

تطوير طريقة ذات كلفة مالية قليلة وبيئية تؤمن رفع كفاءة فصل العناصر المعدنية الرئيسة من مخلفات بطاريات شوارد الليثيوم

م. لؤي الجرف⁽¹⁾ و أ. د. علاء الدين شقيقة⁽¹⁾

الملخص

ينتشر استخدام تكنولوجيا بطاريات شوارد الليثيوم في الأجهزة الالكترونية، ويرافق إعادة عملية تصنيعها خسارة للعناصر المعدنية المستخدمة عند انتهاء عمرها دون تطوير طريقة فعالة لاسترجاعها؛ وهذا ما يرافقه أيضاً تدهور على الصعيد البيئي. لذلك يُعدُّ تطوير طرائق تكنولوجية مثل إعادة تدوير تلك المخلفات لاسترجاع تلك الخسارة العنصرية المعدنية، ورفع كفاءة استخلاص العنصر المرغوب فيه قبل الشروع بإعادة تدوير هذه المنتجات وتصنيعها أمراً مهماً على الصعيد البيئي والاقتصادي. وفي هذه الورقة طورت طريقة اقتصادية-بيئية بسيطة ورخيصة وسهلة التطبيق تقوم على تخفيض استهلاك المواد والطاقة لزيادة كفاءة العمل التكنولوجي لتلك البطاريات. إذ جمعت في مخابر قسم علوم الحياة في كلية طب الأسنان مهابط بطاريات شوارد الليثيوم مثل: LiMn_2O_4 , LiFePO_4 , LiCoO_2 والمهبط ذي الخليطة المعدنية ثم قطعت وفرزت بحسب حجوم الحبيبات المتشكلة، وحررت مكوناتها العنصرية، وحددت تراكيزها بتقنية التفلور بالأشعة السينية مثل: الكوبالت والمنغنيز والنيكل والحديد والنحاس؛ وذلك من أجل تحقيق مردود فصل أفضل وتعزيز كفاءة عمليات التدوير اللاحقة.

قَدِّمَت هذه الورقة، بشكل خاص، القيم الممكنة لاسترجاع العناصر المعدنية من بطاريات شوارد الليثيوم بمنهجية واضحة. وأظهرت النتائج عدم تأثير مصدر التصنيع في التوزع المعدني في الأجزاء المفروزة للبطاريات. وقدمت توصيتين بإجراء عملية الفرز الأولي بحسب نوع المهبط وبلصق المعلومات الأساسية المتعلقة بإعادة التدوير على غلاف البطارية، مثل: نوع مهابط بطاريات شوارد الليثيوم، والمحتوى العنصري للمنتج النهائي، ومواد تصنيع الغلاف المعدني للبطارية، والمصنع المنتج.

الكلمات المفتاحية: مردود فصل، التأثير السلبي، الطلب على الطاقة، كفاءة عالي، التراكيز المعدنية.

أعدَّ هذا البحث العلمي لأهداف علمية تطويرية لا تتعلق باكتساب أي شهادة أكاديمية

⁽¹⁾ قسم علوم الحياة، كلية طب الأسنان، جامعة دمشق، سورية.

Developing of low-cost ecological method provides a higher efficiency of major minerals separation from lithium-ion batteries leftovers

E. Loai Aljerf⁽¹⁾ and Dr. Ala Eldin Choukaife⁽¹⁾

ABSTRACT

The use of lithium-ion battery technology spreads in electronic devices and its remanufacturing process is accompanied by a loss of used mineral elements at the End-of-Life without the development of an effective way to retrieve them and this is also accompanied by a decline on the environmental level. Therefore, it is considered very important the development of technological methods such as waste recycling to recover the loss of elemental minerals and raise the efficiency of desirable element extraction before embarking on recycling and manufacturing of these products in terms of environmental and economic concerns. In this paper, an economic-environmental simple, cheap and easy applicable method was developed based on reducing the consumption of materials and energy to increase the technological work efficiency. The lithium-ion cathode batteries were collated, such as: LiCoO_2 , LiFePO_4 , LiMn_2O_4 and the Mixed-metal-matrix cathode, in the laboratories of Life Science Dept. in Fac. Dentistry, then cut, screened according to the sizes of the grains formed, and liberating their elemental contents. Their concentrations were determined by XRF, such as cobalt, manganese, nickel, iron and copper, in order to achieve better separation yields and enhance the efficiency of subsequent recycling operations.

Thus, this paper exceptionally presents, in clear methodology the possible values for the recovery of minerals from lithium-ion batteries. The results showed that the source of industrialization had no effects on metal distribution in batteries' sorting fractions. Recommendations were made to conduct the initial screening process, according to the type of cathode in addition to paste the key information concerning recycling on the cover of the battery, such as: the type of lithium-ion cathode batteries, elemental content of the final product, materials for manufacturing metal casing of the battery, and the producing factory.

Key Words: Separation yield, Negative impact, Energy demand, High efficiency, Mineral concentrations.

This scientific research had been evolved for scientific development objectives and was not affiliated to acquire any academic degree

⁽¹⁾ Dept. Life Sciences, Faculty of Dentistry, Damascus University, Syria.

1. المقدمة

بنسب وزنية متساوية. كمون هذه البطاريات 3.6 فولطاً، وتمتلك هذه البطاريات طاقة نوعية عالية (150-220 واط ساعي/كغ)، وهي ملائمة لظروف الحمل المعتدلة بسعات كهربائية تراوح بين 200-2800 ميلي أمبير ساعي، وتعطي تياراً شديداً تتراوح بين 4-5 أمبير، ومن الممكن أن تؤمن تياراً تفريغاً مستمراً قدره 20 أمبيراً، ومع ذلك فعمر هذه البطاريات قصير. وتستخدم هذه البطاريات في كثير من التطبيقات كبطاريات للحواسيب المحمولة، وبطاريات لشحن الدرجات والسيارات مثل: Chevy Volt، والقطارات الكهربائية. وبحسب تقرير نشر عبر الشبكة الدولية الإعلامية PR Newswire نقلاً عن مركز بحوث السوق الشفاف Transparency Market Research (TMR) بلغت تكلفة شراء بطاريات شوارد الليثيوم عالمياً 11 بليون دولار أمريكي في عام 2012، من المتوقع أن يصل هذا الرقم إلى 33.1 بليون دولار أمريكي في عام 2019 مع معدل نمو مركبي سنوي Compound annual growth rate (CAGR) قدره 13.3% بين عامي 2013-2019 [5].

حيث تشارك دول شرق آسيا السوق العالمية بنسبة استهلاك 42% لبطاريات شوارد الليثيوم. ففي أكبر بلد عالمي منتج لهذه البطاريات، بلغ الطلب المحلي على شراء بطاريات شوارد الليثيوم 28% في الصين في عام 2014، ومن المتوقع زيادة هذه النسبة لتصل إلى 64% في عام 2018 [5]. إذ يسهم المهبط بنسبة 35.8% من سعر بطارية شوارد الليثيوم والمصعد بنسبة 14.4%، والمحلول الإلكتروني بنسبة 22.0% في حين تشكل الأقسام الأخرى 27.8% من سعر البطارية [6]. أما تكنولوجياً فتستغرق عملية التخلص من هذه البطاريات المستهلكة وإلقتها في معامل معالجة النفايات ما يقرب من سنتين لبطاريات المنازل، وعشر سنوات لبطاريات السيارات [7]. ومع أن خطورة التلوث المرافق لتصنيع هذه البطاريات واستخدامها وإتلافها هي أقل من تلك لدى بطاريات الرصاص الحمضية أو بطاريات نيكل-كادميوم؛ إلا أن عملية رشح بعض الملوثات المرافقة لإلقاء تلك البطاريات بطرائق غير مدروسة في المكبات والمياه الجوفية يبقى أمراً يجدر الاهتمام به [8]. فضلاً عن التأثير السلبي المرافق على الصعيد البيئي فإن الخسارة للعناصر المعدنية الموجودة في هذه البطاريات ذات قيمة اقتصادية أيضاً [9]. أما محاولات تجميع هذه المخلفات فيبقى أمراً محدوداً ومتفاوتاً بين الدول، ففي سويسرا،

