



Ferdowsi University
of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

<https://jmme.um.ac.ir>



Iron&Steel
Society of Iran

An Overview of Lithium Batteries and their Recycling by Hydrometallurgical and Pyrometallurgical Methods

Review Article

Neda Emami¹, Davod Moradkhani² , Milad Ghorbanzadeh³

 [10.22067/jmme.2025.91217.1173](https://doi.org/10.22067/jmme.2025.91217.1173)

Abstract: Today, due to the increasing advances in industry and technology, the demand for energy consumption by various industries has also increased. One of the most important energy sources is electricity. Batteries or portable power sources are one of the most important energy sources and play a very important role in energy transfer. One of the most important batteries in the industry, from the subgroup of rechargeable (secondary) batteries, is called lithium (lithium-ion) batteries. These types of batteries have wide applications in various fields. In the near future, it is predicted that the use of these technologies for energy storage in vehicles and renewable energy sources will significantly increase the consumption of lithium batteries. With the advancement of scientific level and continuous progress of human society, mobile phones, computers, electric vehicles have become daily necessities, and the problems of energy reduction and environmental pollution are becoming more and more prominent. Considering the shortage of natural resources for the production of lithium and other important elements that make up batteries, the issue of recovering the elements used in batteries and recycling used batteries is very important. Generally, conventional methods for recycling lithium batteries include two types: physical and chemical. In this study, chemical methods including hydrometallurgical and pyrometallurgical processes have been investigated. By studying reliable articles and sources, an attempt has been made to analyze the recycling and recovery processes of lithium batteries in addition to introducing the types of batteries.

Keywords: Recycling, Lithium-ion Battery, Hydrometallurgy, Pyrometallurgy, Spent Lithium-ion Battery

1- Introduction

The rapid advancement of modern technologies and the widespread use of electronic devices and energy storage

systems have led lithium-ion batteries to become one of the most important energy sources worldwide. Alongside the growing consumption of these batteries, a substantial quantity of spent lithium-ion batteries is generated, raising serious environmental and economic concerns regarding their disposal. Due to the presence of valuable metals and the adverse consequences of improper waste management, recycling and resource recovery have become essential. Consequently, the development of safe, cost-effective, and sustainable recycling strategies has emerged as a critical research focus in recent years [1–3].

2- Structure and Composition of Lithium-Ion Batteries

Lithium-ion batteries consist of several key components, including the anode, cathode, electrolyte, separator, and metallic casing. Each component plays a specific role in the electrochemical performance of the battery, while the material composition significantly affects its stability, capacity, and lifespan. Although the structural diversity of lithium-ion batteries contributes to their high performance, it also increases the complexity of recycling processes. Since each component contains different materials and metals, diverse and tailored recycling approaches are required [3,4].

3- Importance and Objectives of Recycling

The increasing demand for critical metals such as lithium, nickel, and cobalt, combined with the limitations of natural resources, has further emphasized the importance of battery recycling. Spent lithium-ion batteries are not only classified as hazardous waste but also represent a valuable secondary resource [1,2]. The primary objectives of recycling include minimizing environmental impacts, preventing pollution, reducing dependence on primary

* Manuscript received December 15, 2024, Revised April 19, 2025, Accepted April 19, 2025.

¹ M.Sc., Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, University of Zanjan, Zanjan, Iran.

² Associate Professor, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, University of Zanjan, Zanjan, Iran.

Email: moradkhani@znu.ac.ir

³ Ph.D., Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran.

mining, and reintegrating valuable materials into the production cycle [2,3]. Previous studies demonstrate that battery recycling plays a vital role in sustainable development and efficient resource management [1,3].

4- Methodology

This study adopts a review-based analytical approach founded on a systematic examination of reliable scientific literature. Selected studies were screened and categorized based on thematic relevance, scientific credibility, and innovation in recycling techniques. The collected data were organized into three main analytical domains: recycling methods, metal extraction technologies, and environmental and industrial challenges. This framework enables a comprehensive and comparative analysis of current research trends.

4-1- Pre-treatment and Preparation of Spent Batteries

Pre-treatment is a crucial step in the recycling process, directly influencing safety and overall efficiency. In this stage, batteries undergo controlled discharge followed by dismantling and separation of internal components. Processes such as crushing, physical separation, component detachment, and binder removal are essential for preparing materials for subsequent recycling stages. The effectiveness of pre-treatment significantly determines the performance of downstream processes.

4-2- Pyrometallurgical Recycling Methods

Pyrometallurgical processes involve treating batteries at high temperatures to separate valuable metals from other compounds. These methods are widely adopted in industrial applications due to their operational simplicity and scalability [3,5]. However, high energy consumption and gaseous emissions present notable environmental challenges. Industrial experience indicates that while pyrometallurgical methods are effective for recovering heavy metals, they show limited efficiency for lighter elements.

4-3- Hydrometallurgical Recycling Methods

Hydrometallurgical processes utilize chemical solutions to dissolve, separate, and precipitate metals. Their primary advantages include high selectivity and efficiency in metal recovery [3,4]. These processes generally operate at lower temperatures and are considered more environmentally favorable. Nonetheless, operational complexity and wastewater management remain significant challenges. Recent studies suggest that the adoption of greener reagents and sustainable technologies can enhance the environmental performance of hydrometallurgical approaches [4,6].

4-4- Comparative Analysis of Recycling Methods

The reviewed literature indicates that no single recycling method can fully address industrial and environmental requirements. Pyrometallurgical approaches are suitable for large-scale applications but suffer from environmental drawbacks, whereas hydrometallurgical methods offer higher precision and recovery efficiency at the expense of

increased complexity and cost. As a result, recent research trends increasingly emphasize hybrid recycling strategies that integrate the advantages of both methods [1,4,5,6]. This shift highlights the future directions of battery recycling toward improved efficiency, cost reduction, and environmental sustainability.

5- Conclusion

The findings of this review underscore the critical role of lithium-ion battery recycling in resource management, pollution mitigation, and the advancement of circular economy principles. To achieve more efficient recycling processes, future developments should focus on reducing energy consumption, employing environmentally friendly reagents, and improving waste control. The expansion of hybrid recycling technologies and industrial infrastructure is expected to play a decisive role in integrating recycling as a core component of the battery supply chain.

6- References

- [1] Harper, G., Sommerville, R., Kendrick, E., et al., Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles, *Nature*, vol. 575, pp. 75-86. (2019). <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1682-5>
- [2] Gaines, L., Lithium-ion battery recycling processes: Research towards a sustainable course, *Sustainable Materials and Technologies*, vol. 17, e00068, (2018), <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2018.e00068>
- [3] Ordoñez, J., Gago, E.J., Girard, A., Processes and technologies for the recycling and recovery of spent lithium-ion batteries, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 60, pp. 195–205, (2016),
- [4] Zheng, X., Zhu, Z., Lin, X., et al., A mini-review on metal recycling from spent lithium-ion batteries, *Engineering*, vol. 4, pp.361–370, (2018). <https://doi.org/10.1016/j.eng.2018.05.018>
- [5] Ciez, R.E., Whitacre, J.F., Examining different recycling processes for lithium-ion batteries, *Nature Sustainability*, vol. 2, pp. 148-156.(2019). <https://doi.org/10.1038/s41893-019-0222-5>
- [6] Li, J., Shi, P., Wang, Z., Chen, Y., Chang, C., A combined recovery process of metals in spent lithium-ion batteries, *Chemosphere*, vol. 77, pp.1132-1136. (2009).<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.08.040>



مروری بر باتری‌های لیتیومی و بازیافت آن‌ها به روش‌های هیدرومتالورژیکی و پیرومتالورژیکی*

مقاله مروری

ندا امامی^(۱) داود مرادخانی^(۲) میلاد قربانزاده^(۳)

doi 10.22067/jmme.2025.91217.1173

چکیده امروزه با توجه به پیشرفت‌های روزافزون صنعت و تکنولوژی تقاضای صنایع مختلف برای مصرف انرژی نیز بیشتر شده است. یکی از مهم‌ترین منابع انرژی، انرژی الکتریسیته یا برق است. باتری‌ها یا منابع برق سیار یکی از مهم‌ترین منابع انرژی هستند و نقش بسیار مهمی در انتقال انرژی بر عهده دارند. یکی از مهم‌ترین باتری‌های موجود در صنعت از زیرگروه باتری‌های قابل شارژ (ثانویه)، باتری لیتیومی (لیتیوم - یون) نام دارد. این نوع باتری‌ها کاربردهای گسترده‌ای در زمینه‌های مختلف دارند. در آینده نزدیک پیش‌بینی می‌شود که استفاده از این فناوری‌ها برای ذخیره‌سازی انرژی در خودروها و منابع انرژی تجدیدپذیر، باعث افزایش قابل توجه مصرف باتری‌های لیتیومی شود. با پیشرفت سطح علمی و پیشرفت مستمر جامعه بشری، تلفن همراه، رایانه، وسایل نقلیه الکتریکی به نیازهای ضروری روزمره تبدیل شده است و مشکلات کاهش انرژی و آلودگی محیط زیست بیش از پیش برجسته می‌شود. با توجه به کمبود منابع طبیعی تولید لیتیوم و سایر عناصر مهم تشکیل دهنده باتری‌ها مبحث بازگردانی عناصر استفاده شده در باتری‌ها و بازیافت باتری‌های مصرف شده بسیار حائز اهمیت است. عموماً روش‌های مرسوم بازیافت باتری‌های لیتیومی شامل دو نوع فیزیکی و شیمیایی است. در این پژوهش، روش‌های شیمیایی شامل فرایندهای هیدرومتالورژیکی و پیرومتالورژیکی مورد بررسی قرار گرفته‌اند. با مطالعه مقالات و منابع معتبر، تلاش شده است تا علاوه بر معرفی انواع باتری‌ها، فرایندهای بازیافت و بازیابی باتری‌های لیتیومی نیز تحلیل شوند.

واژه‌های کلیدی بازیافت، باتری لیتیوم - یون، هیدرومتالورژی، پیرومتالورژی، باتری لیتیومی مستعمل.

An Overview of Lithium Batteries and Their Recycling by Hydrometallurgical and Pyrometallurgical Methods

Neda Emami

Davod Moradkhani

Milad Ghorbanzadeh

Abstract Today, due to the increasing advances in industry and technology, the demand for energy consumption by various industries has also increased. One of the most important energy sources is electricity. Batteries or portable power sources are one of the most important energy sources and play a very important role in energy transfer. One of the most important batteries in the industry, from the subgroup of rechargeable (secondary) batteries, is called lithium (lithium-ion) batteries. These types of batteries have wide applications in various fields. In the near future, it is predicted that the use of these technologies for energy storage in vehicles and renewable energy sources will significantly increase the consumption of lithium batteries. With the advancement of scientific level and continuous progress of human society, mobile phones, computers, electric vehicles have become daily necessities, and the problems of energy reduction and environmental pollution are becoming more and more prominent. Considering the shortage of natural resources for the production of lithium and other important elements that make up batteries, the issue of recovering the elements used in batteries and recycling used batteries is very important. Generally, conventional methods for recycling lithium batteries include two types: physical and chemical. In this study, chemical methods including hydrometallurgical and pyrometallurgical processes have been investigated. By studying reliable articles and sources, an attempt has been made to analyze the recycling and recovery processes of lithium batteries in addition to introducing the types of batteries.

Key words Recycling, lithium-ion battery, hydrometallurgy, pyrometallurgy, spent lithium-ion battery.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۳/۹/۲۵ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۴/۱۰/۱۴ می‌باشد.

(۱) فارغ التحصیل کارشناسی ارشد مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه زنجان، زنجان ایران.

(۲) نویسنده مسئول، دانشیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران.

Email: moradkhani@znu.ac.ir

(۳) دکتری، مهندسی مواد، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران.

مقدمه

دارد. این تعاملات حتی می‌توانند از خواص مستقل هر ماده مهم‌تر باشند [5]. باتری‌های ثانویه شامل انواع مختلفی هستند که از آن‌ها می‌توان به باتری‌های اسید - سرب، نیکل کادمیوم (Ni-Cd)، هیبریدی نیکل - فلزی (Ni-MH)، لیتیوم - یون، آلکالین، کربن - روی و هوا - روی اشاره کرد [3,4] و [6]. از میان باتری‌های پرکاربرد، باتری‌های اسید - سرب، نیکل - کادمیوم، هیدروکسید فلز نیکل و باتری‌های یون لیتیوم به دلیل چگالی انرژی بالاتر محبوبیت بیشتری دارند. این ویژگی عمدتاً به دلیل وجود لیتیوم در ساختار آن‌هاست، زیرا لیتیوم با داشتن بالاترین الکتروپوزیتیویته و کمترین وزن در بین فلزات، ماده‌ای ایده‌آل برای طراحی سیستم‌های ذخیره انرژی با کارایی بالا محسوب می‌شود [7].

اهمیت باتری‌های لیتیومی و توسعه فناوری آن‌ها

باتری‌های لیتیوم - یونی به عنوان یکی از پیشرفته‌ترین باتری‌های قابل شارژ در چند دهه گذشته توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [8,9]. از دهه ۱۹۹۰، این باتری‌ها در حوزه‌های مختلف از جمله وسایل الکترونیکی قابل حمل، خودروهای الکتریکی، تجهیزات ارتباطی و قفل‌های هوشمند مورد استفاده قرار گرفته‌اند [1,3] و [16-18] و [8-15]. در سال ۱۹۹۱، شرکت سونی نخستین نسخه تجاری این باتری‌ها را معرفی کرد و از آن زمان تلاش‌های گسترده‌ای برای بهبود عملکرد آن‌ها صورت گرفته است [1,4,13,14].

ویژگی‌های منحصر به فردی همچون چگالی انرژی بالا، راندمان بالا، وزن سبک، عمر چرخه طولانی و سرعت تخلیه پایین، باتری‌های لیتیومی را به گزینه‌ای مناسب برای کاربردهای مدرن تبدیل کرده است. علاوه بر این، این باتری‌ها نقش مهمی در صنعت خودروهای الکتریکی ایفا کرده و موجب کاهش وابستگی به انرژی‌های فسیلی شده است [1,3] و [25-27] و [10,12] و [19-24]. در کنار تمام مزایا، باتری‌های لیتیوم - یونی به دلیل مکانیسم‌های مختلفی، دچار افت عملکرد و حتی مشکلات ایمنی و انفجار می‌شوند [28].

ساختار و ترکیبات باتری‌های لیتیوم - یونی. باتری دارای سلول‌های الکتروشیمیایی زیادی است که به صورت سری یا موازی برای تأمین ولتاژ و ظرفیت متصل می‌شوند. هر سلول

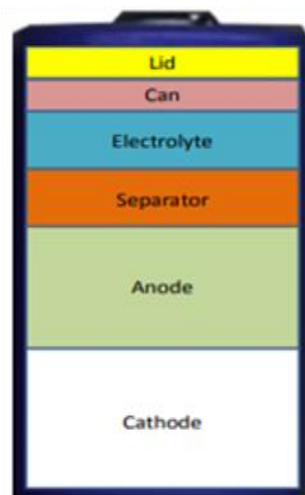
با تقاضای روزافزون انرژی، استفاده از ابزارهای ذخیره‌سازی انرژی افزایش می‌یابد که در میان آن‌ها باتری‌ها نقش اساسی در انتقال انرژی را بر عهده دارند. در سطح جهانی، باتری‌ها سریع‌ترین رشد فناوری ذخیره‌سازی انرژی را تشکیل می‌دهند که نقشی کلیدی در برق‌رسانی بخش حمل‌ونقل ایفا می‌کنند. زنجیره ارزش باتری را می‌توان به عنوان یک خلق ارزش استثنایی پایدار در نظر گرفت؛ فرصتی که پایداری آن تا حد زیادی به توانایی استفاده مجدد و بازیافت باتری‌ها بستگی دارد [1]. با وجود کارایی بالای باتری‌ها در تأمین انرژی، چالش عمده آن‌ها مدت زمان محدود عملکرد و در نهایت تبدیل شدن به زباله است که علاوه بر پیامدهای زیست‌محیطی، از نظر اقتصادی نیز مشکلاتی را به همراه دارد. سالانه میلیاردها باتری یکبار مصرف در سراسر جهان دور ریخته می‌شوند. باتری الکتروشیمیایی به عنوان وسیله‌ای برای تبدیل انرژی و ذخیره آن عمل می‌کند و انرژی حاصل از واکنش‌های شیمیایی را مستقیماً به الکتریسیته تبدیل می‌کند [2-4].

انواع باتری‌ها و نقش آن‌ها در ذخیره‌سازی انرژی

باتری‌ها بر اساس قابلیت شارژ به دو دسته اولیه و ثانویه تقسیم می‌شوند [3]:

۱. باتری‌های اولیه (غیر قابل شارژ): به عنوان منبع برق برای وسایل ساده مانند چراغ‌ها، ساعت‌ها و رادیوها استفاده می‌شوند، اما پس از اتمام شارژ دیگر قابل استفاده نیستند.
۲. باتری‌های ثانویه (قابل شارژ): باتری‌های ثانویه نیز طول عمر خاصی دارند و بسته به شرایط شارژ - دشارژ، پس از تعداد معینی چرخه شارژ - دشارژ باید تعویض شوند. باتری‌های ثانویه از جمله باتری‌های لیتیوم - یونی (LIBs) به حل مشکل کوتاه‌مدت بودن انرژی باتری کمک کرده است. این نوع باتری‌ها با قابلیت شارژ مجدد، از سال ۱۹۹۱ به طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته‌اند [3].

علم مواد در حوزه ذخیره‌سازی انرژی الکتروشیمیایی نیازمند یک رویکرد سیستماتیک است، زیرا تعامل میان اجزای مختلف یک باتری، از جمله مواد فعال (آند و کاتد)، الکترولیت، جداکننده و ترکیبات غیر فعال (مانند بایندر، کلکتور جریان، پرکننده‌های رسانا و محفظه سلول)، تأثیر قابل توجهی بر عملکرد نهایی باتری



ب

شکل ۱ (الف) ساختار باتری لیتیوم یونی [6]، (ب) نمای کلی از یک باتری لیتیوم یونی [42]

ضرورت بازیافت باتری‌های مستعمل

عمر متوسط یک باتری لیتیوم - یونی بین ۳ تا ۱۰ سال است [15,19]، اما هنگامی که کارایی آن به ۸۰ درصد ظرفیت اولیه برسد، مستعمل محسوب می‌شود و نیاز به بازیافت دارد [34]. باتری‌های مصرف شده حاوی مواد خطرناک و فلزات ارزشمند از جمله منگنز، لیتیوم، کبالت، نیکل و مس هستند که می‌توانند در صنایع مختلف مورد استفاده قرار گیرند [11,35]. از همین رو، بازیافت این باتری‌ها به حفظ منابع طبیعی و کاهش ریسک‌های زیست‌محیطی کمک می‌کند [18,36].

ترکیبات باتری‌های لیتیومی شامل:

۱. ۵ تا ۲۰ درصد کبالت
۲. ۵ تا ۱۰ درصد نیکل
۳. ۵ تا ۷ درصد لیتیوم
۴. مواد شیمیایی آلی (۱۵٪)
۵. پلاستیک (۷٪) [10,37].

با توجه به حضور عناصر ارزشمند در این باتری‌ها، بازیافت باتری‌های لیتیوم - یونی به کاهش مصرف منابع اولیه و ایجاد یک اقتصاد دایره‌ای پایدار کمک می‌کند [26]، [38-41]. با اینکه این فناوری در چندین کشور به صورت صنعتی اجرا شده، توسعه روش‌های کم‌هزینه‌تر و کاهش میزان آلاینده‌گی فرایند بازیافت از مهم‌ترین چالش‌های محققان است [35].

