

Lithium Extraction from Aqueous Solution using Di-(2-ethyl hexyl) Phosphoric Acid Solvent Modified with Vegetable Oils

Elham OmidbakhshAmiri¹, Kosar Hasanpoursorkhdehi²

1. Corresponding author, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering and Technology, University of Mazandaran, Babolsar, Iran. E-mail: e.omidbakhsh@umz.ac.ir
2. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering and Technology, University of Mazandaran, Babolsar, Iran. E-mail: k.hasanpour@umz.ac.ir

Article Info

Article type: research paper

Article history:

Received 7 July 2025

Received in revised form 21 August 2025

Accepted 27 August 2025

Published online 21 December 2025

Keywords:

Liquid-Liquid extraction

Vegetable oils

Sunflower oil

D2EHPA

Micro-channel

ABSTRACT

Objective: The recycling of lithium-ion batteries (LIBs) is important from two perspective views: one of them is for environmental management to make proper use of e-waste and the other one is for the recovery of rare metals such as lithium due to its potential economic benefits. This resource can be useful as a secondary source for these rare and valuable metals.

Materials and methods: In this study, Di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA) solvent along with vegetable oils as modifiers is used for liquid-liquid extraction of Li-ion in a T-shaped micro-channel. In this study, D2EHPA solvent along with sunflower, sesame, and olive oils are considered as the continuous (organic) phase, and lithium chloride solution is considered as the dispersed phase. After preparing the continuous and dispersed phases, the fluids were injected into the microchannel by the respective pumps. The microchannel was placed under a microscope equipped with a high-speed camera to record the relevant images and perform slug analysis. After the experiment was completed, the fluids of both the continuous and dispersed phases were collected and after a while, the two phases were separated. Then, the dispersed phase solution was analyzed. The effect of operating conditions (used solvent volume and organic phase flow rate) is investigated on the slug formation time, slug length, and extraction percentage.

Results: Results show that the slug length increases with increasing the used solvent and decreasing the organic phase flow rate. The extraction percentage increases with increasing the used solvent. The effect of modifier type is also considered and found the sunflower modifier is better extraction percentage than other oils, in result, in an optimum condition (with 3ml of used solvent volume), the extraction percentage reaches to 82 percent.

Conclusions: Using the D2EHPA solvent along with Vegetable oils can improve the extraction percentage.

Citation OmidbakhshAmiri, Hasanpoursorkhdehi (2025). Lithium Extraction from Aqueous Solution using Di-(2-ethyl hexyl) Phosphoric Acid Solvent Modified with Vegetable Oils, Journal of Separation Science and Engineering, 17 (2), 1-16. <http://doi.org/10.22103/jsse.2025.5022>



© The Author(s).

Publisher: Shahid Bahonar University of Kerman

استخراج لیتیوم از محلول آبی با حلال (دی) - (۲-اتیل هگزیل) فسفریک اسید اصلاح شده با روغن گیاهی

الهام امیدبخش امیری^۱✉، کوثر حسن پور سرخدهی^۲id

۱. نویسنده مسئول، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی و فناوری، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران. رایانامه: e.omidbakhsh@umz.ac.ir

۲. گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی و فناوری، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران. رایانامه: k.hasanpour@umz.ac.ir

چکیده

هدف: بازیافت باتری‌های لیتیوم-یون (LiBs) از دو منظر اهمیت دارد: یکی به جهت مدیریت زیست‌محیطی است تا از ضایعات الکتریکی استفاده مناسبی حاصل شود و دیگری به دلیل بازیابی فلزات کمیاب مانند لیتیوم باتوجه به مزایای اقتصادی بالقوه آن است. این منبع به عنوان منابع ثانویه برای این فلزات کمیاب و ارزشمند می‌تواند مفید باشد.

مواد و روش: یکی از رایج‌ترین روش‌های استخراج، استخراج مایع-مایع با حلال آلی است. در این مطالعه، از حلال (دی) - (۲-اتیل هگزیل) فسفریک اسید (D2EHPA) به همراه روغن‌های گیاهی به عنوان اصلاح‌کننده، برای استخراج مایع-مایع یون لیتیوم در یک میکروکانال تی شکل استفاده می‌شود. در این مطالعه، حلال D2EHPA به همراه روغن‌های آفتابگردان، کنجد و زیتون به عنوان فاز پیوسته و محلول کلرید لیتیوم به عنوان فاز پراکنده در نظر گرفته می‌شوند. پس از آماده‌سازی فازهای پیوسته و پراکنده، سیالات توسط پمپ‌های مربوطه به میکروکانال تزریق شدند. میکروکانال زیر میکروسکوپ مجهز به دوربین پرسرعت قرار گرفت تا با ضبط تصاویر مربوطه، تجزیه و تحلیل اسلاگ انجام شود. پس از اتمام آزمایش، سیالات مربوط به هر دو فاز پیوسته و پراکنده جمع‌آوری و پس از مدتی، دو فاز از هم جدا شدند. سپس، محلول فاز پراکنده مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. تأثیر شرایط عملیاتی همچون حجم حلال مصرفی و نرخ جریان فاز آلی بر زمان تشکیل اسلاگ، طول اسلاگ و درصد استخراج لیتیوم بررسی شده است.

نتایج: نتایج نشان می‌دهد که با افزایش میزان حلال مصرفی و کاهش نرخ جریان فاز آلی، طول اسلاگ افزایش می‌یابد. همچنین، با افزایش میزان حلال مصرفی، درصد استخراج لیتیوم افزایش می‌یابد. تأثیر انواع روغن گیاهی، روغن آفتابگردان، کنجد و زیتون به عنوان اصلاح‌کننده نیز در نظر گرفته شده و مشخص شد که اصلاح‌کننده روغن آفتابگردان، درصد استخراج بهتری نسبت به سایر روغن‌ها دارد، به طوری که در بهترین شرایط عملیاتی (حلال مصرفی ۳ میلی لیتر)، به حدود ۸۲ درصد استخراج می‌رسد.

نتیجه‌گیری: استفاده از روغن گیاهی در کنار حلال D2EHPA به بهبود استخراج کمک می‌کند.

اطلاعات مقاله

نوع مقاله: علمی پژوهشی

تاریخچه مقاله:

دریافت: ۱۴۰۴/۰۴/۱۶

دریافت قابل اصلاح شده نهایی: ۱۴۰۴/۰۵/۳۰

پذیرش: ۱۴۰۴/۰۶/۲۵

انتشار: ۱۴۰۴/۰۹/۳۰

کلمات کلیدی:

استخراج مایع-مایع

روغن گیاهی

روغن آفتابگردان

D2EHPA

میکروکانال

استناد: امیدبخش امیری، حسن پور سرخدهی (۱۴۰۴). استخراج لیتیوم از محلول آبی با حلال (دی) - (۲-اتیل هگزیل) فسفریک اسید اصلاح شده با روغن گیاهی، نشریه علوم و مهندسی جداسازی، (۲) ۱۷، ۱-۱۶. <http://doi.org/10.22103/jsse.2025.5022.1-16>