ينتشر استخدام تقانة بطاريات شوارد الليثيوم بشكل متزايد بوصفها مصادر طاقة في الأجهزة الإلكترونية المحمولة والسيارات الكهربائية، نظراً إلى ارتفاع نسبة كثافة الطاقة energy density (5% للسنة الواحدة) التي تمتلكها هذه البطاريات إلى وزنها وطول عمرها. لبطاريات شوارد الليثيوم أنواع كثيرة من أهمها [1-4]:

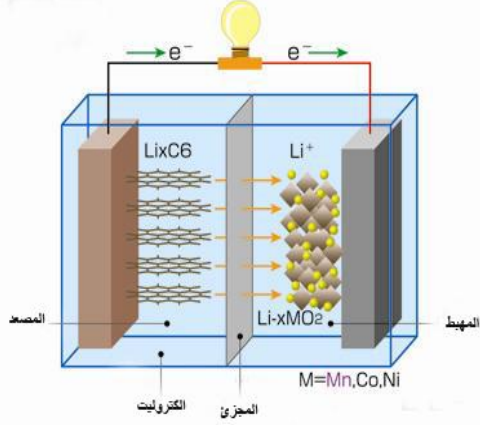
(1) بطاريات شوارد الليثيوم الكوبالتية LiCoO_2 التي تحتوي مهابطها على 60% كوبالت، ممّا يرفع من كلفة مبيعها. يبلغ كمون هذه البطاريات 3.6 فولطاً، وتمتلك هذه البطاريات طاقة نوعية عالية specific energy (150-200 واط ساعي/كغ)؛ ممّا يجعل منها اختياراً مناسباً بشكل خاص للاستخدام في أجهزة الهواتف المحمولة والحواسيب المحمولة وأجهزة التصوير الرقمية، إلا أنها تعاني من عمر استخدامها القصير وثباتيتها الحرارية المحدودة.

(2) بطاريات شوارد الليثيوم الفوسفات الحديدية LiFePO_4 التي صممت أول مرة في جامعة تكساس الأمريكية في عام 1996 بحيث تولد معدل شدات تيار عالية، وتمتلك طاقة نوعية (90-120 واط/كغ) وثباتية حرارية جيدة واستطاعة تفريغ ذاتي عالية، وزمن عمر طويلاً، وكموناً أقل من بطاريات شوارد الليثيوم الأخرى (3.2 فولط)، التي تتحمل أكثر من تلك البطاريات أزمنة شحن طويلة مما يجعل منها بطاريات مناسبة للاستخدام في الأجهزة الإلكترونية المحمولة، والحواسيب المحمولة، والأجهزة الكهربائية الثابتة التي تحتاج تيار حملٍ عالياً.

(3) بطاريات شوارد الليثيوم المنغنيزية LiMn_2O_4 الذي يدخل بشكل أساسي في تركيب مهابطها عنصر المنغنيز؛ ممّا يخفف من مقاومتها الداخلية، الأمر الذي يكسبها سرعة شحن عالية. وفي الواقع، تتمتع هذه البطاريات بثباتية حرارية عالية وطاقة نوعية متوسطة (100-150 واط/كغ) وكمون يبلغ 3.7 فولطاً إلا أن السعة الكهربائية للبطارية منخفضة وهو أقل من ثلث السعة الكهربائية لبطارية LiCoO_2 ، وعمر استخدامها قصير، ومع ذلك فهي من أكثر البطاريات انتشاراً في الأسواق نظراً إلى مرونة التصميم الهندسي لهذه البطارية؛ مما يجعلها مناسبة للاستخدام في الأجهزة الطبية والحواسيب المحمولة.

(4) بطاريات شوارد الليثيوم ذات مهبط الخليطة المعدنية الذي يصنع مهبطها من خليطة نيكل-منغنيز-كوبالت

الإلكترونيات على مزيج من محلات لا مائية وأملاح الليثيوم فضلاً عن بعض المواد الخاصة بكل شركة تصنيع لتخفيض فرص حدوث تفاعلات كيميائية جانبية [13,9].



الشكل (1) البنية العامة لبطاريات شوارد الليثيوم [14]

هذا وتنتشر بشكل عام بطاريات شوارد الليثيوم حالياً في الأسواق لرخص مهابطها مثل LiFePO_4 (\$1.5/كغ) [9]. ولزيادة كفاءة العمل التقني تُفرز البطاريات المراد تدويرها وتُقَطَّع في جو خامل لزيادة مساحة السطح النوعي، وتحرير مكوناتها، وتوفير عملية آمنة عند فتح الخلايا، وهذا ما يحقق مردود فصل أفضل وتعزيز كفاءة عمليات التدوير اللاحقة [9].

هذا وأظهرت الدراسات المرجعية السابقة -مع قلتها- اختلاف المعالجات التقنية الأولية للبطاريات المراد تدويرها؛ وذلك بحسب هدف عملية التدوير. فعلى سبيل المثال، يمكن البدء بقطيع البطاريات في المرحلة الأولى للتدوير [15,9]. ولتحقيق كفاءة جيدة لعملية التقطيع هذه وفي ظل غياب أي عملية استخلاص للمواد الفعالة الداخلية في أثناء مرحلة الفرز فإن مؤلفي هذا البحث، ومن خلال خبرتهما في هذا المجال، ينصحوا باتباع أسلوب المعالجة بالتبريد الذي يعمل به في شركة Toxco نظراً إلى ارتفاع درجة الحرارة الناتجة عن الدارة الداخلية القصيرة للخلية الكيميائية المرافقة لعملية التقطيع [15,9]. إلا أنه توجد بدائل أخرى عن هذه المرحلة، إذ يمكن فصل العلب الخارجية الفولاذية عن المكونات الداخلية للبطارية [16]. وفي دراسة أخرى، استخدمت الترددات فوق الصوتية لفصل مواد المهبط عن لفافة الألمنيوم، وفصل الفحم أيضاً عن رقاقة النحاس [17] إلا أن عملية الفرز هذه تبقى محدودة عند انخفاض التركيز الوزني للكوبالت (<28%) في الجزء المعالج من جسم البطارية. وفي دراسة أخرى

وألمانيا، والمملكة المتحدة، وكندا جُمع 73%، 44%، 32%، 5.6% على التوالي في عام 2012 [10]. وتقوم حالياً بعض الشركات الأوروبية مثل: Umicore N.V. و Toxco Inc. بمعالجة مخلفات البطاريات القابلة للشحن rechargeable batteries مثل: بطاريات نيكل-الهدريد المعدني وإعادة تصنيعها بكفاءة تدوير منخفضة [11]. وهكذا فإن تطوير طرائق تقانة استرجاع تلك الخسارة العنصرية المعدنية يُعدُّ أمراً مهماً على الصعيدين البيئي والاقتصادي، مثل إعادة تدوير تلك المخلفات لرفع كفاءة استخلاص الكوبالت على سبيل المثال من بطاريات شوارد الليثيوم [12]. وأظهرت الدراسة التي أجراها وانغ وفريقه مدى اختلاف قيم إسهام مجموع عناصر النحاس، والنيكل، والليثيوم في عمليات الاسترجاع، إذ بلغت نسب الاسترجاع 27% في بطاريات شوارد الليثيوم المهبطي LiCoO_2 ووصلت إلى 74% في بطاريات شوارد الليثيوم المهبطي LiFePO_4 [13]. وفي الدراسة المذكورة نفسها، راح محتوى الألمنيوم بين 1-8% من مجموع كتل العناصر لأنواع بطاريات شوارد الليثيوم كلها في مرحلة التدوير والاسترجاع؛ ممَّا أدى إلى توفير استهلاك الطاقة المستخدمة في تصنيع هذه البطاريات بنسبة 88%. فعادة ما يؤدي فتح أغشية بطاريات شوارد الليثيوم بشكل مباشر في المرحلة الأولى لعملية التدوير دون فصل العناصر الأساسية الموجودة فيها إلى تعرض شوارد كالليثيوم لتيار من أكسجين الهواء؛ ممَّا يحفز تفاعل ناشر للحرارة بينهما في هذه المرحلة [13]. إلا أنه ينبغي دراسة صلاحية الطرائق التكنولوجية لإعادة التدوير؛ وذلك لتحقيق كفاءة عالية ونوعية انتقائية للعناصر المرغوب فيها بإعادة تدويرها. ولدراسة صلاحية تلك الطرائق يجب أولاً التمييز بين أنواع تلك البطاريات وأحجامها وفهم جيد لكيمياء مهابطها. إذ تحتوي بطارية شوارد الليثيوم على مهبط ومصعد وأجزاء فصل ومواد الكتروليتية تحتوي على عناصر معدنية مثل: النحاس، والنيكل، والكوبالت، والليثيوم، والألمنيوم، فضلاً عن مواد بوليميرية (بولي إيثيلين أو بولي بروبيلين) والفحم الأسود، كما هو موضَّح في الشكل (1) فيتكون المصعد من خليطة من الغرافيت ومادة رابطة من بولي فينيلدين فلوريد ployvinylidene fluoride تُرسَّب على صفيحة ألمنيوم. أمَّا المهبط فهو أكسيد لعنصرين معدنيين أحدهما الليثيوم والآخر قد يكون على سبيل المثال: حديداً أو كوبالتاً أو منغنيز، حيث مزج هذا الأكسيد مع الغرافيت وبولي فينيلدين فلوريد، من ثم رُسب هذا المزيج على صفيحة ألمنيوم. كما يحتوي