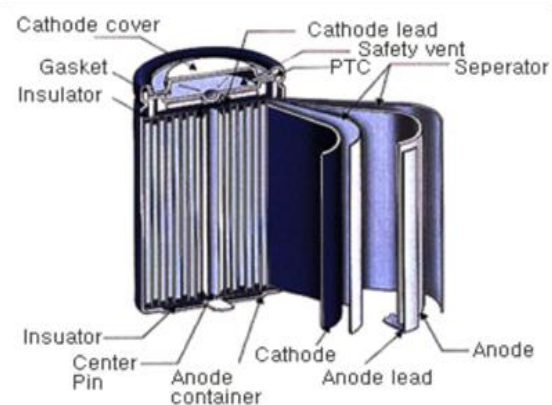
هدف از بازیافت باتری‌های لیتیومی کاهش وابستگی به مواد

حاوی یک الکتروود مثبت (کاتد) و منفی (آند) است، علاوه بر آن یک محلول الکترولیتی از جنس نمک که الکترولیت نامیده می‌شود امکان انتقال یون بین الکتروودها را فراهم می‌کند. مواد مورد استفاده در باتری‌های لیتیوم یونی از کربن متخلخل در طبیعت، معمولاً گرافیت، برای آند، و اکسید فلز برای کاتد تشکیل شده‌اند [1,7] و [29-31]. در یک باتری لیتیوم - یونی بسته به نوع شیمیایی مورد استفاده در کاتد، این باتری‌ها به چندین گروه اصلی تقسیم می‌شوند [32,33]، که در جدول (۱) جمع‌آوری شده‌است:

جدول ۱ انواع باتری لیتیومی و فرمول شیمیایی [32,33]

فرمول شیمیایی	انواع باتری لیتیومی
LFP	لیتیوم فسفات آهن
NMC	لیتیوم نیکل منگنز کبالت
NCA	لیتیوم نیکل اکسید کبالت آلومینیوم
LMO	اکسید لیتیوم منگان
LTO	اکسید لیتیوم تیتانات

در شکل (۱-الف) ساختار باتری لیتیومی شامل آند، کاتد، جداکننده و... یک باتری لیتیومی و در شکل (۱-ب) یک نمای کلی از یک باتری ثانویه قابل مشاهده است [10]. کاتد باتری‌های NMC از نظر اقتصادی مطلوب هستند، همچنین بازیافت کاتدهای NMC که بیشترین استخراج و کمترین اثرات انرژی را ارائه می‌دهند، برای رویکرد تجاری فعلی از هر نظر مطلوب‌تر است [34].



الف

چسب پلی وینیلیدین فلوراید (PVDF) به صفحه هادی مسی متصل می‌شود. به روشی مشابه، کاتدها ترکیبی از بایندر PVDF، پودر کربن و اکسیدهای فلزات واسطه مانند $\text{LCO} (\text{LiCoO}_2)$ ، $\text{LMO} (\text{LiMn}_2\text{O}_4)$ ، $\text{LFP} (\text{LiFePO}_4)$ ، $\text{NCA} (\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2)$ هستند که توسط یک فویل آلومینیومی همپوشانی دارند [27,38,39,43].

کاتد

کاتد یکی از مهم‌ترین اجزای باتری‌های لیتیوم - یون به شمار می‌رود و معمولاً شامل ترکیبات فلزی حاوی عناصر با ارزش نظیر لیتیوم، کبالت، نیکل و منگنز است. نوع ماده کاتدی نقش تعیین‌کننده‌ای در ولتاژ، ظرفیت و ایمنی باتری دارد. تنوع ترکیبات کاتدی، از جمله اکسیدهای فلزی مختلف، موجب شده است که فرایندهای بازیافت کاتد به عنوان مرحله‌ای کلیدی در بازیافت باتری‌های لیتیوم - یون مورد توجه قرار گیرند. با این حال، یک کاتد به عنوان الکترود مثبت نامیده می‌شود زیرا به جای از دست دادن الکترون، الکترون‌ها را به دست می‌آورد. صفحه هادی کاتد از آلومینیوم ساخته شده است اما ماده فعال کاتدی تنوع بسیار بیشتری نسبت به آند دارد و امروزه LIB های تجاری از انواع مختلفی از مواد کاتدی استفاده می‌کنند [3]. کاتد می‌تواند هر مخلوطی از $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ، NMC باشد (که در آن x ، y و z = ۱). مواد شیمیایی دیگر مانند لیتیوم فسفات آهن (LFP)، منگنز (LMO) و اکسید لیتیوم کبالت (NCO)، به صورت تجاری در دسترس هستند [34]. رایج‌ترین کاتدها عبارت‌اند از لیتیوم فسفات آهن (LiFePO_4)، لیتیوم اکسید کبالت (LiCoO_2)، اکسید لیتیوم منگنز (LiMnO_2) با ساختار لایه‌ای LiMn_2O_4 و اسپینل، نیکل منگنز کبالت، نیکل کبالت امینوم، LiV_2O_6 ، LiNiO_2 و LiCoPO_4 ، LiMnPO_4 و در برخی موارد لیتیوم وانادیم فسفات و اکسیدهای فلزی لایه‌ای لیتیومی $(\text{Li}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3)$ [4,7,29,42,45]. در ماهیت شیمیایی باتری لیتیوم یون، ماده کاتدی منبع اصلی و فعال تمام یون‌های لیتیوم است. ترجیح مواد الکترود مثبت به باتری‌های قابل شارژ فلز لیتیوم یا یون لیتیوم بستگی دارد [7,29]. کاتد با ارزش‌ترین جزء برای بازیافت در LIB های مستعمل و مواد کاتدی گران‌ترین بخش باتری هستند [46]. زیرا سرشار از فلزات با ارزشی مانند ۲،۴٪ لیتیوم، نیکل،

اولیه و دستیابی به قیمت رقابتی ۱۰۰ دلار بر کیلووات ساعت برای خودروهای الکتریکی و موتورهای احتراق داخلی است [34]. افزایش تقاضا برای فلزات ارزشمندی مانند نیکل، لیتیوم و کبالت موجب افزایش قیمت این مواد شده است، به همین دلیل فناوری‌های بازیافت برای این عناصر در پژوهش‌های دانشگاهی و صنعتی مورد توجه قرار گرفته است [32].

جزئیات ساختار یک باتری لیتیومی

تقریباً تمام باتری‌های لیتیوم یونی از آند، کاتد، بایندر، الکترولیت، جداکننده، پلاستیک که بخش‌های عملکرد باتری نامیده می‌شوند و در داخل یک پوسته‌ی فلزی قرار دارند، تشکیل شده‌اند [4,36].

آند

آند باتری‌های لیتیوم یون معمولاً از مواد کربنی، به ویژه گرافیت، ساخته می‌شود و وظیفه ذخیره و آزادسازی یون‌های لیتیوم را در طول چرخه‌های شارژ و دشارژ بر عهده دارد. ساختار لایه‌ای گرافیت امکان نفوذپذیری مناسب یون‌ها را فراهم می‌کند و پایداری الکتروشیمیایی مطلوبی ایجاد می‌کند. در برخی طراحی‌ها، از مواد اصلاح‌شده یا افزودنی‌ها برای بهبود ظرفیت و پایداری آند استفاده می‌شود که این موضوع می‌تواند بر پیچیدگی فرایند بازیافت تأثیرگذار باشد.

در باتری‌ها الکترود منفی را آند گویند. الکترودهای منفی باید پتانسیل کمتری برای درج لیتیوم نسبت به الکترودهای مثبت داشته باشند و در طول فرایند تخلیه به عنوان دهنده الکترون عمل کنند [16]. جرم فعال هر باتری (کاتد، آند و الکترولیت) LIB ها تقریباً ۴۰٪ وزن کل یک باتری را تشکیل می‌دهد در حالیکه ۳۰٪ (وزنی) این اجزا کربن (آند) است [36]. آند می‌تواند از چندین ماده مختلف تولید شود، این مواد مختلف شامل روی، لیتیوم، گرافیت یا پلاتین هستند [42]. ماده فعال آندی در باتری‌های تجاری معمولاً کربن و یا مخلوطی از گرافیت یا کربن نرم یا سخت است [3,6,42,43]؛ زیرا کربن قادر به نگه داشتن لیتیوم در لایه‌های خود هست [43]. بر اساس ملاحظات چگالی انرژی، فلز لیتیوم بهترین ماده آندی است [44]. در عمل ماده فعال با استفاده از یک چسب پلیمری به صفحه هادی مسی متصل می‌شود [3]. آندها معمولاً شامل گرافیت کربنی و قادر به نگه داشتن لیتیوم در لایه‌های خود هستند. در آند این ماده فعال کربنی با استفاده از

الکترودها به یک الکترولیت نیاز است. الکترولیت به عنوان محیطی عمل می‌کند که از طریق آن یون‌ها از یک الکتروود به الکتروود دیگر منتقل می‌شوند و در نتیجه انرژی شیمیایی را به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کند. الکترولیت یک مایع آلی با مواد محلول است [3]. الکترولیت حاوی نمک لیتیوم با عیار بالا (LiPF_6 , LiBF_4 و غیره) است که در یک حلال آلی آپروتیک دوقطبی مانند مخلوطی از آلکیل کربنات‌ها (به عنوان مثال کربنات اتیلن و دی متیل کربنات) قرار دارد [16]. الکترولیت معمولاً یک محلول مبتنی بر مایع یا ژل است که آند و کاتدها در آن ظاهر می‌شوند و به عنوان یک فاز رسانا عمل می‌کنند و به سلول‌های لیتیوم یون اجازه می‌دهند بین آند و کاتد حرکت کنند. همچنین الکترولیت می‌تواند یک مخلوط مبتنی بر HC (HC-based liquid) و شامل چندین افزودنی نیز باشد که عملکردهای متفاوتی را در داخل سلول ارائه می‌دهد. الکترولیت‌های معمولی ممکن است شامل مخلوطی از کربنات‌های آلکیل مانند کربنات اتیلن، دی متیل، دی اتیل، و اتیل متیل کربنات‌ها و نمک‌های لیتیوم (LiPF_6) باشند [42].

جداکننده

جزء بعدی در باتری لیتیوم - یون که باید در نظر گرفته شود جداکننده (Separator) است. جداکننده قطعه نازکی از مواد، اغلب پلاستیک یا سرامیک است که آند را از کاتد جدا می‌کند [31,42,51]. به عبارت دیگر جدا کننده یک غشای پلیمری میکرو متخلخل است که به یون‌های لیتیوم اجازه عبور از منافذ را می‌دهد و از اتصال کوتاه بین کاتد و آند جلوگیری می‌کند [16]. غالباً جداکننده، لایه‌ای متخلخل است که بین آند و کاتد قرار می‌گیرد و از اتصال کوتاه جلوگیری می‌کند و امکان عبور یون‌های لیتیوم را فراهم می‌سازد. این جزء معمولاً از پلیمرهای خاص ساخته می‌شود و پایداری مکانیکی و حرارتی آن نقش مهمی در ایمنی باتری دارد. در فرایند بازیافت، جداکننده به عنوان یک جزء غیر فعال تلقی می‌شود، اما حذف و تفکیک مناسب آن برای افزایش خلوص مواد بازیافتی ضروری است. تنها جزء بنیادی غیر فعال سلول باتری لیتیوم یون جداکننده است که در طول عملکرد موفقیت‌آمیز یک سلول دو نقش اصلی را ایفا می‌کند:

۱. یک حایل بین آند و کاتد برای جلوگیری از اتصال کوتاه داخلی.

۲۰٪ کبالت و منگنز به همراه سایر ناخالصی‌ها (آهن، مس) هستند [31,37,43,47,48]؛ همچنین هزینه و بازده شارژ LIBها را تعیین می‌کند [29]. به طور کلی، مواد کاتدی، مانند مس و فولاد، حدود ۹۰٪ از کل ارزش ذاتی LIBها را تشکیل می‌دهند [47]. مواد کاتدی در LIBهای مصرف شده از فویل آلومینیومی، مواد فعال کاتدی و کربن رسانا تشکیل شده‌اند که توسط یک چسب پلی وینیلیدین دی فلوراید (PVDF) به هم چسبیده است [26,43,49]. فلزات ارزشمند موجود در مواد کاتدی LIBهای مصرف شده، مانند آلومینیوم، لیتیوم و کبالت به ترتیب دارای گریدهای ۱۷,۶۲ وزنی، ۷,۱۷ درصد وزنی و ۲۱,۶۰ درصد وزنی به همراه سایر ناخالصی‌ها (منگنز، آهن، مس) هستند [26,37]. بازیافت باتری‌های لیتیوم یون مستعمل برای حفاظت از محیط‌زیست و صرفه‌جویی در منابع طبیعی حیاتی است. بازیافت کاتد این پتانسیل را دارد که تأثیر تعیین‌کننده‌ای برای عرضه پایدار فلزات حیاتی بازیافتی برای تولید باتری‌های پایدار بگذارد [48]. دورریز نادرست باتری‌ها می‌تواند به طور قابل توجهی بر محیط زیست و سلامت انسان تأثیر بگذارد. مواد کاتد $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ ($x+y < 1$) حاوی فلزات استراتژیک مانند لیتیوم، کبالت و نیکل هستند و باید توجه داشت که کاتد شامل ۹۰٪ از این فلزات با ارزش است، که ذخایر جهانی محدودی دارند و ارزشمند است. بنابراین، بازیافت مؤثر باتری‌های لیتیوم - یونی نه تنها از نظر زیست‌محیطی اهمیت دارد، بلکه مزایای اقتصادی قابل توجهی نیز به همراه دارد [50]. علاوه بر این، مدیریت صحیح و بازیافت این باتری‌ها، امکان بازیابی منابع فلزی ارزشمند مانند لیتیوم، کبالت و سایر فلزات کمیاب را فراهم می‌کند، که این عناصر در دسته مواد استراتژیک حیاتی قرار دارند و نقش مهمی در تأمین پایدار منابع صنعتی ایفا می‌کنند [43].

الکترولیت

الکترولیت به عنوان محیط انتقال یون‌های لیتیوم بین آند و کاتد عمل می‌کند و معمولاً شامل نمک‌های لیتیومی حل شده در حلال‌های آلی است. انتخاب نوع الکترولیت بر هدایت یونی، پایداری حرارتی و ایمنی باتری تأثیرگذار است. با وجود نقش حیاتی الکترولیت در عملکرد باتری، حضور ترکیبات آلی و فرار آن می‌تواند چالش‌هایی را در مراحل پیش‌عملیات و بازیافت ایجاد کند که نیازمند مدیریت مناسب است. برای انتقال یونی بین

فلزات قابل بازیافت باشند. مدیریت صحیح این اجزا در مراحل اولیه بازیافت، نقش مهمی در افزایش راندمان کلی فرایند دارد. در مجموع، پیچیدگی ساختاری و تنوع ترکیبات به کار رفته در باتری‌های لیتیوم - یون، اگر چه عملکرد بالای این سامانه‌های ذخیره انرژی را تضمین می‌کند، اما فرایند بازیافت آن‌ها را با چالش‌های فنی همراه می‌سازد. درک دقیق ساختار باتری و نقش هر یک از اجزا، مبنای انتخاب و بهینه‌سازی روش‌های مناسب بازیافت به شمار می‌رود.

روش‌شناسی مرور

این پژوهش به منظور تحلیل جامع روندهای علمی و فناورانه در زمینه باتری‌های لیتیومی و فرایندهای بازیافت آن‌ها انجام شده است. برای دستیابی به تصویری منسجم از پیشرفت‌های انجام شده، از رویکرد مروری تحلیلی بهره گرفته شد. جست‌وجوی مقالات علمی به صورت هدفمند در پایگاه‌های معتبر بین‌المللی صورت گرفت و تمرکز اصلی بر پژوهش‌های منتشر شده در دهه اخیر بود تا بازتابی از تازه‌ترین دستاوردها و چالش‌های موجود ارائه شود.

انتخاب منابع بر اساس مجموعه‌ای از معیارهای کیفی انجام گرفت؛ این معیارها شامل تناسب موضوعی با فرایندهای بازیافت باتری‌های لیتیوم - یونی، اعتبار علمی نشریه، روش اصولی پژوهش و میزان نوآوری و استنادپذیری نتایج بود. پس از غربالگری منابع و حذف موارد تکراری یا فاقد داده‌های فنی، مطالعات منتخب به صورت نظام‌مند در سه محور اصلی تحلیل شدند:

۱. ارزیابی روش‌های بازیافت: شامل مقایسه اصول، شرایط عملیاتی، و بازده فرایندهای هیدرومتالورژیکی، هیدرومتالورژیکی و بازیافت مستقیم.
۲. تحلیل فناوری‌های استخراج فلزات: بررسی فرایندهای کلیدی نظیر لیچینگ اسیدی، استخراج حلالی، تبادل یونی و رسوب‌دهی شیمیایی با تمرکز بر کارایی، انتخاب‌پذیری و تأثیر متغیرهای فرایندی.
۳. واکاوی چالش‌های صنعتی و زیست‌محیطی: تحلیل محدودیت‌های فنی، اقتصادی و زیرساختی در مقیاس صنعتی، همراه با ارزیابی اثرات زیست‌محیطی ناشی از اجرای فرایندهای بازیافت.

۲. ایجاد مسیری برای هدایت یونی در الکترولیت مایع در سراسر ساختار متخلخل به هم پیوسته [51].
برخی از سلول‌ها از پلاستیک چند لایه پلی‌پروپیلن یا پلی‌اتیلن برای جداسازی آند و کاتد استفاده می‌کنند. این ماده به یون‌های لیتیوم اجازه می‌دهد تا از آند به کاتد عبور کنند و در عین حال سلول را از اتصال کوتاه محافظت می‌کند [42]. الزامات یک جدا کننده ایدئال باید دارای مقاومت الکتریکی بی‌نهایت اما مقاومت یونی صفر باشد. علاوه بر این، جداکننده باید از نظر مکانیکی قوی، بدون انحراف یا تسلیم باشد تا از تماس آند و کاتد در طول عمر باتری با یکدیگر جلوگیری کند. جداکننده‌ها همچنین باید دارای ثبات ابعادی در دماهای بالا، به ویژه برای کاربرد در باتری‌های پر قدرت باشند [51].

باتری‌های لیتیوم - یونی به عنوان یکی از اجزای کلیدی در فناوری‌های پیشرفته امروزی از جمله وسایل نقلیه الکتریکی، ذخیره‌سازی انرژی و تجهیزات الکترونیکی مورد استفاده قرار می‌گیرند. رشد روزافزون این صنعت، مسائل زیست‌محیطی و اقتصادی مرتبط با دفع و بازیافت باتری‌های مستعمل را به چالش کشیده است. تحقیقات گذشته نشان داده‌اند که بازیافت این باتری‌ها با سه روش اصلی انجام می‌شود:

پیرومتالورژی: استفاده از دمای بالا برای ذوب و جداسازی فلزات.

هیدرومتالورژی: حل کردن فلزات در محلول‌های شیمیایی و استخراج عناصر ارزشمند.

بازیافت مستقیم: حفظ ساختار مواد الکترود و استفاده مجدد از آن‌ها.

با این حال، تحلیل پژوهش‌های پیشین نشان می‌دهد که این روش‌ها محدودیت‌هایی دارند، از جمله مصرف بالای انرژی، مشکلات زیست‌محیطی، چالش‌های اقتصادی و پیچیدگی‌های اجرایی. در این مقاله، تحلیل جامع‌تری از مطالعات گذشته ارائه می‌شود تا شکاف‌های تحقیقاتی مشخص شوند و مسیرهای جدید برای پژوهش‌های آینده پیشنهاد گردد [23].

علاوه بر موارد ذکر شده، باتری‌های لیتیوم - یون درون محفظه‌های فلزی یا پلیمری قرار دارند که وظیفه حفاظت فیزیکی و مکانیکی اجزای داخلی را بر عهده دارند. علاوه بر محفظه، اجزای جانبی مانند کلکتورهای جریان، فویل‌های فلزی و اتصالات نیز در ساختار باتری وجود دارند که می‌توانند حاوی

تحلیل روش‌های بازیافت

ساختار داخلی LIBها می‌تواند پس از صدها چرخه شارژ و دشارژ برگشت‌ناپذیر شود و کانال نفوذی Li^+ را مسدود کند و در نهایت منجر به غیر فعال شدن و از بین رفتن LIBها شود. با افزایش سرعت مصرف این باتری‌ها، تعداد LIBهای مستعمل نیز در سراسر جهان به شدت افزایش یافته است. پیش‌بینی می‌شود که تعداد LIBهای مصرف شده در سال ۲۰۲۰ از ۲۵ میلیارد واحد، یعنی ۵۰۰ هزار تن فراتر رود [20,22]. طبق مطالعه دیگری این پیش‌بینی در بازار جهانی LIB نرخ رشد ترکیبی سالانه ۱۴,۶ درصد را شامل است و به اندازه تقریباً ۹۲ میلیارد دلار در سال ۲۰۲۶ خواهد رسید؛ در نتیجه این موارد، فشار قابل توجهی بر عرضه لیتیوم و کبالت وارد می‌شود [15]. برخی از مواد خام این باتری‌ها در کشورهایی مانند کانادا، ایالات متحده آمریکا، اروپا، ژاپن و کره جنوبی به عنوان یک منبع مهم و حیاتی فهرست شده‌اند که بازیافت را از دیدگاه اقتصادی و زیست‌محیطی ارزشمند می‌سازد [34]. از این رو بازگردانی و بازیابی این نوع باتری‌ها از دیدگاه‌های مختلف دارای اهمیت است که در ادامه به طور خلاصه اشاره شده است:

۱. مقدار زیاد باتری‌های مصرفی: افزایش تولید سالانه این باتری‌ها و به دنبال آن افزایش ضایعات، توجه را به سمت توسعه فرایندهای بازگردانی سوق داده است. طبق داده‌های سازمان ملل در سال ۲۰۲۰ مقدار و وزن باتری‌های دور ریخته شده از مرز ۲۵ میلیارد سل و ۵۰۰ هزار تن خواهد گذشت [23].