© نویسندگان

ناشر: دانشگاه شهید باهنر کرمان

۱-مقدمه

لیتیوم، سبک‌ترین فلز قلیایی، اغلب به عنوان «فلز انرژی قرن بیست و یکم» شناخته می‌شود. ترکیبات آن به طور گسترده در صنایع مختلفی از جمله باتری‌های لیتیومی، شیشه، سرامیک، هوافضا و پزشکی مورد استفاده قرار می‌گیرند. با پیشرفت صنایع مدرن، پیش‌بینی می‌شود تقاضا برای فلز لیتیوم به طور قابل توجهی افزایش یابد [۱-۳]. همچنین، با پیشرفت سریع فناوری، و در نتیجه، تقاضای رو به رشد برای باتری‌های قابل شارژ برای تأمین انرژی دستگاه‌های امروزی، افزایش تولید باتری در سراسر جهان را شاهد خواهیم بود. خصوصاً باتری‌های لیتیوم-یون که با قدرت بیشتری در حال افزایش هستند و به طور گسترده در تجهیزات و ابزارهای مدرن مورد استفاده قرار می‌گیرند [۴، ۵]. باتری‌های لیتیوم-یون به دلیل راندمان انرژی بالا، چگالی توان چشمگیر، طول عمر طولانی و ویژگی‌های سازگار با محیط زیست، پتانسیل قابل توجهی برای دستگاه‌های الکتریکی همچون خودروها دارند [۶]. با رشد بازار خودروهای الکتریکی، نیاز به باتری‌های لیتیومی نیز افزایش می‌یابد. آژانس بین‌المللی انرژی پیش‌بینی می‌کند که تا سال ۲۰۲۵، سالانه بین ۱۵ تا ۲۵ میلیون خودرو الکتریکی و تا سال ۲۰۳۰، بین ۲۵ تا ۴۰ میلیون خودرو الکتریکی به فروش برسد. با توجه به کمبود منابع، افزایش تولید خودروهای الکتریکی منجر به افزایش شدید تقاضا برای مواد ضروری باتری همچون لیتیم شده است [۷]. در حال حاضر، بازیافت باتری‌های لیتیومی مصرفی، به روش‌های هیدرومتالورژی و پیرومتالورژی صورت می‌گیرد [۸]. که فناوری هیدرومتالورژی مورد توجه ویژه قرار گرفته است. چرا که ضمن مصرف کمتر انرژی، محصولات با خلوص بالاتر تولید می‌کند و گازهای خروجی کمتری تولید می‌کند [۹]. در میان روش‌های بر مبنای هیدرومتالورژی، استخراج با حلال به دلیل سرعت بازیابی بالاتر و مصرف انرژی کم، به طور گسترده برای جداسازی و بازیابی فلزات ارزشمند از باتری‌های لیتیومی مصرفی به کار می‌رود. این روش، روشی اقتصادی، کارآمد و سازگار با محیط زیست برای جداسازی محلول‌های رقیق مانند یون‌های فلزی، اسیدهای کربوکسیلیک، آمین‌ها و فنول‌ها است [۸، ۹]. برخی از حلال‌های رایج برای استخراج فلزات عبارتند از: دی-اتیل (۲-اتیل هگزیل) اسید فسفریک ($D2EHPA^1$)، ۲-اتیل هگزیل اسید فسفونیک مونو-۲-اتیل هگزیل استر ($PC88A$) و بیس (۲،۴،۴-تری متیل پنتیل) اسید فسفونیک ($Cyanex272$). در میان این حلال‌ها، با توجه به مزایای قابل توجه حلال $D2EHPA$ ، این حلال در مطالعات زیادی مورد استفاده قرار گرفته است. یکی از مطالعاتی که از حلال $D2EHPA$ استفاده شده، مطالعه تانگ و همکارانش است [۱۰]. در کار آنها، حلال $D2EHPA$ به همراه رقیق‌کننده نفت سفید برای بازیابی انتخابی برخی از فلزات استفاده شد. شیرابه حاصل از هضم ماده کاتدی از باتری‌های لیتیومی استفاده شده با HCl شسته شد. سپس، منگنز به صورت انتخابی تحت شرایط بهینه استخراج شد. از بررسی‌های این مطالعه، می‌توان دریافت که حلال $D2EHPA$ تمایل بالایی به استخراج منگنز نشان می‌دهد، به طوریکه بیش از ۹۰ درصد منگنز استخراج شد. این روش، برای بازیافت کامل منگنز، کبالت و نیکل با استفاده از یک حلال آلی برای تولید باتری‌های لیتیومی توسعه داده شده است.

در برخی از مطالعات، از ماده رقیق‌کننده یا اصلاح‌کننده به همراه حلال استفاده شده است مثل مطالعه سونگ و همکارانش [۱۱]. آنها، بازیابی لیتیوم از مایع لیچینگ Li_3PO_4 را بررسی کردند. در این کار، از $D2EHPA$ به عنوان حلال و تری‌بوتیل فسفات (TBP^2) به عنوان اصلاح‌کننده استفاده کردند. در کار آنها، اثرات اصلاح‌کننده‌ها بر فرایند

¹ Di-(2-ethyl hexyl) Phosphoric Acid

² Tributyl Phosphate

لیچینگ فسفات لیتیوم با استفاده از سیستم صابونی شده D2EHPA - کروزن بررسی شد. پارامترهای مورد بررسی شامل pH و غلظت استخراج کننده بودند. نتایج نشان داد که TBP در مقایسه با ۲-اکتانول و تری-آلکیل فسفین اکسید (TRPO^۳) برای جداسازی لیتیوم مناسب تر است. در مطالعه دیگری، جولیاستوتی و همکارانش [۱۲] بازیابی لیتیوم از محلول های لیچینگ را از طریق آزمایش های استخراج با حلال بررسی کردند و بر پارامترهایی مانند نوع رقیق کننده و غلظت حلال تمرکز کردند. D2EHPA به عنوان حلال و نفت سفید و روغن گیاهی به عنوان رقیق کننده استفاده شد. استخراج بهینه لیتیوم با غلظت ۱ مولار حلال و روغن گیاهی به عنوان رقیق کننده حاصل شد. نتایج نشان داد که بهترین شرایط منجر به نرخ بازیابی لیتیوم ۶۷/۲۲ درصد شد.

از طرفی دیگر، در سال های اخیر، استفاده از میکروراکتورهای متشکل از میکروکانال ها، در زمینه های مختلفی از جمله استخراج با حلال، تجزیه و سنتز مواد شیمیایی، توجه زیادی را به خود جلب کرده اند [۱۳، ۱۴]. در استخراج با حلال در میکروکانال ها، می توان با دو سیال غیر قابل امتزاج (استخراج مایع-مایع)، به عنوان فازهای پیوسته و پراکنده الگوی متفاوتی از جریان سیال را مشاهده کرد. نیروهای اینرسی، ویسکوزیته و کشش سطحی سه متغیر اصلی هستند که بر الگوی جریان دو سیال غیر قابل امتزاج اثرگذار هستند [۱۵]. همچنین، اثر برخی عوامل دیگر از جمله جنس و هندسه کانال، سرعت دو فاز، خواص فیزیکی سیالات و نسبت نرخ جریان بین دو فاز نیز بر الگوی جریان وجود دارد [۱۶]. استخراج با حلال در میکروکانال ها دارای مزایای متعددی از جمله حداقل هزینه های عملیاتی، زمان کم و سادگی در افزایش مقیاس است. فرایند پیوسته در استخراج در میکروکانال ها در برقرار است و به دلیل ابعاد کوچک آنها، نیروهای سطحی غالب هستند و انتقال جرم و گرما به سرعت اتفاق می افتد. از اینرو، در مطالعاتی، استخراج با حلال در میکروکانال ها بررسی شده است. یکی از این مطالعات، مطالعه موتو و همکارانش [۱۷] است. آنها استخراج پیوسته لیتیوم را در یک میکروکانال تی شکل بررسی کردند. یافته های آنها نشان داد که عوامل مختلفی مانند pH فاز آبی، اثرات هم افزایی حلال و رقیق کننده و جنس میکروکانال بر استخراج لیتیوم تأثیر می گذارند. این مطالعه نشان داد که اثر هم افزایی حلال ها به طور قابل توجهی راندمان استخراج لیتیوم را افزایش می دهد، در حالی که ترکیب حلال D2EHPA و تری-ان-اکتیل آمین (TOA^۴)، منجر به کاهش راندمان استخراج می شود. علاوه بر این، pH فاز آبی به عنوان یک عامل مهم در تعیین الگوی جریان در میکروکانال شناسایی شد. این مطالعه نشان داد که با افزایش pH فاز آبی، جریان موازی از دو فاز مشاهده می شود، در حالی که در pH پایین تر، جریان اسلاگ در داخل کانال برقرار می باشد [۱۷].

در مطالعه حاضر، استخراج لیتیوم به صورت آزمایشگاهی در یک میکروکانال تی شکل بررسی شد. در این کار، از D2EHPA به عنوان حلال و از روغن های گیاهی مانند روغن آفتابگردان، روغن کنجد و روغن زیتون به عنوان اصلاح کننده استفاده شد. تأثیر شرایط عملیاتی بر طول اسلاگ، زمان تشکیل اسلاگ و درصد استخراج بررسی شده است. همچنین، تأثیر نوع اصلاح کننده (روغن های گیاهی مختلف) نیز مورد مطالعه قرار گرفته است.