2. مواد البحث وطرائقه

لتحقيق هدف هذه الدراسة عن طريق تقدير فعالية الطريقة المتبعة عند المعالجة الأولية لبطاريات شوارد الليثيوم. وُقِرَتْ تلك البطاريات من السوق المحلية الواقعة في منطقة البحصة في مدينة دمشق؛ وذلك من مصادر بطاريات مختلفة التركيب الكيميائي للمهبط ما قبل عملية التدوير، إذ جُمعت 28 خلية مهبطية مجهولة التركيب من مخلفات 4 بطاريات شوارد الليثيوم خاصة بحواسيب محمولة PC1، PC2، PC3، PC4، التي تعود إلى أربع علامات تجارية أخذت الرموز الآتية حفاظاً على سرية المنتج: F1، F2، F3، F4 فضلاً عن 33 خلية فصلت من 4 مهابط محددة النوعية لأربعة نماذج بطاريات غير معروفة مصادر الحواسيب التي فصلت عنها unknown scrap source batteries، وأخذت الرموز المخبرية الآتية: Bun1، Bun2، Bun3، Bun4 وتعود لأربع شركات تصنيع مختلفة أخذت الرموز الآتية أيضاً حفاظاً على سرية المنتج: F5، F6، F7، F8، وهذه المهابط هي: LiCoO_2 (18مم×65مم) و LiFePO_4 (18مم×65مم) و LiMn_2O_4 (26مم×65مم) والمهبط ذو الخليطة المعدنية مجهول التركيب كما هو موضح في الجدول (1). بعد ذلك فُكَّت بطاريات B1، B2، B3، B4 عن أجهزة الحاسب المحمول PC1، PC2، PC3، PC4 وذلك بغية فصل داراتها الرقمية وخلاياها.

الجدول (1) بيانات البطاريات المشمولة في هذه الدراسة.

عدد الخلايا	مصنع البطارية	رمز جهاز الحاسب المحمول	رمز البطارية
6	F1	PC1	B1
6	F2	PC2	B2
8	F3	PC3	B3
8	F4	PC4	B4
8	F5	غير معلوم	Bun1
15	F6		Bun2
4	F7		Bun3
6	F8		Bun4

وُزِنَتْ كل خلية بطارية مجمعة المذكورة سابقاً في الجدول (1) بتكرارية (n=3) على ميزان حساس، ثم سجلت قيم المتوسط الحسابي لكل من تلك الخلايا (الجدول 2).

[18] وضع مقترح للمعالجة الحرارية عبر مرحلتين تلاه عمليات التقطيع فالفرز، ومن ثم عملية التخمر الحمضي دون حساب التعويض الناتج عن الفرق بين الاستهلاك الطاقوي الإضافي اللازم لفصل خلايا البطارية عن علبتها والريح الطاقوي الناتج عن مردود عملية التدوير. وفي دراسة حديثة نسبياً، فصلت منتجات البطاريات ما قبل عملية التدوير عبر تفجيرها تحت الماء [19] لتجنب احتراق تلك المنتجات في أثناء عملية سحقها ميكانيكياً؛ وهذا ما أدى إلى ظهور مشكلات بيئية مرافقة احتاجت إلى البحث عن حل. ومنه لزيادة فرص الريح من تقانة عملية تدوير هذه المنتجات، يجب تطوير هذه العمليات لتشمل عدة نماذج من البطاريات بمحتوى عنصري مختلف كطريقة المعالجة المائية المعدنية hydrometallurgical التي طورها وانغ وفريقه [13] والتي اعتمدت في تصميمها على استرجاع عناصر الكوبالت والمنغنيز والنيكل والليثيوم من بطاريات شوارد الليثيوم، إلا أن فكرة هذا الفريق قامت على استخدام الحموض المعدنية القوية، واستهلاك الطاقة بشكل كبير قبل تنفيذ عمليتي التقطيع والسحق، وهذا ما دعا إلى العمل على الحد من التأثيرات البيئية المرافقة؛ وذلك باستبدال طريقة المعالجة الحمضية المعدنية بالحموض العضوية [20]. وهكذا قدمت هذه الدراسات طرائق مختلفة للمعالجة الأولية للبطاريات في مرحلة ما قبل عملية التدوير بتكاليف بسيطة مع تخفيض استهلاك المواد والطاقة؛ إلا أنها عجزت عن تحقيق فصل فعال للمواد الداخلة في تصنيع البطاريات في ظل قلة المعلومات المنشورة عن كيمياء المهبط والموصفات والتركيب الكيميائي لبطاريات شوارد الليثيوم وعلبها، وامتناع لصق أي معلومات كيميائية-تحليلية لأهداف تتعلق بسياسة منافسة المنتج، وهذا ما يخالف توصيات دول كثيرة كدول الاتحاد الأوروبي على سبيل المثال لا الحصر [21] بحيث تشمل هذه اللصاقات الحدود القصوى لتراكيز العناصر المعدنية المسموح بها والمستخدم في تصنيع المنتج بجانب شعار الشركة المصنعة لهذه المنتجات. وفي هذا الإطار تقدم هذه الدراسة طريقة بسيطة، ورخيصة، وسهلة التطبيق للمعالجة الأولية لبطاريات شوارد الليثيوم المجمع ما قبل عملية التدوير. وقد اختبرت فعالية هذه الطريقة من الناحيتين الاقتصادية والفنية لدى استخدام مهابط شوارد الليثيوم شائعة الاستخدام حالياً في الأسواق LiCoO_2 فضلاً عن ثلاثة أنواع من مهابط بطاريات منافسة هي: LiFePO_4 و LiMn_2O_4 والمهبط ذو الخليطة المعدنية.

استرجاع عظمى التي ستشكل نقطة انطلاق عند مقارنة نتائج المحتوى العنصري المعدني.

الجدول (3) معدل أسعار المعادن الرئيسية ذات الصلة المنشورة من قبل منظمة المسح الجيولوجي الأمريكية [23].

العناصر المعدنية	السعر (كغ/\$)
Al	2.09
Co	28.44
Cu	7.50
Fe	0.73
Mn	2.30
Nb	44.00
Ni	15.02

3. النتائج والمناقشة

سمحت دراسة مرحلة ما قبل عملية التدوير موازنة كتل الخلايا المفصولة من أهم بطاريات شوارد الليثيوم (4 مهابط) (الجدول 2)، إذ كانت كتل الخلايا الناتجة عن مهابط بطاريات LiMn_2O_4 هي الكبرى، ثم تبعها LiCoO_2 ، ثم كل من مهابط LiFePO_4 ذي الخليطة المعدنية. بعد ذلك قدمت هذه الدراسة مقارنة للأجزاء المفصولة في مرحلة الفرز من خلال دراسة المحتوى المعدني لتلك الأجزاء وقيمها الاقتصادية بحسب الجدول (3)، ومدى اختلافها بحسب كيميائياتها وطرائق تصنيعها. فبادئ ذي بدء، أظهرت تلك الأجزاء المقطعة الاختلاف النوعي لتجمع تلك القطع، فكانت القطع كبيرة الحجم (<6.0م) عبارة عن أجزاء من الغلاف المعدني للبطارية ومن المجرزات البلاستيكية. في حين شكلت القطع النحاسية كامل المحتوى الحبيبي من 2.5-6.0م و 1.0-2.5م. أما البودرة السوداء فأنقاة النعومة فقد ظهرت في المجال الحبيبي (>1.0م).