۲. اهمیت زیست محیطی باتری‌های مصرفی: بازگردانی LIBها به خاطر حضور عناصر سمی و قابل اشتعال و وجود برخی فلزات سنگین مانند مس، سرب، کادمیوم و روی می‌تواند به شدت بر محیط زیست و سلامت انسان تأثیر بگذارند. حتی در صورت مقرون به صرفه نبودن اقتصادی، بازگردانی به خاطر خطرات مذکور ضروری است. لیتیوم فلزی همواره در هنگام دشارژ این باتری‌ها بر روی آند تجمع یافته و منجر به واکنش این فلز با آب و در نهایت تولید هیدروکسید لیتیوم و گاز هیدروژن می‌شود. علاوه بر خطرات لیتیوم، مضرات دیگر ناشی از سمیت و اشتعال‌پذیری الکترولیت باتری نیز وجود دارد [23].

۳. منابع موجود در باتری‌های مصرفی: علاوه بر سود اقتصادی

موجود در بازگردانی برخی فلزات مانند (کبالت، نیکل، منگنز، لیتیوم)، منابع طبیعی محدود کبالت و لیتیوم دلیل توجیه‌پذیر دیگری برای بازگردانی این باتری‌ها است [23].

ضمناً باید توجه داشت که LIBهای مصرف شده حاوی فلزات بالقوه سمی مانند کبالت (Co) و نیکل (Ni) هستند که سرطان‌زایند و تهدید جدی برای سلامت انسان و محیط‌زیست به شمار می‌روند. این مواد سمی می‌توانند باعث آلودگی شدید محیطی شوند و سلامت انسان را تهدید کنند [43,49]. اگر LIBهای مصرف شده به درستی تحت عملیات قرار نگیرند، الکترولیت‌ها و دیافراگم‌ها باعث آلودگی فلوئوریک، آلی، مواد کاتدی - آندی و در نهایت منجر به آلودگی فلزات سنگین در محیط زیست خواهند شد. از دیدگاهی دیگر، LIBهای مستعمل به عنوان «معدن شهری» نیز شناخته می‌شوند که حاوی حلال‌های آلی کربناته، لیتیوم هگزاfluورو فسفات و نسبت زیادی از عناصر فلزی ارزشمند (Li, Co, Ni, Cu, Fe, Al و غیره) می‌باشند که حتی می‌تواند دارای مقادیر بیشتری از سنگ‌های معدنی طبیعی باشند [22,43,49]. با توجه به منابع علمی موجود، مسئله بازگردانی باتری‌های لیتیوم - یون در سال‌های ۱۹۹۹ و پیش از آن در کشورهای آمریکا، کانادا و برخی کشورهای اروپایی آغاز و تحقیقات مربوط به آن در مقیاس آزمایشگاهی تا کنون ادامه داشته است [23]. در حال حاضر، بازیافت LIBهای مصرف شده هنوز در مراحل ابتدایی خود قرار دارد و بیشتر LIBهای مصرف شده به دلیل فقدان تکنیک‌های بازیافت عملی و استانداردهای کافی، انباشته، دفن شده یا سوزانده می‌شوند و تهدیدات قابل توجهی برای محیط زیست به همراه دارند [15]. در بازگردانی و بازیابی تمام باتری‌ها جمع‌آوری، مرتب‌سازی و شناسایی ترکیب شیمیایی آن‌ها موضوع اصلی است و وجود یک سیستم کارآمد برای جمع‌آوری باتری‌های مصرف شده و بازیابی آن‌ها ضروری به نظر می‌رسد. بسیاری از روش‌های پردازش جدید در مقیاس آزمایشگاهی وجود دارد. با این حال، تعداد کمی از این روش‌ها در صورت وجود، در روند تولید تجاری وجود دارند [52,53]. در این بخش از مطالعه حاضر به بررسی چند منبع بازیابی مهم از لیتیوم اشاره خواهد شد.

فناوری‌های بازیافت و بازسازی باتری‌های

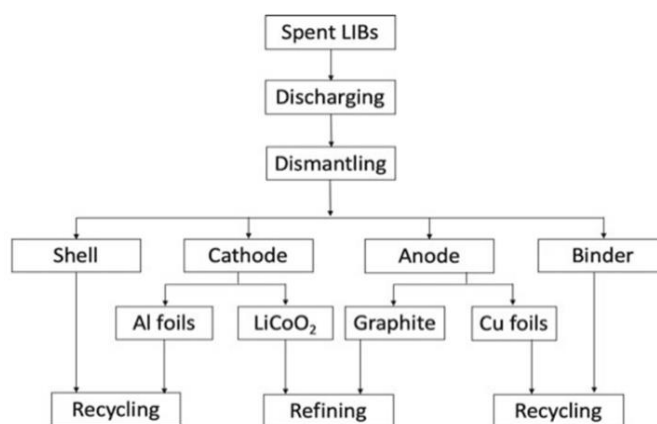
لیتیومی

وضعیت فعلی فرایند بازیافت برای LIBها در چندین مطالعه

برای بازیافت کاتدهای NMC که بیشترین استخراج و کمترین تأثیرات انرژی را ارائه می‌دهد، مسیر پردازش هیدرومتالورژیکی است [34,38]؛ با این حال، این روش دارای معایبی نیز هست. یکی از آن‌ها نیاز به مرتب‌سازی باتری است که هزینه و پیچیدگی فرایند کلی بازیافت را افزایش می‌دهد. علاوه بر این، جداسازی آلومینیوم، مس، آهن، منگنز، نیکل و کبالت در محلول لیچینگ به دلیل خواص شیمیایی مشابه آن‌ها همچنان یک چالش است و به سختی از محلول لیچینگ با مصرف انرژی کم و خلوص بالا جدا می‌شوند. هزینه دفع فاضلاب تولیدی یکی دیگر از کاستی‌های فرایند هیدرومتالورژی است [43,47]. بر اساس ساختار و ترکیبات مواد باتری لیتیوم یونی، کل اجزای باتری لیتیومی مصرف شده را می‌توان با بازیافت بازیابی کرد (شکل ۲). استراتژی بازیابی کامل اجزا شامل موارد زیر است:

۱. تخلیه (دشارژ) باتری‌های لیتیوم یون مصرف شده.
 ۲. جداسازی باتری‌های لیتیوم یون مصرف شده و طبقه‌بندی قطعات پس از جداسازی.
 ۳. جداسازی اجزای مواد الکترود و سیال جمع‌کننده فلز.
 ۴. پالایش مواد فعال آند و کاتد با ارزش بالا [57].
- قبل از این فرایندهای بازیابی، یک روش پیش عمل‌آوری شامل غیر فعال کردن و عملیات مکانیکی برای جداسازی اجزا در LIB‌های مصرف شده مورد نیاز است؛ بازیافت LIB‌های مصرف شده عمدتاً شامل پیش‌عملیات باتری‌ها و بازیابی قطعات می‌شود [54].

بررسی شده است. بازیابی فلزات با ارزش از LIB‌های مصرف شده عمدتاً شامل فرایندهای مکانیکی، عملیات حرارتی، مکانیکی - شیمیایی و فرایندهای انحلالی است. فرایندهای شیمیایی عمدتاً شامل عملیات هیدرومتالورژیکی مانند لیچینگ اسیدی یا قلیایی، رسوب شیمیایی، جداسازی و بازیابی الکتروشیمیایی است. با این حال، برخی از این فرایندها دارای مشکلات ذاتی مانند سیستیک کند، جداسازی جامد از مایع، هزینه بالا و خلوص کم هستند [10]. نکته اساسی بازیافت و بازیابی LIB‌های مصرف شده، تحقق استخراج کارآمد عناصر فلزی ارزشمند است [22]. هیدرومتالورژی، پیرومتالورژی و بازیافت مستقیم سه مسیر اصلی مورد استفاده برای بازیافت LIB‌های مصرف شده می‌باشد [15,27,30,40,43,54]. لیتیوم و سایر فلزات با ارزش موجود در LIB‌ها معمولاً با پردازش مکانیکی، پیرومتالورژی، هیدرومتالورژی، هیدرومتالورژی - زیستی یا ترکیبی از این تکنیک‌ها برای بازیابی فلزات تحت عملیات قرار می‌گیرند [37,41,55,56]. پیرومتالورژی به پردازش باتری‌ها در دمای بالا و به دنبال آن مراحل جداسازی اشاره دارد. هیدرومتالورژی شامل استفاده از محلول‌های آبی برای انحلال فلزات با ارزش از LIB‌های مصرف شده و بازیابی فلزات از طریق مرحله تغلیظ و خالص‌سازی است. بازیافت مستقیم به این معنی است که ساختار مواد فعال باتری‌ها به طور مستقیم بازسازی می‌شود. در حال حاضر، فرایندهای پیرومتالورژیکی و هیدرومتالورژیکی به طور گسترده در صنعت استفاده می‌شوند، ولی تکنیک بازیافت مستقیم عمدتاً در سطح آزمایشگاهی است [38,43]. رویکرد تجاری فعلی



شکل ۲ نمودار شماتیک فرآیند بازیافت کامل اجزا برای باتری‌های لیتیوم یون مصرف شده [57]

پیش عملیات باتری‌های مستعمل

پیش عملیات یکی از مراحل کلیدی در فرایند بازیافت باتری‌های لیتیوم - یون محسوب می‌شود که نقش تعیین‌کننده‌ای در ایمنی، کارایی و بازده مراحل بعدی دارد. باتری‌های مستعمل به دلیل باقی ماندن انرژی الکتریکی و وجود ترکیبات فعال شیمیایی، می‌توانند خطراتی نظیر اتصال کوتاه، آتش‌سوزی و آزادسازی مواد سمی ایجاد کنند؛ از این رو، انجام پیش‌عملیات مناسب پیش شرط اجرای ایمن فرایندهای بازیافت است. ترکیب LIB‌های مصرف شده بسیار پیچیده است زیرا حاوی مقدار زیادی انرژی الکتریکی هستند که به یک فرایند پیش تصفیه پیچیده نیاز دارد، بنابراین یک فرایند پیش عمل‌آوری برای جداسازی اجزای مختلف یک باتری لیتیومی و به دست آوردن مواد فعال کاتدی که برای فرایند لیچینگ بعدی استفاده می‌شود، ضروری است [3,13,54]. فرایند پیش عملیات را می‌توان به چهار مرحله تقسیم کرد: غیر فعال کردن یا دشارژ، پیاده‌سازی (dismantling)، خرد کردن و جداسازی اجزا و جداسازی مواد فعال کاتدی [13,54].

شایان ذکر است که تقریباً تمام موارد با فرایندهای پیش‌عملیات مکانیکی پس از عملیات حرارتی مانند خرد کردن، الک کردن، جداسازی مغناطیسی و طبقه‌بندی پس از پیاده‌سازی یا جداسازی اجزای مختلف از LIB‌های مصرف شده آغاز می‌شوند [30,58]؛ و سپس اجزا به صورت دستی جدا می‌شوند تا فویل‌های آلومینیوم و مس به شکل فلزی بازیابی شوند و جدا کننده، مستقیماً پس از جداسازی بازیافت می‌شود [31], [33].

در نخستین گام، باتری‌ها تحت تخلیه الکتریکی کنترل‌شده قرار می‌گیرند تا انرژی باقی مانده به طور کامل حذف شود. این مرحله از بروز واکنش‌های ناخواسته در حین باز کردن یا خردایش باتری جلوگیری می‌کند و ایمنی فرایند را به طور قابل توجهی افزایش می‌دهد. روش‌های مختلفی برای تخلیه الکتریکی باتری‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد که انتخاب آن‌ها به نوع باتری، ظرفیت و شرایط عملیاتی بستگی دارد.

پس از تخلیه کامل، مرحله جداسازی و دمونتاژ اجزای داخلی باتری انجام می‌شود. در این مرحله، محفظه فلزی باز می‌شود و اجزای اصلی شامل آند، کاتد، جدا کننده و سایر اجزای ساختاری از یکدیگر تفکیک می‌گردند [13,54]. این فرایند می‌تواند به صورت دستی یا مکانیزه انجام شود و هدف اصلی

آن، آماده‌سازی اجزا برای ورود به مراحل خردایش و بازیابی مواد است.

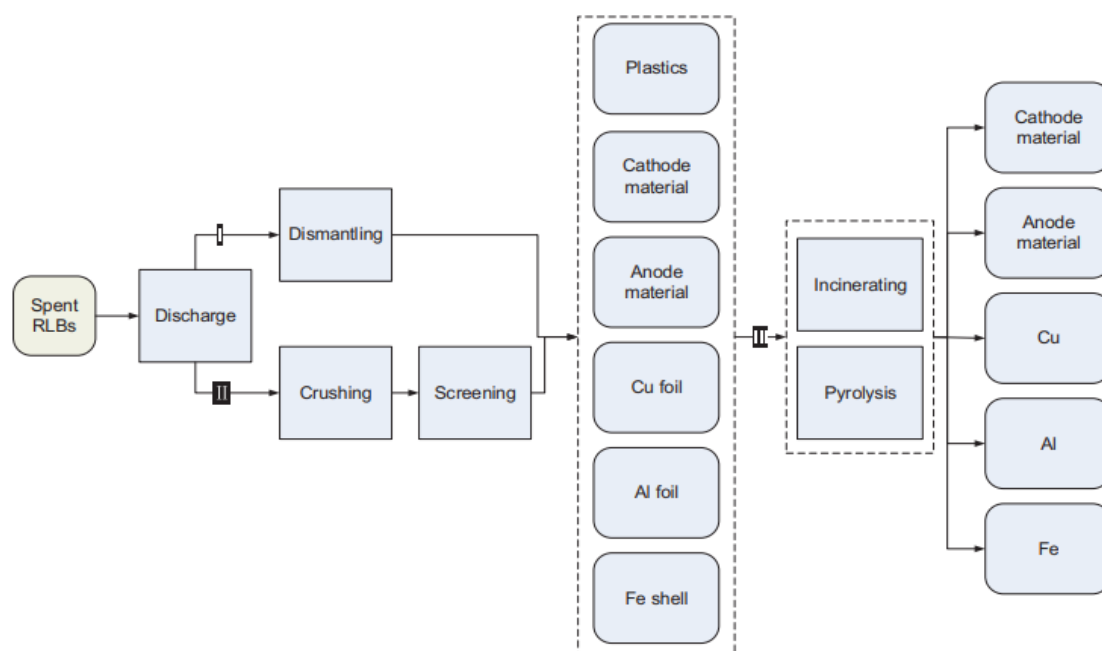
در ادامه، عملیات خردایش و تفکیک فیزیکی انجام می‌گیرد. خردایش موجب افزایش سطح تماس مواد و تسهیل آزادسازی ترکیبات فعال می‌شود. پس از آن، از روش‌های مختلف جداسازی فیزیکی مانند سرنده کردن، جداسازی مغناطیسی یا جداسازی بر پایه چگالی برای تفکیک مواد استفاده می‌شود. کیفیت اجرای این مرحله تأثیر مستقیمی بر راندمان فرایندهای هیدرومتالورژیکی و پیرومتالورژیکی بعدی دارد.

یکی دیگر از مراحل مهم پیش‌عملیات، حذف مواد آلی و بایندها است که نقش اتصال دهنده در الکترودها را ایفا می‌کنند. وجود این مواد می‌تواند مانعی برای انحلال مؤثر فلزات در مراحل بعدی باشد؛ از این رو، حذف آن‌ها از طریق روش‌های حرارتی یا شیمیایی مورد توجه قرار می‌گیرد. انتخاب روش مناسب برای حذف بایندها باید به گونه‌ای باشد که ضمن حفظ ترکیبات ارزشمند، کمترین اثرات زیست‌محیطی را به همراه داشته باشد.

در مجموع، پیش‌عملیات و آماده‌سازی صحیح باتری‌های مستعمل، نقش اساسی در افزایش کارایی، کاهش هزینه‌ها و بهبود پایداری فرایند بازیافت دارد. اجرای دقیق این مرحله می‌تواند موجب بهینه‌سازی مراحل بعدی و افزایش بازده کلی بازیابی فلزات ارزشمند شود.

با این حال، فرایندهای جداسازی مکانیکی دارای یک نقطه ضعف هستند که به طور کامل همه انواع اجزا در LIB‌های مصرف شده از یکدیگر جدا نمی‌شوند. علاوه بر این، گاز مضر در فرایند خرد کردن به دلیل استحکام مواد کاتدی تولید می‌شود و اکسید فلز پودر شده (LiCoO_2) ممکن است از بین بروید زیرا معمولاً به پودر غیر فلزی تولید شده در فرایند خرد کردن چسبیده خواهد شد. بنابراین پیش‌عملیات برای بازیافت فلزات ارزشمند از LIB‌های مستعمل امری بسیار ضروری است [30].

در ادامه به بررسی هر کدام از مراحل پیش‌عملیات پرداخته خواهد شد:



شکل ۳ روند پیش‌عملیات باتری‌های لیتیومی [3]

ایدئال ۷۱٫۹۶٪ و هزینه مناسب می‌شود [43]. کارایی این روش دشارژ به شدت به وضعیت شارژ باتری‌ها، زمان کارکرد، دمای کارکرد و رسانایی مختص محلول بستگی دارد. شکل (۳) یک فلوچارت از روند پیش‌عملیات باتری‌های مستعمل نشان می‌دهد

تکنیک‌های جداسازی و خردایش در بازیافت باتری‌های لیتیوم - یونی

جداسازی و خردایش که تحت عنوان روش‌های فیزیکی نیز شناخته می‌شوند، نقش مهمی در فرایند بازیافت باتری‌های لیتیوم - یونی دارند. این فرایندها به کمک ویژگی‌های فیزیکی مواد مانند چگالی، خواص مغناطیسی و حلالیت، اجزای باتری را تفکیک می‌کنند تا بازیابی فلزات ارزشمند تسهیل شود [1]. مراحل جداسازی و خردایش شامل به دو صورت انجام می‌گردد:

تخلیه (دشارژ) و تفکیک دستی. پس از تخلیه انرژی، باتری‌های مصرف شده معمولاً به صورت دستی پیاده‌سازی می‌شوند و به اجزای مختلفی مانند کاتد، آند، جداکننده‌های آلی و کیس‌های پلاستیکی یا فولادی تقسیم می‌شوند. این مرحله با هدف کاهش حجم مواد تصفیه شده انجام می‌شود [13]، [43].

محدودیت جداسازی دستی. (۱) زمان‌بر بودن و نیاز به نیروی انسانی. (۲) مناسب نبودن برای بازیافت صنعتی در حجم بالا [1].

