

## بهینه‌سازی فرایند انحلال انتخابی لیتیم از باتری لیتیم- یون مستعمل توسط اگزالیک اسید با به کارگیری روش رویه پاسخ

حجت میرزائی قصبه<sup>۱</sup>، علی‌رضا ذاکری<sup>۱\*</sup>، شمس‌الدین میردامادی<sup>۲</sup> و میلاد قربانزاده<sup>۳</sup>

۱- آزمایشگاه فرایندهای نوین استخراج فلزات و بازیافت، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

۲- دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

۳- گروه باتری و سنسور، مرکز تحقیقات مواد و انرژی

(دریافت مقاله: ۱۳۹۶/۱۲/۱۷ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۷/۰۴/۱۰)

**چکیده-** در این پژوهش، بازگردانی باتری لیتیم- یون از نوع  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  با هدف بازیابی لیتیم از کاتد باتری، مورد آزمایش قرار گرفته است. پس از دشارژ و پیاده‌سازی اجزای باتری، کاتد با استفاده از یک خردکن تا ابعاد زیر پنج میلی‌متر ریز شد. سپس آلومینیوم محتوی با انحلال در محلول سدیم هیدروکسید ۲/۵ مولار تحت شرایط دمای محیط و زمان دو ساعت به‌طور انتخابی از ماده کاتدی حذف شد. در مرحله بعد انحلال انتخابی لیتیم از ماده کاتدی آلومینیوم‌زدایی شده توسط اگزالیک اسید با استفاده از روش رویه پاسخ (طرح مرکب مرکزی) بررسی شد. سه پارامتر زمان (۱۰۰-۳۵ دقیقه)، دما (۷۰-۴۰ درجه سانتی‌گراد) و غلظت اگزالیک اسید (۱/۲-۰/۵ مولار) به‌عنوان متغیرهای کنترل شده و درصد بازیابی لیتیم و غلظت منگنز در محلول به‌عنوان متغیرهای پاسخ انتخاب شدند. در نهایت با تجزیه و تحلیل آماری نتایج و مدل‌های تعیین شده، شرایط بهینه (زمان ۱۲۲ دقیقه، دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد و غلظت اگزالیک اسید ۱/۱ مولار) پیش‌بینی شد و تحت این شرایط، بازیابی لیتیم حدود ۹۵ درصد و منگنز حل‌شده به میزان حدود ۱۱۰ میلی‌گرم بر لیتر به‌دست آمد.

واژه‌های کلیدی: بازگردانی، باتری لیتیم- یون، انحلال انتخابی، طراحی آزمایش‌ها، اگزالیک اسید.

### Optimization of the Selective Dissolution of Li from the Spent Li-ion Batteries using Oxalic Acid by a Response Surface Methodology

H. Mirzaei-Ghasabe<sup>1</sup>, A. Zakeri<sup>1\*</sup>, Sh. Mirdamadi<sup>2</sup> and M. Ghorbanzadeh<sup>3</sup>

1. Metal Extraction Research Laboratory, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

2. School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

3. Battery and Sensor Group, Materials and Energy Research Center.

**Abstract:** In this study, the recovery of lithium from the cathode of the spent Li-ion batteries of the  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  type was investigated. After complete discharging and dismantling, the cathodic section was cut and its aluminum content was selectively dissolved in 2.5 M NaOH solution at room temperature for 2 hr. In the next step, selective dissolution of lithium by oxalic acid from the de-aluminized cathode material was investigated and optimized using the response surface methodology of the central composite design. The effect of three parameters of time (35-100 min), temperature (40-70 °C), and oxalic acid

\* : مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: zakeria@iust.ac.ir

concentration (0.5-1.2 M) on the lithium recovery percentage and manganese concentration was studied as the response variables. According to the statistical analysis of the results and the developed models, an optimum condition ( $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 122\text{ min}$  and oxalic acid concentration of  $1.1\text{ M}$ ) was suggested and verified experimentally, resulting in the lithium recovery of about 95% and  $\text{Mn}^{2+}$  concentration of about  $110\text{ mg/L}$ .

**Keywords:** Recycling, Spent Li-ion battery, Selective dissolution, Design of experiments, Oxalic acid.

## ۱- مقدمه

پیشرفت سریع فناوری و نیاز روزافزون تجهیزات امروزی به باتری‌های قابل شارژ به‌عنوان منبع تأمین انرژی، در سالیان اخیر نگرانی‌های زیادی را در رابطه با مشکلات ناشی از دفع باتری‌های مستعمل موجب شده است. در میان باتری‌های قابل شارژ، باتری‌های لیتیم-یون با توجه به ویژگی‌های منحصر به‌فرد نظیر عمر مفید طولانی، ظرفیت بالا، دمای کارکرد بالا و زمان شارژ کوتاه مورد توجه بسیاری از صنایع قرار گرفته‌اند. از این‌رو امروزه در بسیاری از وسایل الکترونیکی مانند گوشی تلفن همراه، لپ‌تاپ‌ها، تبلت‌ها و همچنین به‌تازگی به‌عنوان منبع ذخیره انرژی در اتومبیل‌ها و موتورسیکلت‌ها از این باتری‌ها استفاده می‌شود [۱ و ۲]. ژنگ و همکاران [۳] در گزارش خود به این نکته اشاره کرده‌اند که چنانچه روند افزایش تقاضا و تولید این باتری‌ها به همین منوال پیش برود، تا سال ۲۰۲۸ ذخیره لیتیم موجود در کشور چین از مقدار مورد نیاز صنعت کمتر خواهد شد. تولید باتری‌های لیتیم-یون حدود ۴۰ درصد مصرف لیتیم جهان را به‌خود اختصاص می‌دهد. با توجه به منابع محدود این فلز و سایر فلزات ارزشمند دیگر مورد استفاده در این باتری‌ها نظیر کبالت، نیکل و منگنز، باتری‌های لیتیم-یون مستعمل می‌توانند به‌عنوان یک منبع ثانویه بزرگ مورد توجه قرار گیرد.

وجود فلزات ارزشمند در باتری‌های لیتیم-یون و قوانین بین‌المللی مربوط به مدیریت پسماند، سبب افزایش توجه محققان به موضوع بازیابی و بازگردانی این باتری‌ها شده است. به‌طورکلی روش‌های بازیابی این باتری‌ها به دو روش پیرومتالورژی و هیدرومتالورژی تقسیم‌بندی می‌شود. روش هیدرومتالورژی با توجه به انتشار گازهای مضر کمتر، بازیابی فلزات کامل با خلوص بالاتر و مصرف انرژی کمتر، بیشتر مورد

استقبال محققین در این زمینه قرار گرفته است [۴-۷]. فرایندهای بر مبنای روش هیدرومتالورژی معمولاً پس از مراحل اولیه دشارژ و پیاده‌سازی اجزای باتری با فروشویی مواد باتری در یک بستر اسیدی آغاز می‌شود. اولین گزارش در زمینه بازیافت باتری‌های لیتیم-یون، در سال ۲۰۰۱ میلادی توسط کانتستبیل و همکاران [۴] منتشر شده است. فرایند آنها شامل جدایش ماده فعال کاتدی از لایه آلومینیومی، انحلال ماده فعال کاتدی در سولفوریک اسید غلیظ و انجام یک مرحله ترسیب شیمیایی کبالت به صورت ترکیب هیدروکسید کبالت در pH حدود ۱۱ بوده است [۴]. در بیشتر تحقیقات، حلال مورد استفاده برای فروشویی را اسیدهای معدنی نظیر هیدروکلریک اسید، سولفوریک اسید و نیتریک اسید تشکیل داده‌اند [۸-۱۲]. استفاده از روش‌های فروشویی با استفاده از اسیدهای معدنی سه عیب عمده را به‌همراه دارد: اول اینکه در حین مرحله فروشویی با استفاده از این محلول‌ها معمولاً گازهای سمی  $\text{SO}_2$ ،  $\text{Cl}_2$  و  $\text{NO}_x$  آزاد می‌شوند. عیب دوم پساب اسیدی آنها است که در مقایسه با پساب محلول اسیدهای آلی مانند اگزالیک اسید و سیتریک اسید خطرهای زیست‌محیطی بیشتری دارند [۱۳]. حل شدن تمامی اجزای کاتد و آند در محلول فروشویی اسیدهای معدنی عیب دیگر استفاده از این محلول‌ها است، که برای جداسازی هر کدام از یون‌های حاضر در محلول باید تبدیری جداگانه با هزینه اضافی اندیشیده شود [۱۴]. این درحالی است که اگر از ابتدا فروشویی با هدف انحلال انتخابی یک عنصر انجام شود، مشکلات بعدی پالایش محلول و رسیدن به ترکیب قابل استفاده از آن عنصر کمتر خواهد بود [۱۵]. محققان برای رفع این مشکلات، استفاده از اسیدهای آلی مانند سیتریک اسید، مالیک اسید و اگزالیک اسید را پیشنهاد داده‌اند. البته طبق تحقیقات انجام شده در مورد استفاده از مالیک اسید و سیتریک

اسید، مشخص شده است که این اسیدها حتی در حضور مقدار کافی ماده احیا کننده هم توانایی انحلال کامل اکسید کبالت ( $\text{Co}_2\text{O}_3$ ) را ندارند [۱۹-۱۶].

جنوسوسان و همکاران [۱۵] در پژوهش خود مقایسه‌ای بین حلال‌های آلی مختلف انجام داده‌اند. با توجه به نتایج گزارش آنها، اگزالیک اسید لیتیم را به صورت تقریباً کامل در خود حل می‌کند. این درحالی است که کبالت به صورت ترکیب اگزالاتی  $\text{Co}_2\text{O}_3$  در پسماند حاصل از فروشویی باقی می‌ماند. لیانگ و همکاران [۱۲] به بررسی تأثیر پارامترهای مختلف بر انحلال انتخابی لیتیم با استفاده از اگزالیک اسید پرداخته‌اند. ماده کاتدی مورد استفاده در این پژوهش نیز از نوع لیتیم کبالت اکسید ( $\text{LiCoO}_2$ ) بوده است. این پژوهش به خوبی نمایانگر انتخابی عمل کردن اگزالیک اسید برای انحلال لیتیم در مقابل کبالت است. ژیانگ ژنگ و همکاران [۲۰] در گزارش خود با استفاده از روش طراحی آزمایش، در مورد بهینه‌سازی شرایط فروشویی ماده کاتدی توسط اگزالیک اسید تحقیق کرده‌اند. ماده کاتدی مورد استفاده در آزمایش‌های آنها نیز از نوع  $\text{LiCoO}_2$  بوده است. شرایط بهینه به صورت دمای ۹۵ درجه سانتی‌گراد، زمان ۱۵۰ دقیقه، چگالی پالپ ۱۵ گرم بر لیتر، دور همزن ۴۰۰ دور بر دقیقه و غلظت اگزالیک اسید یک مولار بوده، و تحت این شرایط حدود ۹۷ درصد کبالت به صورت اگزالات کبالت و ۹۸ درصد لیتیم به شکل محلول بازیابی شده است.

