



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

**ΥΔΡΟΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΗ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ ΛΙΘΙΟΥ
ΑΥΤΟΚΙΝΗΤΩΝ ΤΥΠΟΥ LFP ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΞΑΓΩΓΗ ΤΩΝ
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Γαλάνης Αλέξανδρος

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

Αθήνα

Μάρτιος 2023

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

**ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ ΛΙΘΙΟΥ ΑΥΤΟΚΙΝΗΤΩΝ ΤΥΠΟΥ LFP ΓΙΑ
ΤΗΝ ΕΞΑΓΩΓΗ ΤΩΝ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Γαλάνης Αλέξανδρος

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

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή στις

Άνθιμος Ξενίδης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Μαρία Ταξιάρχου
Αναπλ. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Πασχάλης Ουσταδάκης
Ε.ΔΙ.Π Ε.Μ.Π

Αθήνα

Μάρτιος 2023

Copyright©, Γαλάνης Αλέξανδρος, 2023

Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος. All rights reserved.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκτελέστηκε στα εργαστήρια Υδρομεταλλουργίας και Εμπλουτισμού του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κ. Ανθιμο Ξενίδη, Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, του Τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών, επιβλέποντα της διπλωματικής, αρχικά για την ανάθεση αυτής της ερευνητικής εργασίας αλλά και για την πολύτιμη υποστήριξη και καθοδήγηση καθ' όλη τη διάρκεια της εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Πασχάλη Ουσταδάκη, ΕΔΙΠ ΕΜΠ, για την καθοδήγησή του 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 βοήθειά του στην εκμάθηση χειρισμού συγκεκριμένων ερευνητικών διατάξεων του εργαστηρίου της Υδρομεταλλουργίας, αλλά και τις οδηγίες για την προετοιμασία και το χρόνο που διέθεσε για τη διόρθωση της διπλωματικής εργασίας.

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

Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαιτέρως την ΥΔ Αικατερίνη Ραφαέλλα Μεγαλούδη για την πολύτιμη βοήθεια της στις χημικές αναλύσεις, καθώς επίσης και την διαρκή και λεπτομερή καθοδήγησή της τόσο στην πειραματική διαδικασία όσο και στη σύνθεση της διπλωματικής αυτής.

Επιπροσθέτως, θα ήθελα να ευχαριστήσω την εταιρεία BEEV για την άμεση επικοινωνία και τη προμήθεια των μπαταριών ιόντων Λιθίου-Σιδήρου-Φωσφόρου για την πραγματοποίηση των εργαστηριακών δοκιμών, καθώς επίσης και την εταιρεία MetalLogic για την βοήθεια θραύσης των μπαταριών στα μηχανήματα του εργοστασίου της.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου και όλους τους ανθρώπους που ήταν δίπλα μου και με στήριξαν αδιάκοπα σε αυτό το όμορφο ταξίδι.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	4
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	5
ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ	9
ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	11
ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ	14
ABSTRACT	18
1. ΛΙΘΙΟ	22
1.1. Γενικά	22
1.2. Χρήσεις Λιθίου	22
1.3. Αποθέματα Λιθίου και Παραγωγή	23
1.4. Τιμή Λιθίου	25
1.5. Ανακύκλωση Λιθίου	26
2. ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΣΗ	27
2.1. Γενικά	27
2.2. Τύποι Οχημάτων	28
2.2.1. Συμβατικά οχήματα (ICE) - Χωρίς ηλεκτροκίνηση	28
2.2.2. Οχήματα τύπου Start-Stop – Χαμηλού βαθμού ηλεκτροκίνησης	29
2.2.3. Μερικώς υβριδικά οχήματα (Micro-hybrid & mild-hybrid vehicles) – Χαμηλός έως μεσαίος βαθμός ηλεκτροκίνησης	29
2.2.4. Πλήρως υβριδικά οχήματα (HEVs) – Μέτριος βαθμός ηλεκτροκίνησης	31
2.2.5. Plug-in υβριδικά ηλεκτρικά οχήματα (PHEVs) – υψηλός βαθμός ηλεκτροκίνησης	31
2.2.6. Ηλεκτρικά οχήματα	32
2.2.6.1. Ηλεκτρικά οχήματα μπαταρίας (BEVs)	32
2.2.6.2. Ηλεκτρικά αυτοκίνητα με κυψέλες καυσίμου (FCEVs)	33

2.2.6.3.	Εκτεταμένης εμβέλειας ηλεκτρικά οχήματα (ER-EVs)	33
2.3.	Τάση της αγοράς αναφορικά με τις πωλήσεις υβριδικών και ηλεκτρικών αυτοκινήτων	34
3.	ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ	35
3.1.	Γενικά	35
3.2.	Είδη Μπαταριών	36
3.2.1.	Πρωτογενείς Μπαταρίες	36
3.2.2.	Δευτερογενείς Μπαταρίες	37
3.3.	Μπαταρίες Ιόντων Λιθίου	40
3.4.	Είδη μπαταριών λιθίου	43
4.	ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ LFP (LiFePO ₄)	48
4.1.	Γενικά χαρακτηριστικά των LFP μπαταριών	48
4.2.	Συντελεστής ασφαλείας στις μπαταρίες ιόντων φωσφορικού σιδήρου λιθίου	50
4.3.	Εφαρμογές	52
4.4.	Σύστημα διάταξης μπαταριών	52
5.	ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ	54
5.1.	Γενικά	54
5.2.	Ανακύκλωση μπαταριών ιόντων λιθίου	55
5.2.1.	Πυρομεταλλουργική προσέγγιση ανακύκλωσης μπαταριών ιόντων λιθίου	57
5.2.2.	Υδρομεταλλουργική προσέγγιση ανακύκλωσης μπαταριών ιόντων λιθίου	59
5.2.3.	Direct Recycling (Άμεση ανακύκλωση)	63
5.3.	Οι πιο σημαντικές Startups ανακύκλωσης μπαταριών	66
5.4.	Ανακύκλωση μπαταριών LFP	67
5.4.1.	Μεθοδολογία ανακύκλωσης μπαταριών LFP	67
5.4.2.	Αποσυναρμολόγηση μπαταριών LFP	68
5.4.3.	Διαχωρισμός υλικών καθόδου	69
5.4.4.	Μέθοδοι επεξεργασίας των υλικών καθόδου	69

5.4.4.1.	Πυρομεταλλουργικές μέθοδοι	69
5.4.4.2.	Υδρομεταλλουργικές μέθοδοι	70
5.4.4.2.1.	Εκχύλιση με ανόργανα οξέα - θειικό οξύ	70
5.4.4.2.2.	Εκχύλιση με άλλα ανόργανα οξέα και άλατα	71
5.4.4.2.3.	Εκχύλιση με οργανικά οξέα	71
5.4.4.3.	Μηχανοχημική επεξεργασία	73
5.4.4.4.	Ηλεκτροχημική επεξεργασία	73
6.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	75
6.1.	Γενική περιγραφή της μεθοδολογίας	75
6.2.	Δείγμα μπαταριών - Προπαρασκευή δείγματος	76
6.2.1.	Γενικά	76
6.2.2.	Θραύση - Λειοτρίβηση	77
6.2.3.	Ξήρανση	80
6.2.4.	Ξηρή Κοσκίνιση	82
6.2.5.	Ξηρός μαγνητικός διαχωρισμός	85
6.2.6.	Έκπλυση με H ₂ O	86
6.2.7.	Μηχανική Προπαρασκευή - 2η Λειοτρίβηση και Κοσκίνιση	88
6.3.	Χαρακτηρισμός πρώτης ύλης	90
6.3.1.	Χημική ανάλυση	90
6.3.2.	Ορυκτολογική Ανάλυση	91
6.4.	Εκχύλιση με διάλυμα καυστικού νατρίου (NaOH) και διάλυμα αμμωνίας (NH ₄ OH)	91
6.5.	Εκχύλιση με διάλυμα θειικού οξέος (H ₂ SO ₄) και υπεροξείδιο του υδρογόνου (H ₂ O ₂)	92
6.5.1	Συνθήκες εκχύλισης- Πειραματικός Σχεδιασμός	93
6.5.2	Πειραματική Διάταξη – Διαδικασία	94
7.	Αποτελέσματα - Αξιολόγηση αποτελεσμάτων	99
7.1.	Προκατεργασία (Μηχανική – Χημική) μπαταριών LFP	99

7.1.1.	Κοκκομετρική Κατανομή	99
7.1.2.	Ξηρός μαγνητικός Διαχωρισμός	100
7.1.3.	Έκπλυση με H ₂ O	101
7.1.4.	Δείγμα εργασίας	103
7.2.	Χαρακτηρισμός της πρώτης ύλης	104
7.2.1.	Αποτελέσματα Χημικής Ανάλυσης	104
7.2.2.	Ορυκτολογική Ανάλυση	104
7.2.2.1.	XRD	104
7.2.2.2.	SEM/EDS στο κοκκώδες υλικό μπαταριών LFP	105
7.3.	Αποτελέσματα εκχύλισης	108
7.3.1.	Εκχύλιση με NaOH και NH ₄ OH	108
7.3.2.	Εκχύλιση με θειικό οξύ και υπεροξείδιο του υδρογόνου	109
7.3.2.1.	Μεταβολή της συγκέντρωσης υπεροξειδίου του υδρογόνου	110
7.3.2.2.	Μεταβολή της συγκέντρωσης θειικού οξέος για συγκέντρωση H ₂ O ₂ = 0,6M	115
7.3.2.3.	Μεταβολή της συγκέντρωσης θειικού οξέος με συγκέντρωση H ₂ O ₂ = 0,8M	119
7.3.3.	Χαρακτηρισμός στερεού υπολείμματος δοκιμών εκχύλισης	123
7.3.3.1.	Χημική ανάλυση στα στερεά υπολείμματα των δοκιμών εκχύλισης	123
7.3.3.2.	Ορυκτολογική Ανάλυση στερεών υπολειμμάτων εκχύλισης (XRD)	124
8	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	126
9	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	129

ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 2.1: Διάταξη πλήρως υβριδικού οχήματος ^[15]	21
Εικόνα 2.2: Διάταξη Plug-in υβριδικού ηλεκτρικού οχήματος (PHEV) ^[17]	22
Εικόνα 2.3: Απλή διάταξη ενός ηλεκτρικού οχήματος (BEV) ^[19]	23
Εικόνα 2.4: Απλή διάταξη ηλεκτρικού αυτοκινήτου με κυψέλες καυσίμου (FCEV) ^[20]	24
Εικόνα 4.1: Κυψέλες LFP συνδεδεμένες εν σειρά και παράλληλα. ^[30]	44
Εικόνα 5.1: Πέντε βασικές εταιρείες ανακύκλωσης μπαταριών ^[33]	57
Εικόνα 6.1: (a) Μπαταρία LiFePO ₄ , (b) 4 μπαταρίες LiFePO ₄ σε σειρά.....	67
Εικόνα 6.2: Οι μπαταρίες μετά την πρώτη θραύση στα ψαλίδια – κροκόδειλους της εταιρείας MetalLogic	68
Εικόνα 6.3: Ο μύλος λειοτρίβησης Retsch SM 2000 της εταιρείας Metalogic.....	69
Εικόνα 6.4 : Οι μπαταρίες μετά τη λειοτρίβηση στο μύλο Retsch SM 2000 της εταιρείας MetalLogic.....	70
Εικόνα 6.5: Μάζα του συνόλου του υλικού μετά τη θραύση- λειοτρίβηση των 12 μπαταριών LFP...70	
Εικόνα 6.6: Το υλικό λειοτρίβησης στον φούρνο στους 100 °C.....	71
Εικόνα 6.7: Το υλικό μετά την ξήρανση συλλεγμένο σε σακουλάκι	72
Εικόνα 6.8: Εικόνα 6.8: Δονητής κοσκίνων μοντέλου RX-29 και τύπου ROTAP στο Εργαστήριο Εμπλουτισμού της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών, ΕΜΠ.....	73
Εικόνα 6.9: Διάταξη κοσκίνων (3,15 mm (Δ1: +3,15 mm), 1.18 mm (Δ2: -3,15 mm + 1.18 mm), 800 μm (Δ3:-1,18mm + 800 μm), 400 μm (Δ4: -800 μm + 400 μm), 160 μm (Δ5: - 400 μm + 160 μm), 75 μm	74
Εικόνα 6.10: Τύποι μαγνητικού διαχωριστή που χρησιμοποιήθηκαν για το υλικό, (a) Διαχωρισμός κλασμάτων Β-Δ, (b) Διαχωρισμός Ε	76

Εικόνα 6.11: Ανάδευση του πολφού αποτελούμενου από το υλικό των μπαταριών (ενός κλάσματος) κι απιονισμένου νερού σε αναλογία υγρού προς στερεού 10L/kg.....	77
Εικόνα 6.12: Διήθηση των εκπλυμένων δειγμάτων για την απόρριψη των ελαφρών την ανάκτηση των βαρέων στερεών και την ανάλυση του κυοφορούντος διαλύματος.....	78
Εικόνα 6.13: Pulverizer mill LM2 από την Labtechnics, Εργαστήριο Εμπλουτισμού και Μεταλλευμάτων του ΕΜΠ.....	79
Εικόνα 6.14: Αντιδραστήρας εκχύλισης τοποθετημένος σε θερμομανδύα.....	86
Εικόνα 6.15: α) Διήθηση δείγματος εκχύλισης β) Μέτρηση pH του κυοφορούντος διαλύματος...88	
Εικόνα 6.16: Διάταξη με αντιδραστήρα εκχύλισης με θερμομανδύα (αριστερά) και συσκευή μέτρησης δυναμικού οξειδοαναγωγής (δεξιά).....	88
Εικόνα 6.17: Διάταξη διήθησης για το διαχωρισμό στερεών/υγρών του πολφού.....	89
Εικόνα 7.1 : Αποτελέσματα SEM/EDS στο κοκκώδες υλικό μπαταριών LFP.....	98

ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1: Μεταβολή στα επίπεδα εκπομπών CO ₂ ανά τομέα από το 1990 - 2019 ^[1]	10
Σχήμα 1.2: Διάγραμμα πίτας που δείχνει τις κύριες τελικές χρήσεις του λιθίου ως ποσοστό της παγκόσμιας κατανάλωσης το 2013. Τα δεδομένα είναι ευγενική προσφορά του David Merriman, Roskill Information Services, Ltd. ^[6]	13
Σχήμα 1.3: Παραγωγή ορυκτού Λιθίου παγκοσμίως από το 2010 - 2021 (Μονάδα μέτρησης σε τόνους). ^[8]	14
Σχήμα 1.4: Τιμολογιακές τάσεις καθαρού λιθίου, ανθρακικού λιθίου και υδροξειδίου του λιθίου για το διάστημα 2016 - 2022. ^[10]	16
Σχήμα 1.5: Ταξινόμηση διαδικασίας ανακύκλωσης μπαταριών ιόντων λιθίου ^[11]	17
Σχήμα 2.1: Ανάλυση των πωλήσεων οχημάτων στο 2021 (Courtesy ACEA) ^[13]	18
Σχήμα 2.2: (a) Διάταξη σε Micro υβριδικό όχημα 12V (b) Διάταξη σε Micro υβριδικό όχημα 48V ^[14]	20
Σχήμα 2.3: Διάταξη Mild υβριδικού οχήματος με έναν ηλεκτρικό κινητήρα (EM), (b) Διάταξη Mild υβριδικού οχήματος με δύο ηλεκτρικούς κινητήρες (EM) ^[14]	21
Σχήμα 2.4: Ετήσιες πωλήσεις ηλεκτρικών αυτοκινήτων παγκοσμίως στο διάστημα 2011-2021. ^[21] ..	25
Σχήμα 3.1: Απλή διάταξη μπαταρίας ^[22]	27
Σχήμα 3.2 : Σχηματική απεικόνιση επαναφορτιζόμενης μπαταρίας. ^[25]	32
Σχήμα 3.3 : Σχηματική απεικόνιση της θεμελιώδους λειτουργικής αρχής μίας μπαταρίας ιόντων λιθίου στην αποφορτισμένη και φορτισμένη κατάσταση της ^[26]	32
Σχήμα 3.4 : Μηχανισμός LiB κατά τη φόρτιση και αποφόρτιση. ^[27]	33
Σχήμα 4.1: Τύποι μπαταριών LiFePO ₄ ^[27]	38
Σχήμα 4.2: Δομή μπαταριών LiFePO ₄ ^[28]	39
Σχήμα 4.3: Σχηματική διάταξη μιας μπαταρίας LiFePO ₄ . ^[29]	40

Σχήμα 5.1: Ποσοστό μπαταριών και συσσωρευτών ρεύματος που συλλεχθηκαν ανά χώρα, 2020.45	45
Σχήμα 5.2: Τρεις διαφορετικές διαδικασίες ανακύκλωσης μπαταριών ιόντων λιθίου ^[37]	47
Σχήμα 5.3: Γενικευμένο διάγραμμα ροής πυρομεταλλουργικής προσέγγισης ανακύκλωσης μπαταριών ιόντων λιθίου για την ανάκτηση Co, Ni, Mn, Fe και Cu (το Li δε μπορεί να ανακτηθεί πυρομεταλλουργικά).....	49
Σχήμα 5.4: Βιομηχανική εφαρμογή πυρομεταλλουργικής τεχνολογίας ανακύκλωσης μπαταριών της εταιρείας ^[42]	49
Σχήμα 5.5: Η βιομηχανική εφαρμογή ανακύκλωσης μπαταριών ιόντων λιθίου της εταιρείας Lithorec ^[49]	53
Σχήμα 5.6: Βιομηχανική εφαρμογή της άμεσης ανακύκλωσης (Direct Recycling) από την εταιρεία OnTo ^[49]	56
Σχήμα 5.7: Βήματα ανακύκλωσης αποφορτισμένων μπαταριών LFP. ^[51]	58
Σχήμα 5.8 : Διαδικασία ανακύκλωσης μπαταριών LFP με τη χρήση H ₂ SO ₄ κατοχυρωμένη με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας από την Recurpyl ^{[44][60]}	64
Σχήμα 6.1: Πειραματική διαδικασία.....	66
Σχήμα 7.1 : Κοκκομετρική Κατανομή υλικού μπαταριών LFP.....	91
Σχήμα 7.2: XRD του δείγματος εργασίας.....	97
Σχήμα 7.3: Εξαγωγή λιθίου από μπαταρίες LFP σε συνάρτηση με το χρόνο και τη συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου (L/S = 10l/kg, T= 60°C, C _{H₂SO₄} =0,2M).....	104
Σχήμα 7.4: Εξαγωγή χαλκού από μπαταρίες LFP σε συνάρτηση με το χρόνο και τη συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου (L/S = 10l/kg, T= 60°C, C _{H₂SO₄} =0,2M).....	105
Σχήμα 7.5: Εξαγωγή αλουμινίου από μπαταρίες LFP σε συνάρτηση με το χρόνο και τη συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου (L/S = 10l/kg, T= 60°C, C _{H₂SO₄} =0,2M).....	106
Σχήμα 7.6: Εξαγωγή σιδήρου από μπαταρίες LFP σε συνάρτηση με το χρόνο και τη συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου (L/S = 10l/kg, T= 60°C, C _{H₂SO₄} =0,2M).....	107
Σχήμα 7.7: Εξαγωγή φωσφορικών από μπαταρίες LFP σε συνάρτηση με το χρόνο και τη συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου (L/S = 10l/kg, T= 60°C, C _{H₂SO₄} =0,2M).....	108