دشارژ LIBها

برای ملاحظات امنیتی، LIBهای مصرف شده باید ابتدا تخلیه الکتریکی شوند زیرا ممکن است مقداری شارژ باقی مانده داشته باشند و از خطرات احتمالی شامل خود اشتعالی و اتصال کوتاه در اثر تماس آند و کاتد جلوگیری شود [13,23,57]. بنابراین تخلیه باتری‌های مصرف شده اولین مرحله در فرایند قبل از تصفیه و بازیابی است. چنین باتری‌هایی ممکن است ولتاژ باقی‌مانده ۰٫۵ الی ۵ ولت داشته باشند و با تخلیه باید این ولتاژ را به صفر ولت کاهش داد. تکنیک‌های تخلیه را می‌توان به طور کلی به تخلیه فیزیکی، تخلیه شیمیایی و انجاماد برودتی طبقه‌بندی کرد [1]. او و همکاران [23] LIBهای مصرف شده را در محلول ۵ درصد وزنی نمک طعام غوطه‌ور کردند تا کاملاً تخلیه شوند. لی و همکاران [23] تأثیر غلظت محلول NaCl و زمان تخلیه را بر بازده تخلیه LIBهای مصرف شده بررسی کردند. نتیجه نشان می‌دهد که محلول سدیم کلرید ۱۰ درصد وزنی می‌تواند به بازده تخلیه ایدئال در زمان معقول و هزینه کمتر (بازده تخلیه ۷۱٫۹۶٪ در ۳۵۸ دقیقه) دست یابد. در نتیجه رایج‌ترین روش آن قراردادن باتری‌ها در محلول نمکی مانند (NaCl) و یا سولفات سدیم (Na_2SO_4) است [1,3,13,23,43,58]. همچنین گزارش داده شد که غوطه‌ور کردن LIBهای استفاده شده در محلول ۱۰ درصد وزنی NaCl به مدت ۳۵۸ دقیقه منجر به راندمان تخلیه

حجم مواد تصفیه شده تقسیم می شوند. کیس های باتری ها در ابتدا جدا می شوند و برای به دست آوردن هسته سلولی حذف می شوند و سپس آند و کاتد از هم جدا می شوند [13,43]. در این حالت باتری های لیتیومی مستعمل ایمن هستند و پس از این مرحله از روش جداسازی و خرد کردن (خردایش) با هدف اصلی جداسازی CAM از بسته باتری برای داشتن بازیابی بهتر، استفاده می شود. با این حال، جداسازی دستی برای کاربردهای صنعتی مطلوب نیست، به ویژه برای حجم های زیاد؛ چرا که در مقیاس های صنعتی ایمنی و هزینه عملیات بسیار مهم می شود [1]؛ در حالی که عملیات مکانیکی مزیتی را در دیدگاه اقتصادی و صنعتی نشان می دهد [13]. فرایند مکانیکی شامل خرد کردن، جدا کردن (الک کردن)، جداسازی مغناطیسی و طبقه بندی است که برای غنی سازی ذرات در مواد فعال کاتدی انجام می شود؛ در روند جدایش و خردایش مکانیکی فلوتاسیون می تواند یکی از روش های بسیار کارآمد باشد [1,13]. عدم امکان جدایش تمام اجزا از همدیگر در LIB ها به دلیل وجود مواد مختلف و ساختار پیچیده و حجم کم آن ها، از معایب روش جداسازی مکانیکی به شمار می رود [3,23]. طبق شکل (۴) قربانزاده و همکاران [59] مراحل جداسازی، دشارژ و پیاده سازی کامل یک باتری لیتیومی را طی کردند. مرحله جداسازی شامل فرایندهای مکانیکی و فیزیکی، حرارتی، شیمیایی و مکانیکی - شیمیایی است. اهداف اصلی آن غنی سازی بخش فلزی، کاهش حجم ضایعات و مصرف انرژی، افزایش نرخ بازیابی و مدیریت مسائل ایمنی است. مرحله پیش تصفیه جداسازی قبل از هیدرومتالورژی ضروری است زیرا فرایند لیچینگ توسط ناخالصی های فویل آلومینیومی و فویل مسی مانع می شود [43].

خردایش و جداسازی مکانیکی. برای بازیافت صنعتی در مقیاس بزرگ، روش های مکانیکی جایگزین روش های دستی می شوند. این فرایند شامل خرد کردن، الک کردن، جداسازی مغناطیسی و طبقه بندی است که برای غنی سازی مواد فعال کاتدی به کار می روند [1,13].

مزایای خردایش مکانیکی. (۱) کاهش هزینه های عملیاتی و افزایش بهره وری. (۲) قابلیت پردازش حجم بالای باتری های مصرف شده. (۳) کاهش آلودگی زیست محیطی از طریق جداسازی دقیق تر فلزات.

روش های جداسازی مواد آند و کاتد

مطابق جدول (۲) جداسازی مواد فعال از کلکتورهای جریان آلومینیوم و کبالت را می توان به دو دسته اصلی تقسیم کرد. روش های فیزیکی مانند شناورسازی، جداسازی مغناطیسی و غربالگری چند مرحله ای پرکاربردترین تکنیک ها در این حوزه هستند. در مقابل، روش های شیمیایی مانند انحلال با حلال آلی، عملیات حرارتی و تصفیه با هیدروکسید دقت بالاتری در جداسازی مواد دارند.

جداسازی و خردایش عمدتاً به عنوان یک پیش عمل آوری برای جداسازی مواد کاتد و آند از اجزای دیگر مانند کلکتورهای جریان و الکترولیت ها عمل می کنند، در نتیجه ناخالصی های موجود را کاهش می دهند و فرایندهای بازیابی آسان تر می شود [1]. پس از تخلیه یا دشارژ، LIB های مصرف شده معمولاً به صورت دستی پیاده سازی و به قسمت های مختلف کاتدها، آندها، جداکننده های آلی و موارد فولادی یا پلاستیکی با هدف کاهش

جدول ۲ روش های جداسازی مواد آند و کاتد

روش	مکانیزم عملکرد	مزایا	محدودیت ها
جداسازی فیزیکی	بر اساس ویژگی های فیزیکی مانند چگالی و مغناطیس	هزینه پایین، صنعتی سازی آسان	دقت جداسازی کم، امکان اختلاط مواد
جداسازی شیمیایی	استفاده از حلال های آلی یا آب محور برای حل کردن چسب ها	دقت بالا در تفکیک مواد	نیاز به پردازش های اضافی، مصرف انرژی بالا



شکل ۴ پیاده‌سازی اجزای سلول‌های لیتیوم - 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 [59]

جداسازی مواد فعال کاتدی

آلومینیومی مفید بود. علاوه بر NMP، برخی از حلال‌های آلی دیگر مانند N-N دی متیل استامید (DMAC)، N-N دی متیل فرمامید (DMF)، دی متیل سولفوکسید (DMSO) و مایع یونی نیز برای جداسازی مواد کاتد فعال استفاده شدند.

به طور کلی باتری‌های مصرف شده ابتدا تخلیه می‌شوند و سپس به صورت دستی جدا می‌شوند تا فویل‌های آلومینیومی و مسی به شکل فلزی بازیابی شوند و جداکننده، مستقیماً پس از جداسازی بازیافت می‌شود [33]. همچنین مواد کاتدی را می‌توان با استفاده از دی متیل استامید، N متیل پیرولیدینون، متیل ۲ پیرولیدینون (NMP) یا استون در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد برای انحلال بایندر از کلکتورهای فعلی جدا کرد [60]. چاو (Chow) و همکاران [60] گزارش کردند که مواد کاتد باتری را می‌توان با خیساندن کاتدها در اسید سولفوریک رقیق (H_2SO_4) از فویل آلومینیومی جدا کرد.

مزایای روش انحلال

۱. حذف چسب‌های آلی بدون آسیب به ساختار فلزات.
۲. امکان بازیابی فویل آلومینیومی بدون تغییر در ماهیت آن.
۳. استفاده مجدد از حلال‌های آلی برای فرایندهای بعدی [13].

محدودیت‌ها

۱. عدم حذف کامل ناخالصی‌های باقی مانده.
۲. نیاز به عملیات کلسینه‌سازی برای حذف ترکیبات آلی باقی مانده [31].

پیش عملیات حرارتی LIB های مصرف‌شده

پیش عملیات حرارتی LIB های مصرف شده به طور قابل توجهی بازیابی ارزش CAM (Cathode active material) را در مقایسه با LIB های مصرف نشده بهبود می‌بخشد و به جداسازی مواد الکترود از بایندر آلی کمک می‌کند، که نیاز به تصفیه گاز بیشتری دارد. بی (Bi) و همکاران [1] در کار خود یک پیش عملیات حرارتی با دمای پایین با استفاده از پیرولیز خلاء (VP) که منجر به تجزیه حرارتی بایندر و حلال آلی می‌شود، پیشنهاد کردند. مراحل و جزئیات پیش عملیات حرارتی باتری‌های لیتیومی در جدول (۳) قید شده است.

لی و همکاران [13] الکترود را به مدت ۱ ساعت در ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد در NMP غوطه‌ور کردند و مواد فعال کاتد به راحتی از تکیه‌گاه‌ها جدا شدند. یائو و همکاران [13] یک فرایند انحلال به کمک اولتراسونیک ارائه کرد که در آن کاتدها به مدت ۱ ساعت در NMP در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد غوطه‌ور شدند و سپس در حمام اولتراسونیک به مدت ۲۰ دقیقه تحت عملیات مخصوص قرار گرفتند. نتایج نشان می‌دهد که درمان اولتراسونیک برای بهبود کارایی و بازده جداسازی مواد کاتد فعال از فویل‌های

جدول ۳ پیش عملیات حرارتی باتری‌های مصرف شده

محدودیت‌ها	مزایا	مکانیزم عملکرد	روش حرارتی
نیاز به کنترل دما و تصفیه گازهای خروجی	کاهش مصرف انرژی، جداسازی آسان مواد الکتروود	تجزیه چسب‌های آلی با دمای پایین	پیرولیز خلاء (VP)
ریسک سوختن گرافیت و انتشار آلاینده‌ها	پاک‌سازی کامل باقی‌مانده‌های آلی	گرمایش تا دمای بالا برای حذف ناخالصی‌ها	کلسینه‌سازی

محدودیت عملیات حرارتی

۱. برخی از ترکیبات آلی در دمای بالا تجزیه نمی‌شوند [23].
 ۲. نیاز به تصفیه دود و گازهای خروجی برای جلوگیری از آلودگی زیست‌محیطی [57].
- سان (sun) و همکاران [57] دریافتند که پودر LiCoO_2 تقریباً به طور کامل از فویل آلومینیومی پس از تجزیه حرارتی خلاء در دمای 300°C به مدت ۳۰ دقیقه جدا شده است. هنگام انجام عملیات حرارتی بر روی اجزای الکتروود، دمای کلسیناسیون باید به دقت کنترل شود. حذف مؤثر چسب PVDF و افزودنی‌های آلی در دمای پایین نسبتاً دشوار است. درجه حرارت نباید بالاتر از 600°C باشد تا از سوختن گرافیت جلوگیری شود.

روش‌های بازیافت و بازیابی عناصر مهم در هر باتری مستعمل

در این مطالعه هدف اصلی بازیافت مواد کاتدی به کمک روش‌های شیمیایی است و شامل رسوب شیمیایی، لیچینگ اسیدی، استخراج حلالی، رسوب الکتریکی و ذوب است. این فرایندها را می‌توان به نوبه خود به دسته‌های فرعی تقسیم کرد این دسته‌های فرعی شامل فرایندهای پیرومتالورژی و هیدرومتالورژی می‌شوند [61]. روش‌های مختلفی برای استخراج لیتیوم از مواد فعال به دست آمده استفاده می‌شود. اکثر روش‌ها بر استخراج Ni ، Co ، یا Mn تمرکز دارند. سه روش استخراج لیتیوم عبارتند از: پیرومتالورژی، هیدرومتالورژی و استخراج الکتروشیمیایی که هر یک به طور مختصر توضیح داده می‌شود [62]:

روش پیرومتالورژی

این روش به دلیل ساده و پربازده بودن جزو رایج‌ترین روش‌های شیمیایی است و برای بازیابی مواد فلزی موجود در باتری‌ها

مناسب است اما برای مواد آلی مناسب نیست [56,61]. پیرومتالورژی شامل فرایندهایی با دمای بالا (800 الی 1300 درجه سانتی‌گراد) است که فلزات مختلف را ذوب می‌کند و امکان بازیافت آن‌ها را به شکل آلیاژ (مس، کبالت، نیکل و آهن) فراهم می‌کند، سپس برای به دست آوردن بالاترین خلوص اجزای فلزی تصفیه می‌شوند. از سوی دیگر، لیتیوم، آلومینیوم، سیلیکون، کلسیم و منگنز را می‌توان از سرباره آن به دست آورد، اما با فرایندهای عموماً گران‌قیمت؛ بنابراین استفاده از سرباره به عنوان ماده‌ای برای صنعت ساختمان اغلب ترجیح داده می‌شوند. با این حال، فرایندهای پیرومتالورژیکی به طور کلی دارای ظرفیت کم، مصرف انرژی بالا و راندمان بازیافت محدود و همچنین غیر قابل انعطاف هستند [61]. پیرومتالورژی فرایند ذوب سنتی برای بازیافت باتری‌های لیتیوم یون مصرف شده است که به عملیات حرارتی LIB‌های مصرف شده از طریق تبدیل فیزیکی و شیمیایی اشاره دارد و به طور گسترده برای بازیافت فلزات با ارزش مانند Ni و Cd از LIB‌های مصرف شده، برای جداسازی و بازیابی فلزات هدف استفاده می‌شود [62]. پیرومتالورژی معمولاً مقرون به صرفه‌تر است و کاربرد صنعتی آسان و بازده بازیافت بالایی دارد [63]. اگر چه صنایع مختلف مانند Toxco Inc (اکنون $\text{retriev technology Inc}$) و در کشورهای مختلف مانند ایالات متحده آمریکا، کانادا، ژاپن، فرانسه، بلژیک و انگلستان، LIB یا باتری‌ها (عموم باتری‌ها) را بازیافت می‌کنند، اما بر بازیابی لیتیوم تمرکز محدودتری دارند. همان طور که در سایر منابع گزارش شده است، LIB‌ها به دلیل واکنش‌پذیری بالای لیتیوم در هوا یا رطوبت به صورت صنعتی با استفاده از کارخانه‌های بازیافت فرایند با دمای پایین فقط در کانادا و ایالات متحده پردازش می‌شوند [64]. در یک جمع‌بندی باید اشاره کرد که فناوری‌های پیرومتالورژیکی برای بازیافت LIB‌های مصرف شده را می‌توان، بسته به دمای عملیاتی، در ذوب و تشویه / کلسیناسیون تقسیم

باتری‌ها در محلول فرایند آب نمک لیتیوم غوطه‌ور می‌شوند، به صورت مکانیکی نیز پردازش می‌شوند و پس از آن فلزات آهنی و غیر آهنی بازیابی می‌شوند. سپس کرک یون لیتیوم (مخلوط فولاد و پلاستیک) را می‌توان از بقیه مواد (مس - کبالت و دوغاب) جدا کرد. مس در مرحله بعد استخراج می‌شود و آب نمک لیتیوم با Na_2CO_3 تصفیه می‌شود تا Li_2CO_3 به دست آید. پلاستیک‌ها و کاغذهای شناور در بالا برای دفع یا بازیافت بازیابی می‌شوند. کیک کربن فیلتر شده از لجن برای استفاده مجدد یا حتی سوزاندن مقرون به صرفه نیست و کبالت در LIB‌های مصرف شده ارزش اقتصادی بالاتری دارد [36]. بازیابی فلزات با ارزش از LIB‌های مصرف شده با فرایند "Toxco" در سال ۱۹۹۴ آغاز شد و در سال ۲۰۱۳ به عنوان شرکت Retrie Technologies تغییر نام داد. تأسیسات، واقع در کانادا، باتری‌های مصرف شده را با نیتروژن مایع، -196°C ، برای غیر فعال کردن آن‌ها تصفیه می‌کند. پس از انجماد، باتری‌ها خرد می‌شوند و سپس به محلول آبی با pH بالا منتقل می‌شوند [34]. فرایند Toxco می‌تواند اکثر انواع و اندازه‌های باتری‌های ضایعاتی شامل باتری‌های قلیایی، لیتیوم یونی، جیوه، نیکل - کادمیوم و سربی را بازیافت کند. فرایند Toxco باتری‌های ضایعاتی حاوی لیتیوم را از طریق ترکیبی از فرایندهای سیرومیلینگ و پیرومتالورژی بازیافت می‌کند [64].

فرایند Umicore. این فرایند دارای بیشترین ظرفیت، یعنی ۷۰۰۰ تن در سال، در میان کارخانه‌های بازیافت تجاری و با استفاده ترکیبی از پیرومتالورژی و هیدرومتالورژی، نیکل و کبالت و لیتیوم را بازیابی می‌کند [34,36,60]. فاز پیرومتالورژیکی باتری‌های لیتیوم یون مصرف شده را به ۳ بخش تبدیل می‌کند. اول یک کسر آلیاژی که حاوی فلزات ارزشمندی مانند Co، Ni و Cu است که برای فرایند هیدرومتالورژی پایین دست طراحی شده است. دوم یک کسری سرباره است که می‌تواند در صنعت ساخت استفاده شود یا بیشتر برای بازیافت فلزات پردازش شود و بخش سوم، هوای تمیزی است که پس از تصفیه با فرایند تمیز کردن گاز مخصوص آزاد می‌شود [22]. به نظر می‌رسد یک فرایند لیچینگ دو مرحله‌ای با مرحله اول (H_2SO_4) برای حذف انتخابی ناخالصی‌های آهن و مس و مرحله دوم در محلول HCl که امکان جداسازی Ni و Co را به $\text{Ni}(\text{OH})_2$ و محصولات CoCl_2 انجام

کرد. روش ذوب از دماهای بالا، بالاتر از نقطه ذوب مواد کاتدی LIB استفاده می‌کند، که منجر به بازیابی چالش برانگیز لیتیوم می‌شود، زیرا پس از ذوب باتری‌ها در سرباره باقی می‌ماند [18]. پیرومتالورژی از دماهای بالا برای بازیابی و خالص‌سازی فلزات ارزشمند از طریق تبدیل فیزیکی و شیمیایی استفاده می‌کند. تغییرات ساختاری و انتقال فاز در دماهای پایین‌تر اتفاق می‌افتد، در همین حال، واکنش‌های شیمیایی در دماهای بالاتر انجام می‌شود. انرژی لازم برای پیرومتالورژی از انرژی الکتریکی، احتراق و واکنش‌های گرمازا به دست می‌آید. پیرومتالورژی عمدتاً به دما، زمان پردازش، افزودن شار و انواع گازهای تصفیه بستگی دارد. این روش به تنهایی به طور کلی قادر به بازیابی کامل LIB‌ها نیست. هدف آن تبدیل عناصر باتری به فازهای مطلوب برای فرایند هیدرومتالورژی بیشتر است [43]. بنابراین، روش‌های هیدرومتالورژیکی مانند لیچینگ در فرایندهای پیرومتالورژی مورد نیاز است. به طور خلاصه، پیرومتالورژی یک تکنیک دما بالا است که معمولاً شامل دو مرحله سوزاندن و جداسازی می‌باشد. فرایند پیرومتالورژیکی برای بازیافت LIB‌های مورد استفاده را می‌توان به طور معمول به احیای حرارتی، ذوب در دمای بالا و تشویه نمکی تقسیم کرد. پیرومتالورژی یک تکنیک بازیافت رایج و بالغ است که معمولاً به دلیل سرعت، عملکرد ساده و انعطاف‌پذیری آن استفاده می‌شود [43]. با این حال، فرایندهای پیرومتالورژیکی دارای معایبی مانند از دست دادن مواد، انتشار گازهای خطرناک، انتشار گرد و غبار، مصرف بالای انرژی و گزینش‌پذیری محدود فلزات مختلف است [4,27,40].

فرایند Toxco (کانادا)

انواع باتری‌ها در شرایط برودتی (در نیتروژن مایع) برای کاهش واکنش‌پذیری پردازش می‌شوند و از روش‌های مکانیکی و هیدرومتالورژیکی برای بازیابی فلزات استفاده می‌شود. باتری‌های بزرگ در یک حمام به سه قسمت برش داده می‌شوند که هرگونه اجزای اسیدی را خنثی می‌کند و نمک‌های لیتیوم را حل می‌کند. نمک‌های رسوب داده شده و آبگیری در فیلترپرس، برای تولید کرینات لیتیوم استفاده می‌شود. علاوه بر مواد آلی، H_2 حاصل از واکنش با لیتیوم، در سطح حمام می‌سوزد و سپس لجن LIB برای بازیابی کبالت ارسال می‌شود. در حین اینکه قطعات بزرگ

عامل احیا کننده و عوامل سرباره ساز که باعث می شود فلزات با ارزش عمدتاً به شکل آلیاژ یا ترکیبات فلزی غنی شده و بازیافت شوند [31]. محققان ژاپنی از CaO به عنوان عامل سرباره ساز و عامل احیا کننده C برای احیا و ذوب SLIBها استفاده کردند: لیتیوم عمدتاً به شکل بخار (Li_2O)، خارج می شود و مس و کبالت به شکل کربن غنی می شوند در ادامه آلیاژهای حاوی Al و F، P وارد باقی مانده شدند. این روش دارای مزایایی مانند سازگاری قوی با مواد خام، ظرفیت بازیابی زیاد، عملیات ساده و مساعد برای کاربردهای صنعتی است. با این حال، معایب آن نیز آشکار است: از دست دادن فلزات ارزشمند جدی است و فلزات ارزشمند بازیافت شده فقط محصولات خام با خلوص محدود هستند [31].

