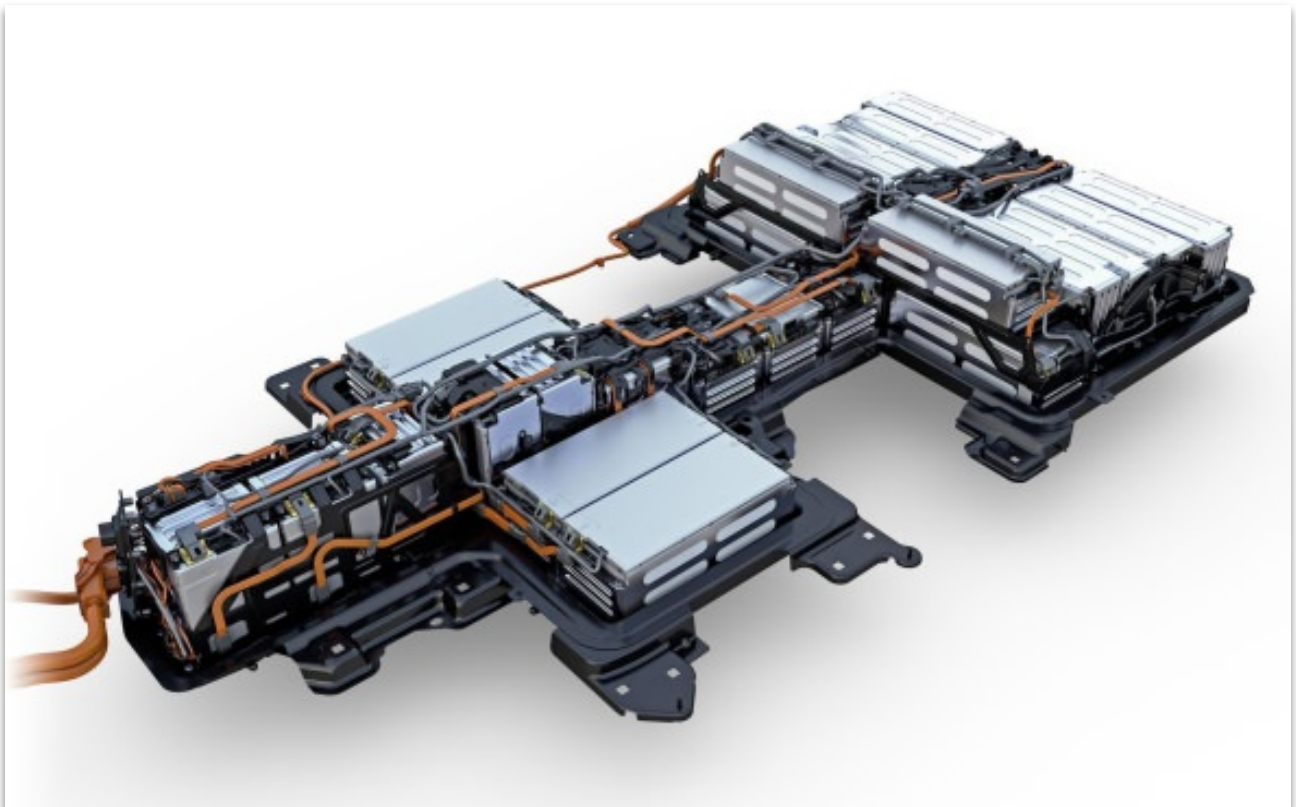




**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ ΚΑΙ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ:**

**“ ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΛΙΘΙΟΥ ΑΠΟ ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΑΥΤΟΚΙΝΗΤΩΝ”**



**ΣΙΜΕΛΑ ΜΠΟΥΣΙΟΥ**

**ΑΘΗΝΑ, 2019**

**ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ**

<b>ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....</b>	<b>4</b>
<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....</b>	<b>5</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>5</b>
<b>ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....</b>	<b>6</b>
<b>ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....</b>	<b>7</b>
<b>1. ΛΙΘΙΟ.....</b>	<b>7</b>
1.1 ΓΕΝΙΚΑ.....	7
1.2 ΠΗΓΕΣ ΛΙΘΙΟΥ.....	7
<b>2. ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ ΛΙΘΙΟΥ.....</b>	<b>11</b>
2.1 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ ΚΑΙ ΑΝΑΓΚΑΙΟΤΗΤΑ ΧΡΗΣΗΣ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ ΛΙΘΙΟΥ.....	11
2.2 ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ ΙΟΝΤΩΝ ΛΙΘΙΟΥ.....	13
2.3 ΔΟΜΗ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ ΙΟΝΤΩΝ ΛΙΘΙΟΥ.....	14
2.4 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΚΑΙ ΕΙΔΗ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ.....	17
2.5 ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ ΛΙΘΙΟΥ.....	20
2.6 ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΑΠΟ ΤΙΣ LIBs.....	21
<b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....</b>	<b>23</b>
<b>1. ΑΠΟΣΥΝΑΡΜΟΛΟΓΗΣΗ.....</b>	<b>23</b>
<b>2. ΠΥΡΟΛΥΣΗ.....</b>	<b>26</b>
2.1 ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ .....	27
2.2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ.....	30
2.3 ΕΝΕΡΓΗ ΜΑΖΑ ΙΟΝΤΩΝ ΛΙΘΙΟΥ ΑΠΟ ΠΥΡΟΛΥΜΕΝΕΣ ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ ΛΙΘΙΟΥ.....	48
<b>3. ΣΤΑΤΙΚΗ ΘΕΡΜΙΚΗ ΕΝΑΝΘΡΑΚΩΣΗ.....</b>	<b>48</b>
3.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ ΣΤΑΤΙΚΗΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΕΝΑΝΘΡΑΚΩΣΗΣ.....	49
<b>4. ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΜΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΙ ΔΙΗΘΗΣΗ.....</b>	<b>55</b>
4.1 ΕΚΧΥΛΙΣΗ.....	55
4.2 ΔΙΗΘΗΣΗ.....	56
4.3 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΚΑΙ ΔΙΗΘΗΣΗΣ.....	56
<b>5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....</b>	<b>61</b>
5.1 ΜΕΘΟΔΟΣ ICP.....	61
5.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΥΡΟΛΥΜΕΝΗΣ ΕΝΕΡΓΗΣ ΜΑΖΑΣ ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΕΝΑΝΘΡΑΚΩΣΗΣ.....	62
5.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΤΑΤΙΚΗΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΕΝΑΝΘΡΑΚΩΣΗΣ.....	63
5.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΕΝΑΝΘΡΑΚΩΣΗΣ.....	65
5.5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΚΑΙ ΔΙΗΘΗΣΗΣ.....	66
5.6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΚΑΙ ΔΙΗΘΗΣΗΣ.....	70
<b>6. ΕΠΙΛΟΓΟΣ ΚΑΙ ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....</b>	<b>71</b>
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>	<b>73</b>



**ΠΙΝΑΚΑΣ ΕΙΚΟΝΩΝ**

ΕΙΚΟΝΑ 1: Εκτιμώμενοι πόροι Λιθίου (Mt Li) σε κοιτάσματα Πηγματίτη ανά τον κόσμο.....	8
ΕΙΚΟΝΑ 2: Λίμνη Σαλαρ, στρώμα αλατιού, κάτω από το οποίο και σε βάθος 65m βρίσκεται μια δεξαμενή άλμης πλούσια σε Λίθιο.....	10
ΕΙΚΟΝΑ 3: Πηγές Λιθίου στον γεωγραφικό χάρτη, Πηγματίτη (τετράγωνο) και άλμης (σταυρός).....	10
ΕΙΚΟΝΑ 4: Διάγραμμα κατανάλωσης Λιθίου στις Ηνωμένες Πολιτείες από το έτος 1900 έως το 2007.....	12
ΕΙΚΟΝΑ 5: Παγκόσμια κατανάλωση του Λιθίου σε διάφορες εφαρμογές, έτη 2007 – 2009.....	12
ΕΙΚΟΝΑ 6: Δομή κελιού μπαταρίας ιόντων Λιθίου.....	15
ΕΙΚΟΝΑ 7: Σχηματική απεικόνιση δομής κελιού μπαταρίας ιόντων Λιθίου.....	17
ΕΙΚΟΝΑ 8: Στοιχεία αυτοκινήτων στα οποία χρησιμοποιούνται μπαταρίες ιόντων Λιθίου.....	18
ΕΙΚΟΝΑ 9: Μοντέλα ηλεκτρικών οχημάτων και οι μονάδες μπαταριών τους.....	20
ΕΙΚΟΝΑ 10: Μπαταρία ηλεκτρονικού αυτοκινήτου.....	23
ΕΙΚΟΝΑ 11: Αποσυναρμολόγηση μπαταρίας ηλεκτρονικού αυτοκινήτου στα επιμέρους εξαρτήματα.....	24
ΕΙΚΟΝΑ 12: Εξοπλισμός πειράματος πυρόλυσης.....	27
ΕΙΚΟΝΑ 13: Απεικόνιση φούρνου πυρόλυσης.....	28
ΕΙΚΟΝΑ 14: Απεικόνιση του αντιδραστήρα.....	28
ΕΙΚΟΝΑ 15: Το εσωτερικό των βαρελιών κατά τον καθαρισμό τους.....	29
ΕΙΚΟΝΑ 16: Αντιδραστήρας και τα κελιά μπαταρίας, μετά την πυρόλυση.....	31
ΕΙΚΟΝΑ 17: Κελιά μπαταρίας μετά την πυρόλυση.....	31
ΕΙΚΟΝΑ 18: Κελί μπαταρίας πριν και μετά την πυρόλυση.....	32
ΕΙΚΟΝΑ 19: Λιωμένα κελιά μπαταρίας, Πείραμα 7 <sup>ο</sup> .....	38
ΕΙΚΟΝΑ 20: Οι 3 χοάνες και ο σωλήνας αερίου μέσα στον φούρνο.....	49
ΕΙΚΟΝΑ 21: Χοάνες με ενεργή σκόνη πριν και μετά την ενανθράκωση.....	50
ΕΙΚΟΝΑ 22: Φούρνος πειράματος ενανθράκωσης.....	50
ΕΙΚΟΝΑ 23: Δηθητήρας κενού.....	56
ΕΙΚΟΝΑ 24: Αριστερά διάλυμα με γραφίτη, δεξιά διάλυμα με ανθρακικό Λίθιο.....	57
ΕΙΚΟΝΑ 25: Ίζημα ανθρακικού Λιθίου.....	57
ΕΙΚΟΝΑ 26: Αριστερά διήθημα ανθρακικού Λιθίου, δεξιά διήθημα γραφίτη.....	58

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Δημήτριο Πάνια για τις συμβουλές του, την καθοδήγηση του, την υποστήριξή του και την εμπιστοσύνη του σε εμένα. Θα ήθελα επίσης να τον ευχαριστήσω, γιατί χάρη σε αυτόν κατάφερα να εκπονήσω την διπλωματική μου εργασία στο Πανεπιστήμιο της Γερμανίας.

Ευχαριστώ τον καθηγητή B. Friedrich του Πανεπιστημίου RWTH, του Άαχεν, που με δέχτηκε ως σπουδάστρια του και μου επέτρεψε την πραγματοποίηση του πειραματικού μέρους της διπλωματικής μου εργασίας.

Ευχαριστώ τους επιβλέποντες μου Lilian Peters και Fabian Diaz για την πολύτιμη υποστήριξη και εμπιστοσύνη που μου έδειξαν καθώς και για τις συμβουλές τους. Επίσης ευχαριστώ τον συμφοιτητή και συνεργάτη μου Tom Schubert για την άψογη συνεργασία μας.

Τέλος, ευχαριστώ την οικογένειά μου και τους φίλους μου για την στήριξη και την ενθάρρυνσή τους, καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής μου.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Μια καινοτόμος διαδικασία για την ανάκτηση λιθίου (Li) από μπαταρίες ιόντων Λιθίου ηλεκτρικών αυτοκινήτων παρουσιάζεται στην παρούσα διπλωματική εργασία. Συνδυάζονται τρία πειραματικά στάδια, δύο πυρομεταλλουργικά και ένα υδρομεταλλουργικό: Το αρχικό στάδιο είναι μία διαδικασία πυρόλυσης, την οποία διαδέχεται το στάδιο της θερμικής ενανθράκωσης και ο κύκλος πειραμάτων ολοκληρώνεται με την διεργασία της εκχύλισης. Σκοπός της μεθόδου αυτής είναι μία σχεδόν μηδενική παραγωγή απορριμμάτων, μία αποδοτική και βιώσιμη ανακύκλωση για χρησιμοποιημένες μπαταρίες ιόντων λιθίου και μία περαιτέρω εξέλιξη και αναβάθμιση των ήδη υπαρχόντων μεθόδων. Σε ένα πρώτο βήμα, στους 600°C λαμβάνει χώρα η μετατροπή του περιεχόμενου Λιθίου στα ηλεκτρόδια των μπαταριών σε οξειδίο του Λιθίου ( $\text{Li}_2\text{O}$ ), ενώ σε επόμενο βήμα ακολουθεί ένας μετασχηματισμός φάσης του οξειδίου του Λιθίου καθώς και των διαφόρων άλλων ενώσεων του, που υπάρχουν στην πυρολυμένη ενεργή μάζα του ηλεκτροδίου σε σκόνη, και σχηματίζεται ανθρακικό Λίθιο ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) μέσω της ενανθράκωσης. Αυτή η σύνθεση δικαιολογεί το τρίτο βήμα, το οποίο περιλαμβάνει μια περιβαλλοντικά ουδέτερη εκχύλιση με υδατικό διάλυμα, από όπου και θα ληφθεί το καθαρό μεταλλικό προϊόν, που είναι το  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Η απόδοση της μεθόδου αυτής μπορεί να θεωρηθεί μέτρια, μιας και η ανάκτηση του Λιθίου στο τελικό προϊόν είναι σχετικά μικρή φθάνοντας το 25%, λαμβάνοντας όμως ένα πολύ καθαρό προϊόν ανθρακικού Λιθίου, καθαρότητας 98%. Καθώς είναι σε ερευνητικό επίπεδο ακόμη, ενδέχεται η περαιτέρω εξέλιξη και αναβάθμιση της μεθόδου, προκειμένου να αυξηθεί η απόδοσή της και η ανάκτηση του μεγαλύτερου ποσοστού του Λιθίου.

## ABSTRACT

An innovative process to recover lithium (Li) from Lithium-Ion batteries scrap is presented in this thesis. It combines three process steps, two pyrometallurgical and one hydrometallurgical: The first step is a pyrolysis process, which is followed by thermal static carbonation, and the experimental procedure is completed by a leaching process. The purpose of this method is to produce a nearly zero waste, an efficient and a sustainable recycling of spent Li-ion batteries, and to further develop and upgrade existing methods. In a first step, at 600 °C, the lithium of batteries' electrodes is converted to lithium oxide ( $\text{Li}_2\text{O}$ ), followed by a phase transformation of the lithium oxide and its various compounds, which exist inside the pyrolyzed active mass, and lithium carbonate ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) is formed by carbonization. This composition justifies the third step, which involves an environmentally neutral water leaching and from which can be recovered the metal product,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . The yield of this method can be considered modest, as the recovery of lithium in the metal product is small enough, almost 25%, but at the end we are taking a very pure product, with 98% purity. As this method is still in a research level, further developments and upgrades are possible in order to increase its yield and the recovery of Lithium.

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι μπαταρίες ιόντων Λιθίου (LIBs) έχουν αποκτήσει τεράστιο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια, ιδίως όσον αφορά τις ηλεκτρονικές εφαρμογές, όπως τα κινητά τηλέφωνα, τους φορητούς υπολογιστές και τις βιντεοκάμερες, και όσον αφορά τα ηλεκτρικά οχήματα (EV) και τα υβριδικά ηλεκτρικά οχήματα (HEV), τα οποία έχουν κατακλίσει την αυτοκινητοβιομηχανία. Ως εκ τούτου, αφού η ζήτηση και η κατανάλωση μπαταριών ιόντων Λιθίου που χρησιμοποιούνται στον τομέα των ηλεκτρικών οχημάτων έχει αυξηθεί, η ανάγκη για τις πρώτες ύλες που σχετίζονται με τη δομή και τη λειτουργία των μπαταριών είναι εξίσου μεγάλη. Παρ'όλα αυτά, μεγάλες ποσότητες Λιθίου παραμένουν στη σκωρία των διαδικασιών ανακύκλωσης, μετά το πέρας του κύκλου ζωής κάθε μπαταρίας, καθιστώντας αδύνατη την επαναχρησιμοποίησή του.

Από τον Σεπτέμβριο του 2006 εγκρίθηκε η οδηγία 2006/66 / ΕΚ της ΕΕ, η οποία αναφέρεται στην κατασκευή και στη διάθεση των μπαταριών. Αυτή η ευρωπαϊκή οδηγία περιγράφει μια ελάχιστη απόδοση ανακύκλωσης (RE) που πρέπει να επιτευχθεί στις διαδικασίες ανακύκλωσης μπαταριών: Το καθορισμένο όριο για κάθε διαδικασία ανακύκλωσης μπαταρίας Λιθίου πρέπει να επιφέρει ανάκτηση τουλάχιστον 50% κατά βάρος αναφερόμενο σε κάθε κελί μπαταρίας μεμονωμένα και όχι σε ολόκληρη τη μονάδα της μπαταρίας. Η απόρριψη των μπαταριών ή των εξαρτημάτων των μπαταριών σε χωματερές και τόπους απόθεσης απορριμμάτων ή η αποτέφρωση αυτών απαγορεύονται. Έτσι, αυτός ο νόμος επιβάλλει την ανάπτυξη διαδικασιών ανακύκλωσης, οι οποίες πληρούν τις απαιτήσεις από πλευράς ανάκτησης και RE. Επιπλέον, οι διαδικασίες ανακύκλωσης πρέπει να πληρούν τα οικολογικά πρότυπα, εστιάζοντας σε βιώσιμες μεθόδους επεξεργασίας, και ταυτόχρονα να είναι οικονομικά συμφέρουσες.

Η ανακύκλωση των μετάλλων στις LIBs μπορεί να ανακουφίσει το περιβάλλον από ένα επιπλέον απορριμματικό φορτίο και να ανακτήσει πολύτιμα μέταλλα. Μια μεγάλη ποσότητα υλικών που χρησιμοποιούνται στις μπαταρίες προέρχονται από μέταλλα υψηλής αξίας όπως το Λίθιο, το Κοβάλτιο και το Αλουμίνιο. Επιπλέον, οι LIBs περιέχουν έναν οργανικό ηλεκτρολύτη, ο οποίος πρέπει να αντιμετωπιστεί ως απόβλητο μετά το τέλος της ζωής των μπαταριών. Αν οι μπαταρίες δεν υποστούν την κατάλληλη επεξεργασία, τα βαρέα μέταλλα, τα οργανικά υλικά και οι ενώσεις που περιέχουν φθόριο μπορούν να μολύνουν το έδαφος και το νερό, προκαλώντας έτσι σοβαρές περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Η ανακύκλωση των χρησιμοποιημένων μπαταριών ιόντων Λιθίου μπορεί συνεπώς να επιτύχει ευνοϊκές λύσεις για αυτό το πρόβλημα και μπορεί επίσης να παράσχει δευτερογενή ακατέργαστα μέταλλα για την παραγωγή νέων μπαταριών. Δυστυχώς όμως, οι περισσότερες από τις ήδη υπάρχουσες έρευνες και διεργασίες στοχεύουν στην ανάκτηση των υψηλής αξίας και υψηλής συγκέντρωσης μετάλλων όπως Co, Ni, Cu, ενώ στα αδρανή μέταλλα όπως το Λίθιο δεν δίνεται προσοχή. Η παρούσα διπλωματική εργασία ασχολείται με την ενίσχυση της αποδοτικότητας της ανάκτησης του Λιθίου μέσω ενός εκλεκτικού διαχωρισμού του Λιθίου.

**ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ****1. ΛΙΘΙΟ****1.1 ΓΕΝΙΚΑ**

Το Λίθιο είναι χημικό στοιχείο και ανήκει στην ομάδα των αλκαλίων (IA) του Περιοδικού Πίνακα. Με ατομικό αριθμό 3 και ατομικό βάρος 6,941, αποτελεί το ελαφρύτερο μέταλλο των αλκαλικών μετάλλων. Το πολύ καθαρό Λίθιο είναι ένα μαλακό και εύπλαστο μέταλλο (όπως ο Μόλυβδος) που έχει σκληρότητα Mohs 0,6. Παρόλα αυτά, μικρές ποσότητες προσμίξεων άλλων στοιχείων μπορούν να τροποποιήσουν έντονα τις μηχανικές ιδιότητές του. Επιπλέον, είναι το ελαφρύτερο από όλα τα μέταλλα και τα στερεά στοιχεία με τη χαμηλότερη πυκνότητα  $534 \text{ kg.m}^{-3}$ , που είναι περίπου η μισή από αυτή του καθαρού νερού. Η ονομασία του Λιθίου έχει την ρίζα της στην λέξη “λίθος”.

Το Λίθιο χρησιμοποιείται σπανιότερα με την μορφή ορυκτού, αλλά κυρίως με τη μορφή χημικών ενώσεων. Τα πιο συνήθη ορυκτά, ο σποδομένης ( $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ) και ο πεταλίτης ( $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ ), χρησιμοποιούνται σε κεραμικά και γυάλινα προϊόντα, όπου χρησιμεύουν στη μείωση της θερμικής διαστολής των πυροκεραμικών. Το Λίθιο στην χημική του μορφή, συμπεριλαμβανόμενο στις ενώσεις  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$  και  $\text{LiOH}$ , χρησιμοποιείται σε λάδια μηχανών και λιπαντικά, στην παραγωγή προϊόντων αλουμινίου, σε συνθετικά λάστιχα, σε μερικά φαρμακευτικά προϊόντα και σε εμπορικά κλιματιστικά. Το Λίθιο είναι επίσης βασικό συστατικό σε ειδικά σκυροδέματα, κράματα αλουμινίου-λιθίου και, κυρίως, μπαταρίες για φορητά ηλεκτρονικές συσκευές και για ηλεκτρικά αυτοκίνητα. Η αυξανόμενη χρήση του Λιθίου στις μπαταρίες των ηλεκτρικών οχημάτων (EVs) αποτελεί την κύρια χρήση του Λιθίου στην αγορά κατά τη διάρκεια του 21ου αιώνα, καθώς τα EVs έχουν κατακλύσει την αυτοκινητοβιομηχανία. [1]

**1.2 ΠΗΓΕΣ ΛΙΘΙΟΥ**

Η εξόρυξη του Λιθίου για την κάλυψη των απαιτούμενων ποσοτήτων Λιθίου στην αγορά, μπορεί να γίνει σε μεγάλο βαθμό από κοιτάσματα Πηγματίτη και άλλα παρόμοια μαγματικά κοιτάσματα, από την εξάτμιση άλμης, και από μία κατηγορία ασυνήθιστων κοιτασμάτων που περιλαμβάνουν και τα δύο, πετρώματα και άλμη. Επί του παρόντος, πολύ λίγα από αυτά τα κοιτάσματα αξιοποιούνται καθώς οι πληροφορίες σχετικά με γεωλογικούς παράγοντες, όπως η περιεκτικότητα τους σε Λίθιο, η ορυκτολογία τους, οι ασυνέχειες, το μέγεθος τους, η σχέση τους με τα γειτονικά πετρώματα και η θέση των κοιτασμάτων, οι οποίες επηρεάζουν οικονομικά την εξόρυξη τους, είναι σχετικά περιορισμένες και συγκεχυμένες. Σε ορισμένες περιπτώσεις, ολόκληρο ή ένα μέρος των κοιτασμάτων, από αυτά που αναφέρθηκαν ανωτέρω έχουν ήδη εξορυχθεί και κατά συνέπεια δεν αποτελούν πλέον πόρους Λιθίου.

*Πηγματίτης*

Οι γρανιτικοί Πηγματίτες αποτελούν σημαντική πηγή σπάνιων μετάλλων, όπως το Λίθιο, ο Κασσίτερος, το Ταντάλιο, το Νιόβιο, το Βηρύλλιο, το Καίσιο, το Ρουβίδιο, το Σκάνδιο, το Θόριο, το Ουράνιο και κάποιες σπάνιες γαίες. Αν και οι γρανιτικοί Πηγματίτες είναι ευρέως διαδεδομένα και σχετικά συνηθισμένα πετρώματα, οι μεταλλικοί Πηγματίτες αποτελούν μόνο το 0,1% των συνολικών πετρωμάτων, ενώ, ακόμη μικρότερο μέρος τους, αποτελούν οι Πηγματίτες πλούσιοι σε Λίθιο. Σχεδόν όλοι οι Πηγματίτες που είναι πλούσιοι σε Λίθιο περιέχουν και μερικά άλλα σπάνια μέταλλα, συνηθέστερα Κασσίτερο, Βηρύλλιο και Ταντάλιο-Νιόβιο και πολλά κοιτάσματα Πηγματίτη που εξετάζονται τώρα για το Λίθιο, έχουν προσελκύσει στο παρελθόν το ενδιαφέρον σχετικά με ορισμένα από τα προαναφερθέντα μέταλλα, κυρίως για τον Κασσίτερο και το Ταντάλιο.

Ο Σποδουμένης είναι το κυρίαρχο ορυκτό Λιθίου στα πετρώματα Πηγματίτη, ενώ ο Αμβλυγωνίτης ( $\text{LiAlPO}_4(\text{F},\text{OH})$ ) παρόλο που είναι ιδιαίτερα διαδεδομένο ορυκτό Λιθίου είναι χαμηλής οικονομικής αξίας. Ο Πεταλίτης, ο Ευκρίτης ( $\text{LiAlSiO}_4$ ) και ο Λεπιδόλιθος ( $\text{KLi}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ ) είναι σπανιότερα ορυκτά του Λιθίου. Τα κοιτάσματα Πηγματίτη συναντώνται σε μεγάλα γεωλογικά βάθη ενώ η μορφή τους είναι φυλλώδης.

Deposit	Li (Mt)
Greenbushes, Australia	0.85
Jiajika, China	0.48
Bessemer City, USA	0.42
Manono–Kitolo, DRC	0.33
Kings Mountain, USA	0.32
Kamativi, Zimbabwe	0.28
Barkam, Zimbabwe	0.22
Vishnyakovskoe, Russia	0.21
Karibib, Namibia	0.15
Tanco, Canada	0.14
James Bay (Lithium One), Canada	0.13
Quebec Lithium, Canada	0.11
Mt Cattlin, Australia	0.09
Bikita, Zimbabwe	0.06
Fl, Canada	0.03
Thor, Canada	0.02
Violet, Canada	0.01
Ullava Länttä, Finland	0.01
Aracuai (Cachoeira), Brazil	0.01
Nama Creek, Canada	0.01
Total	3.89

Εικόνα 1: Εκτιμώμενοι πόροι Λιθίου (Mt Li) σε κοιτάσματα Πηγματίτη ανά τον κόσμο.

### Δεξαμενές Άλμης

Το Λίθιο μπορεί να απομονωθεί τόσο από ορυκτά όσο και από την άλμη. Η εξόρυξή του από τα ορυκτά είναι ταχύτερη αλλά πιο ακριβή λόγω της δυσκολίας στον καθαρισμό του. Από την άλμη απομονώνεται πιο εύκολα αλλά απαιτεί περισσότερο χρόνο. Μέχρι τη δεκαετία του 1990 η κύρια πηγή Λιθίου ήταν το ορυκτό, αλλά καθώς ήταν οικονομικότερη η άλμη, στράφηκαν πλέον εκεί. Οι περισσότερες δεξαμενές άλμης, πλούσιες σε Λίθιο, βρίσκονται σε πρόσφατα έγκλειστες γεωλογικές λεκάνες περιέχοντας ιζώδεις ατμούς, οι οποίοι έχουν παραχθεί εξαιτίας υψηλών ταχυτήτων εξάτμισης σε συνδυασμό με ιζηματοποίηση. Στην άλμη το Λίθιο είναι με τη μορφή του Χλωριούχου Λιθίου. Το Χλωριούχο Λίθιο που παράγεται σήμερα, εξάγεται από τις αλμυρές λίμνες της Χιλής (Salar de Atacama), της Αργεντινής (Salar de Hombre Muerto) και της Νεβάδας (Silver Peak or Clayton Lake).

Τα υπόγεια αλμυρά νερά που περιέχουν άλατα Λιθίου, αντλούνται σε τεχνητές πισίνες και αφήνονται να εξατμιστούν για 12-18 μήνες. Ο χρόνος εξάτμισης εξαρτάται από τη σύστασή τους στα διάφορα άλατα, Χλωριούχο Λίθιο ( $\text{LiCl}$ ), Χλωριούχο Νάτριο ( $\text{NaCl}$ ), Χλωριούχο Κάλιο ( $\text{KCl}$ ), Χλωριούχο Μαγνήσιο ( $\text{MgCl}_2$ ). Για να φτάσει το Λίθιο, από την άλμη, σε επίπεδο καθαρότητας 99,5% πρέπει να αφαιρεθούν τα άλατα των άλλων μετάλλων. Στη λίμνη της Χιλής η αναλογία του Μαγνησίου προς το Λίθιο, είναι 5:1 ενώ στη Βολιβία 21:1. Δηλαδή έχει 4 φορές υψηλότερη συγκέντρωση Μαγνησίου. Η απομόνωσή του είναι μια δύσκολη διαδικασία και ο πιο οικονομικός τρόπος ως τώρα είναι με τη χρήση ασβεστόλιθου. Στο τέλος της διεργασίας το Λίθιο μετατρέπεται σε Ανθρακικό Λίθιο ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ),



στη μορφή δηλαδή που χρησιμοποιείται στη βιομηχανία. Κρυώνει για 2 ώρες και μεταφορτώνεται για πώληση.

Εκτιμάται ότι τα αποθέματα Λιθίου στον πλανήτη αξίζουν τα 58 εκατομμύρια. Από αυτά τα 11 εκατομμύρια προέρχονται από την άλμη. 5,4 εκατομμύρια βρίσκονται στη Βολιβία, 3 εκατομμύρια στη Χιλή, 2 εκατομμύρια στην Αργεντινή και 1 εκατομμύρια στην Κίνα. Τα αποθέματα της Αμερικής έχουν πέσει πολύ. [1], [2], [3], [4], [5], [6], [7], [8]



Εικόνα 2: Λίμνη Σαλαρ, στρώμα αλατιού, κάτω από το οποίο και σε βάθος 65m βρίσκεται μια δεξαμενή άλμης πλούσια σε Λίθιο.



Εικόνα 3: Πηγές Λιθίου στον γεωγραφικό χάρτη, Πηγματίτη (τετράγωνο) και άλμης (σταυρός).

## 2. ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ ΛΙΘΙΟΥ

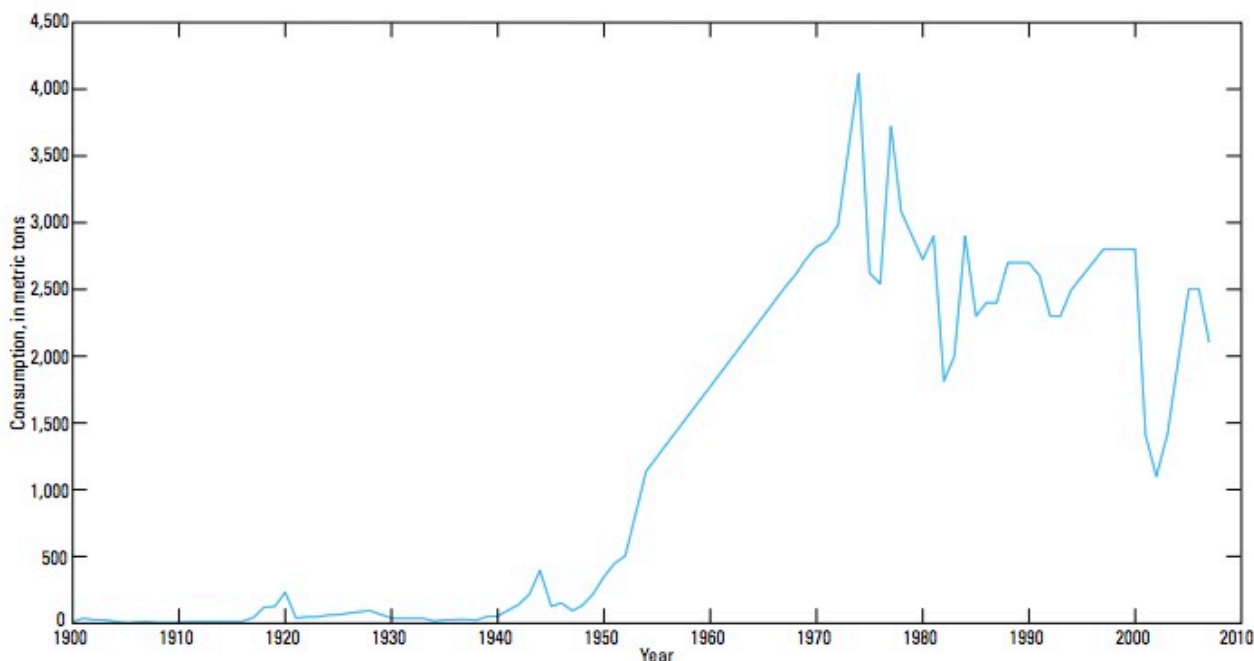
Μία μπαταρία αποτελείται από ένα ή περισσότερα ηλεκτροχημικά κελιά τα οποία μετατρέπουν την αποθηκευμένη χημική ενέργεια σε ηλεκτρική ενέργεια. Αυτού του είδους οι μπαταρίες έχουν γίνει η πηγή ενέργειας για πολλές οικιακές και βιομηχανικές συσκευές.