³ Trioctyl phosphine oxide

⁴ Trioctylamine

۲- بخش آزمایشگاهی

در این مطالعه، استخراج لیتیوم در یک میکروکانال تی شکل با سطح مقطع مربعی با پهنا و عمق برابر با ۶۰۰ میکرومتر مورد بررسی قرار گرفت. بسته به کاربرد میکروکانال‌ها، روش‌های مختلفی در ساخت آنها به کار گرفته شده است. میکروکانال مورد بررسی در این کار از صفحات پلکسی گلاس (PMMA^۵) با استفاده از روش برش لیزری با هندسه تی شکل با ابعاد فوق، ساخته شده است. از اتانول برای اتصال دو صفحه PMMA استفاده شد [۱۸]. در ابتدا، حلال اتانول به طور یکنواخت با استفاده از یک سرنگ روی دو صفحه حاوی میکروکانال، به همراه مسیره‌های ورودی و خروجی پخش شد. متعاقباً، از گیره برای اعمال فشار استفاده شد و دو صفحه به هم متصل شدند. سپس این مجموعه در آون قرار داده شد (دمای آون = ۷۴ درجه سانتیگراد، زمان: ۱۵ دقیقه). پس از فرآیند گرمایش، اتصال کامل مشاهده شد. مطابق بررسی‌های انجام شده توسط فقیه^۶ و شارپ^۷ [۱۹] نحوه پیوند شیمیایی اتصال بین دو صفحه می‌باشد.

برای مطالعه استخراج لیتیوم، از D2EHPA به عنوان یک حلال آلی به همراه اصلاح‌کننده‌های روغن گیاهی استفاده شد. مواد شیمیایی مورد استفاده در این آزمایش به شرح زیر است:

- LiCl (از شرکت سیگما-آلدریچ)
- اسید فسفریک بیس (۲-اتیل هگزیل) (D2EHPA، ۹۷ درصد، از شرکت سیگما-آلدریچ)
- روغن‌های گیاهی (روغن آفتابگردان، روغن کنجد و روغن زیتون) در مطالعات گذشته [۲۱ و ۲۰]، برای خواص تقریبی روغن ذکر شده است.
- اتانول (۹۹/۵ درصد از شرکت مرک) برای اتصال عرضی میکروکانال‌ها
- اسید هیدروکلریک (HCl) برای تنظیم pH محلول آبی.

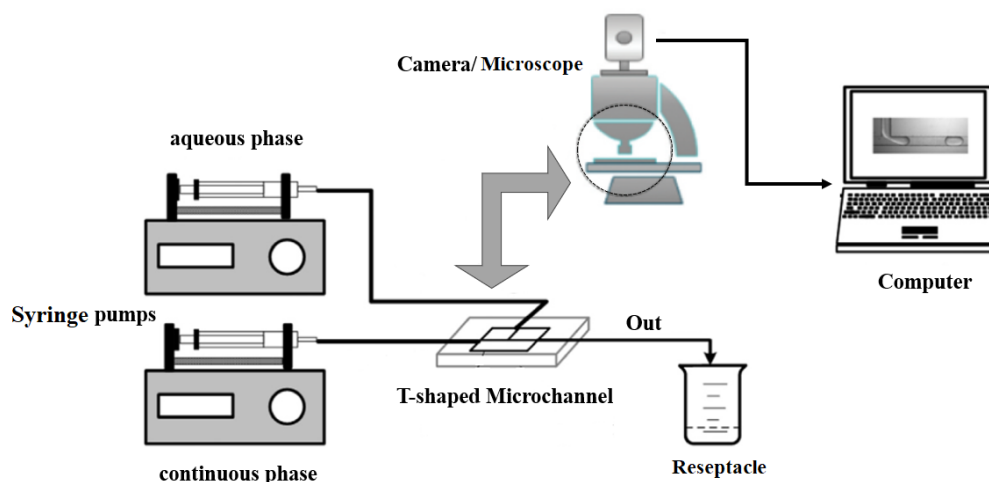
در ابتدا، برای تهیه فاز پراکنده (فاز آبی)، کلرید لیتیوم به آب اضافه شد (غلظت محلول: ۵۰۰ ppm). سپس، فاز پیوسته (فاز آلی)، حاوی حلال D2EHPA به همراه روغن‌های گیاهی آفتابگردان، کنجد و زیتون (هر کدام جداگانه و براساس مجموعه بررسی‌های مربوطه)، با نسبت‌های حجمی مشخص برای هر کدام، تهیه شد. pH محلول آبی با استفاده از محلول HCl با غلظت ۰/۱ مولار تنظیم شد. متعاقباً، هر دو فاز آبی و آلی برای هر نوع روغن گیاهی با نسبت‌های حجمی مشخص، به مدت ۱ ساعت با سرعت ثابت ۱۲۰ دور در دقیقه همزده شد. پس از پایان زمان استخراج، فازهای آبی و آلی با استفاده از قیف جداکننده از هم جدا شدند. فاز آبی، پس از رقیق‌سازی، توسط اسپکتروفتومتر جذب اتمی برای تعیین محتوای لیتیوم مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

⁵ Polymethyl methacrylate

⁶ Faghih

⁷ sharp

به منظور یافتن مقدار بهینه pH محلول آبی جهت استخراج لیتیوم، مجموعه آزمایش‌هایی در این سیستم ناپیوسته در محدوده مشخصی از pH صورت گرفت و نتایج نشان داد که مقدار بهینه pH برابر با ۴ است. در آزمایش‌های بخش بعدی در سیستم پیوسته، این مقدار برای pH در نظر گرفته شد.



شکل ۱: شکل شماتیکی از طرح آزمایشگاهی برای استخراج لیتیوم در یک میکروکانال تی شکل

Figure 1: Schematic view of the experimental Setup for lithium extraction in a T-shaped micro-channel.

در ادامه، در دو بخش جداگانه، برای بررسی تأثیر میزان حلال مصرفی و نرخ جریان فاز آبی، آزمایش‌هایی در سیستم پیوسته انجام شد. پس از آماده‌سازی فازهای پیوسته (آبی) و پراکنده (آبی) مطابق توضیحات بخش فوق، سیالات توسط پمپ‌های مربوطه به میکروکانال تزریق شدند. میکروکانال انتخاب‌شده برای مشاهده الگوی جریان، زیر میکروسکوپ مجهز به دوربین پرسرعت قرار گرفت (شکل ۱). با مشاهده تشکیل اسلاگ‌های آبی، عکاسی آغاز شد و تصاویر ثبت و در حافظه ذخیره شدند. سپس، تجزیه و تحلیل تصاویر اسلاگ ثبت‌شده با استفاده از نرم‌افزار متلب انجام شد. پس از اتمام آزمایش، سیالات مربوط به هر دو فاز پیوسته و پراکنده جمع‌آوری و پس از مدتی، دو فاز از هم جدا شدند. سپس، محلول فاز پراکنده (فاز آبی) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

در این تحقیق آزمایشگاهی، تأثیر روغن‌های گیاهی به عنوان اصلاح‌کننده به همراه حلال آبی بر استخراج لیتیوم نیز بررسی شد. نتایج حاصل از بررسی‌های فوق با دو هدف مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است:

- تأثیر میزان حلال مصرفی و نرخ جریان فاز آبی بر مشخصات اسلاگ‌ها (زمان تشکیل و طول اسلاگ)
- تأثیر میزان حلال مصرفی و نرخ جریان فاز آبی بر درصد استخراج که به صورت معادله (۱) محاسبه می‌شود [۱۷].

$$E = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

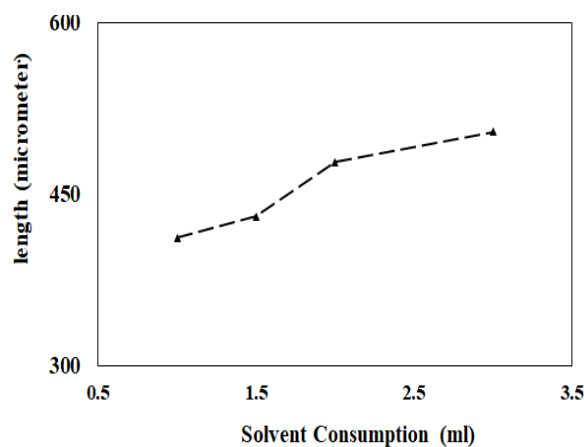
در معادله (۱) عبارت C و C₀ به ترتیب غلظت لیتیوم قبل و بعد از استخراج در فاز پراکنده می‌باشد.