در حالت کلی پیرومتالورژی در مقایسه با هیدرومتالورژی، سادگی بیشتری را ارائه می دهد. با در نظر گرفتن هر دو پودر حاوی فلزات گران بها (توده سیاه) از پیش تصفیه شده (سنگ زنی و جداسازی) یا LIB جدا شده می تواند مستقیماً از طریق فرایند ذوب انجام شود، پیرومتالورژی یک عملیات ساده و زمان فرایند کوتاه را ارائه می دهد. با این حال، فرایند ذوب از نظر صرفه جویی در انرژی و اثرات زیست محیطی به ترتیب به دلیل مصرف بالای انرژی و انتشار کربن قابل دوام نیست. علاوه بر این، استخراج لیتیوم چالش برانگیز است زیرا می توان آن را در سرباره گنجانده. برای غلبه بر موانع روش پیرومتالورژی، فرایندهای پیرولیز، تشویه و تکلیس معرفی شده اند که شرایط دمای نسبتاً پایین و نرخ بازیابی بالاتر لیتیوم ($\sim 93\%$) و کبالت ($\sim 99\%$) را فراهم می کند [32].

روش هیدرومتالورژی

این روش شامل استخراج، انحلال و جداسازی مواد باتری در دماهای پایین توسط واکنش های شیمیایی در محلول های آبی است [55,61]. در فرایندهای هیدرومتالورژی، الکترودهای مونتاژ شده در اسید غلیظ حل و محلول های لیچینگ آبی غنی از فلز برای بازیابی فلز جداگانه با روش های مختلف ذکر شده در بالا تصفیه می شوند [36]. علاوه بر این، یک فرایند هیدرومتالورژی معمولاً برای پالایش پسماندها به شکل های خالص تر (مانند نمک ها، هیدروکسیدها و فلزات) مورد نیاز است؛ بنابراین فرایند

می دهد [34,36]. Umicore یک فرایند کک سازی ایجاد کرده است که باتری های لیتیومی از کار افتاده را به عنوان سنگ معدن طبیعی در نظر می گیرد. باتری های لیتیومی از کار افتاده مستقیماً بدون پیش عمل آوری وارد کوره ذوب می شوند. در طی فرایند گرمایش، پلاستیک، حلال های آلی و گرافیت موجود در باتری، گرما را در طی فرایند احتراق فراهم می کنند، در حالی که اجزای فلزی احیا شده و به آلیاژ تبدیل می شوند. این فرایند می تواند از مشکل خطر ایمنی در فرایند جدایش و خرد شدن باتری جلوگیری کند. در عین حال، ذوب در دمای بالا نه تنها فلزات ارزشمندی مانند کبالت، نیکل، منگنز و مس را به طور جامع بازیابی می کند، بلکه از پلاستیک و کربن گرافیت نیز برای تولید سرباره تمیز و بی ضرر استفاده می کند. این فرایند ساده است و نیکل بازیافت شده را می توان با خلوص بالا به دست آورد و آن را مستقیماً به تولید مواد باتری بازگرداند تا بازیافت فلز را تحقق بخشد. با این حال، فرایند پیرومتالورژی دارای کاستی های جدی است، مانند مصرف انرژی بالا، مشکلات خطرناک تصفیه گاز ایجاد شده در فرایند سوزاندن، که برای تولید در مقیاس بزرگ آن مساعد نیست [63]. Umicore از گرافیت و حلال آلی (Spent LIB) به عنوان عامل احیا کننده برای احیا و ذوب مستقیم SLIBها در دمای بالا استفاده کرد تا در ابتدا آلیاژ Co-Ni به دست آید [31]. یک نقطه ضعف فرایندهای بازیافت پیرومتالورژیکی از جمله Umicore این است که بازیابی لیتیوم هدفمند نیست و برای آن ترکیبی از مراحل پردازش پیرومتالورژیکی و هیدرومتالورژیکی ضروری است. فرایند Umicore علاوه بر از دست دادن مواد آلی و همچنین کربن، اشکال دیگری در از دست دادن فلزات اساسی دارد که سرباره می شوند [36]. یک مرحله کلیدی زیست محیطی در فرایند Umicore استفاده از مرحله دمای بالا برای تصفیه گازهای زائد و جلوگیری از انتشار گازهای سمی است. به طور کلی، به نظر می رسد این فرایند حدود ۷۰ درصد از فلزات، ۱۰ درصد گرافیت و ۱۵ درصد از پلاستیک ها را بازیابی می کند [34].

ذوب احیایی. علاوه بر موارد ذکر شده یک روش پیرومتالورژیکی بنام ذوب احیایی نیز وجود دارد که عبارت است از احیا و ذوب ضایعات کاتدی LIBها در دمای بالا با افزودن

هیدرومتالورژی ممکن است یک جایگزین و فرصتی برای تبدیل باتری‌های مصرف شده به فلزات خالص یا نمک‌های فلزی با نیاز به انرژی کمتر، اما تولید نمک به عنوان محصول باشد [40]. فرایندهای هیدرومتالورژی از دیدگاه حفاظت از محیط زیست مطلوب‌تر هستند. اگر چه تکنیک‌های زیادی برای بازیافت فلزات ارزشمند از LIB‌های مصرف شده معرفی شده‌اند، اما تأثیر اقتصادی و زیست‌محیطی آن‌ها رضایت‌بخش نیست و هنوز مشکلاتی وجود دارد که باید حل شوند. اولاً، فرایندهای هیدرومتالورژیکی موجود ممکن است به دلیل بازیافت ناقص بایندر و الکترولیت آلی (معمولاً LiPF_6 ، با هزینه بالا) پساب حاوی فلئوئور تولید کند و محیط را آلوده کند و همچنین تصفیه فاضلاب دشوار و پرهزینه است [30, 36, 61]. ثانیاً، ممکن است بازیابی فویل‌های آلومینیومی با ارزش با فرایندهای موجود برای بازیافت LIB‌های مصرف شده دشوار باشد. به علاوه هزینه بازیابی نیز بالا است و به دلیل انتشار گازهای سمی، حفاظت از محیط زیست و سلامت کارکنان سخت است. ثالثاً، مواد کاتدی LiCoO_2 معمولاً از طریق عوامل چسبنده با پایداری شیمیایی و عملکرد مکانیکی خوب مانند پلی‌وینیلیدین فلوراید (PVDF) با فویل‌های آلومینیومی به هم متصل می‌شوند که قادر به واکنش با بیشتر اسید و باز قوی اکثر اکسید کننده و هالوژن قوی نیستند. PVDF را نمی‌توان در معرف‌های آلی مانند هیدروکربن‌های چرب و الکل در دمای اتاق نیز حل کرد و دستیابی به واکنش‌های لیچینگ را دشوارتر می‌کند [30].

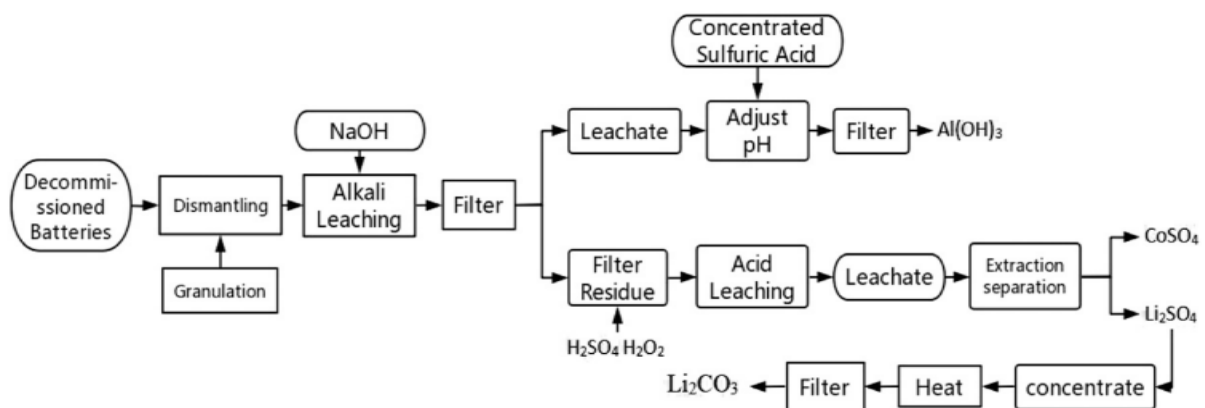
این فرایندها از نظر نفوذ، گزینش‌پذیری فلزات برای بازیافت و کارایی، پایدارتر و بازده انرژی بیشتری نسبت به فرایندهای پیرومتالورژیکی دارند، اما پیچیده‌تر هستند زیرا به مراحل متعددی نیاز دارند [61]. فناوری‌های بازیافت تجاری LIB‌های تجاری کنونی مبتنی بر پیرومتالورژی مصرف انرژی بالایی دارند و منجر به انتشار گازهای مضر مانند NO_x و SO_x می‌شوند که به سیستم‌های لیچینگ بیشتری نیاز دارند، در نتیجه قابلیت اقتصادی فنی چنین فرایندهایی را کاهش می‌دهند [1]. هیدرومتالورژی پرکاربردترین روش برای استخراج لیتیوم است. LIB‌های مصرف شده پس از تخلیه، خردایش و جداسازی فیزیکی، پودر سیاهی (معروف به جرم سیاه (Black mass)) را تشکیل می‌دهند، سپس

تحت پردازش هیدرومتالورژیکی بیشتر، یعنی فرایندهای شیمیایی مختلف با مراحل عمده استخراج، تغلیظ و بازیابی مقادیر فلز قرار می‌گیرند. مرحله استخراج عمدتاً انتقال ارزش از پودر سیاه LIB‌ها به محیط آبی است که با عملیات لیچینگ به دست می‌آید که می‌تواند از معرف‌هایی مانند اسیدهای معدنی، اسیدهای آلی یا بازها استفاده کند. بزرگ‌ترین مزیت لیچینگ امکان انتقال کامل مقدار از پودر سیاه به محلول لیچ شده است به شرطی که شرایط عملیاتی مانند دما، سرعت هم زدن، زمان ماند و نسبت جامد به مایع (پودر سیاه به محلول لیچینگ) بهینه شود [1]. مزیت اصلی بازیافت هیدرومتالورژی نسبت به پیرومتالورژی، از نظر راندمان بازیافت فلزات، بازیافت فلزات نیکل، کبالت، منگنز، لیتیوم با خلوص بالا، با میزان بازیافت بالا، بیش از ۹۹٪، محتوای ناخالصی کم و مصرف انرژی کمتر، همچنین کارایی بالا، هزینه کم و خلوص بالای محصول و انتشار گاز کمتری نسبت به فرایند پیرومتالورژیکی است [4]، [31]، [34]، [37]، [43]، [47]، [54]، [63]، [65]. با استفاده از یک عامل لیچینگ مناسب، ضایعات کاتد فلزات ارزشمند به طور کارآمد و انتخابی حل می‌شوند و سپس به عنوان منابع از طریق یک سری ابزار فنی استفاده می‌شود. در حال حاضر روش‌های هیدرومتالورژیکی برای ضایعات کاتدی کامل‌تر هستند و می‌توان آن‌ها را به دو بخش لیچینگ و استفاده از منابع فلزات با ارزش تقسیم کرد [31]. با این حال، این روش دارای معایبی نیز هست. یکی از آن‌ها نیاز به مرتب‌سازی باتری است که هزینه و پیچیدگی فرایند کلی بازیافت را افزایش می‌دهد. علاوه بر این، جداسازی آلومینیوم، مس، آهن، منگنز، نیکل و کبالت در محلول لیچینگ به دلیل خواص شیمیایی مشابه آن‌ها همچنان یک چالش است. هزینه دفع فاضلاب تولیدی یکی دیگر از کاستی‌های فرایند هیدرومتالورژی است [43]؛ علاوه بر آن فرایند هیدرومتالورژیکی پیچیده است، مواد مختلف الکتروود تأثیر زیادی بر سرعت لیچینگ دارند و پسماند مایع تولید شده توسط تصفیه هنوز نیاز به تصفیه دارد [63]. فرایند هیدرومتالورژی ساده است. تجهیزات مورد نیاز آن بالا نیستند، مناسب برای تولید در مقیاس بزرگ و یکی از پرکاربردترین فناوری‌های بازیابی در جهان است [63]. شکل (۵) یک فلوچارت کلی از روند بازیافت باتری لیتیومی در صنعت هیدرومتالورژی را نشان می‌دهد. فرایند

ارزشمند موجود در باتری‌های مصرف شده در محلول لیچ با اسیدهای آلی یا معدنی لیچ می‌شوند. سپس لیتیوم، کبالت و نیکل آزاد موجود در محلول لیچینگ به صورت اکسید و نمک با فرایند جداسازی و استخراج فلزات استخراج می‌شود [63].

فرایند هیدرومتالورژی گزارش شده معمولاً شامل دو مرحله است: لیچینگ مواد کاتد و جداسازی و بازیابی فلزات از محلول لیچینگ [31]، [34]، [43]، [54]. معمولاً مرحله لیچینگ شامل محلول باکتری، قلیایی و اسیدی (شامل اسید آلی و اسید معدنی) است. عناصر با ارزش بالا در شیرابه از طریق فناوری‌های مختلفی مانند استخراج حلالی، الکترولیز، رسوب، تبادل یونی و غیره جدا و بازیابی می‌شوند [43]. روش بازیافت مواد فعال کاتدی به روش هیدرومتالورژی شامل فناوری‌های مختلفی است که عبارتند از لیچینگ، استخراج حلالی، رسوب مستقیم و... که هر یک به اختصار توضیح داده خواهند شد. جدول (۴) مقایسه‌ای از روش‌های کارآمد و رایج بازیافت باتری‌ها را عنوان می‌کند [4]، [31]، [34]، [37]، [43]، [47]، [54]، [63]، [65].

هیدرومتالورژی می‌تواند مواد باتری را از LIBهای مصرف شده بازیابی و تخلیص کند. مزیت اصلی بازیافت هیدرومتالورژی نسبت به پیرومتالورژی، بازیافت فلزات با خلوص بالا، نیکل، کبالت، منگنز، لیتیوم، با بازیافت بالا، بیش از ۹۹٪، محتوای ناخالصی کم و مصرف انرژی کمتر است [22,34]. همچنین فرایند هیدرومتالورژی از منظر سلامت انسان و محیط زیست از نظر راندمان بازیافت فلزات (نرخ بازیابی بالا)، خلوص بالای محصولات، مصرف انرژی کم و و حداقل انتشار گاز مضر برای بازیابی فلز از LIBهای مصرف شده نسبت به فرایند پیرومتالورژیکی ارجحیت دارد [37]، [46]، [47]، [54]، [63]. علاوه بر این فرایند هیدرومتالورژی به دلیل مزیت انتخاب عنصر بالا و تطبیق‌پذیری برای پردازش مواد مختلف کاتدی، به طور گسترده در حال انجام است [65]. طبق گزارش‌های ثبت شده فرایند هیدرومتالورژی معمولاً شامل دو مرحله است: لیچینگ مواد کاتدی و جداسازی و بازیابی فلزات از محلول لیچینگ [31,54]. در فرایند انحلال باتری‌های لیتیومی مستعمل، عناصر



شکل ۵ بازیافت باتری لیتیومی در صنعت هیدرومتالورژی [63]

جدول ۴ مقایسه روش‌های بازیافت باتری‌های مستعمل

کاربردها	محدودیت‌ها	مزایا	روش بازیافت
استخراج کبالت، نیکل و لیتیوم	تولید پساب‌های آلاینده، نیاز به تصفیه شیمیایی	مصرف انرژی کمتر، دقت بالا در استخراج فلزات	هیدرومتالورژی
بازیافت آهن، مس و کبالت	مصرف انرژی بالا، انتشار گازهای سمی	سرعت بالا، پردازش صنعتی آسان	پیرومتالورژی

لیچینگ (Leaching). لیچینگ به عنوان گام اصلی در فرایندهای هیدرومتالورژیکی شناخته می‌شود و طی آن فلزات از فاز جامد به فاز محلول منتقل می‌شوند. انتخاب نوع عامل لیچینگ، شرایط عملیاتی مانند دما، زمان و نسبت جامد به مایع، تأثیر مستقیمی بر میزان انحلال فلزات دارد. این مرحله نقش تعیین کننده‌ای در کارایی کل فرایند بازیافت ایفا می‌کند و به طور گسترده در مطالعات مروری مورد توجه قرار گرفته است. لیچینگ فرایند استخراج فلز از جرم سیاه با اسیدها یا بازها در دماهای پایین در یک محیط اکسند یا احیایی برای انحلال فلزات ارزشمند است [1,34]. شرایط مناسب برای لیچینگ یک فلز خاص را می‌توان از طریق ترمودینامیک و نمودار فازي مربوط به آن تعیین کرد. لیچینگ فلزات با ارزش بر این اصل استوار است که یک محلول خاص می‌تواند ساختار (M = Ni, Co, Mn) را در کاتد بشکند و در نتیجه فلزات ارزشمند موجود در کاتد را از حالت جامد به حالت یونی (یون‌های فلزی در محلول لیچینگ) برای لیچینگ تبدیل کند [31,43]. یون‌های فلزی موجود در شیرابه با فرایندهای جداسازی و بازیابی بعدی جدا و بازیابی می‌شوند. لیچینگ اسید، لیچینگ قلیایی و بیولیچینگ معمولاً برای لیچینگ LIB‌های مستعمل استفاده می‌شود [31,43]. لیچ اسیدی یکی از اصلی‌ترین انواع روش‌های لیچینگ است. لیچینگ اسیدی شامل لیچ با اسید معدنی و اسید آلی است که معمولاً برای انحلال فلزات LIB‌های مصرف شده استفاده می‌شود. اسید معدنی مورد استفاده برای لیچینگ LIB شامل HNO_3 ، H_2SO_4 ، HCl و H_2PO_4 و یا اسیدهای آلی (اسید سیتریک، اسید مالئیک، اسید اگزالیک، اسید تارتاریک، اسید لاکتیک) به عنوان عامل لیچ استفاده می‌کند [1]، [41]، [43]، [58]، [62]، [66]. همچنین لیچینگ آمونیاکی و بیولیچینگ که استفاده از میکروارگانیزم‌هایی مانند قارچ‌ها، باکتری‌های اسیدوفیل و کمولیتوتروف را به عنوان عامل لیچینگ بررسی می‌کند [1]. علاوه بر این، عوامل احیا کننده مانند Na_2SO_3 ، H_2O_2 یا NH_2OH را می‌توان برای بهبود کارایی فرایند لیچینگ اسیدی به کار برد [43,66]. با افزودن H_2O_2 به H_2SO_4 برای لیچینگ، راندمان لیچینگ کبالت به وضوح افزایش یافت و بالاترین راندمان لیچینگ ۹۹ درصد کبالت و لیتیوم در شرایط بهینه به دست آمد [30]. عموماً لیچینگ اسید معدنی با عملیات ساده و اثربخشی بالا معرفی شده است. با این وجود، این روش لیچینگ هنوز دارای معایبی مانند خوردگی

تجهیزات، آلودگی اسیدهای زائد و انتشار گازهای خطرناک (Cl_2 ، NO_x و غیره)، پیچیدگی مراحل جداسازی و تصفیه نیز گزارش شده است [43,57]. در روند فرایند لیچینگ با اسیدهای معدنی معمولاً از سه نوع اسید استفاده می‌شود: اسید سولفوریک (H_2SO_4)، هیدروکلریک اسید (HCl) و اسید نیتریک. اما بیشتر مطالعات در مقایسه با HCl و HNO_3 به لیچینگ با H_2SO_4 اختصاص دارد؛ به دلیل اینکه هزینه کم، راندمان لیچینگ بالا و جابه‌جایی آسان آن است و برای مصارف صنعتی ترجیح داده می‌شود [1,27]. اسیدهای معدنی کارایی بالایی برای شستشوی مواد فعال کاتدی نشان می‌دهند و بیش از ۹۹ درصد Li و Co را می‌توان تحت شرایط مناسب بازیابی کرد [57,62]. در بیشتر موارد برای تهیه محلول‌های لیچ اسیدی مصنوعی از H_2SO_4 استفاده می‌شود؛ زیرا آنیون فلزات بر بازیابی و بازده جداسازی فلز در فرایند رسوب انتخابی و استخراج حلالی تأثیر می‌گذارد. اسید کلریدریک به دلیل افزایش انحلال یون‌های کلرید، به عنوان کارآمدترین عامل لیچینگ شناخته می‌شود، اما بسیار خورنده است و به مواد فلزی که معمولاً در تأسیسات لیچ اسیدی استفاده می‌شوند حمله می‌کند [27,30,43,66]. در تحقیقات مختلف یکی از گسترده‌ترین و ارجح‌ترین اسیدهای صنعتی برای لیچینگ جرم سیاه، اسید سولفوریک است [1,57]. بیشتر فلزات ارزشمند با هضم (Digestion) اسیدی H^+ در محلول اسیدی شده و لیچ می‌شوند [31]. انتخاب عامل لیچ با توجه به ویژگی‌های ماده مورد لیچینگ، هزینه آن و توانایی آن در بازسازی، یک عامل مهم است. آزمایش‌هایی که در شرایط مختلف و با استفاده از اسید هیدروکلریک ۲ مولار (HCl)، اسید نیتریک (HNO_3) و اسید سولفوریک (H_2SO_4) (در دمای اتاق به مدت ۲ ساعت) انجام شد نشان می‌دهد که H_2SO_4 برای انحلال کبالت مناسب است، در حالی که HCl و HNO_3 منجر به تشکیل رسوب در غلظت‌های بالاتر و کاهش راندمان لیچینگ می‌شوند. از این رو، H_2SO_4 به عنوان عامل لیچینگ برای اهداف آزمایشی بیشتر مورد استفاده قرار گرفت؛ علاوه بر عامل لیچ غلظت اسید نیز نقش حیاتی در انحلال فلزات دارد [37]. هیدروکلریک اسید (HCl) یک اسید بسیار قوی است و در منابع مختلف گزارش شده است که عامل احیا کننده اضافی بر میزان لیچینگ تحت این اسید تأثیر نمی‌گذارد [1]؛ به عبارت دیگر به دلیل توانایی احیایی نسبتاً قوی، HCl به تنهایی قادر به انحلال و لیچ مواد کاتدی است [57]. در

بدون هیچ عامل احیاکننده را در یک مطالعه در مقیاس پایه از نوع کاتد از LIBهای مصرف شده مورد مطالعه قرار دادند که در آن لیچینگ ۹۳٪ لیتیوم، ۶۶٪ کبالت، ۹۶٪ نیکل و ۵۰٪ منگنز در طی ۲۴۰ دقیقه زمان در ۹۵۰°C با استفاده از ۱ مولار H_2SO_4 لیچ موفق بودند. در اکثر فرایندهای لیچینگ با اسید سولفوریک، از پراکسید هیدروژن به عنوان احیا کننده استفاده شد [32,43]. اگرچه، اسیدهای معدنی که در بالا توضیح داده شدند، راندمان لیچینگ بسیارخوبی را نشان می‌دهند، اما چالش‌های زیست‌محیطی متعددی را به همراه دارند، از جمله آزادسازی گازهای سمی NO_x و SO_x و همچنین خروج اسیدی که باید در یک مرکز تصفیه پساب اختصاصی (ETP) یا تأسیسات تصفیه پساب) تصفیه شود. برای مقابله با این چالش‌ها، محققان بر روی استفاده از عوامل لیچینگ آلی تمرکز می‌کنند که می‌تواند بر اساس تعداد متفاوتی از گروه‌های کربوکسیلیک به گروه‌های مختلفی تقسیم شوند؛ مانند مونوکربوکسیلیک (اسید استیک، اسید لاکتیک، اسید فرمیک)، دی کربوکسیلیک (اسید اسکوریک، اسید مالیک، اسید اگزالیک، اسید تارتاریک)، آنتریکربوکسیلیک (اسید سیتریک).