Γενικά οι μπαταρίες διακρίνονται στις πρωτεύουσες μπαταρίες και στις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες. Επιπλέον, ανάλογα με τη σύνθεσή τους διακρίνονται σε:

- (i) μπαταρίες μολύβδου-οξέος
- (ii) μπαταρίες νικελίου-καδμίου (Ni-Cd)
- (iii) μπαταρίες νικελίου-μεταλλικού υδριδίου (NiMH)
- (iv) μπαταρίες ιόντων λιθίου (LIBs) [9]

### 2.1 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ ΚΑΙ ΑΝΑΓΚΑΙΟΤΗΤΑ ΧΡΗΣΗΣ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ ΛΙΘΙΟΥ

Από τη δεκαετία του 1900, η μπαταρία έχει επηρεάσει τόσο την οικονομία όσο και την κοινωνία, καθώς από τότε στις Ηνωμένες Πολιτείες έχει καταγραφεί εμφανής κατανάλωση Λιθίου. Σημαντική χρήση του Λιθίου ξεκίνησε τη δεκαετία του 1950. Το κίνητρο για την ανάπτυξη μίας νέας τεχνολογίας μπαταριών βασισμένη στο μέταλλο Λίθιο στην κάθοδο, οφείλεται αρχικά στο γεγονός ότι το Λίθιο είναι το πιο ηλεκτροθετικό (-3.04 V σε σχέση με το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου), καθώς και το ελαφρύτερο (ισοδύναμο βάρος  $M$  6,94 g mol<sup>-1</sup>, και ειδικό βάρος 0.53 gcm<sup>-3</sup>) μέταλλο, διευκολύνοντας έτσι τον σχεδιασμό συστημάτων αποθήκευσης υψηλής ενεργειακής πυκνότητας. Το πλεονέκτημα στη χρήση Li μετάλλου επιδείχθηκε για πρώτη φορά το 1970 με τη κατασκευή πρωτογενών κελιών μπαταρίας Λιθίου (μη επαναφορτιζόμενων). Χάρη στη μεγάλη τους χωρητικότητα καθώς και στον ρυθμό αποφόρτισής τους, οι μπαταρίες αυτές χρησιμοποιήθηκαν ευρέως σε διάφορες εφαρμογές, παραδείγματος χάρι ως τροφοδότες ενέργειας σε ρολόγια, αριθμομηχανές καθώς και σε ιατρικά μηχανήματα. Την ίδια περίοδο, εμφανίστηκε η αντίδραση πολλών ανόργανων ενώσεων με αλκαλικά μέταλλα, με αναστρέψιμο τρόπο. Η ανακάλυψη αυτή ήταν σπουδαίας σημασίας, καθώς οδήγησε στην ανάπτυξη επαναφορτιζόμενων μπαταριών Λιθίου υψηλής ενέργειας.



Εικόνα 4: Διάγραμμα κατανάλωσης Λιθίου στις Ηνωμένες Πολιτείες από το έτος 1900 έως το 2007.

Το 2007 και το 2008 εκτιμήθηκε ότι 25.400 μετρικοί τόνοι (t) Λιθίου χρησιμοποιήθηκαν παγκοσμίως σε ποικίλες εφαρμογές. Λόγω της γενικότερης ύφεσης της οικονομίας σε παγκόσμιο επίπεδο, η συνολική χρήση Λιθίου το 2009 μειώθηκε σε περίπου 18.000t. Ιδιαίτερης σημασίας είναι το γεγονός ότι η χρήση του Λιθίου στις μπαταρίες μειώθηκε κατά περίπου 2.062 τόνους ή αλλιώς 35% μεταξύ των ετών 2008 και 2009. Η χρήση του Λιθίου στις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες αυξήθηκε από το μηδέν, που ήταν το έτος 1991, έως και 80% το 2007, ενώ το 1992 ήταν η πρώτη φορά όπου οι μπαταρίες Νικελίου-Καδμίου και Νικελίου-μεταλλικού Υδριδίου (NiMH) άρχισαν να αντικαθίστανται από αυτές των ιόντων Λιθίου . [10], [11], [9]

End-use	2007	2008	2009
World market share:			
Ceramics and glass	18%	31%	30%
Batteries	25%	23%	21%
Lubricating greases	12%	10%	10%
Pharmaceuticals and polymers	7%	7%	7%
Air conditioning	6%	5%	5%
Primary aluminum (alloying)	4%	3%	3%
Other	28%	21%	24%
World production, in metric tons of contained lithium	25,400	25,400	18,000

Εικόνα 5: Παγκόσμια κατανάλωση του Λιθίου σε διάφορες εφαρμογές, έτη 2007 – 2009.

Μέχρι το 2010, η κυρίαρχη τεχνολογία μπαταριών που τροφοδοτεί τα πειραματικά ηλεκτρικά οχήματα είναι αυτή του NiMH. Οι μπαταρίες NiMH προσφέρουν αποδεδειγμένη απόδοση και έχουν

σχετικά καλή ενεργειακή πυκνότητα και θερμική σταθερότητα. Ωστόσο, οι μπαταρίες αυτές είναι μεγάλες, βαριές, ακριβές και απαιτούν πολύ χρόνο για να φορτιστούν σε σύγκριση με τις LIBs. Για τον λόγο αυτό από το 2008, το ενδιαφέρον κατευθύνθηκε προς τις μπαταρίες ιόντων Λιθίου ως εναλλακτική λύση, αν και η ασφάλεια, η μακροζωία και το κόστος τους ήταν ανασταλτικοί παράγοντες. Ο υψηλός λόγος της φόρτισης προς το βάρος του Λιθίου καθιστά τις LIBs πολύ ελαφρύτερες από τις μπαταρίες NiMH, οι οποίες πλέον είναι επιθυμητές για την τροφοδοσία των ηλεκτρικών οχημάτων. [10]

Σήμερα οι μπαταρίες ιόντων Λιθίου χρησιμοποιούνται για να τροφοδοτήσουν ένα τεράστιο φάσμα συσκευών, από αυτοκίνητα έως μικροτσιπ. Επειδή οι μπαταρίες είναι εγγενώς απλές στη δομή και στη λειτουργία, είναι εκπληκτικό ότι η ανάπτυξή τους έχει προχωρήσει πολύ πιο αργά συγκριτικά με άλλες ηλεκτρονικές εφαρμογές. Ως αποτέλεσμα συχνά αποτελούν τα βαρύτερα, πιο δαπανηρά και λιγότερο οικολογικά μέρη οποιασδήποτε ηλεκτρονικής συσκευής. [9]

## 2.2 ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ ΙΟΝΤΩΝ ΛΙΘΙΟΥ

Η σημερινή ενεργειακή οικονομία που βασίζεται στα ορυκτά καύσιμα οδηγείται σε φθίνουσα πορεία εξαιτίας μιας σειράς παραγόντων, σημαντικότεροι των οποίων είναι η συνεχώς αυξανόμενη ζήτηση του πετρελαίου, η εξάντληση των μη ανανεώσιμων πόρων και η εξάρτηση από πολιτικά ασταθείς χώρες παραγωγής πετρελαίου. Μία ακόμα ιδιαίτερη ανησυχία σχετικά με τα ορυκτά καύσιμα, συνδέεται με τις εκπομπές CO<sub>2</sub>, οι οποίες αυξάνονται με σταθερό ρυθμό. Η δραματική αύξηση των εκπομπών CO<sub>2</sub> τα τελευταία 30 χρόνια, έχει ως αποτέλεσμα την άνοδο της θερμοκρασίας προκαλώντας καταστροφικές συνέπειες σε παγκόσμιο επίπεδο. Επομένως η αντικατάσταση των ορυκτών πόρων με άλλες μορφές πηγών ενέργειας είναι επείγουσα. Το ζήτημα του CO<sub>2</sub> και η επακόλουθη ατμοσφαιρική ρύπανση σε μεγάλες αστικές περιοχές μπορούν να επιλυθούν μόνο με την αντικατάσταση των οχημάτων με κινητήρα εσωτερικής καύσης (ICE) με ιδανικά οχήματα με μηδενικές εκπομπές ρύπων, δηλαδή ηλεκτρικά οχήματα (EVs) ή οχήματα περιορισμένων εκπομπών, δηλαδή τα υβριδικά ηλεκτροκίνητα οχήματα (HEV) ή/και τα ηλεκτροκίνητα οχήματα (PHEVs). Αλλά και η βελτίωση της απόδοσης των θερμικών (MEK) κινητήρων μπορεί να επιτευχθεί με την χρήση μεγαλύτερων μπαταριών (σε συνδυασμό με ηλεκτρικά κυκλώματα 48V) για την αποθήκευση ενέργειας που ανακτάται κατά το φρενάρισμα, η οποία αποδίδεται κατά την εκκίνηση ή επιτάχυνση του οχήματος με βοηθητικούς, ως προς την MEK, ηλεκτροκίνητες ή/και συστήματα START/STOP.

Ηλεκτροχημικά συστήματα, όπως οι μπαταρίες και οι πυκνωτές, που μπορούν αποτελεσματικά να αποθηκεύουν και να παράγουν ενέργεια είναι ικανοί να αντικαταστήσουν τους ορυκτούς πόρους. Οι μπαταρίες ιόντων Λιθίου θεωρούνται πηγές ενέργειας για βιώσιμες μεταφορές, επειδή όχι μόνο ευνοούν μία οικολογική μεταφορά χωρίς εκπομπές ρύπων, αλλά και η απόδοσή τους είναι αν όχι καλύτερη, τουλάχιστον παρόμοια με αυτή των βενζινοκίνητων οχημάτων. [12]

Οι μπαταρίες ιόντων Λιθίου είναι επαναφορτιζόμενα κελιά υψηλής ενεργειακής πυκνότητας. Αποτελούνται από μία γκάμα πολύτιμων μετάλλων όπως τα Cu, Al, Fe, Li, Co, Mn και Ni. Ενώ από κατασκευαστικής πλευράς διαθέτουν ένα θετικό ηλεκτρόδιο στο οποίο χρησιμοποιείται το LiCoO<sub>2</sub> (ως ενεργό υλικό) και ένα αρνητικό ηλεκτρόδιο στο οποίο χρησιμοποιούνται άνθρακας, οργανικοί διαλύτες και ηλεκτρολύτες. Τα δύο ηλεκτρόδια διαχωρίζονται με ένα αδρανές μονωτικό στρώμα. Οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στα δύο αυτά ηλεκτρόδια μπορούν να εκφραστούν ως εξής:



Η αντίδραση της καθόδου:



Η αντίδραση της ανόδου:



Όπου η κατεύθυνση της αντίδρασης προς τα εμπρός προκαλεί την φόρτιση του κελιού, ενώ το αντίστροφο την αποφόρτιση του.

Οι μπαταρίες ιόντων Λιθίου έχουν τα ακόλουθα πλεονεκτήματα έναντι άλλων μπαταριών (παραδείγματος χάρι η επαναφορτιζόμενη μπαταρία νικελίου-καδμίου (Ni-Cd)):

(i) Υψηλές επιδόσεις των ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων τους, όπως:

(α) Υψηλή ενεργειακή πυκνότητα (~ 120 Wh / kg).

(β) Υψηλή τάση της μπαταρίας (ο μέσος όρος της τάσης των μπαταριών ιόντων Λιθίου είναι 3,6 V, η οποία είναι 3 φορές μεγαλύτερη από αυτή της μπαταρίας Ni-Cd ή της μπαταρίας νικελίου - μεταλλικού υδριδίου (Ni-MH)).

(γ) Μεγάλο κύκλο φόρτισης - εκφόρτισης (500-1000 κύκλοι).

(δ) Μεγάλο εύρος θερμοκρασιών (- 20 έως + 60 ° C).

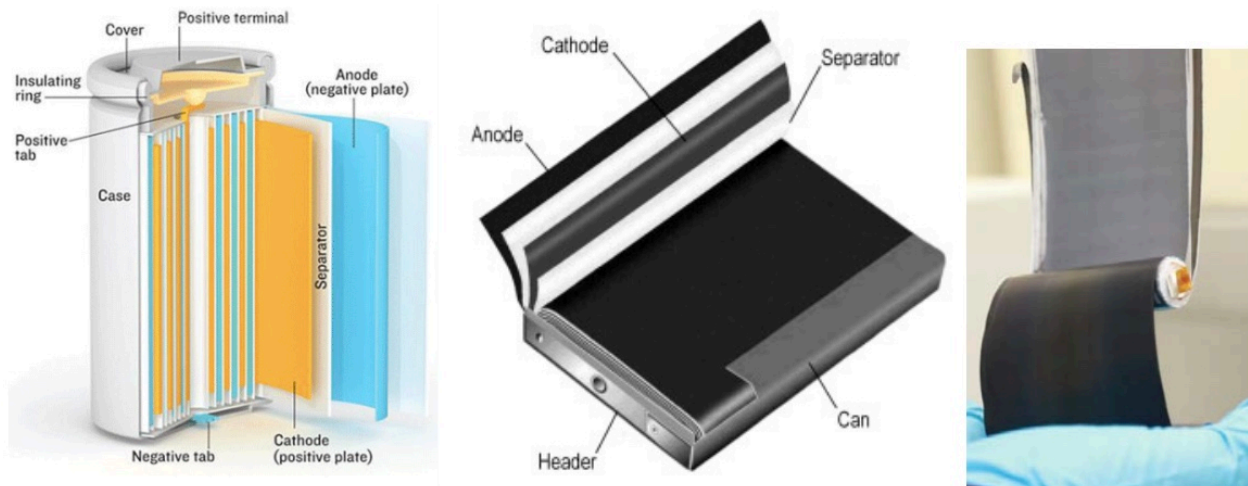
(ii) Είναι ασφαλείς και αποδεκτές στην χρήση τους, από περιβαλλοντικής απόψεως. Δεν προκαλείται ρύπανση καθώς δεν χρησιμοποιούνται επικίνδυνα υλικά, όπως ο μόλυβδος και το κάδμιο που χρησιμοποιούνται στις μπαταρίες Pb και Ni-Cd.

Λόγω αυτών των πλεονεκτημάτων, οι μπαταρίες ιόντων Λιθίου έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως σε φορητές ηλεκτρονικές συσκευές, συμπεριλαμβανομένων του ηλεκτρονικού υπολογιστή, της βιντεοκάμερας και του τηλεφώνου, από τότε που κυκλοφόρησαν στο εμπόριο το 1991. Η παραγωγή των μπαταριών ιόντων λιθίου πλησίασε τις 7 εκατομμύρια μονάδες στην Ιαπωνία το 1993, και η εκτιμώμενη κατανάλωση κατά το έτος 2000 κάλυπτε περίπου το 30% της αγοράς (οι μπαταρίες Ni-MH κάλυπταν περίπου το 50%, ενώ οι μπαταρίες Ni-Cd το 20%). [13]

### 2.3 ΔΟΜΗ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ ΙΟΝΤΩΝ ΛΙΘΙΟΥ

Σε αντίθεση με τις συμβατικές μπαταρίες, οι LIB δεν χρησιμοποιούν αντιδράσεις οξειδοαναγωγής για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Αντί αυτού, τα ιόντα λιθίου μετακινούνται μεταξύ της ανόδου και της καθόδου, αναγκάζοντας τα ηλεκτρόνια να κινούνται μαζί τους. Από δομικής πλευράς, ένα κελί LIB αποτελείται κυρίως από μία κάθοδο, μία άνοδο, έναν ηλεκτρολύτη και ένα διαχωριστικό. Εκτός από αυτά τα βασικά, η μπαταρία έχει επίσης ένα προστατευτικό μεταλλικό περίβλημα, ένα πλαστικό κάλυμμα και μία ηλεκτρονική μονάδα ελέγχου.





Εικόνα 6: Δομή κελιού μπαταρίας ιόντων Λιθίου.

### ΑΝΟΔΟΣ

Το ενεργό υλικό της ανόδου στις περισσότερες μπαταρίες του εμπορίου είναι συνήθως ο Άνθρακας. Πρακτικά, το ενεργό υλικό συνδέεται σε μια πλάκα χαλκού χρησιμοποιώντας ως συνδετικό μέσο κάποιο πολυμερές.

### ΚΑΘΟΔΟΣ

Ο αγωγός της καθόδου είναι κατασκευασμένος από αλουμίνιο, όμως το ενεργό υλικό εμφανίζει πολύ μεγαλύτερη ποικιλία σε σχέση με την άνοδο. Σε αντίθεση με τις πρωτογενείς μπαταρίες Λιθίου (PLB), όπου το ενεργό υλικό της καθόδου είναι το μεταλλικό Λίθιο, στις LIBs του εμπορίου χρησιμοποιούνται διάφορα είδη υλικών καθόδου. Πάντα πρόκειται για κάποιο υλικό που περιέχει και Λίθιο, συνήθως οξείδιο, παρουσιάζει όμως μεγάλη ποικιλία στη σύνθεση του. Οι πιο συνηθισμένες επιλογές είναι το οξείδιο του Λιθίου -Κοβαλτίου ( $\text{LiCoO}_2$ ), το οξείδιο του Λιθίου -Μαγγανίου ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ), το οξείδιο του Λιθίου - Νικελίου ( $\text{LiNiO}_2$ ), το οξείδιο του Λιθίου -Βαναδίου ( $\text{LiV}_2\text{O}_4$ ), το  $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$  και το  $\text{LiFePO}_4$ .

Το  $\text{LiFePO}_4$  αποτελεί την πιο πρόσφατη προσθήκη στα υλικά καθόδου. Ωστόσο το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο υλικό καθόδου είναι το  $\text{LiCoO}_2$ , λόγω της καλής απόδοσής του όσον αφορά την υψηλή ενεργειακή πυκνότητα και την ανθεκτικότητα του.

### ΣΥΝΔΕΤΙΚΑ

Τα ενεργά υλικά των ηλεκτροδίων αποτελούνται από κοκκώδη υλικά και συνδέονται επάνω στις πλάκες μέσω συνδετικού υλικού. Λόγω των συνθηκών που επικρατούν μέσα σε μία μπαταρία, το συνδετικό υλικό πρέπει να είναι ανθεκτικό τόσο στη θερμότητα όσο και στην ηλεκτρική ενέργεια. Το συνδετικό υλικό που χρησιμοποιείται συνήθως είναι φθοριούχο πολυβινυλιδένιο (PVDF), που προτιμάται λόγω των θερμοανθεκτικών και μη αντιδραστικών ιδιοτήτων του.

### ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

Για να γίνει δυνατή η μεταφορά των ιοντικών στοιχείων μεταξύ των ηλεκτροδίων απαιτείται η ύπαρξη ενός ηλεκτρολύτη. Οι ηλεκτρολύτες λειτουργούν ως ένα υλικό μέσω του οποίου τα ιόντα διαχέονται από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο, μετατρέποντας έτσι τη χημική ενέργεια σε ηλεκτρική ενέργεια. Ο ηλεκτρολύτης είναι ένα οργανικό υγρό με διαλελυμένες ουσίες. Πιθανά άλατα ηλεκτρολυτών είναι τα  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  ή  $\text{Li}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ . Ωστόσο, το  $\text{LiPF}_6$  είναι με διαφορά ο πιο δημοφιλής ηλεκτρολύτης. Επειδή η τάση ενός κελιού ιόντων  $\text{Li}$  ( $\sim 3.6 \text{ V}$ ) είναι υψηλότερη από αυτήν της ηλεκτρόλυσης του νερού ( $1,23 \text{ V}$  στους  $25^\circ \text{ C}$ ), είναι απαραίτητος ένας μη υδατικός διαλύτης. Έτσι, χρειάζονται διαλύτες με υψηλές διηλεκτρικές σταθερές.

Ο ηλεκτρολύτης, επίσης, πρέπει να περιέχει άλατα Λιθίου προς ιοντική αγωγιμότητα. Οι συνήθεις διαλύτες είναι το ανθρακικό προπυλένιο (PC), το ανθρακικό αιθυλένιο (EC) και το διμεθυλοσουλφοξείδιο (DMSO), οι οποίοι είναι ικανοί να διαλύσουν αρκετά άλατα Λιθίου.

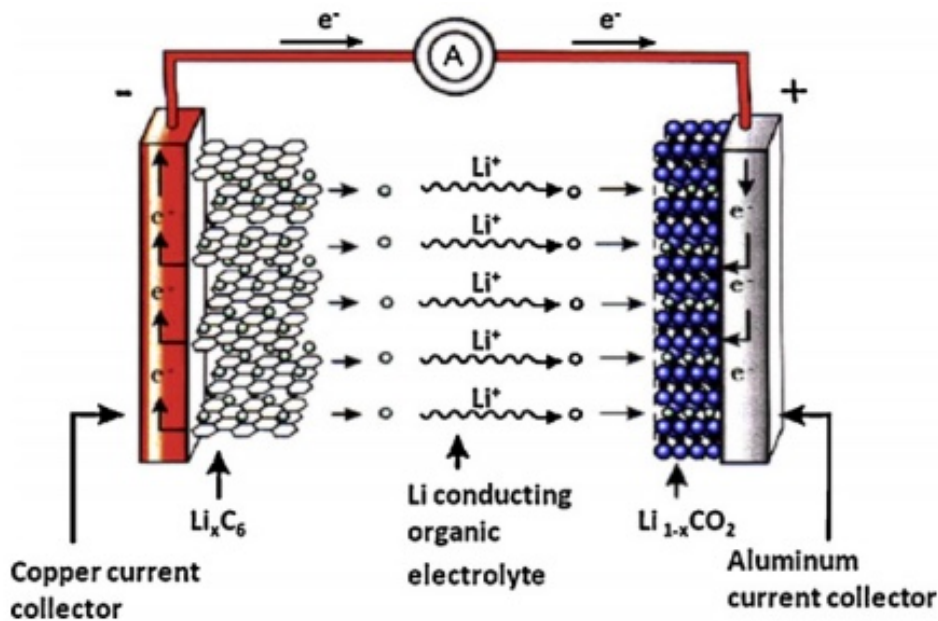
### ΔΙΑΧΩΡΙΣΤΙΚΟ

Το διαχωριστικό διατηρεί μια ομοιόμορφη απόσταση μεταξύ της ανόδου και της καθόδου και εμποδίζει το βραχυκύκλωμα που μπορεί να προκληθεί από την άμεση επαφή των ηλεκτροδίων. Η μορφή του διαχωριστικού μοιάζει με ένα μικροπορώδες φιλμ, το οποίο συνήθως είναι κατασκευασμένο από πολυμερή, όπως πολυαιθυλένιο (PE) ή πολυπροπυλένιο (PP). Το διαχωριστικό λειτουργεί επίσης ως μέσο ασφαλείας, καθώς αν ένα κελί υπερθερμανθεί, τότε η πορώδης μεμβράνη λιώνει και απομονώνει τα ηλεκτρόδια, ώστε να μην έρθουν σε επαφή μεταξύ τους.

Όσον αφορά την δομή των LIBs, ανθρακικά υλικά με ή χωρίς γραφίτη χρησιμοποιούνται σε μεγάλο βαθμό ως υλικά ανόδου, με PVDF ως το μέσο σύνδεσης τους στην πλάκα χαλκού. Το στρώμα χαλκού που συνδέεται με το ενεργό υλικό της ανόδου έχει πάχος  $14 \mu\text{m}$  και μήκος  $0.21 \text{ m}$ . Τα διαχωριστικά σχηματίζονται από μία πολυστρωματική δομή πολυαιθυλενίου και πολυπροπυλενίου και ο ηλεκτρολύτης αποτελείται συνήθως από ανθρακικό αιθυλένιο, αιθύλ, διμεθύλ, διαιθύλ και μεθυλαιθύλ ανθρακικά και  $\text{LiPF}_6$  ως ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Το υλικό καθόδου περιέχει  $\text{LiCoO}_2$  ή  $\text{Li}_1 + x\text{Mn}_2\text{O}_4$ , άνθρακα και PVDF ως συνδετικό υλικό επικαλυμμένο από ένα φύλλο αλουμινίου. Το υλικό της ανόδου περιέχει άνθρακα και PVDF επικαλυμμένο από ένα φύλλο χαλκού.

Παρά το γεγονός ότι οι LIB μπορεί να διαφέρουν ανάλογα τον κατασκευαστή, την εφαρμογή, τα υλικά καθόδου και το σχήμα, ωστόσο η λειτουργία φόρτισης και εκφόρτισης των μπαταριών παραμένει παρόμοια σε κάθε μπαταρία. Για μία μπαταρία ιόντων Λιθίου με  $\text{LiCoO}_2$  ως υλικό καθόδου, οι διαδικασίες φόρτισης και εκφόρτισης γίνονται σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση [9]:





Εικόνα 7: Σχηματική απεικόνιση δομής κελιού μπαταρίας ιόντων Λιθίου.

## 2.4 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΚΑΙ ΕΙΔΗ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ

Τα διάφορα είδη μπαταριών Λιθίου, χρησιμοποιούνται ευρέως σε φορητές ηλεκτρονικές συσκευές, όπως PDA, ρολόγια, βιντεοκάμερες, ψηφιακές φωτογραφικές μηχανές, φορητοί υπολογιστές BIOS, συσκευές επικοινωνίας, και τηλεχειριστήρια κλειδώματος αυτοκινήτων. Οι μπαταρίες που αποτελούνται από μεταλλικό Λίθιο και δεν επαναφορτίζονται, είναι μικρές σε μέγεθος και τροφοδοτούν ρολόγια, φορητούς υπολογιστές και μικρές ιατρικές συσκευές. Αυτού του είδους οι μπαταρίες ονομάζονται και πρωτογενείς και παρέχουν μεγαλύτερη ισχύ ανά μονάδα βάρους, από ότι οι μπαταρίες ιόντων Λιθίου (που ονομάζονται δευτερογενείς μπαταρίες). Οι μπαταρίες ιόντων Λιθίου χρησιμοποιούν ενώσεις Λιθίου, οι οποίες είναι πολύ πιο σταθερές (λιγότερο πιθανό να οξειδωθούν) από το στοιχειακό Λίθιο που χρησιμοποιείται στις μπαταρίες Λιθίου.

Υπάρχουν πολλοί τύποι μπαταριών ιόντων Λιθίου. Οι περισσότεροι από αυτούς δεν ανήκουν σε κάποια συγκεκριμένη κατηγορία αλλά κατασκευάζονται ειδικά για κάποια συγκεκριμένη ηλεκτρονική συσκευή, ανάλογα με τις απαιτήσεις της. Οι τύποι των μπαταριών ιόντων Λιθίου μπορούν να ταξινομηθούν ανάλογα με την χημεία της μπαταρίας και την μορφή της. Η μεγάλη διαφορά μεταξύ των μπαταριών για την τροφοδότηση ηλεκτρονικών συσκευών από αυτές που τροφοδοτούν τα ηλεκτρικά οχήματα είναι το μέγεθος.

Οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες ιόντων Λιθίου μπορούν να ταξινομηθούν ανάλογα με την εξωτερική μορφή των κελιών τους σε μπαταρίες:

- *Κυλινδρικών κελιών*, τα οποία είναι τα συνηθέστερα σε εφαρμογές όπως η ασύρματη επικοινωνία, οι φορητοί υπολογιστές, τα βιοϊατρικά εργαλεία και τα ηλεκτρικά εργαλεία.
- *Πρισματικών κελιών*, τα οποία αναπτύχθηκαν νωρίς τη δεκαετία του 1990, ποικίλουν όσον αφορά το μέγεθος και την χωρητικότητα, και κατασκευάζονται για ηλεκτρονικές συσκευές, όπως τα κινητά τηλέφωνα.
- *Κυψελωδών κελιών*, τα οποία εισήχθησαν στην αγορά το 1995, προσαρμόζονται στις ακριβείς διαστάσεις της ηλεκτρονικής συσκευής και μπορούν εύκολα να συναρμολογηθούν σε μονάδες μπαταρίας. [11]

Σήμερα η κυρίαρχη χρήση των LIBs είναι η τροφοδοσία ενέργειας των επόμενης γενιάς υβριδικών ηλεκτρικών οχημάτων (HEV) καθώς και των υβριδικών ηλεκτρικών οχημάτων plug-in (PHEVs). Ενώ η πρωτογενής μπαταρία Λιθίου εισήχθη στην αγορά περίπου 35 χρόνια πριν, εισήχθησαν LIBs πριν από λιγότερο από 20 χρόνια και έχουν βιώσει μια εξέλιξη στην τεχνολογία και το μερίδιο αγοράς λόγω της εξέχουσας απόδοσής τους και των περιβαλλοντικών τους πλεονεκτημάτων. [9]

Η προηγούμενη γενιά υβριδικών ηλεκτρικών οχημάτων (HEV), όπως τα Toyota Prius και Ford Fusion Hybrid, τροφοδοτούνταν από κινητήρες εσωτερικής καύσης με σχετικά μικρές μπαταρίες Νικελίου - μεταλλικού Υδριδίου (Ni-MH). Οι μπαταρίες ιόντων Λιθίου (Li-ion) χρησιμοποιούνται σε plug-in υβριδικά ηλεκτρικά οχήματα (PHEV) όπως τα Chevrolet Volt, Ford C-Max Energi και Volkswagen e-Golf και σε ηλεκτρικά οχήματα μπαταρίας (BEV) όπως τα Nissan Leaf και Ford Focus Electric. Οι μπαταρίες ιόντων Λιθίου είναι ελαφρύτερες, λιγότερο ογκώδεις, πιο ενεργειακά αποδοτικές και λιγότερο δαπανηρές από τις μπαταρίες Ni-MH για όγκους παραγωγής μεγαλύτερους από 300.000 μονάδες ετησίως. [1]

Automobile manufacturer	Vehicle name (type)	Date of introduction	Comments
Audi	E-Tron (pure electric)	2013	Concept sports car. Lithium-ion battery powered motor on each wheel.
BYD (China)	E6 (pure electric)	2010	Currently being tested by Shenzhen Taxi Co. Iron-based lithium-ion battery. About \$43,000 retail (before 20 percent government subsidy).
BMW	Mega City (pure electric)	2013	Planning stage.
Chrysler	Fiat 500EV (pure electric)	2012	Lithium-ion battery pack. Estimated range 80-100 miles. Expect to use U.S.-produced battery.
Ford	Ford Fusion BEV (pure electric)	2011	Currently testing concept cars. Lithium-ion battery pack. Capacity of 23 kWh and a range of up to 75 miles. Charging the batteries will take between 6 and 8 hours, using a household 230-V electricity supply.
General Motors	Chevrolet Volt (pure electric)	2011	Concept car exists. Powered by lithium-ion battery pack, which will be manufactured in the United States.
Honda	FCX Clarity (fuel cell)	2010	Hydrogen-powered fuel cell. Lithium-ion battery for supplemental power.
Hyundai	Blue-Will (plug-in hybrid)	2012	Lithium-ion battery powered.
Mercedes Benz	SLS AMG (pure electric)	2013	Concept sports car. Hydrogen fuel cell plus lithium-ion battery.
Nissan	LEAF (plug-in hybrid)	2012	May 26, 2010, broke ground for: Auto plant 150,000-vehicle-per-year capacity. Lithium-ion battery plant 200,000 unit-per-year capacity.
Tesla	Roadster (pure electric)	2008	Currently marketing electric automobiles. Lithium-ion battery pack (liquid cooled); 900 pounds, storing 56 kWh of electric energy, delivering 215 kW of electric power
Toshiba-Mitsubishi JV	Unspecified	unspecified	Hopes to sell lithium-ion batteries for future Mitsubishi Motors vehicles.
Toyota	Prius-PHV (plug-in hybrid)	2010	Test program, 500 vehicles placed worldwide. First generation lithium-ion battery. Maximum range (fully electric) = 13 miles. Maximum speed (fully electric) = 60 mph.
Volkswagen	e-Golf (pure electric)	2013	To be tested in 2011. Air-cooled 26.5 kW lithium-ion battery pack. Expect 93 miles on one charge.

Εικόνα 8: Στοιχεία αυτοκινήτων στα οποία χρησιμοποιούνται μπαταρίες ιόντων Λιθίου.

Οι περισσότερες μάρκες αυτοκινήτων έχουν εταιρική σχέση ή συγκεκριμένη συμφωνία με τους κατασκευαστές μπαταριών. Επιπλέον, κάθε κατασκευαστής μπαταρίας εξειδικεύεται σε ορισμένους



τύπους κελιών, σχεδιάζοντάς τα ώστε να πληρούν τις προδιαγραφές που προβλέπονται από κάθε κατασκευαστή αυτοκινήτων. Οι προδιαγραφές αυτές εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις επιδόσεις του εκάστοτε μοντέλου αυτοκινήτων. Κατά συνέπεια, υπάρχει ένα τεράστιο φάσμα σχετικά με τους διάφορους τύπους των μπαταριών. Οι κύριες διαφορές μεταξύ των μοντέλων μπαταριών EV είναι: η χημική σύσταση των κελιών, τα λειτουργικά χαρακτηριστικά της μπαταρίας, ο τύπος του κελιού, οι διαστάσεις της ολικής μονάδας της μπαταρίας, η ισχύς και η χωρητικότητα της μπαταρίας, αλγόριθμοι διαχείρισης της λειτουργίας της μπαταρίας, η επικοινωνία των συστημάτων διαχείρισης μπαταρίας - οχήματος και η τελική εξωτερική της μορφή.

*Χημεία Κελιού:* Η έννοια της "μπαταρίας ιόντων Λιθίου" αναφέρεται σε κάθε είδους μπαταρία, που ο μηχανισμός της περιλαμβάνει ιόντα Λιθίου για την μεταφορά των ηλεκτρονίων μεταξύ των ηλεκτροδίων. Ωστόσο, ανάλογα με τις επιθυμητές επιδόσεις της μπαταρίας, όπως η υψηλή ενεργειακή πυκνότητα, η υψηλή ισχύς, η ασφάλεια και η μεγάλη διάρκεια ζωής, η επιλογή των υλικών της ανόδου και της καθόδου Μερικά παραδείγματα χημικών κελιών είναι αυτά του γραφίτη, του οξειδίου του Μαγγανίου - Λιθίου (LMO), του Φωσφόρου Λιθίου Σιδήρου (LFP), του Κοβαλτίου Μαγγανίου Νικελίου (NMC), του Νικελίου Κοβαλτίου Αργιλίου (NCA), του οξειδίου του Λιθίου του Κοβαλτίου (LCO) και του οξειδίου του Λιθίου του Τιτανίου (LTO). Το καθένα από αυτά έχει τα δικά του χαρακτηριστικά. Οι τεχνολογίες στην αυτοκινητοβιομηχανία τα τελευταία χρόνια στρέφεται κυρίως στην χρήση των κελιών γραφίτη και NMC, αλλά εξακολουθούν να υπάρχουν πολλές εναλλακτικές λύσεις που χρησιμοποιούνται από τους εκάστοτε κατασκευαστές αυτοκινήτων. Οι μπαταρίες κατασκευάζονται προσθέτοντας στρώματα ηλεκτροδίων, ηλεκτρολύτη και διαχωριστή. Ο αριθμός των στρώσεων και το μέγεθος τους ορίζει τη συνολική χωρητικότητα της μπαταρίας.

