این پژوهش، فرایندهای بازیافت گرافیت از آند باتری های لیتیم-یون ضایعاتی مرور شدند. در منابع مختلف دیده شد که از فرآیند لیچینگ با اسیدهای معدنی برای حذف ناخالصی های موجود در گرافیت استفاده شده است. با توجه به اینکه گرافیت حاصله از لحاظ ساختاری و عملکرد الکتروشیمیایی برای استفاده در آند باتری های لیتیم-یون باید مناسب باشد لذا از عملیات حرارتی در دماهای بالا نیز در برخی از منابع برای ایجاد ساختار مناسب در گرافیت استفاده شده است.

در حال حاضر، امکان بازیافت فلزات ارزشمندی همچون کبالت، نیکل، منگنز و لیتیم در صنایع باتری سازی داخل کشور وجود دارد. در این صنایع به منظور بازیابی فلزات ارزشمند یاد شده از فرایند لیچینگ با اسیدهای معدنی و مخصوصا اسید سولفوریک

¹ Y. He-T

- batteries, *Sustainable Materials and Technologies*. **2021**, 28, e00262.
- [16] Yi, C.; Yang, Y.; Zhang, T.; Wu, X.; Sun, W.; Yi, L., A green and facile approach for regeneration of graphite from spent lithium ion battery, *Journal of Cleaner Production*. **2020**, 277, 123585.
- [17] Zhang, Z.; Zhu, X.; Hou, H.; Tang, L.; Xiao, J.; Zhong, Q., Regeneration and utilization of graphite from the spent lithium-ion batteries by modified low-temperature sulfuric acid roasting, *Waste Management*. **2022**, 150, 30.
- [18] Zhu, X.; Xiao, J.; Mao, Q.; Zhang, Z.; You, Z.; Tang, L.; Zhong, Q., A promising regeneration of waste carbon residue from spent Lithium-ion batteries via low-temperature fluorination roasting and water leaching, *Chemical Engineering Journal*. **2022**, 430, 132703.
- [19] Liu, D.; Qu, X.; Zhang, B.; Zhao, J.; Xie, H.; Yin, H., Alkaline roasting approach to reclaiming lithium and graphite from spent lithium-ion batteries, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. **2022**, 10, 5739.
- [20] Ma, X.; Chen, M.; Chen, B.; Meng, Z.; Wang, Y., High-performance graphite recovered from spent lithium-ion batteries, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. **2019**, 7, 19732..
- [21] Gao, Y.; Zhang, J.; Jin, H.; Liang, G.; Ma, L.; Chen, Y.; Wang, C., Regenerating spent graphite from scrapped lithium-ion battery by high-temperature treatment, *Carbon*. **2022**, 189, 493.
- [22] Gao, Y.; Wang, C.; Zhang, J.; Jing, Q.; Ma, B.; Chen, Y.; Zhang, W., Graphite recycling from the spent lithium-ion batteries by sulfuric acid curing-leaching combined with high-temperature calcination, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. **2020**, 8, 9447.
- [23] Wang, Y.; Tu, Y.; Xu, Z.; Zhang, X.; Chen, Y.; Yang, E., A promising method for recovery of graphite and cathode materials from spent lithium-ion batteries, *Ionics*. **2022**, 28, 2603.
- [24] Fan, W.; Zhang, J.; Ma, R.; Chen, Y.; Wang, C., Regeneration of graphite anode from spent lithium-ion batteries via microwave calcination, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **2022**, 908, 116087.
- [25] Cao, N.; Zhang, Y.; Chen, L.; Chu, W.; Huang, Y.; Jia, Y.; Wang, M., An innovative approach to recover anode from spent lithium-ion battery, *Journal of Power Sources*. **2021**, 483, 229163.
- [26] Liu, K.; Yang, S.; Luo, L.; Pan, Q.; Zhang, P.; Huang, Y.; Zheng, F.; Wang, H.; Li, Q., From spent graphite to recycle graphite anode for high-performance lithium ion batteries and sodium ion batteries, *Electrochimica Acta*. **2020**, 356, 136856.
