



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ**

**μελέτη της δυνατότητας ανάκτησης συστατικών από  
μπαταρίες λιθίου αυτοκίνητων**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**νικόλαος κόνσολας**

Επιβλέπων: Άνθιμος Ξενίδης, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ

ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2021



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ**

**μελέτη της δυνατότητας ανάκτησης συστατικών απο  
μπαταρίες λιθίου αυτοκίνητων**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**νικόλαος κόνσολας**

Επιβλέπων: Άνθιμος Ξενίδης, Καθηγητής Ε.Μ.Π

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις .....

Α. Ξενίδης, Καθηγητής ΕΜΠ .....

Δ. Πάνιας, Καθηγητής ΕΜΠ .....

Π. Ουσταδάκης, ΕΔΙΠ ΕΜΠ .....

ΑΘΗΝΑ

ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2021

Copyright©, – Νικόλαος Κόνσολας, 2021

Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος. All rights reserved.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ .....	6
ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ.....	8
ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	9
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΚΥΡΙΟΤΕΡΩΝ ΣΥΜΒΟΛΩΝ.....	10
ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	11
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	12
ABSTRACT .....	14
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	15
1 λιθιο (Li).....	18
1.1 Γενικά.....	18
1.2 Πηγή Li .....	18
1.3 Χρήσεις Li .....	19
1.4 Τιμή Li .....	19
1.5 Σημασία ανακύκλωσης Li.....	20
2 ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΣΗ.....	22
2.1 Γενικά.....	22
2.2 Οχήματα που χρησιμοποιούν ηλεκτρισμό .....	22
2.3 Ηλεκτροκίνηση στην Ελλάδα.....	23
3 ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ λιθίου (Li-on).....	25
3.1 Μπαταρίες.....	25
3.2 Είδη μπαταριών.....	26
3.3 Μπαταρίες ιόντων Li.....	26
3.4 Τύποι μπαταριών Li .....	27

4	ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ $\text{LiFePO}_4$ .....	30
5	ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ.....	32
5.1	ανακύκλωση μπαταριών Li-ion .....	32
5.2	ανακύκλωση μπαταριών $\text{LiFePO}_4$ .....	33
5.2.1	Εκχύλιση με θειικό οξύ και υπεροξείδιο του υδρογόνου.....	33
5.2.2	Εκχύλιση με υπερθειικό αμμώνιο .....	34
5.2.3	Ηλεκτρόλυση με ανιονική μεμβράνη.....	34
5.2.4	Εκχύλιση $\text{H}_2\text{SO}_4$ παρουσία $\text{NaClO}_3$ .....	34
5.2.5	Εκχύλιση με οξαλικό οξύ.....	35
6	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ .....	37
6.1	Γενική περιγραφή της μεθοδολογίας .....	37
6.2	Δείγμα μπαταριών - Αποσυναρμολόγηση .....	37
6.3	Προπαρασκευή Δείγματος.....	40
6.4	Έκπλυση με νερό- Καθαρισμός Δειγμάτων .....	42
6.5	Μηχανική Προπαρασκευή - 2 <sup>η</sup> Κοσκίνιση .....	44
6.6	Τελική προετοιμασία του υλικού .....	45
6.7	Χημική ανάλυση.....	45
6.7.1	Υγρή χημική ανάλυση .....	45
6.7.2	Χημική ανάλυση με XRF.....	46
6.8	Ορυκτολογική ανάλυση.....	46
6.9	Εκχύλιση με υδατικό διάλυμα και διήθηση .....	47
6.10	Έκπλυση στερεών διήθησης.....	49
7	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ .....	50
7.1	Χημική ανάλυση στερεών .....	50

7.2	Ορυκτολογική ανάλυση.....	51
7.3	Αναλύσεις και Ανακτήσεις στοιχείων .....	54
7.3.1	Μεταβολή του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής.....	54
7.3.2	Μεταβολή της συγκέντρωσης του οξέος .....	56
7.3.3	Μεταβολή της θερμοκρασίας .....	59
7.3.4	Χαρακτηρισμός στερεών εκχύλισης .....	62
7.3.5	Ορυκτολογική ανάλυση στερεών υπολειμμάτων εκχύλισης.....	63
8	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	70

## ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1	Απεικόνιση τιμής Ανθρακικού Λιθίου τα τελευταία χρόνια (Trading Economics) .	20
Σχήμα 1.2	Απεικόνιση τιμής τους τελευταίους μήνες για Υδροξείδιο του Λιθίου (Argus) .....	20
Σχήμα 1.3	Απεικόνιση αποθεμάτων λιθίου το 2017 και το 2020 (Journal of Energy Storage) .....	21
Σχήμα 2.1	Συνολικός αριθμός ηλεκτρικών αυτοκινήτων με την πάροδο των χρόνων στην Ελλάδα (Case studies on Transport Policy).....	23
Σχήμα 2.2	Συνολικός αριθμός δημόσιων σημείων φόρτισης στην Ελλάδα (Case studies on Transport Policy).....	24
Σχήμα 3.1	Σχηματική απεικόνιση των διαδικασιών εκ φόρτισης και φόρτισης μιας επαναφορτιζόμενης μπαταρίας Li (Materials Research Bulletin, 2008).....	27
Σχήμα 3.2	Σύγκριση απόδοσης διαφορετικών μπαταριών λιθίου για χρήση σε ηλεκτρικά οχήματα (Jeff Shepard ). .....	29
Σχήμα 5.1	Αναπαράσταση ηλεκτρόλυσης με την βοήθεια της ανιονικής μεμβράνης (Zheng Li 2020).....	34

Σχήμα 6.1. Πειραματική διαδικασία.....	38
Σχήμα 7.1. XRD του αρχικού υλικού .....	51
Σχήμα 7.2. Μεταβολή του τελικού pH και δυναμικού οξειδοαναγωγής σε συνάρτηση με την συγκέντρωση οξαλικού οξέος (χρόνος 120 min, T=70°C, Λόγος εκχυλιστικού προς μάζα στερεών 10 L/kg).....	55
Σχήμα 7.3. Μεταβολή του τελικού pH σε συνάρτηση με την θερμοκρασία εκχύλισης (χρόνος αντίδρασης 120 min, Συγκέντρωση οξέος 0,5 M, Λόγος εκχυλιστικού μέσου προς μάζα στερεών 10 L/kg).....	55
Σχήμα 7.4. Εξαγωγή Li σε συνάρτηση με το χρόνο και τη συγκέντρωση οξαλικού οξέος (T=70°C) .....	56
Σχήμα 7.5. Εξαγωγή Fe από μπαταρίες lfr σε συνάρτηση με το χρόνο και τη συγκέντρωση οξέος (T=70°C).....	57
Σχήμα 7.6. Εξαγωγή Cu από μπαταρίες lfr σε συνάρτηση με το χρόνο και τη συγκέντρωση οξέος (T=70°C).....	57
Σχήμα 7.7. Εξαγωγή Al από μπαταρίες lfr σε συνάρτηση με το χρόνο και τη συγκέντρωση οξέος (T=70°C).....	58
Σχήμα 7.8. Εξαγωγή Li από μπαταρίες lfr σε συνάρτηση με το χρόνο και τη θερμοκρασία (συγκέντρωση οξαλικού οξέος 0,5 M) .....	60
Σχήμα 7.7. Εξαγωγή Fe από μπαταρίες lfr σε συνάρτηση με το χρόνο και τη θερμοκρασία (συγκέντρωση οξαλικού οξέος 0,5 M) .....	60
Σχήμα 7.8. Εξαγωγή Cu από μπαταρίες lfr σε συνάρτηση με το χρόνο και τη θερμοκρασία (συγκέντρωση οξαλικού οξέος 0,5 M) .....	61
Σχήμα 7.9. Εξαγωγή Al από μπαταρίες lfr σε συνάρτηση με το χρόνο και τη θερμοκρασία (συγκέντρωση οξαλικού οξέος 0,5 M) .....	61
Σχήμα 7.13. XRD του υπολείμματος εκχύλισης με 0,5 M οξαλικού οξέος στους 70°C.....	64
Σχήμα 7.13. XRD του υπολείμματος εκχύλισης με 0,7 M οξαλικού οξέος στους 70°C.....	64

## ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 3.1 Λειτουργία μπαταρίας (α) κατά την εκφόρτιση (β) κατά την φόρτιση .....	25
Εικόνα 4.1 Σύνθεση μπαταρίας lfr (Elwert, 2019).....	30
Εικόνα 4.2 Αναπαράσταση lfr μπαταρίας που χρησιμοποιήθηκε στο πειραματικό μέρος ...	31
Εικόνα 6.1. μπαταρία $\text{LiFePO}_4$ .....	39
Εικόνα 6.2. 4 μπαταρίες $\text{LiFePO}_4$ σε σειρά.....	39
Εικόνα 6.3. Τεμαχιστής (Shredder).....	39
Εικόνα 6.4. Το υλικό μετά τον τεμαχισμό .....	40
Εικόνα 6.5. Μεταλλικά κελύφη και πλαστικά μετά τη χειροδιαλογή .....	40
Εικόνα 6.6. Διάταξη Pulveriser.....	41
Εικόνα 6.7. Τα 4 δείγματα του υλικού με το αντίστοιχο κόσκινο πάνω από το καθένα ξεκινώντας από αριστερά προς τα δεξιά από +5,6mm έως -0,5mm .....	41
Εικόνα 6.8. Τα τρία δείγματα μετά την έκπλυση.....	42
Εικόνα 6.9. Τα στερεά των τριών δειγμάτων που έχουν σχηματιστεί μετά την έκπλυση .....	43
Εικόνα 6.10. Στερεά των κλασμάτων Δ2 και Δ3 .....	44
Εικόνα 6.11 JEOL6380LV και Bruker D8 Focus .....	47
Εικόνα 6.12. Συσκευή Εκχύλισης .....	48
Εικόνα 6.13. Διάταξη διήθησης και διήθημα .....	49
Εικόνα 6.14. Συσκευή μέτρησης δυναμικού οξειδοαναγωγής.....	49
Εικόνα 7.1. Εικόνα SEM αρχικού υλικού .....	52
Εικόνα 7.2. Μικροαναλύσεις σε κόκκο $\text{LiFePO}_4$ .....	52
Εικόνα 7.3. Μικροανάλυση σε σωματίδιο μεταλλικού χαλκού.....	53
Εικόνα 7.4. Μικροανάλυση σε περιοχή με κύρια φάση το $\text{LiFePO}_4$ .....	53
Εικόνα 7.5. Μικροανάλυση περιοχής όπου συνυπάρχει μεταλλικό αλουμίνιο και $\text{LiFePO}_4$ ..	53



Εικόνα 7.6. Μικροαναλύσεις σε υπολείμματα εκχύλισης με 0,1 Μ οξαλικού οξέος.....65

Εικόνα 7.7. Μικροαναλύσεις σε υπολείμματα εκχύλισης με 0,7 Μ οξαλικού οξέος.....67

## ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 6.1. Βάρος κλασμάτων μετά την κοσκίνιση .....42

Πίνακας 6.2 Συνθήκες Εκχύλισης .....48

Πίνακας 6.3 Βάρος στερεού υπολείμματος (g) .....50

Πίνακας 7.1. Χημική ανάλυση του στερεού αρχικού δείγματος .....50

Πίνακας 7.2. Τελικοί όγκοι και pH διαλυμάτων και μάζα διηθήματος .....54

Πίνακας 7.3. Αποτελέσματα δοκιμών εκχύλισης (T=70°C).....59

Πίνακας 7.4. Αποτελέσματα δοκιμών εκχύλισης με μεταβολή της θερμοκρασίας  
(συγκέντρωση οξαλικού οξέος 0,5 Μ) .....62

Πίνακας 7.5. Χημική ανάλυση με XRF στερεών υπολειμμάτων εκχύλισης (% κ.β.) .....63

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΚΥΡΙΟΤΕΡΩΝ ΣΥΜΒΟΛΩΝ

Ifr Μπαταρίες Λιθίου φωσφόρου Σιδήρου

LiBs Μπαταρίες Ιόντων Λιθίου

HEVs Υβριδικά Ηλεκτρικά Αυτοκίνητα

PHEVs Plug-in Υβριδικά Ηλεκτρικά Αυτοκίνητα

EVs Ηλεκτρικά Αυτοκίνητα

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Θειικό οξύ

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Υπεροξείδιο του υδρογόνου

FePO<sub>4</sub> Φωσφορικός σίδηρος

Li λίθιο

Fe Σίδηρος

P Φώσφορος

Al Αλουμίνιο

h Ώρα (hours)

sec Λεπτά (seconds)

°C Βαθμοί Κελσίου

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η διπλωματική αυτή εργασία εκτελέστηκε στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κ. Άνθιμο Ξενίδη, Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, του Τομέα των Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών, επιβλέποντα της διπλωματικής εργασίας, για την ανάθεση της ερευνητικής εργασίας και την πολύτιμη υποστήριξη και καθοδήγηση που μου πρόσφερε από την αρχή της συνεργασίας μέχρι και το πέρας αυτής.

Τον Δρα Πασχάλη Ουσταδάκη τον ευχαριστώ ιδιαιτέρως για την καθοδήγηση που μου πρόσφερε κατά την πειραματική διαδικασία, για την παροχή υποστήριξης σε αναλώσιμα των πειραμάτων, για την παροχή τεχνικής υποστήριξης στον ηλεκτρονικό εξοπλισμό της πειραματικής διάταξης και τέλος για την βοήθεια του στην εκμάθηση χειρισμού συγκεκριμένων ερευνητικών διατάξεων του εργαστηρίου της Υδρομεταλλουργίας.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον Δρ. Ηλία Σαμμά, μέλος του ΕΔΙΠ του Εργαστηρίου Εμπλουτισμού Μεταλλευμάτων και τους καθηγητές Κωνσταντίνο Τσακαλάκη και Γεώργιο Αναστασάκη για την διάθεση του εξοπλισμού και την βοήθεια στις ενέργειες προκατεργασίας (θραύση και λειοτρίβηση) των μπαταριών.

Ακόμα ευχαριστώ τον κ. Δημήτριο Πάνια, Καθ. ΕΜΠ και μέλος της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής για το χρόνο που διέθεσε και τις στοχευμένες παρατηρήσεις του επί του κειμένου της διπλωματικής εργασίας. Επιπροσθέτως ευχαριστώ την κα. Δήμητρα-Αδαμαντία Χαροκόπου για τη βοήθεια της στις χημικές αναλύσεις καθώς επίσης και τον ΥΔ Δημήτρη Σγαρδέλη για την βοήθεια του σε όλη την διάρκεια εκπόνησης αυτής της διπλωματικής.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την εταιρεία ΒΕΕV για την άμεση επικοινωνία και την διάθεση μπαταριών  $\text{LiFePO}_4$  καθώς επίσης και την εταιρεία Polyeco S.A. για την βοήθεια της στη θραύση των μπαταριών στις εγκαταστάσεις της.

## περίληψη

σε αυτήν την εργασία διερευνήθηκε η δυνατότητα ανακύκλωσης μπαταριών λιθίου ηλεκτρικών αυτοκινήτων τύπου λιθίου-σιδήρου-φωσφόρου (lifr) όπου το ενεργό συστατικό είναι το  $\text{lifepo}_4$  με υδρομεταλλουργικές μεθόδους με σκοπό την ανάκτηση των περιεχομένων μετάλλων όπως τα li, fe, al, cu. συγκεκριμένα, στη μελέτη χρησιμοποιήθηκαν δείγματα από μπαταρίες lifr οχήματος beev. έπειτα από την αποσυναρμολόγηση της μπαταρίας, ακολούθησε η μηχανική προπαρασκευή με σκοπό τη μείωση του μεγέθους και την παραλαβή του επιθυμητού κλάσματος των μπαταριών γνωστού ως black mass που κυρίως εμπεριέχει τα χρήσιμα συστατικά της ανόδου (γραφίτης) και της καθόδου ( $\text{lifepo}_4$ ) αλλά και του αλουμινίου και του χαλκού που χρησιμοποιούνται ως συλλέκτες ρεύματος.

η κατεργασία των μπαταριών έγινε με εκχύλιση με υδατικό διάλυμα οξαλικού οξέος που διαλυτοποιεί το περιεχόμενο λίθιο αφήνοντας το μεγαλύτερο ποσοστό των άλλων περιεχομένων μετάλλων στο στερεό υπόλειμμα της εκχύλισης. πριν την εκτέλεση των δοκιμών εκχύλισης πραγματοποιήθηκαν υγρή χημική ανάλυση αλλά και αναλύσεις με xrf στο αρχικό δείγμα, καθώς επίσης και ορυκτολογικές αναλύσεις περιθλασιμετρία ακτίνων x (xrd) και οπτική μικροσκοπία σάρωσης/μικροαναλυτή (sem/eds).

η εκχύλιση πραγματοποιήθηκε σε αντιδραστήρα σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. έγιναν έξι(6) συνολικά δοκιμές εκχύλισης για συγκεκριμένη ποσότητα δείγματος (30gr), με πυκνότητα πολφού 10%, συγκέντρωση οξαλικού οξέος ( $\text{c}_2\text{h}_2\text{o}_4$ ) 0,1-0,7 m σε θερμοκρασία 70°C και για χρόνο αντίδρασης έως 120 min. προκειμένου να ερευνηθεί η επίδραση της θερμοκρασίας στην εξαγωγή του λιθίου έγιναν και επιπλέον δοκιμές σε θερμοκρασίες 50 και 90 °c διατηρώντας τη συγκέντρωση του οξαλικού οξέος ίση με 0,5 μ.

η ανάκτηση του li στην μεγαλύτερη συγκέντρωση οξαλικού οξέος έφτασε το 100% σε χρόνο 80 min για να υποχωρήσει στη συνέχεια σε χαμηλότερες τιμές (81,70%) στα 120 min εκχύλισης. η ανάκτηση li για συγκέντρωση  $\text{c}_2\text{h}_2\text{o}_4$  0.1, 0.2, 0.5 και 0,7 m σε θερμοκρασία 70°C και για χρόνο παραμονής 120 min είναι 20,7%, 30%,72,9% και 81,7% αντίστοιχα. τέλος, για συγκέντρωση οξέος 0,5 μ και για θερμοκρασία 50 °c η ανάκτηση li ήταν 70,9% ,ενώ για θερμοκρασία 90 °c στην ίδια συγκέντρωση είναι 69,9%. σε γενικές γραμμές η θερμοκρασία δεν επηρεάζει την ανάκτηση λίθιου με βάση τα

παραπάνω ποσοστά, ενώ όσο αυξάνεται η συγκέντρωση αυξάνεται και το ποσοστό της ανάκτησης του  $\text{Li}$ .

## abstract

in this research, the possibility of recycling lithium batteries of lithium-iron-phosphorus type electric cars (lfp) was investigated where the active ingredient is  $\text{lifepo}_4$  by hydrometallurgical methods for the recovery of metal contents such as li, fe, al, cu. in particular, samples from beev vehicle lfp batteries were used in the study. after the disassembly of the battery, the mechanical preparation followed in order to reduce the size and receive the desired fraction of the batteries known as black mass, which mainly contains the useful components of the anode (graphite) and cathode ( $\text{lifepo}_4$ ) but also of aluminum and copper used as current collectors.

the treatment of the batteries was by extraction with an aqueous solution of oxalic acid that solubilizes the lithium content leaving the largest percentage of the other metal contents in the solid residue of the extraction. before the extraction tests were performed, liquid chemical analysis and xrf analyses were performed on the original sample, as well as mineralogical analyses x-ray diffractometry (xrd) and optical scanning microscopy/microanalyst (sem/eds).

extraction was carried out in a reactor in atmospheric conditions. a total of six(6) extraction tests were performed for a specific sample quantity (30gr), with a pulp density of 10%, oxalic acid concentration ( $\text{c}_2\text{h}_2\text{o}_4$ ) of 0.1-0.7 m at a temperature of 70 °c and for a reaction time of up to 120 min. in order to investigate the effect of temperature on the extraction of lithium, additional tests were made at temperatures of 50 and 90 °c maintaining the concentration of oxalic acid equal to 0.5 m.

the recovery of li at the highest concentration of oxalic acid reached 100% at a time of 80 min to then subside to lower values (81.70%) at 120 min of extraction. li recovery for  $\text{c}_2\text{h}_2\text{o}_4$  concentration of 0.1, 0.2, 0.5 and 0.7 m at a temperature of 70 °c and for a residence time of 120 min is 20,7%, 30%, 72,9% and 81.7% respectively. finally, for an acid concentration of 0.5 m and for a temperature of 50 °c the li recovery was 70.9%, while for a temperature of 90 °c at the same concentration it is 69.9%. in general, temperature does not affect lithium recovery based on the above rates, while as the concentration increases, the rate of li recovery also increases.

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ρύπανση του περιβάλλοντος είναι από τα σημαντικότερα σύγχρονα προβλήματα. Οι οδικές μεταφορές συμβάλλουν σημαντικά στη ρύπανση του περιβάλλοντος και κυρίως της ατμόσφαιρας. Μία από τις προτεινόμενες λύσεις είναι η ηλεκτροκίνηση, τουλάχιστον στα ιδιωτικά οχήματα, για τη μείωση των εκπομπών από τους κινητήρες καύσης αυτοκινήτων. Για αυτό το λόγο η μετάβαση στην ηλεκτροκίνηση φαίνεται να είναι μία από τις καλύτερες εναλλακτικές λύσεις για τη μεταφορά ιδιωτικών οχημάτων. Τα μερικώς υβριδικά ηλεκτρικά οχήματα συγκαταλέγονται στα οχήματα χαμηλών εκπομπών ρύπων και καταναλώνουν λιγότερα καύσιμα από τα συμβατικά. Αντιθέτως τα αμιγώς ηλεκτρικά χαρακτηρίζονται από οχήματα μηδενικών ρύπων και μηδενική άμεση κατανάλωση καυσίμου. Η ενέργεια για την κίνηση προέρχεται από τις μπαταρίες οι οποίες σε πλήρως ηλεκτρικά αυτοκίνητα φορτίζονται από το εξωτερικό δίκτυο. Αλλά για να χαρακτηριστεί ως φιλική προς το περιβάλλον, η ηλεκτρική ενέργεια που καταναλώνεται και φορτίζεται από μπαταρίες πρέπει να προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και όχι από την καύση ορυκτών καυσίμων.

Τα περισσότερα από τα σημερινά ηλεκτρικά οχήματα χρησιμοποιούν μπαταρίες ιόντων λιθίου, αλλά έχουν ορισμένους περιορισμούς. Οι επιστήμονες και μηχανικοί αντιλαμβάνονται αυτούς τους περιορισμούς και διερευνούν τρόπους για να ξεπεράσουν αυτές τις προκλήσεις που μπορούν να οδηγήσουν στη στροφή των αυτοκινήτων αποκλειστικά σε ηλεκτρική ενέργεια.

Για να καταστούν οι μπαταρίες ιόντων λιθίου πιο προσιτές, εξετάζονται οι μπαταρίες  $\text{LiFePO}_4$ , οι οποίες χρησιμοποιούν φθηνότερα στοιχεία ηλεκτροδίων σε σχέση με άλλες μπαταρίες της ίδιας κατηγορίας. Αυτό το μοντέλο μπαταρίας είναι φθηνότερο και πιο αξιόπιστο από την ευρέως χρησιμοποιούμενη μπαταρία NMC (μπαταρία λιθίου, νικελίου, μαγγανίου, κοβαλτίου) και μπορεί να έχει αυτονομία 250 χιλιομέτρων ή και λιγότερο σε δέκα λεπτά φόρτισης.

Στο πρώτο κεφάλαιο της διπλωματικής αναφέρονται γενικές πληροφορίες για το λίθιο, το δεύτερο κεφάλαιο περιλαμβάνει την ηλεκτροκίνηση και πληροφορίες για την ηλεκτροκίνηση στην Ελλάδα. Επιπροσθέτως στο τρίτο κεφάλαιο αναφέρονται πληροφορίες για τις Μπαταρίες λιθίου, ενώ στο τέταρτο συγκεκριμένα για τις Μπαταρίες  $\text{LiFePO}_4$ . Στο πέμπτο κεφάλαιο περιλαμβάνεται η σημασία ανακύκλωσης των μπαταριών λιθίου και συγκεκριμένα τρόποι για την ανακύκλωση των μπαταριών  $\text{LiFePO}_4$ . Στο έκτο και έβδομο κεφάλαιο αναφέρεται η πειραματική διαδικασία της ανακύκλωσης δείγματος  $\text{LiFePO}_4$  με οξαλικό οξύ και τα αποτελέσματα αυτής της πειραματικής διαδικασίας

αντίστοιχα. Τέλος στο όγδοο κεφάλαιο προέκυψαν τα συμπεράσματα της μελέτης ανάκτησης των μεταλλικών στοιχείων από τις μπαταρίες λίθιου και συγκεκριμένα για τις  $\text{LiFePO}_4$ .