*Χαρακτηριστικά Λειτουργίας:* Γνωρίζοντας ότι οι λειτουργικές ανάγκες κάθε οχήματος έχουν άμεση επίδραση στη διάρκεια ζωής και για να εξασφαλιστούν οι υψηλότερα συνθήκες ασφαλείας, οι κατασκευαστές των αυτοκινήτων πρόσθεσαν περιορισμούς όσον αφορά το επιτρεπόμενο όριο εκφόρτισης (DOD) αλλάζοντας τα όρια της τάσης ανάλογα με την επιθυμητή διάρκεια ζωής ή τις επιθυμητές επιδόσεις. Αυτοί οι πρόσθετοι περιορισμοί επηρεάζουν τη χωρητικότητα της μπαταρίας και ευρύνουν το φάσμα των ειδών των μπαταριών στην αγορά.

*Εξωτερική Μορφή Κελιού:* Όπως αναφέρθηκε και ανωτέρω, υπάρχουν τρεις διαφορετικοί τύποι σχήματος των κελιών : Κυλινδρικό κελί, Πρισματικό κελί και Κυψελώδες κελί.

*Διαστάσεις της μονάδας της μπαταρίας:* Τα κελιά ομαδοποιούνται σε μεγαλύτερες μονάδες. Και πάλι, βρίσκουμε μια τεράστια ετερογένεια στη διάταξη της κάθε μονάδας. Στην πραγματικότητα, η ποσότητα των κελιών ανά μονάδα διαφέρει μεταξύ των κατασκευαστών των αυτοκινήτων, μεταξύ των μοντέλων και ακόμη και για το ίδιο μοντέλο ενός ηλεκτρικού οχήματος. Στην πραγματικότητα, δύο διαφορετικές μονάδες κελιών μπαταρίας μπορούν να συγκατοικούν στην ίδια μπαταρία, όπως συμβαίνει με το VW e-golf.

*Ισχύς και Ενεργειακή Χωρητικότητα:* Οι μπαταρίες των EV, Plug-in υβριδικών ηλεκτρικών οχημάτων (PHEV) και των υβριδικών ηλεκτρικών οχημάτων (HEV) είναι αρκετά διαφορετικές, λαμβάνοντας υπόψη την ισχύ και την ενεργειακή χωρητικότητα. Συνήθως, οι μπαταρίες των EV έχουν ισχύ περίπου 24 kWh, των PHEV έχουν λιγότερο από 16 kWh, ενώ των HEV δεν υπερβαίνουν τα 5 kWh. Και πάλι όμως, η ισχύς ενός οχήματος εξαρτάται και από την απόδοση που προδιαγράφεται να έχει το κάθε μοντέλο αυτοκινήτου. Παρ' όλα αυτά, τα 80 kW είναι μια συνηθισμένη τιμή για ένα EV.

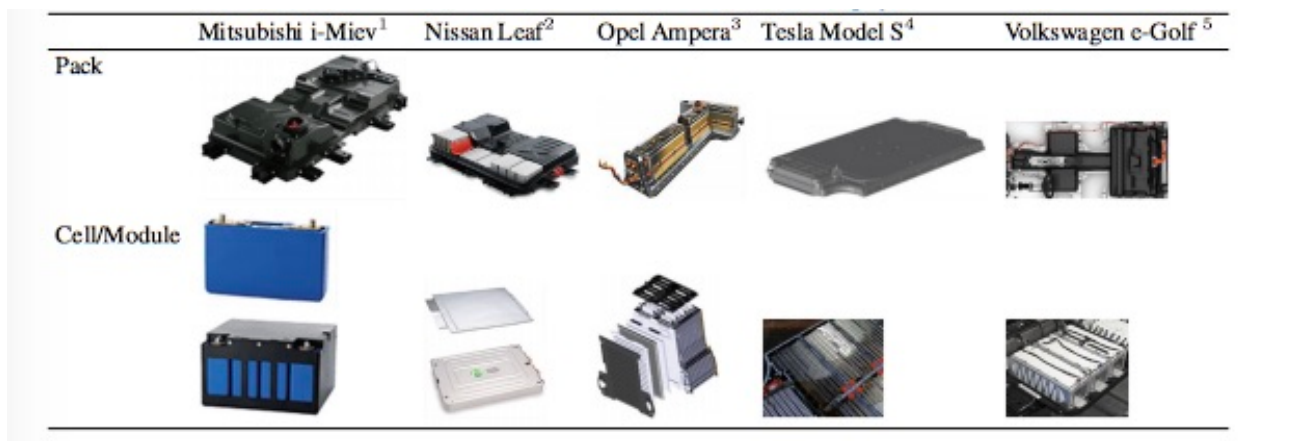
*Ψυκτικό σύστημα:* Οι υψηλές θερμοκρασίες επιταχύνουν την υποβάθμιση και τη γήρανση της μπαταρίας. Επομένως, η διαχείριση της θερμότητας αποτελεί βασική μέριμνα για τις μπαταρίες των EV. Σήμερα, οι κατασκευαστές αυτοκινήτων χρησιμοποιούν τρεις συνθήκες: τον εξαναγκασμένο

αέρα, την υγρή ψύξη και τη φυσική ψύξη. Αναμένονται νέες εναλλακτικές λύσεις στο κοντινό μέλλον, όπως χρήση υλικών αλλαγής φάσεων και υβριδικών σωλήνων θερμότητας, αλλά δεν έχουν εφαρμοστεί ακόμη. Ωστόσο, τα υγρά συστήματα ψύξης ποικίλουν όσον αφορά τον σχεδιασμό τους.

*Σύστημα Διαχείρισης Μπαταρίας:* Όλες οι μπαταρίες χρειάζονται από μία ηλεκτρονική μονάδα για τον έλεγχο των προαναφερθέντων παραμέτρων και την διασφάλιση της ασφάλειας και της λειτουργικότητας της κάθε μπαταρίας. Αυτό επιτυγχάνεται με την ύπαρξη συγκεκριμένου ηλεκτρονικού εξοπλισμού, τα συστήματα του οποίου ορίζονται από σύνθετους αλγορίθμους. Το σύστημα διαχείρισης της μπαταρίας συνδέεται με το αντίστοιχο σύστημα του αυτοκινήτου που είναι υπεύθυνο για τις υπόλοιπες λειτουργίες του οχήματος.

*Επικοινωνία Συστημάτων Ελέγχου :* Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, το σύστημα διαχείρισης της μπαταρίας συνδέεται με το γενικό σύστημα διαχείρισης των λειτουργιών ενός οχήματος, το οποίο ελέγχει τις υπόλοιπες παραμέτρους του. Αυτή η επικοινωνία επιτυγχάνεται μέσω ενός δικτύου ελέγχου (CAN). Παρόλο που όλοι οι κατασκευαστές αυτοκινήτων χρησιμοποιούν αυτού του είδους τη σύνδεση των συστημάτων διαχείρισης, ο καθένας ορίζει τα μηνύματα που ανταλλάσσονται μεταξύ των μπαταριών και του οχήματος με έναν συγκεκριμένο τρόπο. Ως εκ τούτου, τα μηνύματα για ένα μοντέλο μπαταρίας δεν είναι τα ίδια με αυτά που προσδιορίστηκαν σε κάποιο άλλο μοντέλο. Ωστόσο στο ίδιο μοντέλο οχήματος, οι μπαταρίες λειτουργούν ανεξάρτητα ενώ τα μηνύματα που στέλνουν είναι τα ίδια. Για τον λόγο αυτό πρέπει να προσδιοριστεί ένα στοιχείο που να υποδηλώνει ποιο μήνυμα προέρχεται από την κάθε μπαταρία.

*Συσκευασία και μορφή:* Όλα τα παραπάνω συσκευάζονται μαζί σχηματίζοντας μία και μόνο μονάδα μπαταρίας. Η μπαταρία πρέπει να βρει τη θέση της σε ένα όχημα μαζί με όλα τα άλλα εξαρτήματα του, γι' αυτόν το λόγο το σχήμα της ποικίλει από όχημα σε όχημα. Επομένως, υπάρχουν μπαταρίες σχήματος T, μπαταρίες που καταλαμβάνουν ολόκληρο το δάπεδο του οχήματος, μπαταρίες με δύο επίπεδα κ.λπ. Τέλος, η γήρανση της μπαταρίας είναι ένας άλλος παράγοντας που μεταβάλλεται και πρέπει να λαμβάνεται υπόψη. [14]



Εικόνα 9: Μοντέλα ηλεκτρικών οχημάτων και οι μονάδες μπαταριών τους.

## 2.5 ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ ΛΙΘΙΟΥ

Η ολοένα αυξανόμενη ενεργειακή ζήτηση για την τροφοδότηση ηλεκτρονικών ειδών ευρείας κατανάλωσης (CE) και ηλεκτρικών οχημάτων (EV) έχει ως αποτέλεσμα την αυξημένη χρήση μπαταριών, και κατά συνέπεια την μεγάλη παραγωγή επικίνδυνων μεταλλικών αποβλήτων. Θα χρειαζόταν 1,4 έως 3,0 κιλά Λίθιο ισοδύναμο (7,5 έως 16,0 κιλά ανθρακικού Λιθίου) για να



υποστηριχθεί ένα ταξίδι 40 μιλίων σε ένα ηλεκτρικό όχημα μέχρι να χρειαστεί η επαναφόρτισή του. Αυτό καθιστά την ανάγκη για εύρεση εναλλακτικών πηγών Λιθίου μεγάλης σημασίας.

Όπως γίνεται και με τα κοινά ηλεκτρονικά προϊόντα, έτσι και οι LIBs απορρίπτονται ως απόβλητα στο περιβάλλον στο τέλος του κύκλου ζωής τους. Το 2000, η παγκόσμια παραγωγή LIBs ανήλθε σε περίπου 500 εκατομμύρια κελιά μπαταρίας. Με βάση την κατανάλωση αυτή, τα απόβλητα LIB υπολογίζονται ετησίως σε 200-500 εκατομμύρια τόνους (MT), με περιεκτικότητα σε μέταλλο 5-15% κ.β. Co και 2-7% κ.β. Li. Κατά την περίοδο 2000-2010 η ετήσια παραγωγή LIBs αυξήθηκε κατά 800% σε όλο τον κόσμο. Τα Ηνωμένα Έθνη παρουσίασαν μία εκτιμώμενη συνολική παραγωγή συσκευών στις οποίες χρησιμοποιούνται LIBs και ανέρχεται σε 12,7 δισ. κινητών τηλεφώνων, 94,4 εκατ. φορητών υπολογιστών και 768,9 εκατομμύρια ψηφιακών φωτογραφικών μηχανών. Η Κίνα ως πλούσια και ταχέως αναπτυσσόμενη χώρα έχει καταστεί σημαντικός κατασκευαστής, καταναλωτής και προμηθευτής μπαταριών Λιθίου. Έρευνες με βάση τα δεδομένα της βιομηχανίας ηλεκτρικών οχημάτων, έδειξαν ότι το 2020 η ποσότητα και το βάρος των απορριμμάτων LIB μπορεί να ξεπεράσει τις 25 δισεκατομμύρια μονάδες και τους 500 χιλιάδες τόνους, αντίστοιχα.

Επομένως η ανακύκλωση και ανάκτηση των βασικότερων συστατικών των LIBs φαίνεται να είναι ένας ευεργετικός τρόπος για την πρόληψη της ρύπανσης του περιβάλλοντος και της ήδη αυξημένης κατανάλωσης πρώτων υλών. Οι σύγχρονες μέθοδοι ανακύκλωσης θεωρούνται από τις πιο επωφελείς δράσεις για τη βελτίωση του ποσοστού ανακύκλωσης των αποβλήτων. Δυστυχώς όμως, σε σχέση με άλλα κοινά στερεά απόβλητα, τα απορρίμματα LIBs αποτελούν μία πρόσφατη κατηγορία απορριμμάτων, γι' αυτό και σχεδόν όλες οι τεχνολογίες και διαδικασίες ανακύκλωσης ή ανάκτησης των στοιχείων παραμένουν σε εργαστηριακό επίπεδο.

Βασικός σκοπός της ανάπτυξης νέων τεχνολογιών προς ανακύκλωση μπαταριών Λιθίου, είναι η ανάκτηση πολύτιμων στοιχείων όπως το Κοβάλτιο (Co), το Νικέλιο (Ni), το Λίθιο (Li), ο χαλκός (Cu) και το αλουμίνιο (Al), κατά τρόπο που να είναι τόσο φιλικός όσο και κερδοφόρος προς το περιβάλλον. [9], [11]

## 2.6 ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΑΠΟ ΤΙΣ LIBs

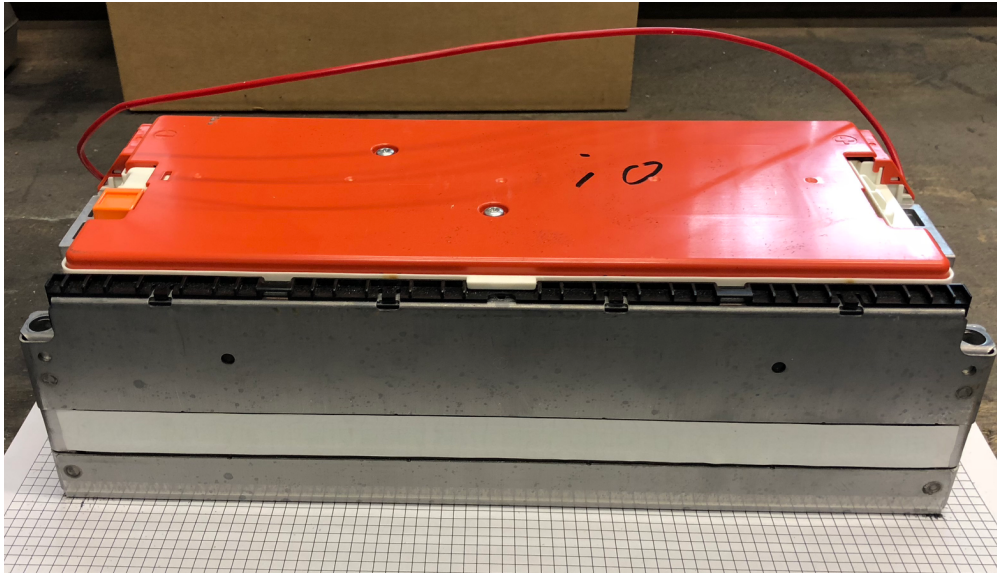
Οι έρευνες που έχουν γίνει έως σήμερα, κατά κύριο λόγο, αφορούν την ανάκτηση των στοιχείων του υλικού της καθόδου. Οι υδρομεταλλουργικές διεργασίες είναι οι πιο εκτεταμένες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται στην ανάκτηση των πολύτιμων μετάλλων από τα απορρίμματα των LIB. Οι διαδικασίες ανακύκλωσης τυπικά προεπεξεργάζονται τα LIBs με φυσικές τεχνικές όπως η μηχανικές, θερμικές, μηχανικοχημικές διεργασίες καθώς και διεργασίες διάλυσης. Στη συνέχεια, τα στοιχεία της μπαταρίας (όπως τα Ni, Co, Li) μπορούν να ανακτηθούν μέσω χημικών τεχνικών όπως είναι η εκχύλιση οξέων ή η βιοεκχύλιση, εκχύλιση με διαλύτη, χημική καταβύθιση και ηλεκτροχημικές διαδικασίες.

Ωστόσο οι υδρομεταλλουργικές μέθοδοι έχουν ως αποτέλεσμα την παραγωγή μεγάλου όγκου αποβλήτων οξέων / αλκαλίων, ιόντων βαρέων μετάλλων και οργανικών προϊόντων, τα οποία καθίστανται σοβαροί δευτερογενείς ρυπαντές. Επιπλέον, πέραν αυτών των διαδικασιών, η κάθοδος κάθε κελιού μπαταρίας πρέπει να διαχωρίζεται εκ των προτέρων με χειρωνακτική αποσυναρμολόγηση και στη συνέχεια να αφαιρούνται τα υλικά καθόδου από το φύλλο αλουμινίου. Και από οικονομικής αλλά και από υγιεινής σκοπιάς, η ανακύκλωση υλικών καθόδου είναι δύσκολο να αναπτυχθεί ευρέως, διότι η χειρωνακτική αποσυναρμολόγηση δεν είναι εφικτή για τη διαχείριση μιας τεράστιας ποσότητας απορριμμάτων μπαταριών ιόντων Λιθίου και οι χειριστές εκτίθενται άμεσα σε τοξικές πτητικές οργανικές ενώσεις (VOC).

Επί του παρόντος, η μόνη τεχνολογία ανακύκλωσης εμπορικών μπαταριών μεγάλου όγκου για την ανάκτηση του Κοβαλτίου και του Νικελίου, είναι αυτή που περιλαμβάνει αρχικά τη διαδικασία της τήξης και εν συνεχεία εκχύλιση και ανάκτηση με διαλύτη. Ένα μειονέκτημα αυτής της τεχνολογίας είναι η τεράστια κατανάλωση ενέργειας στο στάδιο της τήξης λόγω υψηλών θερμοκρασιών και ο απαιτούμενος εξοπλισμός ελέγχου της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Επιπλέον, δεν ανακτάται το Λίθιο και το Αλουμίνιο. Η μέθοδος η οποία χρησιμοποιείται σήμερα, από ερευνητικής άποψης, ανακτά όλα τα περισσότερα μέταλλα του ηλεκτροδίου των μπαταριών και αποφεύγει τα παραπάνω μειονεκτήματα είναι η εκχύλιση με οξέα. Σε ένα διάλυμα τα μέταλλα διαχωρίζονται ευκολότερα με τεχνικές ηλεκτροχημικές, καθίζησης ή εκχύλισης με διαλύτες. Έρευνες έχουν δείξει ότι μέσα εκχύλισης όπως τα  $H_2SO_4$ ,  $HCl$  και  $HNO_3$  έχουν ανακτήσει το Λίθιο και το Κοβάλτιο σε ποσοστό άνω του 99%. Παρ' όλα αυτά μέσω αυτής της διαδικασίας απελευθερώνονται ισχυρά όξινα τοξικά αέρια όπως  $Cl_2$ ,  $SO_3$  και  $NO_x$  και τα διαλύματα των αποβλήτων των οξέων είναι επιβλαβή για το περιβάλλον. [15], [16]

**ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ****1. ΑΠΟΣΥΝΑΡΜΟΛΟΓΗΣΗ**

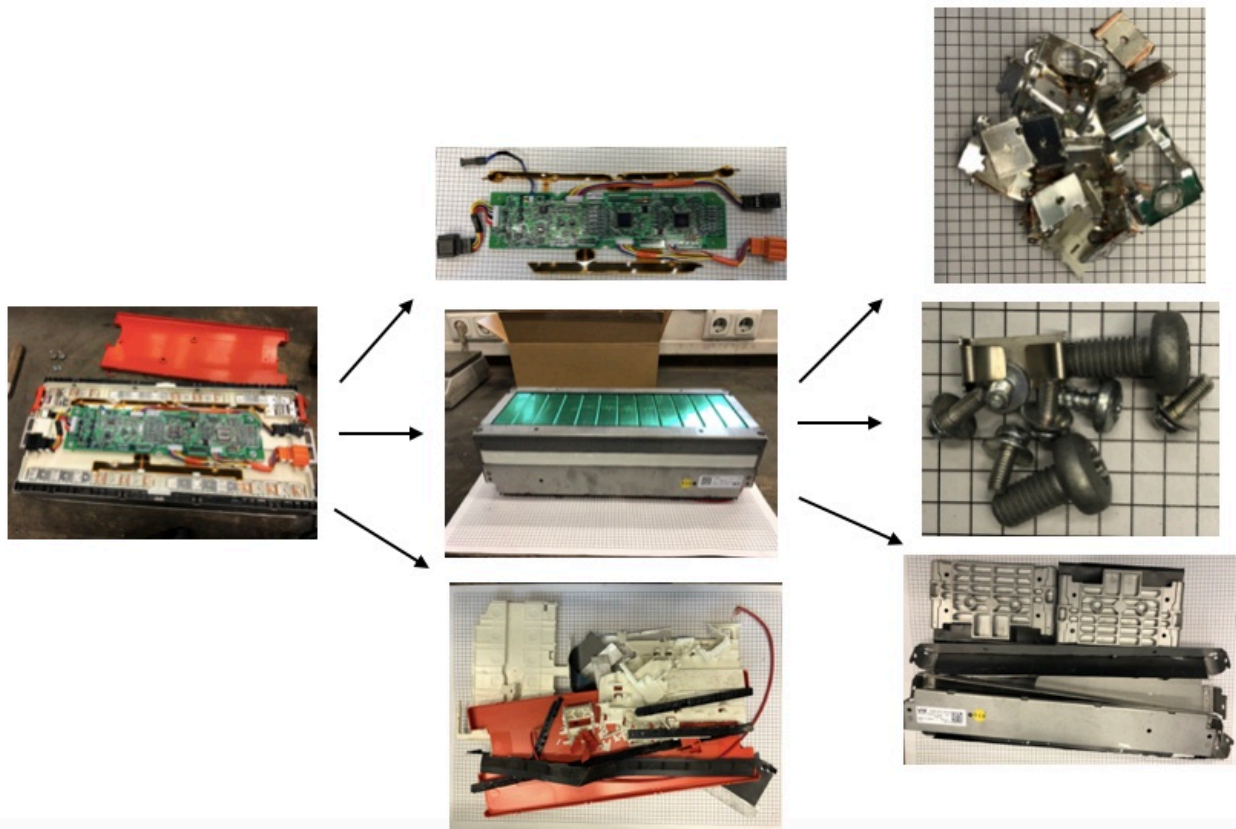
Οι αποφορτισμένες μπαταρίες Λιθίου που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων πυρόλυσης υπό συνθήκες κενού, προέρχονται από ηλεκτρικά αυτοκίνητα Volkswagen, τύπου e-Golf.



Εικόνα 10 : Μπαταρία ηλεκτρονικού αυτοκινήτου

Το πρώτο μέρος του πειράματος αυτού, περιλαμβάνει τη χειρωνακτική αποσυναρμολόγηση 5 μπαταριών Λιθίου, με σκοπό την απομάκρυνση των περιττών τμημάτων (πχ. μεταλλικά εξαρτήματα, πλαστικά τμήματα, καλώδια, mother board κτλπ.) και την απομόνωση των κελιών της μπαταρίας, που εμπεριέχουν το επιθυμητό Λίθιο. Όλα τα περιττά εξαρτήματα αφαιρούνται και φυλάσσονται σε αποθηκευτικούς χώρους.

Η μπαταρία κάθε ηλεκτρικού αυτοκινήτου απαρτίζεται από 12 επιμέρους κελιά μπαταριών, μεταλλικά στοιχεία, συνδετικά εξαρτήματα, πλαστικά στοιχεία, βίδες καθώς και από μία μητρική πλακέτα.



Εικόνα 11 : Αποσυναρμολόγηση μπαταρίας ηλεκτρικού αυτοκινήτου στα επιμέρους εξαρτήματα

Αφού αφαιρέθηκαν και κατηγοριοποιήθηκαν όλα τα εξαρτήματα, στη συνέχεια ζυγίστηκαν και τα αποτελέσματα φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 1: Βάρος υλικών μπαταρίας μετά την αποσυναρμολόγηση

	Βάρος 1ης Μπαταρίας (kg)	Βάρος 2ης Μπαταρίας (kg)	Βάρος 3ης Μπαταρίας (kg)	Βάρος 4ης Μπαταρίας (kg)	Βάρος 5ης Μπαταρίας (kg)
<b>Ολική Μονάδα Μπαταρίας</b>	9,90	9,78	9,90	9,73	9,78
<b>1ο Κελί μπαταρίας</b>	0,695	0,697	0,697	0,695	0,695
<b>2ο Κελί μπαταρίας</b>	0,695	0,696	0,696	0,695	0,694

Πίνακας 1: Βάρος υλικών μπαταρίας μετά την αποσυναρμολόγηση

	Βάρος 1ης Μπαταρίας (kg)	Βάρος 2ης Μπαταρίας (kg)	Βάρος 3ης Μπαταρίας (kg)	Βάρος 4ης Μπαταρίας (kg)	Βάρος 5ης Μπαταρίας (kg)
3ο Κελί μπαταρίας	0,696	0,696	0,694	0,695	0,695
4ο Κελί μπαταρίας	0,697	0,697	0,696	0,696	0,695
5ο Κελί μπαταρίας	0,694	0,695	0,696	0,696	0,695
6ο Κελί μπαταρίας	0,697	0,698	0,695	0,696	0,694
7ο Κελί μπαταρίας	0,697	0,696	0,697	0,696	0,694
8ο Κελί μπαταρίας	0,696	0,697	0,697	0,696	0,692
9ο Κελί μπαταρίας	0,696	0,697	0,697	0,696	0,692
10ο Κελί μπαταρίας	0,697	0,697	0,697	0,695	0,695
11ο Κελί μπαταρίας	0,697	0,697	0,692	0,696	0,692
12ο Κελί μπαταρίας	0,695	0,696	0,696	0,695	0,692
Βίδες	0,017	0,018	0,036	0,023	0,012
Συνδετικά	0,067	0,070	0,065	0,065	0,076
Μεταλλικά Στοιχεία	1,094	1,092	1,094	1,093	1,092
Πλαστικά Στοιχεία	0,238	0,247	0,256	0,256	0,266
Mother Board (μητρική πλακέτα)	0,094	0,094	0,095	0,0	0,0
Σύνολο	9,86	9,88	9,89	9,78	9,77

## 2. ΠΥΡΟΛΥΣΗ

Υπάρχουν αρκετές πυρομεταλλουργικές μέθοδοι, μέσω των οποίων μπορεί να επιτευχθεί η ανακύκλωση μπαταριών Λιθίου και των κελιών τους. Σκοπός των μεθόδων αυτών είναι η συγκέντρωση μετάλλων και άλλων ενώσεων σε υψηλές θερμοκρασίες είτε λιωμένα, είτε σε στερεή φάση. Στην περίπτωση των μπαταριών ιόντων Λιθίου πρέπει να εξαλειφθούν οι εκπομπές άνθρακα και οργανικών ενώσεων.

Η πυρόλυση αποτελεί μία εναλλακτική μέθοδο προεπεξεργασίας, για την ανακύκλωση απορριμμάτων των μπαταριών αυτών. Κατά την διαδικασία της πυρόλυσης τα οργανικά στοιχεία αποσυντίθενται και προκύπτουν προϊόντα (υγρά ή αέρια) τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμα ή ως χημικές πρώτες ύλες. Λόγω της αποσύνθεσης των οργανικών, η πυρόλυση συνεισφέρει θετικά στην ευχερή πραγματοποίηση των μετέπειτα υδρομεταλλουργικών διαδικασιών, καθώς ο υγρός καθαρισμός καθίσταται απλός και εύκολος, με αποτέλεσμα την καλύτερη απόδοση στην αποκατάσταση των μετάλλων.

Πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι ότι μπορεί να μετατρέψει άχρηστα τμήματα της μπαταρίας, όπως πλαστικά, οργανικές ενώσεις και γραφίτη σε αναγωγικά μέσα ή μέσα παροχής ενέργειας σε “διαδικασίες άμεσης τήξης”, οι οποίες συμβάλλουν στην τροφοδότηση του αντιδραστήρα. Άλλα θετικά αποτελέσματα της μεθόδου αυτής είναι ότι προλαμβάνει τα τοξικά αέρια από το να μολύνουν το περιβάλλον, χρησιμοποιεί χαμηλές θερμοκρασίες για την αποσύνθεση των οργανικών στοιχείων και προστατεύει τα πολύτιμα μέταλλα έτσι ώστε όχι μόνο να επιτυγχάνεται η ανάκτηση του Λιθίου, αλλά και άλλων μετάλλων, όπως του Κοβαλτίου, του Αλουμινίου και του Χαλκού, τα οποία μπορούν να ανακτηθούν στην μεταλλική τους μορφή και με χαμηλό κόστος. [17]

Προηγούμενες έρευνες έχουν δείξει ότι η θερμοκρασία των 600 °C είναι η βέλτιστη για τον διαχωρισμό των ενεργών υλικών της καθόδου από τα φύλλα αλουμινίου, που βρίσκονται στο εσωτερικό του κελιού της μπαταρίας, μιας και το μεγαλύτερο μέρος του συνδετικού υλικού μπορεί να εξατμιστεί ή να αποσυντεθεί πλήρως σε αυτή τη θερμοκρασία. Έτσι η ενεργή μάζα της καθόδου αποκολλάται από τα φύλλα αλουμινίου, και διαχωρίζεται από αυτά σε ικανοποιητικό βαθμό. Επιπλέον, τα φύλλα αλουμινίου παραμένουν άθικτα κάτω από αυτή τη θερμοκρασία. Όταν η θερμοκρασία ξεπερνά τους 600 °C, τα φύλλα αλουμινίου γίνονται πολύ εύθραυστα και τα ενεργά υλικά της καθόδου είναι σχεδόν αδύνατον να διαχωριστούν.



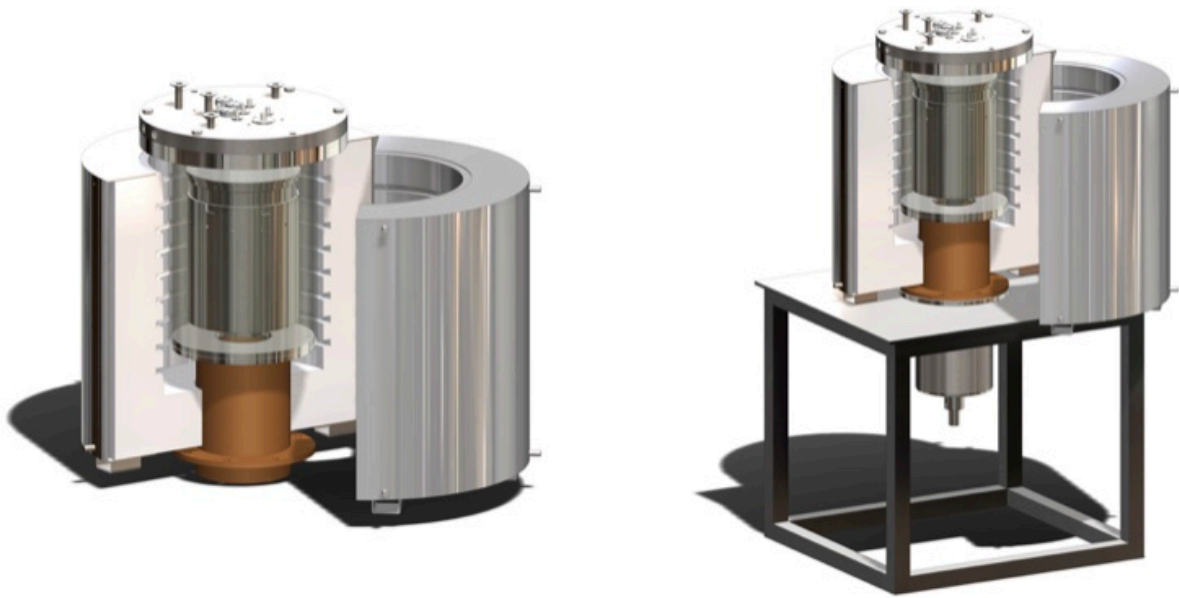


Εικόνα 12: Εξοπλισμός πειράματος πυρόλυσης

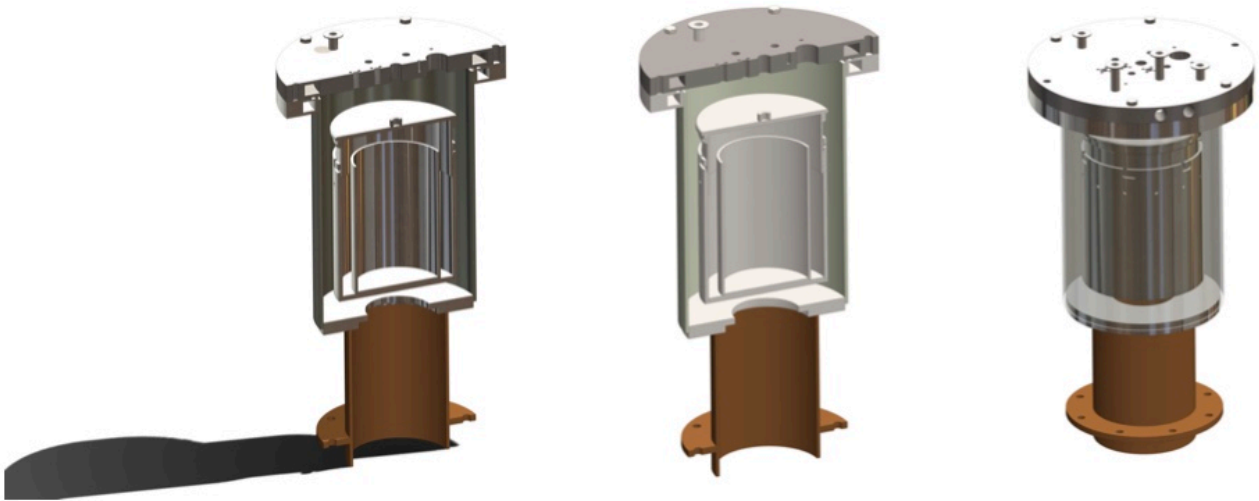
## 2.1 ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

### ΦΟΥΡΝΟΣ

Η πειραματική διαδικασία της πυρόλυσης πραγματοποιήθηκε σε ειδικό φούρνο υψηλών θερμοκρασιών, ο οποίος έχει κατασκευαστεί στο Μεταλλουργικό Ινστιτούτο του Πανεπιστημίου RWTH, τα σχέδια του οποίου απεικονίζονται παρακάτω.



Εικόνα 13: Απεικόνιση φούρνου πυρόλυσης



Εικόνα 14: Απεικόνιση του αντιδραστήρα

Ο φούρνος διαθέτει στην οροφή του καπάκι, το οποίο αφαιρείται για την εισαγωγή και εξαγωγή του αντιδραστήρα, ενώ είναι κατάλληλα διαμορφωμένο έτσι ώστε να σφραγίζει τον φούρνο κατά την λειτουργία του, χωρίς να υπάρχει διαρροή αερίων. Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 12 το καπάκι του φούρνου συνδέεται μέσω σωλήνων με τις μπουκάλες που περιέχουν τα αέρια εμφύσησης, με σωλήνες μέσω των οποίων εισέρχεται κρύο νερό και εξέρχεται ζεστό νερό προκειμένου να διατηρούνται

σταθερές οι συνθήκες του καπακιού και να αποφευχθούν ανεπιθύμητα φαινόμενα (όπως διόγκωση, λιώσιμο υλικού κτλπ). Από το καπάκι υπάρχει μία οπή μέσω της οποίας απομακρύνονται όλα τα απαέρια που προκύπτουν κατά τη διαδικασία της πυρόλυσης. Τα ανεπιθύμητα αυτά αέρια μέσω ειδικού σωλήνα απομακρύνονται από τον φούρνο και οδηγούνται σε δύο βαρέλια καθαρισμού και τελικά διαχέονται στο περιβάλλον μέσω συστήματος εξαέρωσης. Ο σωλήνας διακίνησης τους είναι κατάλληλα κατασκευασμένος και μονωμένος από ειδικό υλικό που δεν επιτρέπει την διαρροή των αερίων στον χώρο αλλά και δεν επηρεάζεται από την υψηλή θερμοκρασία τους.