بیشتر تحقیقات انجام شده در زمینه استفاده از محلول‌های با خاصیت انحلال انتخابی لیتیم، روی کاتد از جنس  $\text{LiCoO}_2$  متمرکز بوده و مواد کاتدی دیگر نظیر  $\text{LiFePO}_4$ ،  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  و  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_6$  کمتر مدنظر قرار گرفته‌اند. یکی از مواد کاتدی که به تازگی در بسیاری از باتری‌های لیتیم-یون مورد استفاده واقع شده است، ترکیب  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  است [۷، ۱۴ و ۲۱]. هدف از انجام این پژوهش، بازیابی لیتیم از باتری‌های لیتیم-یون مستعمل با ماده کاتدی  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  با استفاده از روش هیدرومتالورژی بوده است. در این راستا، انحلال لیتیم توسط اگزالیک اسید تحت

تأثیر متغیرهای دما، زمان و غلظت اسید با استفاده از روش طراحی آماری آزمایش‌ها مورد پژوهش قرار گرفت و شرایط بهینه انحلال به کمک مدل رویه پاسخ حاصل از تجزیه و تحلیل آماری نتایج تعیین شد. انتخاب اگزالیک اسید بر این اساس صورت گرفت که لیتیم اگزالات، بر خلاف اگزالات سایر فلزات محتوی ماده کاتدی، از حلالیت مناسبی برخوردار است. در این تحقیق همچنین از تأثیر مثبت آسیاکاری ماده کاتدی برای بهبود انحلال لیتیم کمک گرفته شد.

## ۲- مواد و روش تحقیق

در این پژوهش از باتری‌های لیتیم-یون (ساخت کارخانه صبا باتری) از نوع  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  که اختصاراً به NMC معروف هستند، استفاده شد. همچنین از سدیم هیدروکسید صنعتی (۹۹ درصد) محصول ایران، اگزالیک اسید صنعتی (۹۹/۶ درصد) محصول چین، هیدروکلریک اسید ۳۷ درصد آزمایشگاهی محصول صنایع شیمیایی دکتر مجللی، نیتریک اسید ۶۵ درصد آزمایشگاهی محصول صنایع شیمیایی دکتر مجللی و آب مقطر دوبار تقطیر استفاده شد.

تمامی آنالیزهای عنصری محلول‌ها با استفاده از دستگاه جذب اتمی  $\Sigma^2$  GBC-Avanta انجام گرفت. همچنین مشخصه‌یابی فازی مواد اولیه و رسوبات مراحل مختلف با استفاده از آنالیز الگوی پراش پرتو ایکس<sup>۲</sup> و با استفاده از دستگاه X'Pert Philips تعیین شد.

پس از دشارژ<sup>۳</sup> و پیاده‌سازی<sup>۴</sup> کامل باتری‌ها، کاتدهای نواری شکل با استفاده از یک خردکن دستی تا اندازه زیر ۵×۵ میلی‌متر مربع ریز شدند. از ماده کاتدی برای آنالیز فازی و عنصری نمونه‌برداری شد. برای آنالیز عنصری، نمونه به مدت چهار ساعت در تیزاب سلطانی هضم شد و سپس برای آنالیز جذب اتمی آماده‌سازی شد. شکل (۱) مراحل پیاده‌سازی اجزای یک باتری از این نوع را نشان می‌دهد.

ماده کاتدی خرد شده، سپس برای انحلال انتخابی آلومینیوم توسط محلول سدیم هیدروکسید در شرایط ثابت غلظت سدیم



(ج)



(ب)



(الف)

شکل ۱- مراحل پیاده‌سازی اجزای سلول‌های لیتیم- یون: (الف) یک نمونه سلول باتری قبل از عملیات پیاده‌سازی، (ب) سلول‌های باتری بعد از بریدن محفظه فولادی و خارج کردن محتویات آن و (ج) محتویات باتری شامل آند، کاتد، جداکننده و محفظه فولادی

مربوط به نقاط محوری (با ضریب آلفای  $1/68$ ) و پنج آزمایش تکراری مربوط به نقطه مرکزی انجام شد. با توجه به اینکه تصادفی کردن ترتیب انجام آزمایش‌ها نقش مهمی در کاهش اثرگذاری خطا بر نتایج دارد، آزمایش‌ها از ترتیب استاندارد خارج و به صورت تصادفی اجرا شدند.

از آزمایش‌های اولیه انحلال ماده کاتدی در اگزالیک اسید همچنین مشخص شد که نیکل و کبالت به‌طور کامل رسوب می‌کنند اما محلول حاصل، بسته به شرایط، دارای مقداری منگنز است. لذا در کنار انحلال حداکثری لیتیم که هدف اصلی این پژوهش بود، حضور حداقلی منگنز در محلول نیز به‌عنوان هدف فرعی در نظر گرفته شد. بنابراین در تحلیل‌های آماری از درصد بازیابی لیتیم به‌عنوان پاسخ اول و از غلظت منگنز محلول به‌عنوان پاسخ دوم استفاده شد. در نهایت بهینه‌سازی هم‌زمان دو پاسخ با بیشینه کردن درصد بازیابی لیتیم و کمینه کردن غلظت منگنز انجام گرفت. همه آزمایش‌های فروشویی با اگزالیک اسید در یک راکتور شیشه‌ای و با حجم محلول  $200$  میلی‌لیتر انجام شدند. شرایط ثابت برای آزمایش‌های این مرحله عبارت بودند از دور همزن  $300$  دور بر دقیقه و چگالی پالپ  $50$  گرم بر لیتر روند نمای شکل (۲) مراحل تجربی انجام شده در این پژوهش را نشان می‌دهد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- مشخصه‌یابی ماده اولیه

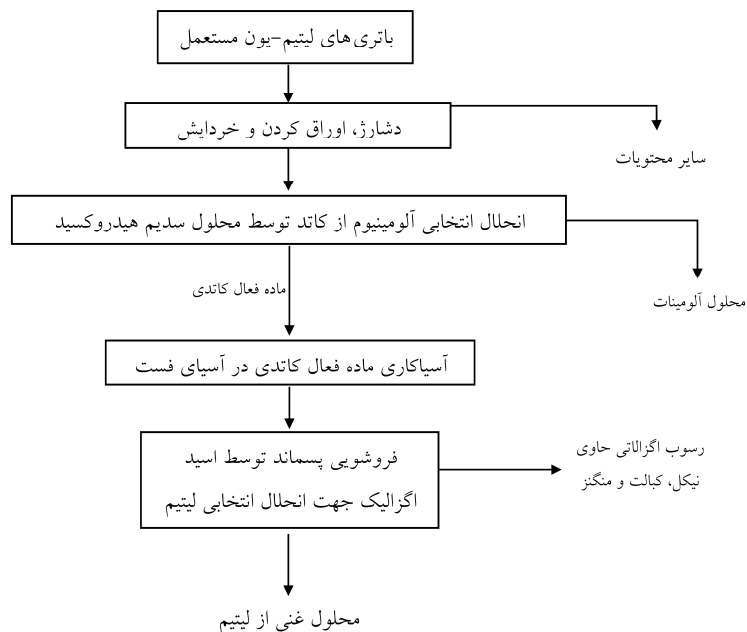
هر سلول باتری لیتیم- یون حدود  $40$  گرم وزن دارد که نیمی از

هیدروکسید  $2/5$  مولار، دمای محیط، چگالی پالپ  $100$  گرم بر لیتر، زمان دو ساعت و دور همزن  $300$  دور بر دقیقه مورد عمل قرار گرفت. پسماند حاصل از این مرحله که همان ماده فعال کاتدی است، جهت انحلال در اگزالیک اسید جمع‌آوری شد. با توجه به اینکه اگزالیک اسید توانایی انحلال انتخابی لیتیم را داراست، از این‌رو این اسید به‌عنوان عامل لیچینگ در این پژوهش انتخاب شد. براساس منابع موجود [۲۲]، اگزالات‌های نیکل و کبالت در آب نامحلولند (حل‌شوندگی  $1/28 \times 10^{-9}$  و  $8/69 \times 10^{-9}$  گرم بر لیتر در دمای محیط)، در حالی که حل‌شوندگی منگنز برابر با  $8/59 \times 10^{-2}$  و برای لیتیم برابر  $10/90$  گرم بر لیتر است.

ماده کاتدی آلومینیوم‌زدایی شده قبل از ورود به مرحله فروشویی توسط اگزالیک اسید به مدت  $15$  دقیقه توسط آسیای فست‌میل خرد شد. بررسی‌های مرحله انحلال در اگزالیک اسید با به‌کارگیری متدولوژی طراحی آماری آزمایش‌ها انجام شد. انتخاب روش طراحی آزمایش‌ها به هدف کشف اثرات تکی و متقابل متغیرها و نیز بهینه‌سازی فرایند صورت گرفت. بر مبنای آزمایش‌های مقدماتی انجام شده متغیرهای آزمایش و سطوح آنها تعیین شد. این آزمایش‌ها همچنین نشان دادند که بستگی متغیرهای پاسخ به پارامترها خطی نیست، لذا از طرح مرکب مرکزی<sup>۵</sup> که یکی از طرح‌های موسوم به رویه پاسخ<sup>۶</sup> است استفاده شد. جدول (۱) متغیرها و سطوح مورد بررسی توسط این طرح را نشان می‌دهد. بر این اساس تعداد  $19$  آزمایش شامل هشت آزمایش مربوط به نقاط فاکتوریل، شش آزمایش

جدول ۱- متغیرهای ورودی طرح مرکب مرکزی و سطوح انتخاب شده

| متغیر آزمایش                    | نماد | سطوح  |     |      |     |       |
|---------------------------------|------|-------|-----|------|-----|-------|
|                                 |      | -۱/۶۸ | -۱  | ۰    | +۱  | +۱/۶۸ |
| دما (درجه سانتی‌گراد)           | A    | ۲۹/۷۷ | ۴۰  | ۵۵   | ۷۰  | ۸۰/۲۳ |
| زمان (دقیقه)                    | B    | ۱۲/۸۷ | ۳۵  | ۶۷/۵ | ۹۰  | ۱۲۲   |
| غلظت اگزالیک اسید (مول بر لیتر) | C    | ۰/۲۶  | ۰/۵ | ۰/۸۵ | ۱/۲ | ۱/۴۳  |



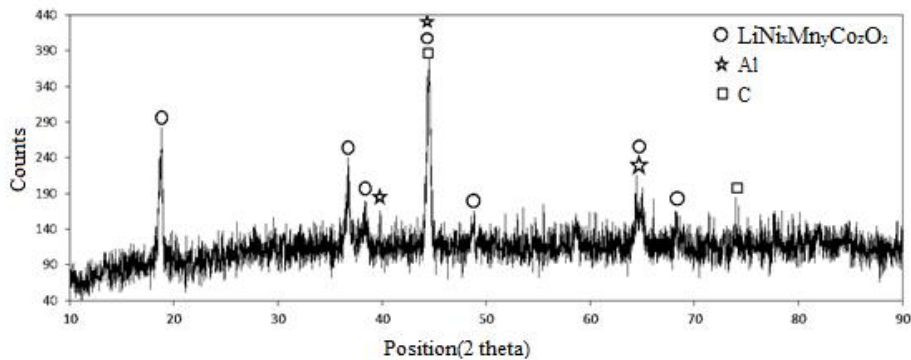
شکل ۲- روند نمای فرایند انجام شده در این پژوهش جهت بازیابی لیتیم از باتری‌های لیتیم-یون استفاده شده

قوی، طبق نمودار پوریه سیستم  $Al-H_2O$ ، به شکل یون آلومینات  $[Al(OH)_4]^-$  امکان‌پذیر است. از آنالیز محلول حاصل معلوم شد که همراه با آلومینیوم، لیتیم نیز به میزان کمتر از ۱۰ درصد حل می‌شود، در حالی که درصد انحلال عناصر نیکل، منگنز و کبالت عملاً صفر است. با توجه به این موضوع که ماده کاتدی در واقع شبکه‌ای از محلول جامد اکسیدهای منگنز، نیکل و کبالت است، حل نشدن این فلزات دور از انتظار نیست [۱۱]. اما جای طرح این سؤال باقی است که چرا عنصر لیتیم که درون موقعیت‌های خالی این شبکه قرار گرفته بر خلاف این فلزات می‌تواند حل شود. علت این امر را می‌توان به این موضوع نسبت داد که لیتیم در حین فرایند شارژ و دشارژ بین کاتد و آند

این جرم متعلق به کاتد است. شکل (۳) الگوی پراش پرتو ایکس نمونه کاتد مورد استفاده در این پژوهش را نشان می‌دهد. همان‌طور که از این شکل مشخص است، با توجه به تحلیل انجام شده ماده کاتدی مورد استفاده حاوی کبالت، نیکل و منگنز و از نوع  $LiNi_xMn_yCo_zO_2$  است. جدول (۲) تجزیه عنصری ماده کاتدی باتری را نشان می‌دهد.