Σχήμα 7.8 : Εξαγωγή Al από μπαταρίες LFP σε συνάρτηση με το χρόνο και τη συγκέντρωση θεικού οξέος (L/S = 10l/kg, T = 60°C, Συγκ. H ₂ O ₂ = 0,6M).....	110
Σχήμα 7.9: Εξαγωγή Cu από μπαταρίες LFP σε συνάρτηση με το χρόνο και τη συγκέντρωση θεικού οξέος (L/S = 10l/kg, T = 60°C, Συγκ. H ₂ O ₂ = 0,6M).....	110
Σχήμα 7.10: Εξαγωγή Fe από μπαταρίες LFP σε συνάρτηση με το χρόνο και τη συγκέντρωση θεικού οξέος (L/S = 10l/kg, T = 60°C, Συγκ. H ₂ O ₂ = 0,6M).....	111
Σχήμα 7.11: Εξαγωγή Li από μπαταρίες LFP σε συνάρτηση με το χρόνο και τη συγκέντρωση θεικού οξέος (L/S = 10l/kg, T = 60°C, Συγκ. H ₂ O ₂ = 0,6M).....	112
Σχήμα 7.12 : Εξαγωγή PO ₄ από μπαταρίες LFP σε συνάρτηση με το χρόνο και τη συγκέντρωση θεικού οξέος (L/S = 10l/kg, T = 60°C, Συγκ. H ₂ O ₂ = 0,6M).....	112
Σχήμα 7.13 : Εξαγωγή Al από μπαταρίες LFP σε συνάρτηση με το χρόνο και τη συγκέντρωση θεικού οξέος (L/S = 10l/kg, T = 60°C, Συγκ. H ₂ O ₂ = 0,8M).....	113
Σχήμα 7.14 : Εξαγωγή Cu από μπαταρίες LFP σε συνάρτηση με το χρόνο και τη συγκέντρωση θεικού οξέος (L/S = 10l/kg, T = 60°C, Συγκ. H ₂ O ₂ = 0,8M).....	114
Σχήμα 7.15 : Εξαγωγή Fe από μπαταρίες LFP σε συνάρτηση με το χρόνο και τη συγκέντρωση θεικού οξέος (L/S = 10l/kg, T = 60°C, Συγκ. H ₂ O ₂ = 0,8M).....	115
Σχήμα 7.16 : Εξαγωγή Li από μπαταρίες LFP σε συνάρτηση με το χρόνο και τη συγκέντρωση θεικού οξέος (L/S = 10l/kg, T = 60°C, Συγκ. H ₂ O ₂ = 0,8M).....	116
Σχήμα 7.17 : Εξαγωγή PO ₄ από μπαταρίες LFP σε συνάρτηση με το χρόνο και τη συγκέντρωση θεικού οξέος (L/S = 10l/kg, T = 60°C, Συγκ. H ₂ O ₂ = 0,8M).....	116
Σχήμα 7.18: Αποτελέσματα XRD στερεών υπολειμμάτων δοκιμών εκχύλισης, όπου ως DEG αναφέρεται το δείγμα εργασίας, 1 ^α το στερεό υπόλειμμα του πρώτου πειράματος, 2 ^α το στερεό υπόλειμμα του δεύτερου πειράματος και ούτω καθεξής ... μέχρι 6 ^α που αναφέρεται στο στερεό υπόλειμμα του έκτου και τελευταίου πειράματος).....	119

ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1. Οι χώρες με την μεγαλύτερη παραγωγή Λιθίου για το έτος 2021. [7][9].....	15
Πίνακας 3.1. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των μπαταριών of Μολύβδου - Οξέος, Ιόντων Λιθίου, NiMH και NiCd. [24]	29
Πίνακας 3.2. Σύγκριση χαρακτηριστικών διάφορων τύπων μπαταριών ιόντων λιθίου μεταξύ τους [28].....	36
Πίνακας 6.1. Κλάσματα κοσκίνισης και βάρος κλασμάτων σε g	75
Πίνακας 6.2: Μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για τη χημική ανάλυση του δείγματος εργασίας...79	
Πίνακας 6.3: Σχεδιασμός πειραματικών δοκιμών.....	85
Πίνακας 7.1. Αποτελέσματα ξηρής κοσκίνισης	90
Πίνακας 7.2: Αποτελέσματα ξηρού μαγνητικού διαχωρισμού.....	92
Πίνακας 7.3 : Αποτελέσματα διαχωρισμού πλαστικών από το υλικό των μπαταριών LFP.....	93
Πίνακας 7.4 : Αποτελέσματα ανάλυσης του διαλύματος έκπλυσης.....	94
Πίνακας 7.5: Αποτελέσματα Χημικών Αναλύσεων.....	96
Πίνακας 7.6 : Αποτελέσματα διαδοχικών εκχυλίσεων με καυστικό νάτριο και δ/μα αμμωνίας...102	
Πίνακας 7.8: Αποτελέσματα εκχυλίσεων Πειραμάτων 1,3,5 και 6.....	109
Πίνακας 7.9: Αποτελέσματα εκχυλίσεων Πειραμάτων 4 και 5.....	113
Πίνακας 7.10: Αποτελέσματα εκχύλισης Πειραμάτων 2 και 6.....	116

Πίνακας 7.11: Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης στα στερεά υπολείμματα των δοκιμών εκχύλισης.....	117
Πίνακας 7.12: Μοριακή αναλογία σιδήρου και φωσφορικών.....	118

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα τελευταία χρόνια, έχει παρατηρηθεί μια σημαντική τάση προς την ηλεκτροκίνηση σε διάφορους τομείς της κοινωνίας και της οικονομίας, λόγω ποικίλων παραγόντων, συμπεριλαμβανομένων των περιβαλλοντικών ανησυχιών, των εξελίξεων στην τεχνολογία, καθώς επίσης και της αλλαγής των προτιμήσεων των καταναλωτών. Οι μπαταρίες διαδραματίζουν καίριο ρόλο σε αυτή την τάση, καθώς αποτελούν την κύρια πηγή αποθήκευσης ενέργειας.

Μεταξύ των διαφόρων τύπων μπαταριών που διατίθενται, οι μπαταρίες ιόντων λιθίου έχουν αναδειχθεί ως η κορυφαία τεχνολογία, λόγω της υψηλής ενεργειακής πυκνότητας, της μεγάλης διάρκειας ζωής και του χαμηλού ρυθμού εκφόρτισης που διαθέτουν. Όπως γίνεται αντιληπτό οι μπαταρίες αυτού του τύπου, χρησιμοποιούνται σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, από φορητές ηλεκτρονικές συσκευές έως ηλεκτρικά οχήματα. Συνεπώς, η αυξανόμενη χρήση τους, έχει μεγεθύνει την ανάγκη για ανακύκλωση τους.

Η ανακύκλωση μπαταριών είναι ζωτικής σημασίας τόσο για περιβαλλοντικούς όσο και για οικονομικούς λόγους, καθώς συμβάλλει στην διασφάλιση των πρώτων υλών τους και στην ελαχιστοποίηση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος από την απόρριψη τους. Εάν δεν απορριφθούν με ασφάλεια, οι μπαταρίες μπορεί να απελευθερώσουν τοξικές χημικές ουσίες στο περιβάλλον, ρυπαίνοντας την φύση και βλάπτοντας την ανθρώπινη υγεία.

Εστιάζοντας στις μπαταρίες ιόντων λιθίου, το λίθιο έχει αναγνωριστεί ως μία από τις κρίσιμες πρώτες ύλες από την Ευρωπαϊκή Ένωση και άλλα κυβερνητικά όργανα, λόγω του καίριου ρόλου που διαθέτει στη μετάβαση σε μια οικονομία χαμηλών εκπομπών άνθρακα. Συγκεκριμένα, η ζήτηση για λίθιο αναμένεται να αυξηθεί σημαντικά τα επόμενα χρόνια, καθιστώντας την παρουσία και την ανακύκλωσή του, ζωτικής σημασίας τόσο για οικονομικούς όσο και για περιβαλλοντικούς λόγους.

Στη παρούσα διπλωματική εργασία διερευνήθηκε η ανακύκλωση μπαταριών ιόντων λιθίου-σιδήρου-φωσφόρου (LiFePO_4), μπαταριών ηλεκτρικών και υβριδικών αυτοκινήτων με υδρομεταλλουργικές μεθόδους και μεθόδους εμπλουτισμού. Ο σκοπός ήταν η εξαγωγή του Λιθίου (Li) στην υδατική φάση και η καταβύθιση του σιδήρου (Fe) με τη μορφή φωσφορικού σιδήρου FePO_4 στο στερεό υπόλειμμα. Πιο συγκεκριμένα, στη μελέτη χρησιμοποιήθηκαν δείγματα μπαταριών ιόντων λιθίου-σιδήρου-φωσφόρου (LiFePO_4) από την εταιρεία BEEV. Αρχικά, πραγματοποιήθηκε θραύση, λειοτρίβηση και κοσκίνιση ολόκληρων των μπαταριών, με σκοπό την μείωση του μεγέθους τους, χωρίς χειροδιαλογή,

έχοντας ως στόχο την απομόνωση του χρήσιμου υλικού της καθόδου (black mass). Για τις δοκιμές εκχύλισης, επιλέχθηκε ως αντιδραστήριο το θειικό οξύ (H_2SO_4) σε συνδυασμό με τη χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) που λειτούργησε ως οξειδωτικό μέσο. Συνολικά έγιναν έξι δοκιμές εκχύλισης, μεταβάλλοντας τις συγκεντρώσεις του θειικού οξέος και του υπεροξειδίου του υδρογόνου, αποσκοπώντας στην εύρεση των βέλτιστων συνθηκών εκχύλισης.

Ως αποτέλεσμα των δοκιμών, προέκυψε πως η βέλτιστη συγκέντρωση θειικού οξέος είναι 0,2M για εξαγωγή Λιθίου μεγαλύτερη από 95% και εξαγωγή σιδήρου μικρότερη από 0,001%. Ο Σίδηρος παρέμεινε στο στερεο υπόλειμμα της εκχύλισης, με τη μορφή φωσφορικού σιδήρου, καθώς οξειδώθηκε σε τρισθενή σίδηρο (Fe^{3+}), λόγω της παρουσίας του υπεροξειδίου του υδρογόνου. Η απαιτούμενη ποσότητα υπεροξειδίου του υδρογόνου ήταν 3 με 4 φορές μεγαλύτερη από την στοιχειομετρική αναλογία. Τέλος, τα πειράματα διήρκησαν μια ώρα, αλλά τα επιθυμητά αποτελέσματα ήταν εμφανή από τα δέκα πρώτα λεπτά της εκχύλισης

ABSTRACT

In recent years, there has been a significant trend towards electrification in various sectors of society and economy, due to a variety of factors, including environmental concerns, developments in technology, as well as changing consumer preferences. Batteries play a key role in this trend, as they are the primary source of energy storage.

Among the various types of batteries available, lithium-ion batteries have emerged as the leading technology due to their high energy density, long life and low discharge rate. As can be seen, batteries of this type are used in a wide range of applications, from portable electronic devices to electric vehicles. Consequently, their increasing use has increased the need for their recycling.

Recycling batteries is vital for both environmental and economic reasons, as it helps to secure their raw materials and minimize the environmental footprint of their disposal. If not disposed of safely, batteries can release toxic chemicals into the environment, polluting nature and contaminating human health.

Focusing on lithium-ion batteries, lithium has been recognized as one of the critical raw materials by the European Union and other government bodies, due to its key role in the transition to a low-carbon economy. In particular, the demand for lithium is expected to increase significantly in the coming years, making its presence and recycling vital for both economic and environmental reasons.

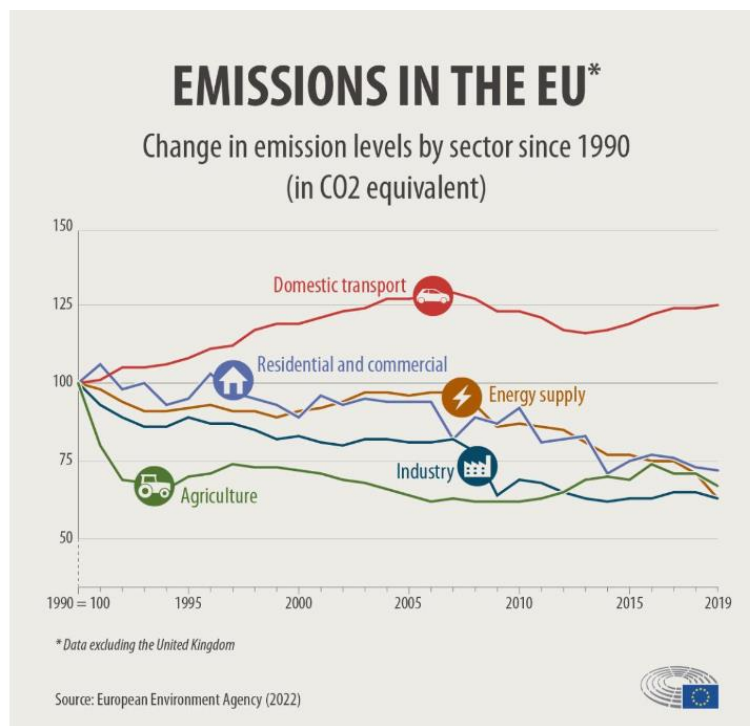
In this thesis, the recycling of lithium-iron-phosphorus (LiFePO_4) batteries, electric and hybrid car batteries with hydrometallurgical and enrichment methods was investigated. The purpose was the extraction of Lithium (Li) in the aqueous phase and the precipitation of iron (Fe) in the form of iron phosphate FePO_4 in the solid residue. More specifically, lithium-iron-phosphorus (LiFePO_4) battery samples from the BEEV company were used in the study. Initially, the entire batteries were broken, ground and sifted, in order to reduce their size, without manual sorting, with the aim of isolating the useful material of the cathode (black mass). For the leaching tests, sulfuric acid (H_2SO_4) was chosen as a leaching agent combined with hydrogen peroxide (H_2O_2) as the oxidizing agent. A total of six extraction experiments were performed, varying the concentrations of sulfuric acid and hydrogen peroxide, aiming to find the optimal extraction conditions.

As a result of the tests, it was found that the optimal concentration of sulfuric acid is 0.2M for lithium extraction greater than 95% and iron extraction less than 0.001%. Iron remained in the solid residue of the extraction, in the form of iron phosphate, as it was oxidized to ferric iron (Fe³⁺), due to the presence of hydrogen peroxide. The amount of hydrogen peroxide required was 3 to 4 times the stoichiometric ratio. Finally, the experiments in total lasted an hour, but the desired results were visible, from the very first ten minutes of the extraction.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι προκλήσεις που έχουν προκύψει από την κλιματική αλλαγή, επιτάσσουν άμεσο περιορισμό του περιβαλλοντικού αποτυπώματος που έχουν οι διάφορες ανθρώπινες δραστηριότητες. Οι αλλαγές αυτές θα πρέπει να έχουν ως στόχο την ελαχιστοποίηση της επιπρόσθετης περιβαλλοντικής επιβάρυνσης καθώς επίσης και την διασφάλιση της μελλοντικής ευημερίας.

Αναφορικά με την ρύπανση της ατμόσφαιρας, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.1^[1], ο τομέας των μεταφορών είναι αυτός με το μεγαλύτερο μερίδιο ευθύνης. είναι αυτός που έχει το μεγαλύτερο μερίδιο ευθύνης.



Σχήμα 1.1: Μεταβολή στα επίπεδα εκπομπών CO₂ ανά τομέα από το 1990 - 2019 ^[1].

Αυτό συμβαίνει καθώς ο κινητήρας του αυτοκινήτου, που είναι το βασικό μέσο μετακίνησης, εκπέμπει τεράστιες ποσότητες από μονοξείδιο του άνθρακα (CO), υδρογονάνθρακες (HC), οξείδια του αζώτου (NO_x), αιωρούμενα σωματίδια (PM), οξείδια του θείου (SO_x) και άλλες τοξικές ουσίες.^[2] Για τον λόγο αυτό οι αυτοκινητοβιομηχανίες στρέφονται όλο και πιο έντονα τα τελευταία χρόνια, προς την ηλεκτροκίνηση.