### ΒΑΡΕΛΙΑ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ

Κατά την πραγμάτωση των πειραμάτων με εμφύσηση Αργού, ο καθαρισμός των απαερίων γίνεται μέσω της διαδοχικής εισόδου τους από δύο βαρέλια με νερό (με όγκο νερού 70L, σε κάθε βαρέλι). Για τις επόμενες δύο κατηγορίες πειραμάτων, το πρώτο βαρέλι καθαρισμού περιλαμβάνει υδατικό διάλυμα NaOH 0,1M ( όγκος διαλύματος 70L και 30% περιεκτικότητα σε NaOH). Μετά το πέρας των πειραμάτων κάθε κατηγορίας, τα βαρέλια ανοίγονται, λαμβάνεται δείγμα του υγρού τους προς χημική ανάλυση, αδειάζουν, καθαρίζονται με διάλυμα αιθανόλης και ξαναγεμίζονται εκ νέου για να χρησιμοποιηθούν υπό των νέων συνθηκών των πειραμάτων. Τα απαέρια πρώτα περνούν μέσα από το πρώτο βαρέλι, με το καθαρό νερό στην πρώτη περίπτωση και με το διάλυμα NaOH στη δεύτερη και τρίτη περίπτωση, για τον πρώτο καθαρισμό. Στη συνέχεια μέσω σωλήνα περνούν από το δεύτερο βαρέλι με νερό, για τον δεύτερο διαχωρισμό. Τελικά μέσω του συστήματος εξαέρωσης του Ινστιτούτου αφήνονται ελεύθερα στο περιβάλλον.



Εικόνα 15: Το εσωτερικό των βαρελιών κατά τον καθαρισμό τους

### ΘΕΡΜΟΜΕΤΡΑ

Για την εύρυθμη πραγμάτωση των πειραμάτων, είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε τη θερμοκρασία σε όλα τα τμήματα του φούρνου. Για τον λόγο αυτό 3 θερμοστοιχεία έχουν συνδεθεί στον φούρνο, το πρώτο καταλήγει στο εσωτερικό του αντιδραστήρα και μεταξύ των δύο κελιών, για να γνωρίζουμε την θερμοκρασία των κελιών κατά τη διαδικασία της πυρόλυσης, το δεύτερο καταλήγει εσωτερικά του αντιδραστήρα και εξωτερικά των κελιών, για να γνωρίζουμε τη θερμοκρασία του αντιδραστήρα και το τρίτο καταλήγει στον σωλήνα από τον οποίο εξέρχονται τα απαέρια, για να γνωρίζουμε τη θερμοκρασία εξόδου τους από τον φούρνο. Και τα τρία θερμοστοιχεία είναι συνδεδεμένα σε ένα



θερμόμετρο το οποίο καθόλη την διάρκεια των πειραμάτων, δίνει αποτελέσματα για τις συνθήκες θερμοκρασιών των τριών προαναφερόμενων χώρων.

Από τη μονάδα ελέγχου του φούρνου παίρνουμε πληροφορίες για την θερμοκρασία του φούρνου. Το σύστημα μας δίνει δύο είδη τιμών, την επιθυμητή θερμοκρασία και την πραγματική θερμοκρασία.

### ΜΠΟΥΚΑΛΕΣ ΑΕΡΙΩΝ

Τα αέρια τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων (Ar, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) βρίσκονται μέσα σε ειδικές μπουκάλες στην κορυφή των οποίων τοποθετείται ειδικό ροόμετρο για την ρύθμιση της ροής του εκάστοτε αερίου. Για την εμφύσηση Αργού ο ρυθμός ροής είναι 10 L/min, για την εμφύσηση Αργού και Οξυγόνου ο ρυθμός ροής είναι 9,5 L/min και 0,5 L/min αντίστοιχα, για την εμφύσηση του Διοξειδίου του Άνθρακα ο ρυθμός ροής είναι 10 L/min.

## 2.2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ

Κατά την διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας στο πανεπιστήμιο του Άαχεν RWTH, πραγματοποιήθηκαν 21 πειράματα πυρόλυσης μπαταριών ιόντων Λιθίου, εκ των οποίων το 1ο ήταν δοκιμαστικό προκειμένου να διευκρινιστούν οι παράμετροι και οι συνθήκες διεξαγωγής των βασικών πειραμάτων καθώς και να γίνει έλεγχος της εύρυθμης λειτουργίας όλων των μηχανημάτων που εμπλέκονται στη διαδικασία αυτή. Τα πειράματα πυρόλυσης, ανάλογα με τις συνθήκες διεξαγωγής τους, χωρίζονται σε τρεις βασικές κατηγορίες, :

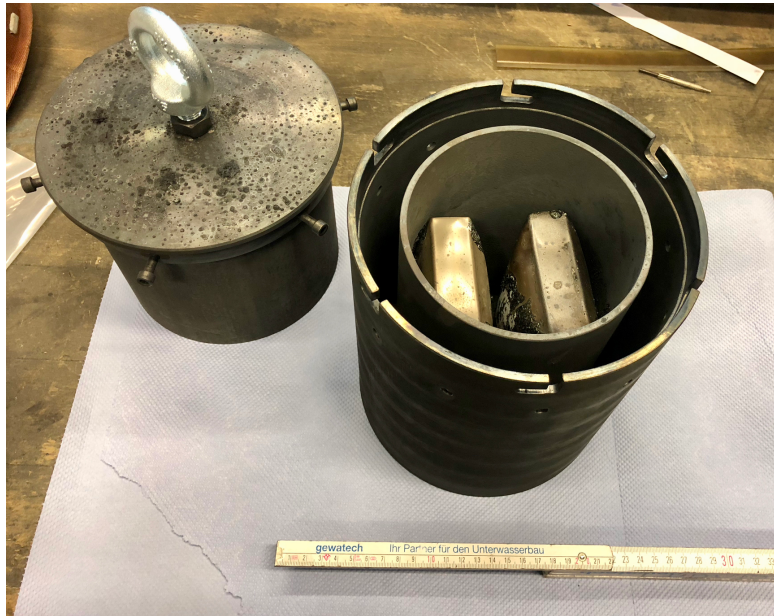
1. Με εμφύσηση 100% Αργού (Ar)
2. Με εμφύσηση 95% Αργού (Ar) και 5% Οξυγόνου (O)
3. Με εμφύσηση 100% Διοξειδίου του Άνθρακα (CO<sub>2</sub>)

Για κάθε περίπτωση είχαν προγραμματιστεί να πραγματοποιηθούν 6 πειράματα, συνολικά δηλαδή 18 πειράματα. Ωστόσο εξαιτίας απρόσμενων αστοχιών ορισμένων πειραμάτων, που κατέστησαν τα κελιά των μπαταριών μη αξιοποιήσιμα, πραγματοποιήθηκαν τελικά 20 πειράματα.

Από τις ήδη αποσυναρμολογημένες μπαταρίες, παραλαμβάνονται για κάθε πείραμα δύο κελιά, τα οποία ζυγίζονται και στη συνέχεια τοποθετούνται μέσα στον αντιδραστήρα και ζυγίζονται ξανά μαζί με αυτόν. Ο αντιδραστήρας σφραγίζεται με ειδικό καπάκι και τοποθετείται μέσα στον φούρνο. Ο φούρνος σφραγίζεται, βιδώνοντας σε αυτόν το καπάκι του. Τέλος συνδέονται τα θερμοστοιχεία, οι σωλήνες μεταφοράς νερού και οι σωλήνες μεταφοράς των αερίων. Γίνεται η εκκίνηση του φούρνου και η διαδικασία της πυρόλυσης ξεκινάει.

Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων, ο φούρνος της πυρόλυσης ρυθμίζεται ώστε να θερμαίνεται μέχρι να φτάσει σε θερμοκρασία 600° C, με ρυθμό θέρμανσης 300 ° C/hour. Ο φούρνος επίσης ρυθμίζεται να διατηρεί σταθερή τη θερμοκρασία των 600° C για 1 ώρα, από την στιγμή που θα έχει φτάσει στη θερμοκρασία αυτή. Έπειτα η λειτουργία του φούρνου και η εμφύσηση των εκάστοτε αερίων τερματίζονται, έτσι ώστε ο αντιδραστήρας και τα εμπεριεχόμενα σε αυτόν κελιά μπαταρίας να φτάσουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για να μπορούν να εξαχθούν από τον φούρνο. Η ροή του νερού, εντός και εκτός του φούρνου, συνεχίζεται για τουλάχιστον 2 ώρες επιπλέον, από τη στιγμή τερματισμού του φούρνου, προκειμένου να διατηρούνται ομαλές οι συνθήκες στον αντιδραστήρα και στον φούρνο και να επιτυγχάνεται φυσική μεταφορά θερμότητας από το θερμό φούρνο προς το πιο ψυχρό περιβάλλον.

Όταν η θερμοκρασία εντός του αντιδραστήρα είναι αυτή του περιβάλλοντος, τότε ο φούρνος ανοίγει, αφαιρείται ο αντιδραστήρας, ζυγίζεται και στη συνέχεια αφαιρούνται από αυτόν τα κελιά των μπαταριών και οποιοδήποτε άλλο υλικό υπάρχει μέσα στον αντιδραστήρα, προερχόμενο από την έκρηξη των κελιών και τις χημικές διεργασίες που συμβαίνουν κατά τη διαδικασία της πυρόλυσης λόγω των υψηλών θερμοκρασιών και της εμφύσησης αερίων. Τέλος τα κελιά σφραγίζονται σε πλαστικές σακούλες, ζυγίζονται και αποθηκεύονται προσωρινά. Ο αντιδραστήρας και ο φούρνος καθαρίζονται με διάλυμα αιθανόλης και είναι έτοιμοι για εκ νέου πειράματα.



Εικόνα 16: Αντιδραστήρας και τα κελιά μπαταρίας, μετά την πυρόλυση



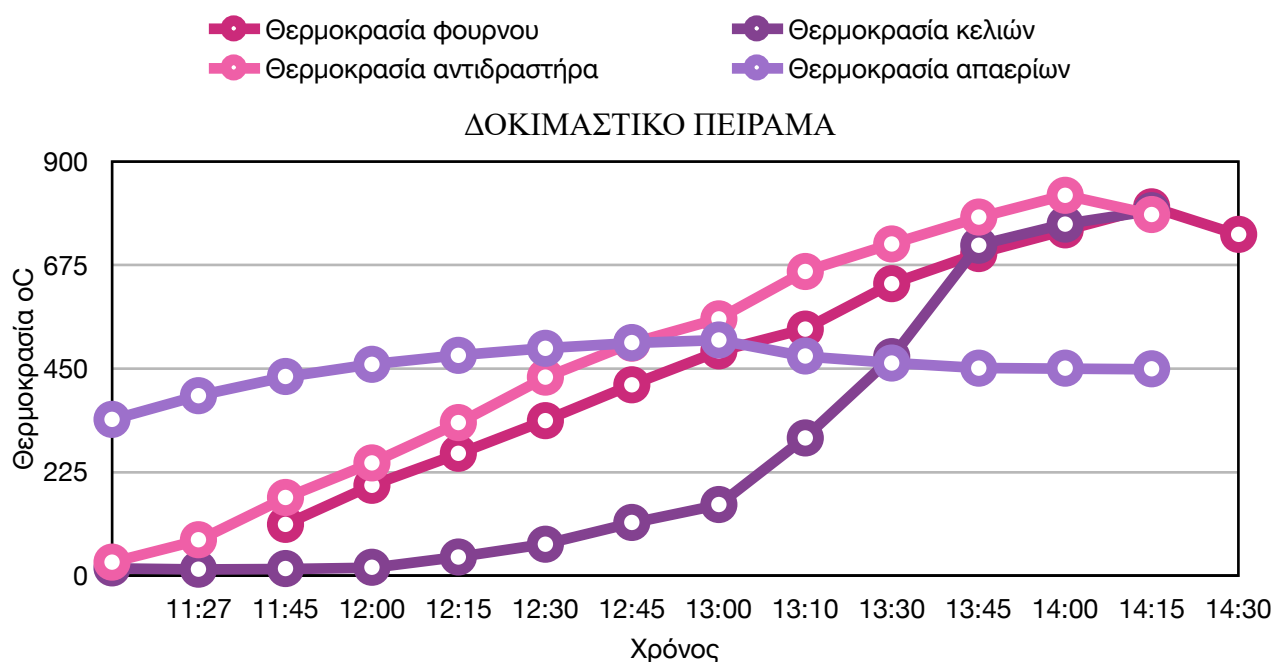
Εικόνα 17: Κελιά μπαταρίας μετά την πυρόλυση



Εμφύσηση 100% Αργού

Πίνακας 2: Βάρος κελιών και αντιδραστήρα πριν και μετά την πυρόλυση

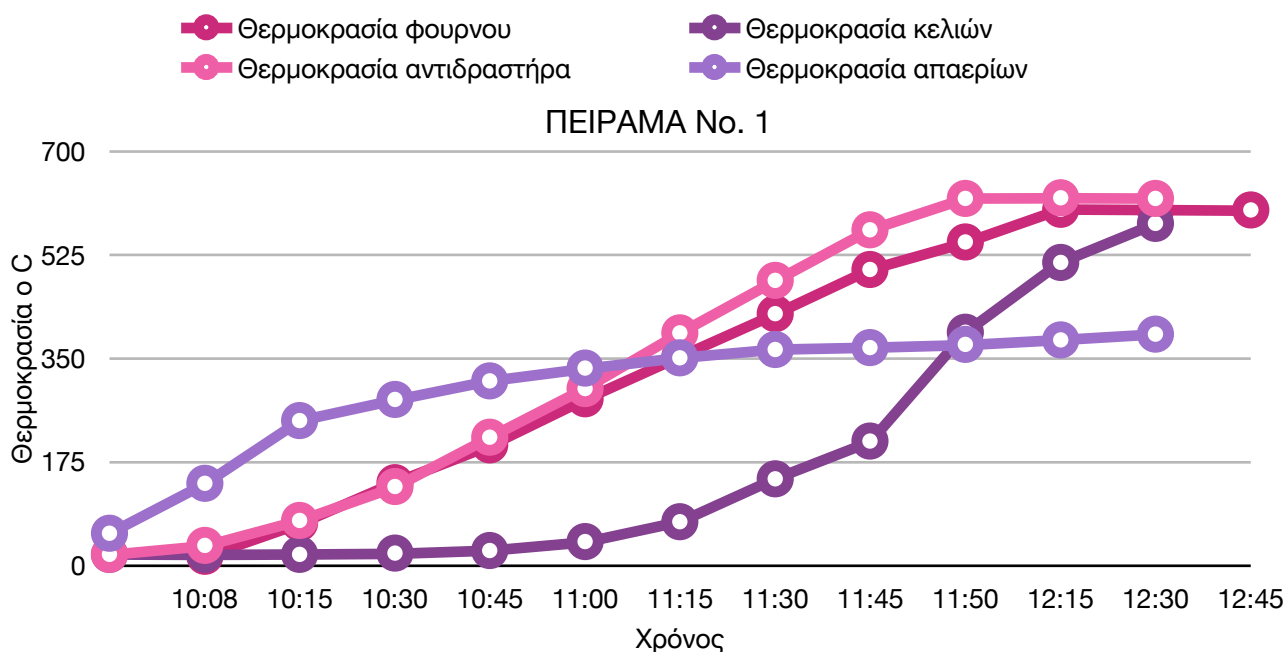
ΔΟΚΙΜΑΣΤΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ			
ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ		ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ	
<b>ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΟΥ 0</b>	0,695 kg	<b>ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΟΥ 0</b>	0,515 kg
<b>ΟΛΙΚΟ ΒΑΡΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΚΑΙ ΚΕΛΙΟΥ</b>	17,755 kg	<b>ΟΛΙΚΟ ΒΑΡΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΚΑΙ ΚΕΛΙΟΥ</b>	17,58 kg



Εικόνα 18: Κελί μπαταρίας πριν και μετά την πυρόλυση

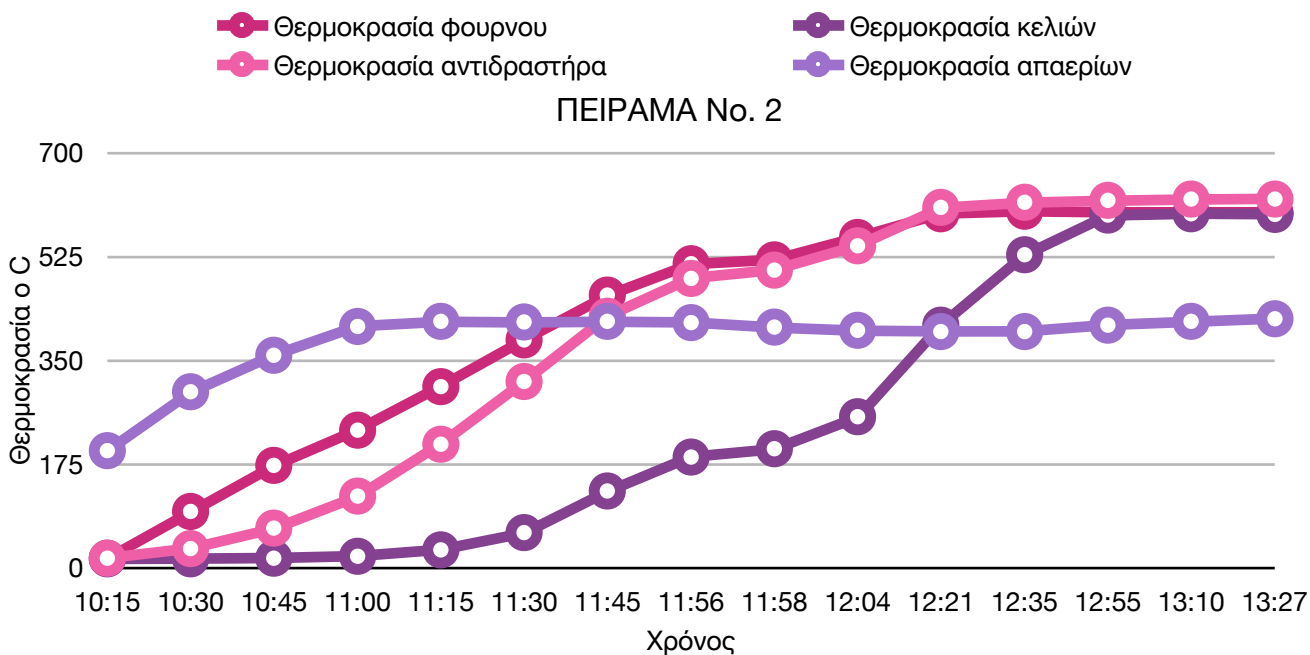
Πίνακας 3: Βάρος κελιών και αντιδραστήρα πριν και μετά την πυρόλυση

ΠΕΙΡΑΜΑ Νο. 1			
ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ		ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ	
ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΟΥ 1.1	0,695 kg	ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΩΝ 1.1 & 1.2	1,047 kg
ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΟΥ 1.2	0,695 kg		
ΟΛΙΚΟ ΒΑΡΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΚΑΙ ΚΕΛΙΩΝ	18,46 kg	ΟΛΙΚΟ ΒΑΡΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΚΑΙ ΚΕΛΙΩΝ	18,12 kg



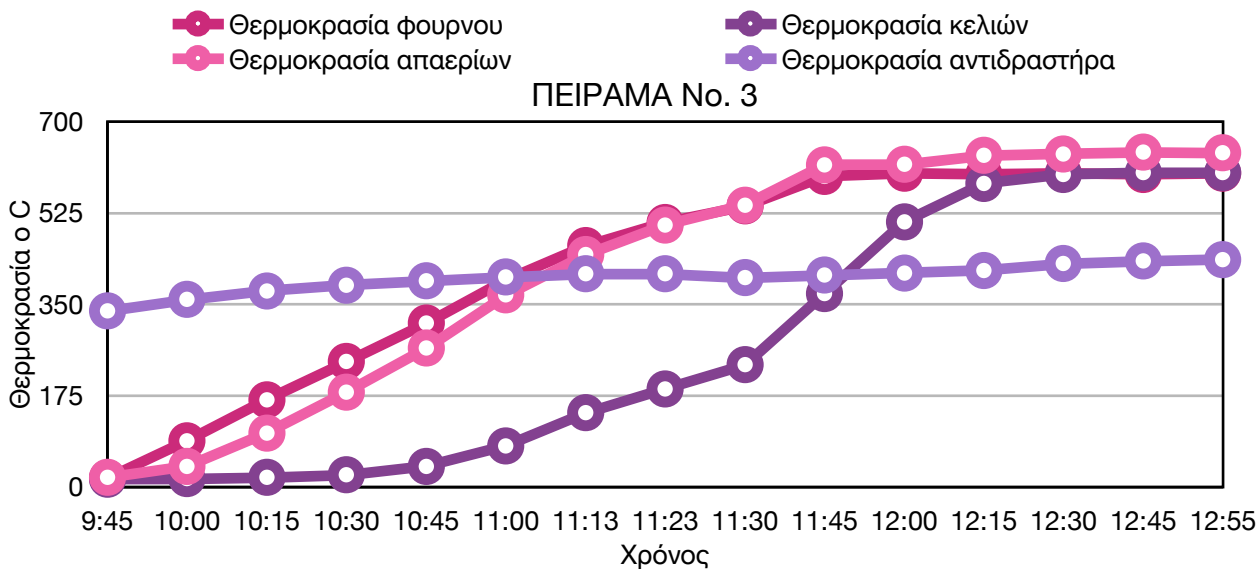
Πίνακας 4: Βάρος κελιών και αντιδραστήρα πριν και μετά την πυρόλυση

ΠΕΙΡΑΜΑ Νο. 2			
ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ		ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ	
ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΟΥ 1.3	0,696 kg	ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΩΝ 1.3 & 1.4	1,062 kg
ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΟΥ 1.4	0,696 kg		
ΟΛΙΚΟ ΒΑΡΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΚΑΙ ΚΕΛΙΩΝ	18,48 kg	ΟΛΙΚΟ ΒΑΡΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΚΑΙ ΚΕΛΙΩΝ	18,14 kg



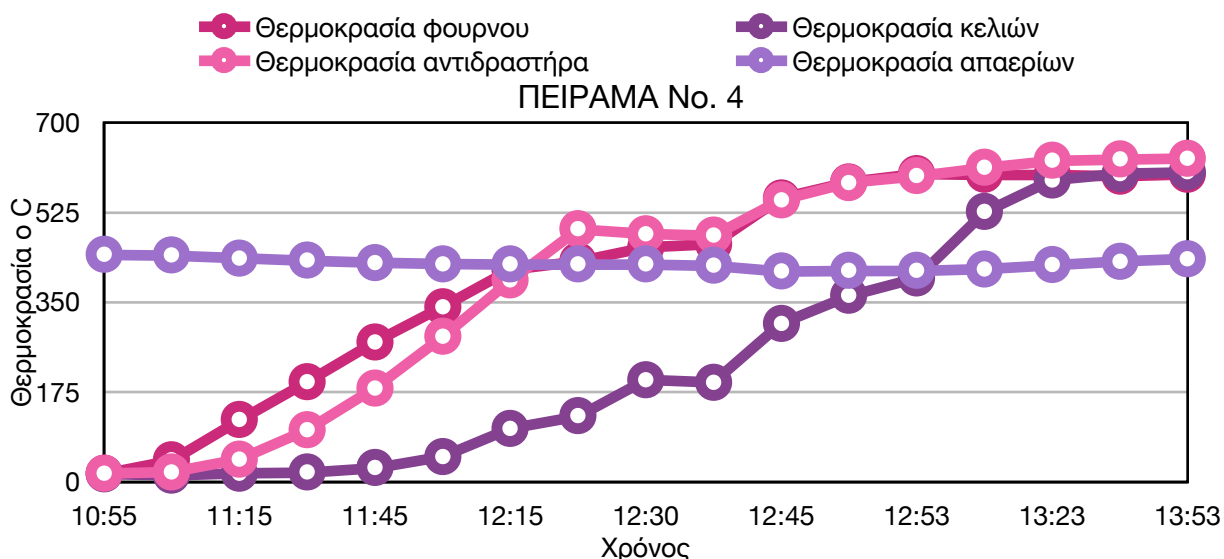
Πίνακας 5: Βάρος κελιών και αντιδραστήρα πριν και μετά την πυρόλυση

<b>ΠΕΙΡΑΜΑ No. 3</b>			
<b>ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ</b>		<b>ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ</b>	
<b>ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΟΥ 1.5</b>	0,696 kg	<b>ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΩΝ 1.5 &amp; 1.6</b>	1,057 kg
<b>ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΟΥ 1.6</b>	0,696 kg		
<b>ΟΛΙΚΟ ΒΑΡΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΚΑΙ ΚΕΛΙΩΝ</b>	18,48 kg	<b>ΟΛΙΚΟ ΒΑΡΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΚΑΙ ΚΕΛΙΩΝ</b>	18,14 kg



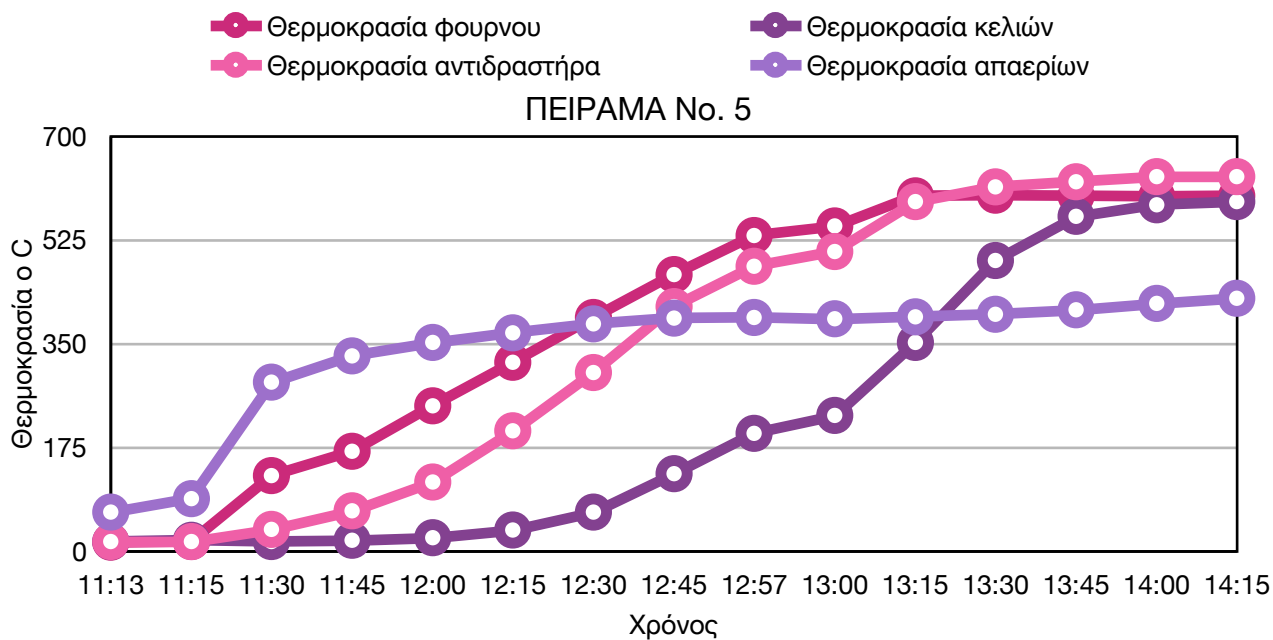
Πίνακας 6: Βάρος κελιών και αντιδραστήρα πριν και μετά την πυρόλυση

ΠΕΙΡΑΜΑ Νο. 4			
ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ		ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ	
ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΟΥ 1.7	0,696 kg	ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΩΝ 1.7 & 1.8	1,061 kg
ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΟΥ 1.8	0,695 kg		
ΟΛΙΚΟ ΒΑΡΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΚΑΙ ΚΕΛΙΩΝ	18,48 kg	ΟΛΙΚΟ ΒΑΡΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΚΑΙ ΚΕΛΙΩΝ	18,16 kg



Πίνακας 7: Βάρος κελιών και αντιδραστήρα πριν και μετά την πυρόλυση

ΠΕΙΡΑΜΑ Νο. 5			
ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ		ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ	
ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΟΥ 1.9	0,695 kg	ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΩΝ 1.9 & 1.10	1,057 kg
ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΟΥ 1.10	0,696 kg		
ΟΛΙΚΟ ΒΑΡΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΚΑΙ ΚΕΛΙΩΝ	18,48 kg	ΟΛΙΚΟ ΒΑΡΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΚΑΙ ΚΕΛΙΩΝ	18,16 kg

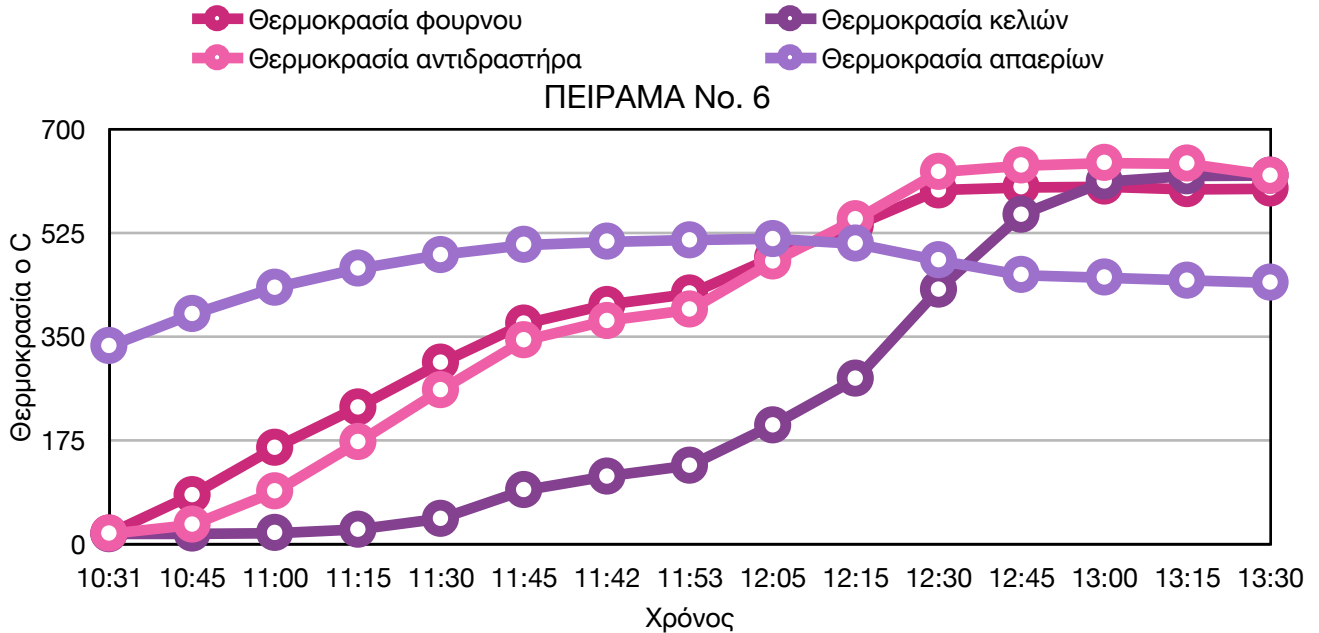


Πίνακας 8: Βάρος κελιών και αντιδραστήρα πριν και μετά την πυρόλυση

<b>ΠΕΙΡΑΜΑ Νο. 6</b>			
<b>ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ</b>		<b>ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ</b>	
<b>ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΟΥ 1.11</b>	0,697 kg	<b>ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΩΝ 1.11 &amp; 1.12</b>	1,062 kg
<b>ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΟΥ 1.12</b>	0,696 kg		
<b>ΟΛΙΚΟ ΒΑΡΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΚΑΙ ΚΕΛΙΩΝ</b>	18,50 kg	<b>ΟΛΙΚΟ ΒΑΡΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΚΑΙ ΚΕΛΙΩΝ</b>	18,14 kg

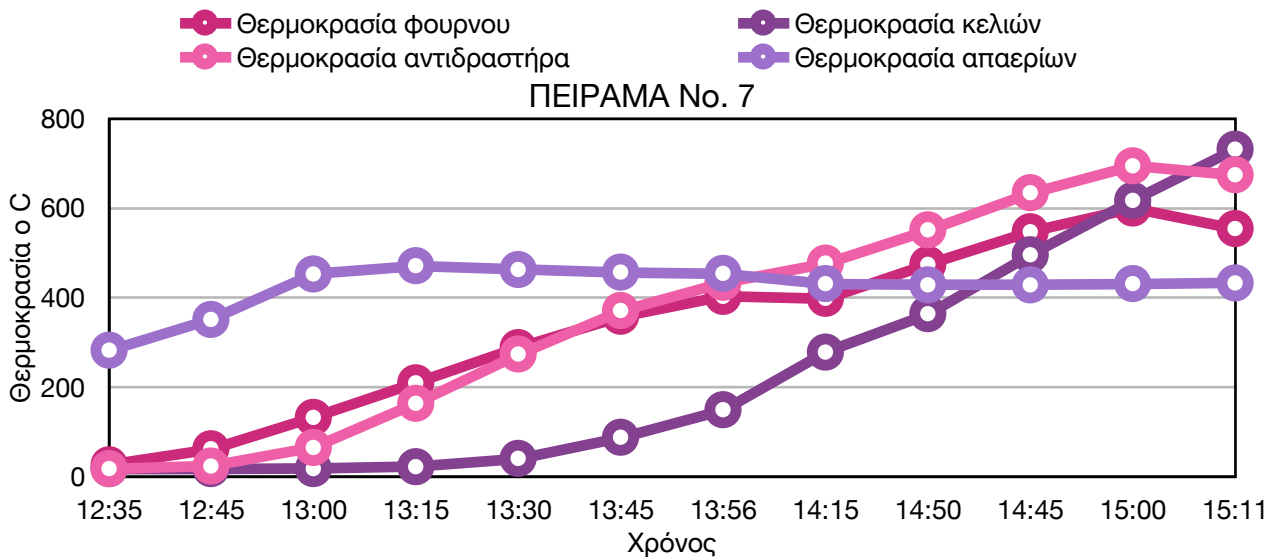


# ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΛΙΘΙΟΥ ΑΠΟ ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΑΥΤΟΚΙΝΗΤΩΝ



Πίνακας 9: Βάρος κελιών και αντιδραστήρα πριν και μετά την πυρόλυση

<b>ΠΕΙΡΑΜΑ Νο. 7</b>			
<b>ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ</b>		<b>ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ</b>	
<b>ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΟΥ 1.13</b>	0,694 kg	<b>ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΩΝ 1.13 &amp; 1.14</b>	1,034 kg
<b>ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΟΥ 1.14</b>	0,696 kg		
<b>ΟΛΙΚΟ ΒΑΡΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΚΑΙ ΚΕΛΙΩΝ</b>	18,48 kg	<b>ΟΛΙΚΟ ΒΑΡΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΚΑΙ ΚΕΛΙΩΝ</b>	18,14 kg



Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα, η θερμοκρασία των κελιών αυξήθηκε πάρα πολύ, με αποτέλεσμα το περίβλημα των κελιών μπαταρίας να λιώσει και έτσι τα κελιά αυτά να χαρακτηριστούν ακατάλληλα για την διεξαγωγή των επόμενων πειραμάτων, και τελικά την λήψη αποτελεσμάτων. Αιτία της αστοχίας του πειράματος, πιθανώς να είναι κάποια λανθασμένη ρύθμιση στον φούρνο.