### ۳-۲- حذف آلومینیوم توسط محلول سدیم هیدروکسید

فروشویی کاتد در محلول سدیم هیدروکسید به هدف حذف آلومینیوم انجام شد. تحت این شرایط آلومینیوم به‌طور کامل از کاتد جدا و در محلول حل شد. انحلال آلومینیوم در محیط قلیایی



شکل ۳- الگوی پراش اشعه ایکس ماده کاتدی اولیه

جدول ۲- ترکیب عنصری نمونه ماده کاتدی مورد استفاده (بر اساس آنالیز جذب اتمی)

| عنصر      | لیتیم | آلومینیوم | منگنز | کبالت | نیکل  |
|-----------|-------|-----------|-------|-------|-------|
| درصد وزنی | ۶/۹   | ۸/۵       | ۱۴/۶۹ | ۱۵/۶۵ | ۲۷/۰۱ |

افزایش ۳۵ درصدی بازیابی لیتیم را بیشتر می‌توان به افزایش سطح تماس ماده کاتدی با محلول آگزالیک اسید نسبت داد. در کاتدهای با ساختار لایه‌ای، لیتیم به صورت یک در میان در لایه‌های ساختار اکسیدها حضور دارد [۲۳]. آسیاکاری ماده کاتدی قبل از فروشویی سبب کاهش اندازه ذرات و افزایش سطح دسترسی حلال به لیتیم و در نتیجه افزایش چشمگیر بازیابی لیتیم می‌شود. شکل (۴) همچنین نشان می‌دهد که افزایش زمان آسیاکاری از ۱۵ به ۳۰ دقیقه تأثیر چندانی در افزایش بازیابی لیتیم نداشته است. از این رو، برای ادامه کار ماده کاتدی آلومینیوم‌زدایی شده به مدت ۱۵ دقیقه آسیاکاری شد. توزیع دانه‌بندی ماده آسیاکاری شده نشان داد که میانگین اندازه ذرات ماده آسیاکاری شده به دست آمده حدود ۵۷ میکرومتر بوده است. همچنین آنالیز عنصری حاصل از جذب اتمی نمونه ماده کاتدی آلومینیوم‌زدایی شده در جدول (۳) ارائه شده است.

### ۳-۳-۲- آزمایش‌های طرح مرکب مرکزی برای انحلال لیتیم از ماده کاتدی در آگزالیک اسید

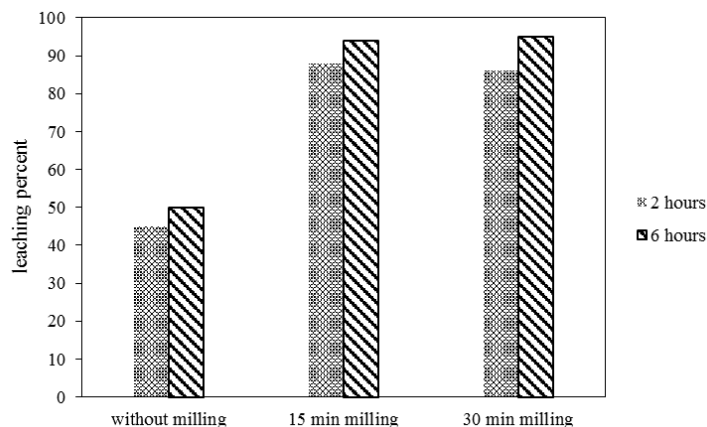
جدول (۴) شرایط آزمایش‌های طرح مرکب مرکزی انجام شده در این پژوهش را به همراه مقادیر پاسخ عملی و پیش‌بینی شده

در حال انتقال است و این ورود و خروج پس از مدتی سبب تجمع مقادیری از لیتیم روی سطح کاند می‌شود. البته آلودگی کاند به الکترولیت که شامل ترکیبات لیتیومی ( $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ) است هم ممکن است دلیل دیگری بر حضور لیتیم در محلول باشد [۱۱]. به هر حال، مقداری از لیتیم می‌تواند در معرض تماس مستقیم با محلول فروشویی قرار گیرد و این تماس سبب حل شدن لیتیم در محلول می‌شود.

### ۳-۳-۳- فروشویی ماده کاتدی آلومینیوم‌زدایی شده توسط آگزالیک اسید

#### ۳-۳-۳-۱- آسیاکاری ماده کاتدی آلومینیوم‌زدایی شده

از آزمایش‌های اولیه مشخص شد که برای رسیدن به بازیابی‌های قابل قبول لیتیم، ماده فعال کاتدی قبل از فروشویی با آگزالیک اسید حتماً باید آسیا شود. اثر آسیاکاری بر بازیابی لیتیم در نمودار شکل (۴) نشان داده شده است. همان‌طور که از شکل مشخص است، آسیاکاری نمونه تأثیر بسزایی بر بازیابی انحلال لیتیم داشته است، به طوری که با تنها ۱۵ دقیقه آسیاکاری، درصد بازیابی لیتیم پس از دو ساعت انحلال از حدود ۴۵ درصد به حدود ۸۰ درصد افزایش پیدا کرد.



شکل ۴- اثر آسیاکاری ماده کاتدی بر درصد انحلال لیتیم در شرایط غلظت اگزالیک اسید ۱/۵ مولار و دمای ۸۰ درجه سانتی گراد.

جدول ۳- ترکیب عنصری ماده کاتدی آلومینیوم زدایی شده (بر اساس آنالیز جذب اتمی)

| عنصر      | آلومینیوم | لیتیم | منگنز | کبالت | نیکل |
|-----------|-----------|-------|-------|-------|------|
| درصد وزنی | ۰/۲۵      | ۶     | ۱۶/۶  | ۱۸/۲۵ | ۲۹/۲ |

محلول هستند نشان می دهند:

$$R_{Li} (\%) = 73/47 + 15/24A + 7/37B + 12/89C + 5/25AC - 5/5A^2 - 3/14B^2 - 6/78C^2 \quad (1)$$

$$C_{Mn} (mg/L) = 844/7 - 289/9A - 185/3B - 103/8C - 108/5AB + 138/8A^2 - 117/9C^2 \quad (2)$$

برای بررسی کیفیت مدل‌ها از نمودارهای شکل (۵) می‌توان کمک گرفت. شکل (۵-الف) و (۵-ج) که در آنها مقادیر باقی‌مانده‌های مدل (تفاضل مقادیر مشاهده شده و پیش‌بینی شده) در برابر ترتیب تصادفی رسم شده‌اند، نشان می‌دهند که باقی‌مانده‌ها مستقل از یکدیگرند و از الگوی مشخصی پیروی نمی‌کنند. همچنین توزیع مقادیر باقی‌مانده‌ها در شکل‌های (۵-ب) و (۵-د) نشان‌دهنده نرمال بودن آنها است که شرط مهمی برای کیفیت مدل است. به‌علاوه، مقادیر ضریب تشخیص تعدیل شده<sup>۷</sup> و نابرازندگی<sup>۸</sup> نشان می‌دهند که مدل‌ها از اعتبار مناسبی برخوردارند. در صورتی که در تجزیه و تحلیل واریانس یک مدل مقدار نابرازندگی کمتر از ده درصد باشد، مدل انطباق خوبی با داده‌های تجربی دارد تجربی دارد و می‌تواند پیش‌بینی مناسبی را در اختیار قرار

توسط مدل برای درصد بازیابی لیتیم و غلظت منگنز در محلول نشان می‌دهد. این جدول ترتیب اجرای آزمایش‌ها را در کنار ترتیب استاندارد نشان می‌دهد که تأکیدی بر ویژگی تصادفی بودن طرح آزمایش به هدف کاهش اثرگذاری خطا بر نتایج دارد.

### ۳-۳-۳- بررسی‌های آماری

با وارد کردن مقادیر پاسخ محاسبه شده از نتایج آنالیز محلول برای تمامی آزمایش‌ها در نرم‌افزار Design Expert (ویرایش ۷) نتایج مورد تجزیه و تحلیل واریانس قرار گرفت و برای هر یک از پاسخ‌ها یک مدل درجه دوم بر داده‌ها برازش شد. در جدول (۵) نتایج تحلیل واریانس برای پاسخ درصد بازیابی لیتیم و پاسخ غلظت منگنز در محلول ارائه شده است. با توجه به مقادیر احتمال  $p$  و با در نظر گرفتن سطح معناداری ۰/۰۵، عوامل معنی‌دار ( $p < 0/05$ ) شناسایی و با حذف عوامل غیرمعنی‌دار ( $p > 0/05$ ) مدل‌ها پالایش شدند. روابط (۱) و (۲) مدل‌های پالایش شده را برای حالت کد شده که در واقع همان معادلات رویه پاسخ برای درصد بازیابی لیتیم و غلظت منگنز