Ηλεκτρικά οχήματα υπάρχουν από την αρχή της ιστορίας της αυτοκίνησης. Συγκεκριμένα, οι δύο βασικοί ανταγωνιστές που υπήρχαν εξ αρχής ήταν οι κινητήρες εσωτερικής καύσης (ICE) και οι ηλεκτροκινητήρες. Ήδη το 1834 ο Thomas Davenport κατασκεύασε το πρώτο

ηλεκτρικό αυτοκίνητο, ενώ μέχρι το 1900 τα ηλεκτρικά αυτοκίνητα είχαν σημαντικό μερίδιο της αγοράς. Λόγω της χαμηλής αυτονομίας των μπαταριών της εποχής καθώς επίσης και το κόστος συντήρησης, οι κινητήρες εσωτερικής καύσης επικράτησαν στην πορεία.^[3]

Ηλεκτρικά ονομάζονται τα αυτοκίνητα που χρησιμοποιούν ηλεκτρική ενέργεια για τον κινητήρα. Η ενέργεια αυτή σε αντίθεση με τα βενζινοκίνητα και τα πετρελαιοκίνητα αυτοκίνητα, αποθηκεύεται σε επαναφορτιζόμενες συστοιχίες συσσωρευτών (μπαταρίες). Παράλληλα, υπάρχουν και αυτοκίνητα που χρησιμοποιούν και τις δύο τεχνολογίες (ηλεκτρικές μηχανές και μηχανές εσωτερικής καύσης) τα οποία καλούνται υβριδικά. Αυτά έχουν συνδυαστικά μηχανή εσωτερικής καύσης βενζίνης και ηλεκτρικής ενέργειας προερχόμενη από μια μπαταρία, η οποία κινεί τους τροχούς μέσω ενός ηλεκτροκινητήρα.^[4]

Οι μπαταρίες που χρησιμοποιούνται για τα ηλεκτρικά και υβριδικά αυτοκίνητα, διακρίνονται κυρίως από τα υλικά με τα οποία συντίθεται η κάθοδος. Οι πιο διαδεδομένες μπαταρίες είναι οι νικελίου υδριδίου μετάλλου (NiMHs) και οι μπαταρίες λιθίου (LiBs). Οι μπαταρίες λιθίου είναι αυτές με την μεγαλύτερη απήχηση, λόγω της ικανότητας τους να επαναφορτίζονται γρήγορα, της καλής απόδοσης εκφόρτισης και της διάρκειας ζωής τους.

Για να καταστούν οι μπαταρίες ιόντων λιθίου πιο προσιτές, εξετάζονται οι μπαταρίες 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 σε δέκα λεπτά φόρτισης.

Είναι σημαντικό να σημειωθεί πως για την ανακύκλωση των μπαταριών αυτοκινήτου και την ανάκτηση των μετάλλων τους, μπορούν να εφαρμοστούν εξίσου πυρομεταλλουργικές και υδρομεταλλουργικές μέθοδοι.

1. ΛΙΘΙΟ

1.1. Γενικά

Το λίθιο, που προκύπτει από την ελληνική λέξη λίθος (λατινικά: lithium) είναι το χημικό στοιχείο με σύμβολο Li, βρίσκεται στην 3η θέση του περιοδικού πίνακα και ανήκει στα αλκάλια, την πρώτη ομάδα του περιοδικού πίνακα. Μεταξύ άλλων είναι το ελαφρύτερο μέταλλο ανάμεσα στα 32 πρώτα στοιχεία του περιοδικού πίνακα, και το 25ο χημικό στοιχείο σε αφθονία στον πλανήτη.

Το λίθιο είναι το ελαφρύτερο στερεό χημικό στοιχείο και σε κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος είναι μαλακό στερεό και αργυρόλευκο μέταλλο, με κανονική θερμοκρασία τήξης στους 180,50 °C, κανονική θερμοκρασία βρασμού στους 1.330 °C, πυκνότητα 534 kg/m³, σκληρότητα Mohs 0,6 και μέτρο ελαστικότητας 4,9 GPa. Ακόμα, είναι εύφλεκτο και εν δυνάμει εκρηκτικό, όταν εκτίθεται στον αέρα και ιδιαίτερα στο νερό.

Η αντίδραση του λιθίου με το νερό είναι:



Η αντίδραση αυτή σε κανονικές συνθήκες είναι έντονη, χωρίς να είναι βίαιη και το υδρογόνο είναι μη αναφλέξιμο. Συνεπώς, εξαιτίας της μεγάλης χημικής δραστηριότητας του, δεν συναντάται στη φύση σε καθαρή στοιχειακή κατάσταση, παρά μόνο με τη μορφή ενώσεων του, συνήθως ιονικών. Λόγω της μεγάλης δυσκολίας στην κατάσβεση του σε περίπτωση ανάφλεξης, φυλάσσεται κάτω από στρώμα πετρελαίου.^[5]

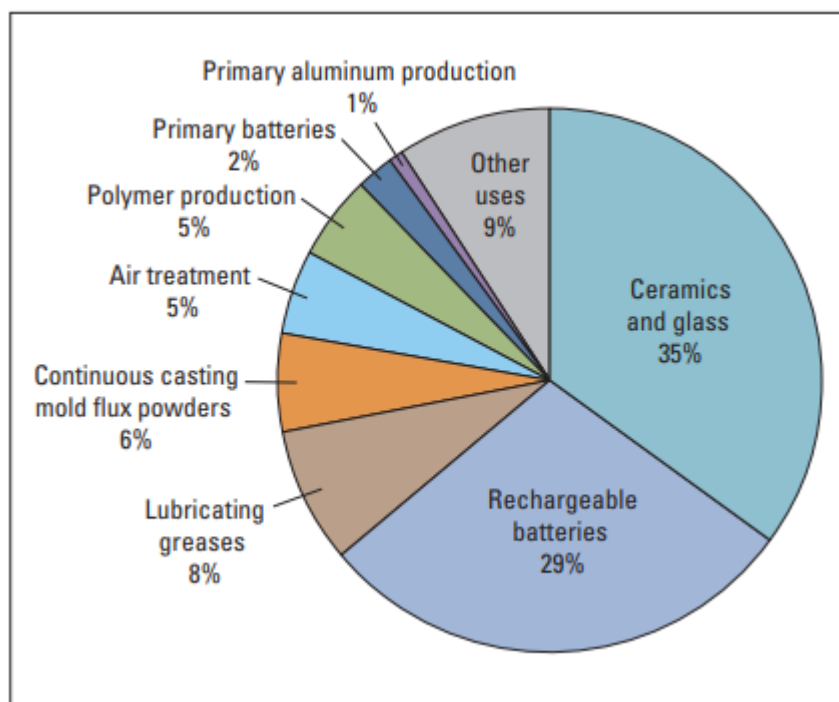
1.2. Χρήσεις Λιθίου

Το λίθιο έχει σημαντικές συνδέσεις στην πυρηνική φυσική και στην πυρηνική χημεία. Εκτός αυτών, η βασική του χρήση είναι στην παραγωγή μπαταριών για ηλεκτροκίνηση.

Βασικές χρήσεις του λιθίου είναι οι εξής:

- Επαναφορτιζόμενες μπαταρίες μικρής χωρητικότητας
 - πχ μπαταρίες κινητών τηλεφώνων, ψηφιακές κάμερες, ηλεκτρονικοί υπολογιστές
- Επαναφορτιζόμενες μπαταρίες μεγάλης χωρητικότητας (πχ ηλεκτρικά οχήματα)
- Μη επαναφορτιζόμενες μπαταρίες

- Βηματοδότες καρδιάς, παιχνίδια, ρολόγια
- Σε κράματα για να βελτιώσει τις μηχανικές ιδιότητές τους.
 - Π.χ. Σε ένα κράμα αλουμινίου-μαγνησίου με την προσθήκη λιθίου αυξάνεται η αντοχή του κράματος και ταυτόχρονα το κράμα γίνεται ελαφρύτερο.
- Σε αντικαταθλιπτικά φάρμακα.
- Σε ειδικά γυαλιά και σε γυάλινα κεραμικά.
- Ως τρόπος αποθήκευσης του υδρογόνου προκειμένου να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο.^[6]

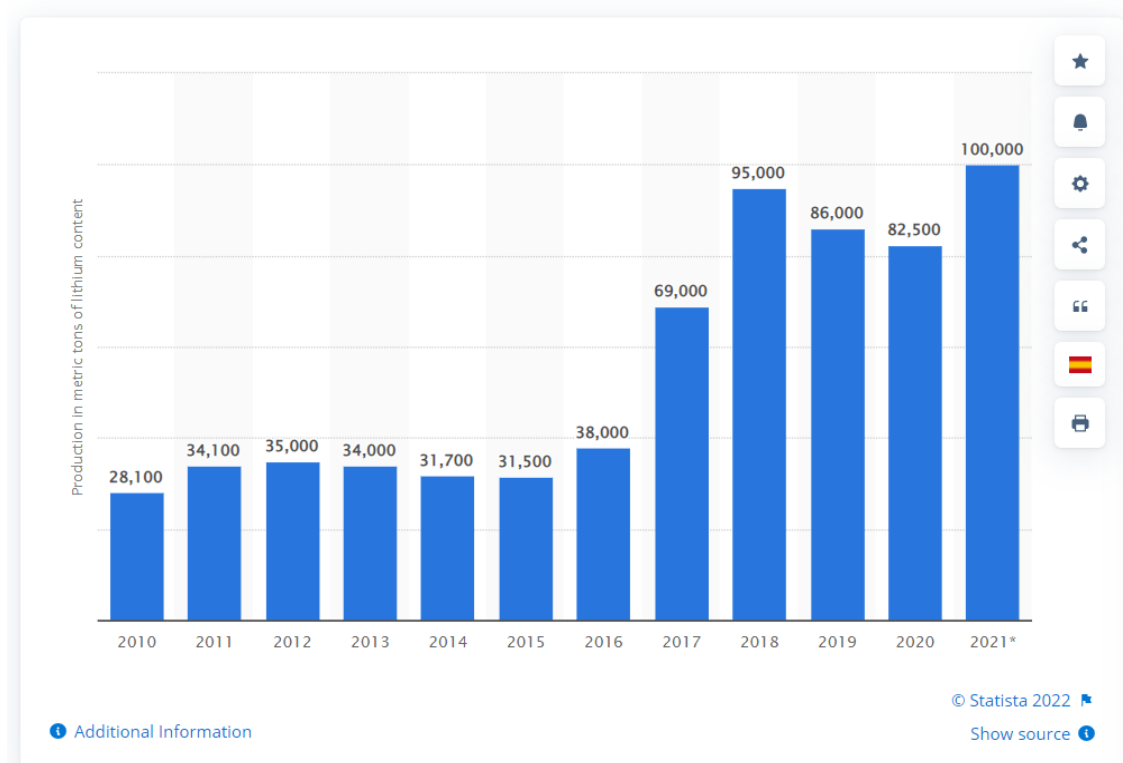


Σχήμα 1.2: Διάγραμμα πίτας που δείχνει τις κύριες τελικές χρήσεις του λιθίου ως ποσοστό της παγκόσμιας κατανάλωσης το 2013(David Merriman, Roskill Information Services, Ltd.)^[6]

1.3. Αποθέματα Λιθίου και Παραγωγή

Σύμφωνα με δημοσιεύματα του INN περίπου το 74% από το λίθιο που παράγεται συνολικά, χρησιμοποιείται σε παραγωγή μπαταριών. Παράλληλα, το 14% χρησιμοποιείται σε κεραμικά και γυαλί ενώ το 3% έχει εφαρμογές σε λιπαντικά γράσα. Αυτή η αύξηση ζήτησης του λιθίου στις μπαταρίες, οφείλεται στη χρήση επαναφορτιζόμενων μπαταριών λιθίου σε ηλεκτρονικές συσκευές, εργαλεία, οχήματα κλπ.^[7]

Διάφορα δεδομένα από την US Geological Survey δείχνουν ότι η ζήτηση - και κατά συνέπεια και η παραγωγή - του λιθίου συνεχώς αυξάνονται. Συγκεκριμένα, από τους 82.500 τόνους λιθίου που παρήχθησαν το 2020 (χωρίς την προσμέτρηση των ΗΠΑ), η παραγωγή πήγε στους 100.000 τόνους το 2021, αύξηση της τάξεως του 22%. Παρατηρώντας μάλιστα το σχήμα 1.3, βλέπουμε πως σε σχέση με τους 28.100 τόνους που παρήχθησαν το 2010, η αύξηση στην παραγωγή αγγίζει το 255% ^[8]



Σχήμα 1.3: Παραγωγή ορυκτού Λιθίου παγκοσμίως από το 2010 - 2021 (Μονάδα μέτρησης σε τόνους). ^[8]

Εκτιμάται πως εφόσον η αγορά των ηλεκτρικών οχημάτων συνεχίσει να ενισχύεται και οι μπαταρίες λιθίου συνεχίσουν να έχουν πρωταγωνιστικό ρόλο στα οχήματα αυτά, η παραγωγή λιθίου θα ανέβει ακόμα περισσότερο στα επόμενα χρόνια.

Στον Πίνακα 1.1 παρουσιάζονται οι χώρες με τη μεγαλύτερη παραγωγή λιθίου για το έτος 2021.

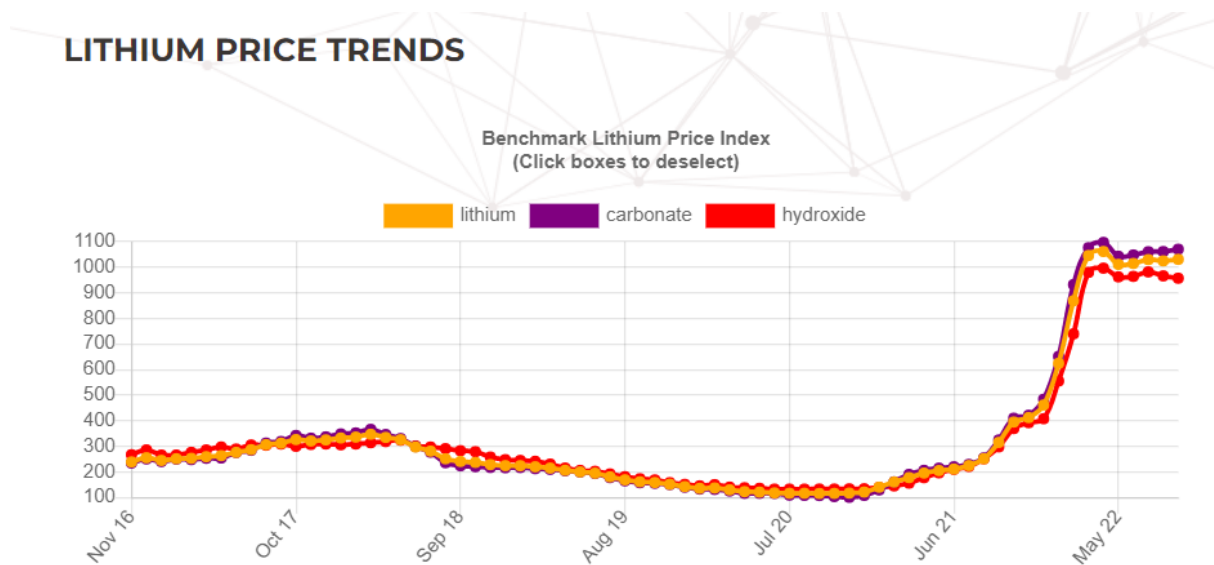
Πίνακας 1.1. Οι χώρες με τη μεγαλύτερη παραγωγή Λιθίου για το έτος 2021. ^{[7][9]}

Χώρα	Παραγωγή (τόνοι)	Αποθέματα (τόνοι)
Αυστραλία	55.000	5.700.000
Χιλή	26.000	9.200.000
Κίνα	14.000	1.500.000
Αργεντινή	6.200	2.200.000
Βραζιλία	1.500	95.000
Ζιμπάμπουε	1.200	220.000
Πορτογαλία	900	60.000
ΗΠΑ	-	750.000
Άλλες Χώρες	1.200	2.700.000

- Τα δεδομένα των ΗΠΑ δεν γνωστοποιήθηκαν για να μην εκθέσουν τα δεδομένα της εταιρείας Albemarle Silver Peak. ^[7]
- Στις άλλες χώρες συγκαταλέγονται οι: Αυστρία, Καναδάς, Κονγκό, Τσεχία, Φινλανδία, Γερμανία, Μάλι, Μεξικό και Σερβία

1.4. Τιμή Λιθίου

Το λίθιο πωλείται στην αγορά κυρίως με την μορφή ανθρακικού λιθίου και υδροξειδίου του λιθίου και πολύ λιγότερο σαν καθαρό μέταλλο. Η τιμή όλων των μετάλλων καθορίζεται από τους κανόνες προσφοράς και ζήτησης, και κυρίως από το Χρηματιστήριο Αξιών και Μετάλλων στο Λονδίνο (LME-London Metals Exchange). Για το ανθρακικό λίθιο, οι τιμές στην Κίνα αυξήθηκαν τον τελευταίο χρόνο από περίπου 7.000 \$ ανά τόνο, σε 26.200 \$ ανά τόνο. Αντίστοιχα, για το υδροξείδιο του λιθίου, οι τιμές αυξήθηκαν από 9.000 \$ ανά τόνο, στα 27.400 \$ ανά τόνο.



Σχήμα 1.4: Τιμολογιακές τάσεις καθαρού λιθίου, ανθρακικού λιθίου και υδροξειδίου του λιθίου για το διάστημα 2016 - 2022.^[10]

Όπως παρατηρείται από το σχήμα 1.4, τόσο η τιμή του ανθρακικού λιθίου όσο και η τιμή του υδροξειδίου του λιθίου, εμφανίζουν τεράστια αύξηση τα τελευταία χρόνια, που οφείλεται στην διευρυμένη εφαρμογή του στην ηλεκτροκίνηση. Τέλος, βλέπουμε πως αντίστοιχα και η τιμή του καθαρού μετάλλου έχει κινηθεί σε παρόμοια επίπεδα αύξησης.^[10]

1.5. Ανακύκλωση Λιθίου

Με δεδομένη την συνεχή αύξηση των εφαρμογών των μπαταριών ιόντων λιθίου, αναμένεται στο άμεσο μέλλον, να υπάρξει μεγάλη ανάγκη ανακύκλωσης τους. Μάλιστα, ο ρυθμός ανακύκλωσης του λιθίου παραμένει εξαιρετικά χαμηλός (<1%). Λαμβάνοντας υπ' όψιν την επικρατούσα παραγωγή λιθίου, σε συνδυασμό με την επικείμενη ζήτηση, τις περιβαλλοντικές νομοθεσίες, την πράσινη ενέργεια και την ενεργειακή κρίση, η σημαντικότητα ανακύκλωσης και ανάκτησης του, αποτελεί μείζον ζήτημα διαχείρισης.