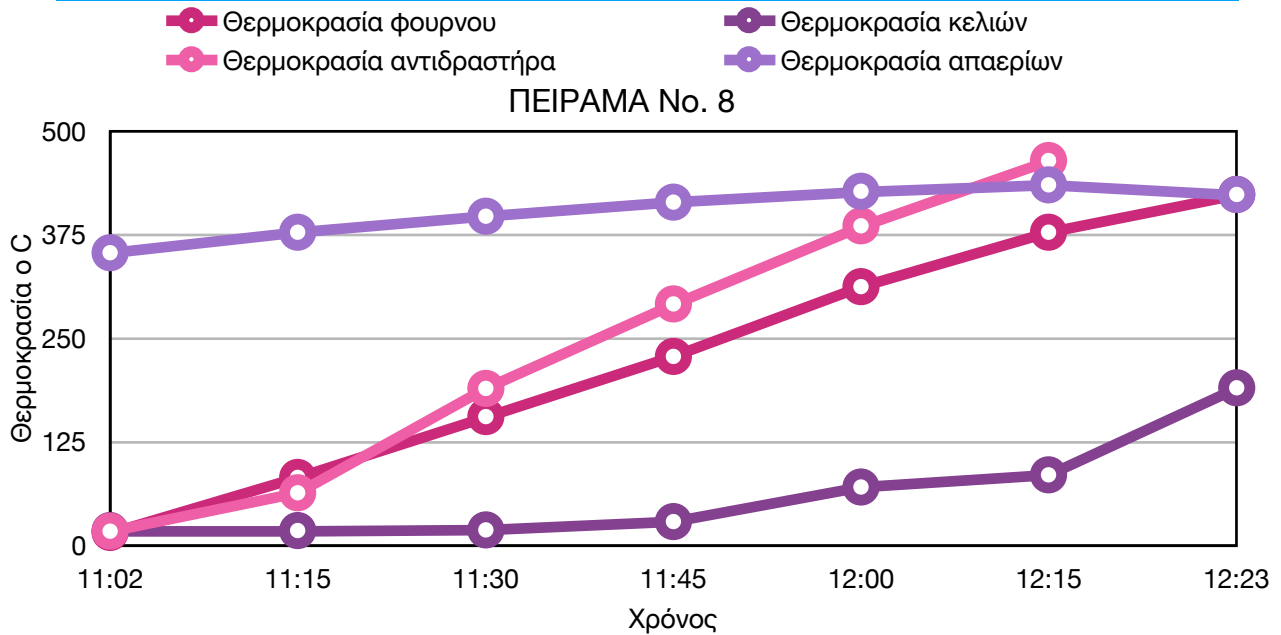


Εικόνα 19: Λιωμένα κελιά μπαταρίας, Πείραμα 7ο

Εμφύσηση 95% Αργού και 5% Οξυγόνου

Πίνακας 10: Βάρος κελιών και αντιδραστήρα πριν και μετά την πυρόλυση

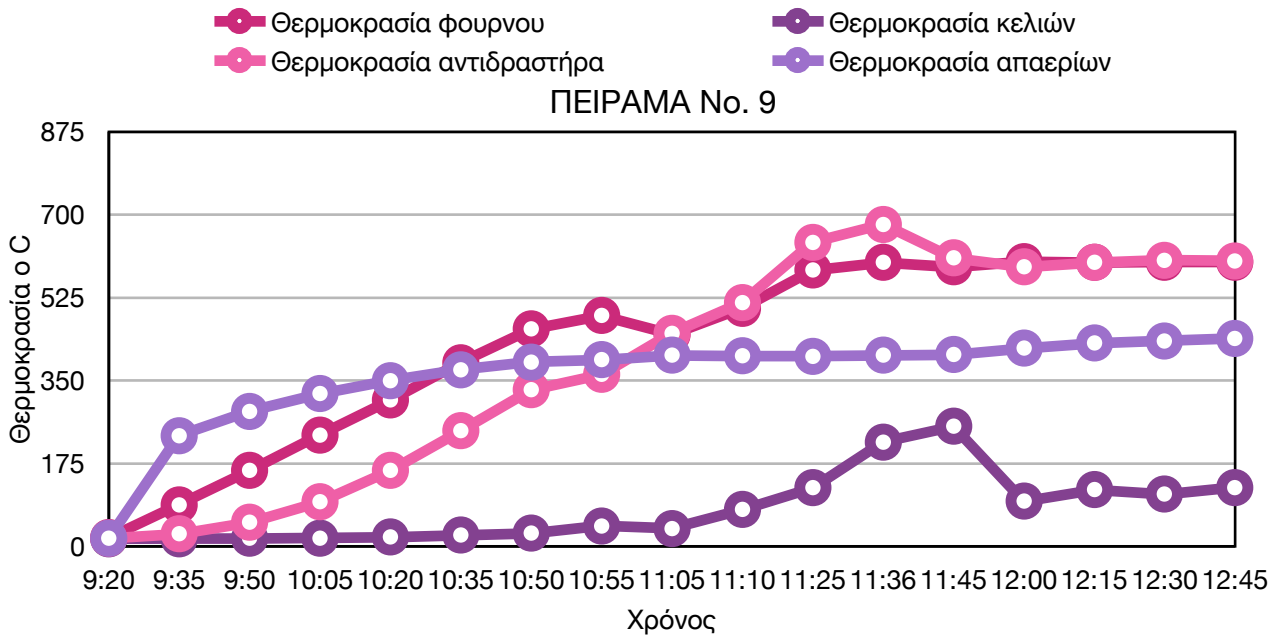
<b>ΠΕΙΡΑΜΑ Νο. 8</b>			
<b>ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ</b>		<b>ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ</b>	
<b>ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΟΥ 2.1</b>	0,696 kg	<b>ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΩΝ 2.1 &amp; 2.2</b>	1,105 kg
<b>ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΟΥ 2.2</b>	0,695 kg		
<b>ΟΛΙΚΟ ΒΑΡΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΚΑΙ ΚΕΛΙΩΝ</b>	18,50 kg	<b>ΟΛΙΚΟ ΒΑΡΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΚΑΙ ΚΕΛΙΩΝ</b>	18,20 kg



Το πείραμα αυτό τερματίστηκε πρόωρα, καθώς λόγω μη ικανοποιητικού σφραγίσματος του φούρνου, υπήρξε μεγάλη διαρροή αερίων. Ο χώρος διεξαγωγής του πειράματος αποκλείστηκε, απομονώθηκε από όλο το προσωπικό και το πείραμα τερματίστηκε χωρίς τα δείγματα να έχουν φθάσει στην επιθυμητή θερμοκρασία. Επομένως το πείραμα αυτό χρειάστηκε να επαναληφθεί.

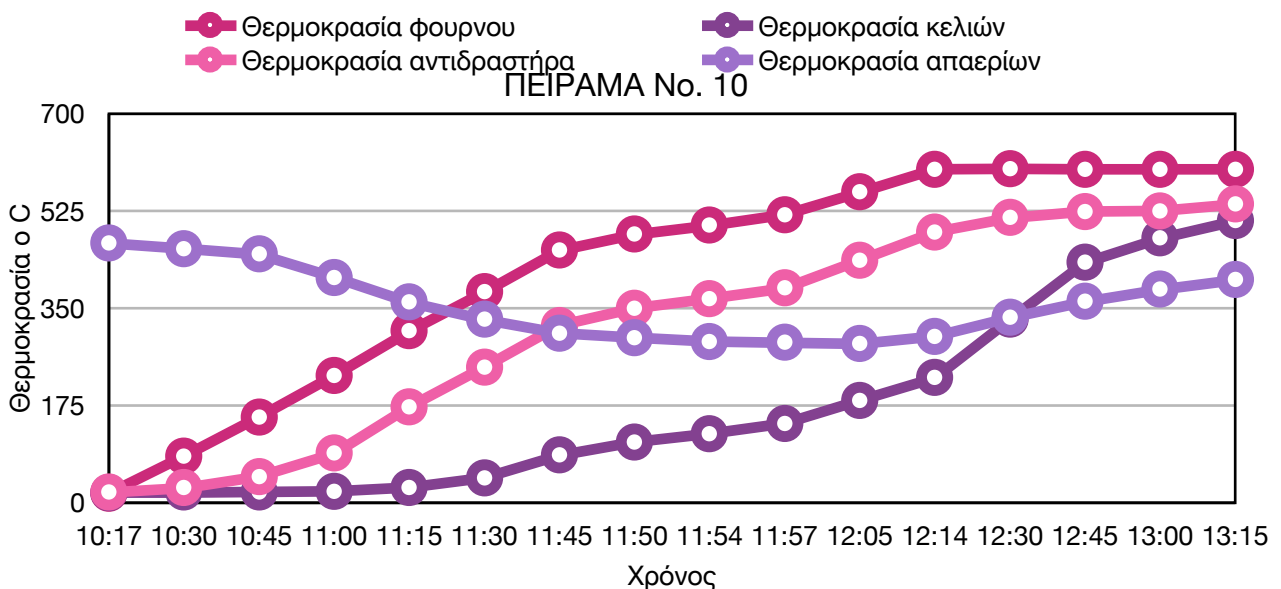
Πίνακας 11: Βάρος κελιών και αντιδραστήρα πριν και μετά την πυρόλυση

ΠΕΙΡΑΜΑ Νο. 9			
ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ		ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ	
<b>ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΟΥ 2.3</b>	0,697 kg	<b>ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΩΝ 2.3 &amp; 2.4</b>	1,062 kg
<b>ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΟΥ 2.4</b>	0,697 kg		
<b>ΟΛΙΚΟ ΒΑΡΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΚΑΙ ΚΕΛΙΩΝ</b>	18,48 kg	<b>ΟΛΙΚΟ ΒΑΡΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΚΑΙ ΚΕΛΙΩΝ</b>	18,16 kg



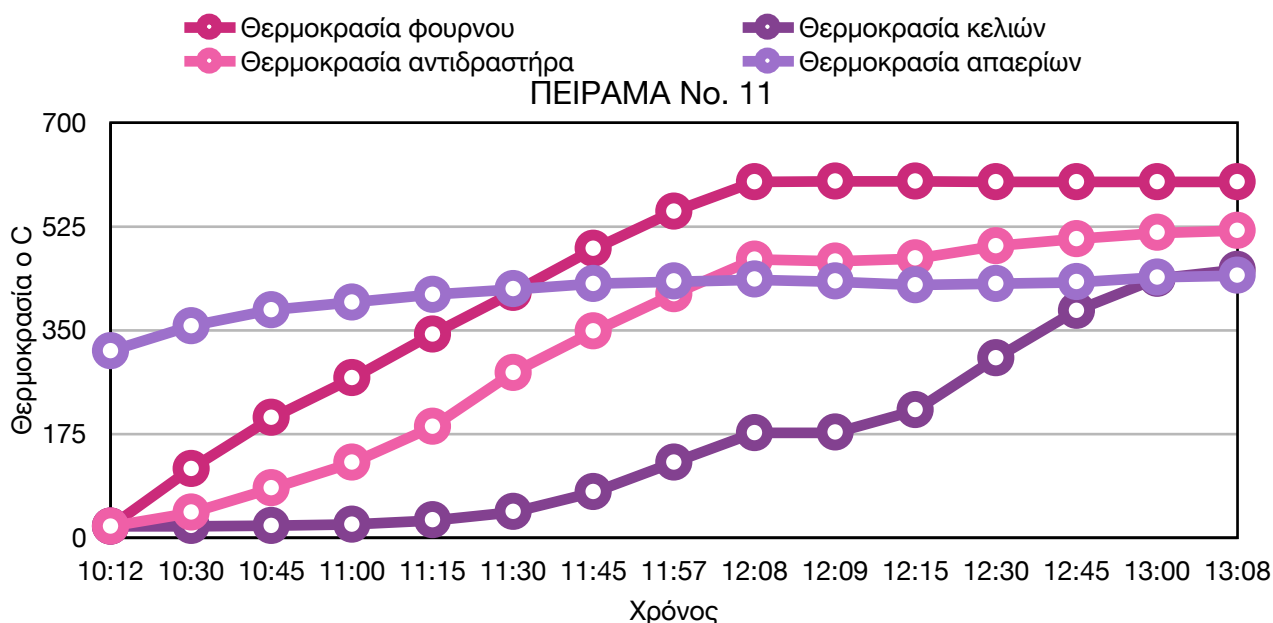
Πίνακας 12: Βάρος κελιών και αντιδραστήρα πριν και μετά την πυρόλυση

ΠΕΙΡΑΜΑ No. 10			
ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ		ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ	
<b>ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΟΥ 2.5</b>	0,697 kg	<b>ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΩΝ 2.5 &amp; 2.6</b>	1,071 kg
<b>ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΟΥ 2.6</b>	0,697 kg		
<b>ΟΛΙΚΟ ΒΑΡΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΚΑΙ ΚΕΛΙΩΝ</b>	18,50 kg	<b>ΟΛΙΚΟ ΒΑΡΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΚΑΙ ΚΕΛΙΩΝ</b>	18,16 kg



Πίνακας 13: Βάρος κελιών και αντιδραστήρα πριν και μετά την πυρόλυση

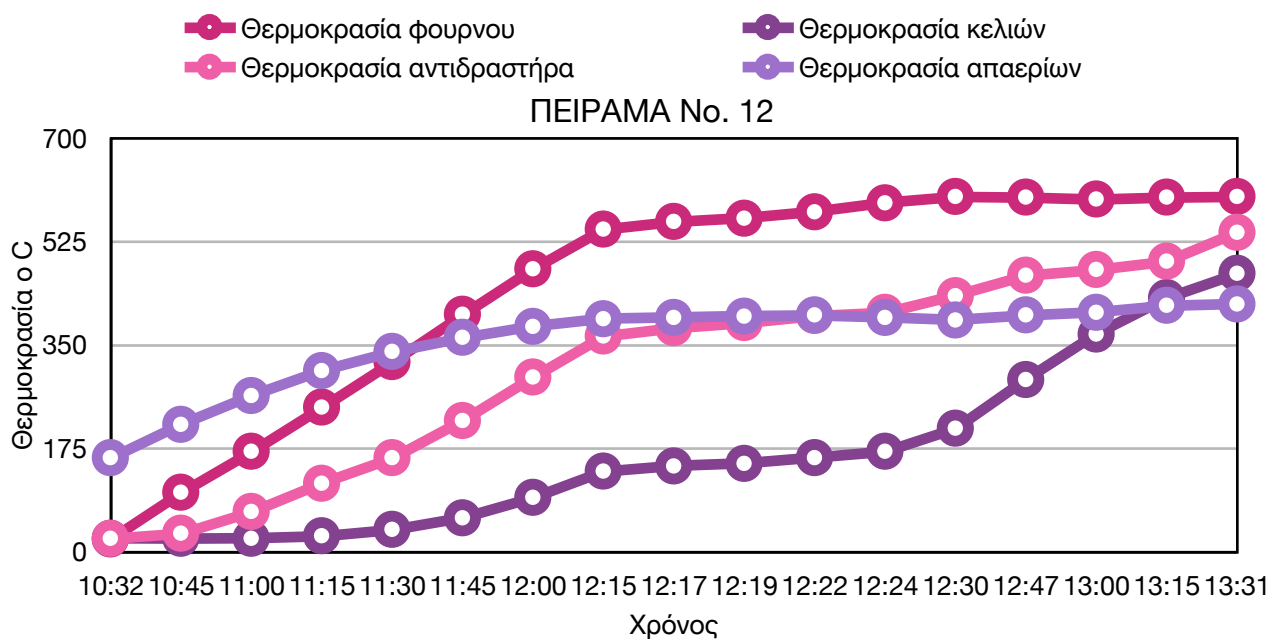
ΠΕΙΡΑΜΑ Νο. 11			
ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ		ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ	
ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΟΥ 2.7	0,692 kg	ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΩΝ 2.7 & 2.8	1,068 kg
ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΟΥ 2.8	0,697 kg		
ΟΛΙΚΟ ΒΑΡΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΚΑΙ ΚΕΛΙΩΝ	18,50 kg	ΟΛΙΚΟ ΒΑΡΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΚΑΙ ΚΕΛΙΩΝ	18,18 kg



Πίνακας 14: Βάρος κελιών και αντιδραστήρα πριν και μετά την πυρόλυση

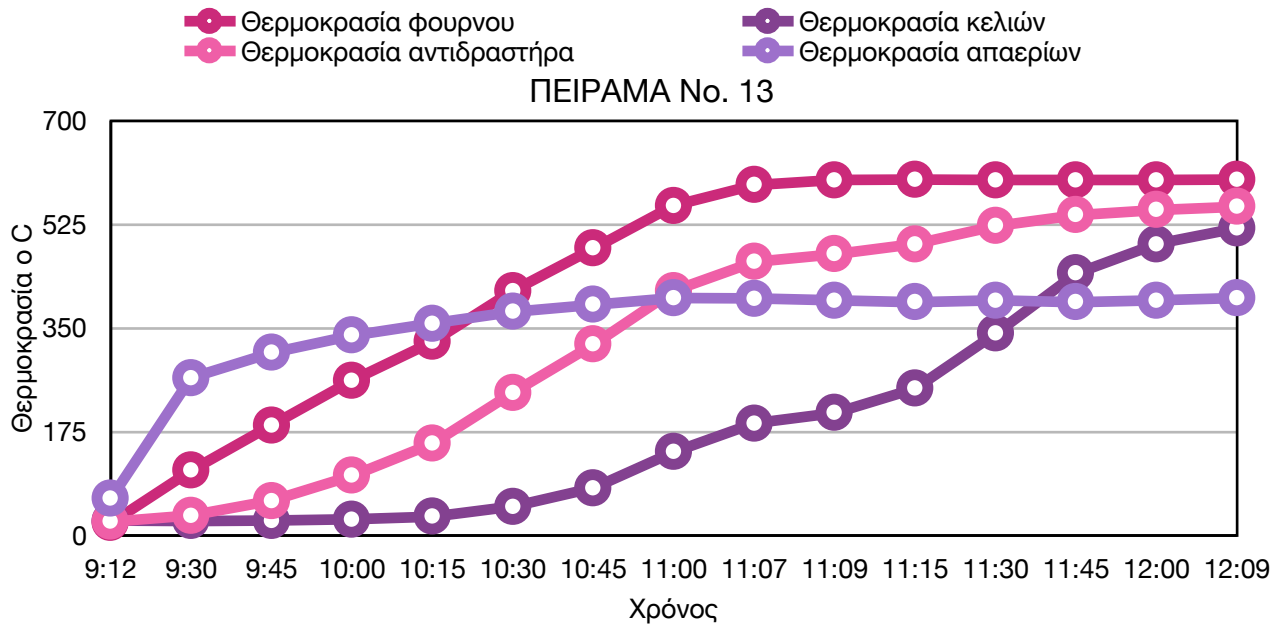
ΠΕΙΡΑΜΑ Νο. 12			
ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ		ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ	
ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΟΥ 2.9	0,695 kg	ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΩΝ 2.9 & 2.10	1,062 kg
ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΟΥ 2.10	0,694 kg		
ΟΛΙΚΟ ΒΑΡΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΚΑΙ ΚΕΛΙΩΝ	18,50 kg	ΟΛΙΚΟ ΒΑΡΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΚΑΙ ΚΕΛΙΩΝ	18,18 kg





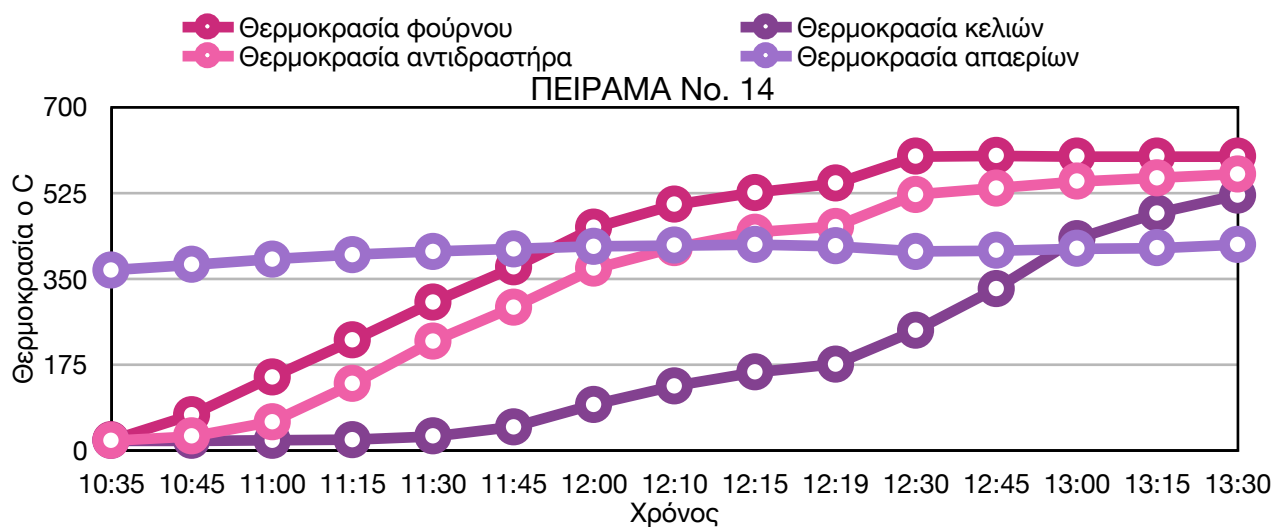
Πίνακας 15: Βάρος κελιών και αντιδραστήρα πριν και μετά την πυρόλυση

<b>ΠΕΙΡΑΜΑ Νο. 13</b>			
<b>ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ</b>		<b>ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ</b>	
<b>ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΟΥ 2.11</b>	0,695 kg	<b>ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΩΝ 2.11 &amp; 2.12</b>	1,061 kg
<b>ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΟΥ 2.12</b>	0,695 kg		
<b>ΟΛΙΚΟ ΒΑΡΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΚΑΙ ΚΕΛΙΩΝ</b>	18,50 kg	<b>ΟΛΙΚΟ ΒΑΡΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΚΑΙ ΚΕΛΙΩΝ</b>	18,20 kg



Πίνακας 16: Βάρος κελιών και αντιδραστήρα πριν και μετά την πυρόλυση

ΠΕΙΡΑΜΑ Νο. 14			
ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ		ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ	
ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΟΥ 2.13	0,695 kg	ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΩΝ 2.13 & 2.14	1,060 kg
ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΟΥ 2.14	0,694 kg		
ΟΛΙΚΟ ΒΑΡΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΚΑΙ ΚΕΛΙΩΝ	18,52 kg	ΟΛΙΚΟ ΒΑΡΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΚΑΙ ΚΕΛΙΩΝ	18,16 kg

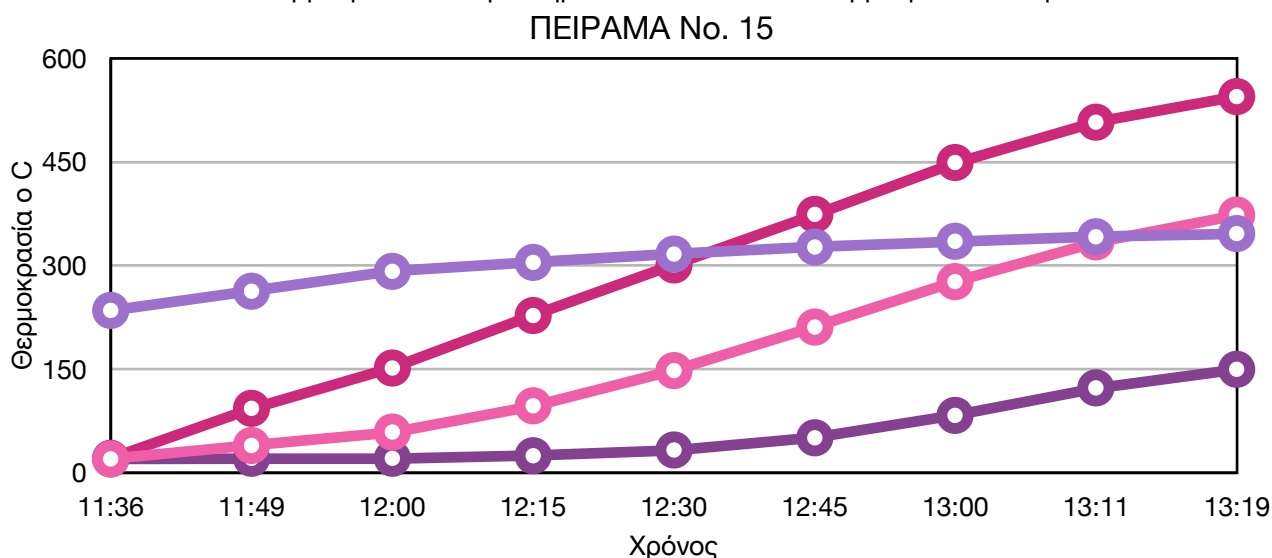


Εμφύσηση 100% CO<sub>2</sub>

Πίνακας 17: Βάρος κελιών και αντιδραστήρα πριν και μετά την πυρόλυση

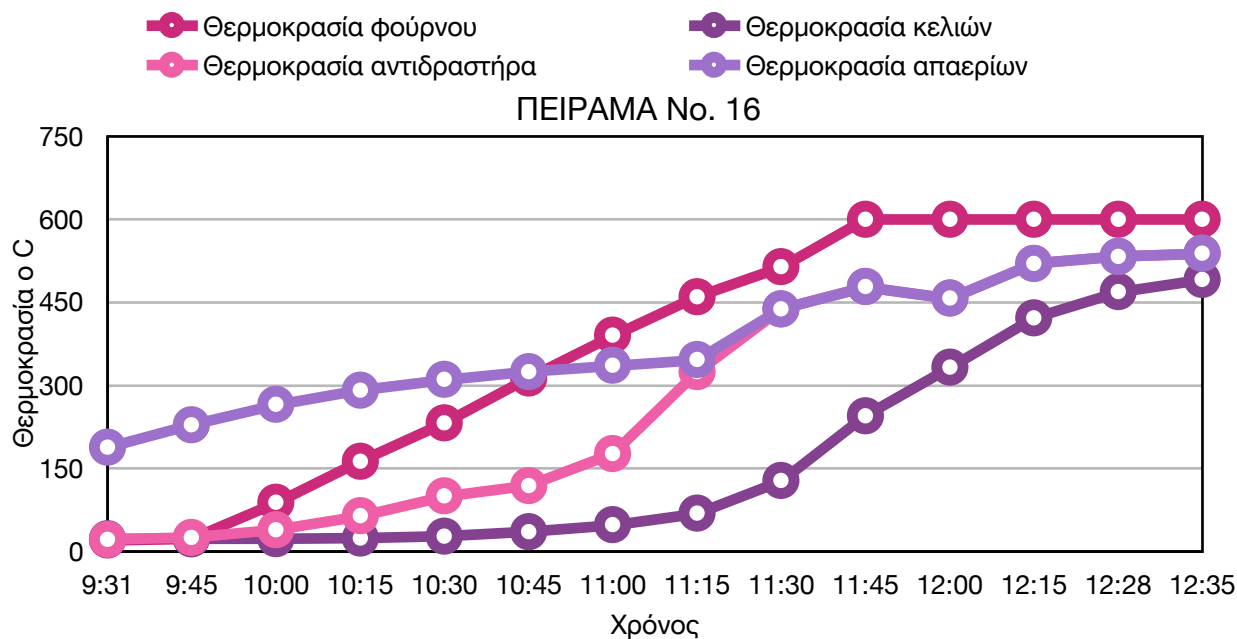
ΠΕΙΡΑΜΑ Νο. 15			
ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ		ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ	
ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΟΥ 3.1	0,695 kg	ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΩΝ 3.1 & 3.2	1,126 kg
ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΟΥ 3.2	0,692 kg		
ΟΛΙΚΟ ΒΑΡΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΚΑΙ ΚΕΛΙΩΝ	18,50 kg	ΟΛΙΚΟ ΒΑΡΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΚΑΙ ΚΕΛΙΩΝ	18,00 kg

● Θερμοκρασία φούρνου      ● Θερμοκρασία κελιών  
● Θερμοκρασία αντιδραστήρα      ● Θερμοκρασία απαερίων



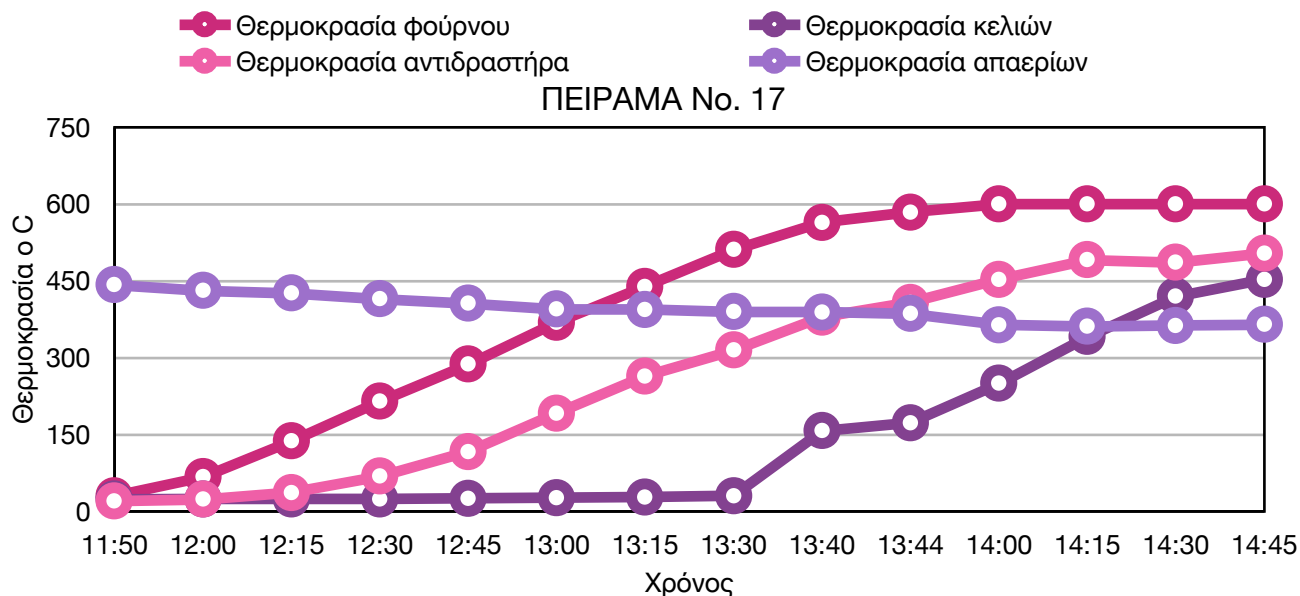
Πίνακας 18: Βάρος κελιών και αντιδραστήρα πριν και μετά την πυρόλυση

ΠΕΙΡΑΜΑ Νο. 16			
ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ		ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ	
ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΟΥ 3.3	0,692 kg	ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΩΝ 3.3 & 3.4	1,074 kg
ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΟΥ 3.4	0,695 kg		
ΟΛΙΚΟ ΒΑΡΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΚΑΙ ΚΕΛΙΩΝ	18,52 kg	ΟΛΙΚΟ ΒΑΡΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΚΑΙ ΚΕΛΙΩΝ	18,20 kg



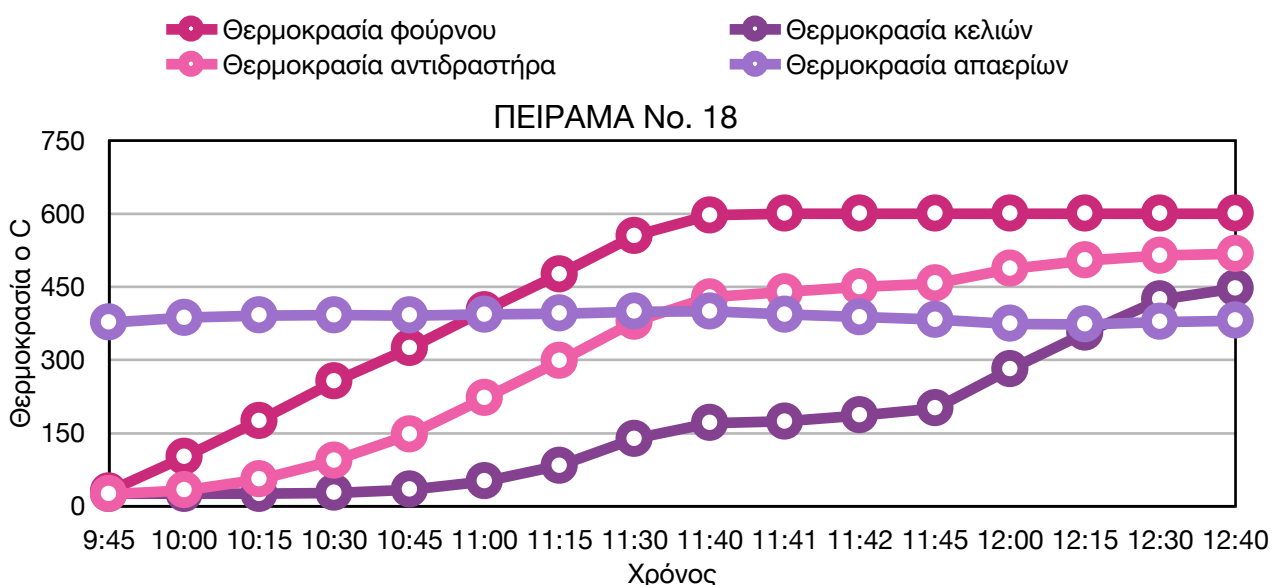
Πίνακας 19: Βάρος κελιών και αντιδραστήρα πριν και μετά την πυρόλυση