جدول ۴- نتایج آزمایش‌های فروشویی ماده کاندی در اگزالیک اسید در قالب طرح مرکب مرکزی

| غلظت منگنز در محلول<br>(میلی‌گرم بر لیتر) |      | بازیابی لیتیم (درصد) |      | متغیرهای آزمایش                    |                 |                          | شماره آزمایش  |                    |
|---|------|----------------------|------|------------------------------------|-----------------|--------------------------|---------------|--------------------|
| مدل                                       | عملی | مدل                  | عملی | غلظت اگزالیک اسید<br>(مول بر لیتر) | زمان<br>(دقیقه) | دما<br>(درجه سانتی‌گراد) | ترتیب<br>اجرا | ترتیب<br>استاندارد |
| ۱۳۳۵                                      | ۱۴۳۸ | ۲۷/۸                 | ۳۱/۳ | ۰/۵۰                               | ۳۵              | ۴۰                       | ۲             | ۱                  |
| ۹۷۳                                       | ۱۱۰۲ | ۴۷/۷                 | ۴۸/۳ | ۰/۵۰                               | ۳۵              | ۷۰                       | ۱۸            | ۲                  |
| ۱۱۸۲                                      | ۱۲۴۸ | ۴۲/۵                 | ۴۳/۱ | ۰/۵۰                               | ۱۰۰             | ۴۰                       | ۱۲            | ۳                  |
| ۳۸۵                                       | ۳۷۹  | ۶۲/۵                 | ۵۸/۸ | ۱/۵۰                               | ۱۰۰             | ۷۰                       | ۵             | ۴                  |
| ۱۱۲۸                                      | ۱۲۴۱ | ۴۳/۰                 | ۴۳/۰ | ۱/۲۰                               | ۳۵              | ۴۰                       | ۷             | ۵                  |
| ۷۶۵                                       | ۵۸۳  | ۸۴/۰                 | ۷۹/۳ | ۱/۲۰                               | ۳۵              | ۷۰                       | ۱۶            | ۶                  |
| ۹۴۷                                       | ۱۱۵۱ | ۵۷/۸                 | ۵۵/۴ | ۱/۲۰                               | ۱۰۰             | ۴۰                       | ۴             | ۷                  |
| ۱۷۸                                       | ۱۵۸  | ۹۸/۸                 | ۹۳/۸ | ۱/۲۰                               | ۱۰۰             | ۷۰                       | ۹             | ۸                  |
| ۱۷۲۴                                      | ۱۴۹۷ | ۳۲/۲                 | ۲۹/۹ | ۰/۸۵                               | ۶۷/۵            | ۳۰                       | ۱۵            | ۹                  |
| ۷۴۹                                       | ۸۴۲  | ۸۳/۵                 | ۸۹/۷ | ۰/۸۵                               | ۶۷/۵            | ۸۰                       | ۱۳            | ۱۰                 |
| ۱۱۵۶                                      | ۱۲۴۷ | ۵۲/۱                 | ۵۱/۱ | ۰/۸۵                               | ۱۲/۸            | ۵۵                       | ۱             | ۱۱                 |
| ۵۳۳                                       | ۵۹۲  | ۷۶/۹                 | ۸۱/۸ | ۰/۸۵                               | ۱۲۲/۱           | ۵۵                       | ۱۱            | ۱۲                 |
| ۶۸۵                                       | ۵۵۷  | ۳۲/۶                 | ۳۰/۶ | ۰/۲۶                               | ۶۷/۵            | ۵۵                       | ۱۰            | ۱۳                 |
| ۳۳۶                                       | ۳۳۰  | ۷۵/۹                 | ۸۱/۸ | ۱/۴۴                               | ۶۷/۵            | ۵۵                       | ۱۷            | ۱۴                 |
| ۸۴۴                                       | ۸۷۳  | ۷۳/۴                 | ۶۹/۴ | ۰/۸۵                               | ۶۷/۵            | ۵۵                       | ۳             | ۱۵                 |
| ۸۴۴                                       | ۸۱۰  | ۷۳/۴                 | ۷۶/۱ | ۰/۸۵                               | ۶۷/۵            | ۵۵                       | ۸             | ۱۶                 |
| ۸۴۴                                       | ۸۴۰  | ۷۳/۴                 | ۷۲/۱ | ۰/۸۵                               | ۶۷/۵            | ۵۵                       | ۶             | ۱۷                 |
| ۸۴۴                                       | ۷۲۴  | ۷۳/۴                 | ۷۴/۸ | ۰/۸۵                               | ۶۷/۵            | ۵۵                       | ۱۹            | ۱۸                 |
| ۸۴۴                                       | ۷۱۲  | ۷۳/۴                 | ۷۴/۰ | ۰/۸۵                               | ۶۷/۵            | ۵۵                       | ۱۴            | ۱۹                 |

کمترین تأثیر مربوط به متغیر زمان است. علامت و بزرگی ضرایب معادله (۱) نشان‌دهنده این نکته است و به آن معنی است که برای رسیدن به بازیابی‌های بالای لیتیم نیازی به زمان‌های طولانی (حد بالای گستره مورد بررسی برای متغیر زمان) نیست. عوامل تأثیرگذارتر به ترتیب اهمیت دما و سپس غلظت اگزالیک اسید هستند. همان‌طور که در شکل نیز مشخص است، با افزایش دما درصد بازیابی لیتیم از حدود ۵۲ به ۸۰ درصد افزایش می‌یابد. از این بستگی نسبتاً بزرگ سرعت انحلال به دما این‌طور استنباط می‌شود که واکنش اگزالاتی شدن

دهد. همچنین هرچه مقدار ضریب تشخیص پیش‌بینی شده و تعدیل شده به هم نزدیک‌تر باشد، اعتبار مدل بالاتر می‌رود.

### ۳-۳-۴- بررسی اثرات تکی

در شکل (۶) نمودارهای اثر تکی هر یک از متغیرها بر درصد بازیابی لیتیم در شرایطی که بقیه متغیرها در مقدار میانی (نقطه مرکزی) قرار دارند رسم شده است. با نگاه به این نمودارها می‌توان به چگونگی تأثیر تکی متغیرها بر پاسخ درصد بازیابی لیتیم پی برد. با اینکه هر سه متغیر تأثیر مثبتی روی پاسخ دارند،



جدول ۵- جدول تجزیه و تحلیل واریانس برای پاسخ‌های درصد بازیابی لیتیم و غلظت منگنز در محلول

| احتمال p | آماره F | غلظت منگنز در محلول (C <sub>min</sub> ) / میلی گرم بر لیتر |            | غلظت منگنز در محلول (C <sub>max</sub> ) / میلی گرم بر لیتر |            | مجموع مربعات (×۱۰ <sup>۵</sup> ) | درجه آزادی | میانگین مربعات (×۱۰ <sup>۵</sup> ) | مجموع مربعات (×۱۰ <sup>۵</sup> ) | احتمال p | آماره F | بازیابی لیتیم (R <sub>lit</sub> ) / درصد |       | منبع                   |
|----------|---------|--|------------|--|------------|----------------------------------|------------|------------------------------------|----------------------------------|----------|---------|--|-------|------------------------|
|          |         | میانگین مربعات (×۱۰ <sup>۵</sup> )                         | درجه آزادی | میانگین مربعات (×۱۰ <sup>۵</sup> )                         | درجه آزادی |                                  |            |                                    |                                  |          |         | مجموع مربعات (×۱۰ <sup>۵</sup> )         | منبع  |                        |
| ۰/۰۰۰۱<  | ۱۷/۷    | ۲/۷  | ۹          | ۲۴/۷   | ۰/۰۰۰۱<    | ۳۵/۲                             | ۹          | ۸۱۶                                | ۳۵/۷                             | ۰/۰۰۰۱<  | ۳۵/۲    | ۹  | ۳۵/۷  | مدل                    |
| ۰/۰۰۰۱<  | ۷۴/۱    | ۱۱/۴   | ۱          | ۱۱/۴   | ۰/۰۰۰۱<    | ۱۳۶/۸                            | ۱          | ۳۱۷۲                               | ۳۱۷/۲                            | ۰/۰۰۰۱<  | ۱۳۶/۸   | ۱  | ۳/۱۷  | A                      |
| ۰/۰۰۰۰۴  | ۳۰/۲    | ۴/۶  | ۱          | ۴/۶  | ۰/۰۰۰۰۳    | ۳۲/۰۰                            | ۱          | ۷۴۱                                | ۰/۷۴۱                            | ۰/۰۰۰۰۳  | ۳۲/۰۰   | ۱  | ۰/۷۴۱ | B                      |
| ۰/۰۱۳۱   | ۹/۴۹    | ۱/۴  | ۱          | ۱/۴  | ۰/۰۰۰۱<    | ۹۷/۹۰                            | ۱          | ۲۲۶۹                               | ۲/۲۶۹                            | ۰/۰۰۰۱<  | ۹۷/۹۰   | ۱  | ۲/۲۶۹ | C                      |
| ۰/۰۳۵۸   | ۶/۰۸    | ۰/۹۴   | ۱          | ۰/۹۴   | ۰/۰۰۰۱<    | ۰/۰۰۰۴                           | ۱          | ۰/۰۹۹                              | ۰/۰۹۹                            | ۰/۰۰۰۱<  | ۰/۰۰۰۴  | ۱  | ۰/۰۹۹ | AB                     |
| ۰/۲۳۷۱   | ۱/۶۰    | ۰/۲۴   | ۱          | ۰/۲۴   | ۰/۰۰۱۳     | ۹/۵۲                             | ۱          | ۲۲۰                                | ۰/۲۲۰                            | ۰/۰۰۱۳   | ۹/۵۲    | ۱  | ۰/۲۲۰ | AC                     |
| ۰/۲۸۷۵   | ۱/۲۷    | ۰/۱۹   | ۱          | ۰/۱۹   | ۰/۰۷۳      | ۰/۱۱                             | ۱          | ۲/۷۳                               | ۰/۰۰۰۲                           | ۰/۰۷۳    | ۰/۱۱    | ۱  | ۰/۰۰۲ | BC                     |
| ۰/۰۰۰۱۸  | ۱۹/۱    | ۲/۹۶   | ۱          | ۲/۹  | ۰/۰۰۰۲     | ۱۷/۸۰                            | ۱          | ۴۱۲                                | ۰/۴۱۲                            | ۰/۰۰۰۲   | ۱۷/۸۰   | ۱  | ۰/۴۱۲ | A <sup>۲</sup>         |
| ۰/۱۱۳۵   | ۳/۰۷    | ۰/۴۷   | ۱          | ۰/۴۷   | ۰/۰۰۰۳     | ۵۰/۸۱                            | ۱          | ۱۳۴                                | ۰/۱۳۴                            | ۰/۰۰۰۳   | ۵۰/۸۱   | ۱  | ۰/۱۳۴ | B <sup>۲</sup>         |
| ۰/۰۱۰۱   | ۱۰/۵    | ۱/۶۲   | ۱          | ۱/۶  | ۰/۰۰۰۶     | ۱۷/۰۵                            | ۱          | ۶۲۷                                | ۰/۶۲۷                            | ۰/۰۰۰۶   | ۱۷/۰۵   | ۱  | ۰/۶۲۷ | C <sup>۲</sup>         |
| ۰/۰۰۷۹   | ۴/۷۶    | ۰/۲۳   | ۵          | ۱/۱  | ۰/۰۰۰۶     | ۵/۳۹                             | ۵          | ۳۶/۳                               | ۰/۱۸۱                            | ۰/۰۰۰۶   | ۵/۳۹    | ۵  | ۰/۱۸۱ | باقی مانده             |
|          |         | ۰/۱۵   | ۹          | ۱/۳  | ۰/۰۰۰۶     | ۱۷/۰۵                            | ۹          | ۳۲/۱                               | ۰/۲۰۸                            | ۰/۰۰۰۶   | ۱۷/۰۵   | ۹  | ۰/۲۰۸ | نابرازندگی             |
|          |         | ۰/۲۳   | ۵          | ۱/۱  | ۰/۰۰۰۶     | ۵/۳۹                             | ۵          | ۳۶/۳                               | ۰/۱۸۱                            | ۰/۰۰۰۶   | ۵/۳۹    | ۵  | ۰/۱۸۱ | ضرب تشخیص              |
|          |         | ۰/۹۱   |            | ۰/۹۱   |            |                                  |            |                                    | ۰/۹۷                             |          |         |  | ۰/۹۷  | ضرب تشخیص تعدیل شده    |
|          |         | ۰/۸۶   |            | ۰/۸۶   |            |                                  |            |                                    | ۰/۹۴                             |          |         |  | ۰/۹۴  | ضرب تشخیص پیش بینی شده |
|          |         | ۰/۶۸   |            | ۰/۶۸   |            |                                  |            |                                    | ۰/۸۱                             |          |         |  | ۰/۸۱  | ضرب تشخیص پیش بینی شده |