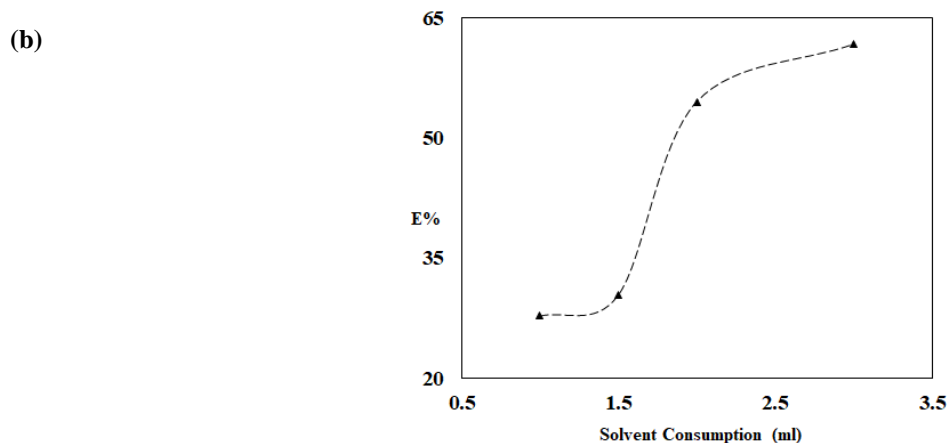
۳- نتایج و بحث

۳-۱- اثر میزان حلال مصرفی بر درصد استخراج و طول و زمان تشکیل اسلاگ

تأثیر حجم حلال مورد استفاده بر طول اسلاگ و درصد استخراج در شکل ۳ نشان داده شده است. در این سیستم، ترکیبی از D2EHPA (حلال) با روغن زیتون (اصلاح کننده) به عنوان فاز پیوسته استفاده شد، در حالی که حجم فاز روغنی ثابت است. از شکل ۲ (الف) می توان دریافت که با افزایش حلال مصرفی، طول اسلاگ افزایش می یابد. در واقع، با افزایش حجم حلال، در حالی که حجم فاز روغنی ثابت است، مصرف اصلاح کننده روغن زیتون کاهش می یابد. با توجه به اینکه ویسکوزیته روغن زیتون بیشتر از ویسکوزیته حلال D2EHPA است، با کاهش مصرف روغن زیتون، ویسکوزیته این ترکیب (فاز روغنی) نیز کاهش می یابد. یک پارامتر مهم در طول اسلاگ، نسبت ویسکوزیته سیالات دو فازی است. وقتی ویسکوزیته فاز پراکنده در طول آزمایش ثابت می ماند و ویسکوزیته فاز پیوسته نیز متناسب با حجم حلال مورد استفاده کاهش می یابد، بنابراین، نسبت ویسکوزیته فازهای پیوسته به پراکنده کاهش می یابد. تحقیقات نشان داده است که وقتی نسبت ویسکوزیته فازها کاهش می یابد، طول اسلاگها افزایش می یابد، زیرا نیروهای برشی، که شامل نیروی دراگ یا نیروی مقاوم هستند، بر اسلاگهای تولید شده تأثیر می گذارند. به این ترتیب، نیروی دراگ، نیروی ناشی از فاز پیوسته را افزایش می دهد [۲۲-۲۴]. همچنین، مطابق شکل ۲ (ب)، با افزایش حلال مصرفی، درصد استخراج افزایش می یابد. در واقع، با افزایش حلال مصرفی و در نتیجه، با افزایش طول اسلاگ، سطح تماس آن با حلال افزایش می یابد. این امر باعث افزایش سرعت انتقال جرم و افزایش درصد استخراج در این تحقیق شده است. از سوی دیگر، با افزایش حلال مورد استفاده، حلال بیشتری با یون لیتیوم در تماس است، بنابراین استخراج بیشتری حاصل می شود.

(a)



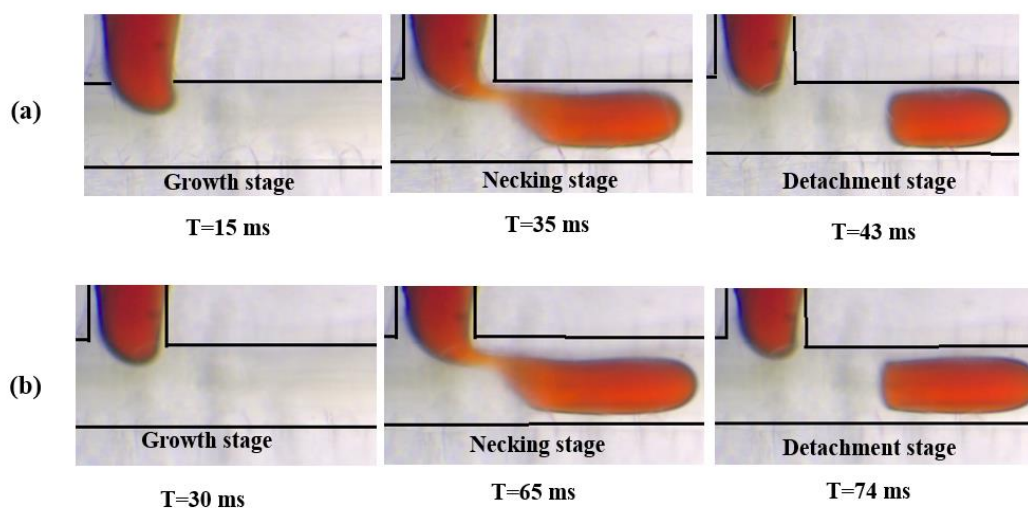


شکل ۲: اثر حجم حلال مصرفی همراه با روغن گیاهی روغن زیتون بر (الف) طول اسلاگ، (ب) درصد استخراج

(pH=4, $Q_c=0.11$ ml/min, and $Q_d=0.009$ ml/min)

Figure 2: Effect of the volume of used solvent along with olive oil modifier on (a) slug length and (b) extraction percentage (pH=4, $Q_c=0.11$ ml/min, and $Q_d=0.009$ ml/min).

شکل ۳ حجم حلال مصرفی بر زمان تشکیل اسلاگ را نشان می‌دهد. همانطور که در کار قبلی [۲۵] توضیح داده شد، سه مرحله برای فرآیند تشکیل اسلاگ وجود دارد: مرحله رشد، مرحله نازک شدن و مرحله جدا سازی. نتایج شکل ۳ این سه مرحله را برای هر دو آزمایش نشان می‌دهد. می‌توان دریافت که با افزایش حجم حلال، زمان هر مرحله افزایش می‌یابد. همانطور که قبلاً ذکر شد، با افزایش حلال مصرفی و در نتیجه، کاهش ویسکوزیته فاز روغنی (آلی)، نیروی برشی روی فاز پراکنده کاهش می‌یابد، بنابراین زمان بیشتری برای جداسازی جریان برای تولید اسلاگ لازم است.