منابع مختلف، روش‌های رسوب شیمیایی اغلب برای جداسازی فلزات ارزشمند از محلول‌های لیچ‌اسیدی باتری‌های ثانویه استفاده می‌شوند. برای مثال، دورلا و منصور [66] آزمایش‌های رسوب انتخابی و استخراج حلالی را با هدف توسعه یک فرایند هیدرومتالورژیکی برای بازیابی کبالت از LIBهای مصرف شده انجام دادند. توجه به این نکته مهم است که آند و کاتد را قبل از مرحله لیچ اسیدی به صورت دستی جدا کردند. بنابراین، اجزای فلزی موجود در محلول‌های لیچ‌اسیدی آلومینیوم، کبالت و لیتیوم بودند (مس مورد استفاده برای بستر آند شامل نمی‌شد). جدول (۵) معرف لیچینگ باتری‌های لیتیومی را نشان می‌دهد.

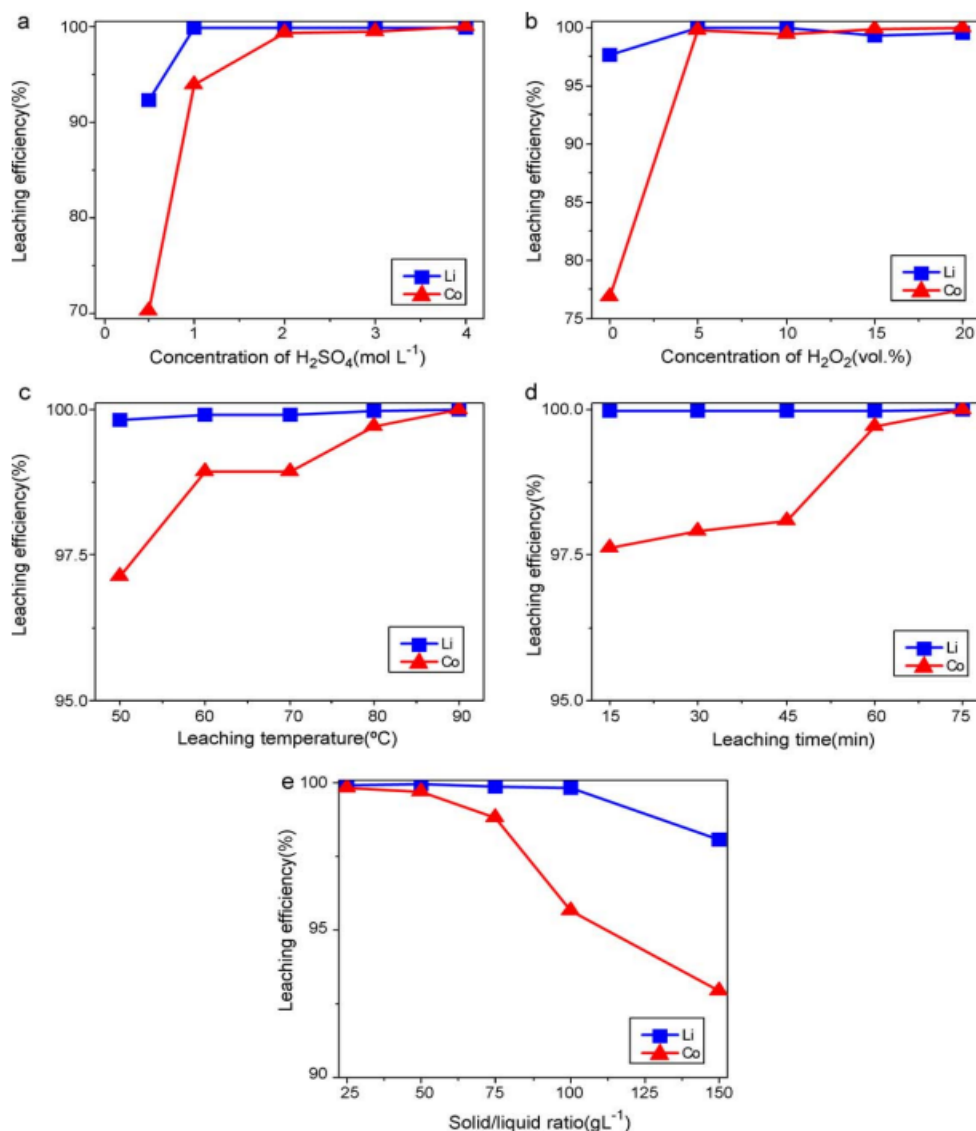
با توجه به بررسی‌های انجام شده مختلف که توسط جولی (Joulie) و همکاران [57]، ژانگ (Zhang) و همکاران [57]، که قدرت احیاکنندگی سه معرف مختلف اسید سولفوریک (H_2SO_4)، هیدروکسی آمین هیدروکلراید ($NH_2OH \cdot HCl$) و اسید کلریدریک (HCl) را مطالعه کرده‌اند، می‌توان عنوان کرد که با بهره‌مندی از توانایی احیاکنندگی بالای HCl ، راندمان لیچینگ کبالت بدون افزودنی‌های احیاکننده از ترتیب $HCl > H_2SO_4 \approx HNO_3$ پیروی می‌کند. مشرام و همکاران [36] استفاده از H_2SO_4

جدول ۵ معرف‌های لیچینگ در بازیافت LIBها [1]

خوراک	معرف‌ها و شرایط لیچینگ	بهره‌وری
مختلط	۱ مولار اسید سولفوریک در دمای ۹۵۰°C به مدت ۲۴۰ دقیقه، $L/S=50$ g/L	$Li=93\%$ ، $Co=66\%$ ، $Ni=96\%$ ، $Mn=50\%$
NCM	۲ مولار اسید سولفوریک + ۴٪ هیدروژن پروکسید، در دمای ۵۰°C به مدت ۱۲۰ دقیقه	$Li>98\%$ ، $Co>98\%$ ، $Ni>98\%$ ، $Mn=>98\%$
کاتد NMC مستعمل	۲ مولار اسید سولفوریک + ۱۰٪ هیدروژن پروکسید در دمای ۷۰°C به مدت ۹۰ دقیقه، $L/S=30$ g/L	$Li=99.76\%$ ، $Ni=98.56\%$ ، $Co=98.46\%$ ، $Mn=98.62\%$
NCM	۱.۵ مولار اسید لاکتیک + ۵٪ هیدروژن پروکسید در دمای ۷۰°C به مدت ۲۰ دقیقه، $L/S=20$ g/L	Mn و Li ۹۷.۷٪، $Ni=98.2\%$ ، $Co=98.9$ 98.4%
NCM	۴ مولار نیتریک اسید، ۱.۵ مولار $(NH_4)_2SO_4$ و ۰.۵ مولار سولفیت سدیم، ۴۸۰ دقیقه، در ۸۰°C، ۱۰-۵۰ g/L	$Co=94.8\%$ ، $Ni=96.7\%$ ، $Li=88.4\%$ ، $Mn=6.34\%$
NCM	۴ مولار نیتریک اسید + ۱.۵ مولار $(NH_4)_2SO_4$ و ۰.۵ مولار سولفیت سدیم در ۸۰°C، ۳۵۰ دقیقه	$Co=96.9\%$ و $Li=95.0\%$ ، $Ni=98.4\%$
NCM	۳ مولار $NH_4 \cdot H_2O$ ، ۱.۵ مولار $(NH_4)_2SO_3$ در ۸۰°C، به مدت ۱۲۰ دقیقه، نسبت $L/S=20:1$ g/L	$Li=82.2\%$ و $Ni=99.1\%$ ، $Co=97.7\%$
NCM	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> برای ۷۲ ساعت، $S/L=100$ g/L	$Li=90\%$ ، $Ni=82\%$ ، $Co=92\%$ ، $Mn=89\%$

H_2O_2 افزایش قابل توجهی در بازده بازیافت کبالت و لیتیوم نشان نداد. اثرات دما و زمان لیچینگ بر بازده لیچینگ کبالت و لیتیوم به ترتیب در شکل (۶-ج) و (۶-د) نشان داده شده است. مشخص شد که هر دو متغیر تأثیر کمی بر راندمان لیچینگ کبالت و لیتیوم دارند. رفتارها با نسبت‌های جامد/مایع مختلف در شکل (۶-ه) ارائه شده است. مشاهده شد که راندمان لیچینگ کبالت و لیتیوم با افزایش نسبت جامد به مایع به ویژه کبالت کاهش می‌یابد. با این وجود، نشان داده شد که ۹۲٪ کبالت و ۹۸٪ لیتیوم لیچ شده است [30]. مقایسه‌ی انواع روش‌های لیچینگ در جدول (۶) قید شده است.

اسیدهای آلی به طور کلی با عوامل احیا کننده مانند H_2O_2 ، اسید اسکوربیک و غیره برای اطمینان از راندمان لیچینگ بالاتر استفاده می‌شوند. اسید لاکتیک و استیک اسید در یک مرحله کاملاً تجزیه می‌شوند و به عنوان اسیدهای ضعیف در نظر گرفته می‌شوند [1]. لیچینگ اسید آلی در مقایسه با اسیدهای معدنی معمولی جایگزین بهتر و گران‌تری است [1,67]، اما با چالش‌های مختلفی مانند ظرفیت‌های لیچینگ پایین، عملیات در نسبت مایع جامد کم، سینتیک لیچینگ کندتر و هزینه‌های بالاتر همراه است که لیچینگ اسید آلی را در مقیاس صنعتی غیر قابل قبول می‌کند [1]. نتایج نشان می‌دهد که مقدار ۵ درصد حجمی H_2O_2 برای انحلال کامل کبالت و لیتیوم کافی است، زیرا افزایش بیشتر غلظت



شکل ۶ اثرات (الف) غلظت H_2SO_4 ، (ب) غلظت H_2O_2 ، (ج) دمای لیچینگ، (د) زمان لیچینگ، (ه) نسبت جامد به مایع در بازده لیچینگ [30]

جدول ۶ مقایسه روش‌های لیچینگ

ویژگی	بیولیچینگ	لیچینگ قلیایی	لیچینگ اسیدی
مکانیزم بازیافت	استفاده از باکتری‌ها و قارچ‌ها	استفاده از محلول‌های قلیایی	استفاده از اسیدها برای حل مواد کاتدی
راندمان بازیافت	کم (~۵۰-۶۰٪)	متوسط (~۷۰٪)	بالا (>۹۰٪)
مصرف انرژی	بسیار کم	کم	متوسط
آلودگی زیست‌محیطی	تقریباً صفر	کم	بالا (انتشار NOx , Cl_2)
نیاز به تصفیه پساب	کم	متوسط	بالا
سرعت فرایند	کند (چند هفته)	متوسط (چند روز)	سریع (چند ساعت)
هزینه عملیاتی	کمترین	کمتر از اسیدی	متوسط تا بالا

پس از فرایند لیچینگ مواد فعال کاتدی، بیشتر فلزات با ارزش از جمله لیتیوم، کبالت، نیکل، منگنز، مس، آلومینیوم و آهن وارد محلول لیچینگ می‌شوند. به منظور جداسازی فلزات ارزشمند از محلول پیچیده، روش‌های زیادی مانند استخراج حلالی، رسوب شیمیایی و رسوب الکتروشیمیایی پیشنهاد شده است. با این حال، ترکیب محلول لیچینگ به قدری پیچیده است که جدا کردن تمام فلزات ارزشمند با یک روش دشوار است. بنابراین استفاده از دو یا چند روش برای جداسازی فلزات با ارزش از محلول لیچینگ ضروری است [13]. شایان ذکر است نرخ بازیافت لیتیوم و کبالت، با ارزش ترین فلزات در NMC، در بین تمام عوامل لیچینگ مشابه است. با این حال، نسبت L/S عوامل مختلف لیچینگ بسیار متفاوت است [46].

پس از مرحله لیچینگ، محلول حاصل حاوی مجموعه‌ای از یون‌های فلزی مختلف است که جداسازی آن‌ها برای دستیابی به محصولات با خلوص بالا ضروری است. فرایندهای متداول در این مرحله شامل استخراج حلالی، تبادل یونی و رسوب‌دهی شیمیایی است. هر یک از این روش‌ها دارای مزایا و محدودیت‌های خاص خود هستند و انتخاب آن‌ها به ترکیب محلول و هدف بازیافت بستگی دارد. در ادامه به بررسی موارد ذکر شده پرداخته خواهد شد.

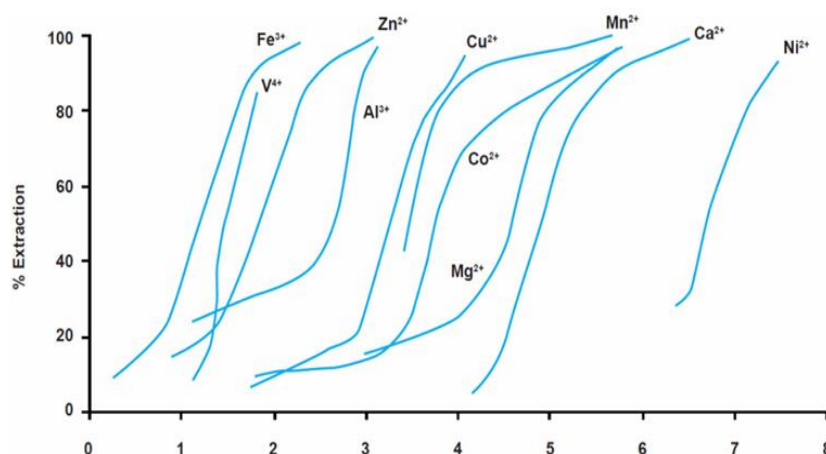
بیولیچینگ. بیولیچینگ یکی دیگر از روش‌های لیچینگ است که از اسیدهای تولید شده از متابولیسم میکروارگانیسم‌ها برای لیچینگ LIB‌های مصرف شده استفاده می‌کند. با این وجود، این روش زمان‌بر و مستعد آلودگی است که این کاستی‌ها کاربرد آن را محدود می‌کند. به طور دقیق‌تر، بیولیچینگ به یک دوره عملیات

طولانی نیاز دارد، حتی اگر کاتالیزورها به دلیل سرعت پایین لیچینگ، و دشواری در کشت میکروب‌ها مورد استفاده قرار گیرند. علاوه بر این، غلظت‌های بالای یون‌های فلزی در محلول لیچینگ برای سلول‌ها خطرناک تلقی می‌شود، بنابراین تنها محلول با غلظت کم فلز توسط بیولیچینگ تولید می‌شود. مشخص شد که نرخ لیچینگ لیتیوم و کبالت به ترتیب از ۷۲٪ به ۳۷٪ و از ۸۹٪ به ۱۰٪ با افزایش تراکم خمیر (۲٪ به ۴٪) کاهش یافته است. غلظت نامناسب فلز موجود در محلول‌های لیچینگ منجر به سختی پردازش بعدی می‌شود. باکتری‌ها و قارچ‌ها معمولاً در بیولیچینگ استفاده می‌شوند. قارچ‌ها اسیدهای آلی تولید می‌کنند، در عین حال اسیدهای معدنی توسط باکتری‌ها ترشح می‌شوند [43]. بیولیچینگ مزایای قابل توجهی مانند مصرف انرژی کم، هزینه کم، محلول لیچینگ غیر سمی و بی‌ضرر، سازگار با محیط زیست و تقاضای کمتر در اجرای صنعتی، جایگزین جذابی برای لیچینگ اسیدی سنتی است و قابل اجرا در لیچینگ سبز است [13,31,43]. با این حال، این روش از نظر زمان لیچینگ و ظرفیت پردازش دارای کاستی‌های آشکاری است که دستیابی به لیچینگ سریع فلزات ارزشمند در دسته‌های بزرگ را دشوار می‌کند. علاوه بر این، دشواری انتخاب سویه و شرایط سخت مورد نیاز برای کشت و تکثیر باکتری‌ها، کاربرد این روش را برای تولید صنعتی محدود می‌کند [31]. تا به حال، بیولیچینگ به طور گسترده‌ای در تصفیه کانسنگ‌های کم عیار مستعمل خاکستر بادی و کاتالیزوری و غیره استفاده شده است [13]. میسرا (Mishra) و همکاران [60]، Xin و همکاران [60]، و ژنگ و همکاران [60]، بیولیچینگ LiCoO_2 مصرف شده را با استفاده از باکتری‌های کمولیتوتروف و اسیدوفیل و اسیدیتوباسیلوس فرواکسیدانس (AF) گزارش

فاز استخراج شده (فاز بارگذاری شده آلی) و رافینیت (فاز آبی) با اختلاف چگالی از هم جدا می‌شوند. مرحله لیچینگ برای حذف ناخالصی‌ها از فاز استخراج کننده با استفاده از اسید/ باز ضعیف در مخلوط ته‌نشین‌کن بعدی به دلیل اختلاف چگالی طراحی شده است [40]؛ این سیستم دوفازی برای جداسازی لیتیوم از مواد کاند لیچ شده از طریق حلالیت نسبی برای جداسازی یون‌ها از مایعات قطبی و غیر قطبی استفاده می‌کند [62]. استخراج حلالی به طور گسترده‌ای در فرایندهای هیدرومتالورژی مختلف مورد استفاده قرار گرفته است و به دلیل گزینش‌پذیری بالای استخراج کننده‌ها برای یون‌های فلزی مختلف، روشی کارآمد برای جداسازی فلزات ارزشمند است [13]. در روند استخراج حلالی سه نوع اسید ارگانوفسفره وجود دارد: فسفریک آلی، که با D2EHPA (دی (۲ - اتیل هگزیل) فسفریک اسید مثال زده می‌شود)؛ فسفونیک آلی مانند آلی ۲ - اتیل هگزیل فسفونیک اسید مونو ۲ - اتیل هگزیل استر، که با نام‌های PC88A یا P507 به بازار عرضه می‌شود؛ و فسفینیک آلی، اسید بی (۲،۴،۴ - تری متیل پنتیل) فسفینیک، که با نام‌های Cyanex 272P یا Mextral 272P به بازار عرضه می‌شود. اسیدهای ارگانوفسفره را می‌توان بر اساس اسیدیته (pKa) آن‌ها مطابق زیر درجه‌بندی کرد: فسفریک > فسفونیک > فسفینیک. هر چه استخراج کننده اسیدی‌تر باشد، pH که می‌تواند فلز را استخراج کند پایین‌تر است، سرعت استخراج سریع‌تر و راندمان جداسازی کمتر است. برای مثال، در جداسازی کبالت/ نیکل، استخراج کبالت از ترتیب D2EHPA < فسفونیک < فسفینیک پیروی می‌کند، در حالی که از نظر راندمان جداسازی کبالت/ نیکل، عکس این ترتیب اتفاق می‌افتد. نتایج فوق را می‌توان بر اساس تعادل‌های استخراج فلز مربوط که سری گزینش‌پذیری را ارائه می‌دهند، درک کرد. اسید فسفینیک (Cyanex ۲۷۲/Mextral ۲۷۲) که معمولاً برای جداسازی کبالت از نیکل در محیط سولفات استفاده می‌شود، سری گزینش‌پذیری نشان داده شده در شکل (۷) را نشان می‌دهد [34]. روش استخراج حلالی دارای مزایا و محدودیت‌هاییست که در جدول (۷) اشاره شده است.