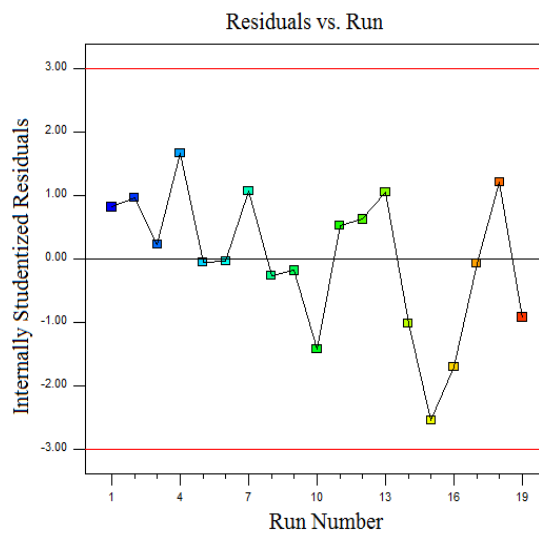
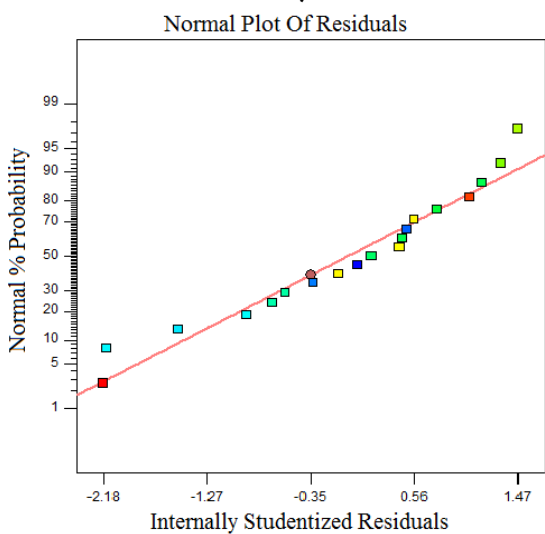
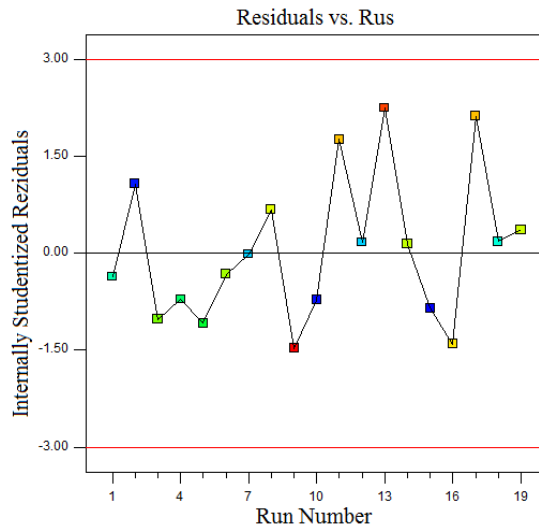
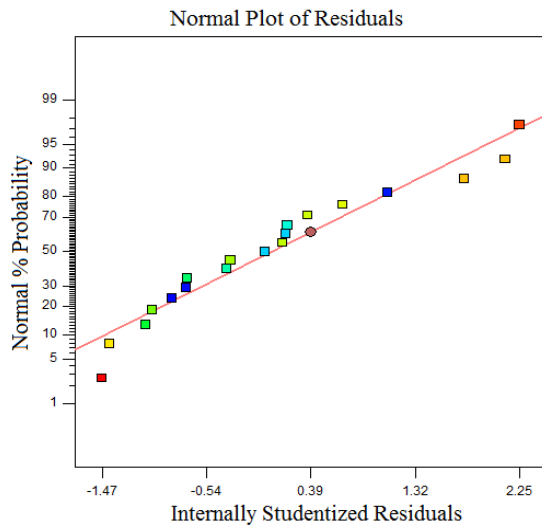
نابرازندگی: آزمون برای سنجش نیکویی برازش مدل

ضرب تشخیص: شاخصی که نشان می‌دهد چه مقدار از تغییرات پاسخ تحت تأثیر جملات مدل است.

ضرب تشخیص تعدیل شده: مقدار ضریب تشخیص با حذف جملات غیرمعمول از مدل

آماره F: آزمون مقایسه واریانس مدل با واریانس باقی مانده‌ها (هر چه بیشتر باشد نشان‌دهنده اعتبار بیشتر مدل است)

احتمال p: آزمون معنادار بودن یک عامل، در صورتی که کمتر از ۰/۰۵ باشد، عامل معنادار و در صورتی که بیشتر از ۰/۰۵ باشد غیرمعمول است.



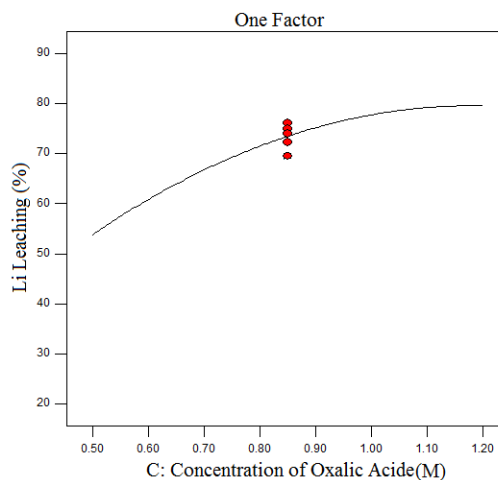
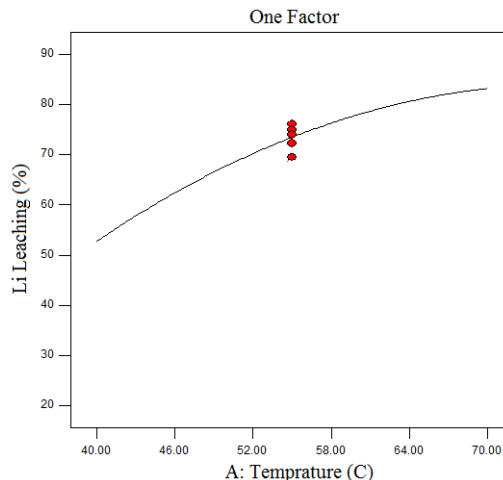
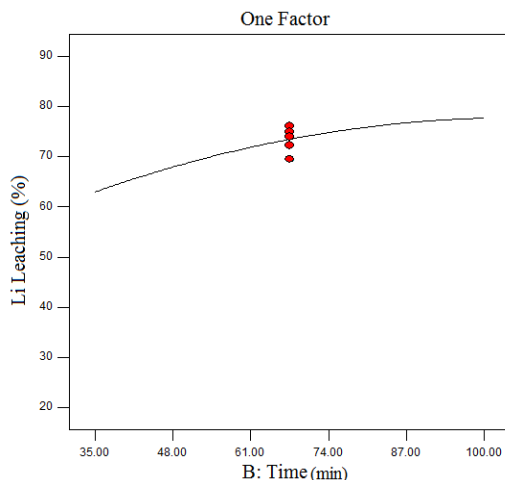
شکل ۵- الف و ب) نمودارهای بررسی کفایت مدل برای پاسخ درصد بازیابی لیتیم و ج و د) غلظت منگنز در محلول (الف و ج) نمودار توزیع احتمال نرمال باقی مانده‌ها، ب و د) نمودار مقادیر باقی مانده در برابر ترتیب انجام آزمایش

ماده کاتدی و در نتیجه تجزیه ساختار ماده فعال کاتدی باشد. به این ترتیب، با افزایش غلظت اگزالیک اسید در زمان و دمای ثابت و تجزیه بیشتر کاتد، لیتیم بیشتری در معرض تماس با محلول قرار می‌گیرد.

به‌طور مشابه، شکل (۷) نمودار اثر تکی هر یک از متغیرها بر پاسخ غلظت منگنز در محلول را در شرایطی که بقیه متغیرها در مقدار میانی قرار دارند نشان می‌دهد. با نگاهی به نمودارها

اکسیدهای کاتد (در قیاس با فرایندهای انتقال جرم) کنترل کننده فرایند انحلال بوده باشد.

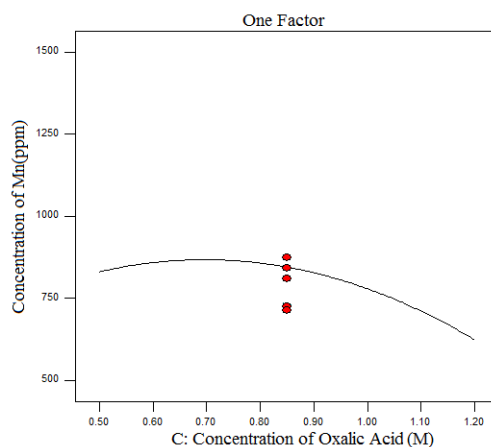
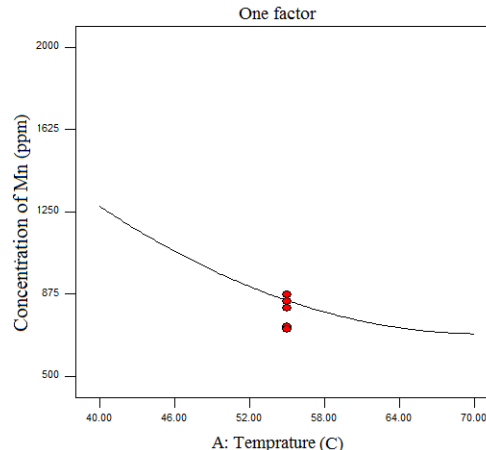
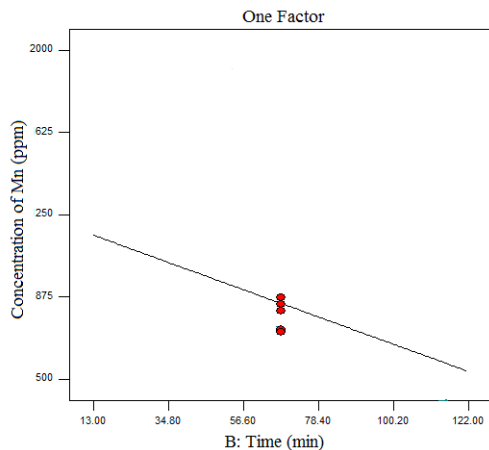
بستگی درصد بازیابی لیتیم به غلظت اگزالیک اسید نیز تا حدی شبیه به دما است. به‌طوری که با افزایش غلظت اگزالیک اسید از ۰/۵ به ۱/۲، درصد بازیابی از حدود ۵۲ به ۷۷ درصد افزایش می‌یابد. به‌نظر می‌رسد علت این امر افزایش اکتیویته آنیون اگزالات برای واکنش با اکسیدهای نیکل، کبالت و منگنز



شکل ۶- نمودار اثرات تکی متغیرها بر پاسخ درصد بازیابی لیتیم (مقدار دو متغیر دیگر در هر نمودار ثابت و روی مقدار میانی است)

(بخش ۴-۱). بنابراین می‌توان گفت که افزایش دما از یک سو سبب افزایش سرعت واکنش اکسید منگنز ماده کاتدی و رهایش یون منگنز به داخل محلول، و از سوی دیگر موجب تسریع شکل‌گیری رسوب آگزالات منگنز نامحلول می‌شود. تأثیر پارامترهای زمان و غلظت آگزالیک اسید نیز، البته با شدت کمتر، مشابه تأثیر دما است. افزایش هر یک از این دو پارامتر به کاهش غلظت منگنز محلول می‌انجامد و همان‌گونه که در بالا توضیح داده شد، این کاهش غلظت به معنای انحلال کمتر منگنز نیست، بلکه بالعکس، به مفهوم رسوب‌دهی بیشتر آگزالات منگنز است.