شکل ۳: اثر حجم حلال مصرفی همراه با روغن گیاهی روغن زیتون بر زمان تشکیل اسلاگ (a) یک میلی‌لیتر، (b) ۳ میلی‌لیتر

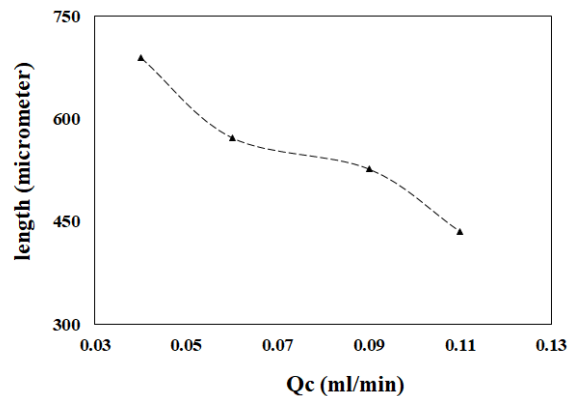
(pH=4, $Q_c=0.11$ ml/min, $Q_d=0.009$ ml/min)

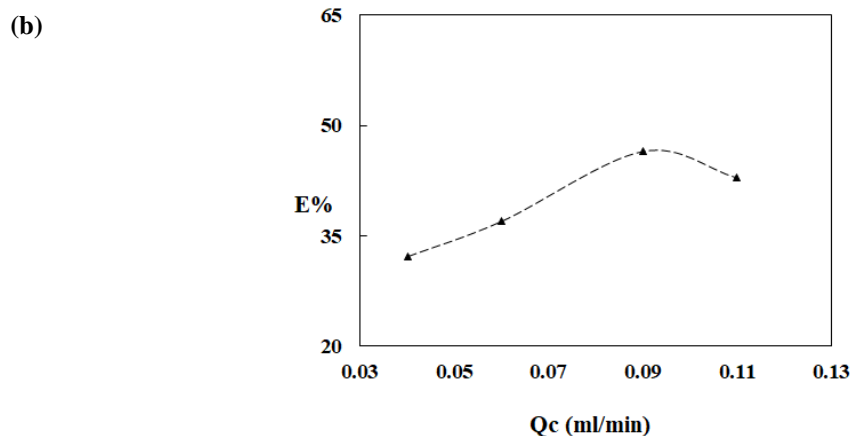
Figure 3: Effect of the volume of used solvent on the slug formation time (a) 1 ml and (b) 3 ml (olive oil as a modifier, pH=4, $Q_c=0.11$ ml/min, $Q_d=0.009$ ml/min).

۳-۲- اثر نرخ جریان فاز آلی بر درصد استخراج و طول و زمان تشکیل اسلاگ

پارامتر دیگری که در این بخش مورد بررسی قرار گرفته، تأثیر نرخ جریان فاز آلی بر طول اسلاگ، زمان تشکیل اسلاگ و درصد استخراج است. شکل ۴ (الف) نشان می‌دهد که با افزایش نرخ جریان فاز آلی، طول اسلاگ کاهش می‌یابد. بدون تغییر در نرخ جریان فاز پراکنده، با افزایش نرخ جریان فاز آلی، نسبت نرخ جریان فاز پیوسته به فاز پراکنده افزایش می‌یابد و نیروی برشی اعمال شده توسط فاز پیوسته، بر فاز پراکنده افزایش می‌یابد. بنابراین، با افزایش نیروی برشی، در زمان کمتری بر نیروی کشش سطحی غلبه می‌کند و اسلاگ‌هایی با طول کوچکتر تشکیل می‌شوند [۲۶، ۲۷]. نتایج به‌دست‌آمده با مطالعات قبلی در این زمینه [۲۸، ۲۹] مطابقت دارد. همچنین در شکل ۵(ب)، تأثیر نرخ جریان فاز آلی بر درصد استخراج نشان داده شده است. مطابق این شکل، در ابتدا با افزایش نرخ جریان فاز آلی، میزان درصد استخراج به طرز چشمگیری افزایش می‌یابد، اما در نرخ‌های جریان بالای فاز آلی، درصد استخراج کاهش می‌یابد. در مطالعه‌ای که روی تأثیر نرخ جریان فاز آلی انجام شد، سطح ویژه بین دو فاز و زمان تماس دو پارامتری هستند که به طور همزمان مؤثرند. با افزایش نرخ جریان، زمان تماس بین حلال و یون لیتیوم کوتاه‌تر می‌شود، بنابراین درصد استخراج کاهش می‌یابد [۱۶، ۳۰-۳۱]. در مقابل، با افزایش نرخ جریان، طول اسلاگ کاهش می‌یابد، بنابراین سطح ویژه بین دو فاز بیشتر می‌شود، در نتیجه درصد استخراج افزایش می‌یابد. اثر غالب هر یک از این دو پارامتر می‌تواند بر درصد استخراج تأثیر گذارد. مطابق شکل ۴ (ب)، در ابتدای نمودار، با افزایش نرخ جریان فاز آلی، تأثیر سطح ویژه بین دو فاز بیشتر شده و درصد استخراج افزایش می‌یابد. اما در بخش دوم نمودار، با افزایش نرخ جریان، زمان تماس دو فاز کاهش می‌یابد، بنابراین درصد استخراج کاهش می‌یابد.

(a)

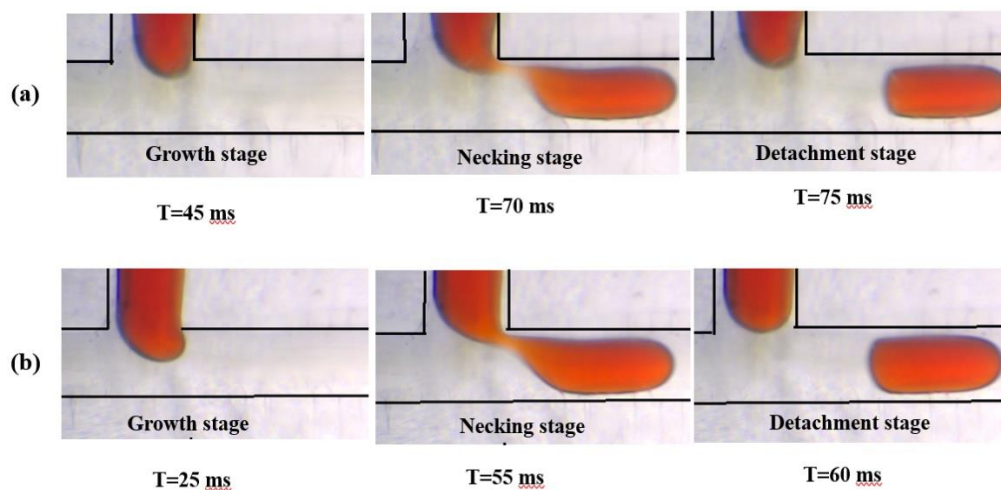




شکل ۴: اثر نرخ جریان فاز آلی در سیستم حلال همراه با روغن گیاهی روغن زیتون بر (الف) طول اسلاگ، (ب) درصد استخراج (pH = 4, the volume of used Solvent = 3 ml, Qd=0.009 ml/min).

Figure 4: Effect of the organic phase flow rate with olive oil modifier on (a) slug length and (b) extraction percentage (pH = 4, the volume of used Solvent = 3 ml, Qd=0.009 ml/min).

شکل ۵ تأثیر نرخ جریان فاز آلی بر زمان تشکیل اسلاگ را نشان می‌دهد. از نتایج می‌توان دریافت که با افزایش نرخ جریان، زمان هر مرحله کاهش می‌یابد. با افزایش نرخ جریان فاز آلی، نیروی برشی وارد بر فاز پراکنده افزایش می‌یابد. بنابراین، اسلاگ در زمان کوتاه‌تری تولید می‌شود.



شکل ۵: اثر نرخ جریان فاز آلی در سیستم حلال همراه با روغن گیاهی روغن زیتون بر زمان تشکیل اسلاگ در (b) Qc = 0.09 ml/min و (a) Qc = 0.04 ml/min

(pH = 4, Qd=0.009 ml/min, the volume of Solvent consumption= 3 ml).

Figure 5. Effect of the organic phase flow rate on the slug formation time, (a) Qc= 0.04 ml/min and (b) Qc= 0.09 ml/min (olive oil as a modifier, pH = 4, Qd=0.009 ml/min, the volume of Solvent consumption= 3 ml).