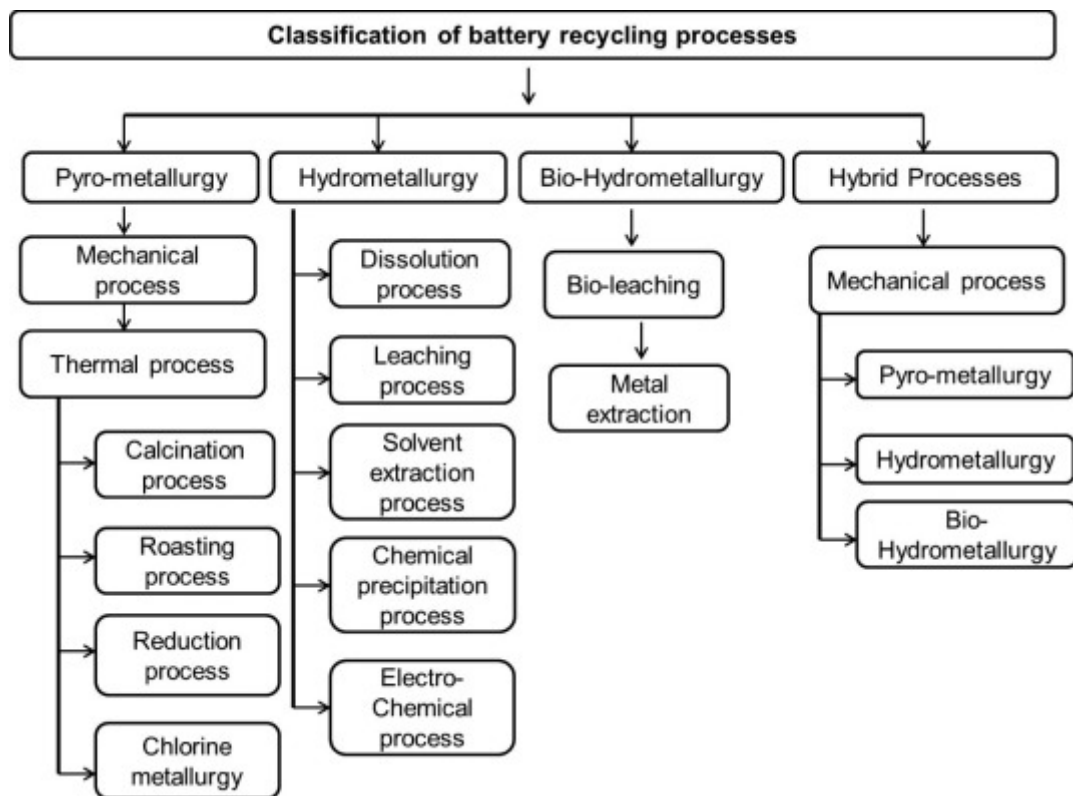
Η ανάκτηση του λιθίου μπορεί να πραγματοποιηθεί από πολλαπλές πηγές όπως:

- Διάφορα ορυκτά με περιεχόμενο λίθιο
- Κεραμικά υλικά
- Αργίλους
- Θαλασσινό νερό
- Ανακύκλωση μπαταριών

Η ανάκτηση λιθίου από μεταλλεύματα μπορεί να πραγματοποιηθεί τόσο υδρομεταλλουργικά, με εκχύλιση με χημικά αντιδραστήρια (chemical leaching), με βιοεκχύλιση (bioleaching) και πυρομεταλλουργικά.

Η ανάκτηση του από θαλασσινό νερό πραγματοποιείται μέσω της χρήσης διαφόρων οργανικών, ανόργανων και συνθετικών υλικών προσρόφησης των ιόντων.

Η ανάκτηση του λιθίου από τις μπαταρίες ιόντων λιθίου αποτελεί την βασική πηγή δευτερευούσης ανάκτησης λιθίου. Αντίστοιχα με τα μεταλλεύματα, η ανάκτηση μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω πυρομεταλλουργικών ή υδρομεταλλουργικών μεθόδων ή ακόμα και μέσω υβριδικών μεθόδων που συνδυάζουν τα παραπάνω. Οι επιμέρους τρόποι ανακύκλωσης του λιθίου από τις μπαταρίες θα αναλυθούν και παρακάτω εκτενέστερα. ^[11]



Σχήμα 1.5: Ταξινόμηση διαδικασίας ανακύκλωσης μπαταριών ιόντων λιθίου ^[11]

2. ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΣΗ

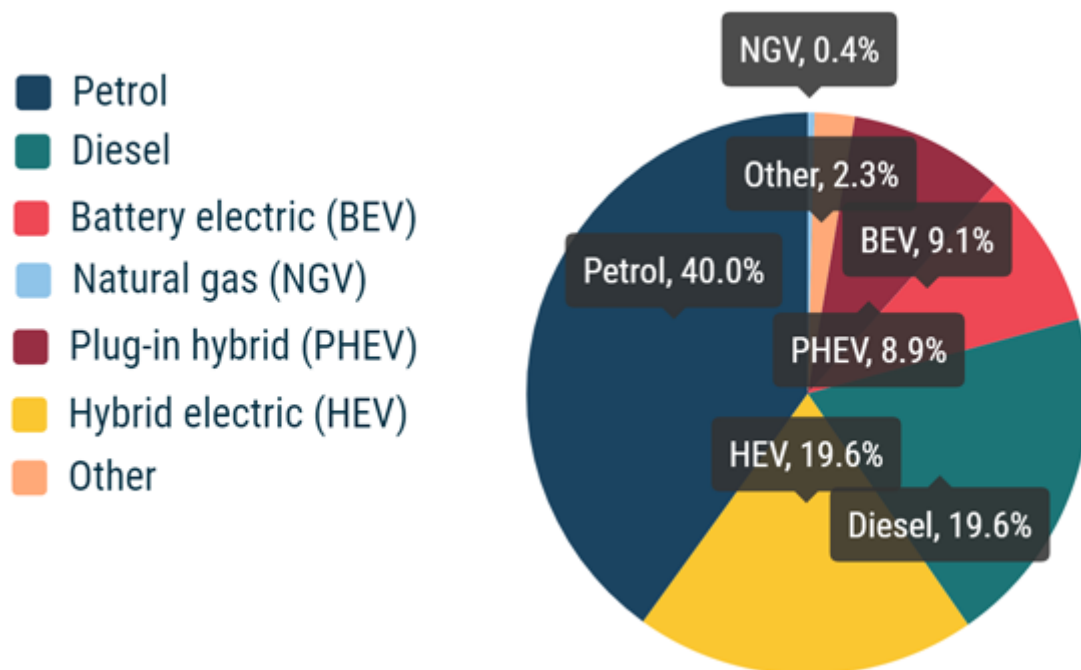
2.1. Γενικά

Για να μπορεί να υπάρξει ηλεκτροκίνηση, θα πρέπει να υπάρχουν και αντίστοιχες μονάδες αποθήκευσης ενέργειας που θα την υποστηρίξουν. Τον ρόλο αυτό έχουν οι μπαταρίες. Οι μπαταρίες στα ηλεκτρικά και υβριδικά οχήματα χρησιμοποιούνται κυρίως για την

αποθήκευση και παροχή ενέργειας για όλες τις απαιτήσεις του οχήματος. Αυτό, περιλαμβάνει τόσο την κίνηση του οχήματος, όσο και τις παράπλευρες ενεργειακές απαιτήσεις που μπορεί να έχει ένα όχημα (φώτα, θέρμανση, ηλεκτρικές συσκευές). Ο τύπος του οχήματος εξαρτάται από τον βαθμό ανεξαρτησίας του από τα κλασικά καύσιμα (βενζίνη, πετρέλαιο, LPG) και από την ηλεκτροκίνηση του. Αντίστοιχα, η τεχνολογία πάνω στην οποία στηρίζονται οι μπαταρίες, εξαρτάται από τις απαιτήσεις του κάθε οχήματος και τον σχεδιασμό της κάθε εταιρείας. Κοινός στόχος της εξέλιξης αυτού του τρόπου κίνησης, είναι η συνεχής μείωση των εκπομπών CO₂ στην ατμόσφαιρα. ^[12]

2.2. Τύποι Οχημάτων

Όπως παρατηρείται και από το Σχήμα 2.1, τα οχήματα χωρίζονται σε διάφορες κατηγορίες ανάλογα με τον τύπο ενέργειας και καυσίμου που καταναλώνουν.



Σχήμα 2.1: Ανάλυση των πωλήσεων οχημάτων στο 2021 (Courtesy ACEA) ^[13]

Οι διάφοροι τύποι οχημάτων που υπάρχουν στην αγορά είναι:

2.2.1. Συμβατικά οχήματα (ICE) - Χωρίς ηλεκτροκίνηση

- Η μπαταρία στα οχήματα αυτά χρησιμοποιείται μόνο για την εκκίνηση της μηχανής εσωτερικής καύσης, τα φώτα και την ανάφλεξη του καυσίμου (SLI functions).
- Είναι ο πιο ευρέως γνωστός τύπος οχήματος.

Τα βασικά καύσιμα που χρησιμοποιούνται στα αυτοκίνητα με κινητήρα εσωτερικής καύσης είναι:

- Βενζίνη
- Πετρέλαιο - Diesel
- Βιοντίζελ - Biodiesel
- Υγραέριο κίνησης - Liquefied Petroleum Gas (LPG)

Αξίζει να σημειωθεί πως ανάλογα το καύσιμο που χρησιμοποιούν τα οχήματα τύπου ICE έχουν και διαφορετικούς τρόπους με τους οποίους μπορούν να συγκριθούν. Μια απλή μέθοδος σύγκρισης είναι τα μίλια ανά γαλόνι (MPG) που το όχημα μπορεί να πραγματοποιήσει. Συνεπώς, όσο υψηλότερο είναι το MPG τόσο το καύσιμο θεωρείται πιο αποδοτικό για ένα όχημα.

2.2.2. Οχήματα τύπου Start-Stop – Χαμηλού βαθμού ηλεκτροκίνησης

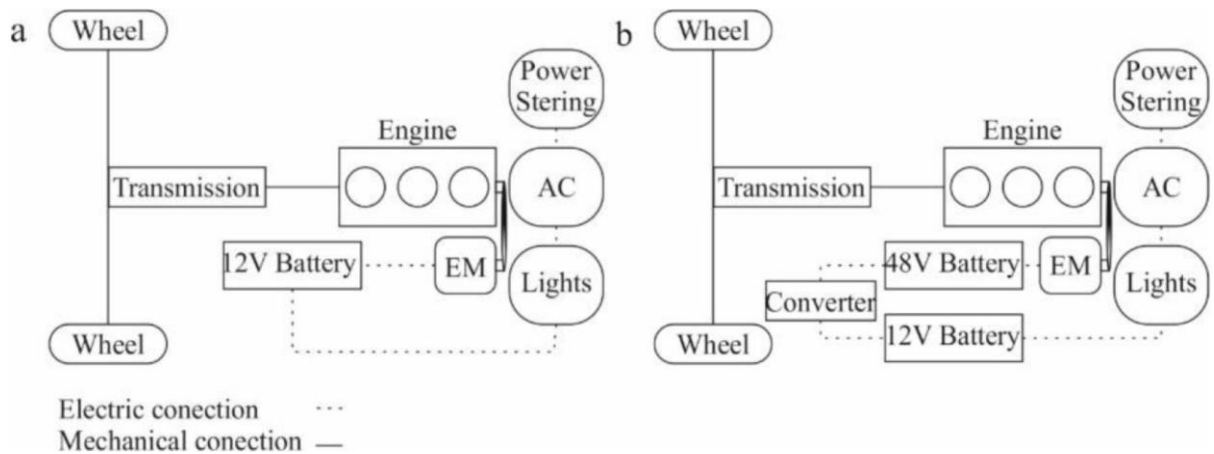
Ένα όχημα που διαθέτει σύστημα start-stop, σημαίνει ότι η μηχανή εσωτερικής καύσης αδρανοποιείται και επανέρχεται σε λειτουργία, κάθε φορά που το όχημα σταματάει την κίνηση. Με αυτόν τον τρόπο, μειώνεται ο χρόνος κατά τον οποίο η μηχανή είναι σε κατάσταση αναμονής, μειώνοντας έτσι την κατανάλωση καυσίμου, καθώς επίσης και τις εκπομπές καυσαερίων. Μεγαλύτερο όφελος παρατηρείται σε οχήματα που κινούνται σε δρόμους με αρκετή κίνηση, είτε παραμένουν ακίνητα σε φανάρια.

Με την συνεχή αύξηση των ορίων στην εξοικονόμηση καυσίμου και την μείωση των εκπομπών καυσαερίων, τα συστήματα start-stop φαίνεται να κυριαρχούν σε όλα τα νέα οχήματα.

2.2.3. Μερικώς υβριδικά οχήματα (Micro-hybrid & mild-hybrid vehicles) – Χαμηλός έως μεσαίος βαθμός ηλεκτροκίνησης

Η βασική διαφορά μεταξύ των micro και των mild υβριδικών οχημάτων, βρίσκεται στη ροπή. Συγκεκριμένα, στα micro υβριδικά οχήματα, η μπαταρία χρησιμοποιείται για την τεχνολογία start - stop και για τις περιφερειακές, βοηθητικές λειτουργίες, του οχήματος (υποδοχές παροχής ρεύματος, air condition, φώτα). Ο ηλεκτροκινητήρας στα micro υβριδικά οχήματα είναι μικρότερος από τα mild, συνήθως μέχρι 2.5 kW, και λειτουργεί με 12V.

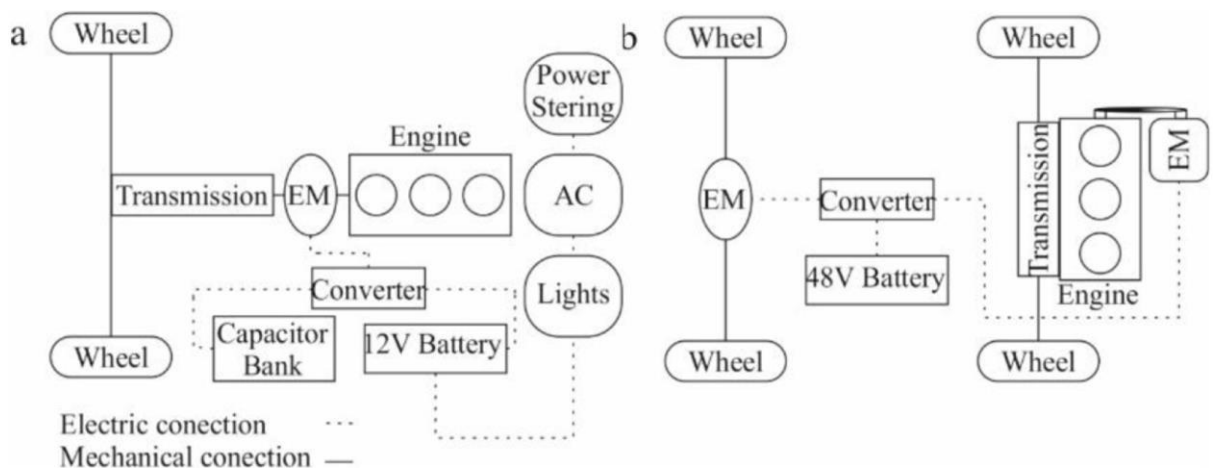
Τα micro υβριδικά οχήματα έχουν βαθμό υβριδισμού μικρότερο από 5%. Ο ηλεκτρικός κινητήρας, παίζει τον ρόλο μιας μικρής γεννήτριας, και χρησιμοποιείται για να κλείσει την μηχανή, όταν το όχημα βρίσκεται σε απόλυτη ακινησία και αντίστοιχα να την ενεργοποιήσει ξανά όταν ο οδηγός αφήνει το φρένο. Εν κινήσει, το όχημα λειτουργεί αποκλειστικά με την μηχανή εσωτερικής καύσης που διαθέτει χωρίς να παρέχεται επιπρόσθετη ροπή από τον ηλεκτροκινητήρα. Τέλος, στα micro υβριδικά οχήματα, η εξοικονόμηση καυσίμου αυξάνεται κατά 5 με 10%.



Σχήμα 2.2: (a)Διάταξη σε Micro υβριδικό όχημα 12V (b)Διάταξη σε Micro υβριδικό όχημα 48V^[14]

Τα mild (ελαφρώς) υβριδικά οχήματα, έχουν αρκετά παρόμοιο τρόπο λειτουργίας με τα micro υβριδικά, αλλά με αυξημένο μέγεθος του ηλεκτρικού κινητήρα έως και 10% της ροπής του κινητήρα εσωτερικής καύσης, καθώς επίσης και μια μπαταρία που επιτρέπει την υποβοήθηση στο όχημα κατά την κίνηση.