Ο σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μέγιστη ανάκτηση μετάλλων με υδρομεταλλουργική μέθοδο από μπαταρίες  $\text{LiFePO}_4$  ηλεκτρικών αυτοκινήτων, πιθανώς καθιστώντας έτσι σημαντικά μέρη της μπαταρίας επαναχρησιμοποιήσιμα.



## **ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

## 1 Λίθιο (Li)

### 1.1 Γενικά

**λίθιο** (λατινικά: Lithium, από την ελληνική λέξη «λίθος») είναι το χημικό στοιχείο με το χημικό σύμβολο Li. Το χημικώς καθαρό λίθιο, υπό κανονικές συνθήκες, είναι μαλακό, στερεό και αργυρόλευκο μέταλλο με κανονικό σημείο τήξης 180,50° C και κανονικό σημείο βρασμού 1.330° C. Ανήκει στα αλκάλια, δηλαδή στην ομάδα 1 του περιοδικού πίνακα. Είναι επίσης το ελαφρύτερο μέταλλο, αλλά και το ελαφρύτερο στερεό χημικό στοιχείο από όλα. Όπως και άλλα αλκαλικά μέταλλα, το λίθιο είναι εξαιρετικά δραστικό και εύφλεκτο. Για το λόγο αυτό αποθηκεύεται συνήθως κάτω από ένα στρώμα πετρελαίου. Τέλος λόγω της υψηλής χημικής του δραστηριότητας, το λίθιο δεν έχει βρεθεί στη φύση σε στοιχειώδη κατάσταση, εκτός από τη μορφή των ενώσεών του, συνήθως ιοντικών (Κόλλιας, 2018).

### 1.2 Πηγή Li

Το λίθιο είναι το 33<sup>ο</sup> πιο άφθονο στοιχείο που βρίσκεται στη γη. Δεν διατίθεται σε καθαρή μεταλλική μορφή επειδή αντιδρά με νερό και αέρα. Συνδυάζεται πάντα με άλλα στοιχεία σε μικτή μορφή. Το λίθιο εμφανίζεται στα ορυκτά σποδούμενος, λεπιδολίτης, που βρίσκονται στις Ηνωμένες Πολιτείες και σε πολλές χώρες της Ευρώπης, της Αφρικής και της Αμερικής. Ο διαχωρισμός των αλάτων λιθίου από το μεταλλικό νερό, προέρχονται από πηγές, καθώς και από αλυκές ή και από αποθέματα άλμης ή και ορυκτών αλάτων. Το στοιχειακό λίθιο παρασκευάζεται ηλεκτρολυτικά από ένα τήγμα που αποτελείται από 55% χλωριούχο λίθιο (LiCl) και 45% χλωριούχο κάλιο (KCl) που θερμαίνεται στους 450 βαθμούς Κελσίου. ( Greenwood, 1997)

Τέλος, τα γεωθερμικά πηγάδια είναι μία από τις πιθανές πηγές λιθίου. Το νερό έκπλυσης μεταφέρεται στην επιφάνεια με γεωθερμικά υγρά. Έχει αποδειχθεί ότι το λίθιο μπορεί να εξαχθεί από τέτοια πηγάδια. Επειδή το λίθιο εξάγεται χρησιμοποιώντας μια απλή τεχνολογία φιλτραρίσματος, το κόστος του περιβάλλοντος και της διαδικασίας είναι σε μεγάλο βαθμό αυτό των σημερινών γεωθερμικών φρεατίων. Μια τέτοια εκμετάλλευση μπορεί να έχει αρνητικές περιβαλλοντικές συνέπειες. (Parker, 2015).

### 1.3 Χρήσεις Li

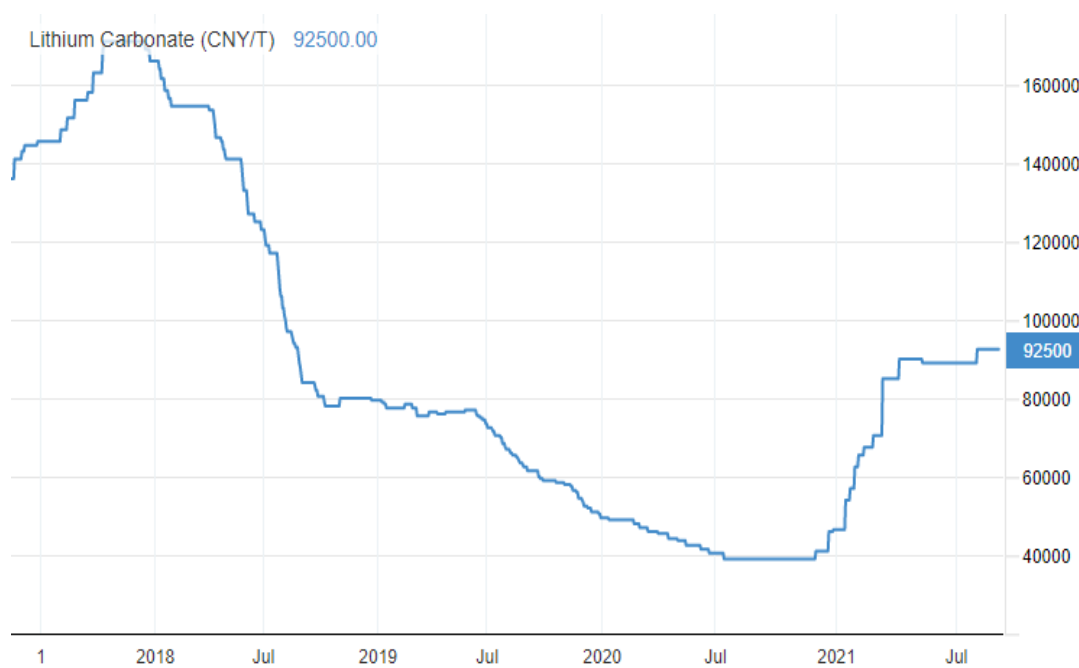
Το λίθιο αποτελεί το σημαντικό στοιχείο για την κατασκευή των επαναφορτιζόμενων μπαταριών που χρησιμοποιούνται σε κινητά τηλέφωνα, φορητούς υπολογιστές, ψηφιακές φωτογραφικές μηχανές και ηλεκτρικά αυτοκίνητα. Το λίθιο χρησιμοποιείται επίσης σε μη επαναφορτιζόμενες μπαταρίες όπως βηματοδότες, παιχνίδια και ρολόγια. Ακόμα το λίθιο όταν συνδυάζεται με άλλα στοιχεία αποκτά διαφορετικές ιδιότητες. Το αλουμίνιο και το μαγνήσιο αναμιγνύονται με το λίθιο για να αυξηθεί η αντοχή τους και να γίνουν ελαφρύτερα. Οι μπαταρίες αλουμινίου-λιθίου χρησιμοποιούνται σε αεροπλάνα, ποδήλατα και τρένα υψηλής ταχύτητας. Το οξείδιο του λιθίου χρησιμοποιείται σε κεραμικά από γυαλί και ειδικό γυαλί.

Το χλωριούχο λίθιο είναι ένα από τα πιο δημοφιλή υγροσκοπικά υλικά και χρησιμοποιείται σε βιομηχανικά συστήματα θέρμανσης και ξήρανσης (όπως το βρωμιούχο λίθιο). Το στεατικό λίθιο χρησιμοποιείται ως επικάλυψη γενικής χρήσης και υψηλής θερμοκρασίας. Το ανθρακικό λίθιο χρησιμοποιείται στην ιατρική για τη θεραπεία της διπολικής διαταραχής, αν και οι επιδράσεις του στον εγκέφαλο δεν είναι ακόμη πλήρως κατανοητές. Το υδρίδιο του λιθίου ως αποθήκη υδρογόνου και ως καύσιμο (Royal Society of Chemistry).

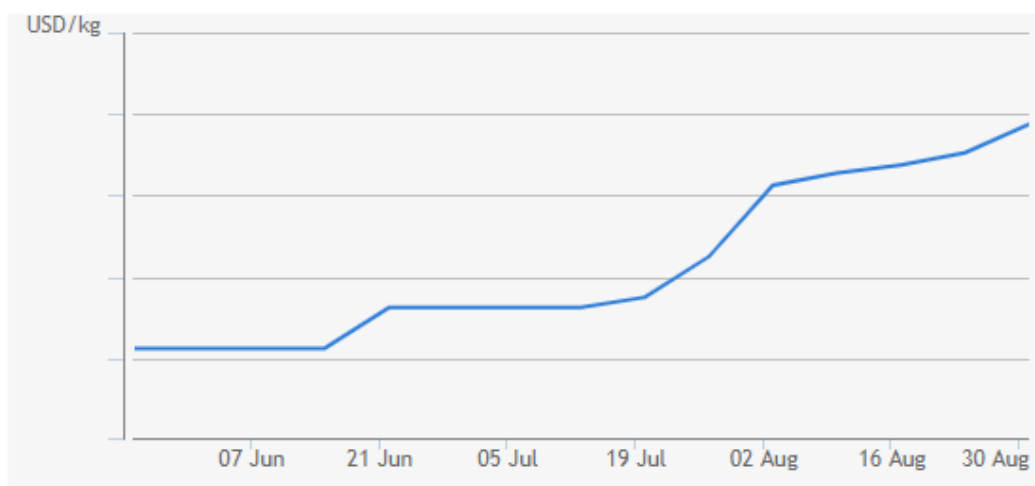
### 1.4 Τιμή Li

Λόγω της αύξησης της παγκόσμιας ζήτησης για ηλεκτρικά οχήματα, ενώ η προσφορά είναι ακόμα σταθερή, η τιμή του ανθρακικού λιθίου συνεχίζει να αυξάνεται στα 92.500 ¥ (Yuan) ανά τόνο (12.069 € ανά τόνο) (Σχήμα 1.1), το υψηλότερο επίπεδο από τον Αύγουστο του 2018 (Trading Economics)

Για το Υδροξείδιο του λιθίου, 56,5% LiOH, η τελευταία τιμή σύμφωνα με Argus είναι 17,750 \$ (14,95 €) (Σχήμα 1.2) στις 31 Αυγούστου 2021 (Argus)



Σχήμα 1.1 Απεικόνιση τιμής Ανθρακικού Λιθίου τα τελευταία χρόνια (Trading Economics)

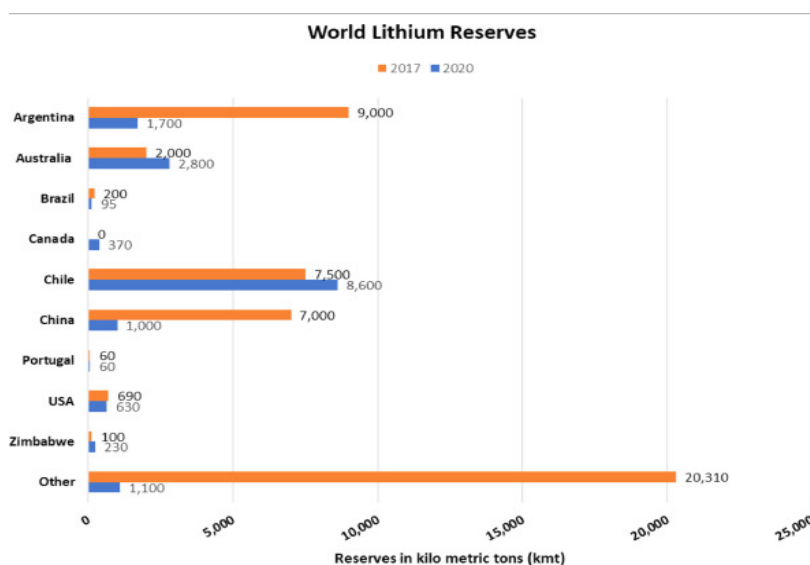


Σχήμα 1.2 Απεικόνιση τιμής τους τελευταίους μήνες για Υδροξείδιο του Λιθίου (Argus)

## 1.5 Σημασία ανακύκλωσης Li

Οι πηγές λιθίου είναι περιορισμένες σε σύγκριση με τις αναμενόμενες προβλέψεις του μέλλοντος (ραγδαία αύξηση ηλεκτροκίνησης) όσον αφορά τις απαιτήσεις στα ηλεκτρικά αυτοκίνητα. Η εκτίμηση του αποθεματικού (Σχήμα 1.3) είναι πολύ χαμηλότερη από τις προβλεπόμενες ανάγκες, για αυτό το λόγο είναι πολύ σημαντικό να ανακυκλώνεται το Li με κάθε πιθανό τρόπο. Υπολογίζεται ότι το 2030 θα φτάσουν τα 245 εκατομμύρια ηλεκτρικά οχήματα, περισσότερες από 30 φορές πάνω από το

σημερινό επίπεδο των 7,2 εκατομμυρίων. Τα ηλεκτρικά οχήματα τροφοδοτούνται από έναν ή περισσότερους ηλεκτροκινητήρες. Λαμβάνουν ηλεκτρική ενέργεια συνδέοντας το δίκτυο και αποθηκεύοντάς το σε μπαταρίες. Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου έχουν από καιρό αναγνωριστεί ως ένας από τους πιο πρακτικούς και εμπορικά βιώσιμους τύπους μπαταριών για ηλεκτρικά οχήματα (Journal of Energy Storage, 2021).



Σχήμα 1.3 Απεικόνιση αποθεμάτων λιθίου το 2017 και το 2020 (Journal of Energy Storage)

## 2 ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΣΗ

### 2.1 Γενικά

Η ηλεκτροκίνηση αναφέρεται στη χρήση οχημάτων που κινούνται με ηλεκτρικούς κινητήρες. Ο όρος περιλαμβάνει τους διάφορους τύπους οχημάτων (αυτοκίνητα, ηλεκτρονικά ποδήλατα, ηλεκτρονικά σκούτερ, λεωφορεία, τραμ ή τρένα) και την υποδομή που απαιτείται για τη φόρτωση και τη διαχείριση του συστήματος. Περιλαμβάνει επίσης οργανωτικά ζητήματα για την υποστήριξη των ταξιδιωτικών αναγκών. Τα πλεονεκτήματα είναι περιβαλλοντικά οφέλη (μειωμένη ατμοσφαιρική ρύπανση λόγω τοπικής μετάδοσης χωρίς εκπομπές ρύπων, μειωμένος θόρυβος) και καλύτερη οδηγική εμπειρία (υψηλότερη ταχύτητα, λιγότερος θόρυβος). Τα μειονεκτήματα είναι, μη ανεπτυγμένες υποδομές φόρτισης, γενική ισορροπία του ενεργειακού μίγματος, συμπεριλαμβανομένης της παραγωγής οχημάτων, αβεβαιότητες τιμολόγησης (αξία μεταπώλησης) και το κόστος ηλεκτρικής ενέργειας (International Encyclopedia of Transportation, 2021).

### 2.2 οχήματα που χρησιμοποιούν ηλεκτρισμό

Τα κύρια οχήματα που χρησιμοποιούν ηλεκτρισμό είναι:

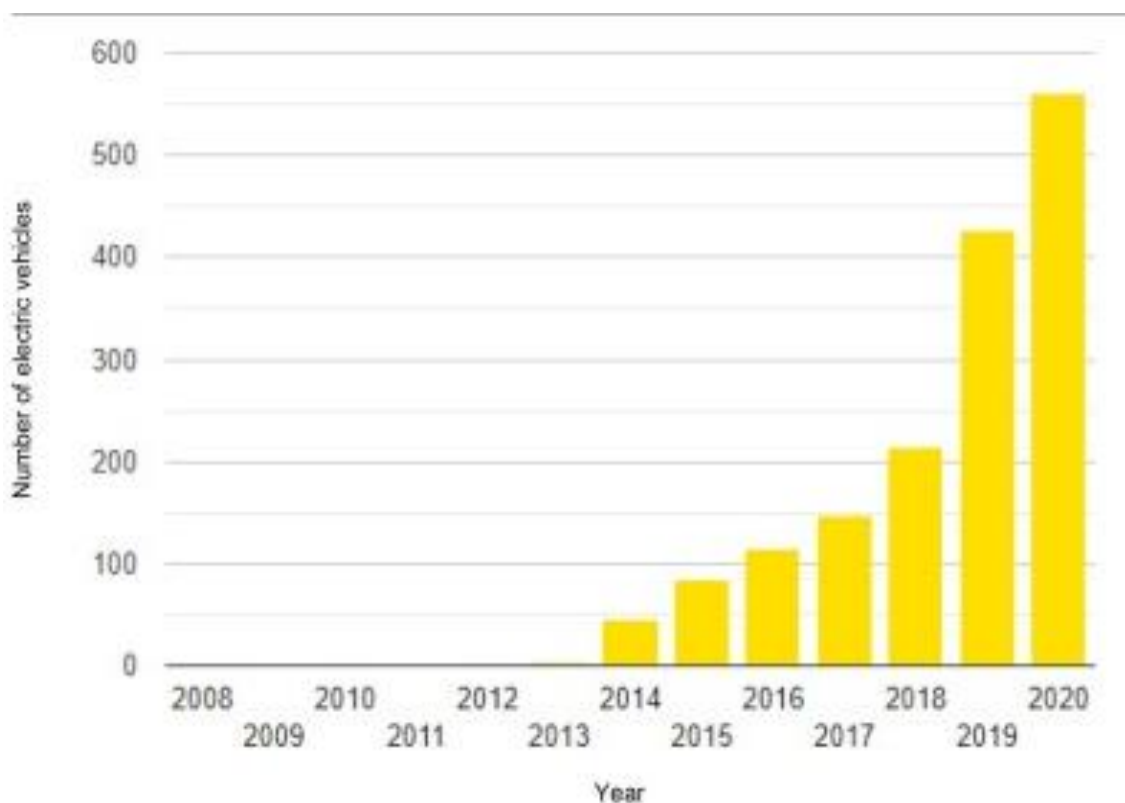
- οχήματα Start-stop: Αυτό το είδος οχήματος έχει χαμηλό βαθμό ηλεκτρισμού. Κατά το φρενάρισμα, ο κινητήρας εσωτερικής καύσης απενεργοποιείται αυτόματα.
- Μικρο-υβριδικά και ήπια-υβριδικά οχήματα. Το επίπεδο ηλεκτρικής ενέργειας σε αυτό το είδος οχημάτων είναι χαμηλό έως μεσαίο.
- Πλήρη Υβριδικά ηλεκτρικά οχήματα - Hybrid Electric Vehicle (HEV). Είναι αυτοκίνητα με ηλεκτροκινητήρα και κινητήρα εσωτερικής καύσης. Αυτά τα οχήματα έχουν μεσαίο βαθμό ηλεκτρισμού. Η ενέργεια που αποθηκεύεται μέσα στην μπαταρία χρησιμοποιείται για ένα ορισμένο εύρος ηλεκτρικής οδήγησης.
- Plug-in υβριδικά ηλεκτρικά οχήματα (PHEV). Έχουν υψηλό ηλεκτρικό φορτίο. Η μπαταρία είναι η κύρια πηγή ενέργειας, αλλά έχουν την δυνατότητα να λειτουργούν και σε υβριδική λειτουργία χρησιμοποιώντας κινητήρα καύσης. Οι μπαταρίες μπορούν να φορτιστούν εκτός οχήματος (Ποϊζη, 2018)

### 2.3 Ηλεκτροκίνηση στην Ελλάδα

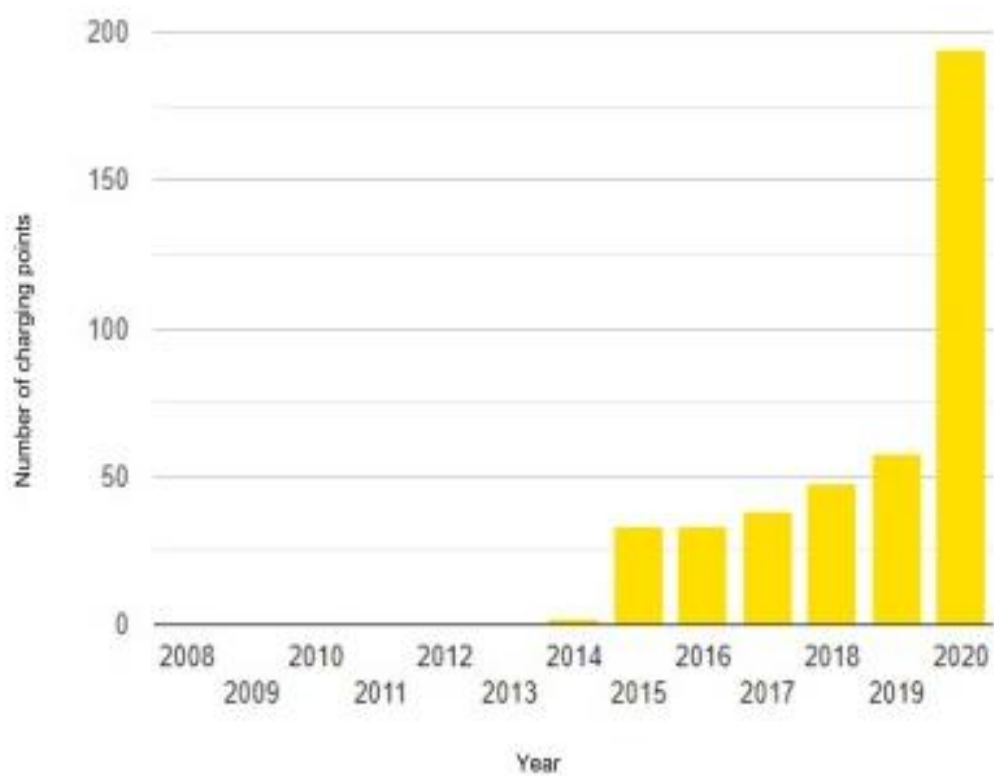
Τα ηλεκτρικά οχήματα σε ορισμένες χώρες έχουν πλέον ένα καθιερωμένο μερίδιο στην αγορά αυτοκινήτων, ενώ ορισμένες άλλες χώρες μόλις έχουν ξεκινήσει προσπάθειες για να επιτύχουν τη στροφή στα ηλεκτρικά οχήματα. Η Ελλάδα είναι ένα από αυτά τα παραδείγματα.

Η Ελλάδα πρέπει να αναπτύξει μια δημόσια υποδομή φόρτισης, έτσι ώστε η χρήση ηλεκτρικών οχημάτων να είναι εφικτή εντός και εκτός αστικών κέντρων, καθώς η πλειοψηφία των χρηστών ηλεκτρικών οχημάτων φορτίζει τα αυτοκίνητά τους στο σπίτι ή στην εργασία

Το κράτος δίνει και ένα μικρό χρηματικό κίνητρο στους Έλληνες που επιθυμούν να αγοράσουν ηλεκτρικό αυτοκίνητο, αφού είναι φιλικό προς το περιβάλλον. Στόχος είναι η ελληνική κοινωνία να στραφεί προς την ηλεκτροκίνηση. (Case Studies on Transport Policy, 2021). Το 2020, υπήρχαν 561 ηλεκτρικά οχήματα στην Ελλάδα. Επιπλέον, το 2020, υπήρχαν 194 δημόσια σημεία φόρτισης ηλεκτρικών οχημάτων όπως φαίνεται αντίστοιχα στα επόμενα σχήματα.