۳-۳- اثر نوع اصلاح کننده بر درصد استخراج و طول و زمان تشکیل اسلاگ

در این بخش، تأثیر سه روغن گیاهی (روغن زیتون، روغن کنجد و روغن آفتابگردان) به عنوان اصلاح کننده همراه با حلال در فرایند استخراج با حلال بر سه پارامتر درصد استخراج، طول اسلاگ و زمان تشکیل اسلاگ بررسی شده است. شکل ۶ (الف) و (ب) به ترتیب، اثر حجم حلال مصرفی و نرخ جریان فاز آلی را بر درصد استخراج در سه سیستم با اصلاح کننده‌های مختلف نشان می‌دهد. در سیستم‌هایی با روغن کنجد و روغن آفتابگردان به عنوان اصلاح کننده، روند تغییرات درصد استخراج مشابه سیستم با روغن زیتون به عنوان اصلاح کننده است، به همان دلالی که در بخش بالا ذکر شد. همچنین، تأثیر استفاده از انواع اصلاح کننده‌ها را می‌توان در شکل ۷ یافت (در جهت فلش قرمز رنگ در شکل ۶ حرکت کنید). مطابق این شکل، می‌توان مشاهده کرد که با افزایش مصرف حلال، درصد استخراج در سیستم با روغن آفتابگردان به عنوان اصلاح کننده به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. به طوریکه، در سیستم با استفاده از ۳ میلی لیتر حلال به همراه روغن آفتابگردان، استخراج حدود ۸۲ درصد حاصل می‌شود. در سیستم‌های با روغن کنجد و روغن زیتون، در این شرایط، میزان استخراج به ترتیب به حدود ۶۵ و ۶۲ درصد می‌رسد. همچنین، در نرخ جریان یکسان، درصد استخراج در سیستم‌های با اصلاح کننده‌های مختلف به شرح زیر است:

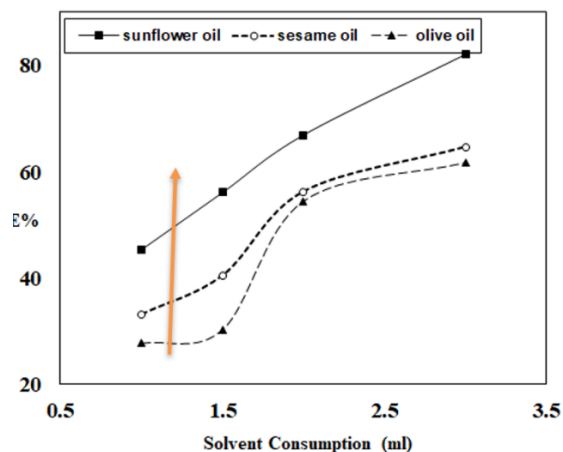
روغن آفتابگردان < روغن کنجد < روغن زیتون

به طوریکه در کمترین نرخ جریان، درصد استخراج در سیستم با روغن آفتابگردان حدود ۶۰ درصد است و در سیستم‌های با روغن کنجد و روغن زیتون به ترتیب برابر با ۴۰ و ۳۰ درصد است. وقتی از یک اصلاح کننده همراه با حلال، در استخراج با حلال استفاده می‌شود، یک عامل مؤثر در فرآیند استخراج، برهمکنش بین حلال و اصلاح کننده است که می‌توان آن را با پارامتری به نام ثابت دی‌الکتریک در نظر گرفت. وقتی ثابت دی‌الکتریک اصلاح کننده بالا باشد، برهمکنش بین آن و استخراج کننده (حلال) افزایش می‌یابد و این برهمکنش قوی منجر به استخراج ضعیف‌تر یون‌های فلزی می‌شود و در نتیجه، درصد استخراج کاهش می‌یابد [۳۲]. ثابت دی‌الکتریک این روغن‌های گیاهی به شرح زیر است (به جدول ۱ مراجعه کنید):

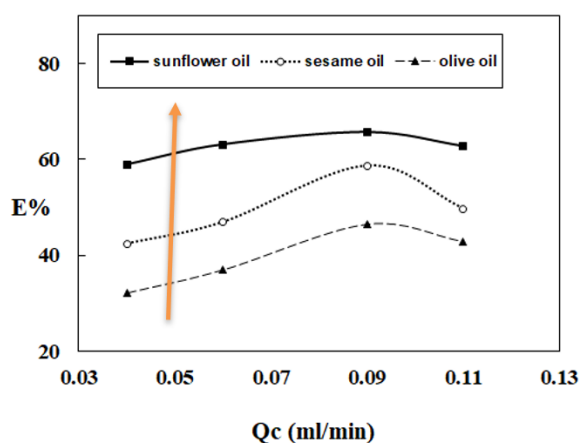
روغن زیتون < روغن کنجد < روغن آفتابگردان

از اینرو، وقتی از روغن آفتابگردان به عنوان اصلاح کننده استفاده می‌شود، درصد استخراج بالاتری نسبت به دو روغن دیگر مشاهده می‌شود.

(a)



(b)



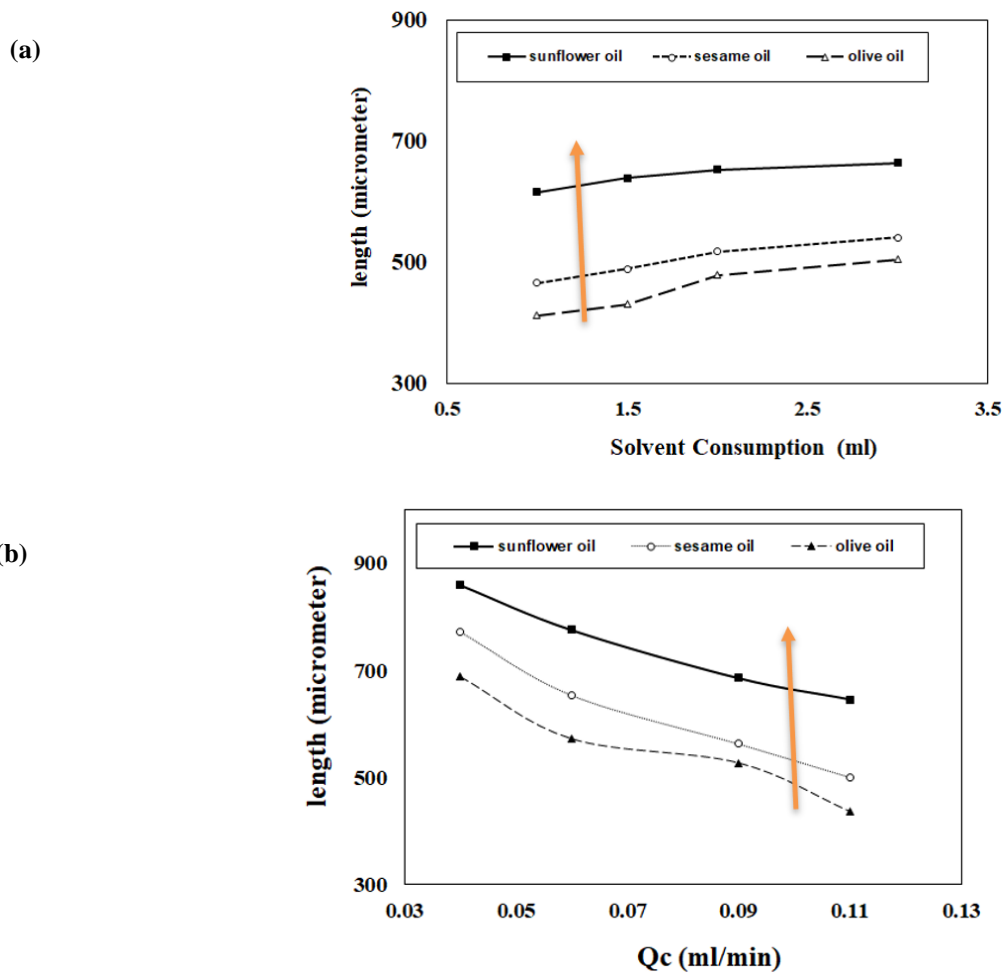
شکل ۶: اثر استفاده از انواع روغن گیاهی بر درصد استخراج؛ (الف) در حجم حلال مصرفی مختلف و (ب) در نرخ جریان فاز آلی مختلف
Figure 6: Effect of different vegetable oils as a modifier on extraction percentage, (a) at various volume of Solvent consumption, (b) at various the organic phase flow rate