1.3. كتل الأجزاء المفصولة

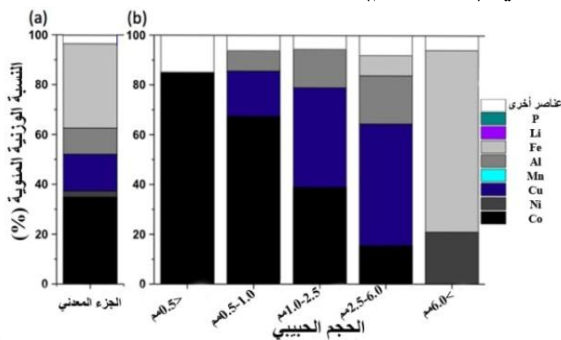
نظراً إلى شيوخ أبعاد خلايا بطاريات شوارد الليثيوم 18م X 65م في الأسواق، فقد قيس متوسط كتل القطع الناتجة عن عملية فرز بطاريات B3 و B4 و Bun1 الحاوية كل منها على 8 خلايا 18م X 65م بحسب الجدول (2). ووجد أن توزع كتل الأجزاء المفصولة متجانس تقريباً للقطع المفرزة في المجالات الحبيبه الخمسة. ويوصف الشكل (2) متوسط كتل تلك القطع الناتجة عند كل مجال حبيبي، ويظهر مدى الاختلاف

الجدول (2) المتوسط الحسابي بتكرارية (n=3) لكتل خلايا البطاريات المشمولة في هذه الدراسة.

رمز البطارية	نوع المهبط	كتلة الخلية (غ)
B1	ذو الخليطة المعدنية (أُثبت في الدراسة)	40.6
B2		40.7
B3	LiCoO ₂ (أُثبت في الدراسة)	45.4
B4		45.5
Bun1	LiCoO ₂	45.1
Bun2	LiFePO ₄	44.8
Bun3	LiMn ₂ O ₄	97.8
Bun4	ذو الخليطة المعدنية	41.8

ثم فرغت خلايا بطاريات B1، B2، B3، B4 و Bun1، Bun2، Bun3، Bun4 البالغة 61 خلية، ثم نقلت تلك الخلايا إلى أحد مخابير مركز الدراسات والبحوث العلمية حيث جمدت في الأوتو السائل لتخفيض فرص احتراقها، وقطعت إلى حبيبات صغيرة (>7.5م) بجهاز EconoGrind Model ESL180/180 وحرصاً على عدم تلوث تلك الخلايا بأي مواد إلكترونيّة موجودة في الوسط المحيط، صممت هذه الاختبارات في جو معزول في المخيلة المخبرية بحيث توافقت الطريقة المتبعة في شركة Toxco الأمريكية الرائدة في مجال إعادة تدوير البطاريات المسماة باسم هذه الشركة [9]. ثم غلفت الحبيبات الصغيرة الناتجة بلفافة ألومنيوم لتحفظ بعدها في المخيلة مدة 7 أيام لضمان تبخر المواد الطيارة بشكل كامل. ثم نخلت تلك الحبيبات عبر 5 مناخل جزئية بالتسلسل الآتي للأقطار: <6.0م، <6.0-2.5م، <2.5-1.0م، <1.0-0.5م، <0.5م؛ وذلك باستخدام نموذج اختبار الاهتزاز العشوائي (Lansmont, Model 7000-10) مدة 20 دقيقة الذي يتوافق مع الطريقة المعيارية ASTM D4169 Truck profile. وهكذا فصلت المواد المتشكلة بحسب حجوم حبيباتها، وبعد ذلك أخذت خمس عينات عشوائية بتكرارية (n=3) من كل منخل، ليحلل محتواها المعدني باستخدام جهاز التفلور بالأشعة السينية (Olympus, Japan, DELTA Alloys & Metals Handheld XRF Analyzer) وجرت الاختبارات بحسب الطريقة ذات الرقم 6200 الخاصة بمنظمة الحماية البيئية الدولية المعتمدة منذ عام 1998 [22]. ولدراسة الأولوية بفصل العناصر المعدنية في مرحلة ما قبل عملية التدوير والتصنيع اعتمد على معدل أسعار المعادن الرئيسية والمبينة في القائمة الصادرة عن منظمة المسح الجيولوجي الأمريكية USGS لعام 2013 والمسجلة في الجدول (3) لتقدير الأهمية الاقتصادية للعنصر المراد تدويره الذي يفيد بتحقيق قيم

من بين العناصر المعدنية في مهابط بطاريات LiCoO_2 معادة التصنيع، إذ بلغت نسبة وجوده الوزنية المثوية 35% من المحتوى المعدني للأجزاء غير المفروزة و 67% من كتلة الجزء الناعم (>0.5م)، و 85% من كتلة الجزء فائق النعومة (>0.5م)، أما نسبة وجوده في مجال الحجم الحبيبي الخشن (<6.0م) فكان قليلاً، إذ بلغت قيمته ($\geq 1\%$) من المحتوى المعدني. أما عنصر الحديد فكانت نسبته منخفضة بواقع 8% من المحتوى المعدني في الجزء ذي الحجم الحبيبي المتوسط (0.5-6.0م)، وهو غير مقبول في مرحلة التدوير ليصل هذا المحتوى إلى 73% في الجزء الخشن. فضلاً عن العنصرين المذكورين في هذه الفقرة فقد شكل النحاس 15% وزناً من المحتوى المعدني قبل عملية الفرز الحبيبي ليصل إلى 49% في الجزء الخشن، و 40% في الجزء المتوسط من الحجم الحبيبي (0.5-6.0م).

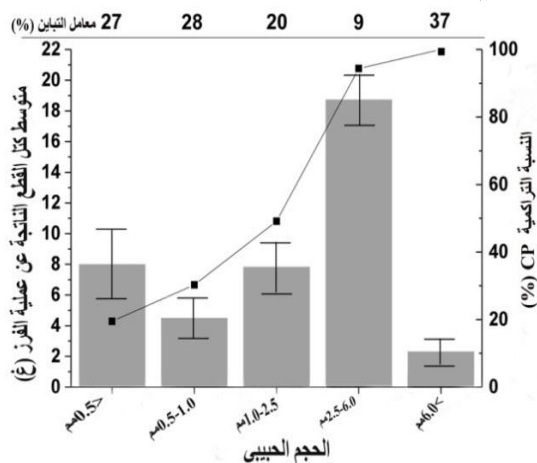


الشكل (3) التحليل الكيمائي العنصري لمهبط LiCoO_2 متمثلاً بالعينة Bun1 (a) أهم مكونات الجزء المعدني قبل عملية الفرز، (b) التوزيع المعدني في الأجزاء المفروزة.