<b>ΠΕΙΡΑΜΑ Νο. 17</b>			
<b>ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ</b>		<b>ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ</b>	
<b>ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΟΥ 3.5</b>	0,692 kg	<b>ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΩΝ 3.5 &amp; 3.6</b>	1,072 kg
<b>ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΟΥ 3.6</b>	0,692 kg		
<b>ΟΛΙΚΟ ΒΑΡΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΚΑΙ ΚΕΛΙΩΝ</b>	18,48 kg	<b>ΟΛΙΚΟ ΒΑΡΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΚΑΙ ΚΕΛΙΩΝ</b>	18,20 kg



Πίνακας 20: Βάρος κελιών και αντιδραστήρα πριν και μετά την πυρόλυση

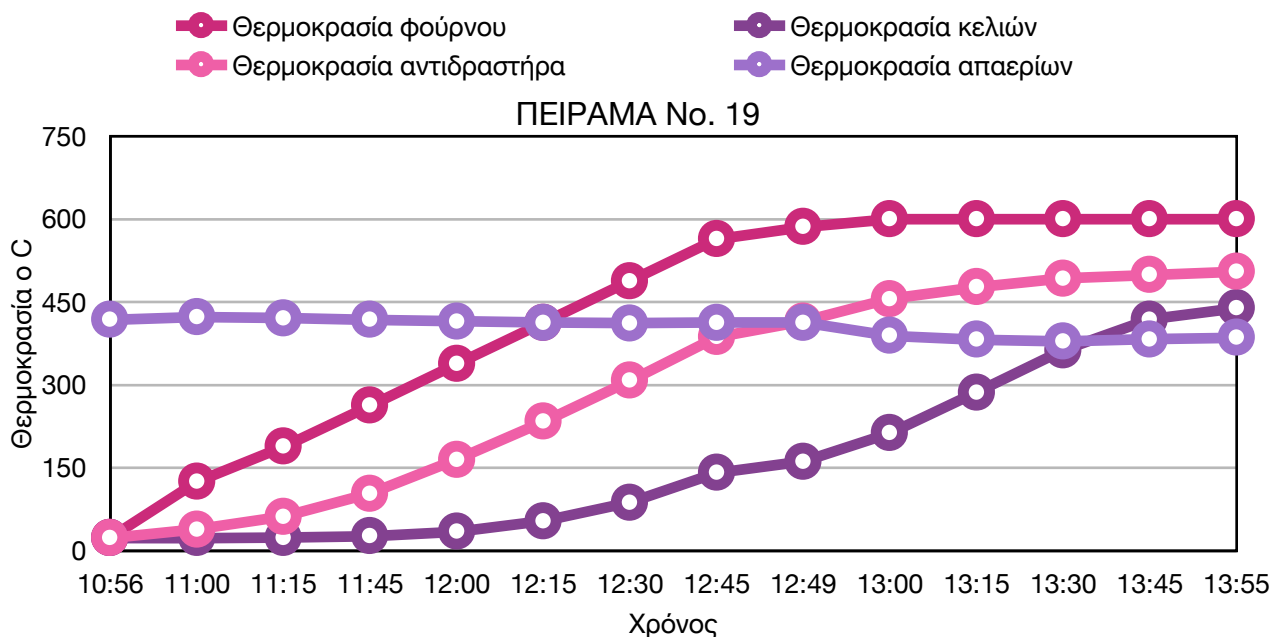
ΠΕΙΡΑΜΑ Νο. 18			
ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ		ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ	
ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΟΥ 3.7	0,696 kg	ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΩΝ 3.7 & 3.8	1,078 kg
ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΟΥ 3.8	0,698 kg		
ΟΛΙΚΟ ΒΑΡΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΚΑΙ ΚΕΛΙΩΝ	18,50 kg	ΟΛΙΚΟ ΒΑΡΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΚΑΙ ΚΕΛΙΩΝ	18,20 kg



Πίνακας 21: Βάρος κελιών και αντιδραστήρα πριν και μετά την πυρόλυση

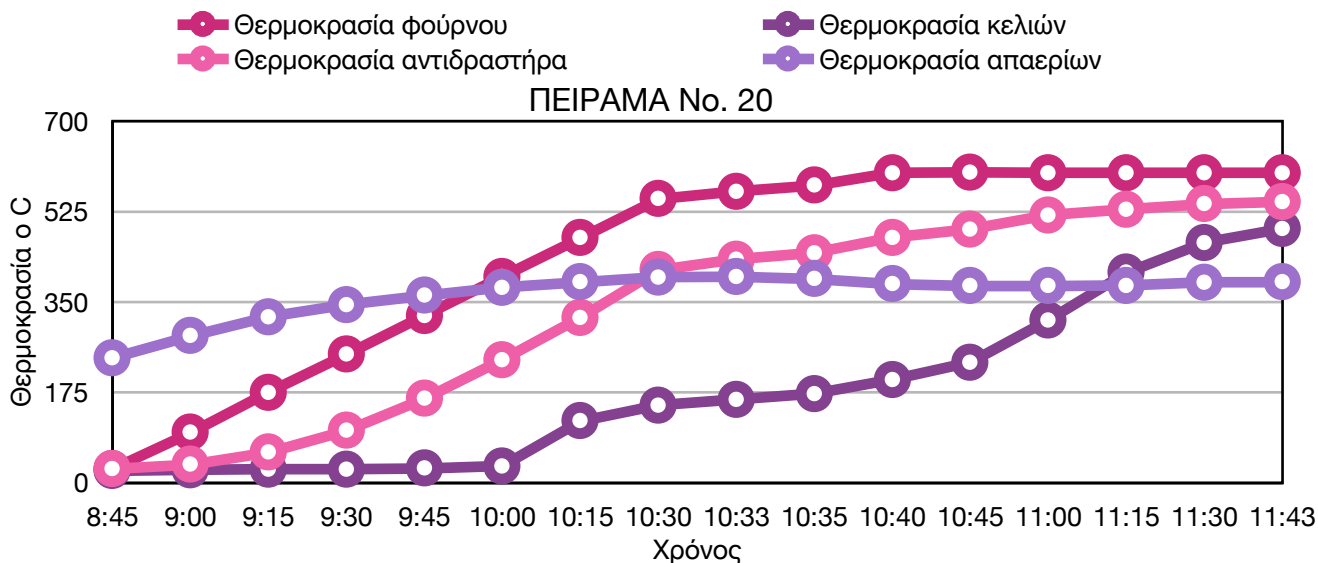
ΠΕΙΡΑΜΑ Νο. 19			
ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ		ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ	
ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΟΥ 3.9	0,695 kg	ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΩΝ 3.9 & 3.10	1,074 kg
ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΟΥ 3.10	0,697 kg		
ΟΛΙΚΟ ΒΑΡΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΚΑΙ ΚΕΛΙΩΝ	18,52 kg	ΟΛΙΚΟ ΒΑΡΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΚΑΙ ΚΕΛΙΩΝ	18,22 kg





Πίνακας 22: Βάρος κελιών και αντιδραστήρα πριν και μετά την πυρόλυση

ΠΕΙΡΑΜΑ Νο. 20			
ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ		ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ	
<b>ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΟΥ 3.11</b>	0,696 kg	<b>ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΩΝ 3.11 &amp; 3.12</b>	1,100 kg
<b>ΒΑΡΟΣ ΚΕΛΙΟΥ 3.12</b>	0,697 kg		
<b>ΟΛΙΚΟ ΒΑΡΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΚΑΙ ΚΕΛΙΩΝ</b>	18,52 kg	<b>ΟΛΙΚΟ ΒΑΡΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΚΑΙ ΚΕΛΙΩΝ</b>	18,22 kg



### 2.3 ΕΝΕΡΓΗ ΜΑΖΑ ΙΟΝΤΩΝ ΛΙΘΙΟΥ ΑΠΟ ΠΥΡΟΛΥΜΕΝΕΣ ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ ΛΙΘΙΟΥ

Το μηχανολογικό τμήμα του Μεταλλουργικού Ινστιτούτου του πανεπιστημίου RWTH, παρέλαβε τα κελιά μπαταρίας των παραπάνω δοκιμών μετά την διαδικασία της πυρόλυσης, προκειμένου να τα προεπεξεργαστεί και να διαχωρίσει το ανόργανο προϊόν της πυρόλυσης, δηλαδή την ενεργή μάζα, που μας ενδιαφέρει καθώς περιέχει το απαραίτητο για εμάς Λίθιο, από τα υπόλοιπα περιττά συστατικά του εκάστοτε κελιού.

Η σκόνη αποτελείται από υλικά καθόδου διαφόρων κελιών των LIBS, τα οποία περιέχουν κυρίως τα υλικά καθόδου LCO, NCA, LMO και NMC απαλλαγμένα από το υλικό ανόδου τον γραφίτη. Ωστόσο από την μηχανική αυτή προεπεξεργασία δεν μπορεί να απομακρυνθεί πλήρως ο γραφίτης, και για τον λόγο αυτό στο τελικό στάδιο των πειραμάτων πραγματοποιείται και περαιτέρω διαχωρισμός της μεταλλικής αξίας (ανθρακικό Λίθιο) από τις ακαθαρσίες (υπολείμματα γραφίτη). Εκτός αυτών, είναι πιθανή η ύπαρξη ορισμένων ακαθαρσιών που προέρχονται από τη μηχανική επεξεργασία. Όλα τα σωματίδια είναι μικρότερα από 1 mm και η σκόνη είναι πλήρως ξηραμένη για να επιτευχθούν οι κατάλληλες συνθήκες των μετέπειτα πειραμάτων.

Τα αποτελέσματα της πυρόλυσης προηγούμενων ερευνών δείχνουν ότι η κύρια σύνθεση της ενεργής μάζας αποτελείται κυρίως από την ένωση  $\text{LiCoO}_2$ . Γενικά όμως το Λίθιο εμφανίζεται στην παραγόμενη σκόνη της πυρόλυσης με ποικίλες μορφές, όπως  $\text{Li}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}_2$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  και  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Επιπλέον, κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης της πυρολυμένης σκόνης, έπειτα από την μηχανική επεξεργασία της, μπορεί να υπάρξουν αντιδράσεις του υλικού με τον αέρα και να σχηματιστεί περαιτέρω ποσότητα  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , ως ένα ορισμένο βαθμό.

Σκοπός των μετέπειτα διαδικασιών είναι η μετατροπή όλων των επικρατούντων ενώσεων λιθίου που περιέχονται στη σκόνη της ενεργής μάζας του ηλεκτροδίου που έχει υποστεί προεπεξεργασία σε υδατοδιαλυτό ανθρακικό Λίθιο ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ). Αυτό προκαλείται με θερμική αποσύνθεση και μείωση του γραφίτη που περιέχεται στη σκόνη της ενεργής μάζας του ηλεκτροδίου και επιτυγχάνεται με την αποσύνθεση και την ανακρυστάλλωση των μεταλλικών οξειδίων του Λιθίου και με την αλλαγή της κρυσταλλικής τους δομής ακόμη και σε μέτριες θερμοκρασίες. Κατά την ανακρυστάλλωση, το οξείδιο του Λιθίου είναι ικανό να αντιδράσει με το Οξυγόνο και με τον Άνθρακα ή απευθείας με το διοξείδιο του Άνθρακα προς σχηματισμό ανθρακικού Λιθίου.

Ωστόσο η διαδικασία αυτή είναι πολύ χρονοβόρα και προκειμένου να ολοκληρωθεί ο κύκλος πειραμάτων για την διπλωματική αυτή εργασία, η ενεργή σκόνη που χρησιμοποιήθηκε στα επακόλουθα πειράματα, προέρχεται από κάποια προηγούμενη διαδικασία πυρόλυσης, που πραγματοποιήθηκε στο Μεταλλουργικό Ινστιτούτο.

### **3. ΣΤΑΤΙΚΗ ΘΕΡΜΙΚΗ ΕΝΑΝΘΡΑΚΩΣΗ**

Η διαδικασία της ενανθράκωσης είναι μια πολύ περίπλοκη διαδικασία μεταφοράς μαζών και χημικών αντιδράσεων. Ο βαθμός και το εύρος της αντίδρασης επηρεάζονται από διάφορες παραμέτρους, συμπεριλαμβανομένων του μεγέθους των σωματιδίων, της επιφάνειας, του pH, της θερμοκρασίας και της πίεσης. Προηγούμενες μελέτες έχουν διερευνήσει την επίδραση των παραμέτρων λειτουργίας στις επιδόσεις ενανθράκωσης και προσπάθησαν να προσδιορίσουν το στάδιο ελέγχου της ταχύτητας της διαδικασίας ενανθράκωσης.

Η ενανθράκωση είναι ένα είδος φρύξης, δηλαδή μία πυρομεταλλουργική διαδικασία παρουσία CO<sub>2</sub> κατά την οποία επιδιώκεται αλλαγή στο χημικό χαρακτήρα της πρώτης ύλης. Στην προκειμένη περίπτωση στόχος είναι η μετατροπή του οξειδίου του Λιθίου και των υπόλοιπων ενώσεων του Λιθίου, που επικρατούν στην ενεργή μάζα, σε ανθρακικό Λίθιο (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Η διεργασία αυτή διεξάγεται σε υψηλή θερμοκρασία χωρίς όμως να φθάσει σε σημείο τήξης των στερεών. [18]

### 3.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ ΣΤΑΤΙΚΗΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΕΝΑΝΘΡΑΚΩΣΗΣ

Τα πειράματα διεκπεραιώθηκαν σε απλό φούρνο υψηλών θερμοκρασιών.

Το πείραμα αυτό χωρίστηκε σε έξι επιμέρους μικρότερα πειράματα, ανάλογα με τις συνθήκες που επικρατούσαν στο καθένα.

1. Εμφύσηση 100% Αργού, Θερμοκρασία φούρνου 350 °C
2. Εμφύσηση 100% Αργού, Θερμοκρασία φούρνου 450 °C
3. Συνθήκες ατμοσφαιρικού αέρα, Θερμοκρασία φούρνου 350 °C
4. Συνθήκες ατμοσφαιρικού αέρα, Θερμοκρασία φούρνου 450 °C
5. Εμφύσηση 100% CO<sub>2</sub>, Θερμοκρασία φούρνου 350 °C
6. Εμφύσηση 100% CO<sub>2</sub>, Θερμοκρασία φούρνου 450 °C

Για κάθε περίπτωση, σε 3 χοάνες κατασκευασμένες από αλουμίνα και ανθεκτικές σε υψηλές θερμοκρασίες, προστέθηκαν από 30,00 gr ενεργής σκόνης. Οι 3 χοάνες παραμένουν στον φούρνο για 1 ώρα. Ο φούρνος προθερμαίνεται για να φτάσει κοντά στην εκάστοτε επιθυμητή θερμοκρασία και στη συνέχεια τοποθετούνται οι 3 χοάνες με το υλικό μέσα σε αυτόν καθώς και ειδικός σωλήνας, μεγάλης θερμικής αντοχής, από τον οποίο γίνεται η εμφύσηση είτε του Αργού είτε του CO<sub>2</sub>. Για την διεξαγωγή των πειραμάτων υπό την επίρεια του αέρα της ατμόσφαιρας, ο σωλήνας θερμικής αντοχής αφαιρείται.



Εικόνα 20: Οι 3 χοάνες και ο σωλήνας αερίου μέσα στον φούρνο.

Μετά το πέρας της μονόωρης παραμονής των δειγμάτων στον φούρνο, αφαιρούνται από τον φούρνο και τοποθετούνται σε σημείο προκειμένου να ψυχθούν και να φτάσουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, τοποθετούνται σε σακούλες και αποθηκεύονται προσωρινά μέχρι την τελική φάση των πειραμάτων. Από κάθε δείγμα αφαιρείται 1,00 gr υλικού, το οποίο θα πάει για ανάλυση, 0,5 gr για ανάλυση XRD και 0,5 gr για ανάλυση ICP.



Εικόνα 21: Χοάνες με ενεργή σκόνη πριν και μετά την ενανθράκωση



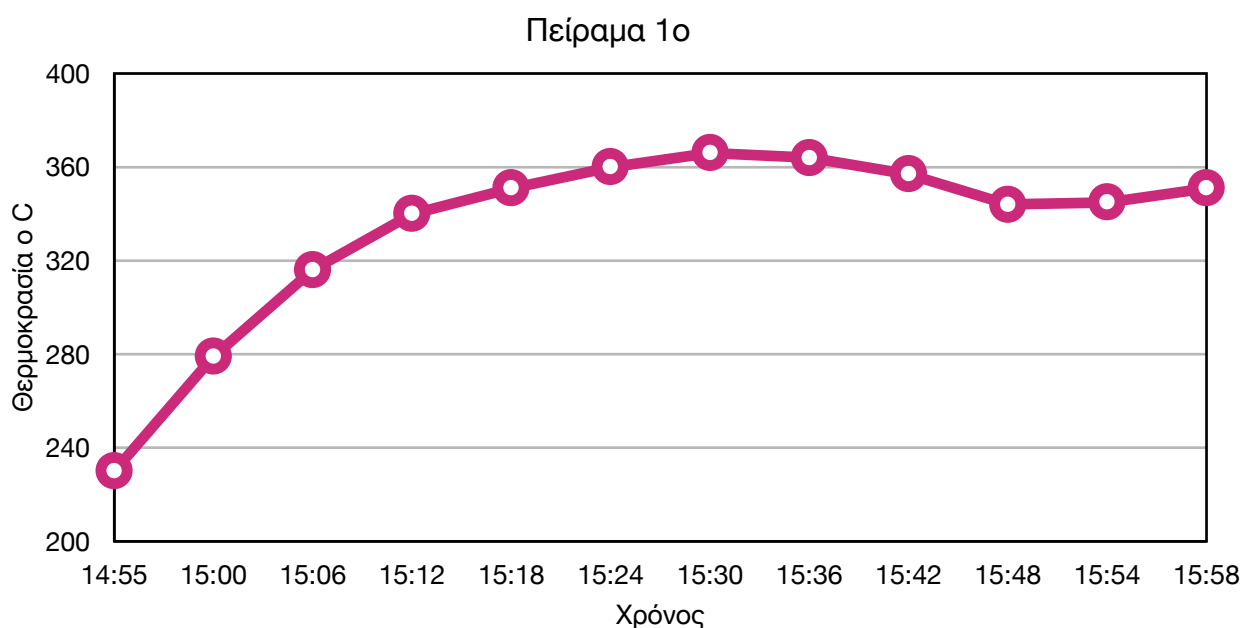
Εικόνα 22: Φούρνος πειράματος ενανθράκωσης



Εμφύσηση 100% Αργού, Θερμοκρασία φούρνου 350 °C

Πίνακας 23: Βάρος ενεργής μάζας πριν και μετά την ενανθράκωση

Πείραμα 1ο	Ενεργή Μάζα (gr)	Βάρος υλικού μετά την ενανθράκωση (gr)	Απώλειες (gr)
Χοάνη 1.1	30,21	28,87	-1,34
Χοάνη 1.2	30,13	28,78	-1,35
Χοάνη 1.3	30,04	28,66	-1,38

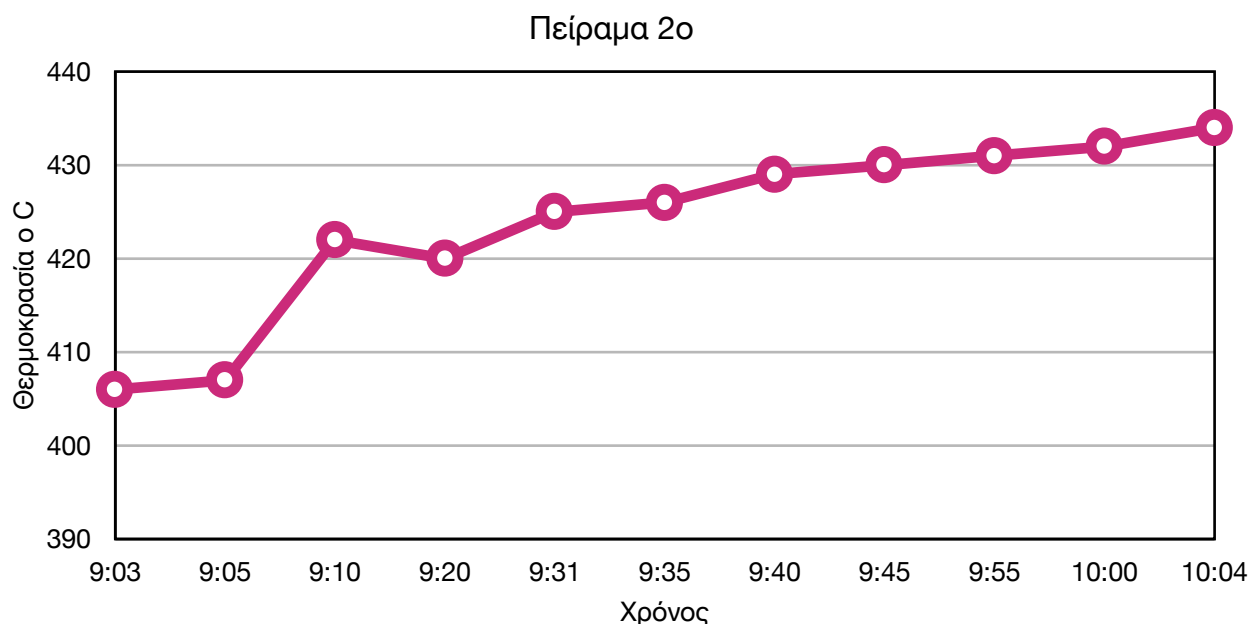


Εμφύσηση 100% Αργού, Θερμοκρασία φούρνου 450 °C

Πίνακας 24: Βάρος ενεργής μάζας πριν και μετά την ενανθράκωση

Πείραμα 2ο	Ενεργή Μάζα (gr)	Βάρος υλικού μετά την ενανθράκωση (gr)	Απώλειες (gr)
Χοάνη 2.1	30,04	28,44	-1,6
Χοάνη 2.2	30,17	28,77	-1,4
Χοάνη 2.3	30,13	28,72	-1,41

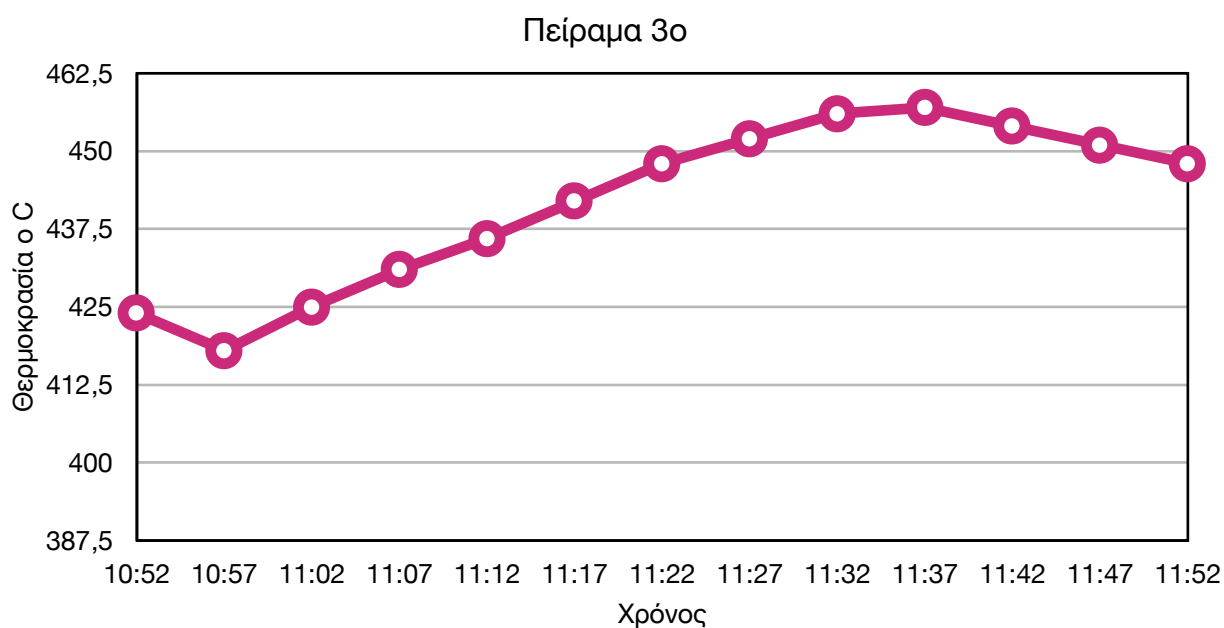




Συνθήκες ατμοσφαιρικού αέρα, Θερμοκρασία φούρνου 450 °C

Πίνακας 25: Βάρος ενεργής μάζας πριν και μετά την ενανθράκωση

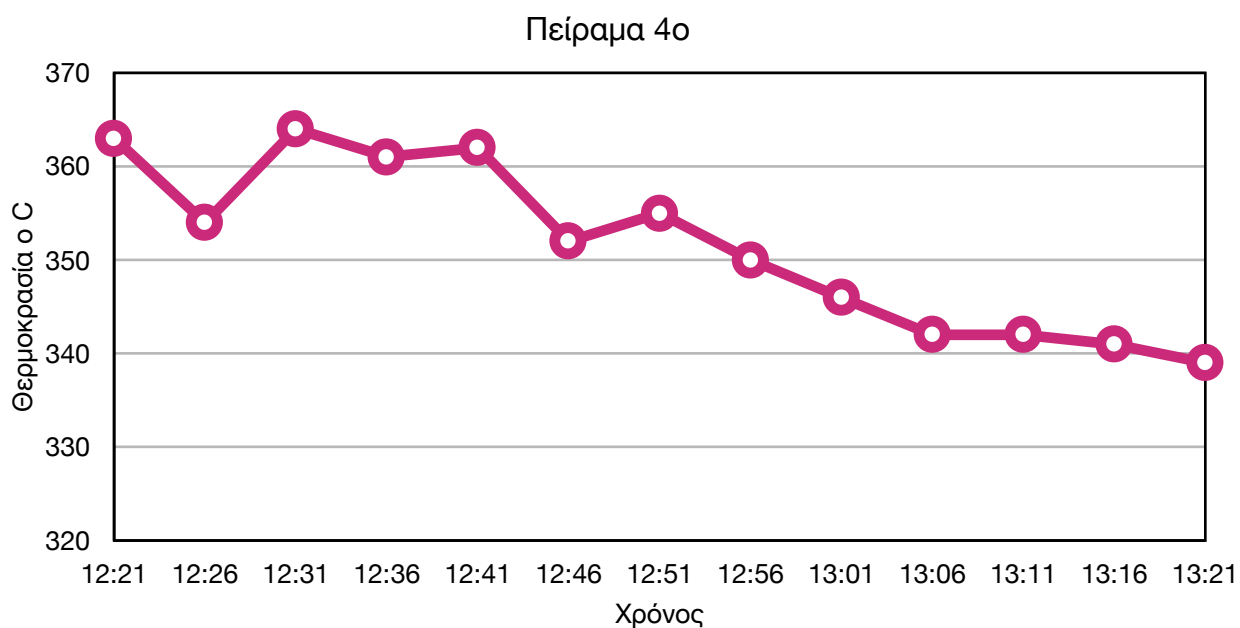
Πείραμα 3ο	Ενεργή Μάζα (gr)	Βάρος υλικού μετά την ενανθράκωση (gr)	Απώλειες (gr)
Χοάνη 3.1	30,11	28,69	-1,42
Χοάνη 3.2	30,04	28,56	-1,48
Χοάνη 3.3	29,96	28,57	-1,39



Συνθήκες ατμοσφαιρικού αέρα, Θερμοκρασία φούρνου 350 °C

Πίνακας 26: Βάρος ενεργής μάζας πριν και μετά την ενανθράκωση

Πείραμα 4ο	Ενεργή Μάζα (gr)	Βάρος υλικού μετά την ενανθράκωση (gr)	Απώλειες (gr)
Χοάνη 4.1	30,08	28,70	-1,38
Χοάνη 4.2	30,13	28,71	-1,42
Χοάνη 4.3	29,95	28,52	-1,43

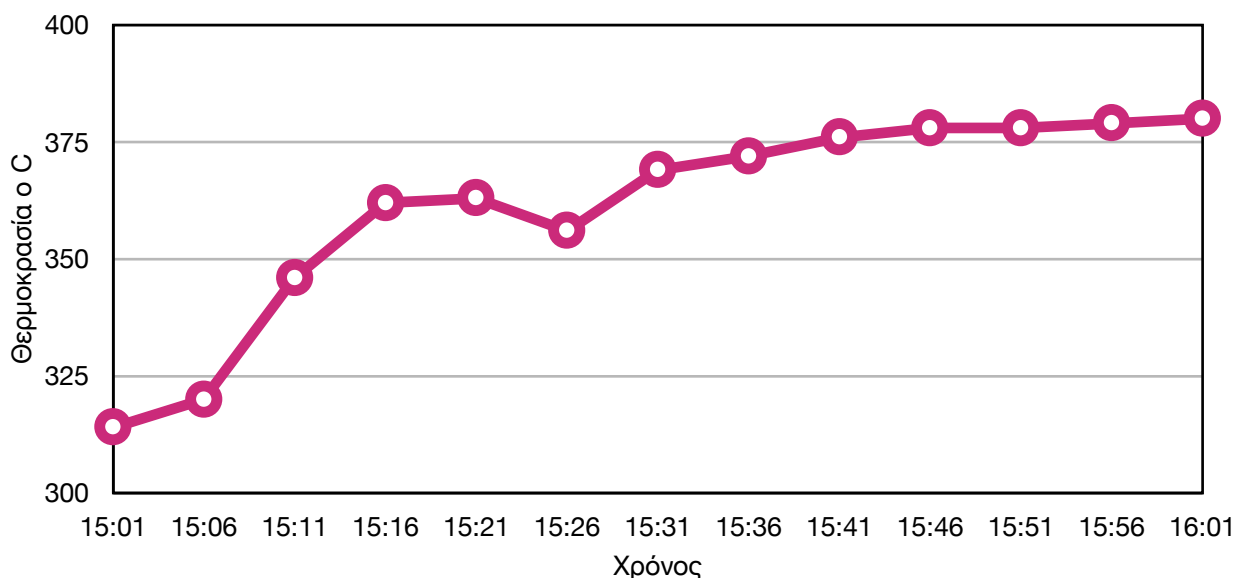


Εμφύσηση 100% CO<sub>2</sub>, Θερμοκρασία φούρνου 350 °C

Πίνακας 27: Βάρος ενεργής μάζας πριν και μετά την ενανθράκωση

Πείραμα 5ο	Ενεργή Μάζα (gr)	Βάρος υλικού μετά την ενανθράκωση (gr)	Απώλειες (gr)
Χοάνη 5.1	29,93	28,70	-1,23
Χοάνη 5.2	30,03	28,72	-1,31
Χοάνη 5.3	30,19	28,92	-1,27

Πείραμα 5ο

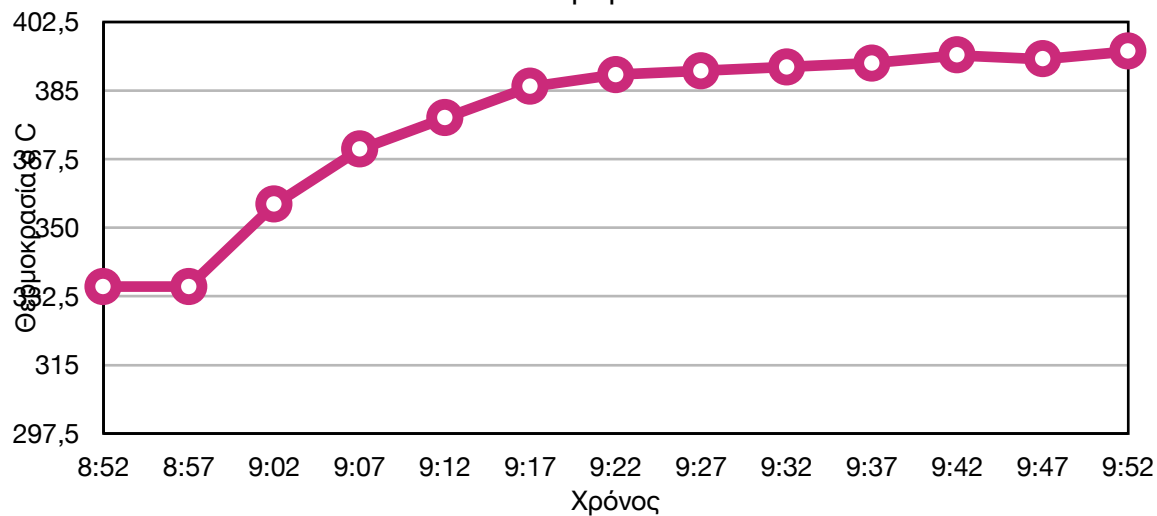


Εμφύσηση 100% CO<sub>2</sub>, Θερμοκρασία φούρνου 450 °C

Πίνακας 28: Βάρος ενεργής μάζας πριν και μετά την ενανθράκωση

Πείραμα 6ο	Ενεργή Μάζα (gr)	Βάρος υλικού μετά την ενανθράκωση (gr)	Απώλειες (gr)
Χοάνη 6.1	30,12	28,86	-1,26
Χοάνη 6.2	30,10	28,80	-1,30
Χοάνη 6.3	30,00	28,68	-1,32

Πείραμα 6ο



**4. ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΜΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΙ ΔΙΗΘΗΣΗ****4.1 ΕΚΧΥΛΙΣΗ**

Η εκχύλιση είναι μία υδρομεταλλουργική μέθοδος διαλυτοποίησης στερεού από υγρό που αποσκοπεί:

- 1) Στην εξαγωγή ενός χρήσιμου μετάλλου από μέταλλευμα, συμπύκνωμα ή μεταλλουργικό προϊόν, μέσω της διάλυσης μόνο του ορυκτού ή των ορυκτών που περιέχουν το χρήσιμο μέταλλο
- 2) Στον εμπλουτισμό ενός μεταλλεύματος ή συμπυκνώματος σε χρήσιμο μέταλλο, μέσω της διάλυσης μόνο του ορυκτού ή των ορυκτών που δεν περιέχουν το χρήσιμο μέταλλο.