Σχήμα 2.1 Συνολικός αριθμός ηλεκτρικών αυτοκινήτων με την πάροδο των χρόνων στην Ελλάδα (Case studies on Transport Policy)



Σχήμα 2.2 Συνολικός αριθμός δημόσιων σημείων φόρτισης στην Ελλάδα (Case studies on Transport Policy)

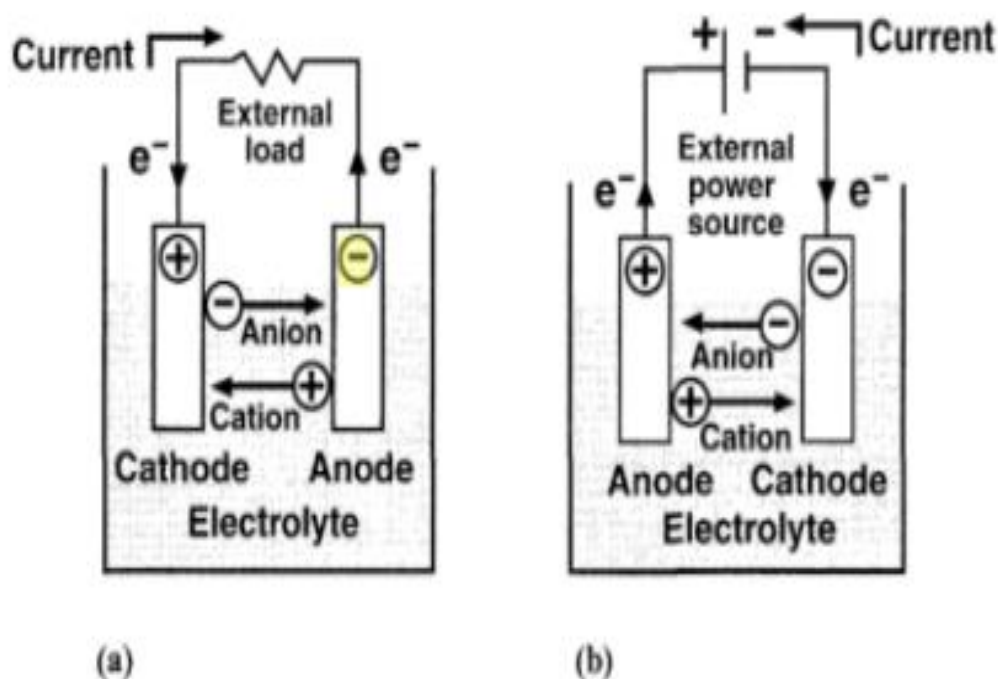


### 3 ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ λιθίου (Li-on)

#### 3.1 Μπαταρίες

Μια μπαταρία είναι ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο, με μια άνοδο, μια κάθοδο και έναν ηλεκτρολύτη. Οι μπαταρίες μπορούν να ταξινομηθούν σε πρωτογενείς και δευτερεύουσες με βάση το αν είναι επαναφορτιζόμενες ή όχι. Για κάθε τύπο μπαταρίας, τα υλικά επιλέγονται για όλα τα κύρια μέρη, προκειμένου να βελτιστοποιηθούν όλες οι παράμετροι εργασίας, κυρίως το δυναμικό του κελιού. Το δυναμικό του κελιού ορίζεται ως η διαφορά μεταξύ του χημικού δυναμικού της ανόδου και της καθόδου (Pistoia, 2005)

Στις μπαταρίες ιόντων λιθίου (Lithium Ion Batteries, LiBs), τα ιόντα λιθίου ρέουν από το αρνητικό ηλεκτρόδιο στο θετικό κατά την εκφόρτιση και αντίστροφα κατά τη φόρτιση. Σε αντίθεση με το μέταλλο λιθίου που χρησιμοποιείται σε μη επαναφορτιζόμενες μπαταρίες λιθίου, οι μπαταρίες ιόντων λιθίου χρησιμοποιούν μια ενδιάμεση ένωση Li ως μοναδικό ηλεκτρολύτη. Ο ηλεκτρολύτης, ο οποίος επιτρέπει ροή ιόντων μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, **είναι ένα από τα βασικά συστατικά των μπαταριών ιόντων λιθίου.**



Εικόνα 3.1 Λειτουργία μπαταρίας (α) κατά την εκφόρτιση (β) κατά την φόρτιση

### 3.2 Είδη μπαταριών

Οι μπαταρίες χωρίζονται σε δύο κατηγορίες με βάση την επαναφόρτιση τους. Οι πρωτογενείς μπαταρίες βρίσκονται σε πολλά κοινά καταναλωτικά προϊόντα, όπως τηλεκατευθυνόμενα ανοίγματα γκαράζ, ανιχνευτές καπνού στο σπίτι και τηλεχειριστήρια για καταναλωτικά ηλεκτρονικά προϊόντα, όπως τηλεοράσεις και στερεοφωνικά. Ειδικότερα: Πρωτογενείς μπαταρίες είναι γαλβανικά κελιά μιας χρήσης που αποθηκεύουν ηλεκτρική ενέργεια για κατάλληλη-εύκολη χρήση και γενικά έχουν καλή διάρκεια ζωής.

Μετά τη χρήση, οι πρωτογενείς μπαταρίες απορρίπτονται ή, εάν απαιτείται από το νόμο (περιβαλλοντικά) ή για λόγους εξοικονόμησης υλικών, επανεπεξεργάζονται χημικά. (Kordesch, 2009)

Παραδείγματα πρωτογενών μπαταριών:

- Ψευδαργύρου - Άνθρακα (Zn/C)
- Ψευδαργύρου-Χλωριδίου (Zn/Cl)
- Αλκαλικές Μαγγανίου

Ο σχεδιασμός μιας πρωτεύουσας μπαταρίας είναι πολύ απλούστερος από αυτόν μιας επαναφορτιζόμενης μπαταρίας, επειδή δεν είναι απαραίτητο να συμπεριληφθούν στη μπαταρία τα απαραίτητα χαρακτηριστικά για τη φόρτιση (ηλεκτρικά καθοδηγούμενα στην αρχική τους κατάσταση φόρτισης). Παραδείγματα μπαταριών:

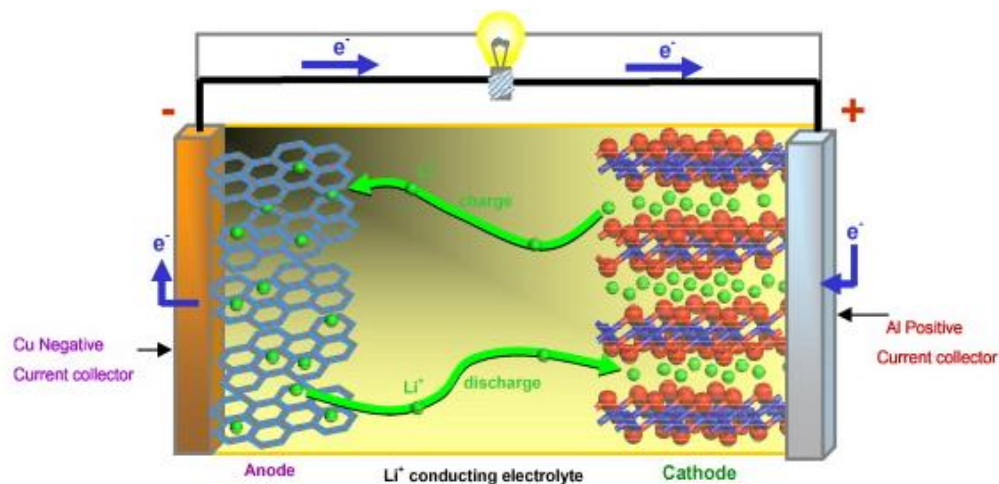
- Μπαταρίες ιόντων Λιθίου (LiBs)
- Μπαταρίες Νικελίου-Καδμίου (NiCd)
- Μπαταρίες Νικελίου-Υδριδίου Μετάλλου (NiMHs)

Σε αυτή την διπλωματική θα αναλυθούν εκτενέστερα οι μπαταρίες ιόντων λιθίου και συγκεκριμένα οι μπαταρίες  $\text{LiFePO}_4$  (lfp)

### 3.3 Μπαταρίες ιόντων Li

Οι μπαταρίες λιθίου καθώς επίσης και οι μπαταρίες νικελίου - υδριδίου νικελίου, έχουν γίνει δημοφιλείς στις καταναλωτικές ηλεκτρονικές συσκευές λόγω του χαμηλού βάρους τους, της υψηλής πυκνότητας ενέργειας και της σχετικά μεγάλης διάρκειας ζωής τους. Το Li είναι εξαιρετικά δραστικό στοιχείο και μπορεί να αναφλεγεί αν εκτεθεί σε νερό. Ωστόσο, τα σύγχρονα στοιχεία λιθίου χρησιμοποιούν χημικά δεσμευμένο λίθιο, οπότε δεν είναι εφικτό να αντιδράσει εύκολα. Η

μελλοντική ανάπτυξη μπαταριών λιθίου θα μπορούσε να ωφεληθεί από το ενδιαφέρον των κατασκευαστών αυτοκινήτων για τη χρήση τους σε υβριδικά και ηλεκτρικά οχήματα (Breeze, 2014)



Σχήμα 3.1 Σχηματική απεικόνιση των διαδικασιών εκ φόρτισης και φόρτισης μιας επαναφορτιζόμενης μπαταρίας Li (Materials Research Bulletin, 2008).

### 3.4 Τύποι μπαταριών Li

Υπάρχουν πολλοί τύποι μπαταριών ιόντων λιθίου και η κύρια διαφορά μεταξύ τους έγκειται στα υλικά της καθόδου τους. Διαφορετικοί τύποι μπαταριών ιόντων λιθίου προσφέρουν διαφορετικά χαρακτηριστικά, με διαφοροποιήσεις μεταξύ ειδικής ισχύος και ειδικής ενέργειας, ασφάλειας, ζωής, κόστους και απόδοσης.

Οι 6 πιο συνηθισμένοι διαφορετικοί τύποι μπαταριών λιθίου είναι :

- Οξείδιο λιθίου κοβαλτίου,  $\text{LiCoO}_2$
- οξείδιο λιθίου μαγγανίου, LMO
- οξείδιο λιθίου νικελίου, μαγγανίου, κοβαλτίου, NMC
- Λιθίου -Σιδήρου-Φωσφόρου,  $\text{LiFePO}_4$  (lfp)
- Οξείδιο λιθίου νικελίου κοβαλτίου αλουμινίου, NCA
- Οξείδιο λιθίου, τιτανίου, LTO

Τα κύρια χαρακτηριστικά του κάθε τύπου είναι:

- LCO: 150–190 Wh/kg, προσφέρει υψηλή απόδοση, αλλά με το μειονέκτημα της σχετικά μικρής διάρκειας ζωής, των χαμηλών χαρακτηριστικών ισχύος και της χαμηλής θερμικής σταθερότητας.

Η υψηλή ειδική ενέργεια και η τεχνολογική ωριμότητα καθιστούν τις μπαταρίες LCO δημοφιλή επιλογή για φορητές ηλεκτρονικές συσκευές όπως κινητά τηλέφωνα, tablet και φορητούς υπολογιστές

- Ifr: 90–140 Wh/kg, έχει μεγάλη διάρκεια ζωής και σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας

Η μπαταρία Ifr σήμερα διαδραματίζει σπουδαίο ρόλο στα ηλεκτρικά οχήματα, ενώ βρίσκει μεγαλύτερη επιτυχία στα ηλεκτρικά ποδήλατα. Αυτή η κατηγορία μπαταριών έχει επίσης τεράστιες δυνατότητες για χρήση σε συστήματα ισχύος-εκτός δικτύου, συνδεδεμένα με το δίκτυο.

- LMO: 100–140 Wh/kg, βασίζονται οι κάθοδοι σε συστατικά οξειδίου του μαγγανίου που είναι άφθονο, φθινό, μη τοξικά και παρέχουν καλή θερμική σταθερότητα.

Οι μπαταρίες LMO χρησιμοποιούνται κυρίως σε ηλεκτρικά ποδήλατα, ηλεκτρικά εργαλεία και ιατρικές συσκευές.

- NCA: 200–250 Wh/kg, προσφέρουν υψηλή ειδική ενέργεια και μεγάλη διάρκεια ζωής.

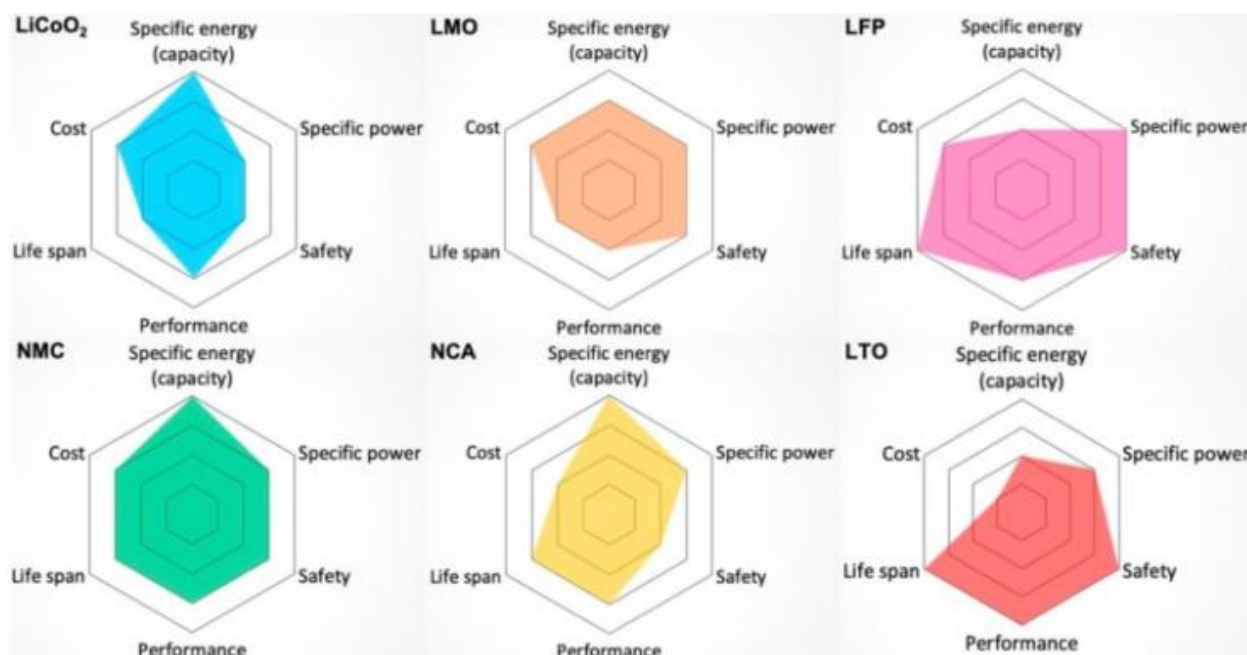
Οι μπαταρίες NCA χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρικά οχήματα και υπάρχουν προοπτικές για χρήση με σύνδεση στο δίκτυο (π.χ. δημιουργία αντιγράφων ασφαλείας και μεταφορά φορτίου). Τέλος, η Tesla χρησιμοποιεί αυτήν την μπαταρία στο ηλεκτρικό της όχημα

- NMC: 140–200 Wh/kg, η μεταβολή των αναλογιών των χημικών συστατικών επιτρέπει την ανάπτυξη βελτιστοποιημένων παραμέτρων μπαταριών όπως ενέργεια. Λόγω της ευελιξίας της, είναι ένα από τα πιο επιτυχημένα χημικά συστήματα μπαταριών λιθίου.

Κυριαρχεί στις εφαρμογές EV και PHEV, ενώ χρησιμοποιείται επίσης σε φορητές ηλεκτρονικές συσκευές, ηλεκτρικά εργαλεία και ιατρικές συσκευές. (Renewable and Sustainable Energy Reviews 2018 )

- LTO: 80Wh / kg, διαθέτει τη χαμηλότερη ειδική ενέργεια σε σχέση με τις άλλες μπαταρίες, αλλά μπορεί να φορτιστεί γρήγορα, να αποφορτιστεί έως και 10 φορές λόγω της χωρητικότητας της, και είναι ασφαλές. Χρησιμοποιείται στην αποθήκευση δικτύου και στα ηλεκτρικά οχήματα

Σύμφωνα με τον Shepard (2021) το παρακάτω σχήμα περιλαμβάνει διαγράμματα τύπου αράχνης που συγκρίνουν τους βασικούς τύπους μπαταριών λιθίου με βάση την καταλληλότητά τους για χρήση σε ηλεκτρικά οχήματα (EV). Σε αυτά τα διαγράμματα αράχνης, οι μπαταρίες που ταιριάζουν καλύτερα σε ηλεκτρικά οχήματα έχουν μεγαλύτερη χρωματική περιοχή. Οι παράγοντες που εξετάστηκαν είναι η ειδική ενέργεια (specific energy), η ειδική ισχύς (specific power), η ασφάλεια (safety), η απόδοση (performance), η διάρκεια (life span) και το κόστος (cost).



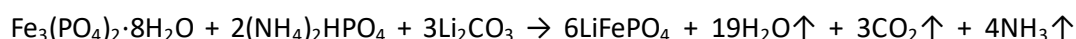
Σχήμα 3.2 Σύγκριση απόδοσης διαφορετικών μπαταριών λιθίου για χρήση σε ηλεκτρικά οχήματα (Jeff Shepard).

Η ειδική ισχύς σε W/kg σχετίζεται με την επιτάχυνση του ηλεκτρικού οχήματος. Επιπροσθέτως στην περίπτωση των ηλεκτρικών οχημάτων, η ασφάλεια αποτελεί βασικό παράγοντα.

Η παράμετρος απόδοσης αντικατοπτρίζει την ικανότητα της μπαταρίας να χρησιμοποιείται σε ακραίες θερμοκρασιακές συνθήκες, κάτι που αποτελεί επίσης σημαντικό παράγοντα σε εφαρμογές αυτοκινήτων. Η ωφέλιμη ζωή είναι ένας συνδυασμός κύκλου ζωής και μακροζωίας. Στο κόστος συμπεριλαμβάνονται και όλα τα βοηθητικά συστήματα για τη θερμική διαχείριση, την ασφάλεια των μπαταριών, τη διαχείριση και την παρακολούθηση, καθώς και την ανάγκη για μια εκτεταμένη περίοδο εγγύησης για τα ηλεκτρικά οχήματα.

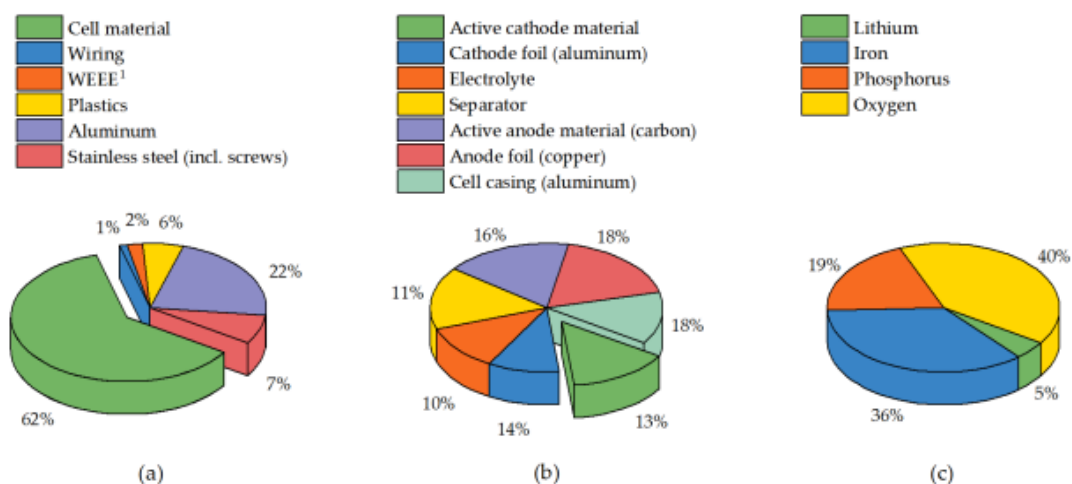
## 4 ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ LiFePO<sub>4</sub>

Η ένωση LiFePO<sub>4</sub> ανακαλύφθηκε για πρώτη φορά το 1950 από τον Destenay στα ορυκτά τριφυλίτη και λιθιοφυλλίτη, όπου τα δισθενή ορθοφωσφορικά άλατα Li, Fe και Mn σχημάτισαν μια σειρά ισομορφικών στερεών διαλυμάτων με ολιβίνη. Για να παρασκευαστεί πραγματοποιήθηκε ένας μεγάλος αριθμός από έρευνες και τελικά ο οι Santoro & Newnham (1967) από το Ινστιτούτο Τεχνολογίας της Μασαχουσέτης (MIT) μελέτησαν τη μαγνητική δομή και τη μαγνητική ευαισθησία του lfr. Συνθετικό lfr παρασκευάστηκε για πρώτη φορά από αντίδραση στερεάς κατάστασης (Santoro & Newnham, 1967):



Οι μπαταρίες lfr (Εικόνα 4.2) έχουν κάθοδο LiFePO<sub>4</sub> και ο γραφίτης χρησιμοποιείται κυρίως ως υλικό ανόδου. Πρώτη φορά κυκλοφόρησε το 1999 και οι μπαταρίες lfr θεωρήθηκαν ως μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία λόγω της αντοχής-ανθεκτικότητας της, της εγγενούς ασφάλειας και της εξάρτησης από άφθονα και φιλικά προς το περιβάλλον υλικά

Η παρακάτω Εικόνα 4.1 δείχνει τη γενική σύνθεση υλικού μιας μπαταρίας lfr. Το υλικό των κελιών αντιπροσωπεύει περίπου το 60% του συνολικού βάρους, ενώ η υποδομή της μπαταρίας (περίβλημα, μπαταρία και σύστημα διαχείρισης θερμότητας, καλώδια, διακόπτες υψηλής τάσης, επαφές, ασφάλειες κ.λπ.) το υπόλοιπο 40%.



Εικόνα 4.1 Σύνθεση μπαταρίας lfr (Elwert, 2019)



Εικόνα 4.2 Αναπαράσταση lfp μπαταρίας που χρησιμοποιήθηκε στο πειραματικό μέρος

Η κύρια διαφορά μεταξύ μπαταριών φωσφορικού λιθίου και άλλων μπαταριών ιόντων λιθίου είναι ότι η ένωση  $\text{LiFePO}_4$  μπορεί να μεταδώσει σταθερή τάση καθώς και να έχει υψηλό αριθμό κύκλων φόρτισης, στην περιοχή 2000-3000 κύκλοι. Οι μπαταρίες lfp είναι, όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω, περιβαλλοντικά ασφαλείς καθώς και δομικά σταθερές. Έχουν χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα και χαμηλό ρυθμό εκφόρτισης. Δεν θερμαίνονται εύκολα. Η χημεία της μπαταρίας την προστατεύει από υπερθέρμανση και την καθιστά ασφαλή για οικιακή χρήση

Οι μπαταρίες lfp έχουν βρει εφαρμογές σε αυτοκίνητα, ποδήλατα και ηλιακές συσκευές. Είναι ιδανικές για εφαρμογές που απαιτούν υψηλή αντίσταση και μέγιστο φορτίο. Είναι εύκολο να αποθηκευτούν και να μεταφερθούν λόγω του βάρους τους και της υψηλής ενεργειακής τους ικανότητας. Συχνά χρησιμοποιούνται σε κινητές ηλεκτρονικές εφαρμογές όπως φορητούς υπολογιστές και κινητά τηλέφωνα.

Πρόσφατες εξελίξεις στο MIT για την κάθοδο φωσφορικού σιδήρου λιθίου έχουν κάνει αυτές τις μπαταρίες να φορτίζουν έως και 100 φορές ταχύτερα από τους προηγούμενους ρυθμούς. Το αρνητικό φορτίο του ιοντικού αγωγού και του lfp επιτρέπει στο ιόν να διασκορπιστεί γρήγορα και ως εκ τούτου, ο χρόνος φόρτισης μειώνεται σημαντικά (Techopedia 2021)

## 5 ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ

### 5.1 ανακύκλωση μπαταριών Li-on

Ιστορικά, έχουν επιχειρηθεί μόνο μικρές ποσότητες ανακύκλωσης λιθίου. Το Περιβαλλοντικό Πρόγραμμα των Ηνωμένων Εθνών εκτίμησε ότι το ποσοστό ανακύκλωσης του λιθίου το 2011 θα ήταν μικρότερο από 1%. Ωστόσο, οι μπαταρίες λιθίου αρχίσαν να ανακυκλώνονται ραγδαία πρόσφατα καθώς η αναπτυσσόμενη αγορά τους δημιούργησε νέους κανονισμούς για την ανακύκλωση τους. Στην Ευρώπη, τα κράτη μέλη αναγκάστηκαν να συλλέξουν το 25% μπαταριών λιθίου έως το 2012 και το 45% έως το 2016. Ο νόμος όμως δεν απαιτεί την ανακύκλωση του λιθίου. Ορισμένες εγκαταστάσεις ανακύκλωσης μπαταριών ιόντων λιθίου ανακυκλώνουν υδροξείδια νικελίου και κοβαλτίου, αλλά όχι το λίθιο. Παρ'όλα αυτά, η δυνατότητα ανάκτησης λιθίου στο τέλος της διάρκειας ζωής της μπαταρίας είναι πολύ σημαντική.