2.2.3. التحليل الكيمائي العنصري للمهبط ذي الخليطة المعدنية

أخذت العينة Bun4 لمهبط بطارية ذات الخليطة المعدنية لتحليل عنصرياً باستخدام XRF الذي أظهر انخفاضاً في محتوى الكوبالت قبل الفرز (4.5%) من الشكل (4a)، عن القيم المقابلة لمهبط LiCoO_2 في الشكل (3a). كما اختلف التوزيع المعدني بعد إجراء عملية الفصل بالفرز من خلال مقارنة الشكلين (4a) و (4b) وبدرجة أقل من تلك لدى مهابط بطاريات LiCoO_2 بعد مقارنة الشكلين (3b) و (4b). ففي الشكل (4b) كان محتوى الكوبالت أقل في مجال الحجم الحبيبي الخشن منه في المجال الناعم ($\geq 1\text{م}$)، وهذا ما دل على عدم أهلية هذا النوع من المهابط في عملية إعادة التصنيع. فضلاً عن الكوبالت فقد أسهم النيكل بنسبة 37% من المحتوى المعدني في الحجم

بينها، إذ يشير ارتفاع كل عمود إلى متوسط الكتلة والخطأ في كل عمود عبر تسجيل القيمتين العظمى والصغرى. كما يظهر الشكل (2) انخفاض معامل التباين إذ يراوح ما بين 9-37% عند المجالات الحبيبية المدروسة وكتلة الجزء فائق النعومة (>0.5م) أكبر بمرتين من كتلة الجزء الناعم 0.5-1.0 م، في حين سجلت أعلى قيم للكتلة في المجال 2.5-6.0 م وأصغرها في المجال الحبيبي الخشن (<6.0م).



الشكل (2) متوسط كتل خلايا 18م×65م الناتجة عن عملية الفرز ومعاملات تباينها.

2.3. فحص أداء الطريقة المتبعة في مرحلة ما قبل عملية التدوير

فُحص التوزيع العنصري المعدني لعينة Bun1 ذات مهبط LiCoO_2 ، ولعينة Bun4 لمهبط ذات الخليطة المعدنية المذكورتين في الجدول (1) مع نواتج عمليات فرزهما بحسب أقطار الحبيبات الناتجة؛ وذلك باستخدام جهاز XRF في مركز الدراسات والبحوث العلمية.

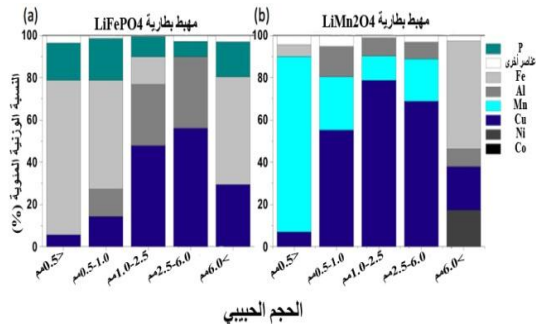
1.2.3. التحليل الكيمائي العنصري لمهبط LiCoO_2

يعد مهبط LiCoO_2 الأكثر شيوعاً في صناعة بطاريات شوارد الليثيوم المستخدمة في الأجهزة الالكترونية. وقد أظهر التحليل المبين لعينة Bun1 في الشكل (3a) أن الكوبالت، وهو العنصر الذي يشكل 60% من الناحية النظرية [4,2] من المحتوى العنصري لمهبط LiCoO_2 ، قد شكل وفقاً لهذا التحليل مع الحديد الجزء الأكبر من العناصر المعدنية لهذا المهبط. أما التحليل المعدني للعينات المأخوذة في مرحلة الفرز فقد أظهر تعاكس وجود هذين العنصرين المهمين في الشكل (3b). ومن ثم أثبت توزيع عنصر الكوبالت بالشكل الأكثر انتشاراً

العناصر، وهذا ما يرفع من الجدوى الاقتصادية لعملية الفرز المتبعة في هذه الدراسة.

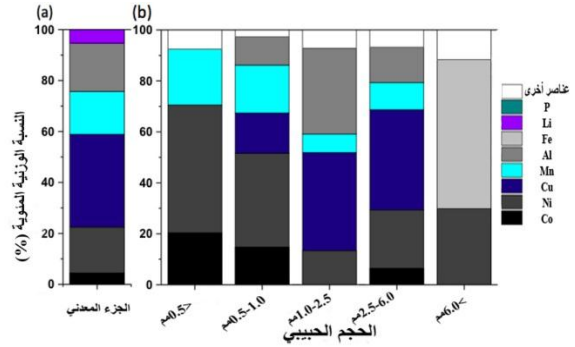
3.2.3. مقارنة التوزع المعدني لمهابط بطاريات شوارد الليثيوم: LiCoO_2 ، ذات الخليطة المعدنية، LiMn_2O_4 ، LiFePO_4

فُحص التوزع العنصري المعدني لعينتي Bun2 ذات مهبط LiFePO_4 و Bun3 لمهبط LiMn_2O_4 ، المذكورتين في الجدول (1) مع نواتج عمليات فرزهما بحسب أقطار الحبيبات الناتجة وذلك باستخدام جهاز XRF. فأظهر الشكل (5a) معدل التوزع للعناصر المعدنية بحسب قطر المنخل المستخدم في أثناء عملية الفرز لمهبط LiFePO_4 وقُورن هذا التوزع بالنتائج المسجلة للتوزع المعدني بنوع التحليل نفسه لمهبط LiMn_2O_4 وفي أثناء عملية الفرز في الشكل (5b). فأظهرت نتائج هذه المقارنة اختلاف هذا التوزع بين المهبطين المذكورين في هذه الفقرة. وكان التركيز الأعلى للحديد في مهبط LiFePO_4 ، وللمنغنيز في مهبط LiMn_2O_4 عند الحجوم الحبيبية فائقة النعومة. وهذا يشير إلى أهمية الدور التشاركي للعناصر المعدنية وتأثيرها في نقاوة العنصر المراد استرجاعه قبل البدء في عملية التدوير. وتعتمد فترة العنصر الرئيس في المحتوى المعدني في مرحلة الفرز على تركيزه الأولي عند تصنيع البطارية في المهبط، وعلى نوع المهبط والمواد المشكلة للمهبط فضلاً عن التركيب الكيميائي لطبقة الطلاء المزدوجة على طرفي لفافة الألمنيوم التي تغلف المهبط، وخصوصاً عند الحجوم الحبيبية فائقة النعومة الناتجة عن عملية الفرز. فضلاً عما ذكر، يُفصل النحاس في الأجزاء الناتجة عن فرز الحبيبات الخشنة والمتوسطة الآتي من مصعد النحاس إذ يطلى عادة الغرافيت بطبقة من النحاس.



الشكل (5) التوزع المعدني في مرحلة الفرز لمهابط بطاريات: LiMn_2O_4 (b)، LiFePO_4 (a)

الحبيبية الناعمة، و50% في الحجم الحبيبي الناعم جداً، مما يشكل فرصة لاستخلاصه عند هذا المستوى العالي من التركيز. وفضلاً عن هذين العنصرين، فإن النحاس في الشكل (4b) كان أعلى مستوى بين العناصر المعدنية في الحجم الحبيبي متوسط الخشونة، والخشنة نسبياً (6.0-1.0م)؛ وذلك بنسبة 40% من المحتوى المعدني؛ مما يجعل منه هدفاً مشروعاً في عمليات إعادة التدوير. أما الحديد الموجود بكميات كبيرة في الغلاف المعدني الفولاذي للبطارية فقد انتقل بشكل متوقع إلى الأجزاء الحبيبية الخشنة، لذلك اقترح مؤلفو هذا العمل فصل تلك الأجزاء بشكل مؤتمت وفعال والعمل على استرجاع الحديد قبل الشروع بعملية التدوير باستخدام طرائق الفصل المغناطيسية التي قد ترفع من محتوى النيكل في هذا الجزء الحبيبي الخشن.



الشكل (4) التحليل الكيميائي العنصري لمهبط ذي الخليطة المعدنية متمثلاً بالعينة Bun4 (a) أهم مكونات الجزء المعدني قبل عملية الفرز، (b) التوزع المعدني في الأجزاء المفروزة.