می‌توان اثر تکی متغیرها بر غلظت منگنز در محلول را در مقایسه با یکدیگر مشاهده کرد. البته همان‌طور که قبلاً نیز اشاره شد، مقایسه تأثیر این پارامترها با نگاهی به ضرایب مدل برازش شده (معادله ۲) نیز قابل فهم است. از بین اثرات نشان داده شده در شکل (۷) دما بیشترین تأثیر را بر پاسخ دارد. به طوری که با افزایش دما از ۴۰ به ۷۰ درجه سانتی‌گراد پاسخ غلظت منگنز در محلول از حدود ۱۲۵۰ به ۷۰۰ میلی‌گرم بر لیتر کاهش پیدا کرده است. با توجه به ناپایداری کاتیون منگنز در حضور آنیون آگزالات، کاهش غلظت منگنز در محلول مترادف با افزایش درصد منگنز در پسماند انحلال در نتیجه رسوب آگزالات منگنز است که با آنالیز فازی پسماند انحلال به اثبات رسید

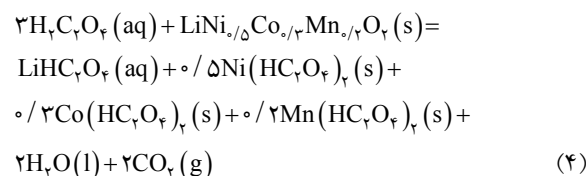
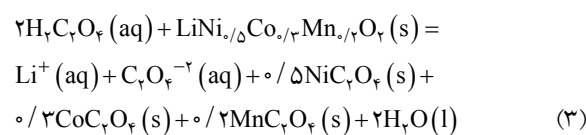


شکل ۷- نمودار اثرات تکی متغیرها بر پاسخ غلظت منگنز در محلول (مقدار دو متغیر دیگر در هر نمودار ثابت و روی مقدار میانی است)

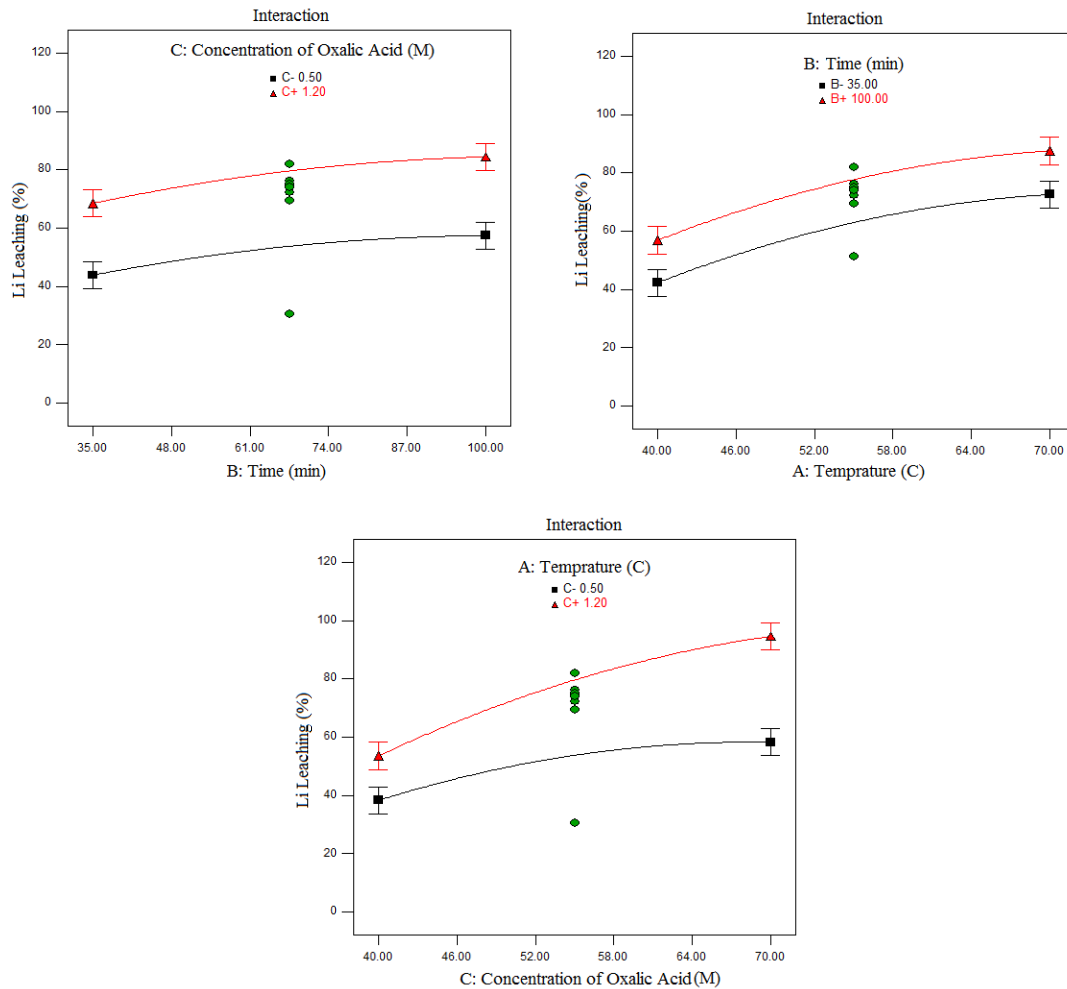
### ۳-۳-۵- بررسی اثرات متقابل

شکل (۸) نمودار اثرات متقابل پارامترهای مورد بررسی در این پژوهش را دو به دو نشان می‌دهد. بر اساس تحلیل واریانس انجام شده به کمک نرم‌افزار، اثرات دوتایی زمان-دما و زمان-غلظت با مقادیر احتمال p مساوی ۰/۹۴ و ۰/۷۳ (در سطح معناداری ۰/۰۵) معنادار نیستند. این موضوع با شیب تقریباً یکسان دو منحنی در نمودارهای مربوطه در شکل (۸) نیز قابل مشاهده است. به همین دلیل جملات مربوط به این دو اثر در مدل پالایش یافته در معادله (۱) حذف شده است. در مقابل، اختلاف قابل توجه شیب منحنی‌ها در نمودار اثر دوتایی دما-غلظت دلالت بر اهمیت این اثر دارد و بیانگر این است که

روابط (۳) و (۴) واکنش‌های احتمالی در سیستم مورد بررسی را نشان می‌دهند.



هنگامی که غلظت اگزالیک اسید بالا می‌رود، تمایل به انجام واکنش (۴) بیشتر می‌شود و ترکیبات اگزالاتی تشکیل شده از نوع فلز- هیدروژن اگزالات خواهد بود [۲۰].



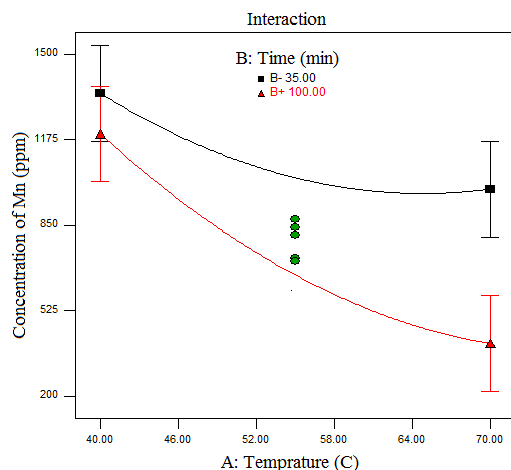
شکل ۸- نمودارهای اثرات دوتایی برای پاسخ درصد بازیابی لیتیم

تأثیرپذیری بازیابی لیتیم از دو پارامتر دما و غلظت اگزالیک اسید به‌جا نمی‌گذارد.

از بین اثرات دوتایی برای پاسخ غلظت منگنز در محلول، تنها اثر دوتایی زمان-دما معنادار تشخیص داده شد. این موضوع با توجه به موازی نبودن دو منحنی رسم شده در شکل (۹) قابل مشاهده است. در واقع اثر متقابل زمان-دما به این معنی است که شدت اثرگذاری دما بر کاهش غلظت منگنز محلول، در زمان‌های بلند بیشتر از زمان‌های کوتاه است. این مفهوم بر خلاف آنچه برای بازده لیتیم توضیح داده شد، بر اهمیت زمان بالا دلالت دارد. اثر دوتایی زمان-دما از سوی دیگر بیانگر این

غلظت اگزالیک اسید تأثیر مثبتی بر میزان اثرگذاری دما روی بازده انحلال لیتیم دارد، یعنی تأثیر فزاینده دما روی بازده انحلال لیتیم، در غلظت‌های بالاتر اگزالیک اسید بیشتر است.

معنادار نبودن دو اثر متقابل زمان-دما و زمان-غلظت اگزالیک اسید را می‌توان این‌طور توجیه کرد که فلز لیتیم با واکنش‌پذیری بسیار بالایی که دارد، در تماس با محلول اگزالیک اسید حل می‌شود. از آنجایی که دو عامل دما و غلظت اگزالیک اسید تأثیر بیشتری بر سرعت تجزیه ساختار ماده کاتدی اولیه دارند و لیتیم بعد از تجزیه ساختار ماده کاتدی به‌سرعت وارد محلول می‌شود، بنابراین افزایش زمان تأثیر قابل‌توجهی بر



شکل ۹- نمودار اثر دوتایی دما- زمان برای پاسخ غلظت منگنز در محلول

مشخص می‌کند. همان‌طور که در شکل (۱۲) مشاهده می‌شود، متغیرهای دما و غلظت آگزالیک اسید می‌بایست در حوالی حد بالای طرح فاکتوریل، و متغیر زمان در حوالی مقدار نقطه محوری اختیار شوند. همچنین، نرم‌افزار این قابلیت را دارد که با اعمال محدودیت روی متغیرها و تعریف مقادیر موردنظر برای هر یک از پاسخ‌ها که بر اساس تعریف تابع مطلوبیت صورت می‌پذیرد، شرایط بهینه را تعیین کند. جدول (۶) نقطه بهینه پیشنهادی نرم‌افزار برای رسیدن به این اهداف را نشان می‌دهد.