Το πρώτο πρόβλημα στην ανακύκλωση λιθίου από χρησιμοποιημένες μπαταρίες είναι η ταξινόμηση των συλλεγόμενων μπαταριών. Δεν έχουν όλες οι μπαταρίες ιόντων λιθίου στα αυτοκίνητα την ίδια χημική σύσταση. Για να αναπτυχθεί μια αποτελεσματική διαδικασία ανακύκλωσης, πρέπει να είναι γνωστή η σύνθεση της μπαταρίας που θα εισέλθει στην διαδικασία ανακύκλωσης. (Pistoia & Liaw, 2021)

Για την ανακύκλωση των μπαταριών εφαρμόζονται οι παρακάτω διεργασίες:

- μηχανική προπαρασκευή (θραύση, κοσκίνιση, λειοτρίβηση)
- εφαρμογή μεθόδων εμπλουτισμού (μαγνητικός ή ηλεκτροστατικός διαχωρισμός, βαρυτομετρικοί διαχωρισμοί όπως δονούμενες τράπεζες, βαρέα ενδιάμεσα, επίπλευση κλπ),
- υδρομεταλλουργικές διαδικασίες με ή χωρίς θερμική επεξεργασία ή πυρομεταλλουργικές διεργασίες που είναι συχνά συνδυασμένες με υδρομεταλλουργία. Ειδικότερα όταν μια μπαταρία λιθίου ταξινομηθεί, υπάρχουν αρκετές μέθοδοι ανακύκλωσης. Η ταξινόμηση είναι προτιμότερο να πραγματοποιηθεί με σύστημα αυτόματης διαλογής (X-Track sorting principle TITECH), διότι έτσι δεν θα υπάρχουν ακαθαρσίες και θα είναι ομοιογενής όλη η τροφοδοσία.
- τεμαχισμό της μπαταρίας και την λεπτομερή κατάτμηση της με σκοπό την αποδέσμευση υλικών με μεγάλη ακρίβεια. Ανάλογα με τον τύπο της μπαταρίας, η διαδικασία μείωσης μεγέθους έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή διαφορετικών μειγμάτων μεταλλικών και μη μεταλλικών υλικών (Ekberg, 2015)



## 5.2 ανακύκλωση μπαταριών $\text{LiFePO}_4$

Η ανάκτηση μετάλλων από μπαταρίες μετά τα αρχικά στάδια προκατεργασίας, συνήθως πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας μια υδρομεταλλουργική διαδικασία που περιλαμβάνει τεχνικές εκχύλισης που έχουν στόχο την αποσύνθεση του στοιχείου, ακολουθούμενη από μια διαδικασία τεχνικών διαχωρισμού μετάλλων που μπορεί να πραγματοποιηθεί με αρκετούς τρόπους:

- εκλεκτική καταβύθιση με τη μορφή μετάλλων, οξειδίων ή αλάτων
- εκχύλιση με οργανικούς διαλύτες (Solvent extraction, SX)
- εναλλαγή ιόντων (ion exchange)

Παρακάτω προτείνονται πειραματικές μέθοδοι που έχουν προταθεί για την αποτελεσματική εκχύλιση του Li από μπαταρίες lfp.

### 5.2.1 Εκχύλιση με θειικό οξύ και υπεροξείδιο του υδρογόνου

Το θειικό οξύ ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) μαζί με την προσθήκη  $\text{H}_2\text{O}_2$  (ως οξειδωτικός παράγοντας αν απαιτείται) είναι από τα πιο κοινά αντιδραστήρια εκχύλισης για την ανάκτηση των μετάλλων και για το λόγο αυτό έχει χρησιμοποιηθεί από πολλούς ερευνητές για την ανάκτηση στοιχείων από μπαταρίες. Σύμφωνα με τον Huan Li (2017), διαπιστώθηκε ότι με τη χρήση της στοιχειομετρικής συγκέντρωσης  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ως εκχυλιστικού μέσου και της παρουσίας του  $\text{H}_2\text{O}_2$  ως οξειδωτικού επιτυγχάνεται πολύ υψηλή απόδοση εκχύλισης λιθίου, παραγωγής φωσφορικού σιδήρου με τις βέλτιστες συνθήκες εκχύλισης να περιλαμβάνουν συγκέντρωση  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,3 M, γραμμομοριακός λόγος  $\text{H}_2\text{O}_2$  / Li 2.07 M/M, γραμμομοριακή αναλογία  $\text{H}_2\text{SO}_4$  / Li 0,57 M/M, θερμοκρασία 60° C και χρόνος αντίδρασης 120 λεπτά. Υπό τις βέλτιστες αυτές συνθήκες, επιτεύχθηκαν ποσοστά εκχύλισης και ανάκτησης Li στην υδατική φάση 96,85% ενώ ο σίδηρος και ο P ήταν μόλις 0,027 και 1,95% αντίστοιχα. Στόχος της μεθόδου είναι να διασπασθεί το  $\text{LiFePO}_4$ , ο  $\text{Fe}^{2+}$  να οξειδωθεί σε  $\text{Fe}^{3+}$  από το  $\text{H}_2\text{O}_2$  και στη συνέχεια να αντιδράσει με  $\text{PO}_4^{3-}$  για να σχηματιστεί ίζημα του  $\text{FePO}_4$ . Στη συνέχεια το κυοφορούν διάλυμα που περιέχει το Li, κατεργάστηκε με NaOH για να αφαιρεθούν οι ακαθαρσίες και στη συνέχεια το διάλυμα

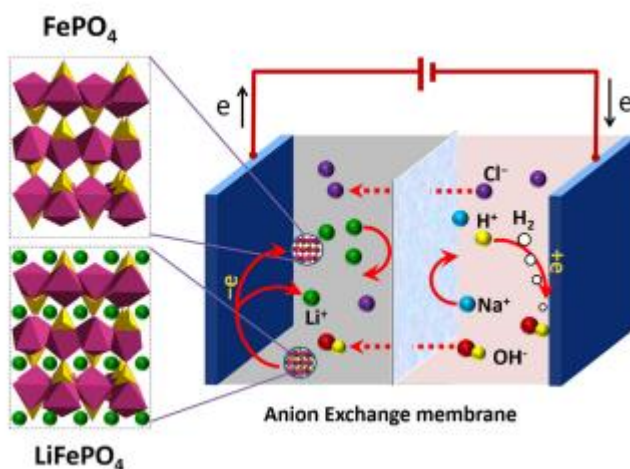
Όσο για το Li πριν ανακτηθεί, χρησιμοποιήθηκε πρώτα υγρό έκπλυσης, προσθέτοντας NaOH για να αφαιρεθούν οι ακαθαρσίες, αλλά παράχθηκε μικρή ποσότητα υπολείμματος αφού θερμάνθηκε προς εξάτμιση προστέθηκε στοιχειομετρικά φωσφορικό νάτριο ( $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) για την καταβύθιση του Li με τη μορφή του στερεού  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ . Η θερμοκρασία δεν επηρέασε τα ποσοστά εκχύλισης των στοιχείων σημαντικά. Το pH του διαλύματος δεν μεταβλήθηκε ήταν πάντα μεταξύ 3,63 και 3,82 γιατί σε διαφορετική περίπτωση διαλυτοποιείται ο στερεός φωσφορικός σίδηρος και δεν επιτυγχάνεται ικανοποιητικός διαχωρισμός των στοιχείων.

### 5.2.2 Εκχύλιση με υπερθειικό αμμώνιο

Σύμφωνα με τον Huajian Shentu (2021) το 99% του Li εκχυλίζεται με υπερθειικό αμμώνιο ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) στους 40°C. Το Li εξάγεται από τη κρυσταλλική δομή του LiFePO<sub>4</sub> ως αποτέλεσμα της οξείδωσης του Fe<sup>2+</sup> σε Fe<sup>3+</sup>. Τέλος με την χρήση υπερθειικού αμμωνίου στο στάδιο του καθαρισμού των μεταλλικών ιόντων εξαλείφεται η ανάγκη απομάκρυνσης άλλων μεταλλικών ιόντων στον επόμενο καθαρισμό. Τα ποσοστά εκχύλισης των Fe και P ήταν κάτω από 1%. Οι βέλτιστες συνθήκες εκχύλισης περιλαμβάνουν ποσότητα υπερθειικού αμμωνίου 1,1 φορές την μάζα του λιθίου, πυκνότητα πολφού 100 g L<sup>-1</sup>, θερμοκρασία 40° C και χρόνος παραμονής 60 λεπτά.

### 5.2.3 Ηλεκτρόλυση με ανιονική μεμβράνη

Σύμφωνα με τον Zheng Li (2020) μια σχετικά απλή, αλλά αρκετά φιλική περιβαλλοντική διαδικασία ανάκτησης Li από μπαταρίες είναι με ηλεκτρόλυση με ανιονική μεμβράνη. Το Li και το FePO<sub>4</sub> μπορούν να διαχωριστούν με αυτή την μεμβράνη χωρίς την προσθήκη αντιδραστηρίου. Το ποσοστό εκχύλισης του Li στις πρότυπες συνθήκες της διαδικασίας μπορεί να φτάσει το 98% και πάνω από το 96% του Fe ανακυκλώθηκε ως FePO<sub>4</sub>. Οι βέλτιστες συνθήκες περιλαμβάνουν πυκνότητα ρεύματος 80 mA cm<sup>2</sup>, συγκέντρωση NaCl 50 g L<sup>-1</sup>, πυκνότητα πολφού 50 g LiFePO<sub>4</sub> ανά λίτρο διαλύματος και χρόνος αντίδρασης 8 ώρες. Η ηλεκτρόλυση πραγματοποιήθηκε αφού το LiFePO<sub>4</sub> αιωρήθηκε με μηχανική ανάδευση στον θάλαμο ανόδου, όπως εμφανίζεται στο επόμενο σχήμα

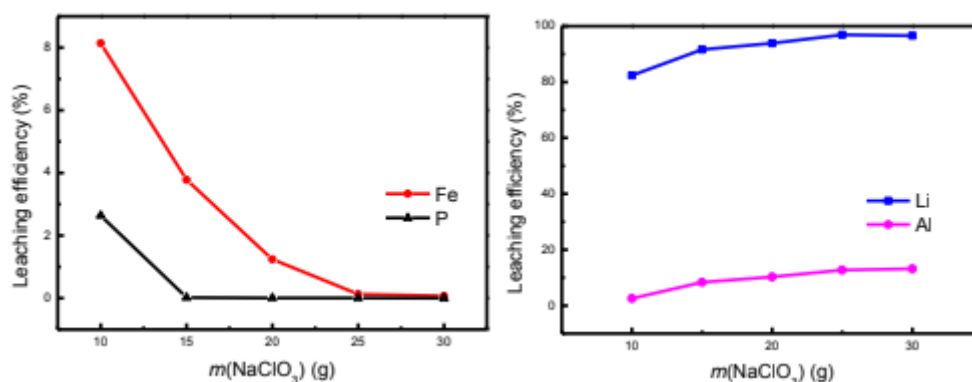


Σχήμα 5.1 Αναπαράσταση ηλεκτρόλυσης με την βοήθεια της ανιονικής μεμβράνης (Zheng Li 2020)

### 5.2.4 Εκχύλιση H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> παρουσία NaClO<sub>3</sub>

Σύμφωνα με τον Honghui Tang (2020) η εκχύλιση μπαταριών Lfp με H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> παρουσία NaClO<sub>3</sub> σε ελεγχόμενο pH οδηγεί στην ανάκτηση του Li και στην απομάκρυνση του Fe ως αδιάλυτο FePO<sub>4</sub>. Το

pH και ο έλεγχος ηλεκτρικού δυναμικού είναι σημαντικά για να διατηρηθεί το Li σε διάλυμα και το Fe να καθιζάνει ως  $\text{FePO}_4$ . Υπό τις πρότυπες συνθήκες που θα αναφερθούν παρακάτω και για ταχύτητα χρόνου ανάδευσης 150 στροφές ανά λεπτό η αποδοτικότητα της εκχύλισης στο Fe, P, Li, Al ήταν 0,21, 0,03, 97,23 και 11,87%, αντίστοιχα. Οι βέλτιστες συνθήκες είναι συγκέντρωση  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M, προσθήκη 25 g  $\text{NaClO}_3$  ανά 100 g πρώτης ύλης, γραμμομοριακή αναλογία υγρού προς στερεού 5:1, χρόνος εκχύλισης 60 λεπτά και θερμοκρασία 90° C. Η αύξηση της προσθήκης  $\text{NaClO}_3$  οδηγεί στην αύξηση του ποσοστού εκχύλισης του Li και μείωση του Fe. Το Al και το P είναι σχετικά σταθερά, όπως μπορεί να διακριθεί και από τα παρακάτω διαγράμματα



Διάγραμμα 5.1 Ποσοστά εκχύλισης Li, Fe, P, Al από μπαταρίες με την μεταβολή του  $\text{NaClO}_3$  (Tang, 2020)

### 5.2.5 Εκχύλιση με οξαλικό οξύ

Σύμφωνα με τον Li Li (2018) ένα αντιδραστήριο εκχύλισης που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανάκτηση του Li, είναι το οξαλικό οξύ, το οποίο παράλληλα έχει την δυνατότητα να απομακρύνει τον φώσφορο, αφού είναι ένα ήπιο οξύ και έχει χαμηλές φυσικές επιδράσεις. Αυτή η μέθοδος δείχνει μια νέα πιο οικονομική στρατηγική σε σύγκριση με τις παραπάνω για την αντιμετώπιση των χρησιμοποιημένων μπαταριών φωσφορικού σιδήρου λιθίου. Τέλος είναι περιβαλλοντικά φιλική, αφού έχει χαμηλές περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Με τις βέλτιστες συνθήκες που περιλαμβάνουν, συγκέντρωση οξαλικού οξέος 0,3 M, θερμοκρασία 90° C, χρόνος εκχύλισης 60 λεπτά και αναλογία στερεού /υγρού  $60 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  παρατηρήθηκε ποσοστό εκχύλισης Li 98,7%.

Οι συνθήκες αυτές απετέλεσαν το σημείο αναφοράς στην παρούσα διπλωματική εργασία με στόχο την ανάκτηση μετάλλων και κυρίως του Li από μπαταρίες Ifr με εκχύλιση τους με το ήπιο οξαλικό οξύ.

## **ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

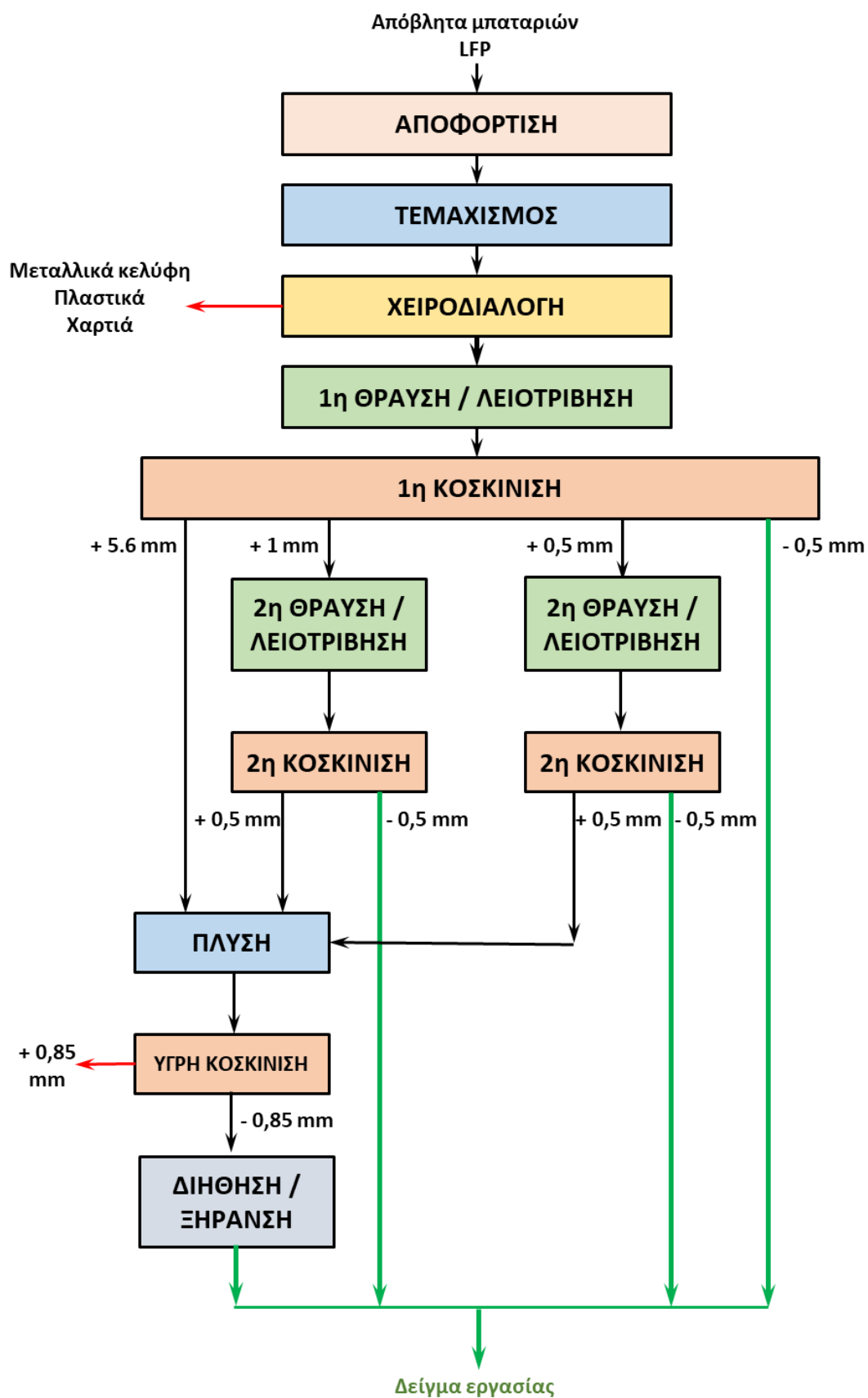
## **6 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ**

### **6.1 Γενική περιγραφή της μεθοδολογίας**

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας περιλαμβάνει διαφορετικά στάδια, τα οποία διακρίνονται στο Σχήμα 6.1. Αρχικά, έγινε η αποσυναρμολόγηση της μπαταρίας, έπειτα έλαβε χώρα η μηχανική προπαρασκευή του υλικού αποσυναρμολόγησης (θραύση, κοσκίνηση, έκπλυση) με σκοπό την ελάττωση του μεγέθους και στο διαχωρισμό και απομάκρυνση του μεταλλικού περιβλήματος, των πλαστικών και χάρτινων συστατικών και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε η χημική επεξεργασία με υδρομεταλλουργικές μεθόδους. Παράλληλα έγινε δειγματοληψία του λεπτομερούς κλάσματος και λειοτρίβηση του για να γίνει χημική και ορυκτολογική ανάλυση. Η χημική σύσταση προσδιορίστηκε αφενός με τη μέθοδο Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτίνων (XRF) αλλά και με υγρές μεθόδους που περιλαμβάνουν διαλυτοποίηση του δείγματος και μέτρηση των μετάλλων με φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης με φλόγα (AASFlame) και ICP-OES. Όσον αφορά την ορυκτολογική σύσταση της μπαταρίας, ο προσδιορισμός έγινε με περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD). και με μικροσκοπία σάρωσης με ταυτόχρονη χρήση μικροαναλυτή (SEM).

### **6.2 Δείγμα μπαταριών - Αποσυναρμολόγηση**

Χρησιμοποιήθηκαν συνολικά δώδεκα μπαταρίες ιόντων Λιθίου-Σιδήρου-Φωσφόρου που είχαν ολοκληρώσει τον κύκλο ζωής τους, οι οποίες παραλήφθηκαν από την εταιρεία BEEV που εξειδικεύεται στην παραγωγή και εμπορία ηλεκτρικών αυτοκινήτων. Οι μπαταρίες αποφορτίστηκαν πλήρως με ευθύνη της εταιρείας. Μια μεγάλη μπαταρία αυτοκινήτου BEEV αποτελείται από 400 μπαταρίες σε σειρά. Στις εικόνες 6.1 και 6.2 παρουσιάζονται μια μπαταρία και 4 μπαταρίες σε σειρά αντιστοίχως. Η μια μπαταρία ζυγίζει 144.61g μαζί με τα πλαστικά και το μεταλλικό κέλυφός της ενώ οι 4 μπαταρίες ζυγίζουν 580.4g.



Σχήμα 6.1. Πειραματική διαδικασία



Εικόνα 6.1. μπαταρία  $LiFePO_4$



Εικόνα 6.2. 4 μπαταρίες  $LiFePO_4$  σε σειρά

Αρχικά, ο τεμαχισμός των μπαταριών έγινε σε τεμαχιστή (shredder) με μαχαίρια διαμέτρου 15 χιλιοστών (Εικ. 6.3) σε συνεργασία με την εταιρεία POLYECO Α.Ε..



Εικόνα 6.3. Τεμαχιστής (Shredder)

Στην Εικόνα 6.4 παρουσιάζεται το υλικό των δώδεκα μπαταριών μετά τον τεμαχισμό του που ζύγισε 1.202g. Στη συνέχεια, ακολούθησε η χειροδιαλογή με σκοπό την απομάκρυνση του μεταλλικού κελύφους της θήκης των μπαταριών (Εικόνα 6.5), των πλαστικών εξαρτημάτων και των χαρτιών. Μετά την απομάκρυνση των υλικών αυτών το υλικό ζύγισε 952g.



Εικόνα 6.4. Το υλικό μετά τον τεμαχισμό



Εικόνα 6.5. Μεταλλικά κελύφη και πλαστικά μετά τη χειροδιαλογή

### 6.3 Προπαρασκευή Δείγματος

Μετά το τέλος του τεμαχισμού και της χειροδιαλογής του υλικού, ακολούθησε η μείωση του μεγέθους των τμημάτων της μπαταρίας. Η θραύση πραγματοποιήθηκε σε ειδικό Pulverizer mill LM2 από την Labtechnics (Εικόνα 6.6) και έπειτα έγινε κοσκίνιση στο Εργαστήριο Εμπλουτισμού και



Μεταλλευμάτων του ΕΜΠ. Χρησιμοποιήθηκαν τρία κόσκινα με μέγεθος οπών 5,6mm, 1mm, 0,5mm και λήφθηκαν τέσσερα κλάσματα: Δ1 (+5,6mm), Δ2 (+1mm), Δ3 (+0,5mm), Δ4 (-0,5mm) (Εικόνα 6.7)



Εικόνα 6.6. Διάταξη Pulveriser



Εικόνα 6.7. Τα 4 δείγματα του υλικού με το αντίστοιχο κόσκινο πάνω από το καθένα ξεκινώντας από αριστερά προς τα δεξιά από +5,6mm έως -0,5mm

Το βάρος των κλασμάτων μετά την διαδικασία της κοσκίνισης φαίνεται στο παρακάτω Πίνακα 6.1. :

Πίνακας 6.1. Βάρος κλασμάτων μετά την κοσκίνιση

Κλάσματα Κοσκίνισης	Βάρος Κλασμάτων (g)
Δ1 (+5,6mm)	244,04
Δ2 (+1mm)	104,04
Δ3 (+0,5mm)	82,54
Δ4 (-0,5mm)	487,26
<b>Σύνολο</b>	<b>917,88</b>

Αμέσως μετά την κοσκίνιση, εφαρμόστηκε στο Δ1 (+5,6mm) μαγνητικός διαχωρισμός με σκοπό την τελική απομάκρυνση ότι μαγνητικού υλικού είχε απομείνει στο δείγμα. Τα αποτελέσματα του μαγνητικού διαχωρισμού ήταν μαγνητικά: 38.78g, Μη μαγνητικά: 203.47g και Απώλεια: 1.79g.

#### 6.4 Έκπλυση με νερό- Καθαρισμός Δειγμάτων

Επόμενο στάδιο της πειραματικής διαδικασίας μετά την κοσκίνιση ήταν η έκπλυση με νερό υποδειγμάτων βάρους περίπου 5 g των Δ2 (+1mm), Δ3 (+0.5mm), Δ4 (-0.5mm) με 500ml απιονισμένο νερό σε τρία ποτήρια ζέσεως και υπό ανάδευση για 15 λεπτά (Εικόνα 6.8). Η έκπλυση με νερό έγινε για τον χαρακτηρισμό των υλικών έτσι ώστε να προσδιορισθούν οι αναλογίες σε πλαστικά και χάρτινα υλικά που είχαν περάσει κατά την κοσκίνιση, τα οποία ως ελαφρύτερα επιπλέουν.



Εικόνα 6.8. Τα τρία δείγματα μετά την έκπλυση



**Εικόνα 6.9.** Τα στερεά των τριών δειγμάτων που έχουν σχηματιστεί μετά την έκπλυση

Με το πέρας της έκπλυσης, παρατηρήθηκε πως στα δείγματα των Δ2 και Δ3 επέπλευσε στερεό στην επιφάνεια τους ενώ στο δείγμα του Δ4 παρατηρήθηκε στην επιφάνεια ένα σκούρο στερεό που πιθανόν να είναι γραφίτης αλλά δεν διαχωρίστηκε.