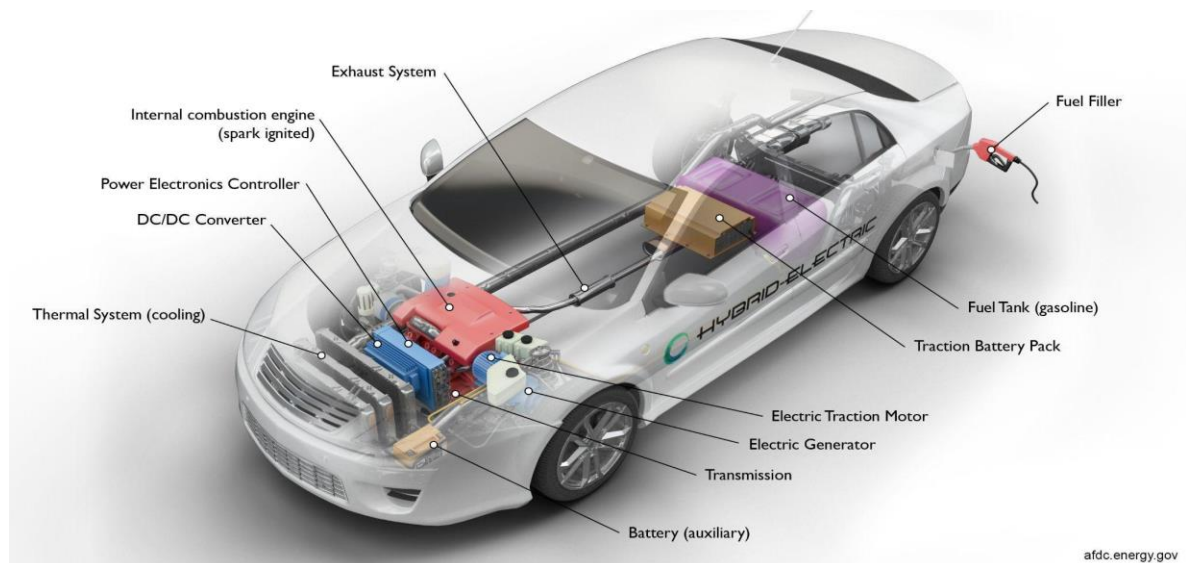
Η απόδοση του καυσίμου στα mild υβριδικά οχήματα αυξάνεται έως και 20%–30%, σε ρεαλιστικές συνθήκες οδήγησης σε σχέση με ένα μη υβριδικό όχημα.^[14]



Σχήμα 2.3: Διάταξη Mild υβριδικού οχήματος με έναν ηλεκτρικό κινητήρα (EM), (b) Διάταξη Mild υβριδικού οχήματος με δύο ηλεκτρικούς κινητήρες (EM) ^[14]

2.2.4. Πλήρως υβριδικά οχήματα (HEVs) – Μέτριος βαθμός ηλεκτροκίνησης

Στα πλήρως υβριδικά οχήματα, ο ηλεκτροκινητήρας και η μπαταρία είναι αισθητά μεγαλύτερα από τα micro και τα mild υβριδικά οχήματα. Έτσι, ανάλογα με τις απαιτήσεις του οχήματος σε ιπποδύναμη, ο ηλεκτροκινητήρας μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως και αποκλειστική πηγή κίνησης. Σε σχέση με τα προαναφερθέντα υβριδικά οχήματα, τα πλήρως υβριδικά οχήματα, έχουν αρκετά μικρότερες μηχανές και απαιτούν αρκετά πιο πολύπλοκο σύστημα διαχείρισης ενέργειας. Η απόδοση του καυσίμου στα πλήρως υβριδικά οχήματα αυξάνεται έως και 30% - 50%, σε ρεαλιστικές συνθήκες οδήγησης σε σχέση με ένα μη υβριδικό όχημα.



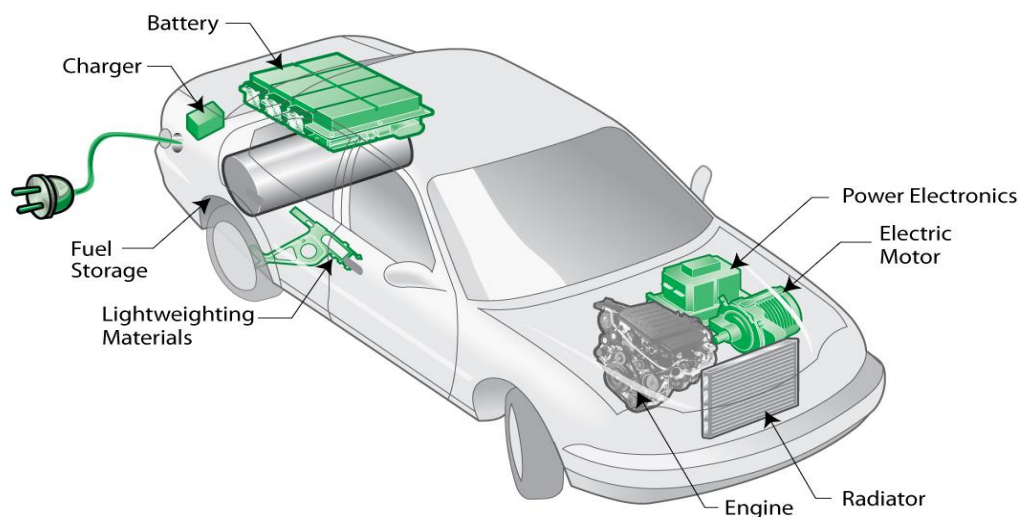
Εικόνα 2.1: Διάταξη πλήρως υβριδικού οχήματος ^[15]

2.2.5. Plug-in υβριδικά ηλεκτρικά οχήματα (PHEVs) – υψηλός βαθμός ηλεκτροκίνησης

Τα οχήματα τύπου plug in, παρέχουν την δυνατότητα οδήγησης, χρησιμοποιώντας πλήρη ηλεκτροκίνηση, τουλάχιστον για τα πρώτα χιλιόμετρα. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται, κίνηση χωρίς καθόλου χρήση καυσίμου και άρα και εκπομπές καυσαερίων. Σε αντίθεση με τα συμβατικά υβριδικά, τα plug in υβριδικά, επιτρέπουν στην μπαταρία του οχήματος να φορτιστεί μέσω ειδικών υποδοχών. Η βασική σχεδιαστική διαφορά που τα διακρίνει από τα συμβατικά υβριδικά είναι το σύστημα μετάδοσης κίνησης που λειτουργεί ως βασική πηγή

ενέργειας και μεταφοράς. Όταν είναι πλήρως φορτισμένα, μπορούν να κινηθούν αποκλειστικά μέσω της ενέργειας που έχει αποθηκευτεί στο σύστημα αποθήκευσης ενέργειας που διαθέτουν (Energy Storage Systems - ESS), για μια συγκεκριμένη απόσταση, πριν μετατραπούν σε συμβατικά υβριδικά. Το μέγιστο εύρος απόστασης που μπορεί να διανύσει ένα ηλεκτρικό όχημα, αποκλειστικά μέσω της ενέργειας που λαμβάνει από το σύστημα μπαταριών που διαθέτει είναι γνωστό και ως AER (All-electric range),

Τα plug in υβριδικά οχήματα, είναι μια σημαντική αναβάθμιση σε σχέση με τα συμβατικά υβριδικά οχήματα, καθώς οι οδηγοί έχουν την δυνατότητα να διαθέτουν οχήματα που δεν θα εκπέμπουν καθόλου καυσαέρια, τουλάχιστον κατά το AER. Παράλληλα, δεν υπάρχει ο κίνδυνος του να μην μπορεί το όχημα να κινηθεί λόγω εξάντλησης της μπαταρίας, καθώς διαθέτει και χώρο αποθήκευσης καυσίμου. Μάλιστα, αυτό φαίνεται να είναι ένα κομβικό σημείο πώλησης για τα οχήματα τέτοιου τύπου.^[16]

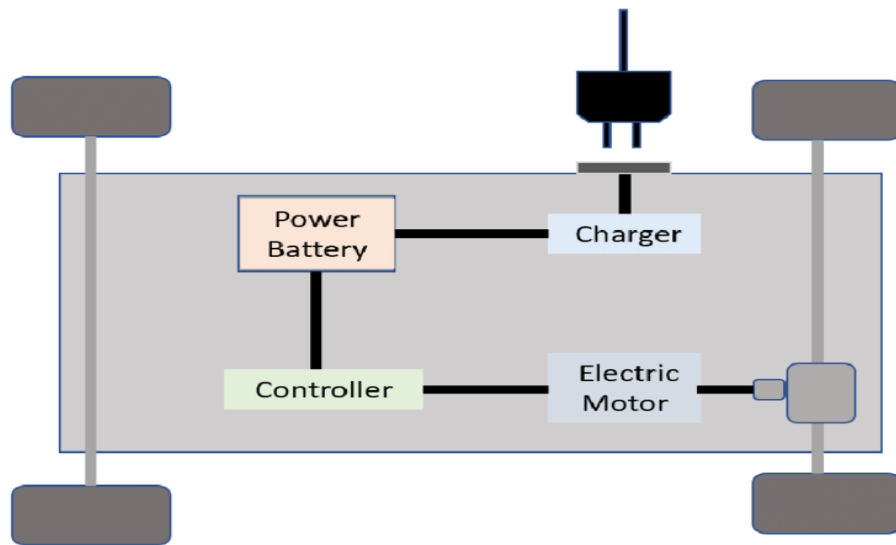


Εικόνα 2.2: Διάταξη Plug-in υβριδικού ηλεκτρικού οχήματος (PHEV) ^[17]

2.2.6. Ηλεκτρικά οχήματα

2.2.6.1. Ηλεκτρικά οχήματα μπαταρίας (BEVs)

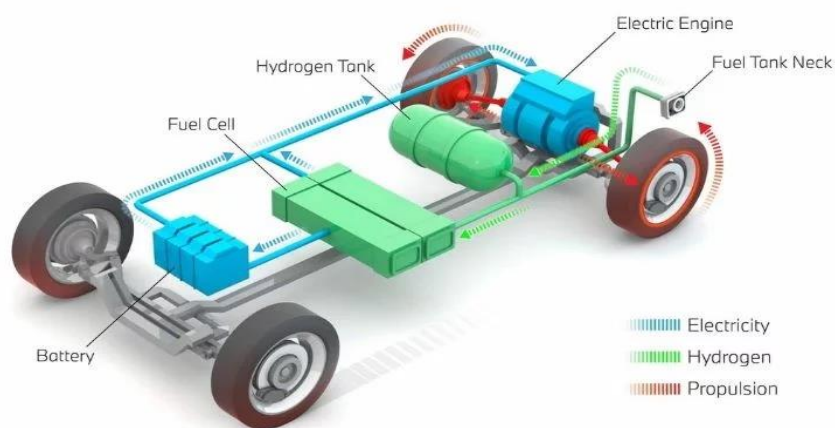
Τα ηλεκτρικά οχήματα με μπαταρία, στηρίζονται 100% στην ηλεκτρική ισχύ. Συγκεκριμένα, δεν έχουν μηχανή εσωτερικής καύσης και δεν χρησιμοποιούν καμίας μορφής υγρό καύσιμο. Τα οχήματα αυτού του τύπου διαθέτουν μεγάλα πακέτα μπαταριών, έτσι ώστε να προσδώσουν στο όχημα αρκετή ενέργεια ώστε το όχημα να έχει αυτονομία. Ένα τυπικό ηλεκτρικό όχημα με μπαταρία έχει αυτονομία από 160 έως 250 km, ενώ κάποια από αυτά μπορούν να φτάσουν μέχρι και 500 km με μια φόρτιση. ^[18]



Εικόνα 2.3: Απλή διάταξη ενός ηλεκτρικού οχήματος (BEV) ^[19]

2.2.6.2. Ηλεκτρικά αυτοκίνητα με κυψέλες καυσίμου (FCEVs)

Τα οχήματα αυτά, χρησιμοποιούν ηλεκτρική μηχανή, η οποία χρησιμοποιεί ένα μίγμα από συμπιεσμένο οξυγόνο και υδρογόνο, το οποίο παρέχεται μέσω του αέρα. Το μόνο απόρριμμα που προκύπτει από την συγκεκριμένη διεργασία είναι νερό. Αξίζει βέβαια να σημειωθεί πως παρότι αυτού του τύπου τα οχήματα παρουσιάζονται ως “μηδενικής εκπομπής αερίων”, η μεγαλύτερη ποσότητα του υδρογόνου που χρησιμοποιείται, εξάγεται από φυσικό αέριο.



Εικόνα 2.4: Απλή διάταξη ηλεκτρικού αυτοκινήτου με κυψέλες καυσίμου (FCEV) ^[20]

2.2.6.3. Εκτεταμένης εμβέλειας ηλεκτρικά οχήματα (ER-EVs)

Τα οχήματα αυτού του τύπου είναι αρκετά όμοια με τα ηλεκτρικά αυτοκίνητα με μπαταρία. Ωστόσο, τα εκτεταμένης εμβέλειας ηλεκτρικά οχήματα (ER-EV) οχήματα παρέχουν και μια υποστηρικτική μηχανή εσωτερικής καύσης, η οποία φορτίζει την μπαταρία όταν απαιτείται.

Σε αντίθεση με τα plug-in υβριδικά ηλεκτρικά οχήματα και τα υβριδικά, η μηχανή στα συγκεκριμένα οχήματα τοποθετείται αποκλειστικά για φόρτιση της μπαταρίας. Συνεπώς, δεν είναι συνδεδεμένη η μηχανή εσωτερικής καύσης με τους τροχούς. ^[20]

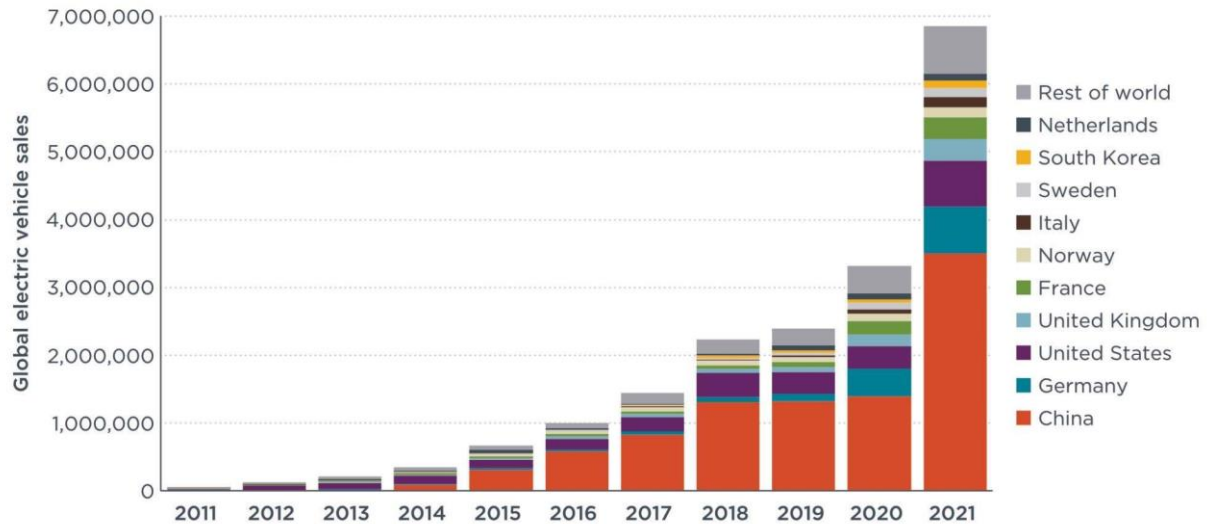
2.3. Τάση της αγοράς αναφορικά με τις πωλήσεις υβριδικών και ηλεκτρικών αυτοκινήτων

Η συνεχής αύξηση των απαιτήσεων σχετικά με περιβαλλοντικά όρια και την μείωση της κατανάλωσης καυσίμου, αποτυπώνεται και στην ετήσια παραγωγή και πώληση ηλεκτρικών και υβριδικών οχημάτων. Συγκεκριμένα, οι παγκόσμιες πωλήσεις ηλεκτρικών αυτοκινήτων, έφτασε στον αριθμό ρεκόρ των 6,9 εκατομμυρίων πωλήσεων για το 2021, που σηματοδοτεί μια αύξηση της τάξεως του 107% σε σχέση με το 2020. Επίσης, είναι η πρώτη φορά από το 2012 όπου οι παγκόσμιες πωλήσεις ηλεκτρικών οχημάτων, διπλασιάστηκαν σε ένα έτος.

Από τα οχήματα που πωλήθηκαν, το 98% αυτών ήταν ελαφρά οχήματα (τύπου IX-LDVs) και μόνο το 2% ήταν οχήματα βαρέως τύπου (HDVs). Μέχρι το τέλος του 2021, οι συγκεντρωτικές πωλήσεις ηλεκτρικών οχημάτων έφτασαν τα 18,6 εκατομμύρια, 58% αύξηση σε σχέση με το τέλος του 2020. Αντίστοιχα, το μερίδιο των ηλεκτρικών αυτοκινήτων στην παγκόσμια αγορά σχεδόν διπλασιάστηκε από 4,2% το 2020 σε 8,3% το 2021.

Περίπου 3,5 εκατομμύρια ηλεκτρικά αυτοκίνητα πουλήθηκαν στην Κίνα China το 2021, 150% παραπάνω σε σχέση με το 2020. Μάλιστα, ο αριθμός αυτός αποτελεί και το 51% της παγκόσμιας αγοράς. Η δεύτερη μεγαλύτερη αγορά μετά την Κίνα είναι η Ευρώπη, στην οποία για το 2021, πωλήθηκαν 2,3 εκατομμύρια ηλεκτρικά οχήματα. Αυτό αποτελεί το 34% της παγκόσμιας αγοράς αντίστοιχα. Οι μεγαλύτερες αγορές ηλεκτρικών οχημάτων στην Ευρώπη ήταν: η Γερμανία, το Ηνωμένο Βασίλειο, η Γαλλία, η Νορβηγία, η Ιταλία, η Σουηδία και η Ολλανδία. Οι ΗΠΑ και η βόρεια Κορέα κατατάσσονται 3η και 9η αντίστοιχα. Αναλυτικά, οι ΗΠΑ έφτασαν στις 667.731, μια αύξηση της τάξης του 103% σε σύγκριση με το 2020. Τέλος, η βόρεια Κορέα, σημείωσε επίσης ένα νέο ρεκόρ με 115.137, που αντιστοιχεί σε αύξηση της τάξης του 128%.