کردند؛ این باکتری‌ها با استفاده از یون‌های مس به عنوان کاتالیزور برای افزایش انحلال کبالت از LIB‌های مصرف شده توسعه داده شدند [13].

استخراج حلالی (Solvent extractuion). استخراج حلالی به طور گسترده‌ای برای بازیافت و جداسازی فلزات از مایعات لیچ شده، پساب‌ها و مواد زائد استفاده شده است. تقاضا برای فلزات با خلوص بالا و گرایش‌های اخیر به سمت فناوری سازگار با محیط زیست، توجه بیشتری را به استخراج حلالی معطوف کرده است که به نظر می‌رسد الزامات عملکرد و اقتصادی را برآورده می‌کند. بازیابی فلزات از ضایعات LIB با لیچینگ و به دنبال آن جداسازی جامد - مایع و استخراج حلالی با استفاده از PC^{۸۸}A، دی (۲ - اتیل هگزیل) فسفریک اسید (D₂EHPA)، دی اتیل هگزیل فسفریک اسید (DEHPA)، Cyanex^{۲۷۲}، یا Cyanex^{۳۰۲} توسط چندین گروه گزارش شده است [10,13]. استخراج حلالی معمولاً برای جداسازی فلزات از شیرابه استفاده می‌شود. در طول فرایند استخراج مایع - مایع، فلزات مد نظر و سایر عناصر متمرکز شده و به دو مایع غیر قابل امتزاج متفاوت جدا می‌شوند و در آن، فلزات مورد نظر در مایعات همراه به نام حلال یا استخراج کننده ارائه می‌شوند [43]. این روش دارای مزایایی مانند بازده خلوص بالای محصولات و زمان واکنش کوتاه (تقریباً ۳۰ دقیقه) است. با این حال، کاربرد آن به دلیل پیچیدگی عملیات و هزینه بالای حلال محدود شده است. در فرایند استخراج مایع - مایع، حلال‌ها حیاتی‌ترین نقش را دارند [43]. به طور کلی، فرایندهای هیدرومتالورژیکی شامل مراحل استخراج حلالی (SX) استراتژی‌های رایج برای بازیابی فلزات مهمی همچون Ni، Co، Cu، Mn از جریان‌های مواد خام ثانویه هستند [68]. روش استخراج حلالی بر اساس ضرایب تقسیم متفاوت فلزات مختلف در حلال‌های غیر قابل اختلاط است که به یون‌های هدف اجازه می‌دهد از یک حلال به حلال دیگر منتقل شوند و در نتیجه جداسازی چندین فلز حاصل شود [31]. استخراج حلالی بر اساس توزیع ناهموار حل‌شونده‌ها بین فازهای آلی و آبی در جداسازی یون‌های فلزی خاص است. محلول خوراک در یک ته‌نشین کننده مخلوط‌کن با یک حلال آلی در تماس است و به دنبال آن حل شده‌ها به دلیل تمایل بیشتر همراه با برخی از ناخالصی‌ها، به فاز آلی منتقل می‌شوند. دو فاز یعنی



شکل ۷ تعادل استخراج فلزات (بر حسب درصد) با استفاده از سیانکس ۲۷۲ در مقابل pH در محلول‌های سولفات [34]

جدول ۷ مزایا و محدودیت‌های استخراج حلالی

ویژگی	مزایا	محدودیت‌ها
راندمان بازیافت	خلوص بالای محصولات (>۹۹٪)	پیچیدگی در عملیات صنعتی
سرعت فرایند	زمان واکنش کوتاه (~۳۰ دقیقه)	نیاز به کنترل دقیق فرایند
مصرف انرژی	کمتر از روش‌های حرارتی	هزینه بالای حلال‌های مورد استفاده
زیست‌محیطی	عدم تولید گازهای سمی	تصفیه پساب‌های باقی‌مانده مورد نیاز است
اجرای صنعتی	سازگار با تولید صنعتی و فرایندهای هیدرومتالورژی	کنترل ترکیبات شیمیایی ضروری است

رسوب شیمیایی از تفاوت حلالیت ترکیبات فلزی استفاده می‌شود که به pH و دمای خاص بستگی دارد. مواد با حلالیت کم، مانند هیدروکسیدهای فلزات واسطه یا اگزالات، رسوب می‌کنند [62]. فوق اشباع نیروی محرکه رسوب است که اصولاً بر اساس تفاوت بین غلظت حل‌شونده و غلظت تعادلی می‌باشد [13,62]. رسوب پرکاربردترین روش برای جداسازی لیتیوم از محلول‌های لیچ شده است [62]. ژو و همکاران [1] بر بازیافت Li و Co از شیرابه‌های مصرف شده LIB کار کردند که در آن Co با افزودن اگزالات آمونیوم $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ رسوب داده شد و لیتیوم با استفاده از کربنات سدیم (Na_2CO_3) با بازیابی ۹۴٫۷٪ کبالت و ۷۱٫۰٪ لیتیوم رسوب داده شد. روش رسوب شیمیایی از تفاوت K_{sp} بین رسوب نمک‌های فلزی مختلف با افزودن مواد رسوب دهنده به شیرابه استفاده می‌کند و در نتیجه باعث می‌شود یون‌های فلزی رسوبات نمکی مربوط را تشکیل دهند و آن‌ها را طی مراحل برای رسیدن به جداسازی عناصر هدف رسوب دهند [31]. رسوب شیمیایی روشی است که معمولاً در آن برای جداسازی و بازیابی عناصر با

قبل از استخراج حلالی محلول لیچینگ، آلومینیوم و آهن می‌توانند به وسیله رسوب‌دهی جدا شوند و لذا این روش برای استخراج کننده‌های غیر قطبی عمدتاً در جداسازی فلزات با ارزش مثل کبالت، نیکل، منگنز و لیتیوم استفاده می‌شوند و لیتیوم از محلول طبقه‌بندی شده جدا می‌شود [23]. این روش دارای مزایایی همچون شرایط آسان عملیاتی، مصرف انرژی پایین، اثر جداسازی خوب، بازده بازیابی بالا و خلوص بالای فلزات به دست آمده است. در عین حال معایبی مانند هزینه‌های بالای استخراج کننده و هزینه بالای عملیات صنعتی دارد و لذا استفاده از استخراج کننده ارزان و مناسب به منظور کاهش هزینه‌ها دارای اهمیت بالایی است [13,23].

رسوب شیمیایی (Precipitation). رسوب شیمیایی نیز معمولاً با استخراج حلالی برای بازیابی فلزات ارزشمند از محلول لیچینگ پیچیده همراه است و می‌تواند به عنوان واکنش بین یون‌های فلزی محلول با عامل رسوب دهنده برای بازیابی آن‌ها به عنوان ترکیبات نامحلول تعریف شود [1,13,62]. در روش

بازیافت مستقیم

بازیافت مستقیم، که یک فناوری بازیافت نسبتاً جدید است، که CAM (Cathode active material) را از LIBها بازسازی می‌کند در حالی که یکپارچگی ساختاری اصلی خود را حفظ می‌کند. این روش نسبت به سایر روش‌های پیرو و هیدرومتالورژیکی کارآمدتر است زیرا ذرات کاتد عملکردی را بدون تجزیه به عناصر جایگزین بازیابی می‌کند. همچنین این روش به مواد کاتد اکسید فلز اجازه می‌دهد تا با حداقل تغییرات در مورفولوژی کریستالی ماده فعال، مجدداً در یک الکترود کاتد جدید ترکیب شوند. اگر چه این امیدوار کننده به نظر می‌رسد، اما مرتب‌سازی دقیق همراه با کنترل را ناخالصی‌هایی مانند آلومینیوم و مس تضمین می‌کند. پس از پیاده‌سازی، باید با انحلال در NMP یا با تجزیه در اثر حرارت در دمای بالاتر (حدود ۵۰۰ °C) و سپس بازسازی از طریق سنتز حالت جامد با افزودن Li_2CO_3 تازه یا با فرایند هیدروترمال با محلولی حاوی $\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{LiOH}$ قبل از بازپخت جدا می‌شود. بازیافت مستقیم برای مواد شیمیایی با محتوای کبالت کم ایدئال‌تر است. طبق گفته لی و همکاران [1] شیمی LFP برای بازیافت از طریق بازیافت مستقیم مناسب است. به طور خلاصه، بازیافت مستقیم می‌تواند در بازیابی مواد کاتدی امیدوار کننده باشد که می‌تواند بیشتر در تولید باتری‌های جدید LFP و LMO مورد استفاده قرار گیرد. اما با پیشرفت تکنولوژی باتری و ترکیبات شیمیایی کاتد جدید در بازار، مواد اولیه برای فرایند بازیافت در آینده بسیار متنوع خواهد بود و فناوری‌های بازیافت مستقیم ممکن است برای دستیابی به محصول با کیفیت مطلوب با مشکل مواجه شوند [1]. در این روش ساختارهای LIB حفظ می‌شوند، در عین حال، مواد فعال باتری‌ها به طور مستقیم بازیابی و برداشت می‌شوند. بازیافت مستقیم نسبت به پیرومتالورژی و هیدرومتالورژی از نظر عملیات ساده، ضایعات ثانویه کمتر و انتشار گازهای گلخانه‌ای کمتر برتری دارد. علاوه بر این، پس از بازسازی، الکترودها می‌توانند به طور مستقیم مورد استفاده مجدد قرار گیرند، که یکی دیگر از مزایای بازیافت مستقیم است. با این حال، بازیافت مستقیم چالش‌های زیادی دارد که رویکرد بازیابی را عمدتاً در مقیاس آزمایشگاهی نگه می‌دارد. یکی از موانع اصلی، انواع شیمی کاتدی است زیرا ورودی‌های

ارزش بالا از محلول‌های لیچینگ استفاده می‌شود. این روش توانایی رسوب دادن فلزات با ارزش و حذف مقادیر کمی از ناخالصی‌ها از جمله Fe ، Cu و Al را دارد. مکانیسم جداسازی رسوب شیمیایی به نامحلول نبودن ترکیب فلز در شرایط خاص دما و مقدار pH بستگی دارد که باید در فرایند رسوب با دقت تنظیم شود. رسوب دهنده‌های رایج مورد استفاده نمک‌های حاوی CO_3^{2-} مانند $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ و Na_2CO_3 هستند زیرا می‌توانند ترکیبات نامحلول را با تقریباً تمام فلزات با ارزش بالا تشکیل دهند که شامل Co^{2+} ، Ni^{2+} ، Mn^{2+} و Li^+ است. علاوه بر این، بسیاری از رسوب‌کننده‌های دیگر نیز گزارش شده‌اند مانند فسفات سدیم (Na_2PO_4) ، اسید فسفریک (H_3PO_4) ، اگزالات آمونیوم $[\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4]$ و اسید اگزالیك $(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$. تعیین شرایط بهینه و انتخاب رسوب دهنده مناسب برای جلوگیری از انحلال رسوب در عملیات رسوب شیمیایی از اهمیت بالایی برخوردار است. از مزایای رسوب شیمیایی می‌توان به هزینه کم، نیاز به تجهیزات کم و عملیات ساده اشاره کرد [1,43]. با این حال، بازیابی محصول با خلوص بالا توسط رسوب شیمیایی یک چالش است [1]. در روش رسوب‌دهی شیمیایی، از مراحل گوناگونی برای جداسازی و بازیابی عناصر استفاده می‌شود که هر یک دارای نقاط قوت و چالش‌های خاصی هستند. خلاصه‌ای از مزایا و محدودیت‌های این مراحل در جدول (۸) ارائه شده است.

جدول ۸. مقایسه روش‌های رسوب شیمیایی

ویژگی	مزایا	محدودیت‌ها
راندمان بازیافت	بازیابی بیش از ۹۰٪ برای برخی فلزات	چالش دستیابی به محصول با خلوص بالا
هزینه عملیاتی	کم و مقرون به صرفه	کنترل دقیق شرایط رسوب‌دهی مورد نیاز است
سرعت فرایند	نسبتاً سریع (چند ساعت)	فرایند جداسازی فلزات پیچیده و زمان‌بر است
زیست محیطی	عدم تولید گازهای سمی	مدیریت پساب ضروری است
اجرای صنعتی	نیاز به تجهیزات ساده و قابل اجرا در مقیاس صنعتی	تعیین شرایط بهینه برای جلوگیری از انحلال مجدد رسوبات

از:

۱. دسترسی محدود به باتری‌های مصرف‌شده در مقیاس صنعتی.
۲. حمل و نقل دشوار و هزینه‌بر به دلیل خطرات آتش‌سوزی و انفجار.
۳. نیاز به جداسازی و پیاده‌سازی دقیق ناخالصی‌های فلزی (Al)، (Cu) برای جلوگیری از کاهش کیفیت مواد بازیافتی.
۴. شرکت‌هایی مانند Li-Cycle (کانادا) در حال توسعه روش‌های کاهش هزینه بازیافت و افزایش بازیابی لیتیوم هستند، اما جزئیات فناوری آن‌ها هنوز منتشر نشده است [53].

نتیجه‌گیری

مرور مطالعات انجام شده نشان می‌دهد که هیچ یک از روش‌های بازیافت باتری‌های لیتیوم - یون به تنهایی قادر به پاسخ‌گویی کامل به الزامات فنی، اقتصادی و زیست‌محیطی نیستند. هر یک از رویکردهای پیرومتالورژیکی و هیدرومتالورژیکی دارای مزایا و محدودیت‌های خاص خود هستند که کاربرد آن‌ها را در شرایط مختلف تحت تأثیر قرار می‌دهد. روش‌های پیرومتالورژیکی به دلیل سادگی نسبی فرایند و قابلیت اجرا در مقیاس صنعتی، گزینه‌ای مناسب برای بازیافت حجم بالای باتری‌های مستعمل به شمار می‌روند. این روش‌ها امکان بازیابی فلزات سنگین را فراهم می‌کنند، اما مصرف بالای انرژی و انتشار آلاینده‌های زیست‌محیطی از مهم‌ترین چالش‌های آن‌ها محسوب می‌شود. در مقابل، روش‌های هیدرومتالورژیکی به واسطه انتخاب‌پذیری بالا و کنترل دقیق شرایط عملیاتی، امکان بازیابی فلزات با خلوص بالاتر را فراهم می‌سازند، هر چند پیچیدگی مراحل و هزینه‌های عملیاتی می‌تواند کاربرد صنعتی گسترده آن‌ها را محدود کند. مقایسه نتایج مطالعات نشان می‌دهد که انتخاب روش مناسب بازیافت به عوامل متعددی از جمله نوع باتری، ترکیب مواد فعال، مقیاس عملیاتی و ملاحظات زیست‌محیطی بستگی دارد. این رویکردها می‌توانند ضمن کاهش مصرف انرژی و هزینه‌ها، راندمان بازیابی فلزات را افزایش دهند.

در نهایت، تحلیل کلی مطالعات نشان می‌دهد که آینده بازیافت باتری‌های لیتیوم - یون در گرو بهینه‌سازی همزمان کارایی فرایند، کاهش اثرات زیست‌محیطی و ارتقای پایداری

مواد متعدد می‌تواند منجر به راندمان بازیابی ضعیف و خروجی‌های با میزان خلوص پایین شود. بنابراین، فرایندهای جداسازی و مرتب‌سازی پر زحمت برای رسیدن به شیمی ماده واحد مورد نیاز است. یکی دیگر از موانع رویکرد بازیافت مستقیم، اطمینان از سازگاری و همچنین کیفیت مواد تولید شده برای برآورده کردن پیش نیازهای صنعتی LIB است. بازیافت مستقیم معمولاً شامل پیش عمل‌آوری و بازسازی مواد الکتروود است. پیش عمل‌آوری شامل تخلیه، اوراق‌سازی و جداسازی اجزای باتری است. جداسازی اجزای LIB را می‌توان با استفاده از عملیات فیزیکی، مغناطیسی و حرارتی متوسط با هدف جلوگیری از تجزیه شیمیایی مواد هدف انجام داد. بازسازی مواد فعال را می‌توان از طریق لیتیاسیون مجدد هیدروترمال، لیتیاسیون مجدد فاز جامد، لیتیاسیون مجدد الکتروشیمیایی و لیتیاسیون مجدد شیمیایی به دست آورد [43]. کاربرد بازیافت مستقیم LIB عمدتاً در مقیاس آزمایشگاهی است. در صنعت، تنها دو شرکت از بازیافت مستقیم برای بازیابی LIB‌های مصرف‌شده استفاده می‌کنند [43]. مزایا و محدودیت‌های روش بازیافت مستقیم به دلیل توانایی آن در حفظ ساختار مواد فعال و کاهش مصرف انرژی، در کنار چالش‌هایی نظیر پیچیدگی، در جدول (۹) ذکر شده است.

جدول ۹ مزایا و محدودیت‌های بازیافت مستقیم

ویژگی	مزایا	محدودیت‌ها
مصرف انرژی	کمتر از پیرومتالورژی و هیدرومتالورژی	نیاز به جداسازی دقیق ناخالصی‌ها
بازیابی مواد فعال	بدون تخریب ساختار کریستالی مواد کاتدی	برخی ترکیبات کاتدی ناسازگار با این روش هستند
ضایعات ثانویه	کمترین میزان ضایعات در میان روش‌های بازیافت	نیاز به فرایندهای پیچیده برای خالص‌سازی مواد
اجرای صنعتی	پتانسیل استفاده در تولید باتری‌های جدید	مقیاس صنعتی هنوز محدود است
زیست‌محیطی	انتشار گازهای گلخانه‌ای کمتر	چالش‌های بازیافت مواد کم‌کالت

چالش‌های اجرایی بازیافت باتری‌های لیتیومی

بازیافت باتری‌های لیتیومی با چالش‌هایی مواجه است که عبارتند

موجب ارتقای گزینش‌پذیری و کارایی فرایندهای بازیافت شود. از سوی دیگر، روش‌های پیرومتالورژیکی می‌توانند با به‌کارگیری فناوری‌های نوین مانند کوره‌های پلاسما، اتمسفر کنترل شده و بازیابی حرارتی انرژی، بهبود یافته و به سمت فرایندهای بسته‌تر و کم‌کربن‌تر حرکت کنند.