وهكذا يشير التحليل الكيميائي العنصري لمهابط شوارد الليثيوم المدروسة أنه من الممكن ربط تراكيز العناصر الأساسية المعدنية مثل: الكوبالت، والنيكل، والنحاس في هذه البطاريات مع قطر المنخل المستخدم في أثناء عملية الفرز، مما يعزز فرص الحصول على منتجات أكثر نقاوة. تسمح هذه النتيجة التي تم التوصل إليها في هذه الدراسة باسترجاع بعض العناصر الأساسية المعدنية والتمينة كالكوبلت والنيكل والنحاس والألمنيوم بعد عملية الفرز، وهي العملية التي تسبق عملية إعادة تصنيع بطاريات شوارد الليثيوم وتدويرها. إن هذا الفرز المنظم للعناصر المعدنية سيوفر فرص إمكانية فصل أو عزل لأي من تلك

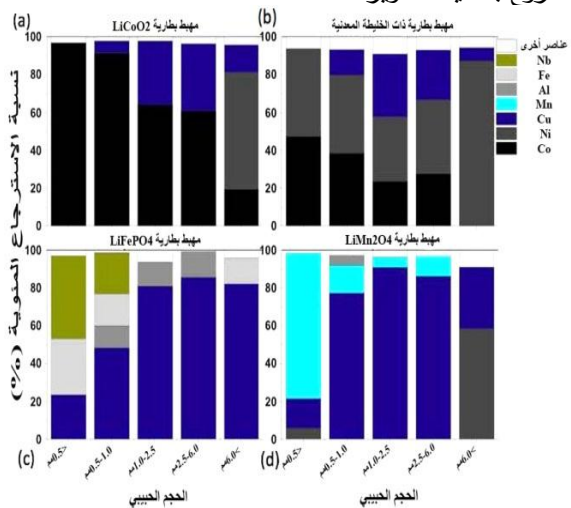
الشكل (6c) أن الحديد قد ظهر في المجالات الحبيبية الخشنة، والناعمة، وفائقة النعومة وهو عنصر ذو سعر منخفض نسبياً (0.73 \$/كغ) من الجدول (3). أما النحاس فَيُعَدُّ من أهم العناصر المشاركة في عملية الفرز بسبب قيمته المالية العالية مع استثناء المجال الحبيبي فائق النعومة. فضلاً عما ذُكر، يلاحظ من الشكل (6c) أن عنصر النيوبيوم يشغل 2% وزناً من المحتوى المعدني في الجزئين الناعم وفائق النعومة. وفي الواقع يُدخل هذا العنصر في مهبط LiFePO_4 لتحسين الناقلية الكهربائية لكيمياء هذا المهبط، مع الأخذ بالحسبان أن قيمة هذا العنصر مرتفعة (44 \$/كغ) من الجدول (3)، ونظراً إلى انخفاض تراكيزه فهو لا يستحق التكلفة المخصصة له في مرحلة عملية التدوير. ومع هذا فقد قدم هذا البحث فرصة ناجعة للباحثين في عملية التدوير لاسترجاع النيوبيوم في الجزئين الحبيبين الناعم وفائق النعومة فقط.

إن LiMn_2O_4 هي أحد نماذج المهابط الواعدة التي يزداد فيها كثافة التيار الشاردي عبر الأقطاب electrodes، ومن ثمَّ تنخفض المقاومة الداخلية وتزداد الحمولة الممكنة loading capability [4,2]، وقد استخدم سابقاً هذا المهبط في شحن سيارة Nissan Leafs الصديقة للبيئة التي تعمل بالطاقة الكهربائية [28]. وما دام أنه ليس للقيم المالية أي تأثير في أولوية خيار استرجاع العناصر ما عدا المجال الحبيبي الكبير، وأن المنغنيز نادراً ما يجري تداول تدويره [23] فلدى المنغنيز فرصة مالية مناسبة لاستخدامه فقط عند استرجاعه من الجزء الحبيبي فائق النعومة بسبب محتواه الكتلي العالي فيه. أما النحاس فتزداد هذه الفرصة في المجالات الحبيبية الناعمة والمتوسطة والخشنة. ويجدر الملاحظة أن بطاريات مهابط LiMn_2O_4 ذات أبعاد تشكيل (26مم X 65مم) تختلف عن باقي مهابط الليثيوم الأخرى المستخدمة في هذه الدراسة.

4.2.3 مقارنة التوزع المعدني لمهابط بطاريات شوارد الليثيوم المصنعة من مصدرين مختلفين

أشارت الدراسات السابقة إلى أن بطاريات شوارد الليثيوم ذات نوع المهبط نفسه المنتجة من مصادر تصنيعية مختلفة تظهر اختلافاً في المحتوى العنصري [13, 29-31]. هذا يعني أن من المتوقع تباين نتائج تحليل المحتوى العنصري لعينتين من نوع المهبط نفسه باختلاف شركة التصنيع. لذلك ولاختبار تلك الاختلافات المحتملة والتي ترفع نسب الشك في المراحل الأولية التي تسبق عملية التدوير، يظهر البحث الحالي من خلال الشكل

ونظراً إلى أن قيمة الاسترجاع الممكنة للعنصر المعدني هي العامل الحاسم بالنسبة إلى الباحثين في عمليات إعادة التدوير، لذلك ينبغي أخذ سعر الكيلوغرام الواحد لكل عنصر من الجدول (3) بغية تحديد الجدوى الاقتصادية للعملية التقنية قبل الشروع بعمليات الفرز والفصل للعنصر [23]. فمن خلال نتائج التحليل العنصري لعينات Bun1، Bun2، Bun3، Bun4 لمهابط البطاريات الأربعة نجد من الشكل (6) أن الكوبالت قد حقق نسبة الاسترجاع العليا في المجال الحبيبي الناعم جداً لمهابط بطاريات LiCoO_2 الذي حفز بدوره عملية استرجاع هذا العنصر من هذه المهابط في الشكل (6a). ويسبب الانخفاض النسبي لمحتوى عنصر الكوبالت المسترجع في المهبط ذي الخليطة المعدنية مع زيادة قطر الحبيبات الناتجة عن عملية الفرز في الشكل (6b) وبسبب ارتفاع سعر هذا العنصر (28.44 \$/كغ)، لذلك لا يُفضَّل استرجاع الكوبالت من المهابط ذات الخليطة المعدنية قبل الشروع بعملية التدوير.



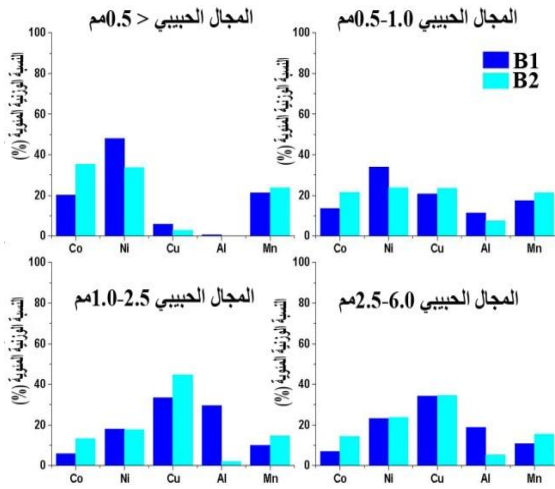
الشكل (6) المساهمة العنصرية بحسب قيم الاسترجاع الممكنة لها عند كل نوع من مهابط بطاريات شوارد الليثيوم في مرحلة الفرز (a) LiCoO_2 ، (b) ذات الخليطة المعدنية، (c) LiFePO_4 ، (d) LiMn_2O_4 .

أما بطاريات LiFePO_4 فقد انتشرت انتشاراً واسعاً في الأسواق بسبب رخص تكلفة البطارية الواحدة منها التي تشكل ربع سعر بطارية LiCoO_2 ، مع انخفاض التأثيرات البيئية الناتجة عنها وطول دورة عمر حياتها [24]. وهكذا يستخدم كثير من صناعات السيارات حالياً بطاريات مهابط LiFePO_4 في تصنيع بطاريات السيارات الكهربائية مثل: Coda Sedan [25] و Tata Nano [26, 27]. ووجد من

الجدول (5) قيم التباين لمهابط ذي الخليطة المعدنية من مصدرين تصنيعيين مختلفين (#F4 و #F3).