Στόχος της εκχύλισης είναι όσο το δυνατόν εκλεκτικότερη διαλυτοποίηση της μέγιστης δυνατής ποσότητας της μεταλλικής αξίας ή της ένωσης της στο μικρότερο χρονικό διάστημα και με τις ηπιότερες συνθήκες. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της εκχύλισης είναι:

- Το μέγεθος του κόκκου και το πορώδες του
- Η φύση και η ισχύς του διαλύτη
- Ο χρόνος επαφής υγρού – στερεού
- Η θερμοκρασία
- Η ανάδευση
- Η πυκνότητα του πολφού
- Η πίεση
- Το στερεό προϊόν
- Τα βακτηρίδια

Οι τεχνικές της εκχύλισης ανάλογα με τον τρόπο επαφής στερεού-υγρού διακρίνονται σε:

**1) Τεχνικές με διείσδυση του διαλύτη στη μάζα του εκχυλιζόμενου στερεού**

Το στερεό προς εκχύλιση βρίσκεται σε ακινησία και το υγρό μέσο διάλυσης διεισδύει στη μάζα του στερεού λόγω της βαρύτητας.

- (i) *Εκχύλιση επί τόπου (in situ leaching)*: Εφαρμόζεται σε κοιτάσματα που έχουν εξαντληθεί ή σε μεταλλεύματα πολύ χαμηλής περιεκτικότητας, που η εξόρυξη και μεταφορά τους είναι ασύμφορη.
- (ii) *Εκχύλιση σε σωρούς (heap leaching)*: Κατεργάζεται υπολείμματα μεταλλευτικής εκμετάλλευσης ή στείρα εμπλουτισμού, τα οποία συγκεντρώνονται σε σωρούς πάνω σε αδιαπέραστη φυσική ή τεχνητή βάση.
- (iii) *Εκχύλιση σε δεξαμενή (tank leaching)*: Η εκχύλιση με διείσδυση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε κατάλληλη δεξαμενή από χάλυβα ή σκυρόδεμα, μέσα στην οποία τοποθετείται ορισμένη ποσότητα μεταλλεύματος μεγέθους 0,5cm.

**2) Τεχνικές με ανάδευση του εκχυλιζόμενου στερεού**

Το στερεό είναι λεπτομερές και αναδεύεται εντός του υγρού που παραμένει ακίνητο.

- (i) *Εκχύλιση με ανάδευση σε ατμοσφαιρική πίεση (atmospheric pressure leaching)*
- (ii) *Εκχύλιση με ανάδευση υπό πίεση (autoclave leaching)*

## 4.2 ΔΙΗΘΗΣΗ

Μετά την εκχύλιση ακολουθεί ένα στάδιο διαχωρισμού της στερεάς από την υγρή φάση. Είτε στη στερεά φάση βρίσκεται το επιθυμητό μέταλλο ή η επιθυμητή μεταλλική ένωση και το υγρό διάλυμα περιλαμβάνει τα στείρα υπολείμματα, είτε το αντίστροφο. Σε κάθε περίπτωση τα απορρίμματα πρέπει να είναι περιβαλλοντικά αποδεκτά, γι' αυτό και η απόθεσή τους ακολουθεί ορισμένους κανόνες, ώστε να εξασφαλισθεί η προστασία του περιβάλλοντος. Οι πιο συνηθισμένοι τρόποι διαχωρισμού του υγρού από το στερεό είναι η διαδικασία της διαύγασης, της διήθησης και το σύστημα πυκνωτών σε συνδυασμό με την εκχύλιση.

Η διήθηση (filtration) είναι η διεργασία διαχωρισμού στερεών αιωρούμενων σε ένα ρευστό, συνήθως υγρό, κατά τη διαβίβαση του αιωρήματος μέσα από στρώμα πορώδους υλικού (διάφραγμα ή ηθμός), που συγκρατεί τα στερεά και επιτρέπει τη διέλευση μόνο του ρευστού. Διήθηση μπορεί να γίνει είτε υπό πίεση είτε με κενό. Το διάφραγμα που χρησιμοποιείται ονομάζεται φίλτρο ή ηθμός και συνήθως είναι κατασκευασμένο από ύφασμα, μη κολλαρισμένο χαρτί, πορώδες γυαλί, υαλοβάμβακα κ.ά.

Η συγκράτηση των στερεών πάνω στον ηθμό έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός στρώματος από κόκκους του στερεού. Η δημιουργία αυτού του στρώματος (πλακούντας, cake) που αυξάνεται συνεχώς με την πορεία της διήθησης, έχει σαν αποτέλεσμα να αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου η αντίσταση που παρουσιάζει ο ηθμός μαζί με τον πλακούντα στη διέλευση του υγρού. [18], [19]



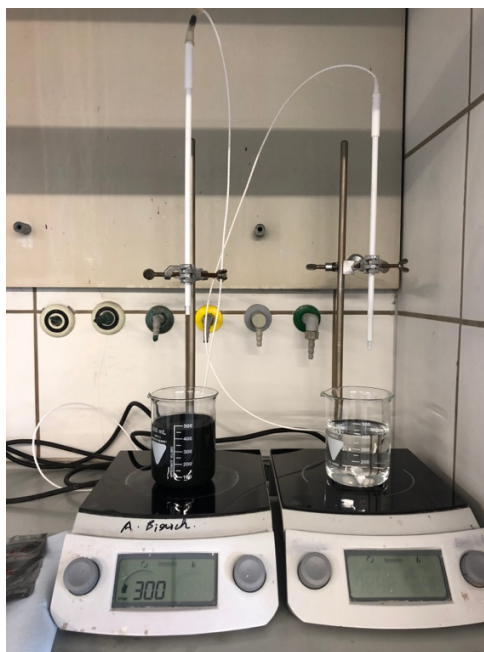
Εικόνα 23: Διηθητήρας κενού

## 4.3 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΚΑΙ ΔΙΗΘΗΣΗΣ

Το προϊόν που προκύπτει από την προηγούμενη διαδικασία, δηλαδή το ανθρακικό Λίθιο ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) μαζί με τα υπολείμματα του υλικού του ηλεκτροδίου, μπορούν να διαχωριστούν μέσω της διαδικασίας της εκχύλισης. Με την υδρομεταλλουργική αυτή μέθοδο, ως τελικό στάδιο των πειραμάτων, μπορούμε να πάρουμε δύο προϊόντα, διαχωρίζοντας το ανθρακικό Λίθιο από τον γραφίτη. Το μέσο εκχύλισης είναι απιονισμένο νερό.



Για την εκχύλιση με υδατικό διάλυμα τα δείγματα που προέκυψαν από τη διαδικασία ενανθράκωσης αραιώνονται σε απιονισμένο νερό όγκου 500 ml, σε θερμοκρασία δωματίου. Προκειμένου να υποστηριχθεί η επιθυμητή ανάμιξη, το αιώρημα αναδεύεται για 30 λεπτά, με ρυθμό 300 rpm, με μία μαγνητική ράβδο ανάδευσης. Ακολούθως, το διάλυμα υφίσταται διήθηση, προκειμένου να διαχωριστεί το υλικό της ανόδου που περιέχει τον γραφίτη από το υπόλοιπο διάλυμα. Το μεταλλοφόρο διάλυμα θερμαίνεται έως τους 100 °C, μέχρι τον σχηματισμό ιζήματος, στο οποίο εμπεριέχεται το ανθρακικό λίθιο. Τέλος το διάλυμα υφίσταται εκ νέου τη διαδικασία της διήθησης, από όπου και λαμβάνεται το επιθυμητό προϊόν.

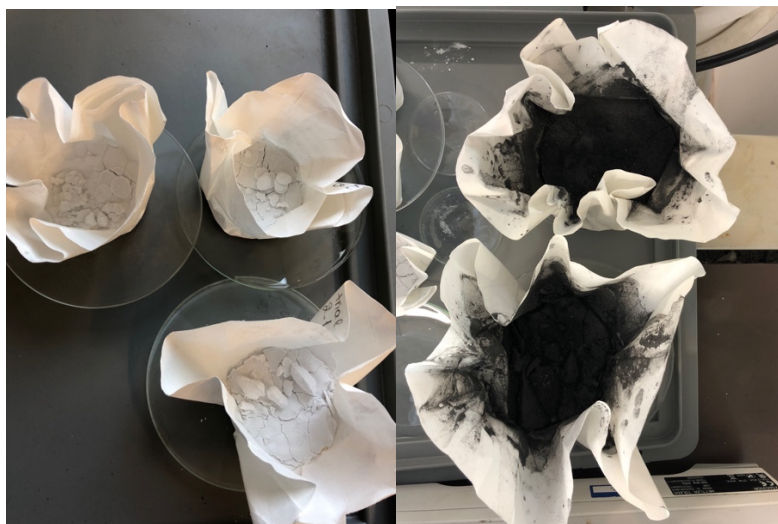


Εικόνα 24: Αριστερά διάλυμα με γραφίτη, δεξιά διάλυμα με ανθρακικό λίθιο



Εικόνα 25: Ίζημα ανθρακικού λιθίου

Όλα τα προϊόντα που προκύπτουν από τα πειράματα αυτά, τοποθετούνται αρχικώς σε ειδικούς φούρνους προς την ξήρανσή τους, και εν συνεχεία οδηγούνται για ανάλυση XRD και ICP-OES. Σε κάθε βήμα διήθησης, λαμβάνεται δείγμα των 5ml από το διάλυμα, αραιώνεται σε 50 ml απιονισμένου νερού και οδηγείται επίσης προς ανάλυση. Σε όλα τα βήματα των πειραμάτων ελέγχεται το pH κάθε υγρού με πεχαμετρικό χαρτί. Συνολικά διεξάχθηκαν 9 πειράματα με αυτή τη μέθοδο.



Εικόνα 26: Αριστερά διήθημα ανθρακικού Λιθίου, δεξιά διήθημα γραφίτη

Εμφύσηση 100% Αργού, Θερμοκρασία φούρνου 350 ° C

Πίνακας 29: Βάρος διηθήματος Γραφίτη και ανθρακικού Λιθίου μετά την εκχύλιση

<b>Πείραμα 1.1</b>			
	<b>Διήθημα (gr)</b>	<b>Όγκος Διαλύματος πριν τη Διήθηση (mL)</b>	<b>pH</b>
<b>Διήθηση Γραφίτη</b>	24,925	460	12
<b>Διήθηση Ανθρακικού Λιθίου</b>	1,392	75	12

<b>Πείραμα 1.2</b>			
	<b>Διήθημα (gr)</b>	<b>Όγκος Διαλύματος πριν τη Διήθηση (mL)</b>	<b>pH</b>
<b>Διήθηση Γραφίτη</b>	25,575	490	11
<b>Διήθηση Ανθρακικού Λιθίου</b>	-	-	-

Κατά το πείραμα αυτό, μετά την πρώτη διήθηση, του διαχωρισμού του γραφίτη, το μεταλλοφόρο διάλυμα με το περιεχόμενο ανθρακικό Λίθιο απορρίφθηκε μαζί με τα υπόλοιπα υγρά απορρίμματα. Επομένως από το πείραμα 1.2 υπάρχει μόνο ένα προϊόν, αυτό του γραφίτη.

**Πείραμα 1.3**

	Διήθημα (gr)	Όγκος Διαλύματος πριν τη Διήθηση (mL)	pH
Διήθηση Γραφίτη	25,08	490	12
Διήθηση Ανθρακικού Λιθίου	1,434	90	11

Εμφύσηση 100% Αργού, Θερμοκρασία φούρνου 450 °C

**Πείραμα 2.1**

	Διήθημα (gr)	Όγκος Διαλύματος πριν τη Διήθηση (mL)	pH
Διήθηση Γραφίτη	24,906	490	12
Διήθηση Ανθρακικού Λιθίου	1,604	52	12

**Πείραμα 2.2**

	Διήθημα (gr)	Όγκος Διαλύματος πριν τη Διήθηση (mL)	pH
Διήθηση Γραφίτη	24,304	480	12
Διήθηση Ανθρακικού Λιθίου	1,272	80	12

**Πείραμα 2.3**

	Διήθημα (gr)	Όγκος Διαλύματος πριν τη Διήθηση (mL)	pH
Διήθηση Γραφίτη	26,135	480	12
Διήθηση Ανθρακικού Λιθίου	1,099	80	12

Συνθήκες ατμοσφαιρικού αέρα, Θερμοκρασία φούρνου 450 °C

**Πείραμα 3.1**

	Διήθημα (gr)	Όγκος Διαλύματος πριν τη Διήθηση (mL)	pH
Διήθηση Γραφίτη	24,58	460	12
Διήθηση Ανθρακικού Λιθίου	1,334	70	12

**Πείραμα 3.2**

	Διήθημα (gr)	Όγκος Διαλύματος πριν τη Διήθηση (mL)	pH
Διήθηση Γραφίτη	22,121	480	12
Διήθηση Ανθρακικού Λιθίου	1,231	60	12

**Πείραμα 3.3**

	Διήθημα (gr)	Όγκος Διαλύματος πριν τη Διήθηση (mL)	pH
Διήθηση Γραφίτη	25,366	480	12

Διήθηση Ανθρακικού Λιθίου	1,029	70	12
---------------------------	-------	----	----

Συνθήκες ατμοσφαιρικού αέρα, Θερμοκρασία φούρνου 450 °C

Πείραμα 4.1			
	Διήθημα (gr)	Όγκος Διαλύματος πριν τη Διήθηση (mL)	pH
Διήθηση Γραφίτη	24,111	460	12
Διήθηση Ανθρακικού Λιθίου	1,205	50	12

Πείραμα 4.2			
	Διήθημα (gr)	Όγκος Διαλύματος πριν τη Διήθηση (mL)	pH
Διήθηση Γραφίτη	25,211	480	12
Διήθηση Ανθρακικού Λιθίου	1,194	70	12

Πείραμα 4.3			
	Διήθημα (gr)	Όγκος Διαλύματος πριν τη Διήθηση (mL)	pH
Διήθηση Γραφίτη	23,729	500	12
Διήθηση Ανθρακικού Λιθίου	1,117	75	12

Εμφύσηση 100% CO<sub>2</sub>, Θερμοκρασία φούρνου 350 °C

Πείραμα 5.1			
	Διήθημα (gr)	Όγκος Διαλύματος πριν τη Διήθηση (mL)	pH
Διήθηση Γραφίτη	23,91	460	12
Διήθηση Ανθρακικού Λιθίου	1,276	75	12

Πείραμα 5.2			
	Διήθημα (gr)	Όγκος Διαλύματος πριν τη Διήθηση (mL)	pH
Διήθηση Γραφίτη	22,804	450	12
Διήθηση Ανθρακικού Λιθίου	1,193	75	12

Πείραμα 5.3			
	Διήθημα (gr)	Όγκος Διαλύματος πριν τη Διήθηση (mL)	pH
Διήθηση Γραφίτη	25,309	470	12
Διήθηση Ανθρακικού Λιθίου	1,555	50	12

Εμφύσηση 100% CO<sub>2</sub>, Θερμοκρασία φούρνου 350 °C

Πείραμα 6.1			
	Διήθημα (gr)	Όγκος Διαλύματος πριν τη Διήθηση (mL)	pH
Διήθηση Γραφίτη	25,564	480	12
Διήθηση Ανθρακικού Λιθίου	1,541	75	12

Πείραμα 6.2			
	Διήθημα (gr)	Όγκος Διαλύματος πριν τη Διήθηση (mL)	pH
Διήθηση Γραφίτη	25,114	480	12
Διήθηση Ανθρακικού Λιθίου	2,479	70	12

Πείραμα 6.3			
	Διήθημα (gr)	Όγκος Διαλύματος πριν τη Διήθηση (mL)	pH
Διήθηση Γραφίτη	25,389	455	12
Διήθηση Ανθρακικού Λιθίου	1,451	80	12

Από τα παραπάνω δεδομένα προκύπτει ότι ο συνολικός γραφίτης που πηγαίνει προς ανάλυση είναι 394,71 gr. και το συνολικό ανθρακικό Λίθιο που πηγαίνει προς ανάλυση είναι 23,41 gr..

## 5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### 5.1 ΑΝΑΛΥΣΗ ICP

Έχουν περάσει 25 χρόνια από τότε που τα φασματοφωτόμετρα οπτικής εκπομπής ICP (ICP-OES) άρχισαν να χρησιμοποιούνται ευρέως και είναι πλέον μια από τις πιο ευπροσάρμοστες μεθόδους ανόργανης ανάλυσης. Τα χαρακτηριστικά του συγκρίνονται συχνά με τα φασματοφωτόμετρα ατομικής απορρόφησης. Σε σύγκριση με τα φασματοφωτόμετρα ατομικής απορρόφησης, στα οποία η θερμοκρασία διέγερσης της φλόγας αέρος-ακετυλενίου μπορεί να μετρήσει από 2000 έως 3000 K, η θερμοκρασία διέγερσης του αργού του ICP είναι 5000 έως 7000 K, πράγμα που διεγείρει αποτελεσματικά πολλά στοιχεία. Επίσης, η χρήση του αδρανούς αερίου (αργό) καθιστά πιο δύσκολο τον σχηματισμό οξειδίων και νιτριδίων.

Η ICP είναι μία μέθοδος φασματομετρίας οπτικών εκπομπών. Όταν η ενέργεια του πλάσματος δίνεται σε ένα δείγμα προς ανάλυση, τα συστατικά του στοιχεία (άτομα) διεγείρονται. Όταν τα διεγερμένα άτομα επιστρέψουν σε θέση χαμηλής ενέργειας, απελευθερώνονται ακτίνες εκπομπής (ακτίνες φάσματος) και μετρούνται οι ακτίνες εκπομπής που αντιστοιχούν στο μήκος κύματος των φωτονίων. Ο τύπος κάθε στοιχείου καθορίζεται με βάση τη θέση των ακτινών των φωτονίων και το περιεχόμενο κάθε στοιχείου καθορίζεται με βάση την ένταση των ακτινών.

Για να δημιουργηθεί πλάσμα, πρώτα τροφοδοτείται Αργό αέριο και με τη βοήθεια ηλεκτρικού ρεύματος υψηλής συχνότητας το αέριο Αργό ιονίζεται και δημιουργείται το πλάσμα. Αυτό το πλάσμα έχει υψηλή πυκνότητα ηλεκτρονίων και θερμοκρασία (10000K) και αυτή του η ενέργεια χρησιμοποιείται στη διέγερση-εκπομπή του δείγματος. [20]



5.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΥΡΟΛΥΜΕΝΗΣ ΕΝΕΡΓΗΣ ΜΑΖΑΣ ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΕΝΑΝΘΡΑΚΩΣΗΣ

*Αποτελέσματα ανάλυσης ICP*

Η σκόνη της πυρολυμένης ενεργής μάζας που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή των πειραμάτων της ενανθράκωσης και της εκχύλισης, αναλύθηκε από το χημικό εργαστήριο του Πανεπιστημίου RWTH του Άαχεν, με την μέθοδο ICP, δίνοντας την περιεκτικότητα της ενεργής μάζας στα κύρια συστατικά της, δηλαδή στα Ni, Co, Mn, Li, Al, Cu, Fe, P, F και C.

Πίνακας 30: Αποτελέσματα ανάλυσης ICP, για την χημική σύσταση της πυρολυμένης ενεργής μάζας

Ni	Co	Mn	Li	Al	Cu	Fe	P	C
%	%	%	%	%	%	%	%	%
3,74	20,0	4,49	3,44	5,22	3,93	1,35	0,29	25,4

Με βάση τις παραπάνω περιεκτικότητες, μπορεί να υπολογισθεί αναλυτικά σε γραμμάρια η σύσταση κάθε δείγματος που οδηγήθηκε προς ενανθράκωση, πριν την αλλαγή της χημικής του δομής.

Πίνακας 31: Χημική σύσταση των δειγμάτων που επρόκειτο να υποστούν τη διαδικασία της ενανθράκωσης

Αριθμός Πειράματος	Βάρος πυρολυμένης ενεργής μάζας g	Ni	Co	Mn	Li	Al	Cu	Fe	P	C
		g	g	g	g	g	g	g	g	g
1.1	30,21	1,13	6,03	1,36	1,04	1,58	1,19	0,41	0,09	7,67
1.2	30,13	1,13	6,01	1,35	1,04	1,57	1,18	0,41	0,09	7,65
1.3	30,04	1,12	6,00	1,35	1,03	1,57	1,18	0,41	0,09	7,62
2.1	30,04	1,12	6,00	1,35	1,03	1,57	1,18	0,41	0,09	7,62
2.2	30,17	1,13	6,02	1,35	1,04	1,57	1,19	0,41	0,09	7,66
2.3	30,13	1,13	6,01	1,35	1,04	1,57	1,18	0,41	0,09	7,65
3.1	30,11	1,13	6,01	1,35	1,04	1,57	1,18	0,41	0,09	7,64
3.2	30,04	1,12	6,00	1,35	1,03	1,57	1,18	0,41	0,09	7,62
3.3	29,96	1,12	5,98	1,34	1,03	1,56	1,18	0,40	0,09	7,60
4.1	30,08	1,12	6,00	1,35	1,03	1,57	1,18	0,41	0,09	7,63
4.2	30,13	1,13	6,01	1,35	1,04	1,57	1,18	0,41	0,09	7,65
4.3	29,95	1,12	5,98	1,34	1,03	1,56	1,18	0,40	0,09	7,60
5.1	29,93	1,12	5,97	1,34	1,03	1,56	1,18	0,40	0,09	7,60
5.1	30,03	1,12	5,99	1,35	1,03	1,57	1,18	0,41	0,09	7,62
5.3	30,19	1,13	6,03	1,36	1,04	1,58	1,19	0,41	0,09	7,66
6.1	30,12	1,13	6,01	1,35	1,04	1,57	1,18	0,41	0,09	7,64
6.2	30,1	1,13	6,01	1,35	1,04	1,57	1,18	0,41	0,09	7,64
6.3	30	1,12	5,99	1,35	1,03	1,57	1,18	0,41	0,09	7,61
<b>Σύνολο</b>	<b>541,36</b>	<b>20,25</b>	<b>108,1</b>	<b>24,30</b>	<b>18,62</b>	<b>28,26</b>	<b>21,28</b>	<b>7,31</b>	<b>1,57</b>	<b>137,40</b>

### 5.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΤΑΤΙΚΗΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΕΝΑΝΘΡΑΚΩΣΗΣ

#### Αποτελέσματα Ενανθράκωσης ICP

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων της ενανθράκωσης, από τα δείγματα (που λήφθηκαν από κάθε πείραμα στο τέλος της διαδικασίας), παρουσιάζονται παρακάτω έτσι όπως τα έδειξε η ανάλυση ICP. Η ανάλυση ICP πραγματοποιήθηκε από το χημικό τμήμα του Μεταλλουργικού Ινστιτούτου του πανεπιστημίου RWTH.

Πίνακας 32: Αποτελέσματα ενανθράκωσης από ICP

Αριθμός Πειράματος	Al	Co	Cu	Fe	Li	Mn	Ni	P	C
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1.1	5,27	21,10	4,63	1,49	3,29	4,49	3,65	0,30	27,3
1.2	4,47	19,70	4,97	1,57	3,32	4,12	3,32	0,29	27,8
1.3	4,85	20,30	3,81	1,46	3,36	4,55	3,77	0,29	26,0
2.1	5,07	21,20	4,45	1,68	3,36	4,39	3,52	0,29	24,4
2.2	4,90	18,50	4,62	1,86	3,31	4,15	3,46	0,29	22,7
2.3	5,14	18,50	4,85	1,65	3,45	4,40	3,63	0,30	24,5
3.1	5,55	23,30	3,31	1,38	3,27	3,86	3,16	0,27	23,2
3.2	4,74	21,00	3,31	1,38	3,30	4,52	3,76	0,30	24,4
3.3	5,03	22,10	4,40	1,54	3,30	4,11	3,61	0,28	23,0
4.1	5,07	22,10	4,78	1,40	3,51	4,64	3,32	0,28	24,7
4.2	4,86	24,30	5,68	1,12	3,42	4,11	3,45	0,29	23,9
4.3	5,62	23,90	4,24	1,44	3,85	4,20	3,89	0,30	25,3
5.1	3,79	17,30	3,67	1,00	3,24	4,00	2,85	0,25	18,2
5.1	5,18	19,50	3,61	1,36	3,37	4,64	3,53	0,30	26,4
5.3	5,28	21,00	3,77	1,36	3,48	4,61	3,90	0,29	25,5
6.1	5,19	19,70	4,60	1,85	3,45	4,04	3,73	0,28	24,7
6.2	4,79	22,00	4,87	1,27	3,44	3,80	3,47	0,27	24,7
6.3	5,64	21,30	4,49	1,30	3,30	3,89	3,29	0,28	25,9

Η ένωση του Λιθίου που έχει σχηματιστεί με την διεργασία της ενανθράκωσης στο ανόργανο υπόλειμμα της πυρόλυσης είναι το ανθρακικό Λίθιο ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ). Το ατομικό βάρος του Li, του C και του O είναι 7, 12 και 16 αντίστοιχα. Επομένως το μοριακό βάρος της ένωσης υπολογίζεται ως εξής:

$$\text{Μοριακό Βάρος } \text{Li}_2\text{CO}_3 : 2 \cdot 7 + 12 + 3 \cdot 16 = 74 \text{ gr} \quad (4)$$

Εφόσον γνωρίζουμε τη μάζα του Λιθίου στο δείγμα, και επειδή θεωρούμε ότι όλη η ποσότητα του Λιθίου έχει μετατραπεί σε ανθρακικό Λίθιο, μπορούμε να υπολογίσουμε την ποσότητα του  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  στο δείγμα και έπειτα την ποσότητα του Οξυγόνου, που δεν μας την έδωσε η ανάλυση ICP.

Η ποσότητα του  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  υπολογίζεται ως εξής:

$$\text{Li}_2\text{CO}_3 = \frac{\text{Μοριακό Βάρος Li}_2\text{CO}_3 * \text{Βάρος Li στο δείγμα}}{\text{Ατομικό Βάρος Li στο Li}_2\text{CO}_3} \quad (5)$$

Η ποσότητα του Ο στο δείγμα υπολογίζεται ως εξής:

$$\text{O} = \frac{\text{Βάρος Li}_2\text{CO}_3 \text{ στο δείγμα} * \text{Ατομικό Βάρος O στο Li}_2\text{CO}_3}{\text{Μοριακό Βάρος Li}_2\text{CO}_3} \quad (6)$$

Γνωρίζοντας το βάρος κάθε σκόνης ενεργής μάζας μετά την ενανθράκωση, οι ποσότητες των στοιχείων και της ένωσης του  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  που έχουν υπολογιστεί στα προς ανάλυση δείγματα, μπορούν να αναχθούν στην ολική ποσότητα κάθε ενεργής μάζας. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 33: Μάζα στοιχείων στην ενεργή μάζα μετά την ενανθράκωση

Αριθμός Πειράματος	Al (g)	Co (g)	Cu (g)	Fe (g)	Li (g)	Mn (g)	Ni (g)	P (g)	C (g)	O (g)	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (g)
1.1	1,521	6,092	1,337	0,430	0,950	1,296	1,054	0,087	7,882	3,257	11,714
1.2	1,286	5,670	1,430	0,452	0,955	1,186	0,955	0,083	8,001	3,276	11,784
1.3	1,390	5,818	1,092	0,418	0,963	1,304	1,080	0,083	7,452	3,302	11,877
2.1	1,442	6,029	1,266	0,478	0,956	1,249	1,001	0,082	6,939	3,276	11,786
2.2	1,410	5,322	1,329	0,535	0,952	1,194	0,995	0,083	6,531	3,265	11,745
2.3	1,476	5,313	1,393	0,474	0,991	1,264	1,043	0,086	7,036	3,397	12,220
3.1	1,592	6,685	0,950	0,396	0,938	1,107	0,907	0,077	6,656	3,217	11,571
3.2	1,354	5,998	0,945	0,394	0,942	1,291	0,011	0,086	6,969	3,231	11,624
3.3	1,437	6,314	1,257	0,440	0,943	1,174	1,031	0,080	6,571	3,232	11,628
4.1	1,455	6,343	1,372	0,402	1,007	1,332	0,953	0,080	7,089	3,454	12,424
4.2	1,395	6,977	1,631	0,322	0,982	1,180	0,990	0,083	6,862	3,366	12,110
4.3	1,603	6,816	1,209	0,411	1,098	1,198	1,109	0,086	7,216	3,765	13,542
5.1	1,088	4,965	1,053	0,287	0,930	1,148	0,818	0,072	5,223	3,188	11,469
5.2	1,488	5,600	1,037	0,391	0,968	1,333	1,014	0,086	7,582	3,318	11,937
5.3	1,527	6,073	1,090	0,393	1,006	1,333	1,128	0,084	7,375	3,451	12,412
6.1	1,498	5,685	1,328	0,534	0,996	1,166	1,076	0,081	7,128	3,414	12,280
6.2	1,380	6,336	1,403	0,366	0,991	1,094	0,999	0,078	7,114	3,397	12,219
6.3	1,618	6,109	1,288	0,373	0,946	1,116	0,944	0,080	7,428	3,245	11,673
<b>Σύνολο</b>	<b>25,96</b>	<b>108,15</b>	<b>22,41</b>	<b>7,50</b>	<b>17,51</b>	<b>21,96</b>	<b>17,12</b>	<b>1,48</b>	<b>127,05</b>	<b>60,05</b>	<b>97,58</b>

Γνωρίζοντας τη μάζα του Λιθίου στο υλικό, μετά την διαδικασία της ενανθράκωσης, αλλά και πριν την διαδικασία αυτή, μπορούμε να υπολογίσουμε την ανάκτηση του Λιθίου, μιας και είναι το στοιχείο που μας ενδιαφέρει.

$$\text{Ανάκτηση \%} = \frac{\text{Μάζα Λιθίου μετά την ενανθράκωση}}{\text{Μάζα Λιθίου μετά την πυρόλυση}} * 100 \quad (7)$$

Πίνακας 34: Ανάκτηση Λιθίου μετά την Ενανθράκωση

Αριθμός Πειράματος	Ανάκτηση Λιθίου
1.1	91,40
1.2	92,19
1.3	93,19
2.1	92,47
2.2	91,76
2.3	95,60
3.1	90,58
3.2	91,20
3.3	91,48
4.1	97,35
4.2	94,73
4.3	106,57
5.1	90,32
5.1	93,69
5.3	96,91
6.1	96,10
6.2	95,68
6.3	91,71
<b>Σύνολο</b>	<b>94,05</b>

#### 5.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΕΝΑΝΘΡΑΚΩΣΗΣ

Η ποσότητα του Άνθρακα είναι αρκετά μεγαλύτερη από αυτή των υπόλοιπων στοιχείων, καθώς πέραν της προσθήκης Άνθρακα στο υλικό με τη διαδικασία της ενανθράκωσης, υπάρχουν στην ενεργή μάζα και κάποια οργανικά που δεν εξαλείφθηκαν από τη διαδικασία της πυρόλυσης. Επομένως το μεγαλύτερο μέρος του Άνθρακα προέρχεται από το υλικό της ανόδου των ηλεκτροδίων, τον γραφίτη, ενώ ένα μικρότερο μέρος του συμμετέχει στην ένωση του ανθρακικού Λιθίου.

Στην παράγραφο 3 αναφέρθηκε ότι το κάθε πείραμα διεξήχθη υπό διαφορετικές συνθήκες (εμφύσηση Ar, συνθήκες ατμοσφαιρικού αέρα, εμφύσηση CO<sub>2</sub> και θερμοκρασίες 350° C και 450° C). Αν και τα ποσά Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> που σχηματίστηκαν σε κάθε συνθήκη δεν έχουν μεγάλη απόκλιση μεταξύ τους, μπορεί να παρατηρηθεί ότι στο πείραμα 4 σχηματίστηκε η μεγαλύτερη ποσότητα Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> και επομένως από την ενανθρακωμένη σκόνη του πειράματος 4, παραλαμβάνεται η μεγαλύτερη ποσότητα Λιθίου. Το περιβάλλον του πειράματος αυτού ήταν σε συνθήκες ατμοσφαιρικού αέρα και θερμοκρασία 350° C. Αρκετά καλή απόδοση στον σχηματισμό του Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> δίνουν και τα πειράματα 5 και 6, κατά τα οποία υπήρξε εμφύσηση 100% CO<sub>2</sub> και θερμοκρασίες 350° C και 450° C αντίστοιχα.

Από τον υπολογισμό της ανάκτησης του Λιθίου, παρατηρείται ότι μετά τη διαδικασία της ενανθράκωσης ανακτάται το 94,05% του ολικού Λιθίου που εμπεριεχόταν στην σκόνη της ενεργής μάζας των ηλεκτροδίων μετά την πυρόλυση και πριν την ενανθράκωση. Είναι φανερό ότι μέσω της διαδικασίας της ενανθράκωσης χάνεται μία πολύ μικρή ποσότητα Λιθίου. Στη συγκεκριμένη πειραματική μελέτη, το μεγαλύτερο μέρος των απωλειών οφείλεται κατά κύριο λόγο στην αφαίρεση ενός δείγματος (1,0 γρ.) από την ενανθρακωμένη σκόνη κάθε πειράματος, το οποίο οδηγήθηκε προς ανάλυση και ένα μικρότερο μέρος οφείλεται σε απώλειες κατά τη μεταφορά των δειγμάτων στα

διάφορα στάδια του πειράματος. Ωστόσο μετά την διαδικασία της ενανθράκωσης έχουμε καταφέρει να διατηρήσουμε το μεγαλύτερο μέρος του Λιθίου που περιεχόταν αρχικά στα κελιά των μπαταριών, επομένως έχει επιτευχθεί μία πολύ αποδοτική μετατροπή του Λιθίου των χρησιμοποιημένων μπαταριών σε ανθρακικό Λίθιο, έχοντας όσον το δυνατόν λιγότερες απώλειες.