همچنین، ظهور رویکردهای ترکیبی (hybrid processes) که از مزایای هر دو روش بهره می‌گیرند، افق‌های نوینی در بازیافت صنعتی فراهم می‌آورند. تلفیق این رویکردها با مدل‌های اقتصاد چرخشی و توسعه زیرساخت‌های زنجیره تأمین معکوس، می‌تواند به تحقق چشم‌انداز «بازیافت کامل» و خودکفایی مواد استراتژیک کمک کند. در این میان، تنظیم‌گری مؤثر و همکاری بین‌المللی، نقشی کلیدی در تسهیل انتقال فناوری و استانداردسازی روش‌های بازیافت خواهد داشت. روش هیدرومتالورژی به عنوان یکی از روش‌های کلیدی در بازیافت باتری‌های لیتیوم - یونی، به دلیل بازده بالای استخراج فلزات ارزشمند، گزینش‌پذیری شیمیایی مناسب، و قابلیت انطباق با فرایندهای مدولار، جایگاه ویژه‌ای در آینده صنعت بازیافت خواهد داشت. با این حال، چالش‌هایی از جمله مصرف زیاد مواد شیمیایی، تولید پسماندهای مایع، و پیچیدگی جداسازی عناصر همراه، نیازمند نوآوری‌های فناورانه در این حوزه است. در سال‌های پیش رو، تمرکز بر توسعه استخراج انتخابی از طریق استفاده از جاذب‌های یونی، لیگاندهای هوشمند، و رزین‌های تبادل یونی، می‌تواند موجب بهبود کارایی و پایداری فرایند شود. همچنین، استفاده از ریزارگانیزم‌های مهندسی شده در فرایند bioleaching، و تلفیق آن با شبیه‌سازی پیشرفته ترمودینامیکی و سینتیکی، می‌تواند به بهینه‌سازی فرایندها و کاهش مصرف انرژی و مواد کمک کند. یکی دیگر از مسیرهای نویدبخش، طراحی سیستم‌های بسته با بازیافت داخلی حلال‌ها، بازیابی گرمایی و مدیریت هوشمند پسماند است که می‌تواند تأثیرات زیست‌محیطی را به حداقل برساند و سازگاری با استانداردهای بین‌المللی را افزایش دهد. همچنین، ارتقای فناوری‌های پایش بلادرنگ پارامترهای شیمیایی در طول فرایند، با کمک هوش مصنوعی و یادگیری ماشین، راه را برای کنترل دقیق‌تر فرایند و افزایش بهره‌وری باز می‌کند. در نهایت، موفقیت پایدار در توسعه

اقتصادی است. تمرکز بر توسعه فناوری‌های ترکیبی و بهبود زیرساخت‌های صنعتی می‌تواند مسیر دستیابی به سامانه‌های بازیافت کارآمدتر و پایدارتر را هموار سازد. بازیافت باتری‌های لیتیوم - یونی یک ضرورت صنعتی و زیست‌محیطی است که نقش مهمی در حفظ منابع معدنی، کاهش هزینه‌های تولید و کاهش آلاینده‌های زیست‌محیطی ایفا می‌کند. سه روش اصلی بازیافت شامل پیرومتالورژی، هیدرومتالورژی و بازیافت مستقیم مزایا و محدودیت‌های خاص خود را دارند و بسته به نوع باتری و اهداف بازیافت، انتخاب می‌شوند. چالش‌های اجرایی مانند هزینه‌های بالا، پیچیدگی‌های صنعتی، تصفیه پساب‌های لیچینگ و کنترل انتشار گازهای آلاینده باید با توسعه فناوری‌های نوین و بهینه‌سازی فرایندهای صنعتی مدیریت شوند. ترکیب روش‌های استخراج حلالی و رسوب شیمیایی می‌تواند راندمان بازیافت را افزایش دهد و جداسازی فلزات با خلوص بالا را بهبود بخشد. بازیافت مستقیم یک روش امیدوارکننده برای حفظ ساختار مواد الکترواست که قابلیت استفاده مجدد آن‌ها در تولید باتری‌های جدید را فراهم می‌کند، اما چالش‌هایی مانند جداسازی دقیق ناخالصی‌ها و استانداردسازی فرایند باید حل شوند. تحقیقات آینده باید روی توسعه فناوری‌های پایدار، کاهش مصرف انرژی، بهینه‌سازی فرایندهای صنعتی و بررسی مدل‌های اقتصادی جدید تمرکز کنند تا بازیافت باتری‌های لیتیومی به یک فرایند کارآمدتر و مقرون‌به‌صرفه تبدیل شود.

دیدگاه آینده

با افزایش تقاضای جهانی برای باتری‌های لیتیوم - یونی در صنایع استراتژیک نظیر خودروهای برقی، ذخیره‌سازی انرژی و تجهیزات الکترونیکی، بازیافت ثانویه این باتری‌ها به عنوان منبع جایگزین عناصر حیاتی از جمله لیتیوم، نیکل، کبالت و منگنز اهمیتی روزافزون یافته است. روش‌های هیدرومتالورژیکی و پیرومتالورژیکی، علی‌رغم کاربرد گسترده، هنوز با چالش‌هایی در زمینه بهره‌وری انرژی، گزینش‌پذیری استخراج، آلودگی‌های زیست‌محیطی و مقیاس‌پذیری صنعتی مواجهند. پیش‌بینی می‌شود که در آینده، توسعه فناوری‌های نوین مانند استخراج انتخابی با استفاده از لیگاندهای هوشمند، روش‌های احیا با میکروارگانیزم‌ها (Biohydrometallurgy)، و شبیه‌سازی فرایندهای ترمودینامیکی و سینتیکی با کمک یادگیری ماشین،

Chemical Precipitation	رسوب‌دهی شیمیایی	هیدرومتالورژی وابسته به رویکردی بین رشته‌ای است که تلفیقی از مهندسی شیمی، علوم مواد، میکروبیولوژی صنعتی و تحلیل‌های محیط‌زیستی را در بر بگیرد.
Hydrometallurgy	هیدرومتالورژی	
Pyrometallurgy	پیرومتالورژی	
Direct Recycling	بازیافت مستقیم	
Mechanical Separation	جداسازی مکانیکی	واژه‌نامه
Crushing	خردایش	Lithium-ion Battery (LIB) باتری لیتیوم - یون
Pretreatment	پیش‌عملیات	Cathode کاتد
Thermal Treatment	عملیات حرارتی	Anode آند
Energy Density	چگالی انرژی	Electrolyte الکترولیت
Cycle Life	عمر چرخه	Separator جدا کننده
Electric Vehicles (EVs)	وسایل نقلیه الکتریکی	Binder بایندر (چسب پلیمری)
Critical Metals	فلزات بحرانی	Current Collector کلکتور جریان
Recovery Rate	نرخ بازیابی	Aluminum Foil فویل آلومینیومی
Environmental Impact	اثرات زیست‌محیطی	Copper Foil فویل مسی
Circular Economy	اقتصاد دایره‌ای	Active Material ماده فعال
Spent Batteries	باتری‌های مستعمل	State of Charge (SOC) وضعیت شارژ
		Discharge دشارژ (تخلیه)
		Leaching لیچینگ
		Solvent Extraction استخراج حلالی

تقدیر و تشکر

مراجع

- [1] U. Saleem, B. Joshi, and S. Bandyopadhyay, "Hydrometallurgical routes to close the loop of electric vehicle lithium-ion batteries value chain: A review," *Journal of Sustainable Metallurgy*, vol. 9, no. 3, pp. 950-971, 2023. <https://doi.org/10.1007/s40831-023-00718-w>
- [2] C. Vincent and B. Scrosati, *Modern Batteries*. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier, 1997.
- [3] X. Zeng, J. Li, and N. Singh, "Recycling of spent lithium-ion batteries: A critical review," *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 44, no. 10, pp. 1129-1165, 2014. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.763578>
- [4] E. Asadi Dalini, G. Karimi, S. Zandevakili, and M. Goodarzi, "A review on environmental, economic and hydrometallurgical processes of recycling spent lithium-ion batteries," *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, vol. 41, no. 5, pp. 1-22, 2020. <https://doi.org/10.1080/08827508.2020.1781628>
- [5] S. Krueger et al., "How do reactions at the anode/electrolyte interface determine the cathode performance in lithium-ion batteries?," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 160, no. 6, 2013. <https://doi.org/10.1149/2.022304jes>
- [6] A. Poullikkas, "A comparative overview of large-scale battery systems for electricity storage," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 27, pp. 778-788, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.07.017>

- [7] Y. Mekonnen, A. Sundararajan, and A. I. Sarwat, "A review of cathode and anode materials for lithium-ion batteries," in *Proceeding IEEE SoutheastCon 2016*, 2016, pp. 1–6. <https://doi.org/10.1109/SECON.2016.7506639>
- [8] D. Deng, "Lithium-ion batteries: Basics, progress, and challenges," *Energy Science & Engineering*, vol. 3, no. 5, pp. 385–418, 2015. <https://doi.org/10.1002/ese3.95>
- [9] R. Van Noorden, "A better battery," *Nature*, vol. 507, no. 7490, p. 26, 2014.
- [10] J. Kang, G. Senanayake, J. Sohn, and S. M. Shin, "Recovery of cobalt sulfate from spent lithium-ion batteries by reductive leaching and solvent extraction with Cyanex 272," *Hydrometallurgy*, vol. 100, no. 3–4, pp. 168–171, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.10.010>
- [11] A. A. Nayl, M. M. Hamed, and S. E. Rizk, "Selective extraction and separation of metal values from leach liquor of mixed spent Li-ion batteries," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 55, pp. 119–125, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.04.006>
- [12] Y. Kikuchi et al., "Separation of cathode particles and aluminum current foil in lithium-ion battery by high-voltage pulsed discharge," *Waste Management*, vol. 132, pp. 86–95, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.07.016>
- [13] Y. Yao et al., "Hydrometallurgical processes for recycling spent lithium-ion batteries: A critical review," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 6, no. 10, pp. 13611–13627, 2018. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b03545>
- [14] J. Li, C. Daniel, and D. Wood, "Materials processing for lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 5, pp. 2452–2460, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.001>
- [15] T. Yang et al., "Enabling future closed-loop recycling of spent lithium-ion batteries: Direct cathode regeneration," *Advanced Materials*, vol. 35, no. 36, 2023. <https://doi.org/10.1002/adma.202203218>
- [16] A. Chagnes and J. Swiatowska, Eds., *Lithium Process Chemistry: Resources, Extraction, Batteries, and Recycling*. Elsevier, 2015.
- [17] S. S. Hosseiny and M. Wessling, "Ion exchange membranes for vanadium redox flow batteries," in *Advanced Membrane Science and Technology for Sustainable Energy and Environmental Applications*, pp. 413–434, 2011. <https://doi.org/10.1533/9780857093790.4.413>
- [18] P. G. Schiavi et al., "Aqueous electrochemical delithiation of cathode materials as a strategy to selectively recover lithium from waste lithium-ion batteries," *Journal of Energy Chemistry*, vol. 88, pp. 144–153, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2023.09.040>
- [19] G. Q. Yu et al., "Efficiently regenerating spent lithium battery graphite anode materials through heat treatment processes for impurity dissipation and crystal structure repair," *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 199, p. 107267, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2023.107267>
- [20] L. Zhang et al., "Lithium recovery from effluent of spent lithium battery recycling process using solvent extraction," *Journal of Hazardous Materials*, p. 122840, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122840>
- [21] B. Scrosati and J. Garche, "Lithium batteries: Status, prospects and future," *Journal of Power Sources*, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.048>

- [22] Q. Zhao et al., "Recovery and regeneration of spent lithium-ion batteries from new energy vehicles," *Frontiers in Chemistry*, vol. 8, 2020. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00807>
- [23] O. I. M. Khanmohammadi, A. Ilkhchi, and F. Rad, "A review on recycling lithium-ion batteries by hydrometallurgical methods," *Metallurgical Engineering*, vol. 19, no. 4, pp. 260–272, 2016. (in Persian)
- [24] N. Peeters, K. Binnemans, and S. Riaño, "Cathode material recovery by combining solvleaching and separation processes," *Green Chemistry*, no. 7, pp. 2839–2852, 2022. <https://doi.org/10.1039/d1gc03776e>
- [25] C. Padwal et al., "Deep eutectic solvents: Green approach for cathode recycling of Li-ion batteries," *Advanced Energy and Sustainability Research*, vol. 3, no. 1, p.2100133, 2022. <https://doi.org/10.1002/aesr.202100133>
- [26] M. Wang et al., "Efficient separation of aluminum foil and cathode materials from spent lithium-ion batteries using a low-temperature molten salt," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 7, no. 9, pp. 8287–8294, 2019. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b06694>
- [27] Y. Zhang et al., "One-step selective separation and efficient recovery of valuable metals from spent lithium batteries by phosphoric acid-based deep eutectic solvent," *Green Chemical Engineering*, vol. 5, no. 3, pp. 390–398, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.gce.2023.10.002>
- [28] M. Mohajeri et al., "Electrochemical simulation of solid-state lithium-ion batteries," in *Proceedings of the 1st National Conference on Lithium Batteries*, 2021. (in Persian)
- [29] M. A. H. Shuva and A. Kurny, "Hydrometallurgical recovery of value metals from spent lithium-ion batteries," *American Journal of Materials Engineering and Technology*, vol. 1, no. 1, pp. 8–12, 2013. <https://doi.org/10.12691/materials-1-1-2>
- [30] L. Sun and K. Qiu, "Vacuum pyrolysis and hydrometallurgical process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 194, pp. 378–384, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.07.114>
- [31] G. Shi et al., "A comprehensive review of full recycling and utilization of cathode, anode, and electrolyte from spent lithium-ion batteries," *Journal of Energy Storage*, vol. 72, p. 108486, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108486>
- [32] J. H. Shim, "Recycling cathode materials for lithium-ion batteries," *Frontiers in Battery and Energy Technologies*, vol. 4, 2025. <https://doi.org/10.3389/fbael.2024.1397122>
- [33] M. Pagliaro and F. Meneguzzo, "Lithium battery reusing and recycling: A circular economy insight," *Heliyon*, vol. 5, no. 6, p. e01866, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01866>
- [34] K. Davis and G. P. Demopoulos, "Hydrometallurgical recycling technologies for NMC Li-ion battery cathodes: Current industrial practice and new R&D trends," *RSC Sustainability*, vol. 1, no. 8, pp. 1932–1951, 2023. <https://doi.org/10.1039/d3su00142c>
- [35] M. H. Novaes et al., "Recovering the cathode material adhered to the collector and separator of spent lithium-ion batteries," *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*, vol. 44, p. e47835, 2023. <https://doi.org/10.5433/1679-0375.2023.v44.47835>

- [36] P. Meshram, B. D. Pandey, and T. R. Mankhand, "Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation," *Hydrometallurgy*, vol. 150, pp. 192–208, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.10.012>
- [37] D. Dutta et al., "Close-loop separation process for the recovery of Co, Cu, Mn, Fe and Li from spent lithium-ion batteries," *Separation and Purification Technology*, vol. 200, pp. 327–334, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.02.022>
- [38] T. Yingnakorn et al., "Direct re-lithiation strategy for spent lithium iron phosphate batteries," *RSC Sustainability*, vol. 1, no. 9, pp. 2341–2349, 2023. <https://doi.org/10.1039/d3su00237c>
- [39] Q. Lei et al., "Recycling of spent $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ batteries by glucose reduction–acid leaching," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 180, pp. 1094–1103, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.11.006>
- [40] X. Chen et al., "Hydrometallurgical recovery of metal values from sulfuric acid leaching liquor," *Waste Management*, vol. 38, no. 1, pp. 349–356, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.12.023>
- [41] L. Chen et al., "Engineering a tandem leaching system for selective recycling of valuable metals," *Green Chemistry*, vol. 23, no. 5, pp. 2177–2184, 2021. <https://doi.org/10.1039/d0gc03820b>
- [42] J. T. Warner, *The Handbook of Lithium-Ion Battery Pack Design: Chemistry, Components, Types, and Terminology*. Elsevier, 2024.
- [43] Z. Dobó, T. Dinh, and T. Kulcsár, "A review on recycling of spent lithium-ion batteries," *Energy Reports*, vol. 9, pp. 6362–6395, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2023.05.264>
- [44] J. R. Szczech and S. Jin, "Nanostructured silicon for high-capacity lithium battery anodes," *Energy & Environmental Science*, pp. 56–72, 2011. <https://doi.org/10.1039/c0ee00281j>
- [45] A. Babrzadeh, R. Riahifar, B. Raeisi, and M. Ghorbanzaedh, "Synthesis and characterization of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ as a cathode material for lithium-ion batteries and investigating the effect of calcination temperature on electrochemical performance of cathode," *Journal of Advanced Materials and Technologies*, vol. 9, no. 1, pp. 67–76, 2020. <https://doi.org/10.30501/jamt.2020.105770>
- [46] Z. Liu et al., "Life cycle assessment of hydrometallurgical recycling for cathode active materials," *Journal of Power Sources*, vol. 580, p. 233345, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.233345>
- [47] F. Peng et al., "Impurity removal and recycling of transition metals from spent lithium-ion batteries," *RSC Advances*, vol. 9, no. 38, pp. 21922–21930, 2019. <https://doi.org/10.1039/c9ra02331c>
- [48] T. Hanada and M. Goto, "Cathode recycling of lithium-ion batteries based on reusable hydrophobic eutectic solvents," *Green Chemistry*, vol. 24, no. 13, pp. 5107–5115, 2022. <https://doi.org/10.1039/d1gc04846e>
- [49] Z. Hu et al., "Efficient separation of aluminum foil from mixed-type spent lithium-ion power batteries," *Journal of Environmental Management*, vol. 298, p. 113500, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113500>
- [50] Y. Zhang et al., "High-selectivity recycling of valuable metals from spent lithium-ion batteries using recyclable deep eutectic solvents," *ChemSusChem*, vol. 17, no. 9, 2024. <https://doi.org/10.1002/cssc.202301774>
- [51] X. Huang, "Separator technologies for lithium-ion batteries," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 15, no. 4, pp. 649–662, 2011. <https://doi.org/10.1007/s10008-010-1264-9>

- [52] L. Talens Peiró, G. Villalba Méndez, and R. U. Ayres, "Lithium: Sources, production, uses, and recovery outlook," *JOM*, vol. 65, no. 8, pp. 986–996, 2013. <https://doi.org/10.1007/s11837-013-0666-4>
- [53] F. Meng et al., "Review of lithium production and recovery from minerals, brines, and lithium-ion batteries," *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, vol. 40, no. 6, pp. 411–437, 2019. <https://doi.org/10.1080/08827508.2019.1668387>
- [54] W. Yu et al., "A review on comprehensive recycling of spent power lithium-ion batteries in China," *eTransportation*, vol. 11, p. 100155, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.etrans.2022.100155>
- [55] A. Karati et al., "Materials recovery from NMC batteries with water as the sole solvent," *Journal of Environmental Management*, vol. 366, p. 121710, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.121710>
- [56] G. Qu et al., "Mechanism for metal loss in smelting of recycled spent lithium-ion batteries," *Journal of Environmental Management*, vol. 349, p. 119438, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.119438>
- [57] C. Liang, *Recycling of Spent Batteries*. Springer, 2019. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-31834-5>
- [58] Z. Cun et al., "Stepwise recovery of critical metals from spent NCM lithium-ion batteries," *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 202, p. 107390, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2023.107390>
- [59] E. Asadi Dalini, G. Karimi, and S. Zandevakili, "Optimization of acidic leaching parameters for valuable metals from lithium battery waste," *Journal of Mineral Resources Engineering*, vol. 5, no. 3, pp. 127–145, 2020. <https://doi.org/10.30479/jmre.2020.11943.1329>
- [60] J. C. Jung, P. Sui, and J. Zhang, "A review of recycling spent lithium-ion battery cathode materials using hydrometallurgical treatments," *Journal of Energy Storage*, vol. 35, p. 102217, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.102217>
- [61] "How does the recycling of a battery work? <https://www.flashbattery.tech/en/blog/lithium-battery-recovery-recycling/>, (2021)
- [62] H. Bae and Y. Kim, "Technologies of lithium recycling from waste lithium-ion batteries," *Materials Advances*, vol. 2, no. 10, pp. 3234–3250, 2021. <https://doi.org/10.1039/d1ma00216c>
- [63] Y. Chen et al., "A review of recycling status of decommissioned lithium batteries," *Frontiers in Materials*, vol. 8, 2021. <https://doi.org/10.3389/fmats.2021.634667>
- [64] B. Swain, "Recovery and recycling of lithium: A review," *Separation and Purification Technology*, vol. 172, pp. 388–403, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.08.031>
- [65] Y. Tang et al., "Recovery and regeneration of lithium cobalt oxide from spent lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 474, p. 228596, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228596>
- [66] T. Suzuki et al., "A hydrometallurgical process for separation of aluminum, cobalt, copper and lithium," *Separation and Purification Technology*, vol. 98, pp. 396–401, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.06.034>
- [67] M. Svärd et al., "Reuse of deep eutectic solvents in Li-ion battery recycling," *ChemSusChem*, 2024. <https://doi.org/10.1002/cssc.202400410>
- [68] D. Kaiser et al., "Recovery of metals from spent LIBs after Li selective separation," *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 93, no. 11, pp. 1840–1850, 2021. <https://doi.org/10.1002/cite.202100101>