در ادامه، شکل ۷ تأثیر روغن‌های گیاهی مختلف به عنوان اصلاح‌کننده بر طول اسلاگ را نشان می‌دهد. از نتایج می‌توان دریافت که وقتی روغن آفتابگردان به عنوان اصلاح‌کننده استفاده می‌شود، طول اسلاگ این سیستم بیشتر از دو سیستم دیگر است (در جهت فلش قرمز در شکل ۷ حرکت کنید). به طوریکه، در سیستم با استفاده از ۳ میلی لیتر حلال به همراه روغن آفتابگردان، طول اسلاگ حدود ۶۶۳ میکرومتر است. همچنین، در سیستم‌های با روغن کنجد و روغن زیتون، در این شرایط، طول اسلاگ به ترتیب به حدود ۵۴۰ و ۵۰۴ میکرومتر می‌باشد. مقایسه مقادیر ویسکوزیته روغن‌های گیاهی نشان می‌دهد که ویسکوزیته این روغن‌ها به شرح زیر است (به جدول ۱ مراجعه کنید):

روغن آفتابگردان > روغن کنجد > روغن زیتون

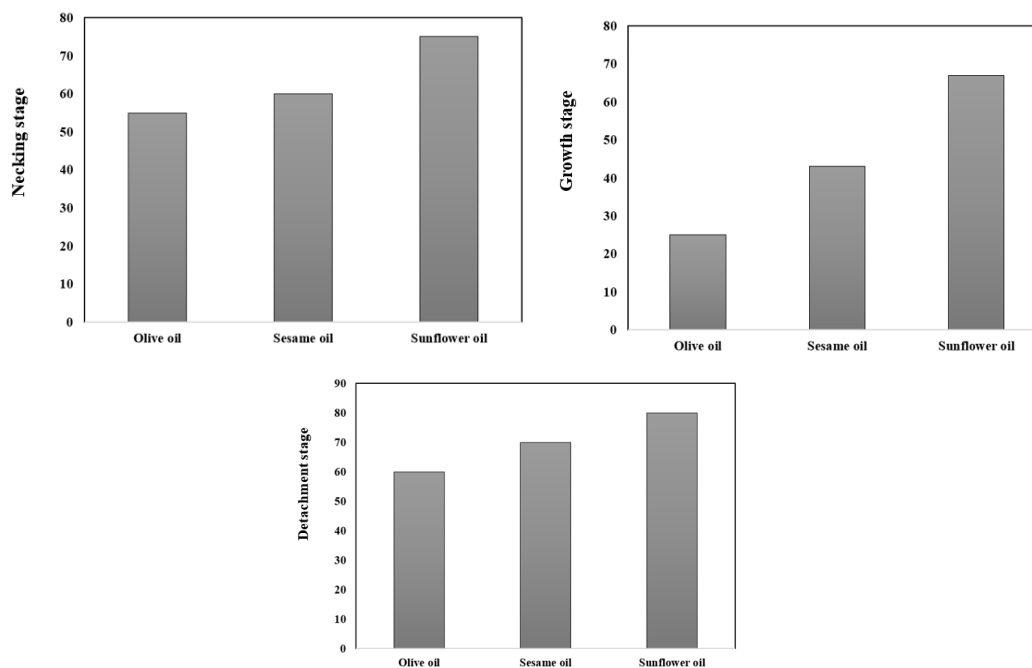
در سیستم حاضر، فاز آلی حاوی حلال و روغن گیاهی است. وقتی روغن با ویسکوزیته بالاتر (مثل روغن زیتون) استفاده می‌شود، ویسکوزیته فاز آلی بیشتر از دو سیستم دیگر خواهد بود. بنابراین، نسبت ویسکوزیته فاز آلی به فاز

آبی در سیستم با روغن زیتون بیشتر از سایر سیستم‌ها است. با افزایش نسبت ویسکوزیته فاز آلی به فاز آبی، نیروی دراگ اعمال شده توسط فاز آلی کاهش می‌یابد، بنابراین طول اسلاگ کاهش می‌یابد.



شکل ۷: اثر استفاده از انواع روغن گیاهی بر طول اسلاگ (الف) در حجم حلال مصرفی مختلف و (ب) در نرخ جریان فاز آلی مختلف
Figure 7: Effect of different vegetable oils as a modifier on slug length, (a) at various volume of Solvent consumption, (b) at various the organic phase flow rate

شکل ۸ تأثیر نوع اصلاح‌کننده را بر زمان تشکیل اسلاگ نشان می‌دهد. از نتایج می‌توان دریافت که در سیستمی که از روغن آفتابگردان به عنوان اصلاح‌کننده استفاده شده است، زمان هر سه مرحله بیشتر از سیستمی است که از روغن کنجد استفاده شده و این زمان بیشتر از سیستمی است که از روغن زیتون استفاده شده است.



شکل ۸: اثر استفاده از انواع روغن گیاهی بر سه مرحله (رشد، نازک شدن و جداسازی) تشکیل اسلاک (pH = 4, the volume of used Solvent= 3 ml, Qd=0.009 ml/min, and Qc= 0.09 ml/min).
Figure 8: Effect of different vegetable oils as a modifier on the three stages of slug formation (growth stage, necking stage, detachment stage), (pH = 4, the volume of used Solvent= 3 ml, Qd=0.009 ml/min, and Qc= 0.09 ml/min).

۴- نتیجه گیری

در مطالعه حاضر، استخراج مایع-مایع لیتیوم توسط حلال D2EHPA به همراه روغن‌های گیاهی در یک میکروکانال تی شکل مورد مطالعه قرار گرفت. سه روغن گیاهی (روغن زیتون، روغن کنجد و روغن آفتابگردان) به عنوان انواع مختلف اصلاح‌کننده‌ها در نظر گرفته شدند. تأثیر پارامترهای عملیاتی بر زمان تشکیل اسلاک، طول اسلاک و درصد استخراج بررسی شد. بر اساس نتایج، مشاهده شد که:

- با افزایش حجم حلال مصرفی، طول اسلاک و درصد استخراج افزایش می‌یابد.
- فرآیند تشکیل اسلاک سه مرحله دارد: رشد، نازک شدن و جداسازی که با افزایش حجم حلال مصرفی، زمان هر مرحله افزایش می‌یابد.
- با افزایش نرخ جریان فاز آلی، طول اسلاک کاهش می‌یابد.
- با افزایش نرخ جریان فاز آلی، در ابتدا، میزان درصد استخراج به طرز چشمگیری افزایش می‌یابد، اما در نرخ‌های بالاتر فاز آلی، درصد استخراج کاهش می‌یابد.
- مقایسه درصد استخراج در سیستم‌هایی با اصلاح‌کننده‌های مختلف به شرح زیر است:
 روغن آفتابگردان < روغن کنجد < روغن زیتون.
- هنگامی که از روغن آفتابگردان به عنوان اصلاح‌کننده استفاده می‌شود، طول اسلاک بیشتر از سیستم‌هایی با روغن زیتون و روغن کنجد است.

تشکر و قدردانی

این طرح تحقیقاتی با استفاده از اعتبارات ویژه پژوهشی (گرنه) دانشگاه مازندران انجام شده است.