Αξίζει ακόμα να σημειωθεί πως παρόλο που οι κυβερνήσεις έχουν θέσει κάποιους στόχους αναφορικά με την ηλεκτροκίνηση, η πρόοδος που πραγματοποιήθηκε μέσα στο 2021, δεν ήταν αντάξια των προσδοκιών. Ωστόσο, πολλές κυβερνήσεις έχουν πάρει επιπρόσθετα μέτρα, κυρίως μέσω επαναπροσδιορισμού των ορίων εκπομπής διοξειδίου του άνθρακα, προσθήκης προγραμμάτων χρηματοδότησης, και βελτίωσης των υποδομών φόρτισης. ^[21]



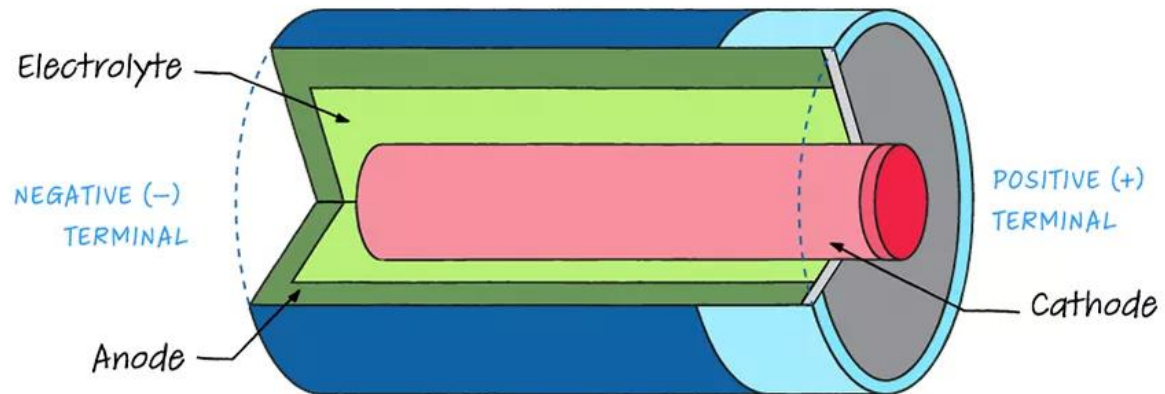
Σχήμα 2.4: Ετήσιες πωλήσεις ηλεκτρικών αυτοκινήτων παγκοσμίως στο διάστημα 2011-2021. [21]

3. ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ

3.1. Γενικά

Μπαταρία ή ηλεκτρικός συσσωρευτής ορίζεται μια διάταξη χημικών συστατικών, που αποθηκεύει χημική ενέργεια και την αποδεσμεύει με τη μορφή ηλεκτρισμού. Η ενέργεια αυτή προκύπτει από την ελεγχόμενη κίνηση ηλεκτρονίων για την παροχή συνεχούς ρεύματος. Αναλυτικά, μια τυπική μπαταρία αποτελείται από ένα ή περισσότερα ηλεκτροχημικά κελιά, βασική δομική μονάδα του οποίου είναι το ηλεκτρόδιο. Κάθε κελί αποτελείται από ένα θετικό (κάθοδος) κι ένα αρνητικό ηλεκτρόδιο (άνοδος). Οι χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται, δημιουργούν διαφορά δυναμικού μεταξύ θετικού και αρνητικού ηλεκτροδίου. Τα ηλεκτρόνια, τείνουν να κατευθυνθούν στην κάθοδο για να ουδετεροποιηθεί το φορτίο. Λόγω της ύπαρξης του υγρού ηλεκτρολύτη μεταξύ ανόδου και καθόδου η κίνηση των ηλεκτρονίων γίνεται μέσω ενός καλωδίου που ενώνει τα δύο άκρα. Η χημική αντίδραση αυτή που θέτει σε κίνηση τα ηλεκτρόνια παύει να λαμβάνει χώρα οπότε και η μπαταρία φτάνει στο τέλος ζωής της. Ωστόσο, με τις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες αυτή η διαδικασία μπορεί να αντιστραφεί συνδέοντας τις μπαταρίες σε φορτιστές μπαταριών αφού «πεθάνουν». Η επαναφόρτιση μίας μπαταρίας αντιστρέφει τη ροή των ηλεκτρονίων χρησιμοποιώντας άλλη πηγή ενέργειας. Οι χημικές διεργασίες στη μπαταρία μπορούν να αντιστραφούν λόγω αυτής της προστιθέμενης ενέργειας και η μπαταρία θα μπορεί και πάλι να τροφοδοτεί ένα κύκλωμα από μόνη της. Αξίζει τέλος να σημειωθεί, πως οι μπαταρίες χρησιμοποιούνται για την παροχή ενέργειας στην τροφοδοσία συσκευών που

χρησιμοποιούμε καθημερινά (π.χ. κινητά τηλέφωνα, αυτοκίνητα, ψηφιακά ρολόγια, ηλεκτρικά οχήματα κλπ). [22]



Σχήμα 3.1: Απλή διάταξη μπαταρίας [22]

3.2. Είδη Μπαταριών

3.2.1. Πρωτογενείς Μπαταρίες

Οι πρωτογενείς μπαταρίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν στις ηλεκτρικές συσκευές, σε φωτογραφικό εξοπλισμό, στα ρολόγια, στους υπολογιστές και σε πολλές άλλες χρήσεις της καθημερινής μας ζωής. Οι περισσότερες πρωτογενείς μπαταρίες είναι κυλινδρικές, επίπεδες ή κομβιόσχημες (κουμπιά) με χωρητικότητα κάτω από 20 Ah. Συνήθως είναι οικιακής χρήσης, σε αντίθεση με τις δευτερογενείς που είναι συνήθως βιομηχανικής χρήσης.

Οι κυριότεροι τύποι πρωτογενών μπαταριών είναι οι:

- Ψευδαργύρου / Άνθρακα (Zn/C): οι γνωστές σε όλους απλές μπαταρίες. Για τις απλούστερες χρήσεις και με τη μικρότερη διάρκεια ζωής.
- Ψευδαργύρου / Χλωριδίου (Zn/Cl): με λίγο μεγαλύτερη διάρκεια ζωής. Χρησιμοποιούνται εκεί που υπάρχουν μεγαλύτερες απαιτήσεις σε ενέργεια.
- Αλκαλικές Μαγγανίου: με μεγαλύτερη διάρκεια ζωής από τα δύο προηγούμενα είδη. Είναι μάλιστα και φιλικότερες προς το περιβάλλον.

- Αργύρου: συνήθως κομβιόσχημες, περιέχουν οξείδιο του αργύρου, και χρησιμοποιούνται κυρίως σε ρολόγια.
- Λιθίου: μεγάλης διάρκειας ζωής, περιέχουν μεταλλικό λίθιο και χρησιμοποιούνται ευρέως στον φωτογραφικό εξοπλισμό και στα κινητά τηλέφωνα.
- Ψευδαργύρου - αέρα: επίσης κομβιόσχημες, έχουν την καινοτομία ότι αντί θετικού πόλου, χρησιμοποιείται το ατμοσφαιρικό οξυγόνο.
- Υδραργύρου: με οξείδιο του υδραργύρου, χρησιμοποιείται κυρίως σε ιατρικές συσκευές, όπως ακουστικά βαρηκοΐας. Δυστυχώς, ο υδράργυρος που περιέχουν είναι επικίνδυνος για το περιβάλλον.

Οι πρωτογενείς μπαταρίες είναι εύκολες και απλές στην χρήση τους και έχουν λίγες απαιτήσεις στη συντήρηση. Επιπλέον μπορούν να έχουν τέτοιο σχήμα και μέγεθος ώστε να προσαρμόζονται σε οποιαδήποτε συσκευή. Τέλος έχουν αξιοπιστία και αποδεκτό κόστος σε συνάρτηση με καλή διάρκεια ζωής, πυκνότητα ενέργειας και ισχύος. [22]

3.2.2. Δευτερογενείς Μπαταρίες

Οι δευτερογενείς μπαταρίες επαναφορτίζονται ηλεκτρικά και μπορούν να χρησιμοποιηθούν σχεδόν παντού. Χωρίζονται σε τρία βασικά είδη:

- επαναφορτιζόμενο σύστημα νικελίου - καδμίου (Ni-Cd): Οι πρώτες επαναφορτιζόμενες μπαταρίες που φτιάχτηκαν ποτέ. Χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρικά εργαλεία, φορητά τηλέφωνα, φορητούς υπολογιστές, παιχνίδια, κ.λ.π., με διάρκεια ζωής 4-5 χρόνια. Δυστυχώς το κάδμιο είναι βλαβερό. Έτσι γίνονται προσπάθειες να απομακρυνθεί αυτό το είδος μπαταρίας από την αγορά, και όπου είναι δυνατόν να αντικατασταθεί.
- επαναφορτιζόμενο σύστημα μολύβδου (Pb): Η ανακάλυψή τους έφερε την επανάσταση στην αυτοκινητοβιομηχανία, αφού οι περισσότερες μπαταρίες αυτοκινήτων ανήκουν σε αυτήν την κατηγορία. Δυστυχώς ο μολύβδος είναι και αυτός επικίνδυνος για το περιβάλλον, γι' αυτό γίνεται ήδη προσπάθεια να συλλέγονται οι άδειες μπαταρίες από τα συνεργεία αυτοκινήτων, και να στέλνονται για ανακύκλωση.
- σύστημα νικελίου - μετάλλου υδριδίου (NiMH): Φιλικότερες προς το περιβάλλον από τις Ni-Cd (τις οποίες τείνουν να αντικαταστήσουν) και με μεγαλύτερη διάρκεια ζωής.

- Μπαταρίες Ιόντων Λιθίου: θα αναλυθούν παρακάτω αναλυτικά

Οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες παρουσιάζουν πολλά πλεονεκτήματα, οικονομικά και τεχνολογικά. Η ίδια μπαταρία μπορεί να χρησιμοποιηθεί πολλές φορές, κάνοντας απόσβεση του κόστους αγοράς της πολύ γρήγορα. Λειτουργούν σε υψηλές και χαμηλές θερμοκρασίες και έχουν πολύ υψηλή απόδοση στο μεγαλύτερο μέρος της λειτουργικής τους ζωής. ^[23]

Πίνακας 3.1. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των μπαταριών Μολύβδου – Οξέος (Lead-acid), Ιόντων Λιθίου (Li-ion), Νικελίου Υδριδίου Μετάλλου (NiMH) και Νικελίου Καδμίου (NiCd). ^[24]

Τύπος μπαταρίας	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Lead –acid	<ul style="list-style-type: none"> ● Σχετικά χαμηλό κόστος ● Ώριμη τεχνολογία ● Μεγάλος αριθμός κατασκευαστών ● Φθηνά υλικά κατασκευής ● Χαμηλός βαθμός εκφόρτισης ● Υψηλός βαθμός ανακυκλωσιμότητας 	<ul style="list-style-type: none"> ● Μέτρια πηγή ενέργειας και ισχύος ● Μικρός κύκλος ζωής ● Υψηλές απαιτήσεις διατήρησης και λειτουργίας ● Ευαίσθητη στη θερμοκρασία ● Περιορισμένη αξιοπιστία ● Μεγάλος απαιτούμενος χρόνος επαναφόρτισης ● Ζητήματα ασφαλείας όσον αφορά την απελευθέρωση αερίου και τον Μόλυβδο
Li – ion	<ul style="list-style-type: none"> ● Σημαντική πηγή ενέργειας και ισχύος ● Μεγάλη διάρκεια και κύκλος ζωής ● Χαμηλές απαιτήσεις σε συντήρηση και λειτουργία ● Λειτουργία σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών 	<ul style="list-style-type: none"> ● Υψηλό κόστος ● Πολύπλοκο σύστημα διαχείρισης μπαταριών (BMS) ● Ζητήματα ασφαλείας ● Χαμηλή διαθεσιμότητα λιθίου και κοβαλτίου παγκοσμίως ● Χαμηλός βαθμός

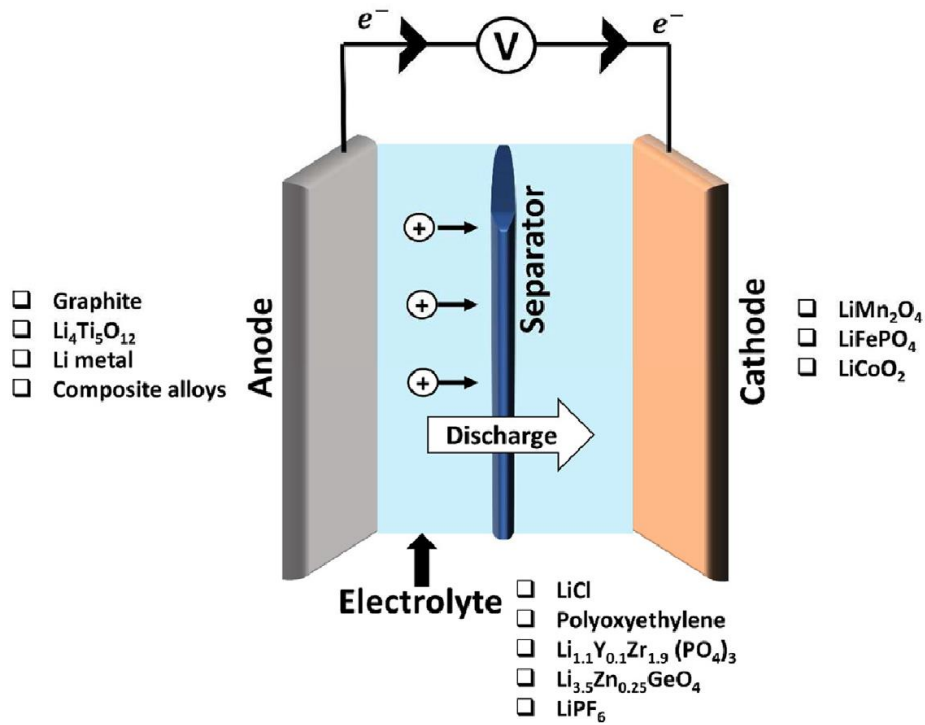
	<ul style="list-style-type: none"> • Υψηλή αξιοπιστία • Πολλαπλές τεχνολογίες • Συνεχείς και εκτενείς έρευνες ανάπτυξης • Χρήση με υλικά φιλικά προς το περιβάλλον • Σχετικά γρήγορη επαναφόρτιση • Λογικός χρόνος εκφόρτισης 	<p>ανακυκλωσιμότητας</p>
NiMH	<ul style="list-style-type: none"> • Μέτριο κόστος • Ικανοποιητική ενέργεια και ισχύς • Χαμηλές απαιτήσεις λειτουργίας και διατήρησης • Υψηλή αξιοπιστία • Χρήση με υλικά φιλικά προς το περιβάλλον • Υψηλή ασφάλεια • Λειτουργία σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών • Σχετικά γρήγορη επαναφόρτιση 	<ul style="list-style-type: none"> • Υψηλός ρυθμός εκφόρτισης • Μικρός κύκλος ζωής • Χαμηλός βαθμός ανακυκλωσιμότητας
NiCd	<ul style="list-style-type: none"> • Σχετικά χαμηλό κόστος • Μεγάλη διάρκεια και κύκλος ζωής • Ώριμη τεχνολογία • Υψηλή αξιοπιστία • Χαμηλές απαιτήσεις λειτουργίας και διατήρησης • Φυσιολογικός ρυθμός εκφόρτισης • Λειτουργία σε μεγάλο εύρος 	<ul style="list-style-type: none"> • Μέτρια ενέργεια και ισχύς • Ζητήματα ασφαλείας κατά την απελευθέρωση καδμίου

	θερμοκρασιών <ul style="list-style-type: none">• Σχετικά γρήγορη επαναφόρτιση	
--	---	--

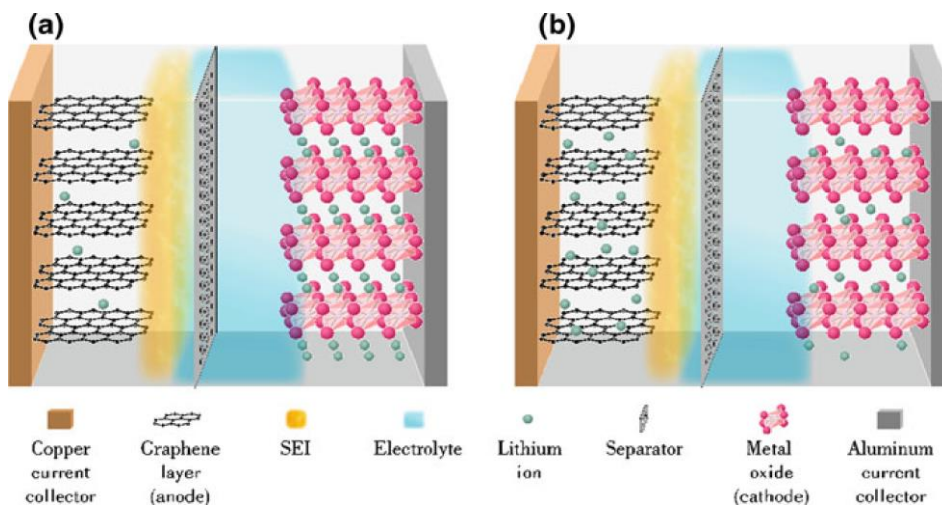
3.3. Μπαταρίες Ιόντων Λιθίου

Η μπαταρία ιόντων λιθίου (Li-ion battery - LiB) είναι ένας τύπος επαναφορτιζόμενης μπαταρίας στην οποία, τα ιόντα λιθίου κινούνται από το αρνητικό ηλεκτρόδιο προς το θετικό ηλεκτρόδιο, κατά τη διάρκεια της εκφόρτισης και αντίστροφα κατά τη φόρτιση.