Επόμενο βήμα της πειραματικής διαδικασίας, είναι η διήθηση των παραπάνω δειγμάτων προκειμένου να ανακτηθούν για τα κλάσματα Δ2 και Δ3 τα ελαφριά (το στερεό που επέπλευσε στην επιφάνεια) και τα βαρέα στερεά τους και η διήθηση για το Δ4, το οποίο εν τέλει είχε μόνο βαρύ στερεό καθώς στην επιφάνεια δεν σχηματίστηκε κάτι.

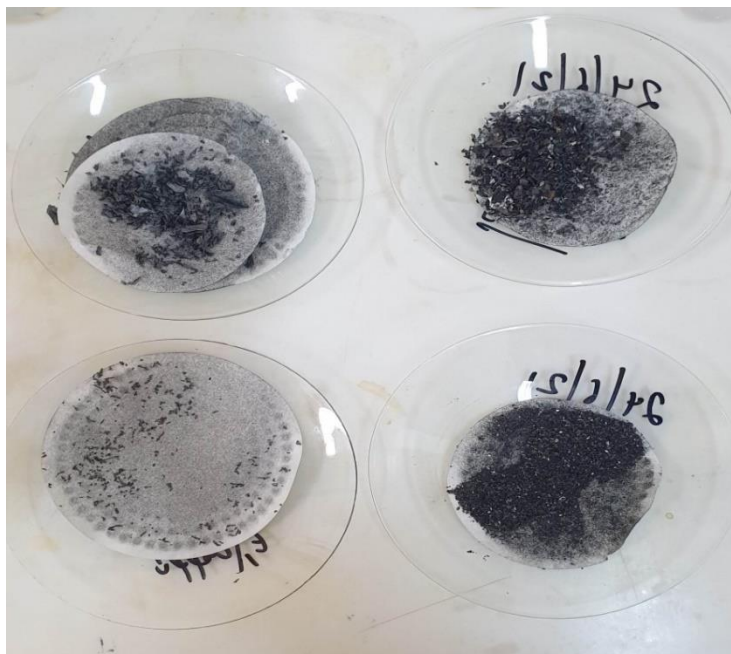
Τα δείγματα των Δ2 και Δ3 ήταν ιδιαίτερα δύσκολα κατά την διήθησή τους. Μετά το τέλος της διήθησης, τα νερά από κάθε δείγμα συγκεντρώθηκαν και μικρό δείγμα τους τοποθετήθηκε σε μπουκαλάκια. Τα στερεά της διήθησης μπήκαν σε ειδικό φούρνο για ξήρανση στους 100°C για 48 ώρες. Μετά το φούρνο ζυγίστηκαν τα στερεά και τα αποτελέσματα είναι:

Για το δείγμα του Δ3(+0.5mm), το βαρύ στερεό ήταν 4.55g (Εικόνα 6.10 κάτω δεξιά) και το ελαφρύ στερεό (Εικόνα 6.10 κάτω αριστερά) 0.04g. Επομένως, το βαρύ στερεό καταλάμβανε ένα ποσοστό της τάξης του 91.18% του συνολικού δείγματος ενώ το ελαφρύ ήταν στο 0.8%. Το υπόλοιπο είναι η απώλεια υλικού που υπήρξε κατά την διαδικασία.

Για το δείγμα του Δ2 (+1mm), το βαρύ στερεό ήταν 4,42g (Εικόνα 6.10 πάνω δεξιά) και το ελαφρύ στερεό (Εικόνα 6.10 πάνω αριστερά) 0,18g. Επομένως, το βαρύ στερεό καταλάμβανε ένα ποσοστό

της τάξης του 88.58% του συνολικού δείγματος ενώ το ελαφρύ ήταν στο 3,61%. Το υπόλοιπο είναι η απώλεια υλικού που υπήρξε κατά την διαδικασία.

Για το δείγμα του Δ4 (-0,5mm), υπήρχε μόνο βαρύ στερεό το οποίο ζυγίστηκε στα 4,52g και καταλάμβανε το ποσοστό της τάξης του 90,58%.



Εικόνα 6.10. Στερεά των κλασμάτων Δ2 και Δ3

## 6.5 Μηχανική Προπαρασκευή - 2<sup>η</sup> Κοσκίνιση

Έχοντας σκοπό να ελαττωθεί το μέγεθος των κλασμάτων Δ2 (+1mm) και Δ3 (+0,5mm) και να γίνει ακόμα καλύτερος διαχωρισμός του χρήσιμου από το μη χρήσιμο συστατικό τους ακολουθείται η ίδια διαδικασία με πριν, περνώντας τα δύο κλάσματα ξανά από το ειδικό Pulverizer mill LM2 από την Labtechnics, και στη συνέχεια κοσκίνιση των προϊόντων θραύσης. Για την κοσκίνιση των δειγμάτων Δ2 και Δ3, χρησιμοποιήθηκαν δύο κόσκινα με μέγεθος οπών +0,5mm και -0.5mm. Το αποτέλεσμα της θραύσης και κοσκίνισης ήταν η δημιουργία τριών νέων κλασμάτων (+1, +0,5 και -0,5 mm) για κάθε ένα δείγμα το βάρος των οποίων ήταν: Δ'2(+1 mm): 16,36g, Δ'2(+0,5 mm): 9,4g, Δ'2(-0,5 mm): 65,2g, Δ'3(+1 mm): 1,6g, Δ'3(+0,5 mm): 5g, Δ'3(-0,5 mm): 61,2g.

## 6.6 Τελική προετοιμασία του υλικού

Αμέσως μετά την δεύτερη κοσκίνιση, και για την παραλαβή χρήσιμου υλικού που πιθανόν να παρέμενε μαζί με τα αδρομερή κλάσματα, σε ένα δοχείο προστέθηκαν 6 λίτρα απιονισμένο νερό και τα παρακάτω κλάσματα, που αποτελούν ουσιαστικά τα αδρομερή των ως άνω ταξινομήσεων.

- ◆ Δ1 (+5,6mm) (αδρομερές από την πρώτη κοσκίνιση)
- ◆ Δ2' και Δ3' (+1mm) (αδρομερή κλάσματα από τη δεύτερη κοσκίνιση)
- ◆ Δ2' και Δ3' (+0.5mm) (αδρομερή κλάσματα από τη δεύτερη κοσκίνιση)

Στη συνέχεια, τα στερεά παρέμειναν εντός του νερού για μια εβδομάδα, στο τέλος της οποίας πραγματοποιήθηκε υγρό κοσκίνισμα σε κόσκινο 0.85mm. Στο επόμενο βήμα της πειραματικής διαδικασίας, έγινε διήθηση και το στερεό που προέκυψε, τοποθετήθηκε στο ειδικό φούρνο για ξήρανση. Έπειτα από 24 ώρες στο φούρνο, το στερεό ζυγίστηκε και ήταν 10.55g.

Η τελική πρώτη ύλη που αποτελεί ουσιαστικά το δείγμα εργασίας για τις εκχυλίσεις ήταν ένα μείγμα από λεπτομερή υλικά από τα παρακάτω τέσσερα κλάσματα:

- ◆ Το Δ4 (-0,5mm) που ζύγιζε 487,26g (λεπτομερές δείγμα της πρώτης κοσκίνισης)
- ◆ Το λεπτομερές στερεό υλικό μετά την 2<sup>η</sup> λειοτρίβηση, υγρή έκπλυση, διήθηση και την ξήρανση που ζύγιζε 10,55g
- ◆ Το Δ2' (-0,5mm) που ζύγιζε 65,2g (λεπτομερές μετά τη 2<sup>η</sup> λειοτρίβηση και κοσκίνιση, του κλάσματος +1 mm)
- ◆ Το Δ3' (-0,5mm) που ζύγιζε 61,2g (λεπτομερές μετά τη 2<sup>η</sup> λειοτρίβηση και κοσκίνιση, του κλάσματος +0,5 mm)

Το παραπάνω μείγμα στερεών που ζύγιζε 618,01g ήταν το **τελικό δείγμα-εργασίας** σκόνης μπαταριών  $\text{LiFePO}_4$  στο οποίο πραγματοποιήθηκαν εκχυλίσεις με οξαλικό οξύ. Το δείγμα αυτό είναι γενικά γνωστό ως black mass.

## 6.7 Χημική ανάλυση

### 6.7.1 Υγρή χημική ανάλυση

Όσον αφορά την υγρή χημική ανάλυση του δείγματος εργασίας, πραγματοποιήθηκαν τρεις συντήξεις σε τρία αντιπροσωπευτικά δείγματα του αρχικού υλικού. Για τις συντήξεις χρησιμοποιήθηκε τετραβορικό νάτριο και ανθρακικό νάτριο και το βάρος των δειγμάτων ήταν 0,1476g, 0,1475g και

0,1384g. Στη συνέχεια, για την διαλυτοποίηση χρησιμοποιήθηκε υδροχλωρικό οξύ (HCl) και το διάλυμα συλλέχθηκε σε ογκομετρική φιάλη των 250 ml.

Υγρή χημική ανάλυση πραγματοποιήθηκε και σε δείγματα των υπολειμμάτων εκχύλισης αφού πρώτα έγιναν αραιώσεις της κλίμακας 1:10, 1:100 και 1:1000. Τα υγρά δείγματα που προέκυψαν μετρήθηκαν με Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (PerkinElmer) με φλόγα και με Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής με Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα (ICP-OES) για τα στοιχεία Li, Fe, Cu και Al.

### **6.7.2 Χημική ανάλυση με XRF**

Η μέθοδος φθορισμού ακτίνων Χ (X-Ray Fluorescence, XRF) είναι μια μη καταστροφική μέθοδος που επιτρέπει την ανάλυση στερεών και υγρών σωμάτων. Το δείγμα ακτινοβολείται με μια δέσμη ακτίνων Χ που προκαλεί την εκπομπή "δευτερογενών" ακτίνων Χ που μπορούν να ανιχνευτούν με ανιχνευτές ενεργειακής διασποράς (EDS) ή διασποράς μήκους κύματος (WDS). Η ενέργεια ή τα μήκη κύματος των εκπεμπόμενων ακτίνων Χ χρησιμοποιούνται για να αναγνωριστούν τα χημικά στοιχεία που υπάρχουν στο υπό ανάλυση δείγμα ενώ οι συγκεντρώσεις των στοιχείων καθορίζονται από την ένταση των ακτίνων Χ.

Μετρήσεις XRF έγιναν και στο αρχικό δείγμα του υλικού αλλά και στα υπολείμματα των εκχυλίσεων χρησιμοποιώντας κάθε φορά για παρασκευή παστίλιας περίπου 4g του δείγματος και 1g συνεκτικό κεριό. Οι μετρήσεις έγιναν στο Dispersive X-RAY Fluorescence Spectrometer του Εργαστηρίου Περιβάλλοντος και στο XRF τύπου Spectro Xepos του οίκου SPECTRO του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών του Ε.Μ.Π.

### **6.8 Ορυκτολογική ανάλυση**

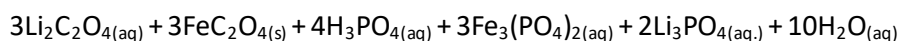
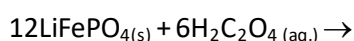
Για τον προσδιορισμό των κύριων και δευτερευόντων φάσεων που περιέχονται στο δείγμα μπαταριών πραγματοποιήθηκε ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ που έγινε στο Ε.Μ.Π. με το περιθλασίμετρο Brucker D8 Focus. Για τη μορφολογική παρατήρηση των δειγμάτων και τη λήψη εικόνων μεγάλης ευκρίνειας καθώς επίσης και για στοιχειακή μικροανάλυση χρησιμοποιήθηκε το σύστημα αναλυτικού ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης τύπου JEOL6380LV εξοπλισμένο με φασματόμετρο ακτίνων Χ διασπαρμένης ενέργειας (SEM/EDS).



Εικόνα 6.11 JEOL6380LV και Brucker D8 Focus

## 6.9 Εκχύλιση με υδατικό διάλυμα και διήθηση

Στο στάδιο της εκχύλισης, λόγω της έντονης αντίδρασης του στερεού με το εκχυλιστικό μέσο και του αφρισμού που δημιουργούνται, αποφασίστηκε τα πειράματα να διεξαχθούν με 300 ml διαλύτη (λόγος L/S = 10, πυκνότητα πολφού 10%), συγκέντρωση 0,1, 0,2, 0,5 ή 0,7 M ένυδρου οξαλικού οξέος  $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ , σε έναν αντιδραστήρα εκχύλισης (**Εικόνα 6.12**) τοποθετημένο σε ένα θερμομανδύα για θέρμανση του διαλύματος σε θερμοκρασίες 50, 70 ή 90 ° C. Η διάρκεια της εκχύλισης ήταν 120 λεπτά, με ανάδευση στις 500 στροφές ανά λεπτό. Λήφθηκαν 4 ενδιάμεσα δείγματα 5 ml στα 15-30-60-80 λεπτά και ένα τελικό στα 120 λεπτά. Η αντίδραση εκχύλισης για την ανάκτηση των μεταλλικών στοιχείων ήταν η παρακάτω:



Κατά τη διάρκεια της εκχύλισης ο Fe(II) του  $LiFePO_4$  δεν θα οξειδωθεί και θα καταβυθιστεί με οξαλικό άλας για την παραγωγή  $FeC_2O_4$ . Παράλληλα, το μεγαλύτερο μέρος του  $LiFePO_4$  θα διαλυθεί για να παραχθεί εκτός από ίζημα  $FeC_2O_4$  και άλλα προϊόντα όπως  $Li_2C_2O_4$ ,  $Li_3PO_4$  και  $Fe_3(PO_4)_2$  που είναι ευδιάλυτα σε όξινο μέσο.

Μετά το φιλτράρισμα του διαλύματος (**Εικόνα 6.13**), το διήθημα εξετάζεται χημικά χρησιμοποιώντας φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης ή ICP-OES. Μετριέται επίσης το pH του διαλύματος της

εκχύλισης. Όλα τα στερεά προϊόντα της διήθησης ξηράθηκαν σε ειδικούς φούρνους 100° C, ζυγίστηκαν και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν σε ανάλυση ορυκτολογίας ακτίνων Χ και εξέταση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης. Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 6 πειραματικές δοκιμές που περιγράφονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 6.2 Συνθήκες Εκχύλισης

Πειρ/κή Σειρά	Δοκιμή Εκχύλισης	Συγκ. $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ (M)	Όγκος (ml)	Πυκνότητα Πολφού (ml/g)	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (min)
Μεταβολή συγκέντρωσης oxalic acid	4	0.1	300	10	70	120
	2	0.2	300	10	70	120
	1	0.5	300	10	70	120
	3	0.7	300	10	70	120
Μεταβολή θερμοκρασίας	5	0.5	300	10	50	120
	1*	0.5	300	10	70	120
	6	0.5	300	10	90	120

\* Το πείραμα 1 επαναλαμβάνονται στον πίνακα για λόγους σύγκρισης και ομαδοποίησης



Εικόνα 6.12. Συσκευή Εκχύλισης





Εικόνα 6.13. Διάταξη διήθησης και διήθημα



Εικόνα 6.14. Συσκευή μέτρησης δυναμικού οξειδοαναγωγής

### 6.10 Έκπλυση στερεών διήθησης

Αμέσως μετά την διήθηση και την ξήρανση των στερεών σε ειδικό φούρνο, ακολούθησε η έκπλυση τους με σκοπό να γίνει ορυκτολογική ανάλυση XRD και παρατήρηση στο ηλεκτρικό μικροσκόπιο σάρωσης. Στην αρχή τα στερεά ζυγίστηκαν και τα βάρη τους φαίνονται στο Πίνακα 6.3. Στη συνέχεια ακολούθησε η ανάδευση των στερεών σε 900 ml νερό για 15 min. Έπειτα, έγινε νέα διήθηση στο διάλυμα με τα νέα στερεά να τοποθετούνται ξανά στον ειδικό φούρνο για ξήρανση και να είναι έτοιμα για ορυκτολογική ανάλυση XRD και παρατήρηση στο ηλεκτρικό μικροσκόπιο σάρωσης

Πίνακας 6.3 Βάρος στερεού υπολείμματος (g)

Δοκιμή 1	Δοκιμή 2	Δοκιμή 3	Δοκιμή 4	Δοκιμή 5	Δοκιμή 6
26,69 g	29,025 g	27,109	27,44 g	25,59 g	28,9 g

## 7 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

### 7.1 Χημική ανάλυση στερεών

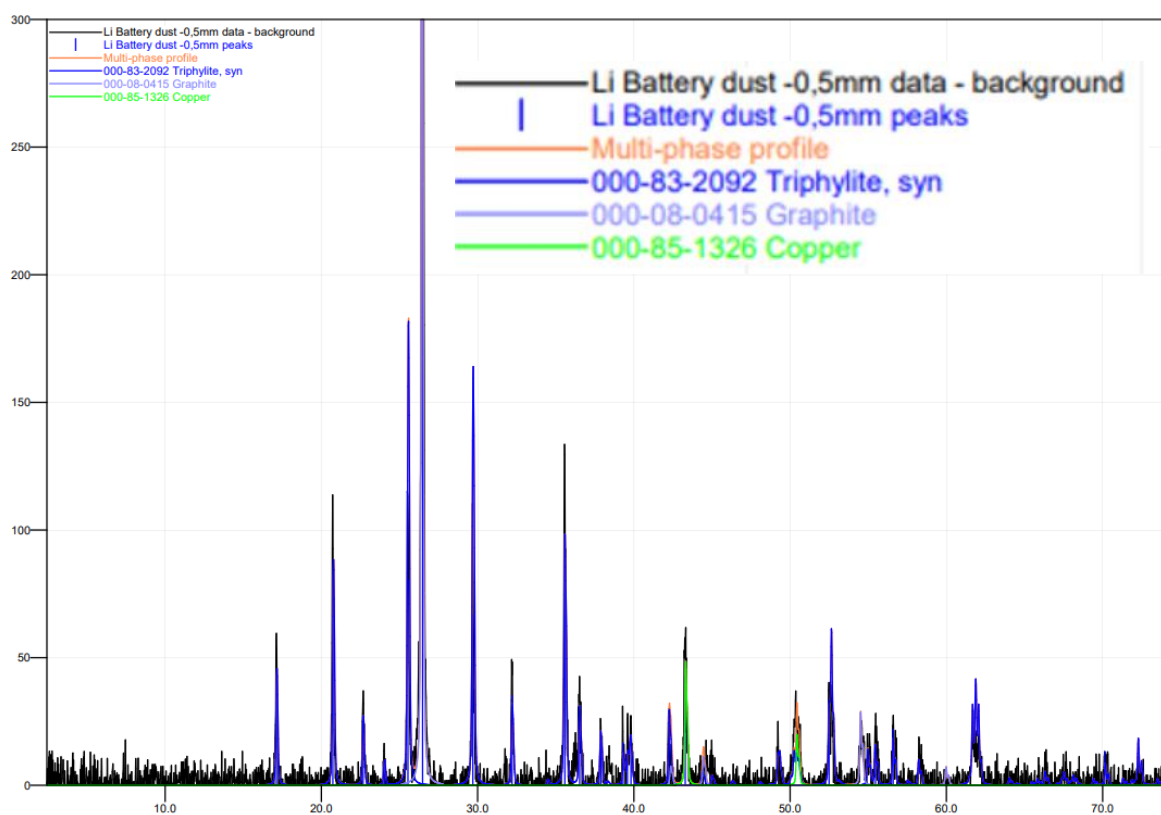
Η χημική ανάλυση του αρχικού στερεού δείγματος έγινε με δύο τρόπους: α) μετά από διαλυτοποίηση των στερεών και μέτρηση των συγκεντρώσεων των διαλυμάτων με AAS και ICP OES και β) με XRF. Η απώλεια πύρωσης στους 1000°C για μια ώρα ήταν 29,39%. Στο πίνακα 7.1 παρακάτω φαίνονται τα αποτελέσματα:

Πίνακας 7.1. Χημική ανάλυση του στερεού αρχικού δείγματος

Στοιχείο	Περιεκτικότητα, % κ.β.	
	XRF	Υγρή Ανάλυση
Li	-	1,90
Al	2,51	4,66
Fe	18,34	15,26
Cu	6,92	6,82
P	8,42	
S	0,248	
Cl	0,311	
K	0,616	
Ca	0,076	
Ti	0,445	
Mn	3,060	
Co	0,021	
Ni	0,085	
Zn	2,54	

## 7.2 Ορυκτολογική ανάλυση

Για τον προσδιορισμό τόσο της ορυκτολογικής ανάλυσης του υλικού χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD) και μικροσκοπία σάρωσης με ταυτόχρονη χρήση μικροαναλυτή (SEM/EDS). Τα αποτελέσματα του XRD δίδονται στο επόμενο Σχήμα 7.1.

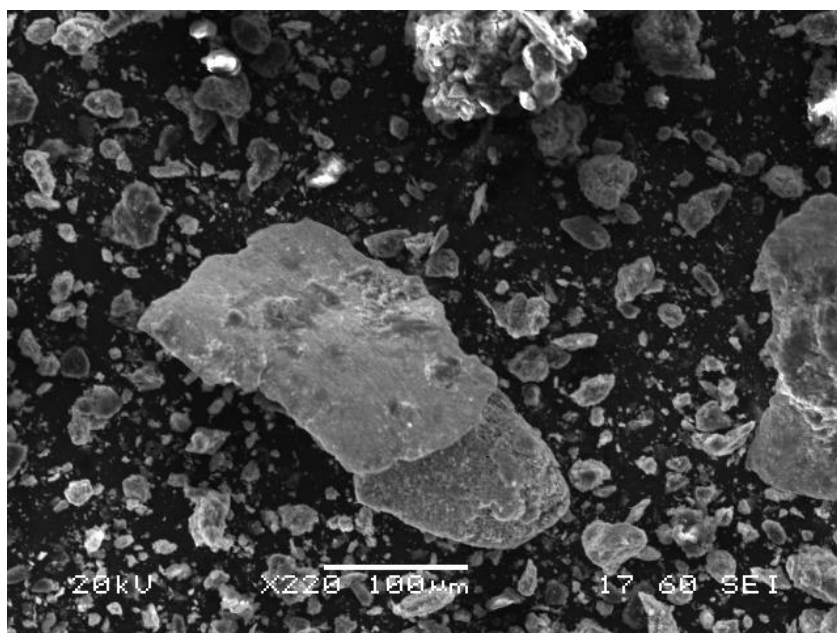


Σχήμα 7.1. XRD του αρχικού υλικού

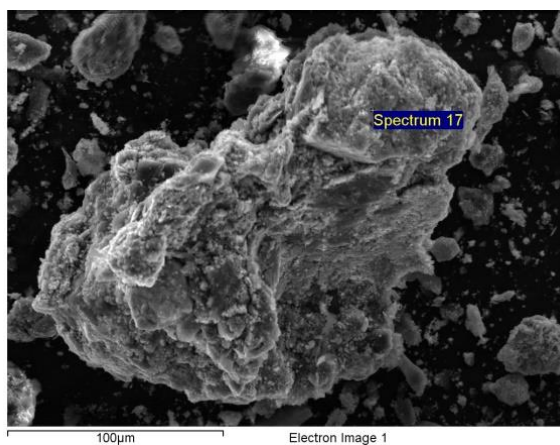
Όπως φαίνεται από το Σχήμα 7.1 οι κύριες φάσεις που αναγνωρίστηκαν είναι ο τριφυλλίτης ( $\text{LiFePO}_4$ ), γραφίτης και μεταλλικός χαλκός.

Τα αποτελέσματα του SEM/EDS φαίνονται στις εικόνες 7.1-7.5.

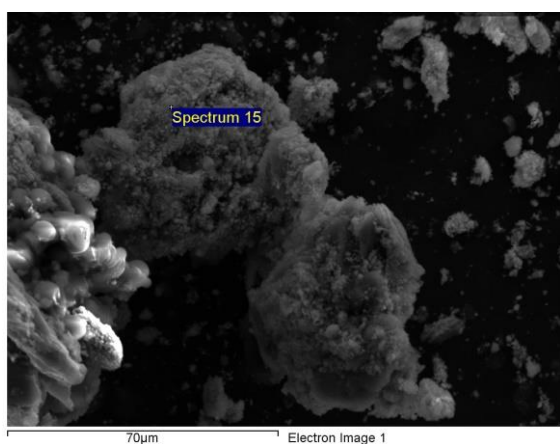
Όπως φαίνεται από την Εικόνα 7.1 το αρχικό υλικό απαρτίζεται από λεπτόκοκκα σωματίδια, περίπου 25μm αλλά και μεγαλύτερα με μέγεθος κοντά στα 500 μm. Οι μικροαναλύσεις που έγιναν έδειξαν την παρουσία αφενός  $\text{LiFePO}_4$  σε διάφορα μεγέθη σωματιδίων αλλά και μεταλλικών στοιχείων όπως ο χαλκός συνήθως σε μεγαλύτερα μεγέθη.