References

- [1] Zhou Z., Qin W., Fei W. (2011) "Extraction equilibria of lithium with tributyl phosphate in three diluents", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56 (9), 3518-22, <https://doi.org/10.1021/je200246x>
- [2] Zhang J.G., Xu W., Henderson W.A. (2017) *Lithium Metal Anodes and Rechargeable Lithium Metal Batteries*, Springer.
- [3] Daolin, G., Xiaoping, y., Yafei, G., Shiqiang, W., Mingming, L., Tianlong, D., Yuwei, Ch., Nelson, B. (2015) "Extraction of Lithium from Salt Lake Brine with Triisobutyl Phosphate in Ionic Liquid and Kerosene", *Chemical Research in Chinese Universities*, 31 (4), 621-626, <https://doi.org/10.1007/s40242-015-4376-z>
- [4] Boyden A., Soo V.K., Doolan M. (2016) "The Environmental Impacts of Recycling Portable Lithium-Ion Batteries", *Procedia CIRP*, 48, 188-193, <https://doi.org/10.1016/j.procir.2016.03.100>
- [5] Khanmohammadi S.H., Ojaghi-Ilkhchi M., FarrokhiRad M. (2017) "An Overview on the Recycling of Lithium-Ion Batteries via Hydromet-Allurgical Method", *Metallurgical Engineering*, 19 (4), 260-272, [10.22076/me.2017.47407.1092](https://doi.org/10.22076/me.2017.47407.1092)
- [6] Fan E., Li L., Wang Z., Lin J., Huang Y., Yao Y., Chen R., Wu F. (2020) "Sustainable recycling technology for Li-ion batteries and beyond: challenges and future prospects", *Chemical reviews*, 120 (14), 7020-63, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00535>
- [7] Li Y., Zeng L., Du J., Zhang G., Cao Z., Wu S. (2022), "Improving extraction performance of d2ehpa for impurities removal from spent lithium-ion batteries leaching solution by TPC [4]", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 10 (13), 4312-22, <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c00628>
- [8] Bernardes A.M., Espinosa D.C., Tenório J.S. (2004) "Recycling of batteries: a review of current processes and technologies", *Journal of Power sources*, 130 (1-2), 291-8, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.12.026>
- [9] Dutta D., Kumari A., Panda R., Jha S., Gupta D., Goel S., Jha M.K. (2018) "Close loop separation process for the recovery of Co, Cu, Mn, Fe and Li from spent lithium-ion batteries", *Separation and Purification Technology*, 200, 327-34, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.02.022>
- [10] Tang Y.C., Wang J.Z., Shen Y.H. (2023) "Separation of valuable metals in the recycling of lithium batteries via solvent extraction", *Minerals*, 13(2), 285, <https://doi.org/10.3390/min13020285>
- [11] Song Y., Zhao Z., He L. (2020) "Lithium recovery from Li₃PO₄ leaching liquor: Solvent extraction mechanism of saponified D2EHPA system", *Separation and Purification Technology*, 249, 117161, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117161>
- [12] Juliastuti S.R., Darmawan R., Ningsih E., Rachmaniah O., Meka W. (2024) "Solvent extraction of lithium from Sidoarjo mud using D2EHPA" *South African Journal of Chemical Engineering*, 49, 146-150, <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2024.04.011>
- [13] Ouyang X., Besser R.S. (2003) "Development of a microreactor-based parallel catalyst analysis system for synthesis gas conversion", *Catalysis today*, 84 (1-2), 33-41, [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00298-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00298-0)
- [14] Jovanovic J., Rebrov E.V., Nijhuis T.A., Kreutzer M.T., Hessel V., Schouten J.C. (2012) "Liquid-liquid flow in a capillary microreactor: hydrodynamic flow patterns and extraction performance", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(2), 1015-26, <https://doi.org/10.1021/ie200715m>
- [15] Shi C., Jing Y., Xiao J., Wang X., Yao Y., Jia Y. (2017) "Solvent extraction of lithium from aqueous solution using non-fluorinated functionalized ionic liquids as extraction agents", *Separation and Purification Technology*, 172, 473-9, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.08.034>
- [16] Feigl K., Tanner F.X., Holzapfel S., Windhab E.J. (2014) "Effect of flow type, channel height, and viscosity on drop production from micro-pores", *Chemical Engineering Science*, 116, 372-82, <https://doi.org/10.1016/j.ces.2014.05.015>
- [17] Muto A., Hirayama Y., Tokumoto H., Matsuoka A., Noishiki K. (2017) "Liquid-Liquid Extraction of Lithium Ions Using a Slug Flow Microreactor: Effect of Extraction Reagent and Microtube Material", *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 35 (1), 61-73, <https://doi.org/10.1080/07366299.2016.1272388>

- [18] Bamshad A., Nikfarjam A., Khaleghi H. (2016) "A new simple and fast thermally-solvent assisted method to bond PMMA–PMMA in micro-fluidics devices", *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 26 (6), 065017, [10.1088/0960-1317/26/6/065017](https://doi.org/10.1088/0960-1317/26/6/065017)
- [19] Faghih M.M., Sharp M.K. (2019) "Solvent-based bonding of PMMA–PMMA for microfluidic applications", *Microsystem Technologies*, 25, 3547-58, <https://doi.org/10.1007/s00542-018-4266-7>
- [20] Diamante L.M., Lan T. (2014) "Absolute viscosities of vegetable oils at different temperatures and shear rate range of 64.5 to 4835 s⁻¹", *Journal of food processing*, 234583, <https://doi.org/10.1155/2014/234583>
- [21] Elmosalami T.A., Kamel M.M., Tomashchuk I., Alzaid M., Mostafa M. (2022) "Characterization and Modeling Quality Analysis of Edible Oils Using Electrochemical Impedance Spectroscopy", *International Journal of Food Science*, 2781450, <https://doi.org/10.1155/2022/2781450>
- [22] Xu J.H., Li S.W., Tan J., Wang Y.J., Luo G.S. (2006) "Preparation of highly monodisperse droplet in a T-junction microfluidic device", *AIChE journal*, 52(9), 3005-10, <https://doi.org/10.1002/aic.10924>
- [23] Yao J., Lin F., Kim H.S., Park J. (2019) "The effect of oil viscosity on droplet generation rate and droplet size in a T-junction microfluidic droplet generator", *Micromachines*, 10(12), 808, [10.3390/mi10120808](https://doi.org/10.3390/mi10120808)
- [24] Yeom S., Lee S.Y. (2010) "Droplet formation by dripping at micro T-junction in liquid-liquid mixing", International Conference on Nanochannels, *Microchannels, and Minichannels*, 54501, 1245-1251, <https://doi.org/10.1115/FEDSM-ICNMM2010-30398>
- [25] Hasanpoursorkhdehi K., OmidbakhshAmiri E. (2023) "Experimental study of lithium solvent extraction in a T-shaped microchannel", *Separation Science and Technology*, 58(11), 2027-40, <https://doi.org/10.1080/01496395.2023.2229009>
- [26] Li X., He L., He Y., Gu H., Liu M. (2019) "Numerical study of droplet formation in the ordinary and modified T-junctions", *Physics of Fluids*, 31, 082101, <https://doi.org/10.1063/1.5107425>
- [27] Li X.B., Li F.C., Yang J.C., Kinoshita H., Oishi M., Oshima M. (2012) "Study on the mechanism of droplet formation in T-junction microchannel", *Chemical engineering science*, 69(1), 340-51, <https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.10.048>
- [28] Darekar M., Sen N., Singh K.K., Mukhopadhyay S., Shenoy K.T., Ghosh S.K. (2014) "Liquid–liquid extraction in microchannels with Zinc–D2EHPA system", *Hydrometallurgy*, 144, 54-62, <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.01.010>
- [29] Lee C.Y., Wang W.T., Liu C.C., Fu L.M. (2016), "Passive mixers in microfluidic systems: A review", *Chemical Engineering Journal*, 288, 146-60, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.10.122>
- [30] Dessimoz A.L., Cavin L., Renken A., Kiwi-Minsker L. (2008) "Liquid–liquid two-phase flow patterns and mass transfer characteristics in rectangular glass microreactors", *Chemical Engineering Science*, 63(16), 4035-44, <https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.05.005>
- [31] Hosseini F., Rahimi M., Jafari O. (2018) "Propionic acid extraction in a microfluidic system: simultaneous effects of channel diameter and fluid flow rate on the flow regime and mass transfer", *Iranian Journal of Chemical Engineering (IJChE)*, 15(4), 48-62.
- [32] Torkaman R., Asadollahzadeh M., Torab-Mostaedi M., Maragheh M.G. (2017) "Recovery of cobalt from spent lithium ion batteries by using acidic and basic extractants in solvent extraction process", *Separation and Purification Technology*, 186, 318-25, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.06.023>