### 5.5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΚΑΙ ΔΙΗΘΗΣΗΣ

Το χημικό εργαστήριο του Μεταλλουργικού Ινστιτούτου του πανεπιστημίου RWTH επεξεργάστηκε και ανέλυσε με τη μέθοδο ICP τα διηθήματα του γραφίτη και του ανθρακικού Λιθίου που προέκυψαν από τις διαδικασίες της εκχύλισης και της διήθησης. Η περιεκτικότητα των στοιχείων Al, Co, Cu, Fe, Li, Mn, Ni, P και C στο διήθημα του γραφίτη και στο διήθημα του ανθρακικού Λιθίου, όπως λήφθηκαν από το χημικό εργαστήριο παρουσιάζονται κάτωθεν.

Πίνακας 35: Περιεκτικότητα χημικών στοιχείων στο διήθημα του Γραφίτη

ΔΙΗΘΗΜΑ ΓΡΑΦΙΤΗ	ΒΑΡΟΣ ΔΙΗΘΗΜΑΤΟΣ (g)	Al	Co	Cu	Fe	Li	Mn	Ni	P	C
		%	%	%	%	%	%	%	%	%
ΠΕΙΡΑΜΑ 1.1	24,925	5,28	23,1	3,86	1,41	1,89	4,68	4,23	0,32	28,6
ΠΕΙΡΑΜΑ 1.2	25,575	5,49	22,60	4,54	1,42	1,80	4,92	4,10	0,33	25,1
ΠΕΙΡΑΜΑ 1.3	25,08	4,86	19,90	3,63	1,47	1,66	5,27	4,11	0,35	21,8
ΠΕΙΡΑΜΑ 2.1	24,906	5,51	24,60	3,41	1,61	1,88	4,95	4,32	0,33	26,3
ΠΕΙΡΑΜΑ 2.2	24,304	5,41	25,40	6,53	1,86	1,84	5,23	3,90	0,31	12,0
ΠΕΙΡΑΜΑ 2.3	26,135	5,33	24,30	3,76	1,73	1,82	5,04	3,91	0,31	18,3
ΠΕΙΡΑΜΑ 3.1	24,58	5,45	18,40	4,09	1,35	1,90	5,30	3,65	0,36	26,7
ΠΕΙΡΑΜΑ 3.2	22,121	5,45	16,40	3,58	2,04	2,01	5,60	3,66	0,37	25,4
ΠΕΙΡΑΜΑ 3.3	25,366	5,44	22,60	3,53	1,69	1,91	5,33	4,50	0,33	18,7
ΠΕΙΡΑΜΑ 4.1	24,111	5,80	22,00	5,09	1,63	1,82	5,13	4,36	0,34	23,9
ΠΕΙΡΑΜΑ 4.2	25,211	4,82	19,20	3,89	1,34	1,68	4,88	4,43	0,33	24,0
ΠΕΙΡΑΜΑ 4.3	23,729	5,03	21,9	4,56	1,43	1,71	5,03	4,26	0,34	26,8
ΠΕΙΡΑΜΑ 5.1	23,91	5,37	21,00	4,69	1,52	1,68	4,98	4,14	0,34	29,2
ΠΕΙΡΑΜΑ 5.2	22,804	5,08	13,1	3,95	1,09	1,67	5,14	3,02	0,39	26,7
ΠΕΙΡΑΜΑ 5.3	25,309	5,45	21,6	4,58	1,53	1,66	5,07	4,55	0,33	23,7
ΠΕΙΡΑΜΑ 6.1	25,564	4,75	21,10	4,58	1,40	1,71	4,55	3,78	0,33	38,3
ΠΕΙΡΑΜΑ 6.2	25,114	5,32	13,50	3,83	1,22	1,63	4,86	3,14	0,35	30,6
ΠΕΙΡΑΜΑ 6.3	25,389	5,17	22,4	5,00	1,57	1,62	4,65	4,27	0,31	30,2



Πίνακας 36: Περιεκτικότητα χημικών στοιχείων στο διήθημα του Γραφίτη

ΔΙΗΘΗΜΑ ΑΝΘΡΑΚΙΚΟΥ ΛΙΘΙΟΥ	ΒΑΡΟΣ ΔΙΗΘΗΜΑΤΟΣ (g)	Al	Co	Cu	Fe	Li	Mn	Ni	P	C
		%	%	%	%	%	%	%	%	%
ΠΕΙΡΑΜΑ 1.1	1,392	0,076	138ppm	<50ppm	<50ppm	18,2	<50ppm	<50ppm	0,078	15,2
ΠΕΙΡΑΜΑ 1.2	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ΠΕΙΡΑΜΑ 1.3	1,434	304ppm	205ppm	<50ppm	<50ppm	18,4	<50ppm	<50ppm	0,078	14,8
ΠΕΙΡΑΜΑ 2.1	1,604	0,20	148ppm	57ppm	<50ppm	18,5	<50ppm	<50ppm	0,060	14,7
ΠΕΙΡΑΜΑ 2.2	1,272	0,12	146ppm	<50ppm	52ppm	18,5	<50ppm	<50ppm	0,064	14,2
ΠΕΙΡΑΜΑ 2.3	1,099	0,14	202ppm	77	<50	18,5	<50	<50	0,065	14,9
ΠΕΙΡΑΜΑ 3.1	1,334	0,14	140ppm	<50	105 ppm	18,4	<50	<50	0,075	14,6
ΠΕΙΡΑΜΑ 3.2	1,231	0,18	331ppm	83	136 ppm	18,1	161ppm	94	0,075	14,9
ΠΕΙΡΑΜΑ 3.3	1,029	0,13	140ppm	<50	130 ppm	18,7	<50	<50	473ppm	14,1
ΠΕΙΡΑΜΑ 4.1	1,205	0,16	149ppm	<50	<50	18,9	<50	<50	472ppm	14,1
ΠΕΙΡΑΜΑ 4.2	1,194	0,12	134ppm	<50	<50	18,5	<50	<50	0,064	14,4
ΠΕΙΡΑΜΑ 4.3	1,117	0,16	113ppm	<50	<50	18,6	<50	<50	0,066	14,5
ΠΕΙΡΑΜΑ 5.1	1,276	0,19	211ppm	<50	<50	18,5	15	<50	0,063	14,8
ΠΕΙΡΑΜΑ 5.2	1,193	0,26	130ppm	<50	<50	18,6	<50	<50	0,058	14,6
ΠΕΙΡΑΜΑ 5.3	1,555	0,17	127ppm	<50	<50	18,9	<50	<50	0,051	14,2
ΠΕΙΡΑΜΑ 6.1	1,541	0,15	142ppm	<50	<50	18,7	<50	<50	0,053	14,1
ΠΕΙΡΑΜΑ 6.2	2,479	0,16	126ppm	<50ppm	<50ppm	18,7	<50ppm	<50ppm	0,057	14,1
ΠΕΙΡΑΜΑ 6.3	1,451	0,14	141ppm	<50ppm	<50ppm	18,8	<50ppm	11ppm	0,058	14,1

Γνωρίζοντας τη μάζα των διηθημάτων που οδηγήθηκαν προς ανάλυση, υπολογίζεται η μάζα των στοιχείων στο εκάστοτε διήθημα καθώς και η συνολική ποσότητα αυτών, επιτρέποντας έτσι τον υπολογισμό του ισοζυγίου μάζας όλης της διαδικασίας καθώς και της τελικής ανάκτησης του Λιθίου. Επιπλέον υπολογίζεται η ποσότητα Οξυγόνου και Ανθρακικού Λιθίου, καθώς αυτή είναι η τελική μορφή του Λιθίου που θα παραλάβουμε. Ο υπολογισμός γίνεται, έτσι όπως περιεγράφηκε στην παράγραφο 5.2.

Πίνακας 37: Υπολογισμός μάζας χημικών στοιχείων και Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> στο διήθημα του Γραφίτη.

ΔΙΗΘΗΜΑ ΓΡΑΦΙΤΗ	ΒΑΡΟΣ ΔΙΗΘΗΜΑΤΟΣ (g)	Al	Co	Cu	Fe	Li	Mn	Ni	P	C	O	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
		g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g
ΠΕΙΡΑΜΑ 1.1	24,93	1,32	5,76	0,96	0,35	0,47	1,17	1,05	0,08	7,13	1,61	2,49
ΠΕΙΡΑΜΑ 1.2	25,58	1,37	5,63	1,13	0,35	0,45	1,23	1,02	0,08	6,26	1,54	2,37
ΠΕΙΡΑΜΑ 1.3	25,08	1,21	4,96	0,90	0,37	0,41	1,31	1,02	0,09	5,43	1,42	2,19
ΠΕΙΡΑΜΑ 2.1	24,91	1,37	6,13	0,85	0,40	0,47	1,23	1,08	0,08	6,56	1,61	2,48
ΠΕΙΡΑΜΑ 2.2	24,30	1,35	6,33	1,63	0,46	0,46	1,30	0,97	0,08	2,99	1,57	2,42
ΠΕΙΡΑΜΑ 2.3	26,14	1,33	6,06	0,94	0,43	0,45	1,26	0,97	0,08	4,56	1,56	2,40
ΠΕΙΡΑΜΑ 3.1	24,58	1,36	4,59	1,02	0,34	0,47	1,32	0,91	0,09	6,65	1,62	2,50
ΠΕΙΡΑΜΑ 3.2	22,12	1,36	4,09	0,89	0,51	0,50	1,40	0,91	0,09	6,33	1,72	2,65
ΠΕΙΡΑΜΑ 3.3	25,37	1,36	5,63	0,88	0,42	0,48	1,33	1,12	0,08	4,66	1,63	2,52
ΠΕΙΡΑΜΑ 4.1	24,11	1,45	5,48	1,27	0,41	0,45	1,28	1,09	0,08	5,96	1,56	2,40
ΠΕΙΡΑΜΑ 4.2	25,21	1,20	4,79	0,97	0,33	0,42	1,22	1,10	0,08	5,98	1,44	2,21
ΠΕΙΡΑΜΑ 4.3	23,73	1,25	5,46	1,14	0,36	0,43	1,25	1,06	0,08	6,68	1,46	2,25
ΠΕΙΡΑΜΑ 5.1	23,91	1,34	5,23	1,17	0,38	0,42	1,24	1,03	0,08	7,28	1,44	2,21
ΠΕΙΡΑΜΑ 5.2	22,80	1,27	3,27	0,98	0,27	0,42	1,28	0,75	0,10	6,65	1,43	2,20
ΠΕΙΡΑΜΑ 5.3	25,31	1,36	5,38	1,14	0,38	0,41	1,26	1,13	0,08	5,91	1,42	2,19
ΠΕΙΡΑΜΑ 6.1	25,56	1,18	5,26	1,14	0,35	0,43	1,13	0,94	0,08	9,55	1,46	2,25
ΠΕΙΡΑΜΑ 6.2	25,11	1,33	3,36	0,95	0,30	0,41	1,21	0,78	0,09	7,63	1,39	2,15
ΠΕΙΡΑΜΑ 6.3	25,39	1,29	5,58	1,25	0,39	0,40	1,16	1,06	0,08	7,53	1,38	2,13
ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΒΑΡΟΣ (g)	444,13	23,68	93,00	19,22	6,81	7,95	22,58	18,03	1,51	113,73	27,25	42,01

Πίνακας 38: Υπολογισμός μάζας χημικών στοιχείων και Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> στο διήθημα του ανθρακικού Λιθίου.

ΔΙΗΘΗΜΑ ΑΝΘΡΑΚΙΚΟΥ ΛΙΘΙΟΥ	ΒΑΡΟΣ ΔΙΗΘΗΤΟΣ (g)	Al	Co	Cu	Fe	Li	Mn	Ni	P	C	O	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
		g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g
ΠΕΙΡΑΜΑ 1.1	1,392	0,001	~0,00	~0,00	~0,00	0,253	~0,00	~0,00	0,001	0,212	0,869	1,339
ΠΕΙΡΑΜΑ 1.2	0	0,000	~0,00	~0,00	~0,00	0,000	~0,00	~0,00	0,000	0,000	0,000	0,000
ΠΕΙΡΑΜΑ 1.3	1,434	0,000	~0,00	~0,00	~0,00	0,263	~0,00	~0,00	0,001	0,212	0,902	1,391
ΠΕΙΡΑΜΑ 2.1	1,604	0,003	~0,00	~0,00	~0,00	0,297	~0,00	~0,00	0,001	0,236	1,017	1,568
ΠΕΙΡΑΜΑ 2.2	1,272	0,002	~0,00	~0,00	~0,00	0,235	~0,00	~0,00	0,001	0,181	0,807	1,244
ΠΕΙΡΑΜΑ 2.3	1,099	0,002	~0,00	~0,00	~0,00	0,203	~0,00	~0,00	0,001	0,164	0,697	1,075
ΠΕΙΡΑΜΑ 3.1	1,334	0,002	~0,00	~0,00	~0,00	0,245	~0,00	~0,00	0,001	0,195	0,842	1,297
ΠΕΙΡΑΜΑ 3.2	1,231	0,002	~0,00	~0,00	~0,00	0,223	~0,00	~0,00	0,001	0,183	0,764	1,178
ΠΕΙΡΑΜΑ 3.3	1,029	0,001	~0,00	~0,00	~0,00	0,192	~0,00	~0,00	0,000	0,145	0,660	1,017
ΠΕΙΡΑΜΑ 4.1	1,205	0,002	~0,00	~0,00	~0,00	0,228	~0,00	~0,00	0,000	0,170	0,781	1,204
ΠΕΙΡΑΜΑ 4.2	1,194	0,001	~0,00	~0,00	~0,00	0,221	~0,00	~0,00	0,001	0,172	0,757	1,168
ΠΕΙΡΑΜΑ 4.3	1,117	0,002	~0,00	~0,00	~0,00	0,208	~0,00	~0,00	0,001	0,162	0,712	1,098
ΠΕΙΡΑΜΑ 5.1	1,276	0,002	~0,00	~0,00	~0,00	0,236	~0,00	~0,00	0,001	0,189	0,809	1,248
ΠΕΙΡΑΜΑ 5.2	1,193	0,003	~0,00	~0,00	~0,00	0,222	~0,00	~0,00	0,001	0,174	0,761	1,173
ΠΕΙΡΑΜΑ 5.3	1,555	0,003	~0,00	~0,00	~0,00	0,294	~0,00	~0,00	0,001	0,221	1,008	1,553
ΠΕΙΡΑΜΑ 6.1	1,541	0,002	~0,00	~0,00	~0,00	0,288	~0,00	~0,00	0,001	0,217	0,988	1,523
ΠΕΙΡΑΜΑ 6.2	2,479	0,004	~0,00	~0,00	~0,00	0,464	~0,00	~0,00	0,001	0,350	1,589	2,450
ΠΕΙΡΑΜΑ 6.3	1,451	0,002	~0,00	~0,00	~0,00	0,273	~0,00	~0,00	0,001	0,205	0,935	1,442
ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΒΑΡΟΣ (g)	23,41	0,034	0,000	0,000	0,000	4,345	0,000	0,000	0,013	3,386	14,898	22,968

Προκειμένου να εξεταστεί η απόδοση της διαδικασίας της εκχύλισης, υπολογίζονται η ανάκτηση, η καθαρότητα και η εκλεκτικότητα του Λιθίου στο τελικό προϊόν, σύμφωνα με τους παρακάτω τύπους.

$$\text{Ανάκτηση \%} = \frac{\text{Μάζα Λιθίου μετά την εκχύλιση}}{\text{Μάζα Λιθίου μετά την ενανθράκωση}} * 100 \quad (7)$$

$$\text{Καθαρότητα \%} = \frac{\text{Μάζα Λιθίου στο διήθημα του ανθρακικού λιθίου}}{\sum \text{Μάζα όλων των στοιχείων στο διήθημα του ανθρακικού λιθίου}} * 100 \quad (8)$$

$$\text{Εκλεκτικότητα \%} = \frac{\text{Ανάκτηση Λιθίου}}{\sum \text{Ανάκτηση όλων των στοιχείων}} * 100 \quad (9)$$

Πίνακας 39: Ανάκτηση, Καθαρότητα και Εκλεκτικότητα Λιθίου στο τελικό προϊόν.

	ΑΝΑΚΤΗΣΗ %	ΚΑΘΑΡΟΤΗΤΑ %	ΕΚΛΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ %
<b>ΠΕΙΡΑΜΑ 1.1</b>	26,67	23,41	86,94
<b>ΠΕΙΡΑΜΑ 1.2</b>	0,00	0,00	0,00
<b>ΠΕΙΡΑΜΑ 1.3</b>	27,33	23,59	86,69
<b>ΠΕΙΡΑΜΑ 2.1</b>	31,05	23,60	86,65
<b>ΠΕΙΡΑΜΑ 2.2</b>	24,71	23,78	86,52
<b>ΠΕΙΡΑΜΑ 2.3</b>	20,52	23,56	86,29
<b>ΠΕΙΡΑΜΑ 3.1</b>	26,16	23,62	85,79
<b>ΠΕΙΡΑΜΑ 3.2</b>	23,64	23,44	85,92
<b>ΠΕΙΡΑΜΑ 3.3</b>	20,41	23,87	89,87
<b>ΠΕΙΡΑΜΑ 4.1</b>	22,61	23,91	89,94
<b>ΠΕΙΡΑΜΑ 4.2</b>	22,50	23,71	86,45
<b>ΠΕΙΡΑΜΑ 4.3</b>	18,92	23,70	85,47
<b>ΠΕΙΡΑΜΑ 5.1</b>	25,39	23,57	83,66
<b>ΠΕΙΡΑΜΑ 5.2</b>	22,93	23,64	87,39
<b>ΠΕΙΡΑΜΑ 5.3</b>	29,20	23,86	87,65
<b>ΠΕΙΡΑΜΑ 6.1</b>	28,94	23,85	87,29
<b>ΠΕΙΡΑΜΑ 6.2</b>	46,79	23,84	86,96
<b>ΠΕΙΡΑΜΑ 6.3</b>	28,82	23,87	88,02
<b>ΣΥΝΟΛΙΚΑ</b>	<b>24,81</b>	<b>23,70</b>	<b>86,99</b>

Στη συνέχεια υπολογίζεται η ολική ανάκτηση του Λιθίου, σε σχέση με το Λίθιο που εμπεριείχαν εξ αρχής οι μπαταρίες που χρησιμοποιήθηκαν. Θεωρείται, ότι κατά τη διαδικασία της πυρόλυσης των κελιών της μπαταρίας, δεν υπάρχουν απώλειες Λιθίου ή είναι μηδαμινές. Η ανάκτηση του Λιθίου υπολογίζεται ως εξής:

$$\text{Ανάκτηση \%} = \frac{\text{Μάζα Λιθίου μετά την εκχύλιση}}{\text{Μάζα Λιθίου μετά την πυρόλυση}} * 100 \quad (10)$$

Πίνακας 40: Ολική ανάκτηση Λιθίου

	<b>ΑΝΑΚΤΗΣΗ %</b>
<b>ΠΕΙΡΑΜΑ 1.1</b>	24,38
<b>ΠΕΙΡΑΜΑ 1.2</b>	0,00
<b>ΠΕΙΡΑΜΑ 1.3</b>	25,46
<b>ΠΕΙΡΑΜΑ 2.1</b>	28,72
<b>ΠΕΙΡΑΜΑ 2.2</b>	22,67
<b>ΠΕΙΡΑΜΑ 2.3</b>	19,62
<b>ΠΕΙΡΑΜΑ 3.1</b>	23,70
<b>ΠΕΙΡΑΜΑ 3.2</b>	21,56
<b>ΠΕΙΡΑΜΑ 3.3</b>	18,67
<b>ΠΕΙΡΑΜΑ 4.1</b>	22,01
<b>ΠΕΙΡΑΜΑ 4.2</b>	21,31
<b>ΠΕΙΡΑΜΑ 4.3</b>	20,17
<b>ΠΕΙΡΑΜΑ 5.1</b>	22,93
<b>ΠΕΙΡΑΜΑ 5.2</b>	21,48
<b>ΠΕΙΡΑΜΑ 5.3</b>	28,30
<b>ΠΕΙΡΑΜΑ 6.1</b>	27,81
<b>ΠΕΙΡΑΜΑ 6.2</b>	44,77
<b>ΠΕΙΡΑΜΑ 6.3</b>	26,43
<b>ΣΥΝΟΛΙΚΑ</b>	23,33

## 5.6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΚΑΙ ΔΙΗΘΗΣΗΣ

Η διαδικασία της εκχύλισης είναι απαραίτητη τόσο για τον διαχωρισμό του υπολειπόμενου υλικού της ανόδου, τον γραφίτη, από το ανθρακικό Λίθιο, όσο και για την λήψη του τελικού επιθυμητού προϊόντος. Παρά το γεγονός ότι κατά τον διαχωρισμό, χάνεται στο διήθημα του Γραφίτη ένα αρκετά μεγάλο ποσοστό Λιθίου, κρίνεται απαραίτητος για την τελική λήψη του μεταλλικού προϊόντος, απαλλαγμένο από όσον το δυνατόν περισσότερες οργανικές ουσίες. Η σπουδαιότητα του διαχωρισμού του γραφίτη επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα, μιας και το 90% του περιεχόμενου στην ενανθρακωμένη σκόνη Άνθρακα πέρασε στο διήθημα του γραφίτη μετά την εκχύλιση και έτσι στο μεταλλικό προϊόν περιλαμβάνεται μόνο ο Άνθρακας που συμμετέχει στην ένωση του ανθρακικού Λιθίου.

Παρατηρείται λοιπόν, μετά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων, ότι το ολικό Λίθιο που ανακτάται από το διήθημα του ανθρακικού Λιθίου αποτελεί περίπου το 25 % του Λιθίου που περιλάμβανε η ενεργή μάζα της σκόνης των ηλεκτροδίων μετά την διαδικασία της ενανθράκωσης. Αντιθέτως στο διήθημα του γραφίτη, η ανάλυση ICP έδειξε ότι βρίσκεται το 45% του Λιθίου της σκόνης που προέκυψε μετά την ενανθράκωση. Το υπόλοιπό Λίθιο έχει χαθεί είτε στο εκχυλιζόμενο διάλυμα, είτε κατά την μεταφορά του προϊόντος από τη μία διαδικασία στην άλλη. Επιπλέον ένα μικρό ποσοστό ανθρακικού Λιθίου χάθηκε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, όταν το υλικό του πειράματος 2.2, απορρίφθηκε μαζί με άλλα απορρίμματα.

Κατά την πρώτη διήθηση, εκτός από τον Άνθρακα που διαχωρίζεται από το μεταλλοφόρο διάλυμα του ανθρακικού Λιθίου, στο διήθημα του γραφίτη παραμένουν και άλλα στοιχεία των ηλεκτροδίων των κελιών όπως Co, Cu, Fe, Mn, Ni και P κατά το μεγαλύτερο μέρος τους, ενώ στο διήθημα του ανθρακικού Λιθίου παρατηρούνται μηδαμινές ποσότητες αυτών. Επιπροσθέτως, το Λίθιο το παραλαμβάνουμε στο προϊόν με τη μορφή του  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , το οποίο αποτελεί το 98% του τελικού προϊόντος. Επομένως μπορεί να υπάρχουν αρκετά μεγάλες απώλειες Λιθίου κατά τη διαδικασία της εκχύλισης, επιτυγχάνεται όμως η λήψη ενός πολύ καθαρού μεταλλικού προϊόντος.

Τέλος αξίζει να σημειωθεί πως παρά το γεγονός ότι η εκχυλιζόμενη σκόνη κάθε πειράματος έχει προκύψει υπό διαφορετικές συνθήκες κατά την διεργασία της ενανθράκωσης (εμφύσηση Ag, συνθήκες ατμοσφαιρικού αέρα, εμφύσηση  $\text{CO}_2$  και θερμοκρασίες  $350^\circ\text{C}$  και  $450^\circ\text{C}$ ), η περιεκτικότητα του Λιθίου στο τελικό προϊόν δεν φαίνεται να διαφέρει σημαντικά από πείραμα σε πείραμα. Καταλήγοντας έτσι στο συμπέρασμα ότι η ατμόσφαιρα του περιβάλλοντος της ενανθράκωσης δεν επηρέασε την τελική ανάκτηση του Λιθίου ενώ οι θερμοκρασίες διεξαγωγής των πειραμάτων της ενανθράκωσης ίσως έπρεπε να έχουν μεγαλύτερη διαφορά, προκειμένου να είναι εντονότερες οι διαφορές μεταξύ των πειραμάτων. Παρόλα αυτά τα αποτελέσματα του 6<sup>ου</sup> πειράματος δείχνουν να έχουν την καλύτερη απόδοση συγκριτικά με τα υπόλοιπα, άρα μπορεί να θεωρηθεί ότι η εμφύσηση  $\text{CO}_2$  και η θερμοκρασία των  $450^\circ\text{C}$  αποτέλεσαν τις ευνοϊκότερες συνθήκες κατά την πειραματική διαδικασία της ανακύκλωσης των μπαταριών.

## 6. ΕΠΙΛΟΓΟΣ ΚΑΙ ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι μπαταρίες ιόντων Λιθίου και τα υποσυστήματά τους θα κυριαρχήσουν στη μελλοντική αγορά μπαταριών. Ως εκ τούτου, είναι απαραίτητο να αναπτυχθούν έξυπνες και οικονομικά προνομαϊκές τεχνικές, που στόχος τους θα είναι η μεγιστοποίηση της αποδοτικότητας της ανακύκλωσης. Αυτό έχει ιδιαίτερη αξία για το Λίθιο, καθότι δεν υπάρχει καμία διαδικασία ανάκτησης του μέχρι σήμερα. Επιπλέον, πρόσθετες απαιτήσεις έχουν καθοριστεί από την ΕΕ όσον αφορά τη συλλογή και τη χρήση απορριμμάτων ηλεκτρικών μπαταριών που πιθανώς θα συγκεντρωθούν στο μέλλον. Ως αποτέλεσμα, ο σχεδιασμός μιας διαδικασίας ανακύκλωσης των LIBs πρέπει όχι μόνο να είναι οικονομικά επωφελής, αλλά πρέπει και να ανταποκρίνεται στις νομικές και περιβαλλοντικές απαιτήσεις. Η σύγχρονη τεχνολογία περιλαμβάνει την τήξη των αποσυναρμολογημένων κελιών μπαταρίας, είτε έχοντας προηγηθεί μηχανικός διαχωρισμός εμπορικών μεταλλικών στοιχείων όπως Fe ή Al / Cu, είτε όχι. Σε κάθε περίπτωση όμως, το Λίθιο καταλήγει στη σκωρία των διεργασιών και δεν είναι εφικτή η ανάκτηση του.

Η παρούσα διπλωματική εργασία εξέτασε τη δυνατότητα εκλεκτικού διαχωρισμού του Λιθίου από τα υπόλοιπα υλικά των ηλεκτροδίων κάθε κελιού. Δημιουργήθηκε λοιπόν μια νέα μέθοδος, κατά την οποία μέσω πυρόλυσης σε θερμοκρασία  $600^\circ\text{C}$  εξαλείφονται οι οργανικές ουσίες και σχηματίζεται οξείδιο του Λιθίου και έπειτα μέσω θερμικής ενανθράκωσης σε θερμοκρασίες  $350^\circ\text{C}$  -  $450^\circ\text{C}$  το οξείδιο του Λιθίου μετατρέπεται στο επιθυμητό ανθρακικό Λίθιο. Η ανάκτηση του ανθρακικού Λιθίου επιτυγχάνεται με εκχύλιση σε υδατικό διάλυμα, διαχωρίζοντάς το τελικά από την ενεργή μάζα των ηλεκτροδίων. Τα τελικά αποτελέσματα παρουσιάζουν μία σημαντική απόδοση μετασχηματισμού φάσης που υπερβαίνει το 94%. Το ανθρακικό Λίθιο που τελικά ανακτάται αποτελεί περίπου το 25% του ανθρακικού Λιθίου που σχηματίστηκε μετά την ενανθράκωση, ενώ το Λίθιο στο τελικό προϊόν αποτελεί το 23% του αρχικού Λιθίου της καθόδου των ηλεκτροδίων των μπαταριών. Η τελική ανάκτηση επομένως, μπορεί να είναι σχετικά μικρή, λαμβάνεται όμως ένα πολύ καθαρό προϊόν, καθαρότητας σχεδόν 98% και εκλεκτικότητας σχεδόν 87%. Καθώς το ανθρακικό Λίθιο αποτελεί βασικό υλικό για την παραγωγή μπαταριών έλξης Λιθίου, αυτή η διαδικασία

ανακύκλωσης συμβάλλει σε μία κυκλική οικονομία. Πέραν των ανωτέρω, τα μέταλλα υψηλής αξίας όπως το Κοβάλτιο και το Νικέλιο που περιέχονται στο υλικό καθόδου του ηλεκτροδίου μπορούν να υποστούν περαιτέρω επεξεργασία και να ανακτηθούν, χάρη στις υπάρχουσες τεχνολογίες, χωρίς απώλειες.

Ένα γενικό συμπέρασμα που μπορεί να προκύψει μετά την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι πως η συγκεκριμένη διαδικασία ανακύκλωσης μπαταριών ιόντων Λιθίου, έχει τη δυνατότητα να συμπληρώσει και να ενισχύσει τις ήδη υπάρχουσες τεχνικές. Επιπροσθέτως, συμβάλλει στην εκπλήρωση των κανονισμών της ΕΕ, καθώς και στην ανάκτηση άλλων προϊόντων. Ωστόσο, η μελέτη αυτή βρίσκεται ακόμα σε πολύ πρώιμο ερευνητικό επίπεδο και οι έρευνες που έχουν γίνει μέχρι στιγμής όσον αφορά την ανάκτηση του Λιθίου, επικεντρώνονται κυρίως σε υδρομεταλλουργικές μεθόδους και καμία τους δεν εφαρμόζεται σε βιομηχανική κλίμακα. Επομένως η περαιτέρω εξέλιξη αυτής της καινοτόμου μεθόδου είναι επιθυμητή για τη μεγιστοποίηση της απόδοσης, της καθαρότητας, της εκλεκτικότητας και την αναβάθμιση της διαδικασίας και σε συνδυασμό με άλλες υπάρχουσες μεθόδους να επιφέρει τεράστια αποτελέσματα ανάκτησης και σε βιομηχανικό επίπεδο.



**ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

- [1] Kesler, S. E., Gruber, P. W., Medina, P. A., Keoleian, G. A., Everson, M. P., & Wallington, T. J. (2012). *Global lithium resources: Relative importance of pegmatite, brine and other deposits*. *Ore Geology Reviews*, 48, 55–69. doi:10.1016/j.oregeorev.2012.05.006
- [2] This metal is powering today's technology—at what price? [nationalgeographic.com](http://nationalgeographic.com)
- [3] Choubey, P. K., Kim, M. S., Srivastava, R. R., Lee, J. C., & Lee, J. Y. (2016). Advance review on the exploitation of the prominent energy-storage element: Lithium. Part I: From mineral and brine resources. *Minerals Engineering*, 89, 119-137.
- [4] Evans, R. K. (2008). An abundance of lithium. *Santiago: World Lithium*.
- [5] Tahil, W. (2007). The trouble with lithium. *Implications of Future PHEV Production for Lithium Demand*. Martainville: Meridian International Research.
- [6] Revette, A. C. (2017). This time it's different: lithium extraction, cultural politics and development in Bolivia. *Third World Quarterly*, 38(1), 149-168.
- [7] Romero, S. (2009). In Bolivia, untapped bounty meets nationalism. *New York Times*, 3.
- [8] US Geological Survey & Orienteering S (Ed.). (2009). *Mineral Commodity Summaries, 2009*. Government Printing Office.
- [9] Zeng, X., Li, J., & Singh, N. (2014). *Recycling of Spent Lithium-Ion Battery: A Critical Review*. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(10), 1129-1165. doi:10.1080/10643389.2013.763578
- [10] Tarascon, J.-M., & Armand, M. (2010). *Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries*. *Materials for Sustainable Energy*, 171–179. doi:10.1142/9789814317665\_0024
- [11] Thomas G. Goonan. (2012). Lithium Use in Batteries. U.S. Geological Survey Circular 1371, 14 p., available at <https://pubs.usgs.gov/circ/1371/>.
- [12] Scrosati, B., & Garche, J. (2010). *Lithium batteries: Status, prospects and future*. *Journal of Power Sources*, 195(9), 2419–2430. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.11.048
- [13] Zhang, P., Yokoyama, T., Itabashi, O., Suzuki, T. M., & Inoue, K. (1998). *Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries*. *Hydrometallurgy*, 47(2-3), 259–271. doi:10.1016/s0304-386x(97)00050-9
- [14] Casals, L. C., & García, B. A. (2016). *Assessing Electric Vehicles Battery Second Life Remanufacture and Management*. *Journal of Green Engineering*, 6(1), 77–98. doi:10.13052/jge1904-4720.614
- [15] Li, L., Dunn, J. B., Zhang, X. X., Gaines, L., Chen, R. J., Wu, F., & Amine, K. (2013). *Recovery of metals from spent lithium-ion batteries with organic acids as leaching reagents and environmental assessment*. *Journal of Power Sources*, 233, 180–189. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.12.089

[16] Xiao, J., Li, J., & Xu, Z. (2017). *Recycling metals from lithium ion battery by mechanical separation and vacuum metallurgy*. *Journal of Hazardous Materials*, 338, 124-131.  
doi:10.1016/j.jhazmat.2017.05.024

[17] Sun, L., & Qiu, K. (2011). *Vacuum pyrolysis and hydrometallurgical process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries*. *Journal of Hazardous Materials*, 194, 378–384. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.07.114

[18] Π. ΝΕΟΥ – ΣΥΓΚΟΥΝΑ. ΕΞΑΓΩΓΙΚΗ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ. ΠΥΡΟΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΕΣ ΚΑΙ ΥΔΡΟΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ. ΕΚΔΟΣΗ: ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ, ΑΘΗΝΑ

[19] ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ ΑΠΘ, ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ, Πηγή:  
[https://www.eng.auth.gr/~chemtech/foititika/fd/ergastiria/7\\_diithisi.pdf](https://www.eng.auth.gr/~chemtech/foititika/fd/ergastiria/7_diithisi.pdf)

[20] Hitachi High-Technologies Corporation. 2001, 2019.  
Πηγή: <https://www.hitachi-hightech.com/global/products/science/tech/ana/icp/descriptions/icp-oes.html>