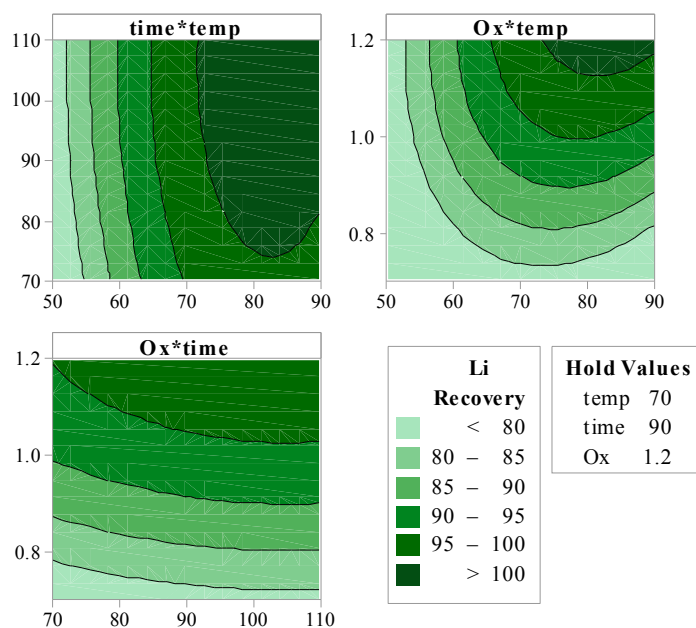
برای راستی‌آزمایی پیش‌بینی نرم‌افزار، آزمایش عملی در نقطه بهینه پیشنهادی با دو بار تکرار انجام شد که نتیجه آن در جدول (۷) درج شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، مقدار عملی درصد بازیابی لیتیم با مقدار پیش‌بینی شده توسط مدل اختلاف بسیار کمی دارند. اما این اختلاف در مورد غلظت منگنز محلول بزرگ است که با توجه به بزرگی گستره تغییرات غلظت منگنز محلول در آزمایش‌های انجام شده (مقادیر جدول ۴) دور از انتظار نیست. با وجود این، نکته حائز اهمیت این است که غلظت منگنز حاصل از آزمایش نقطه بهینه پیشنهادی مدل از کوچک‌ترین مقدار پاسخ به‌دست آمده در آزمایش‌های طرح مرکب مرکزی حدود ۳۰ درصد کمتر است. این موضوع نشان می‌دهد که عملکرد رویه پاسخ در تعیین موقعیت نقطه بهینه با موفقیت همراه بوده است.

نکته است که تشکیل رسوب آگزالات منگنز پس از انحلال منگنز در آگزالیک اسید فرایندی وابسته به دما است و در زمان‌های بالاتر با سرعت بیشتری اتفاق می‌افتد. با افزایش زمان، یون‌های منگنز بیشتری وارد محلول می‌شود، و افزایش غلظت یون منگنز سبب تمایل بیشتر به تشکیل ترکیب آگزالات منگنز می‌شود.

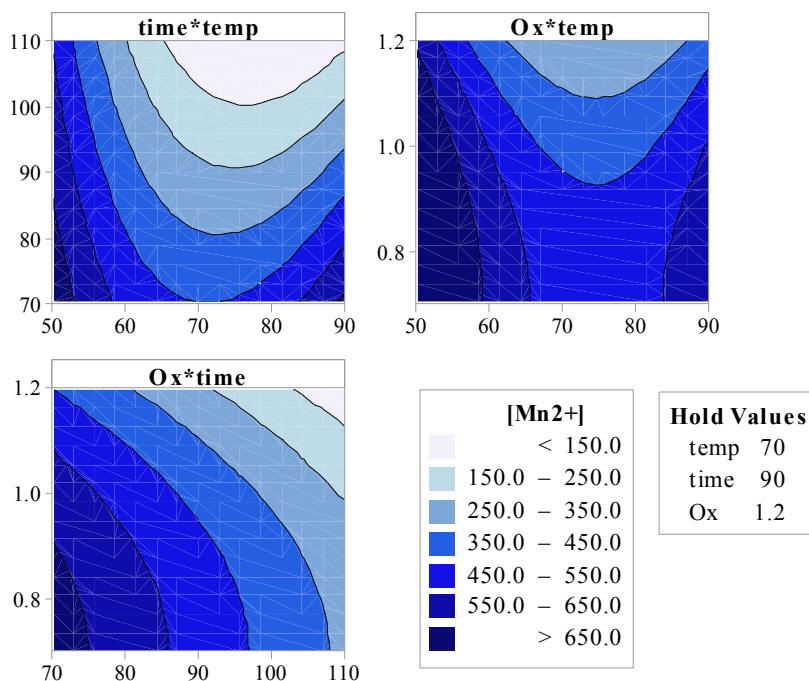
#### ۴- بهینه‌سازی هم‌زمان پاسخ‌ها

به‌کمک مدل‌های به‌دست آمده برای هر یک از پاسخ‌ها (روابط ۱ و ۲) می‌توان نمودارهای کران‌نما<sup>۹</sup> (خطوط هم‌تراز) را رسم کرد. این نمودارها برای پاسخ درصد بازیابی لیتیم و پاسخ غلظت منگنز به ترتیب در شکل (۱۰) و (۱۱) ارائه شده‌اند. به‌کمک هر نمودار کران‌نما می‌توان مقادیر دو متغیر از سه متغیر آزمایش را برای دستیابی به پاسخ بایسته، یعنی درصد بالای بازیابی لیتیم و غلظت پایین منگنز محلول تعیین کرد. نواحی تیره در شکل (۱۰) و نواحی روشن در شکل (۱۱) مناطق هدف برای دستیابی به پاسخ مطلوب را معرفی می‌کنند.

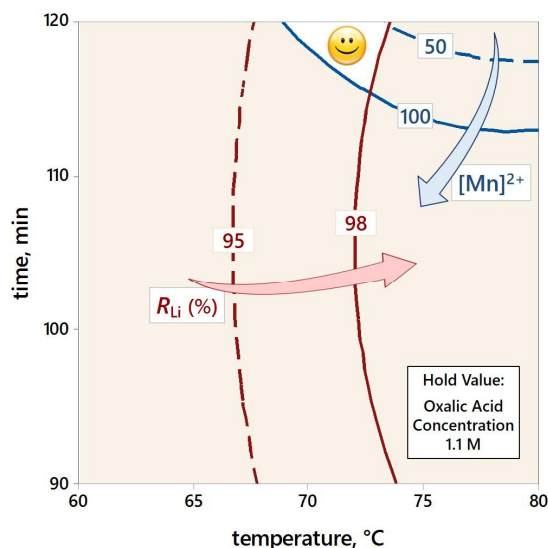
برای بهینه‌سازی دو پاسخ به‌صورت هم‌زمان از نمودار کران‌نمای برهم‌نهاد (شکل ۱۲) می‌توان کمک گرفت. تعیین کران موردنظر برای هر پاسخ روی این نمودار (بازیابی لیتیم ۹۵ درصد و غلظت منگنز ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) محدوده شرایط بهینه را



شکل ۱۰- نمودارهای کران‌نما برای درصد بازیابی لیتیم (رنگی در نسخه الکترونیکی)  
 (در هر نمودار خطوط هم‌بازده در تابعیت از دو متغیر نشان داده شده درحالی که متغیر سوم ثابت گرفته شده است)



شکل ۱۱- نمودارهای کران‌نما برای غلظت منگنز حل شده (رنگی در نسخه الکترونیکی)  
 (در هر نمودار خطوط هم‌غلظت در تابعیت از دو متغیر نشان داده شده درحالی که متغیر سوم ثابت گرفته شده است)



شکل ۱۲- نمودار کران‌نمای برهم‌نهاده برای بهینه‌سازی هم‌زمان دو پاسخ (ناحیه‌ای که با صورتک خندان مشخص شده متضمن بیشترین بازیابی لیتیم و کمترین منگنز محلول است)

جدول ۶- مطلوبیت‌های تعریف شده برای شرایط بهینه

(پیشینه کردن بازیابی لیتیم و کمینه کردن میزان منگنز حل شده) و نقطه بهینه پیشنهادی نرم‌افزار

| متغیرهای ورودی                  | هدف        | پیشنهاد نرم‌افزار | حد پایین | حد بالا |
|---------------------------------|------------|-------------------|----------|---------|
| دما (درجه سانتی‌گراد)           | در محدوده  | ۷۰                | ۴۰       | ۷۰      |
| زمان (دقیقه)                    | در محدوده  | ۱۲۲               | ۳۵       | ۱۲۲     |
| غلظت اگزالیک اسید (گرم بر لیتر) | کمینه کردن | ۱/۱               | ۰/۵      | ۱/۲     |

جدول ۷- نتیجه آزمایش راستی‌آزمایی در مقایسه با پیش‌بینی مدل

| پاسخ                                   | پیش‌بینی مدل | عملی (میانگین دو آزمون) |
|--|--------------|-------------------------|
| بازیابی لیتیم (درصد)                   | ۹۷/۱         | ۹۴/۹                    |
| غلظت منگنز در محلول (میلی‌گرم بر لیتر) | ۷۶/۰         | ۱۰۹/۶                   |

##### ۵- مشخصه‌یابی پسماند فروشویی ماده کاتدی در اگزالیک اسید

جدول (۸) ترکیب شیمیایی محلول و پسماند حاصل از فروشویی ماده کاتدی در اگزالیک اسید تحت شرایط بهینه را نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، پسماند منبع غنی و ارزشمندی از فلزات نیکل، کبالت و منگنز است که می‌تواند

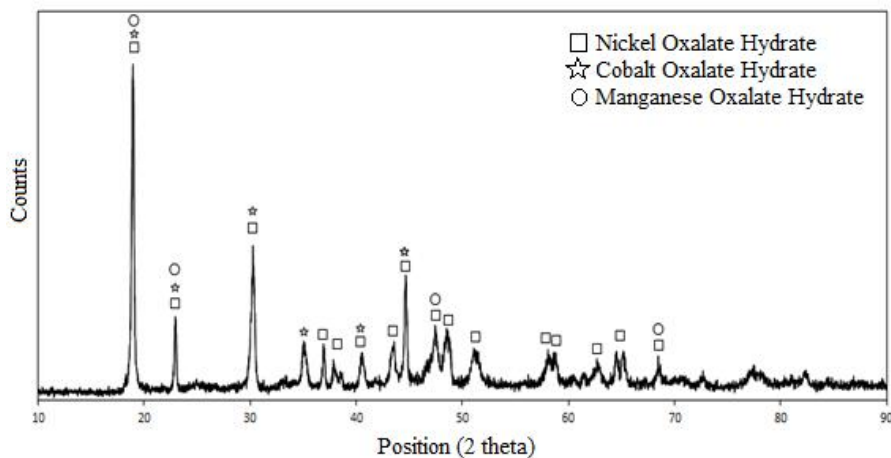
برای استحصال عناصر محتوی به‌طور جداگانه مورد استفاده قرار گیرد.

الگوی پراش پرتو ایکس پسماند انحلال در اگزالیک اسید در شکل (۱۳) ارائه شده است. ترکیب غالب این ماده، همان‌طور که در شکل نشان داده شده، اگزالات‌های آبدار نیکل، کبالت و منگنز است که در نتیجه تجزیه ساختار ماده کاتدی و ناپایداری



جدول ۸- ترکیب شیمیایی محلول و پسماند حاصل از فروشوی در شرایط بهینه

| عنصر                             | لیتیم | نیکل | کبالت | منگنز |
|----------------------------------|-------|------|-------|-------|
| محلول فروشویی (میلی گرم بر لیتر) | ۳۶۰۴  | ۱۰/۷ | ۶/۲   | ۱۰۹/۶ |
| پسماند انحلال (درصد)             | ۰/۱۸  | ۲۰/۱ | ۱۱/۲  | ۱۰/۲  |



شکل ۱۳- الگوی پراش پرتو ایکس پسماند آزمایش انحلال توسط آگزالیک اسید

(در شرایط بهینه: دمای ۷۰ درجه سانتی گراد، زمان ۱۲۲ دقیقه و غلظت آگزالیک اسید ۱/۱ مولار)

می کند تا اسید آلی بتواند ساختار پیچیده ماده کاتدی را به ترکیبات آگزالاتی تجزیه کند، چون همان طور که پیش تر ذکر شد، درصد انحلال لیتیم برای نمونه بدون آسیاکاری تنها ۵۰ درصد بوده است.