- [27] He, Y.; Zhang, T.; Wang, F.; Zhang, G.; Zhang, W.; Wang, J., Recovery of LiCoO₂ and graphite from spent lithium-ion batteries by Fenton reagent-assisted flotation, *Journal of Cleaner Production*. **2017**, 143, 319.
- graphite from spent lithium-ion batteries, *Carbon*. **2022**, 189, 293.
- [2] Yang, Y.; Song, S.; Lei, S.; Sun, W.; Hou, H.; Jiang, F.; Ji, X.; Zhao, W.; Hu, Y., A process for combination of recycling lithium and regenerating graphite from spent lithium-ion battery, *Waste Management*. **2019**, 85, 529.
- [3] Traore, N.; Kelebek, S., Characteristics of spent lithium ion batteries and their recycling potential using flotation separation: A review, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. **2023**, 44, 1.
- [4] Ghanbari Pakdehi, S.; Bahri Rashabadi, M.M.; Ghahremanlou, M.; Badrnezhad, R., Effective parameters on high-purity lithium carbonate production from spent lithium-ion batteries, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*. **2023**, under press.
- [5] Liu, J.; Shi, H.; Hu, X.; Geng, Y.; Yang, L.; Shao, P.; Luo, X., Critical strategies for recycling process of graphite from spent lithium-ion batteries: A review, *Science of The Total Environment*. **2021**, 816, 151621.
- [6] Cheng, Q.; Marchetti, B.; Chen, X.; Xu, S., Separation, purification, regeneration and utilization of graphite recovered from spent lithium-ion batteries-A review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **2022**, 10, 107312.
- [7] Chagnes, A.; Pospiech, B., A brief review on hydrometallurgical technologies for recycling spent lithium-ion batteries, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. **2013**, 88, 1191.
- [8] Siqi, Z.; Guangming, L.; Wenzhi, H.; Juwen, H.; Haochen, Z., Recovery methods and regulation status of waste lithium-ion batteries in China: A mini review, *Waste Management & Research*. **2019**, 37, 1142.
- [9] Niu, B.; Xiao, J.; Xu, Z., Advances and challenges in anode graphite recycling from spent lithium-ion batteries, *Journal of Hazardous Materials*. **2022**, 439, 129678.
- [10] Yi, C.; Zhou, L.; Wu, X.; Sun, W.; Yi, L.; Yang, Y., Technology for recycling and regenerating graphite from spent lithium-ion batteries, *Chinese Journal of Chemical Engineering*. **2021**, 39, 37.
- [11] Yang, J.; Fan, E.; Lin, J.; Arshad, F.; Zhang, X.; Wang, H.; Wu, F.; Chen, R.; Li, L., Recovery and reuse of anode graphite from spent lithium-ion batteries via citric acid leaching, *ACS Applied Energy Materials*. **2021**, 4, 6261.
- [12] Zhu, X.d.; Xio, J.; Mao, Q.y.; Zhang, Z.h.; Tang, L.; Zhong, Q.f., Recycling of waste carbon residue from spent lithium-ion batteries via constant-pressure acid leaching, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. **2022**, 32, 1691.
- [13] Xiao, H.; Ji, G.; Ye, L.; Zhang, J.; Ming, L.; Zhang, B.; Ou, X., Efficient regeneration and reutilization of degraded graphite as advanced anode for lithium-ion batteries, *Journal of Alloys and Compounds*. **2021**, 888, 161593.
- [14] Chang, C.; Sun, K.; Liu, Y.; Wang, H.; Li, F., Regeneration of graphite and manganese carbonate from spent lithium-ion batteries for electric vehicles, *Ionics*. **2022**, 28, 2239.
- [15] Kayakool, F.A.; Gangaja, B.; Nair, S.; Santhanagopalan, D., Li-based all-carbon dual-ion batteries using graphite recycled from spent Li-ion