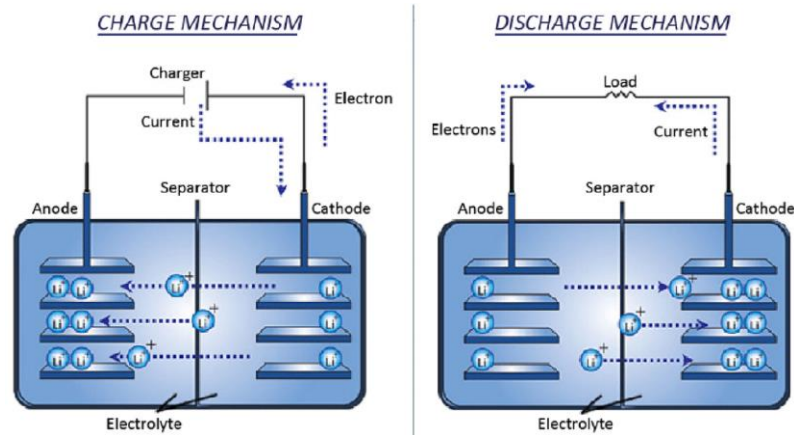
Υπάρχουν πολλά διαφορετικά ηλεκτροχημικά κελιά που μπορούν να συνθέσουν μία μπαταρία ιόντων λιθίου. Κατά γενικό κανόνα οι μπαταρίες ιόντων λιθίου αποτελούνται από άνοδο, κάθοδο, συλλέκτες ρεύματος, διαχωριστή, υγρό ηλεκτρολύτη και εξαρτήματα σφράγισης. Η άνοδος είναι συνήθως ένα φύλλο χαλκού επικαλυμμένο με γραφίτη, ένας αγωγός, συνδετικό υλικό φθοριούχο πολυβινυλιδένιο (PVDF) και ηλεκτρολύτης. Ο ηλεκτρολύτης είναι συνήθως εξαφθοροφωσφορικό λίθιο (LiPF_6) διαλυμένο σε οργανικό διαλύτη (συνήθως ανθρακικό αιθυλένιο (EC), ανθρακικό διαιθυλεστέρα (DEC) ανθρακικό διμεθύλιο (DMC) ή μίγμα τους. Ομοίως, η κάθοδος αποτελείται από ένα φύλλο αλουμινίου επικαλυμμένο με υλικά καθόδου που συνήθως είναι οξείδια μετάλλων μετάπτωσης όπως LiCoO_2 , LiNiO_2 ή μίγματα αυτών $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, έναν αγωγό, συνθετικό υλικό PVDF και φθοριούχο άλας. Προκειμένου να αποφευχθεί βραχυκύκλωμα μεταξύ 2 ηλεκτροδίων, ένας διαχωριστής (διαπερατή μεμβράνη) από πολυπροπυλένιο ή πολυαιθυλένιο τοποθετείται μεταξύ της ανόδου και της καθόδου ως φράγμα. Μία συνήθης δομή κελιού επαναφορτιζόμενης μπαταρίας απεικονίζεται στο σχήμα 3.2



Σχήμα 3.2 : Σχηματική απεικόνιση επαναφορτιζόμενης μπαταρίας.^[25]



Σχήμα 3.3 : Σχηματική απεικόνιση της θεμελιώδους λειτουργικής αρχής μίας μπαταρίας ιόντων λιθίου στην αποφορτισμένη και φορτισμένη κατάσταση της.^[26]



Σχήμα 3.4 : Μηχανισμός LiB κατά τη φόρτιση και αποφόρτιση.^[27]

Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου είναι συνηθισμένες στις ηλεκτρονικές οικιακές συσκευές. Παράλληλα, είναι ένας από τους πιο δημοφιλείς τύπους επαναφορτιζομένων μπαταριών για φορητές ηλεκτρονικές συσκευές με υψηλή ενεργειακή πυκνότητα, πολύ μικρό φαινόμενο μνήμης και χαμηλή αυτοεκφόρτιση. Οι LiB γίνονται όλο και πιο δημοφιλείς για στρατιωτικές, ηλεκτρικές μπαταρίες οχημάτων και αεροναυπηγικές εφαρμογές.

Η χημεία, η απόδοση, το κόστος και η ασφάλεια διαφέρουν πολύ στους διάφορους τύπους LiB. Τα ηλεκτρονικά χειρός χρησιμοποιούν συνήθως LiB με βάση το οξείδιο κοβαλτίου λιθίου (LiCoO_2), που προσφέρει υψηλή ενεργειακή πυκνότητα, αλλά παρουσιάζει κινδύνους ασφαλείας, ειδικά όταν καταστραφεί. Οι μπαταρίες φωσφορικού σιδήρου-λιθίου (LiFePO_4), οξειδίου μαγγανίου ιόντων λιθίου (LiMn_2O_4 , Li_2MnO_3 , ή οξειδίου μαγνησίου ιόντων λιθίου (lithium ion manganese oxide battery ή LMO) και οξειδίου κοβαλτίου μαγνησίου νικελίου λιθίου (lithium nickel manganese cobalt oxide) (LiNiMnCoO_2 ή NMC) δίνουν χαμηλότερη ενεργειακή πυκνότητα, αλλά μεγαλύτερη ζωή και εσωτερική ασφάλεια. Τέτοιες μπαταρίες χρησιμοποιούνται ευρέως για ηλεκτρικά εργαλεία, ιατρικό εξοπλισμό και άλλες χρήσεις. Ειδικά η NMC είναι κορυφαία υποψήφια μπαταρία για αυτοκινητιστικές εφαρμογές. Το οξείδιο αργιλίου κοβαλτίου νικελίου λιθίου (Lithium nickel cobalt aluminum oxide) (LiNiCoAlO_2 ή NCA) και το τιτανικό λίθιο (lithium titanate) ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ή LTO) έχουν εξειδικευμένη σχεδίαση που αποσκοπεί σε ειδικούς ρόλους. Οι νεότερες μπαταρίες θείου-λιθίου υπόσχονται υψηλότερο λόγο απόδοσης προς βάρος.^[28]

3.4. Είδη μπαταριών λιθίου

Το κύριο μέσο διαφοροποίησης των τύπων μπαταριών ιόντων λιθίου βρίσκεται στα υλικά της καθόδου τους. Διαφορετικοί τύποι μπαταριών ιόντων λιθίου προσφέρουν διαφορετικά χαρακτηριστικά, με διαφοροποιήσεις μεταξύ ειδικής ισχύος και ειδικής ενέργειας, ασφάλειας, διάρκειας ζωής, κόστους και απόδοσης.

Οι βασικοί τύποι μπαταριών λιθίου είναι :

- Οξείδιο λιθίου κοβαλτίου, LiCoO₂
- Οξείδιο λιθίου μαγγανίου, LMO
- Οξείδιο λιθίου νικελίου, μαγγανίου, κοβαλτίου, NMC
- Λιθίου -Σιδήρου-Φωσφόρου, LiFePO₄ (LFP)
- Οξείδιο λιθίου νικελίου κοβαλτίου αλουμινίου, NCA
- Οξείδιο λιθίου, τιτανίου, LTO

Παρακάτω παρατίθενται τα κύρια χαρακτηριστικά του κάθε τύπου:

- 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
- LFP: 90–140 Wh/kg, έχει μεγάλη διάρκεια ζωής και σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας. Η μπαταρία LFP 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, οι κάθοδοι βασίζονται σε συστατικά οξειδίου του μαγγανίου που είναι άφθονο, φθινό, μη τοξικό 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 αυτή τη μπαταρία στο ηλεκτρικό της όχημα.

- NMC: 140–200 Wh/kg, η μεταβολή των αναλογιών των χημικών συστατικών επιτρέπει την ανάπτυξη βελτιστοποιημένων παραμέτρων μπαταριών όπως η 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.
- 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 ασφαλής. Χρησιμοποιείται στην αποθήκευση δικτύου και στα ηλεκτρικά οχήματα.

Το μέγεθος ειδική ισχύς που έχει ως μονάδα μέτρησης το W/kg συνδέεται άρρηκτα 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.

Παρακάτω στον Πίνακα 3.2 δίδεται η αξιολόγηση των χαρακτηριστικών των έξι διαφορετικών τύπων μπαταριών έπειτα από την μεταξύ τους σύγκριση ένα προς ένα, στον οποίο οι συμβολισμοί έχουν ως εξής: ^[29]

- H είναι για το υψηλό (high)
- M είναι για το μέτριο (moderate)
- L είναι για το χαμηλό (low)
- SP είναι για την ειδική ισχύ (specific power)
- SE είναι για την ειδική ενέργεια (specific energy)
- SF είναι για την ασφάλεια (safety)

- LS είναι για τη διάρκεια ζωής (lifespan)
- CS είναι για το κόστος (cost)
- PF είναι για την απόδοση (performance)

Πίνακας 3.2. Σύγκριση χαρακτηριστικών διάφορων τύπων μπαταριών ιόντων λιθίου μεταξύ τους

[29]

Τύποι Μπαταριών Ιόντων Λιθίου	SP	SE	SF	LS	CS	PF
Οξειδίου Λιθίου-Κοβαλτίου	L	H	L	L	L	M
Οξειδίου Λιθίου-Μαγγανίου	M	M	M	L	L	L
Οξειδίου Λιθίου-Νικελίου-Μαγγανίου-Κοβαλτίου	M	H	M	M	L	M
Λιθίου-Σιδήρου-Φωσφόρου	H	L	H	H	L	M
Οξειδίου Λιθίου-Νικελίου-Κοβαλτίου-Αλουμινίου	M	H	L	M	M	M

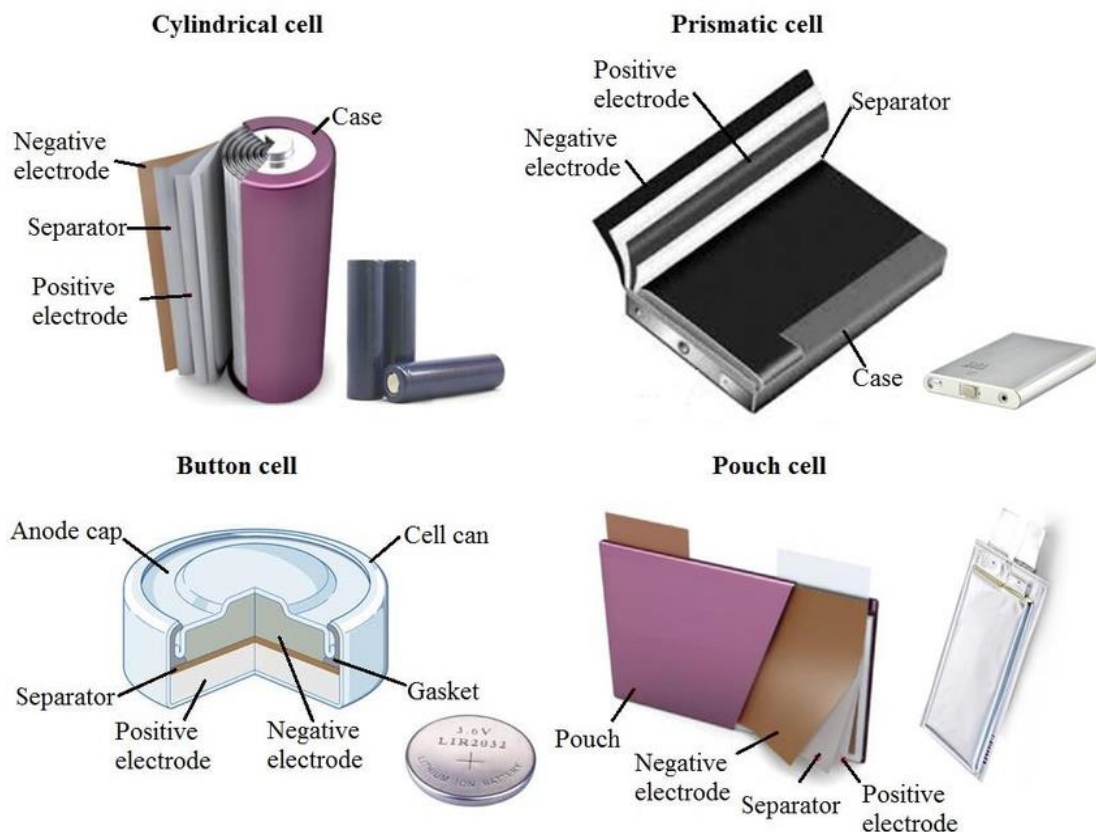
Οξειδίου						
Λιθίου-	M	L	H	H	H	H
Τιτανίου						

4. ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ LFP (LiFePO₄)

4.1. Γενικά χαρακτηριστικά των LFP μπαταριών

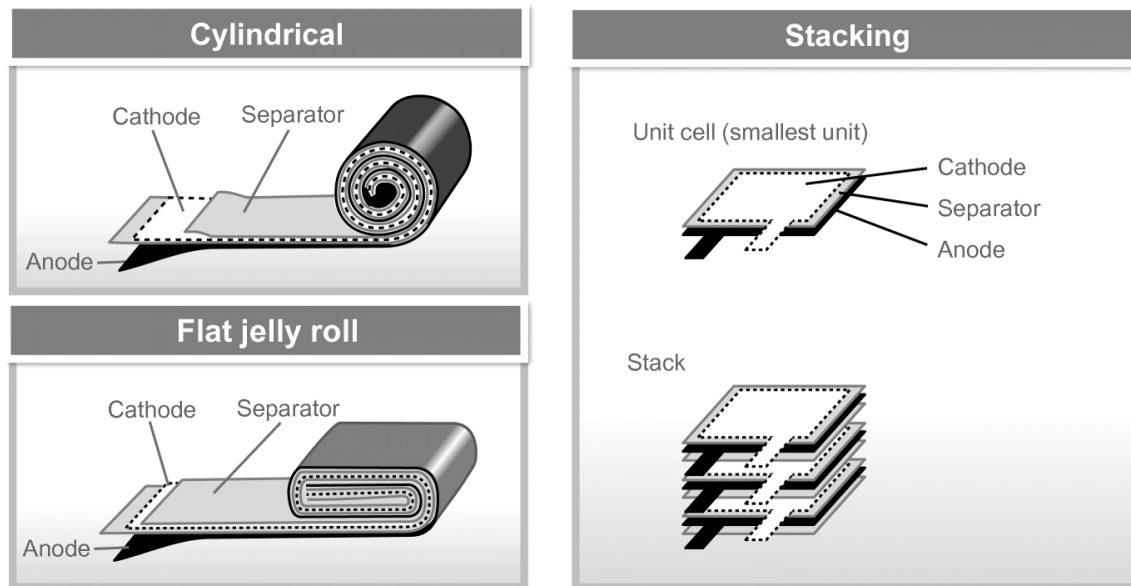
- Υψηλή απόδοση με μέτρια εκφόρτιση σε συνθήκες 2-5 °C
- Υψηλή απόδοση παρατηρείται σε θερμοκρασίες 65-95 °C, όπου η μπαταρία διατηρείται σε πολύ καλή και ασφαλή κατάσταση.
- Εξαιρετικός κύκλος ζωής έπειτα από 500 κύκλους, με την χωρητικότητα να είναι σε ποσοστό πάνω από το 95% της αρχικής.
- Ανθεκτική εκφόρτιση ακόμη και στα 0V.
- Επαναφορτίζεται αρκετά γρήγορα σε σχέση με άλλες μπαταρίες.
- Λόγω του φυσιολογικού κόστους της, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ποικιλία εφαρμογών. [30]

Οι κυριότεροι τύποι μπαταριών ιόντων λιθίου-σιδήρου-φωσφόρου παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.1 και έχουν να κάνουν με τη μορφή και το σχήμα του κελιού της μπαταρίας:



Σχήμα 4.1: Τύποι μπαταριών LiFePO₄ [31]

Τα κύρια μέρη των μπαταριών Λιθίου-Σιδήρου-Φωσφόρου (LiFePO_4), όπως και κάθε μπαταρίας, είναι η άνοδος, η κάθοδος, ο ηλεκτρολύτης, ο διαχωριστής και η μεταλλική θήκη της μπαταρίας.

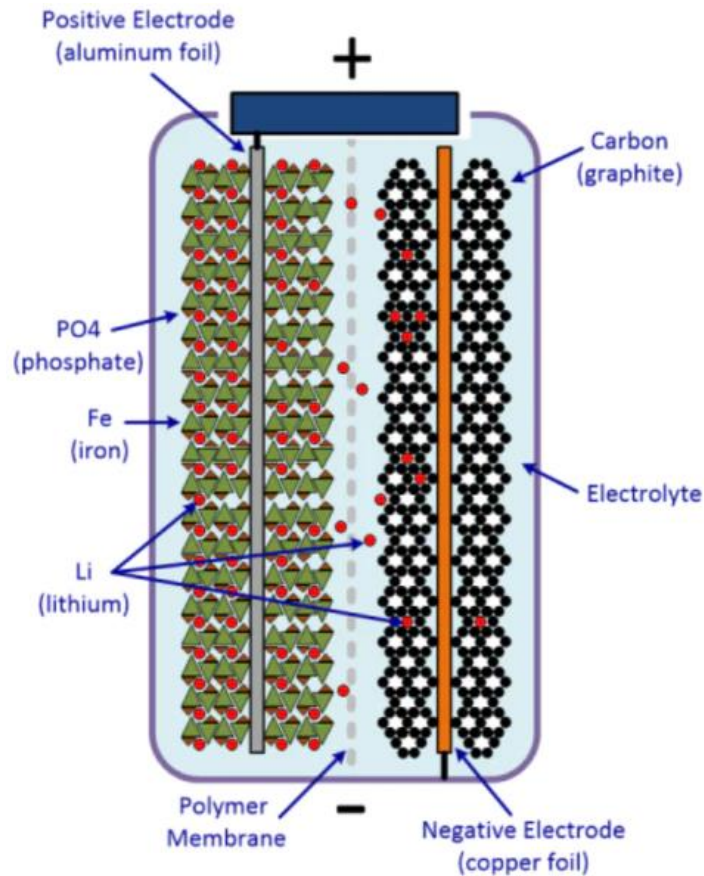


Σχήμα 4.2: Δομή μπαταριών LiFePO_4 ^[31]

Η κάθοδος (θετικό ηλεκτρόδιο) των μπαταριών αποτελείται από 90% φωσφορικό λίθιο-σίδηρο, 5% άνθρακα EBN-10-10 και 5% φθοριούχο πολυβινυλιδένιο (PVDF). Το θετικό ηλεκτρόδιο επιτυγχάνει τη μέγιστη χωρητικότητα όταν η μπαταρία φορτίζεται. Η κάθοδος όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.3, χρησιμοποιεί λίθιο – φωσφορικό - σίδηρο (LiFePO_4) ως καθοδικό υλικό και διαθέτει κάποια φύλλα αλουμινίου τα οποία λειτουργούν ως συλλέκτες ρεύματος. Τα φύλλα αλουμινίου είναι ιδανικά και αναντικατάστατα υλικά για τις μπαταρίες LiFePO_4 και είναι φτιαγμένα με ακρίβεια λεπτότητας $0.5\mu\text{m}$. Η άνοδος αποτελείται από γραφίτη ή από σκληρό άνθρακα ενώ διαθέτει φύλλα χαλκού τα οποία λειτουργούν και αυτά ως συλλέκτες ρεύματος και χρησιμοποιούνται λόγω της ηλεκτρικής αγωγιμότητάς τους και της λειτουργικότητάς τους. ^[30]

Ο ηλεκτρολύτης είναι πολύ σημαντικό μέρος της μπαταρίας παρέχοντας ιοντική αγωγιμότητα και δίνοντας την δυνατότητα στα κατιόντα λιθίου να μεταφερθούν ανάμεσα στα ηλεκτρόδια, καθώς δεν είναι αγωγίμα άμεσα μεταξύ τους. Οι ηλεκτρολύτες χωρίζονται σε υγρούς (υδατικοί και οργανικοί) και σε στερεούς (πολυμερή και κεραμικά). Ο ηλεκτρολύτης στις μπαταρίες LiFePO_4 είναι άλας του λιθίου, LiPF_6 και οργανικός διαλύτης(π.χ. ανθρακικό διμεθύλιο (DMC)). ^[31]

Οι διαχωριστές-μονωτές είναι φτιαγμένοι από μη υφασμένες ίνες υδροφιλούς πολυολεφίνης (C_2H_2n). Είναι πολυμερή πλαστικά που ανάλογα την μπαταρία και τη χρήση της προσαρμόζεται ανάλογα και η σκληρότητα κατά την κατασκευή των διαχωριστικών επιφανειών. Οι διαχωριστές είναι επίσης γνωστοί για τη διατήρηση της μοριακής τους δομής σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών [30].