**Εικόνα 7.1.** Εικόνα SEM αρχικού υλικού

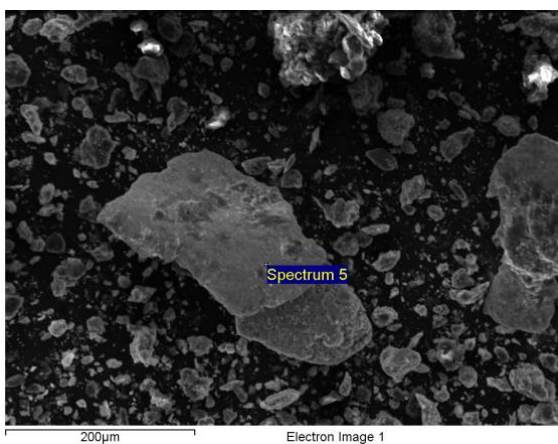


Element	Weight%	Atomic%
O K	34.41	58.01
P K	26.61	23.17
Fe K	38.98	18.82
Totals	100.00	



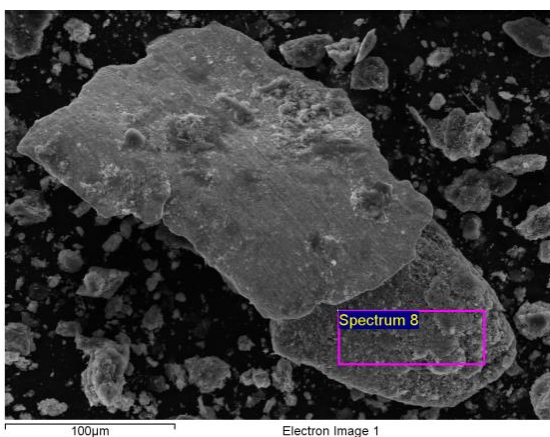
Element	Weight%	Atomic%
O K	29.68	53.39
Al K	2.62	2.80
P K	21.55	20.03
Fe K	46.15	23.79
Totals	100.00	

**Εικόνα 7.2.** Μικροαναλύσεις σε κόκκο  $LiFePO_4$



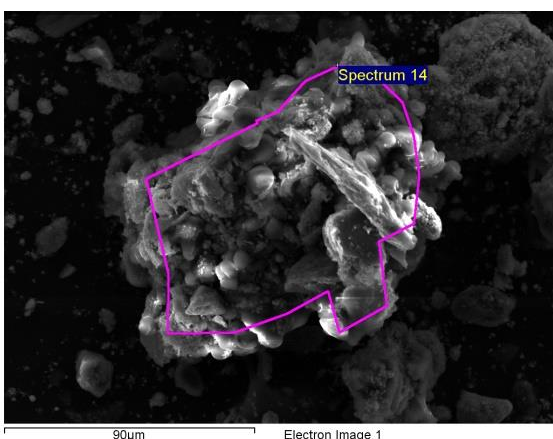
Element	Weight%	Atomic%
O K	1.74	6.52
Cl K	0.90	1.52
Cu K	97.36	91.96
Totals	100.00	

Εικόνα 7.3. Μικροανάλυση σε σωματίδιο μεταλλικού χαλκού



Element	Weight%	Atomic%
O K	37.43	61.15
P K	24.95	21.05
K K	0.59	0.39
Ti K	0.97	0.53
Fe K	36.06	16.87
Totals	100.00	

Εικόνα 7.4. Μικροανάλυση σε περιοχή με κύρια φάση το  $LiFePO_4$



Element	Weight%	Atomic%
O K	41.78	61.53
Al K	21.66	18.91
P K	12.21	9.29
Fe K	24.35	10.27
Totals	100.00	

Εικόνα 7.5. Μικροανάλυση περιοχής όπου συνυπάρχει μεταλλικό αλουμίνιο και  $LiFePO_4$

### 7.3 Αναλύσεις και Ανακτήσεις στοιχείων

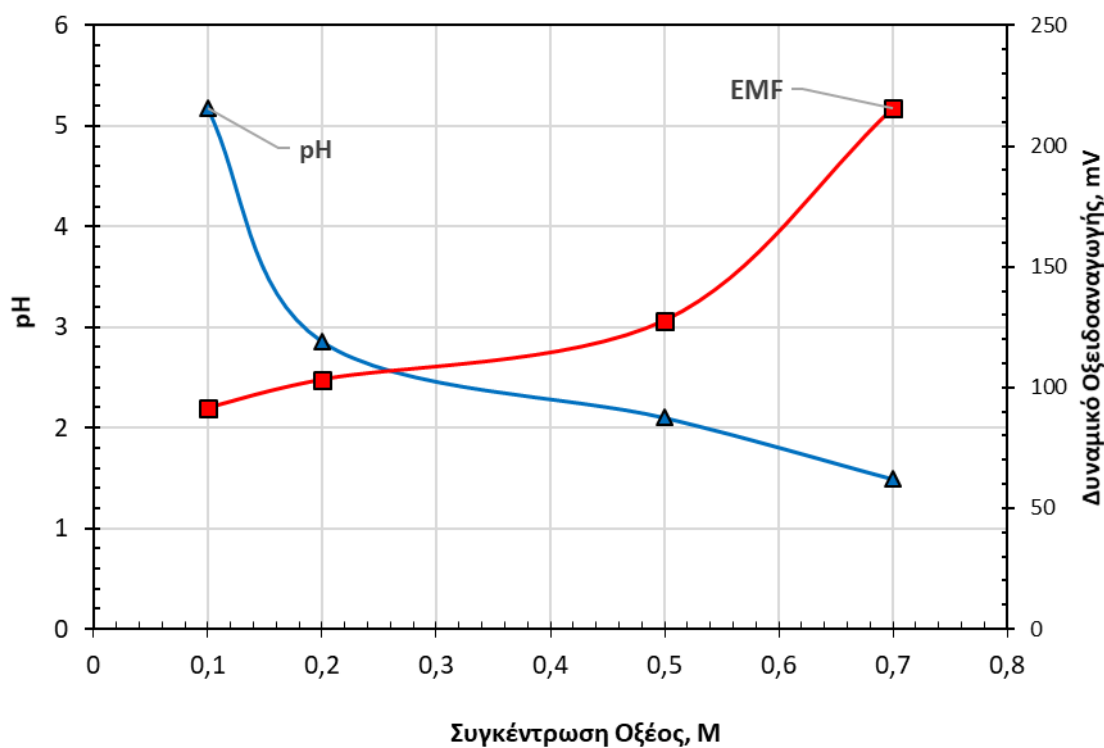
Στον Πίνακα 7.2 δίδονται οι τα αποτελέσματα των δοκιμών εκχύλισης όσον αφορά τους τελικούς όγκους των παραγόμενων διαλυμάτων εκχύλισης, το pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής του κυοφορούντος διαλύματος και τη μάζα του στερεού υπολείμματος της εκχύλιση. Όπως παρατηρείται υπάρχει μια διακύμανση του ποσοστού του αρχικού υλικού που διαλυτοποιήθηκε στη υδατική φάση με αποτέλεσμα την μείωση του αρχικού του βάρους. Η μείωση αυτή κυμάνθηκε σε ποσοστά 3 έως 14% της αρχικής μάζας.

Πίνακας 7.2. Τελικοί όγκοι και pH διαλυμάτων και μάζα διηθήματος

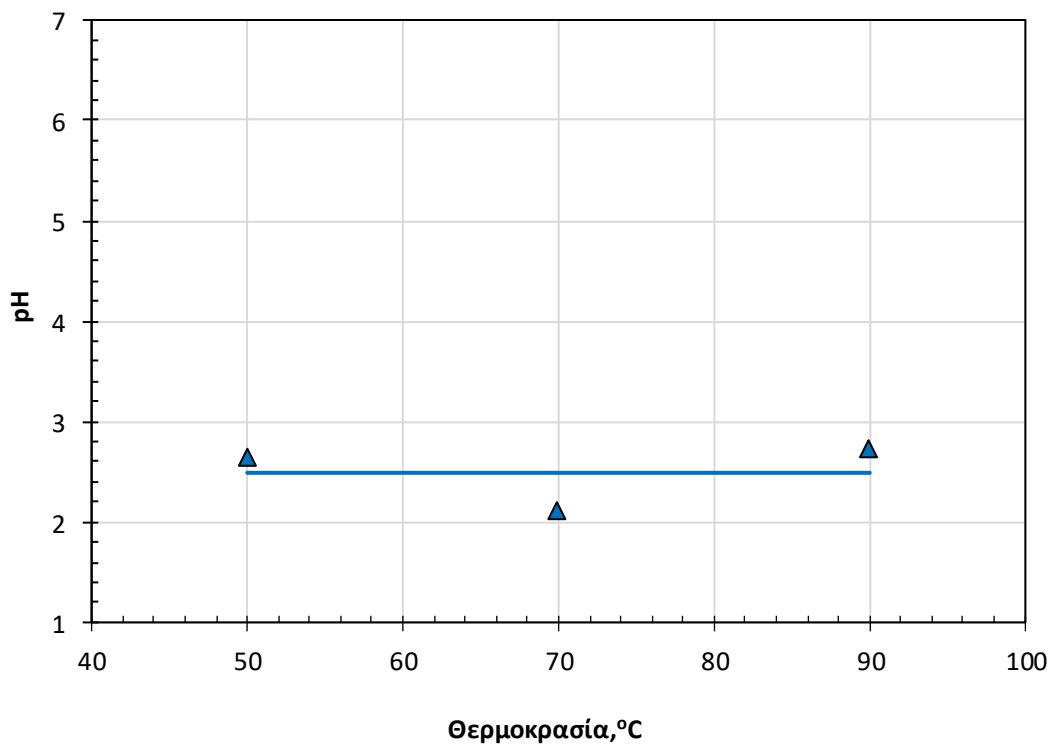
Αρ. Πειρ/τος	Εκχυλιστικό μέσο Συγκ. C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (M)	Θερμοκρασία	Τελικός Όγκος ml	pH Διαλύματος	Δυναμικό Οξειδ/γής (mV)	Μάζα Στερεού g
4	0,1	70	270	5,18	91,5	27,44
2	0,2	70	260	2,86	103,2	29,03
1	0,5	70	265	2,10	127,7	26,69
3	0,7	70	265	1,49	215,7	27,11
5	0,5	50	275	2,64	38,6	25,59
1	0,5	70	265	2,10	127,7	26,69
6	0,5	90	265	2,72	25,5	28,90

#### 7.3.1 Μεταβολή του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής

Τα αποτελέσματα μεταβολής του pH του διαλύματος εκχύλισης σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση και τη θερμοκρασία καθώς επίσης και του οξειδοαναγωγικού δυναμικού σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση οξαλικού οξέος δίδονται στα επόμενα σχήματα (Σχήμα 7.2 και 7.3).



**Σχήμα 7.2.** Μεταβολή του τελικού pH και δυναμικού οξειδοαναγωγής σε συνάρτηση με την συγκέντρωση οξαλικού οξέος (χρόνος 120 min,  $T=70^{\circ}\text{C}$ , Λόγος εκχυλιστικού προς μάζα στερεών 10 L/kg)



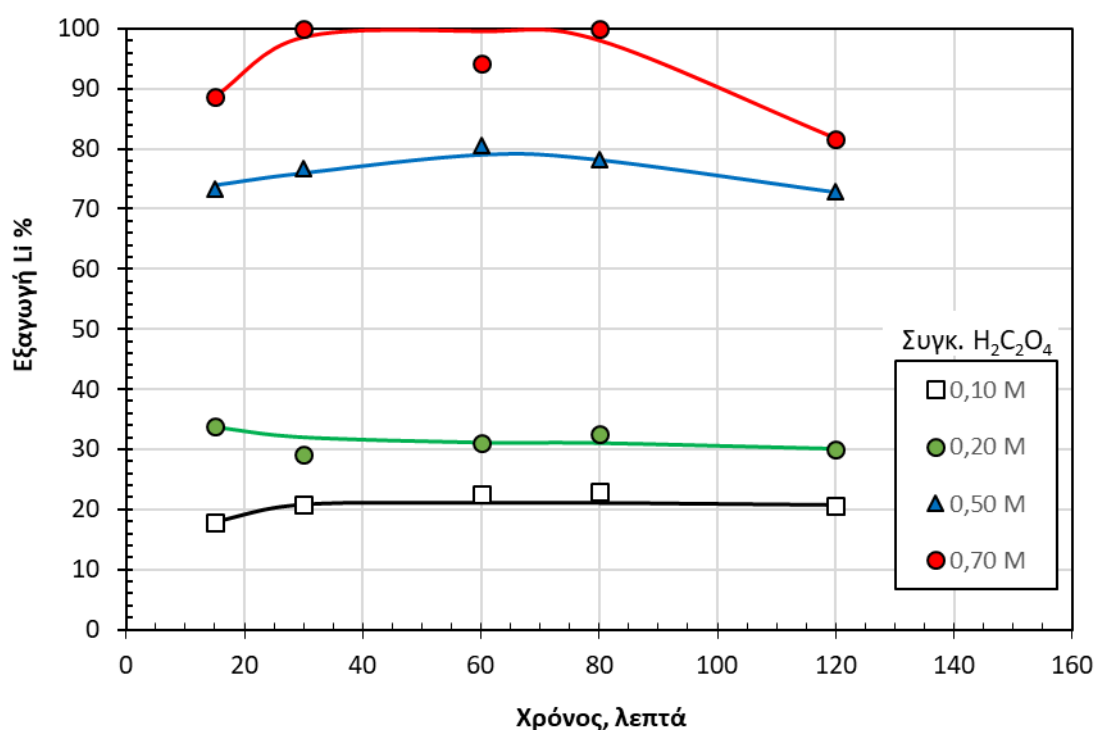
**Σχήμα 7.3.** Μεταβολή του τελικού pH σε συνάρτηση με την θερμοκρασία εκχύλισης (χρόνος αντίδρασης 120 min, Συγκέντρωση οξέος 0,5 M, Λόγος εκχυλιστικού μέσου προς μάζα στερεών 10 L/kg)

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 7.2 το τελικό pH του διαλύματος μειώνεται σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του οξαλικού οξέος, ενώ το δυναμικό οξειδοαναγωγής αυξάνεται. Η αύξηση της θερμοκρασίας δεν είχε πρακτικά επίδραση στο τελικό pH του διαλύματος εκχύλισης (Σχήμα 7.3)

### 7.3.2 Μεταβολή της συγκέντρωσης του οξέος

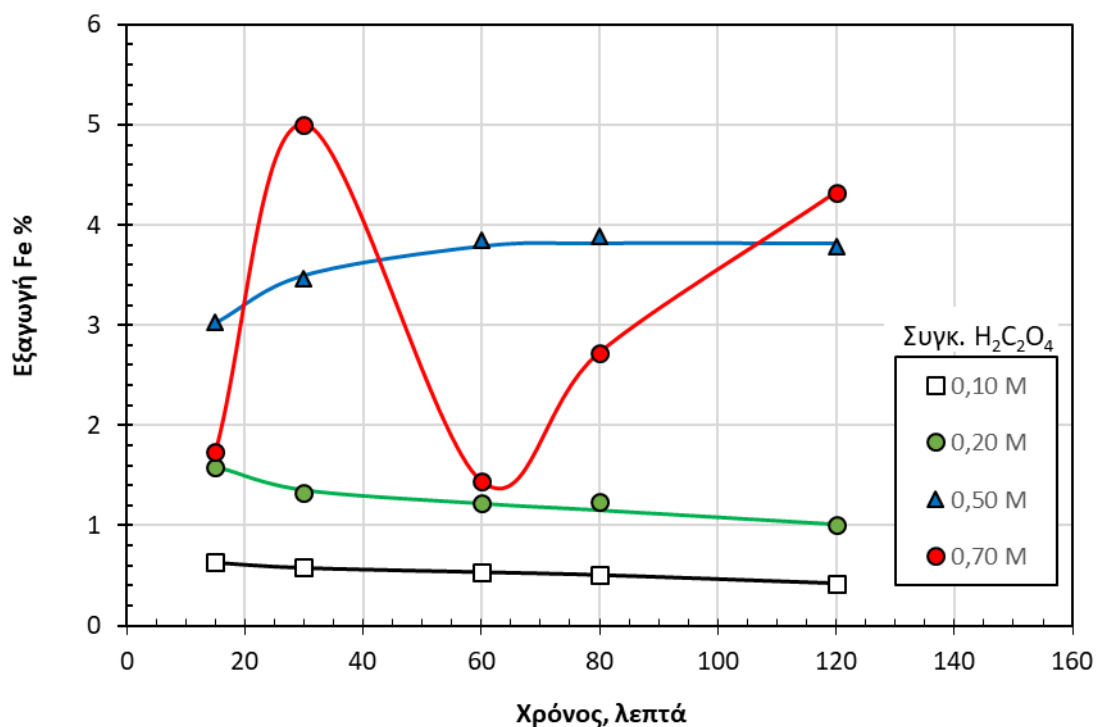
Τα αποτελέσματα της επίδρασης της συγκέντρωσης του οξαλικού οξέος στην εξαγωγή του Li, Fe, Cu και Al σε συνάρτηση με το χρόνο αντίδρασης δίδονται στα επόμενα σχήματα 7.4-7.7 και Πίνακα 7.3.

Όπως παρατηρείται από το Σχήμα 7.4 επιτυγχάνεται 100% εξαγωγή Li για συγκεντρώσεις οξαλικού οξέος 0,7 M. Σημειώνεται ότι προσδιορίστηκαν πειραματικές τιμές εξαγωγής Li ελαφρώς μεγαλύτερες από το 100% γεγονός που αποδίδεται σε πειραματικά σφάλματα μέτρησης του Li στην υδατική φάση αλλά και στο αρχικό δείγμα σκόνης κατεργασίας μπαταριών Ifr. Όταν η συγκέντρωση του οξαλικού οξέος ήταν 0,5 M, η εξαγωγή του Li ήταν μικρότερη και κυμαίνονταν σε τιμές περίπου 73-80%. Για συγκέντρωση οξέος 0,2 M η εξαγωγή του Li ήταν περίπου 30-35% ενώ για πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις (0,10 M) η εξαγωγή του Li ήταν περίπου 20%. Γενικά η διάλυση του περιεχομένου σιδήρου είναι σε μικρά έως πολύ μικρά επίπεδα και δεν συμπίπτει με αυτήν του λιθίου, γεγονός που από κοινού υποδηλώνουν την διάλυση αφενός του περιεχομένου στο δείγμα  $\text{LiFePO}_4$  και αφετέρου την επανακαταβύθιση του σιδήρου ως στερεού οξαλικού σιδήρου σύμφωνα με την αντίδραση 1 (Κεφάλαιο 6).

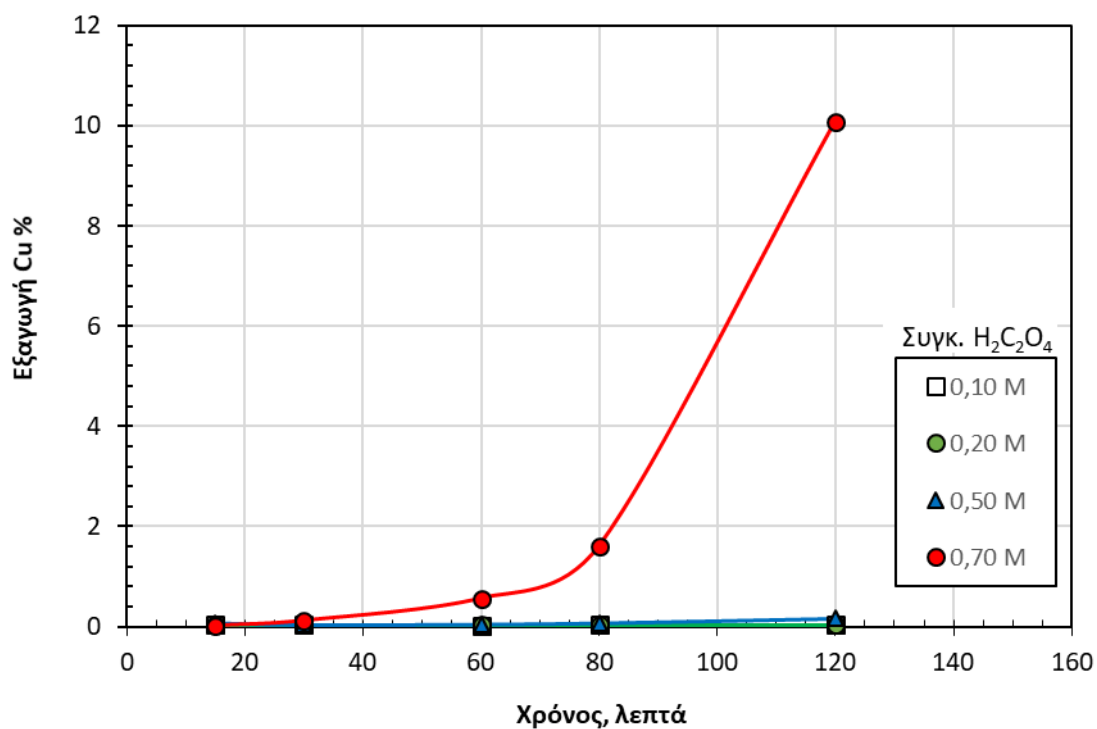


Σχήμα 7.4. Εξαγωγή Li σε συνάρτηση με το χρόνο και τη συγκέντρωση οξαλικού οξέος ( $T=70^\circ\text{C}$ )

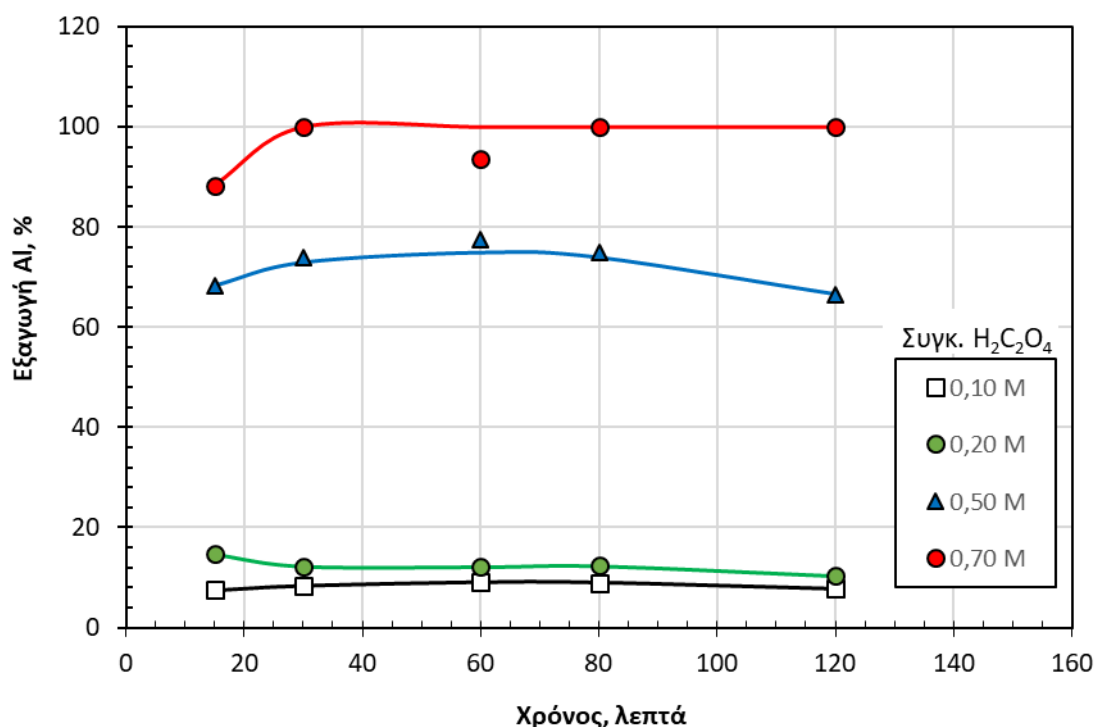




Σχήμα 7.5. Εξαγωγή Fe από μπαταρίες lfr σε συνάρτηση με το χρόνο και τη συγκέντρωση οξέος (T=70°C)



Σχήμα 7.6. Εξαγωγή Cu από μπαταρίες lfr σε συνάρτηση με το χρόνο και τη συγκέντρωση οξέος (T=70°C)



**Σχήμα 7.7.** Εξαγωγή ΑΙ από μπαταρίες Ifr σε συνάρτηση με το χρόνο και τη συγκέντρωση οξέος ( $T=70^{\circ}\text{C}$ )

Η αύξηση της συγκέντρωσης του οξέος οδήγησε στην αύξηση των τελικών ποσοστών εξαγωγής που αποδίδεται στην μείωση του τελικού pH του κυοφορούντος διαλύματος όταν αυξάνει η αρχική συγκέντρωση οξαλικού οξέος που επηρεάζει την σχετική κατανομή των ιόντων σιδήρου στην υδατική φάση και επομένως την τελική του ολική συγκέντρωση στην υδατική φάση. Το μέγιστο ποσοστό εξαγωγής βρέθηκε όταν η συγκέντρωση του εκχυλιστικού μέσου ήταν 0,7 M. Ωστόσο, πρέπει να αναφερθεί ότι η εξέλιξη του ποσοστού εξαγωγής με το χρόνο για επίπεδα συγκέντρωσης οξαλικού οξέος 0,7 M δεν ήταν ομαλή. Το ίδιο φαινόμενο παρατηρήθηκε και για τις περιπτώσεις εξαγωγής του Li και Al για τα οποία προσδιορίστηκαν ποσοστά εξαγωγής μεγαλύτερα του 100%, αλλά γραφικά καθορίστηκαν στο 100%.