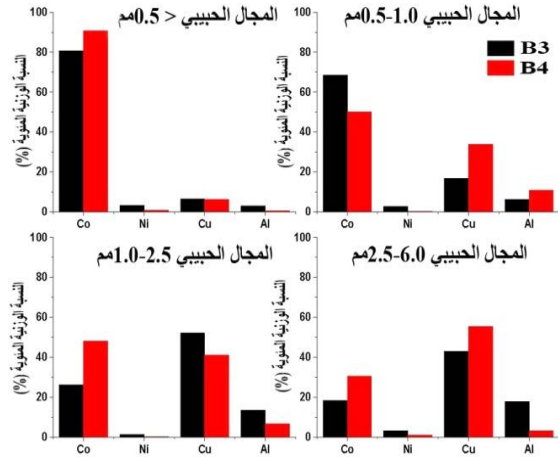
الحجم الحبيبي	Al	Co	Cu	Mn	Ni
>0.5م	-	0.55	0.70	0.11	0.35
1-0.5م	0.40	0.45	0.13	0.20	0.35
2.5-1م	1.75	0.76	0.30	0.38	0.20
6.0-2.5م	1.12	0.69	0.10	0.34	0.20

كما وُجد تشابه آخر لتلك النتائج الواردة في الجدول (5) والشكل (8) عند اختبار التوزع المعدني للعينات B1 و B2 المذكورتين في الجدول (1) عند تغير الحجم الحبيبي في مرحلة الفرز لمهابط بطاريات الليثيوم ذي الخليطة المعدنية من مصدرين تصنيعيين مختلفين #F1 و #F2. وهذا يدل على أن مصدر التصنيع لمهابط الليثيوم من نوع واحد لا يشكل عائقاً في المراحل التي تسبق مرحلة التدوير وإعادة التصنيع، وأن معلومات تفاصيل المصنع المنتج لا يشكل أهمية بالغة عند وضع لصاقات المنتج؛ لأن الاختلافات في المحتوى المعدني عند الحجم الحبيبي نفسه تتعلق بنوع المهبط وليس بالماركة التصنيعية.



الشكل (8) نتائج عملية فرز مهابط بطاريات شواردالليثيوم ذي الخليطة المعدنية الناتجة عن مصدرين مختلفين عند المجالات الحبيبية لآتية: (a) >0.5م، (b) 1-0.5م، (c) 2.5-1م، (d) 6.0-2.5م.

(7a-d) نتائج اختبارات XRF عند أربعة مجالات حبيبية لبطاريات مهابط LiCoO_2 المصنعة من مصدرين مختلفين #F3 و #F4 (الجدول 1).



الشكل (7) نتائج عملية فرز مهابط بطاريات LiCoO_2 الناتجة عن مصدرين مختلفين (#F4 و #F3) عند المجالات الحبيبية الآتية: (a) >0.5م، (b) 1-0.5م، (c) 2.5-1م، (d) 6.0-2.5م.

ومنه وجد اختلاف بسيط من الشكل (7a-d) في التوزع المعدني مع تغير الحجم الحبيبي في مرحلة الفرز لبطاريات من مصدرين تصنيعيين مختلفين (#F4 و #F3). وحُسب في الجدولين (4) و(5) التباين الإحصائي Variance بالطريقة المتبعة من قبل كارباتي وفريقه [32] عبر تقسيم المجال الرياضي لقيم العينة المأخوذة على متوسط القيمة الرياضية للقياس الواحد بتكرارية $n=3$. وعادة تكون قيم هذا التباين منخفضة عند ($Variance > 1$)، في حين ترتفع هذه القيم عند ($Variance < 10$)، وبناءً عليه وُجد في الجدول (4) قيمة تباين واحدة مرتفعة، وفي الجدول (5) قيمتان مرتفعتان للتباين. وهذا يشير إلى انخفاض نسبي لقيم التباين للتوزع المعدني بحسب تغير الحجم الحبيبي في مرحلة الفرز لبطاريات من مصدرين تصنيعيين مختلفين.

الجدول (4) قيم التباين لمهابط بطاريات LiCoO_2 من مصدرين تصنيعيين مختلفين (#F4 و #F3).

الحجم الحبيبي	Al	Co	Cu
>0.5م	-	0.12	0.70
1-0.5م	0.54	0.31	0.68
2.5-1م	0.66	0.59	0.24
6.0-2.5م	1.40	0.49	0.25

4. الاستنتاجات

المعاد تدويره ويسبب تدهوراً بيئياً وهكذا يرافق العمل التقليدي مع بطاريات شوارد الليثيوم دون فرز أولي انحدار بمرود التدوير. ومادام أن الهدف الربحي هو العامل المحفز الرئيس في صناعات إعادة التدوير فإن هذه الورقة تقدم بشكل خاص القيم الممكنة لاسترجاع العناصر المعدنية وبحسب الأولوية من بطاريات شوارد الليثيوم. ومنه توصي نتائج هذا البحث بإجراء عملية الفرز الأولي بحسب نوع المهبط لتحسين كفاءة فصل العناصر المعدنية من مجموع مخلفات هذا النوع من البطاريات. ففي مهابط بطاريات $LiCoO_2$ الشائعة الاستخدام حالياً لن يكون الكوبالت العنصر الأساسي في المهابط الوليدة والناجمة عن عملية تدويرها بل سيتولد عسر جديد من مهابط $LiMn_2O_4$ و $LiFePO_4$ ومهابط الليثيوم ذي الخليطة المعدنية. ولزيادة فعالية الطريقة المتبعة في هذه الدراسة وللتخلص من العوائق المرافقة لهذه الصناعة على الصعيدين الاقتصادي والبيئي ولدعم موضوع الحاجة إلى وضع لصاقات ملائمة تعزز الدور البصري في مرحلتي الفرز والتدوير وتشمل هوية مهبط البطارية، فإنه يوصى بوضع المعلومات الأساسية المتعلقة بإعادة التدوير مثل: نوع مهابط بطاريات شوارد الليثيوم، والمحتوى العنصري للمنتج النهائي، ومواد تصنيع الغلاف المعدني للبطارية، والمصنع.

مسرد المصطلحات

USGA: U.S. Geological Survey
Var: Variance
XRF: X-Ray Fluorescence

نجحت هذه الدراسة تماماً من خلال النتائج التي تم التوصل إليها في هذه الورقة العلمية باسترجاع أهم العناصر الأساسية كالألمنيوم، والفوسفور، والحديد، والكوبالت، والليثيوم، والمنغنيز، والنحاس، والنيكل، والنيوبيوم، التي تدخل في تركيب أربعة أنواع من بطاريات لشوارد الليثيوم (الكوبالتية، والمنغنيزية، والفوسفات-حديدية، وذات مهبط الخليطة المعدنية) جاهزة للإتلاف scrap التي تلقى عادة في المكبات، والمنتشرة بطايراتها بشكل كبير في الأسواق المحلية والعالمية. وقدتم طريقة عملية ذات تكلفة تدوير منخفضة لكميات كبيرة من المنتجات النهائية لهذا النوع من البطاريات، وهي طريقة معالجة أولية تسبق مرحلة إعادة تدوير هذه المنتجات إذ تتضمن استخدام الأتوت السائل لتجميد البطاريات قبل المعالجة الميكانيكية لتخفيض فرص مخاطر حدوث الاحتراق الناتج عن قصر الدارة الكهربائية، أو انتشار الحرارة المرافقة لعملية التقطيع، بعد ذلك تبدأ عملية مرحلة التقطيع الميكانيكي وعملية الفرز بحسب مجال حجم الحبيبات الناتجة عن عملية التقطيع؛ وهذا يعني استخدام تجهيزات قليلة مثل: آلة تقطيع وطاوله اهتزاز، ومناخل فرز، ومن ثم استهلاك للطاقة منخفض يلائم الشركات التي تسعى وراء تدوير هذه المنتجات باستخدام نظام الغريال الاهتزازي المائل المستمر. أما نتائج هذه الطريقة المطبقة على أربعة نماذج مختلفة وشائعة من مهابط بطاريات شوارد الليثيوم، فهي تتمثل بفرص عزل العناصر المعدنية المرغوب فيها واسترجاعها بشكل فعال قبل عملية التدوير وإعادة تصنيع المنتج، ففي هذه المرحلة يجري تركيز تلك العناصر بحسب حجم الحبيبات الناتجة عن عملية التقطيع والفرز؛ وهذا يساعد الصناعيين العاملين في مجال إعادة تدوير مهابط بطاريات شوارد الليثيوم على انتقاء الطرائق التكنولوجية المناسبة التي ترفع المحتوى العنصري المسترجع وقيمه الاقتصادية. فعلى سبيل المثال، يمكن تطبيق الطريقة على مجال حبيبي مختلف الحجم ومن ثم تُخصَّص عملية التدوير بحسب العنصر المطلوب، مثل: استرجاع عنصر النحاس في المجال الحبيبي المتوسط والخشن، وعنصر الحديد في المجال الحبيبي الخشن؛ وذلك بدلاً من إدخال المنتج المراد تدويره دفعة واحدة مع استخدام طريقة تدوير تكنولوجية واحدة تتضمن عدة طرائق في آن واحد، مثل: المعالجة الفيزيائية، وتكنولوجيا المعادن الحرارية، والترشيح الحمضي، والطرائق الكيميائية-الكهربائية، وهذا ما يسبب رفع التكلفة الاقتصادية للمنتج