### ۵- نتیجه گیری

در این پژوهش بازگردانی لیتیم محتوی باتری های لیتیم- یون مستعمل از طریق واکنش ماده فعال کاتدی به شکل عمومی  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_6$  با محلول آگزالیک اسید مورد بررسی قرار گرفت. ایده محوری این تحقیق جدایش انتخابی لیتیم به صورت آگزالات محلول از آگزالات های نامحلول سایر فلزات محتوی بوده است. در انحلال ماده کاتدی ابتدا تأثیر آسیاکاری ماده کاتدی و سپس تأثیر پارامترهای زمان، دما و غلظت آگزالیک اسید بر درصد انحلال لیتیم و غلظت منگنز باقی مانده در محلول (رسوب نکرده) مورد آزمایش قرار گرفت. مهم ترین نتایج

کاتیون های آزاد شده  $\text{Ni}^{2+}$ ،  $\text{Co}^{2+}$  و  $\text{Mn}^{2+}$  در حضور آنیون آگزالات از محلول رسوب کرده اند. لازم به ذکر است که با اینکه تعدادی از پیک های ظاهر شده بین ترکیبات آگزالاتی و ماده فعال کاتدی مشترکند، اما این پیک ها را عمدتاً به ترکیبات آگزالاتی نام برده نسبت می دهیم. دلیل این امر تکلیس پسماند انحلال در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت چهار ساعت است که نتیجه آن حدود ۵۲ درصد کاهش جرم بود. این کاهش جرم عمدتاً را تنها می توان به خروج کربن دی اکسید و مولکول های آب از ساختار آگزالات ها نسبت داد، چرا که اگر مقدار قابل توجهی از ماده کاتدی پس از فروشوی دست نخورده باقی مانده بود، چنین کاهش جرم بزرگی را شاهد نبودیم. بنابراین معلوم می شود که ماده فعال کاتدی اولیه باید تقریباً به طور کامل تجزیه شده باشد. لازم به یادآوری است که در تجزیه ماده کاتدی نباید از نقش تأثیرگذار آسیاکاری قبل از فروشوی به سادگی گذشت. آسیاکاری کمک بسیار زیادی

به دست آمده را به صورت زیر می توان خلاصه کرد:

۱- آسیاکاری ماده کاتدی به مدت ۱۵ دقیقه به عنوان یک اقدام مهم و مؤثر در انحلال لیتیم شناخته شد. دلیل احتمالی این امر را می توان به شکسته شدن ساختار لایه ای ماده کاتدی و افزایش سطح دسترسی عامل اگزالاتی به لیتیم و اجزای اکسیدی تشکیل دهنده ساختار نسبت داد.

۲- نتایج آزمایش انحلال نشان داد که برای درصد بازیابی لیتیم هر سه پارامتر زمان، دما و غلظت اگزالات اسید تأثیر مثبت داشته و بیشترین تأثیر از آن دما و سپس غلظت اسید و زمان بوده است. همچنین از بررسی اثرات متقابل فقط اثر دوتایی دما- غلظت اگزالات اسید معنادار شناخته شد.

۳- در مورد غلظت منگنز محلول تأثیر هر سه پارامتر منفی بوده است، به این معنی که با افزایش هر یک از این عوامل منگنز کمتری در محلول باقی می ماند و به عبارت دیگر منگنز بیشتری رسوب می کند. در اینجا نیز مؤثرترین پارامتر دما و در مرحله بعد زمان و غلظت اسید تشخیص داده شد. به علاوه، تنها اثر دوتایی معنادار اثر زمان- دما شناخته شد.

۴- با استفاده از مدل های رویه پاسخ برازش شده روی داده های تجربی، شرایط بهینه برای دستیابی به محلولی با بیشترین درصد بازیابی لیتیم و کمترین مقدار منگنز حل شده به صورت دمای ۷۰ درجه سانتی گراد، زمان ۱۲۲ دقیقه و غلظت اگزالات اسید ۱/۱ مولار تعیین شد. با انجام آزمایش راستی آزمایی در شرایط بهینه پیشنهادی، بازیابی لیتیم و غلظت منگنز حل شده به ترتیب حدود ۹۵ درصد و ۱۱۰ میلی گرم بر لیتر به دست آمد.

۵- آنالیز الگوی پراش روی رسوب باقی مانده از انحلال اگزالاتی مشخص کرد که رسوب گفته شده غنی از اگزالات های آبدار نیکل، کبالت و منگنز و فاقد ماده کاتدی و اکشن نکرده بوده است. رسوب گفته شده خود می تواند به هدف استحصال فلزات محتوی موضوع تحقیقات آتی قرار گیرد. به علاوه، در گزارش های محققان قبلی به موضوع بازیابی محصول لیتیمی از محلول لیتیم اگزالات حاصل از فروشویی به شکل درخور پرداخته نشده است که این موضوع به عنوان مرحله تکمیل کننده فرایند معرفی شده در این مقاله در دانشگاه علم و صنعت ایران در دست انجام است.

## واژه نامه

1. Atomic Absorption Spectroscopy
2. X-ray Diffraction
3. discharge
4. dismantling
5. central composite design

6. response surface design
7. adjusted R<sup>2</sup>
8. lack of fit
9. contour plot

## مراجع

1. Chagnes, A., and Pospiech, B., "A Brief Review on Hydrometallurgical Technologies for Recycling Spent Lithium-ion Batteries", *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, Vol. 88, pp. 1191-1199, 2013.
2. Zeng, X., Li, J., and Singh, N., "Recycling of Spent Lithium-ion Battery: A Critical Review", *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, Vol. 44, pp. 1129-1165, 2014.
3. Zeng, X., Li, J., and Liu, L., "Solving Spent Lithium-ion Battery Problems in China: Opportunities and Challenges", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 52, pp. 1759-1767, 2015.
4. Xu, J., Thomas, H. R., Francis, R.W., Lum, K.R., Wang, J., and Liang, B., "A Review of Processes and Technologies for the Recycling of Lithium-ion Secondary Batteries", *Journal of Power Sources*, Vol. 177, pp. 512-527, 2008.
5. Freitas, M. B. J. G., Celante, V. G., and Pietre, M. K., "Electrochemical Recovery of Cobalt and Copper from Spent Li-ion Batteries as Multilayer Deposits", *Journal of Power Sources*, Vol. 195, pp. 3309-3315, 2010.
6. Zhang, X., Cao, H., Xie, Y., Ning, P., An, H., and You, H., "A Closed-loop Process for Recycling LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> from the Cathode Scraps of Lithium-ion Batteries: Process Optimization and Kinetics Analysis", *Separation and Purification*

- Technology*, Vol. 150, pp. 186-195, 2015.
7. Xin, Y., Guo, X., Chen, S., Wang, J., Wu, F., and Xin, B., "Bioleaching of Valuable Metals Li, Co, Ni and Mn from Spent Electric Vehicle Li-ion Batteries for the Purpose of Recovery", *Journal of Cleaner Production*, Vol. 116, pp. 249-258, 2016.
  8. Perkel, J. M., "The Trouble with Lithium Implications of Future PHEV Production for Lithium Demand", *Nature*, Vol. 521, pp. 111-112, 2015.
  9. Guo, Y., Li, F., Zhu, H., Li, G., Huang, J., and He, W., "Leaching Lithium from the Anode Electrode Materials of Spent Lithium-ion Batteries by Hydrochloric Acid ( HCl )", *Waste Management*, Vol. 51, p. 186, 2015.
  10. Joo, S., Oh, C., Wang, J., Senanayake, G., and Myung, S., "Hydrometallurgy Selective Extraction and Separation of Nickel from Cobalt, Manganese and Lithium in Pre-treated Leach Liquors of Ternary Cathode Material of Spent Lithium-ion Batteries using Synergism Caused by Versatic 10 Acid and LIX 84-I", *Hydrometallurgy*, Vol. 159, pp. 65-74, 2016.
  11. Ferreira, D. A., Prados, L. M. Z., Majuste, D., and Mansur, M. B., "Hydrometallurgical Separation of Aluminium, Cobalt, Copper and Lithium from Spent Li-ion Batteries", *Journal of Power Sources*, Vol. 187, pp. 238-246, 2009.
  12. Sohn, J. S., Shin, S. M., Yang, D. H., Kim, S. K., and Lee, C. K., "Comparison of Two Acidic Leaching Processes for Selecting the Effective Recycle Process of Spent Lithium ion Battery", *Geosystem Engineering*, Vol. 9, pp. 1-6, 2006.
  13. Li, J., Wang, G., and Xu, Z., "Environmentally-friendly Oxygen-free Roasting /Wet Magnetic Separation Technology for in Situ Recycling Cobalt, Lithium Carbonate and Graphite from Spent LiCoO<sub>2</sub> /Graphite Lithium Batteries", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 302, pp. 97-104, 2016.
  14. Joulié, M., Laucournet, R., and Billy, E., "Hydrometallurgical Process for the Recovery of High Value Metals from Spent Lithium Nickel Cobalt Aluminum Oxide Based Lithium-ion Batteries", *Journal of Power Sources*, Vol. 247, pp. 551-555, 2014.
  15. Sun, L., and Qiu, K., "Organic Oxalate as Leachant and Precipitant for the Recovery of Valuable Metals from Spent Lithium-ion Batteries", *Waste Management*, Vol. 32, pp. 1575-1582, 2012.
  16. Sun, C., Xu, L., Chen, X., Qiu, T., and Zhou, T., "Sustainable Recovery of Valuable Metals from Spent Lithium-ion Batteries using DL-malic Acid: Leaching and Kinetics Aspect", *Waste Management & Research*, Vol. 36, pp. 113-120, 2018.
  17. Li, L., Qu, W., Zhang, X., Lu, J., Chen, R., Wu, F., and Amine, K., "Succinic Acid-based Leaching System: A Sustainable Process for Recovery of Valuable Metals from Spent Li-ion Batteries", *Journal of Power Sources*, Vol. 282, pp. 544-551, 2015.
  18. Golmohammadzadeh, R., Rashchi, F., and Vahidi, E., "Recovery of Lithium and Cobalt from Spent Lithium-ion Batteries using Organic Acids: Process Optimization and Kinetic Aspects", *Waste Management*, Vol. 64, pp. 244-254, 2017.
  19. Chen, X., Fan, B., Xu, L., Zhou, T., and Kong, J., "An Atom-economic Process for the Recovery of High Value-added Metals from Spent Lithium-ion Batteries", *Journal of Cleaner Production*, Vol. 112, pp. 3562-3570, 2016.
  20. Zeng, X., Li, J., and Shen, B., "Novel Approach to Recover Cobalt and Lithium from Spent Lithium-ion Battery using Oxalic Acid", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 295, pp. 112-118, 2015.
  21. Joo, S. H., Shin, D., Oh, C., Wang, J. P., and Shin, S. M., "Extraction of Manganese by Alkyl Monocarboxylic Acid in a Mixed Extractant from a Leaching Solution of Spent Lithium-ion Battery Ternary Cathodic Material", *Journal of Power Sources*, Vol. 305, pp. 175-181, 2016.
  22. Perry, D. L., *Handbook of Inorganic Compounds*, 2nd ed., CRC, New York, 2010.
  23. Yoshio, M., Brodd, R. J., and Kozawa, A., *Lithium-Ion Batteries*, Springer, New York, p. 10, 2009.