Η εξαγωγή του χαλκού είναι πάρα πολύ μικρή με τις συγκεντρώσεις του να είναι πλησίον των αναλυτικών ορίων ανίχνευσης, εκτός από την περίπτωση της εκχύλισης με 0,7 M οξαλικού οξέος που έφτασε σε ποσοστό περίπου 10% για χρόνο αντίδρασης 120 λεπτά, με ανοδική τάση.

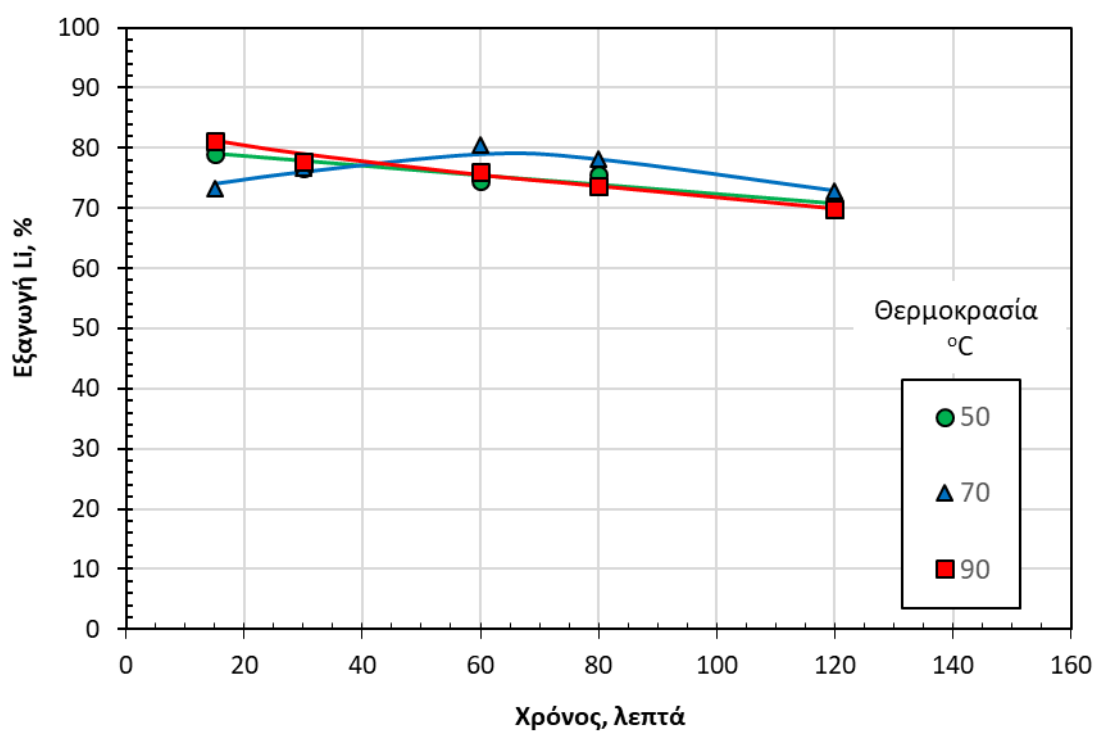
Το Αλουμίνιο εξάγεται σε πολύ μεγάλα ποσοστά, έως και 100 %, σε συγκέντρωση οξαλικού οξέος 0,7 M (Εικόνα 7.7). Μικρότερα ποσοστά εξαγωγής, 78, 12 και 9% επιτυγχάνονται με μικρότερες συγκεντρώσεις 0.5, 0.20 και 0.10 M αντίστοιχα.

**Πίνακας 7.3.** Αποτελέσματα δοκιμών εκχύλισης (T=70°C)

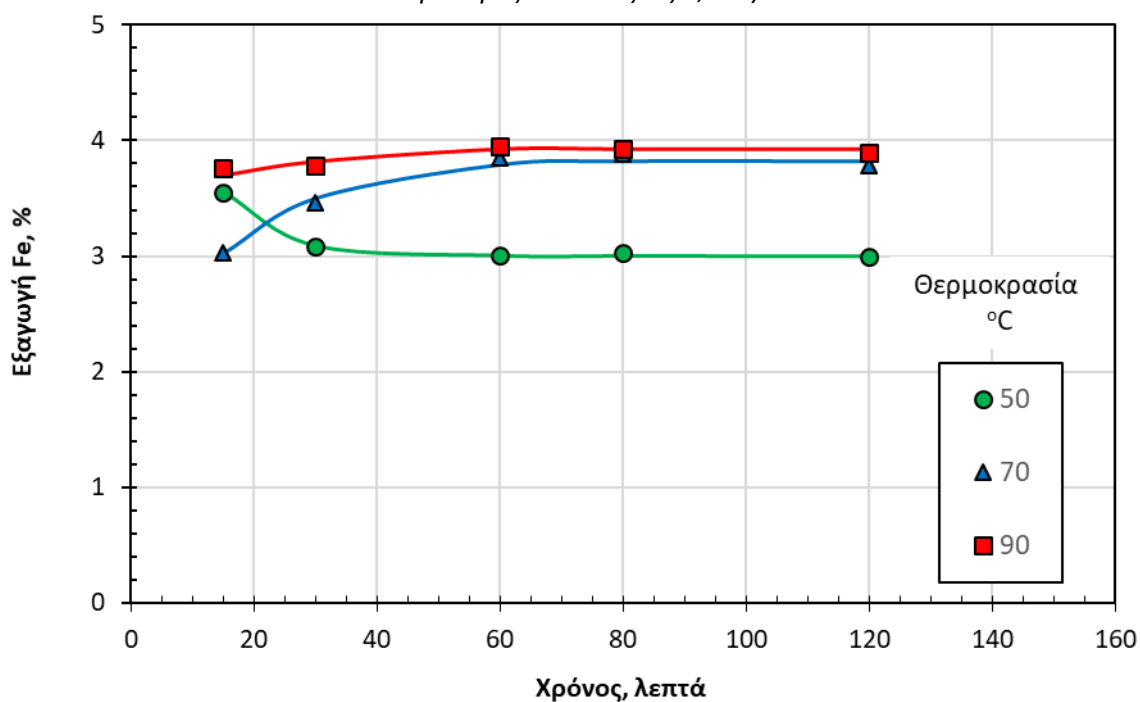
	Τελ. όγκος (mL)	Χρόνος (min)	Συγκ. στην υδατική φάση (g/l)				Εξαγωγή (%)			
			Li	Fe	Cu	Al	Li	Fe	Cu	Al
<b>Δοκιμή 4</b>		15	0,34	0,10	0,0019	0,35	17,93	0,63	0,03	7,52
Συγκ. H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0,1 M		30	0,40	0,09	0,0021	0,39	20,74	0,58	0,03	8,34
T 70°C	270	60	0,44	0,08	0,0017	0,43	22,43	0,53	0,02	9,00
Δείγμα 30 g		80	0,46	0,08	0,0025	0,44	23,04	0,51	0,04	8,93
Διάλυμα 300 ml		120	0,42	0,07	0,0023	0,39	20,67	0,42	0,03	7,82
<b>Δοκιμή 2</b>		15	0,64	0,24	0,0018	0,69	33,75	1,58	0,03	14,73
Συγκ. H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0,2 M		30	0,56	0,20	0,0023	0,58	29,04	1,32	0,03	12,29
T 70°C	260	60	0,61	0,19	0,0019	0,59	31,09	1,22	0,03	12,17
Δείγμα 30 g		80	0,65	0,20	0,0022	0,61	32,56	1,23	0,03	12,34
Διάλυμα 300 ml		120	0,61	0,17	0,0025	0,52	30,02	1,01	0,03	10,35
<b>Δοκιμή 1</b>		15	1,39	0,46	0,0049	3,18	73,30	3,03	0,07	68,26
Συγκ. H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0,5 M		30	1,48	0,54	0,0025	3,50	76,74	3,46	0,04	73,88
T 70°C	265	60	1,58	0,61	0,0032	3,73	80,54	3,85	0,05	77,40
Δείγμα 30 g		80	1,56	0,62	0,0051	3,67	78,15	3,88	0,07	74,84
Διάλυμα 300 ml		120	1,48	0,62	0,0114	3,32	72,84	3,79	0,16	66,52
<b>Δοκιμή 3</b>		15	1,68	0,26	0,0010	4,11	88,59	1,74	0,01	88,23
Συγκ. H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0,7 M		30	1,93	0,78	0,0081	4,74	100,00	5,00	0,12	100,00
T 70°C	265	60	1,85	0,23	0,0397	4,51	94,30	1,44	0,56	93,59
Δείγμα 30 g		80	2,00	0,44	0,1156	4,90	100,00	2,73	1,61	100,00
Διάλυμα 300 ml		120	1,66	0,71	0,7371	4,99	81,70	4,32	10,09	100,00

### 7.3.3 Μεταβολή της θερμοκρασίας

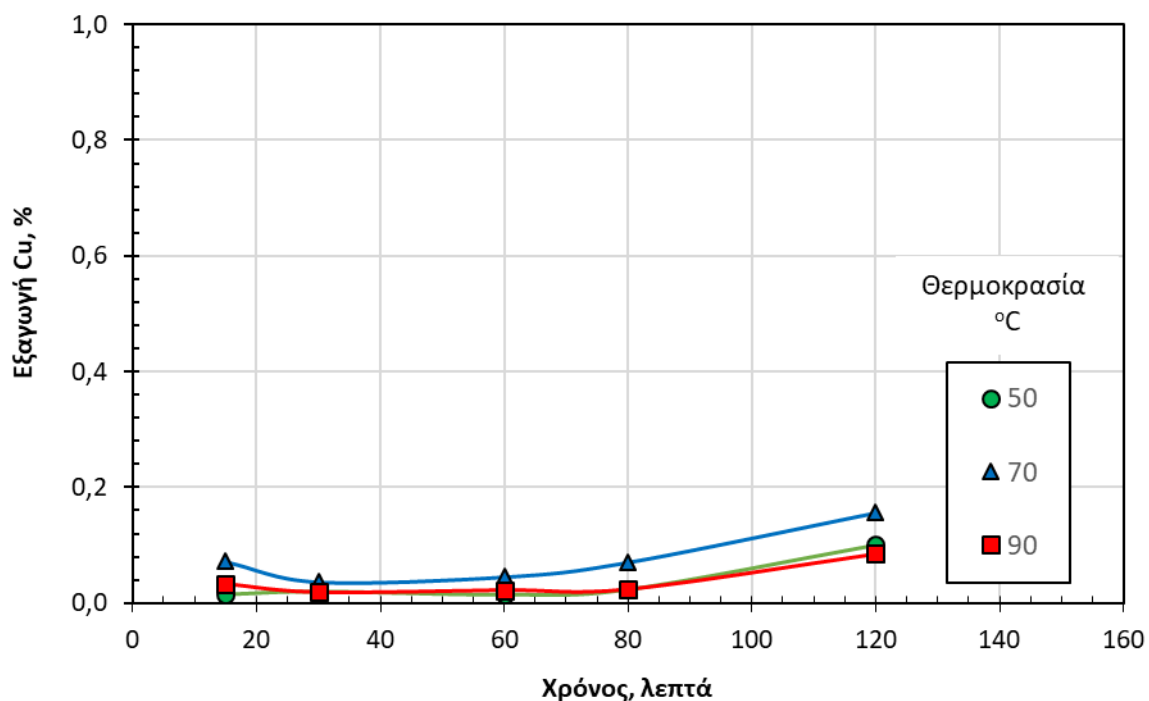
Έγιναν πειραματικές δοκιμές εκχύλισης μεταβάλλοντας τη θερμοκρασία αλλά διατηρώντας σταθερή τη συγκέντρωση του οξαλικού οξέος στα 0,50 M. Τα αποτελέσματα της επίδρασης της θερμοκρασίας στην εξαγωγή του Li, Fe, Cu και Al σε συνάρτηση με το χρόνο αντίδρασης δίδονται στα επόμενα σχήματα 7.8-7.11 και Πίνακα 7.4.



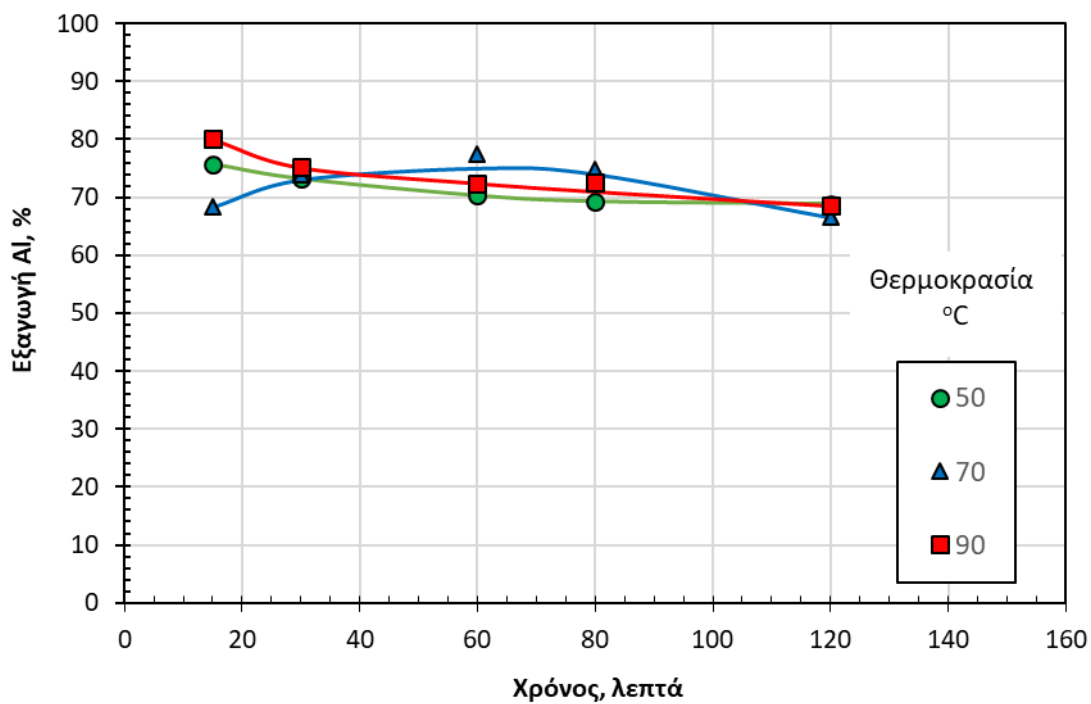
Σχήμα 7.8. Εξαγωγή Li από μπαταρίες Ifr σε συνάρτηση με το χρόνο και τη θερμοκρασία (συγκέντρωση οξαλικού οξέος 0,5 M)



Σχήμα 7.9. Εξαγωγή Fe από μπαταρίες Ifr σε συνάρτηση με το χρόνο και τη θερμοκρασία (συγκέντρωση οξαλικού οξέος 0,5 M)



Σχήμα 7.10. Εξαγωγή Cu από μπαταρίες Ifr σε συνάρτηση με το χρόνο και τη θερμοκρασία (συγκέντρωση οξαλικού οξέος 0,5 M)



Σχήμα 7.11. Εξαγωγή Al από μπαταρίες Ifr σε συνάρτηση με το χρόνο και τη θερμοκρασία (συγκέντρωση οξαλικού οξέος 0,5 M)

Όπως παρατηρείται από τα παραπάνω σχήματα η μεταβολή της θερμοκρασίας από τους 50 έως τους 90 °C δεν επηρεάζει ουσιαστικά τα ποσοστά εξαγωγής του Li, Fe, Cu και Al που παραμένουν σε ποσοστά 75-80 %, 3-4%, <0,2% και 70-80% αντίστοιχα.

**Πίνακας 7.4.** Αποτελέσματα δοκιμών εκχύλισης με μεταβολή της θερμοκρασίας (συγκέντρωση οξα-  
λικού οξέος 0,5 M)

	Τελ. Χρόν όγκος (mL) (min)	Συγκ. στην υδατική φάση (g/l)				Εξαγωγή (%)			
		Li	Fe	Cu	Al	Li	Fe	Cu	Al
<b>Δοκιμή 5</b>	15	1,50	0,54	0,0010	3,53	79,10	3,55	0,01	75,78
Συγκ. H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0,5 M	30	1,48	0,48	0,0014	3,47	76,74	3,09	0,02	73,25
Τ 50°C	275	1,46	0,47	0,0010	3,39	74,42	3,00	0,01	70,35
Δείγμα 30 g	80	1,51	0,49	0,0017	3,40	75,64	3,03	0,02	69,34
Διάλυμα 300 ml	120	1,44	0,49	0,0074	3,44	70,87	3,00	0,10	68,92
<b>Δοκιμή 1</b>	15	1,39	0,46	0,0049	3,18	73,30	3,03	0,07	68,26
Συγκ. H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0,5 M	30	1,48	0,54	0,0025	3,50	76,74	3,46	0,04	73,88
Τ 70°C	265	1,58	0,61	0,0032	3,73	80,54	3,85	0,05	77,40
Δείγμα 30 g	80	1,56	0,62	0,0051	3,67	78,15	3,88	0,07	74,84
Διάλυμα 300 ml	120	1,48	0,62	0,0114	3,32	72,84	3,79	0,16	66,52
<b>Δοκιμή 6</b>	15	1,54	0,57	0,0023	3,73	81,21	3,76	0,03	80,07
Συγκ. H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0,5 M	30	1,50	0,59	0,0013	3,56	77,78	3,78	0,02	75,15
Τ 90°C	265	1,49	0,62	0,0016	3,49	75,95	3,95	0,02	72,42
Δείγμα 30 g	80	1,47	0,63	0,0017	3,56	73,64	3,93	0,02	72,60
Διάλυμα 300 ml	120	1,42	0,64	0,0062	3,42	69,89	3,89	0,08	68,52

\* Η δοκιμή 1 επαναλαμβάνονται για λόγους σύγκρισης

### 7.3.4 Χαρακτηρισμός στερεών εκχύλισης

Μετά την εκτέλεση των πειραματικών δοκιμών, της διήθησης και της έκπλυσης των στερεών εκχύλισης προσδιορίστηκε η περιεκτικότητα των στοιχείων σε αυτά με XRF. Τα αποτελέσματα δίδονται στον επόμενο Πίνακα 7.5

Με βάση τα αποτελέσματα της αρχικής χημικής ανάλυσης του προς εκχύλιση δείγματος (Πίνακας 7.1), της χημικής ανάλυσης των στερεών υπολειμμάτων εκχύλισης (Πίνακας 7.5) αλλά και των τελικών βαρών τους (Πίνακας 7.2) και του κυοφορούντος διαλύματος (Πίνακες 7.3-7.4), εξετάστηκε το ισοζύγιο μάζας των τριών μόνο συστατικών (Cu, Fe, Al) δεδομένου ότι αφενός στα υγρά εκχύλισης προσδιορίστηκαν αυτά τα στοιχεία και το Li το οποίο όμως ως ελαφρύ στοιχείο δεν προσδιορίζεται

με τη μέθοδο XRF. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις το ισοζύγιο ρευμάτων εξόδου ως προς αυτά της εισόδου κλείνει περίπου στο 100%.

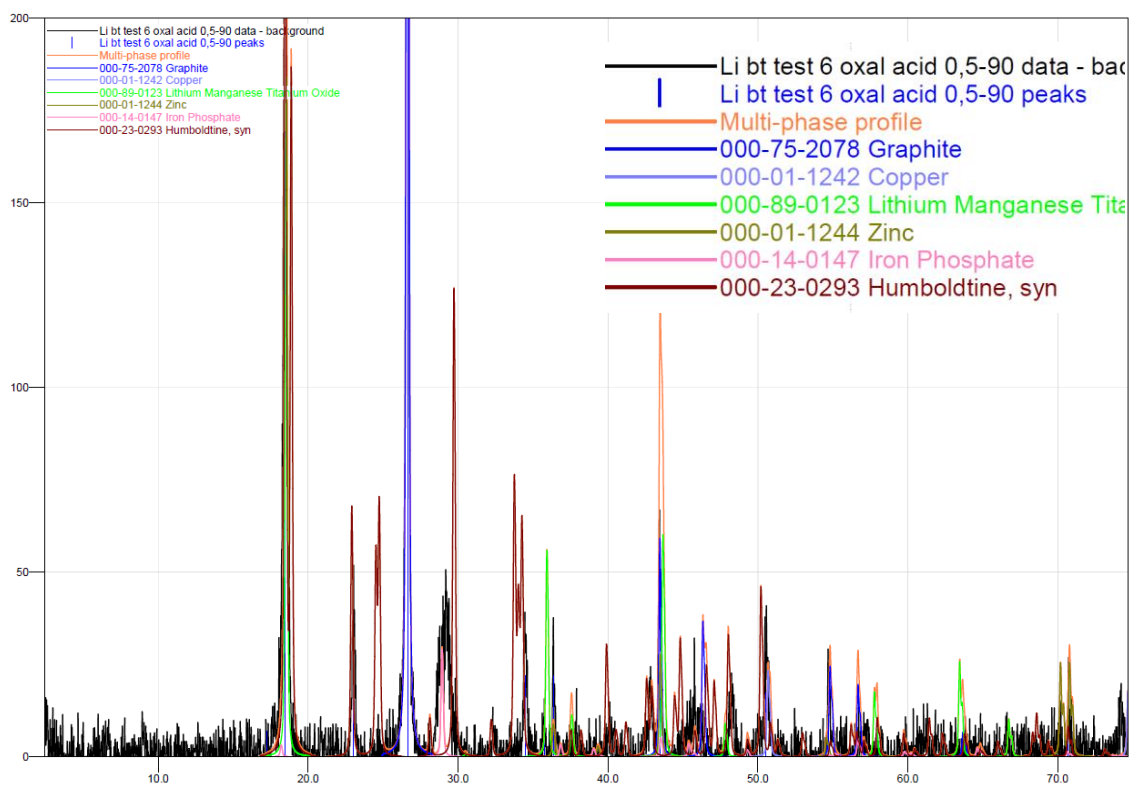
**Πίνακας 7.5.** Χημική ανάλυση με XRF στερεών υπολειμμάτων εκχύλισης (% κ.β.)