13. Wang, R.C., Lin, Y.C., and Wu, S. H., 2009. A novel recovery process of metal values from the cathode active materials of the lithium-ion secondary batteries. *Hydrometallurgy*,99:194-201.
14. Baca P., Micka, K., Krivik, P., Tonar, K., and Toser, P., 2011. Electrochemical Energy Storage. *J. Power Sources*, 196: 3988.
15. Contestabile, M., Panero, S., and Scrosati, B., 2011. A laboratory-scale lithium-ion battery recycling Process. *J. Power Sources*, 92: 65-69.
16. Nan, J., Han D., Yang M., Cui M., and Hou X., 2006. Recovery of metal values from a mixture of spent lithium-ion batteries and nickel-metal hydride batteries. *Hydrometallurgy*, 84: 75-80.
17. Li, J., Shi, P., Wang, Z., Chen, Y., and Chang, C., 2009. A combined recovery process of metals in spent lithium-ion batteries. *Chemosphere*, 77: 1132-1136.
18. Lee, C.K., and Rhee, K.I., 2003- Reductive leaching of cathodic active materials from lithium ion battery Wastes. *Hydrometallurgy*, 68: 5-10.
19. Yamaji, Y., Dodbibaba, G., Matsuo, S., Okaya, K., Shibayama, A., and Fujita T., 2011. A Novel Flow Sheet for Processing of Used Lithium-ion Batteries for Recycling. *環境資源工学*, 58: 9-13.
20. Li, L., Dunn, J. B., Zhang, X. X., Gaines L., Chen R. J., Wu, F., and Amine, K., 2013. Recovery of metals from spent lithium-ion batteries with organic acids as leaching reagents and environmental assessment. *J. Power Sources*, 233: 180-189.
21. EU, 2006. Battery Directive 2006/66/EC of the European parliament and of the council of 6 September 2006 on batteries and accumulators and waste batteries and accumulators and repealing Directive 91/157/EEC.
22. EPA, 1998. EPA Method 6200: Field Portable X-Ray Fluorescence for the Determination of Elemental Concentrations in Soil and Sediment. US Environmental Protection Agency, Available: <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/6200.pdf>.
23. USGS, 2013. U.S. Geological Survey National Mineral Commodity Summaries, U.S. Geological Survey, Dept. Interior USGS, Reston, Virginia, USA.
24. Gaines, L., 2012. Reduction of Electric Vehicle Life-Cycle Impacts through Battery Recycling, 29th International, Battery Seminar and Exhibit, Vol.1, Fort Lauderdale, Florida, USA.
25. Canis, B., 2013- Battery manufacturing for hybrid and electric vehicles: policy issues. Congressional Research Service, [Online]. Available: <https://www.fas.org/sgp/crs/misc/R41709.pdf>.

References

1. Johnson, B. A., and White, R. E., 1988. Characterization of commercially available lithium-ion batteries. *J. Power Sources*,70(1):48-54.
2. Ritchie, A., and Howard, W., 2006. Recent developments and likely advances in lithium ion batteries. *J. Power Sources*, 162(2):809-812.
3. Howard, W. F., and Spotnitz, R. M., 2007. Theoretical evaluation of high-energy lithium metal phosphate cathode materials in Li-ion batteries. *J. Power Sources*, 165(2): 887-891.
4. Fergus, J. W., 2010. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries. *J. Power Sources*, 195 (4): 939-954.
5. PR Newswire, 2015. Lithium market demand to hit 50,500 Metric tons by 2019 – China lithium battery equipment market size to reach RMB 16.6 Billion in 2018. Global and China Lithium Battery Equipment Industry Report, Pune, India, 308p. [Online]. Available: <http://www.prnewswire.com/news-releases/lithium-market-demand-to-hit-50500-metric-tons-by-2019---china-lithium-battery-equipment-market-size-to-reach-rmb166-billion-in-2018-530073801.html> [Accessed Sep 30, 2015].
6. Lisbona, D., and Snee T., 2011. A review of hazards associated with primary lithium and lithium-ion batteries. *J. Process. Saf. Environ*, 18 (6): 351-496.
7. Richa, K., Babbitt, C. W., Gaustad G., and Wang, X., 2014. A future perspective on lithium-ion battery waste flows from electric vehicles. *J. Resour Conserv Recy*, 83: 63-76.
8. Majeau-Bettez, G., Hawkins T. R., and Strømman A. H., 2011. Life cycle environmental assessment of lithium-ion and nickel metal hydride batteries for plug-in hybrid and battery electric vehicles. *J. Environ Sci Technol*, 45: 4548-4554.
9. Sonoca, A., Jeswieta J., and Soob V. K. 2015. Opportunities to improve recycling of automotive lithium ion batteries. *Procedia CIRP*, 29: 752-757.
10. USGS. and USDOJ, 2012. Lithium use in batteries. US. Geological Survey, Reston, Virginia, [Online]. Available: http://pubs.usgs.gov/circ/1371/pdf/circ1371_508.pdf.
11. Olapiriyakul, S., and Caudill, R. J., 2009. Thermodynamic Analysis to Assess the Environmental Impact of End-of-life Recovery Processing for Nanotechnology Products. *J. Environ Sci Technol*, 43: 8140-8146.
12. Dorella G., and Mansur, M. B., 2007. A study of the separation of cobalt from spent Li-ion battery Residues. *J. Power Sources*, 170:210-215.

26. Deuk-Kyu, B., 2011. The Emergence of Eco-Friendly, Low-Cost Vehicles. Issue Report 4-5, Samsung Economic Research Institute, [Online]. Available: file:///C:/Users/future/Downloads/Issue_20110405_4.pdf.
27. Díaz, C. E. G., 2011. Vehicle architecture and lifecycle cost analysis in a new age of architectural competition. PhD dissertation, Munich Technical University, Munich.
28. Vardera, L. L., and Stamford, F., 2010. The Electric Vehicle Market in the USA. Finnnode Project, [Online]. Available: <https://www.tekes.fi/globalassets/global/ohjelmat-jalpalvelut/ohjelmat/eve/selvitykset/finalusevmarketstudy1.pdf>.
29. Bok, J. S., Lee, J.H., Lee, B. K., Kim, D. P., Rho, J. S., Yang, H. S., and Han, K. S., 2004. Effects of synthetic conditions on electrochemical activity of LiCoO₂ prepared from recycled cobalt compounds. Solid State Ionics, 169(1-4): 139-144.
30. Oswal, M., Paul, J., and Zhao, R., 2010. A comparative study of lithium- ion batteries. AME 578 Project, University of Southern California, [Online]. Available: http://www-scf.usc.edu/~rzhao/LFP_study.pdf.
31. Shuva, M. A. H., and Kurny, A. S. W., 2013. Hydrometallurgical recovery of value metals from spent lithium ion batteries. American Journal of Materials Engineering and Technology, 1(1): 8-12.
32. Karpati A., Galea S., Awerbuch T., and Levins R., 2002. Variability and vulnerability at the ecological level: implications for understanding the social determinants of health. Am J. Public Health, 92: 1768-1772.

Received	2015/04/19	إيداع البحث
Accepted for Publ.	2016/01/26	قبول البحث للنشر