Στοιχείο	0,1 M	0,2 M	0,5 M	0,7 M	0,5 M	0,5 M
	70°C	70°C	70°C	70°C	50°C	90°C
Al	5,375	3,403	0,658	0,167	0,526	0,671
P	6,933	5,868	1,076	0,499	0,806	1,080
S	0,840	0,009	0,025	0,037	0,015	0,027
Cl	0,047	0,037	0,023	0,016	0,014	0,017
K	0,038	0,099	0,004	0,003	0,004	0,004
Ca	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Ti	0,374	0,387	0,360	0,322	0,324	0,411
Mn	1,251	2,129	2,340	2,317	2,430	2,278
Fe	14,815	14,405	15,110	15,870	16,485	15,000
Co	0,033	0,043	0,037	0,037	0,038	0,035
Ni	0,045	0,049	0,063	0,068	0,061	0,059
Cu	6,394	6,119	5,775	4,984	5,625	5,605
Zn	0,927	1,807	1,840	1,849	1,798	1,842

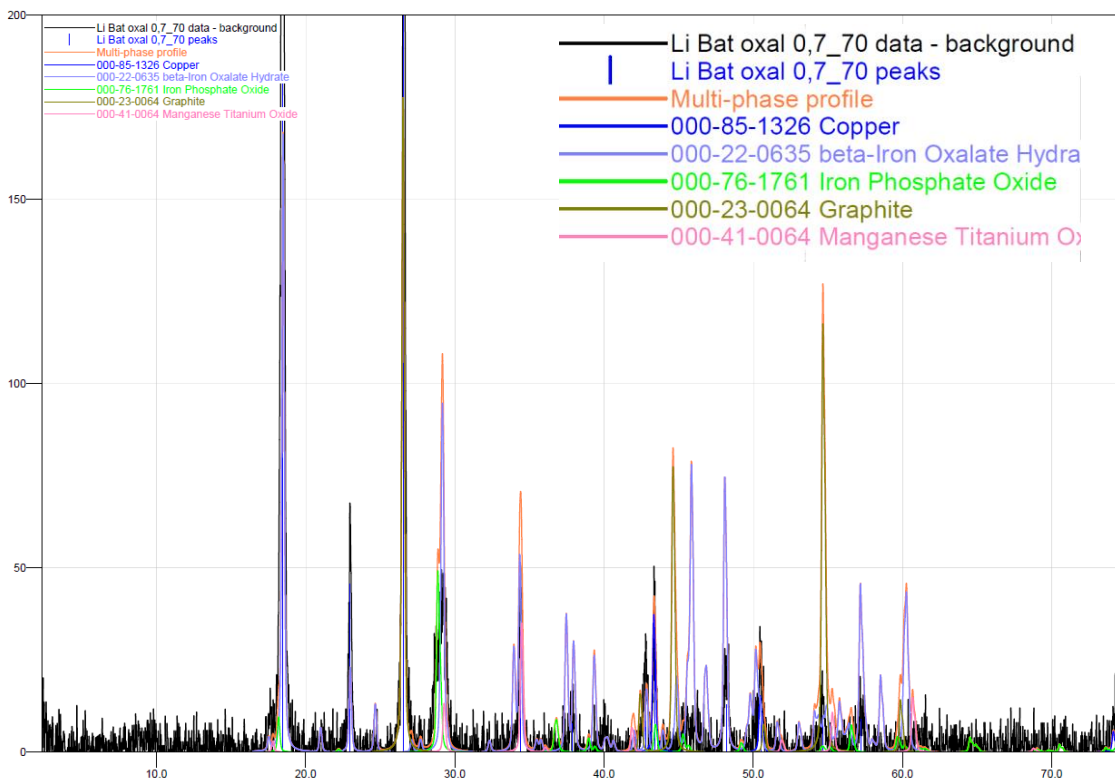
### 7.3.5 Ορυκτολογική ανάλυση στερεών υπολειμμάτων εκχύλισης

Η ορυκτολογική ανάλυση XRD έγινε επίσης στα στερεά υπολείμματα που προέκυψαν από την εκχύλιση σε συγκέντρωση οξαλικού οξέος 0.5 M και 0,7 M σε θερμοκρασία 70°C. Τα αποτελέσματα εμφανίζονται στα επόμενα σχήματα (Σχήμα 7.12 και 7.13).

Όπως φαίνεται από τα σχήματα αυτά πέραν της φάσης του γραφίτη που συνυπάρχει και στις δύο περιπτώσεις, κατά την εκχύλιση με οξαλικό οξύ 0,5 M, εξακολουθεί να υπάρχει η φάση του μεταλλικού χαλκού, ενώ εμφανίστηκαν τέσσερις ακόμα φάσεις που δεν ανιχνεύτηκαν στο αρχικό στερεό: ο humboldtine (ένυδρος οξαλικός σίδηρος,  $\text{FeC}_2\text{O}_4$ ), το οξείδιο λιθίου, μαγγανίου, τιτανίου (Lithium Manganese Titanium oxide, LMTO) ο φωσφορικός σίδηρος ( $\text{Fe}_3\text{PO}_7$ ) και ο μεταλλικός ψευδάργυρος.



Σχήμα 7.12. XRD του υπολείμματος εκχύλισης με 0,5 M οξαλικού οξέος στους 70°C

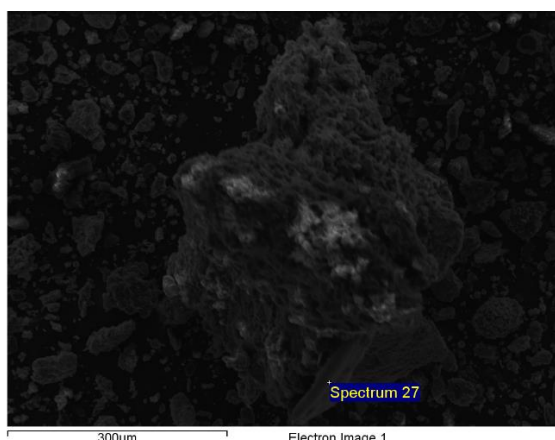


Σχήμα 7.13. XRD του υπολείμματος εκχύλισης με 0,7 M οξαλικού οξέος στους 70°C

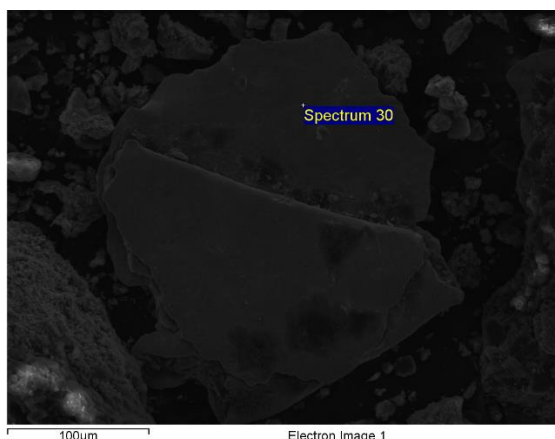


Κατά την εκχύλιση με πυκνότερο οξαλικό οξύ (0,7 M), εμφανίζονται επίσης οι φάσεις του μεταλλικού χαλκού, του οξαλικού σιδήρου (ως beta-iron oxalate hydrate) και του φωσφορικού σιδήρου (iron phosphate oxide,  $Fe_3PO_7$ ) ενώ το μαγγάνιο και τιτάνιο εμφανίζονται με τη μορφή του μικτού οξειδίου τους χωρίς την παρουσία λιθίου.

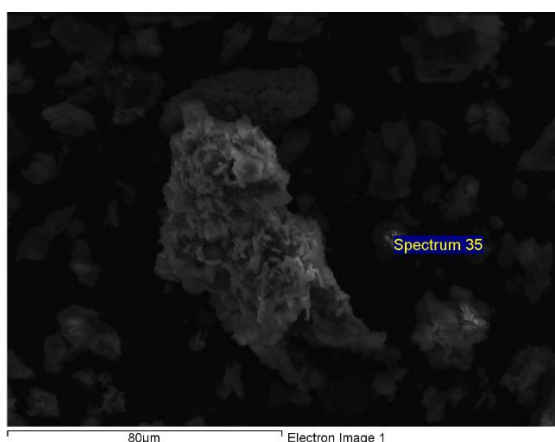
Τα δείγματα υπολειμμάτων εκχύλισης με 0,1M και 0,7 M οξαλικού οξέος εξετάστηκαν στο SEM. Η μορφολογία τους και τα αποτελέσματα της μικροανάλυσης δίδονται στις Εικόνες 7.6 και 7.7.



Element	Weight%	Atomic%
O K	12.74	34.37
Al K	3.97	6.35
P K	3.20	4.46
Fe K	4.16	3.21
Cu K	75.94	51.61
Totals	100.00	



Element	Weight%	Atomic%
O K	2.28	8.49
Cu K	97.72	91.51
Totals	100.00	

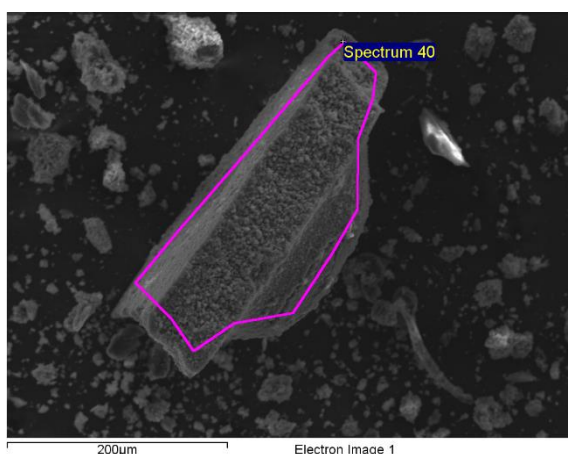


Element	Weight%	Atomic%
O K	46.69	70.43
Al K	1.58	1.42
P K	17.25	13.44
Mn K	2.22	0.98
Fe K	29.10	12.58
Zn K	3.14	1.16
Totals	100.00	

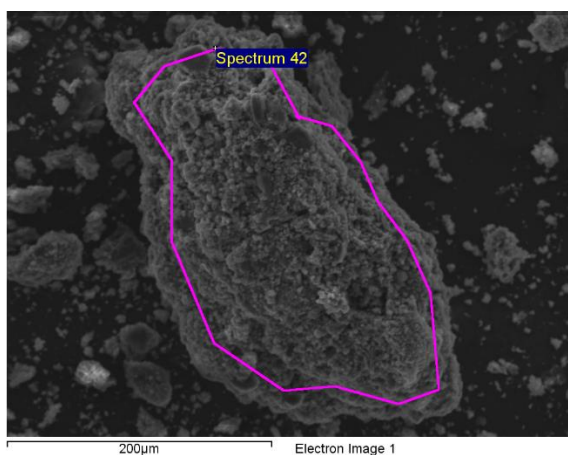
**Εικόνα 7.6.** Μικροαναλύσεις σε υπολείμματα εκχύλισης με 0,1 M οξαλικού οξέος

Στις εικόνες αυτές φαίνεται η παρουσία Fe και P σε ατομική αναλογία περίπου 1:1 που υποδεικνύουν σε συνδυασμό με τα XRD την παρουσία του  $\text{LiFePO}_4$  που συνάδει με την χαμηλό ποσοστό εξαγωγής του λιθίου σε αυτήν την τιμή συγκέντρωσης οξέος. Σημειώνεται ότι ο μικροαναλυτής δεν ανιχνεύει ελαφρά στοιχεία όπως ο C και το Li.

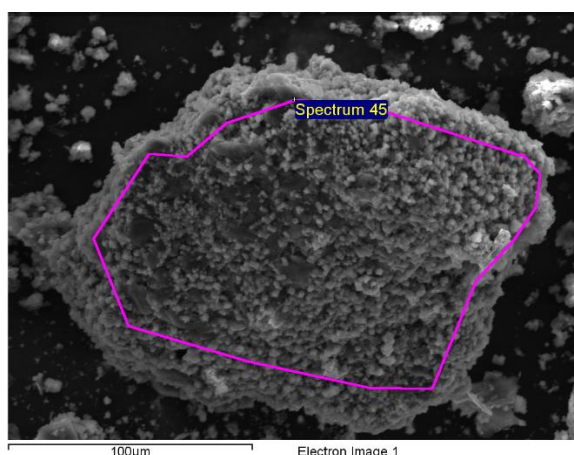
Όσον αφορά τα άλλα στοιχεία στα στερεά υπολείμματα της εκχύλισης σε συγκέντρωση οξαλικού οξέος 0,1 M, από την μικροανάλυση (Εικόνα 7.7) αναγνωρίζονται κυρίως φάσεις του Cu, κυρίως μεταλλικού ή ελαφρώς οξειδωμένου, και αλουμινίου σε μικρότερες συγκεντρώσεις.



Element	Weight%	Atomic%
O K	44.40	73.56
Mn K	7.45	3.60
Fe K	48.14	22.85
Totals	100.00	



Element	Weight%	Atomic%
O K	40.56	70.36
Mn K	12.35	6.24
Fe K	47.09	23.40
Totals	100.00	



Element	Weight%	Atomic%
O K	50.15	77.78
Mn K	8.73	3.94
Fe K	41.12	18.27
Totals	100.00	

**Εικόνα 7.7.** Μικροαναλύσεις σε υπολείμματα εκχύλισης με 0,7 Μ οξαλικού οξέος

Όπως φαίνεται από την Εικόνα 7.7 αναγνωρίστηκαν φάσεις σιδήρου χωρίς την αντίστοιχη παρουσία φωσφορικών ενώσεων με στοιχειομετρία διαφορετική από του φωσφορικού σιδήρου ή  $\text{LiFePO}_4$  που επιβεβαιώνουν την πλήρη διάλυση του αρχικού  $\text{LiFePO}_4$  και επανακαταβύθιση του σιδήρου ως  $\text{FeC}_2\text{O}_4$ . Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται επίσης από την αναλογία ατόμων Fe προς O που είναι περίπου 1:4.

## 8 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάστηκε η δυνατότητα κατεργασίας επαναφορτιζόμενων μπαταριών τύπου λιθίου-σιδήρου-φωσφόρου (Lithium Iron Phosphate Batteries, Ifr) για την εξαγωγή των περιεχόμενων χρήσιμων συστατικών με στόχο την ανακύκλωσή τους.

Οι μπαταρίες Ifr περιέχουν Li, Fe, φωσφορικά αλλά και άλλα μέταλλα όπως φύλλα Cu και Al που χρησιμοποιούνται ως συλλέκτες ρεύματος, αλλά και πλαστικά και χάρτινα υλικά, αλλά και μεταλλικές θήκες για την τοποθέτηση των γαλβανικών κελιών. Στο πλαίσιο της εργασίας αυτής εφαρμόστηκε μια ολοκληρωμένη μέθοδος προκατεργασίας των μπαταριών που περιλαμβάνει διάφορα στάδια τεμαχισμού, θραύσης/λειτουργίβησης, κοσκίνισης και έκπλυσης ώστε να απομονωθεί το ενεργό υλικό των καθόδων και των ανόδων που αποτελούν το γνωστό με τον όρο black mass υλικό.

Το υλικό αυτό αποτελείται κυρίως από  $\text{LiFePO}_4$  που αποτελεί την κάθοδο και γραφίτη που αποτελεί την άνοδο των γαλβανικών κελιών. Επιπλέον, περιέχει Cu και Al. Η παρούσα εργασία εστιάστηκε στην ανάκτηση του περιεχομένου λιθίου αλλά και στην συμπεριφορά των άλλων συστατικών όπως του Fe, Cu και Al. Αποτελεί μέρος μιας συνολικής πειραματικής προσέγγισης για την διαλυτοποίηση του περιεχομένου στο καθοδικό υλικό Li και εξαγωγή του στην υδατική φάση με εκχύλιση με υδατικό διάλυμα οξαλικού οξέος. Το υδατικό διάλυμα που θα προκύψει θα διαχωριστεί από μια στερεή φάση που θα περιέχει εκτός από τον γραφίτη και σίδηρο με τη μορφή του οξαλικού σιδήρου αλλά και εν μέρει του φωσφορικού.

Εξετάσθηκαν συνδυαστικά τέσσερα (4) διαφορετικά επίπεδα συγκέντρωσης οξαλικού οξέος (0.1, 0.2, 0.5 και 0,7 M) στο διάλυμα εκχύλισης, η οποία πραγματοποιήθηκε σε υάλινο αντιδραστήρα σε θερμοκρασία 70°C, σε λόγο υγρού προς στερεό 10 L/kg και για χρόνο παραμονής έως 120 min. Επιπλέον εξετάστηκε η επίδραση της θερμοκρασίας στην απόδοση της εκχύλισης η οποία πραγματοποιήθηκε πέραν των 70°C και στους 50 °C και 90°C διατηρώντας τη συγκέντρωση του οξαλικού οξέος στο 0,5 M.

Τα κύρια συμπεράσματα που προέκυψαν από την εργασία αυτή συνοψίζονται στα ακόλουθα:

- Το αρχικό δείγμα περιείχε Li, Al, Fe, Cu και  $\text{PO}_4$  σε ποσοστά 1,90, 4,66, 15,26, 6,82 και 20,5% αντίστοιχα.
- Οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις που αναγνωρίστηκαν είναι ο τριφυλλίτης ( $\text{LiFePO}_4$ ), γραφίτης και μεταλλικός χαλκός

- Η εκχύλιση με οξαλικό οξύ είχε σαν συνέπεια την μείωση της τελικής μάζας του στερεού υπολείμματος, η οποία ήταν διαφορετική ανάλογα με την ισχύ του οξέος. Η μείωση αυτή κυμάνθηκε σε ποσοστά 3 έως 14% της αρχικής μάζας
- Το τελικό pH του διαλύματος μειώνεται σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του οξαλικού οξέος, ενώ το δυναμικό οξειδοαναγωγής αυξάνεται. Η αύξηση της θερμοκρασίας δεν είχε πρακτικά επίδραση στο τελικό pH του διαλύματος εκχύλισης.
- Η αύξηση της συγκέντρωσης του οξέος οδήγησε στην αύξηση των τελικών ποσοστών εξαγωγής όλων των στοιχείων που αποδίδεται στην μείωση του τελικού pH του κυοφορούντος διαλύματος όταν αυξάνει η αρχική συγκέντρωση οξαλικού οξέος.
- Επιτυγχάνεται 100% εξαγωγή Li για συγκεντρώσεις οξαλικού οξέος 0,7 M. Όταν η συγκέντρωση του οξαλικού οξέος ήταν 0,5 M, η εξαγωγή του Li ήταν μικρότερη και κυμαίνονταν σε τιμές περίπου 73-80%. Για συγκέντρωση οξέος 0,2 M η εξαγωγή του Li ήταν περίπου 30-35% ενώ για πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις (0,10 M) η εξαγωγή του Li ήταν περίπου 20%.
- Η διάλυση του περιεχομένου σιδήρου είναι σε μικρά έως πολύ μικρά επίπεδα και δεν συμπίπτει με αυτήν του λιθίου, γεγονός που από κοινού υποδηλώνουν την διάλυση αφενός του περιεχομένου στο δείγμα  $\text{LiFePO}_4$  και αφετέρου την επανακαταβύθιση του σιδήρου ως στερεού οξαλικού ή/και φωσφορικού σιδήρου
- Η εξαγωγή του χαλκού είναι πάρα πολύ μικρή με τις συγκεντρώσεις του να είναι πλησίον των αναλυτικών ορίων ανίχνευσης, εκτός από την περίπτωση της εκχύλισης με 0,7 M οξαλικού οξέος που έφτασε σε ποσοστό περίπου 10% για χρόνο αντίδρασης 120 λεπτά, με ανοδική τάση.
- Το Αλουμίνιο εξάγεται σε πολύ μεγάλα ποσοστά, έως και 100 %, σε συγκέντρωση οξαλικού οξέος 0,7 M. Μικρότερα ποσοστά εξαγωγής, 78, 12 και 9% επιτυγχάνονται με μικρότερες συγκεντρώσεις 0.5, 0.20 και 0.10 M αντίστοιχα.
- Η μεταβολή της θερμοκρασίας από τους 50 έως τους 90 °C δεν επηρεάζει ουσιαστικά τα ποσοστά εξαγωγής του Li, Fe, Cu και Al που παραμένουν σε ποσοστά 75-80 %, 3-4%, <0,2% και 70-80% αντίστοιχα
- Τα στερεά υπολείμματα της εκχύλισης έχουν διαφορετική σύνθεση ανάλογα με τις συνθήκες εκχύλισης. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις εκχυλιστικού μέσου υπάρχουν ενώσεις της αρχικής πρώτης ύλης που εκχυλίζεται όπως του  $\text{LiFePO}_4$  και του γραφίτη, ενώ σε μεγάλες συγκεντρώσεις οξέος εμφανίζονται εκτός του γραφίτη και χαλκού, δευτερογενείς φάσεις του σιδήρου

όπως ο ένυδρος οξαλικός σίδηρος και μικτό άλλας φωσφορικού-οξειδίου του σιδήρου ( $\text{Fe}_3\text{PO}_7$ ), το οξύδιο λιθίου, μαγγανίου, τιτανίου ή οξύδιο μαγγανίου-τιτανίου και ο μεταλλικός ψευδάργυρος.

Γενικά, η μέθοδος αποδεικνύεται κατ' αρχήν ικανοποιητική για την εκχύλιση του λιθίου, το διαχωρισμό του από τη στερεή φάση και ανάκτηση από το διάλυμα σε επόμενη διεργασία, χρησιμοποιώντας συγκέντρωση οξαλικού οξέος 0,5 ή 0,7 Μ. Υπό αυτές τις συνθήκες συνδιαλύεται το αλουμίνιο σε μεγάλα ποσοστά, ενώ η συνδιάλυση του σιδήρου και του χαλκού παραμένει σε σχετικά χαμηλά επίπεδα.

## 9 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Κόλλιας Γιάννης, (2018). Διπλωματική εργασία, Το λίθιο (Li) ως μέλος των στρατηγικών μετάλλων. Πηγές, μεταλλουργία και εφαρμογές στην βιομηχανία συσσωρευτών
- Royal Society of Chemistry, «Periodic Table,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.rsc.org/periodic-table/element/3/lithium>, [Πρόσβαση 2/09/2021].
- Greenwood, Norman N.; Earnshaw, Alan (1997). *Chemistry of the Elements* (2nd ed.)
- Parker, Ann. (2015). Mining Geothermal Resources. Lawrence Livermore National Laboratory TradingEconomics [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://tradingeconomics.com/commodity/lithium> (Πρόσβαση 2/09/2021)
- Argus media [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.argusmedia.com/metals-platform/price/assessment/lithium-hydroxide-min-56-5-fob-china-PA00233620000> (Πρόσβαση 2/09/2021)
- Journal of Energy Storage, (2021). A review of recycling spent lithium-ion battery cathode materials using hydrometallurgical treatments
- Lenntech [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.lenntech.com/periodic/elements/fe.htm> (Πρόσβαση 3/09/2021),
- Pistoia, G. (2005). *Batteries for portable devices*. Elsevier.
- Amperorio [Ηλεκτρονικό] <https://www.amperorio.gr/index.php/el/texnika-themata-syssvreurwn/item/206-mpataries-lithiou.html> (Πρόσβαση 5/10/2021)
- Kordesch, K., W. Taucher-Mautner, Encyclopedia of Electrochemical Power Sources (2009)

Materials Research Bulletin (2008). Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries

Breeze, P., (2014). [Power Generation Technologies \(Second Edition\)](#)

Shepard, J. (2021). The difference between lithium ion and lithium polymer batteries

Renewable and Sustainable Energy Reviews , (2018 ) The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives

International Encyclopedia of Transportation, (2021). Electromobility: History, Definitions and an Overview of Psychological Research on a Sustainable Mobility System

Case Studies on Transport Policy, (2021). An exploration of electric-car mobility in Greece: A stakeholders' perspective

Santoro, R. P., & Newnham, R. E. (1967). Antiferromagnetism in LiFePO<sub>4</sub>. *Acta Crystallographica*, 22(3), 344-347.

Techopedia, (2021).[Ηλεκτρονικό] <https://www.techopedia.com/definition/30835/lithium-iron-phosphate-battery-lfp-battery> (Πρόσβαση 25/09/2021)

Pistoia, G., Liaw B. (2021) Behaviour of Lithium-Ion Batteries in Electric Vehicles

Ekberg, C. (2015), recycling of spent batteries ,Ηλεκτρονικο: [10.1016/B978-0-12-801417-2.00007-4](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801417-2.00007-4)

Lithium iron phosphate batteries recycling: An assessment of current status [Ηλεκτρονικό] <https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1776053> (Πρόσβαση 29/09/2021)

Li, Huan (2017). Recovery of Lithium, Iron, and Phosphorus from Spent LiFePO<sub>4</sub> Batteries Using Stoichiometric Sulfuric Acid Leaching System, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2017, 5, 9, 8017–8024

Ποϊζη, Α. (2018). Διπλωματική εργασία: Μελέτη προοπτικών ηλεκτροκίνησης για την Ελλάδα με έμφαση στα ηλεκτρικά οχήματα ιδιωτικής χρήσης

Elwert, T. (2019). recycling of Lithium Iron Phosphate Batteries: Future Prospects and Research Needs

Shentu H. (2021) A fast and efficient method for selective extraction of lithium from spent lithium iron phosphate battery, *Environmental Technology & Innovation*, 23, 101569

- Li, Z. (2020). Selective recovery of lithium and iron phosphate/carbon from spent lithium iron phosphate cathode material by anionic membrane slurry electrolysis, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2017, 5, 9, 8017–8024
- Ta, HONGHUI (2020). Selective Leaching of LiFePO<sub>4</sub> by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in the Presence of NaClO<sub>3</sub>, *Rev. Chim.*, 71 (7), 2020, 248-254
- Li Li, (2018). A facile recovery process of cathodes from spent lithium iron phosphate batteries by using oxalic acid, *SEE Journal of Power and Energy Systems*, vol. 4, no. 2, pp. 219-225

Geochemical Instrumentation and Analysis

[Ηλεκτρονικό]: [https://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/XRF.html](https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRF.html)

(Πρόσβαση 07/10/2021)