Σχήμα 4.3: Σχηματική διάταξη μιας μπαταρίας $LiFePO_4$. [32]

4.2. Συντελεστής ασφαλείας στις μπαταρίες ιόντων φωσφορικού σιδήρου λιθίου

Η ασφάλεια των μπαταριών είναι ένα ζήτημα ζωτικής σημασίας για τη βιομηχανία μπαταριών λιθίου. Στις μπαταρίες μεγάλου μεγέθους τα προβλήματα ασφαλείας είναι πιο σοβαρά σε σύγκριση με τις μπαταρίες μικρού μεγέθους. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι οι μπαταρίες για ηλεκτρικά οχήματα θα είχαν μεγαλύτερο κίνδυνο να πιάσουν φωτιά ή να εκραγούν σε σύγκριση με τις μπαταρίες για φορητούς υπολογιστές και κινητά τηλέφωνα.

Όταν το φωσφορικό άλας χρησιμοποιείται ως υλικό καθόδου σε μια μπαταρία LFP, η μπαταρία αποκτά αρκετά μεγαλύτερη ασφάλεια. Τα φωσφορικά άλατα μπορούν να

αντέξουν τις υψηλές θερμοκρασίες και ως εκ τούτου είναι εξαιρετικά σταθερά σε συνθήκες υπερφόρτισης ή βραχυκυκλώματος. Αξίζει να σημειωθεί πως η φόρτιση μπαταριών ιόντων λιθίου σε κελιά άνω των $4,6 \text{ V}^{-1}$, κατά τη χρήση καθόδων από οξείδιο λιθίου και εύφλεκτα υγρά καθόδων ηλεκτρολυτών, μπορεί να οδηγήσει σε μη ασφαλή συμβάντα, πιθανώς λόγω εναπόθεσης λιθίου ή οξειδωσης διαλυτών σε αυτά τα υψηλά δυναμικά.

Τα φωσφορικά άλατα του σιδήρου - λιθίου μπορεί να είναι ασφαλέστερα, καθώς η πλήρης οξείδωση αυτού του υλικού συμβαίνει σε χαμηλότερη τάση (3.4V) και το προϊόν οξείδωσης του φωσφορικού σιδήρου λιθίου είναι ο φωσφορικός σίδηρος, που είναι αρκετά σταθερό υλικό, σύμφωνα με την αντίδραση:



Για να επιτευχθεί η ασφάλεια της μπαταρίας χωρίς να βασίζεται αποκλειστικά σε εξωτερικά ηλεκτρονικά συστήματα, έχουν χρησιμοποιηθεί για την παροχή προστασίας από υπερφόρτιση και βραχυκύκλωμα, εσωτερικά ηλεκτρονικά συστήματα που υπάρχουν μέσα στο κελί.

Στα συστήματα ισχύος των μπαταριών ιόντων λιθίου χρησιμοποιούνται συχνά διάφοροι μηχανισμοί προστασίας. Κυμαίνονται από εσωτερικούς διαχωριστές κελιών έως ασφάλειες και προσεκτικά ελεγχόμενους αλγόριθμους φόρτισης και παρακολούθησης. Ακόμα και έτσι όμως, υπάρχει ανάγκη για μια εγγενώς ασφαλή χημική σύσταση, όταν οι μπαταρίες πρέπει να ανταπεξέλθουν σε ακραίες και σκληρές συνθήκες. Αυτό είναι απαραίτητο, καθώς σε μια μπαταρία πάντα μπορούν να προκύψουν συνθήκες κατάχρησης, όπου οι διάφοροι μηχανισμοί ασφαλείας ενδέχεται να μην είναι σε θέση να αποτρέψουν κάποιο φαινόμενο ανεξέλεγκτης αύξησης της θερμότητας (thermal runaway)

Τα φωσφορικά άλατα χρησιμοποιούνται καθώς, δεν είναι ευάλωτα σε τέτοιου τύπου αύξηση της θερμότητας (thermal runaway) καθώς δεν καίγονται, ακόμα κι αν η μπαταρία χρησιμοποιηθεί καταχρηστικά. Επομένως, οι μπαταρίες ιόντων λιθίου που κατασκευάζονται από κάθοδο με φωσφορικά άλατα, είναι πολύ ασφαλέστερες σε σύγκριση με άλλες μπαταρίες ιόντων λιθίου. Παράλληλα, οι μπαταρίες που κατασκευάζονται από την τεχνολογία LiFePO_4 μεγάλη διάρκεια ζωής και δεν χρειάζονται συντήρηση.

Ακόμα, σε σύγκριση με άλλες μπαταρίες όπως οι LiCoO_2 , LiMn_2O_4 και $\text{Li}(\text{NiCo})\text{O}_2$, οι μπαταρίες LiFePO_4 είναι πολύ πιο φιλικές προς το περιβάλλον. Το θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας τους κυμαίνεται από $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ έως $70 \text{ }^\circ\text{C}$, ενώ παράλληλα δεν περιέχουν βαρέα μέταλλα και δεν παρουσιάζουν το φαινόμενο μνήμης όπως οι μπαταρίες νικελίου καδμίου

και νικελίου υδριδίου. Όπως συμπεραίνεται εύκολα λοιπόν, ένας συνδυασμός μηχανικών συσκευών ασφαλείας μαζί με τον καλό σχεδιασμό ηλεκτροδίων, μπορούν να μειώσουν σημαντικά, τον κίνδυνο πυρκαγιάς ή έκρηξης. ^[30].

4.3. Εφαρμογές

Οι LFP μπαταρίες έχουν ένα ευρύ φάσμα χαρακτηριστικών, το οποίο οφείλεται στο μεγάλο εύρος διαφορετικών μεγεθών μπαταριών που κατασκευάζονται. Κύριοι τομείς που χρησιμοποιούνται οι LFP μπαταρίες είναι:

1. Μεγάλα ηλεκτρικά οχήματα: λεωφορεία, ηλεκτρικά αυτοκίνητα, υβριδικά οχήματα και άλλα .
2. Ελαφρά ηλεκτρικά οχήματα: Ηλεκτρικά ποδήλατα, αυτοκινητάκια γκολφ, μικρά αυτοκίνητα, περονοφόρα ανυψωτικά μηχανήματα, αναπηρικά αμαξίδια κ.λπ.
3. Ηλεκτρικά εργαλεία: Μηχανές γκαζόν, ηλεκτρικά πριόνια, ηλεκτρικά τρυπάνια.
4. Παιχνίδια με τηλεχειρισμό: αυτοκίνητα, βάρκες, αεροπλάνα κ.λπ.
5. Εξοπλισμός αποθήκευσης αιολικής και ηλιακής ενέργειας
6. Προειδοποιητικά φώτα, UPS, λάμπες ανθρακωρύχων, φώτα έκτακτης ανάγκης κ.λπ.
7. Μικρός ιατρικός εξοπλισμός και φορητά όργανα
8. Φορητοί υπολογιστές, κινητά τηλέφωνα, βιντεοκάμερες, iPod κ.λπ.
9. Οι ελαφριές μπαταρίες ιόντων λιθίου χρησιμοποιούνται σε πολλά πρωτοπόρα ηλεκτρικά αυτοκίνητα, συμπεριλαμβανομένου του Tesla Roadster.
 - a. Για το συγκεκριμένο όχημα, απαιτούνται περίπου 3,5 ώρες για να φορτίσει πλήρως και αποτελείται από ιόντα λιθίου 6831, τα οποία ζυγίζουν μισό τόνο περίπου (1100 λίβρες).
 - b. Όταν αυτές οι μπαταρίες είναι πλήρως φορτισμένες, το όχημα μπορεί να καλύψει απόσταση μεγαλύτερη από 350 km (220 μίλια)^[29]

4.4. Σύστημα διάταξης μπαταριών

Ανάλογα με τις εφαρμογές των μπαταριών λιθίου, μεγάλος αριθμός κυψελών μπορεί να συνδεθεί σε σειρά για να αυξηθεί το εύρος τάσης τους ή διαφορετικά παράλληλα για να αυξηθεί η τρέχουσα χωρητικότητά τους. Κάθε μπαταρία όταν λειτουργεί σε σειρά έχει ελαφρώς διαφορετική χωρητικότητα λόγω των μικρών μεταβολών στην κατασκευή και των

περιβαλλοντικών συνθηκών. Μετά από αρκετούς κύκλους φόρτισης/εκφόρτισης, ένα μεμονωμένο κελί μπορεί να έχει χαμηλότερη απόδοση και χωρητικότητα, επομένως η χωρητικότητα ολόκληρης της μπαταρίας θα μειωθεί. Σε αυτό το πλαίσιο, το Σύστημα Διαχείρισης της Μπαταρίας (Managing Battery System) βοηθά στη διατήρηση της ισορροπίας των κελιών μιας συστοιχίας μπαταριών, κατανέμοντας ίση φόρτιση μεταξύ των κελιών, διατηρώντάς την ασφαλή, αξιόπιστη και αποδοτική. [17]

Η διαφορά δυναμικού μεταξύ κελιών που συνδέονται σε σειρά, μπορεί να προκληθεί από ανισορροπία φόρτισης, ανισορροπία συνολικής χωρητικότητας ή εσωτερική ανισορροπία αντίστασης. Μέσω της χρήσης κατάλληλων αλγορίθμων ελέγχου που βασίζονται σε μικροεπεξεργαστή, τα συστήματα διαχείρισης μπαταριών προσφέρουν ακριβή μέτρηση και εκτίμηση της κατάστασης φόρτισης, του βάθους εκφόρτισης, της κατάστασης υγείας και προστασία από υπερφόρτιση και βαθιά εκφόρτιση, η οποία με τη σειρά της διατηρεί κάθε στοιχείο της μπαταρίας εντός του εύρους ασφαλούς λειτουργίας της. [32]



Εικόνα 4.1: Κελιά LFP συνδεδεμένα σε σειρά και παράλληλα. [33]

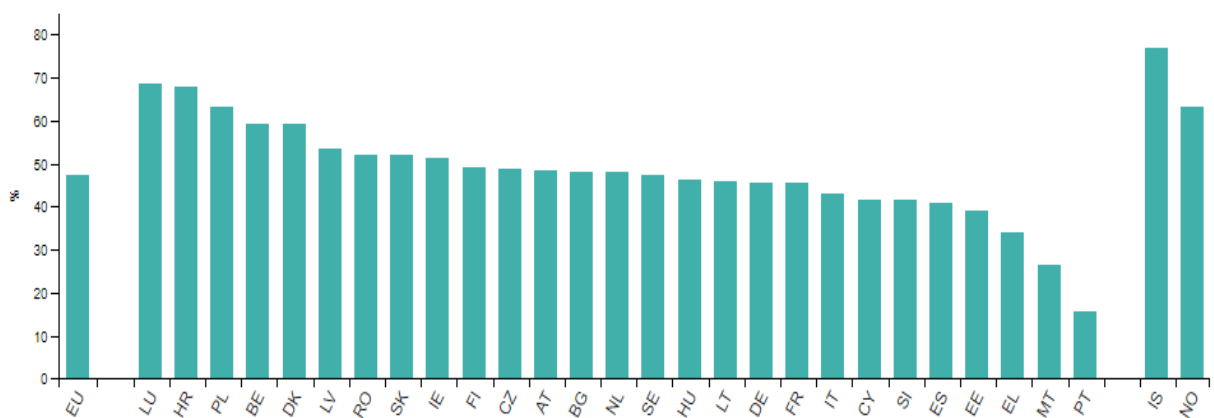
5. ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ

5.1. Γενικά

Η ανακύκλωση μπαταριών είναι μια δραστηριότητα που στοχεύει στη μείωση του αριθμού των μπαταριών που απορρίπτονται ως αστικά στερεά απόβλητα. Οι μπαταρίες περιέχουν μια σειρά από βαρέα μέταλλα και τοξικές χημικές ουσίες και η απόρριψή τους με την διαδικασία που ακολουθείται για τα συνηθισμένα οικιακά απορρίμματα, έχει εγείρει ανησυχίες σχετικά με τη ρύπανση του εδάφους και των υδάτων.

Οι περισσότεροι τύποι μπαταριών μπορούν να ανακυκλωθούν. Ωστόσο, ορισμένες μπαταρίες ανακυκλώνονται πιο εύκολα από άλλες, όπως οι μπαταρίες μολύβδου-οξέος που τοποθετούνται κυρίως σε αυτοκίνητα (σχεδόν το 90% αυτών ανακυκλώνονται) καθώς επίσης και οι κομβιόσχημες μπαταρίες τύπου κουμπιά (λόγω της αξίας και της τοξικότητας των χημικών τους). Οι επαναφορτιζόμενες με νικέλιο-κάδμιο (Ni-Cd), υδρίδιο μετάλλου νικελίου (Ni-MH), ιόντα λιθίου (Li-ion) και νικέλιο-ψευδάργυρο (Ni-Zn), μπορούν επίσης να ανακυκλωθούν.

Οι αλκαλικές μπαταρίες μιας χρήσης αποτελούν τη συντριπτική πλειονότητα της χρήσης μπαταριών από τους καταναλωτές, αλλά προς το παρόν δεν υπάρχει επιλογή ανακύκλωσης με βιώσιμο κόστος. Συγκεκριμένα, διάφορες έρευνες γύρω από την ανακύκλωση αλκαλικών μπαταριών στην Ευρώπη, έδειξε πως υπάρχει περιβαλλοντικό όφελος από την ανακύκλωση τους, αλλά με σημαντικό κόστος αναλογικά. ^[34]



Σχήμα 5.1: Ποσοστό μπαταριών και συσσωρευτών ρεύματος που συλλέχθηκαν ανά χώρα, 2020^[35].

5.2. Ανακύκλωση μπαταριών ιόντων λιθίου

Ιστορικά, έχουν επιχειρηθεί μόνο μικρές ποσότητες ανακύκλωσης λιθίου. Το Περιβαλλοντικό

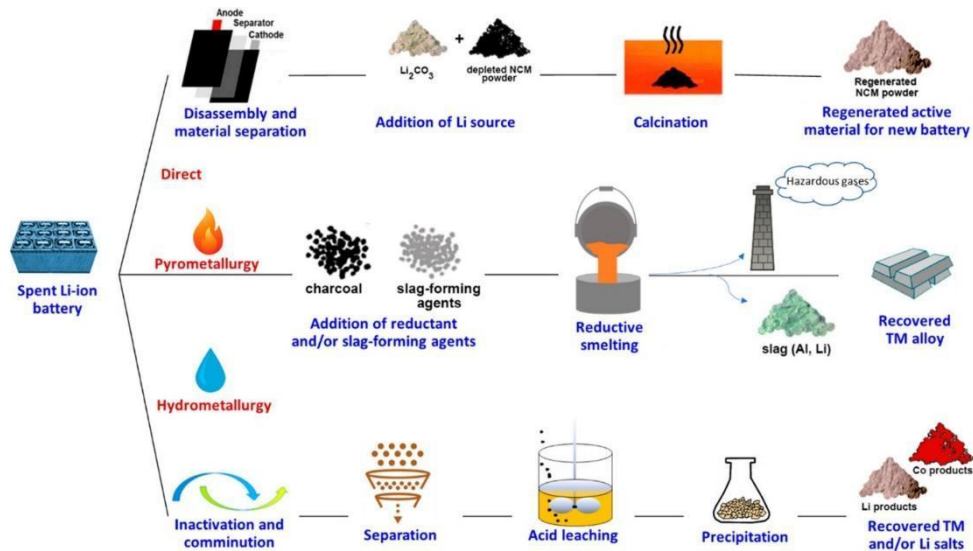
Πρόγραμμα των Ηνωμένων Εθνών εκτίμησε ότι το ποσοστό ανακύκλωσης του λιθίου το 2011 θα ήταν μικρότερο από 1%. Ωστόσο, οι μπαταρίες λιθίου αρχίσαν να ανακυκλώνονται ραγδαία πρόσφατα καθώς η αναπτυσσόμενη αγορά τους δημιούργησε νέους κανονισμούς για την ανακύκλωση τους.

Στην Ευρώπη, τα κράτη μέλη αναγκάστηκαν να συλλέξουν το 25% μπαταριών λίθιου 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. ^[36]

Για την ανακύκλωση των μπαταριών εφαρμόζονται δύο γενικοί τύποι διεργασιών:

1. Φυσικές-Μηχανικές (αποσυναρμολόγηση, θραύση, κοσκίνιση, μαγνητικός διαχωρισμός, έκπλυση, θερμική προκατεργασία) Direct Recycling
2. Χημικές (Πυρομεταλλουργικές διαδικασίες, Υδρομεταλλουργικές διαδικασίες (εκχύλιση, διαχωρισμός, εξαγωγή/ανάκτηση, χημική/ηλεκτροχημική καταβύθιση)



Σχήμα 5.2: Τρεις διαφορετικές διαδικασίες ανακύκλωσης μπαταριών ιόντων λιθίου [37]

Στάδια Προκατεργασίας:

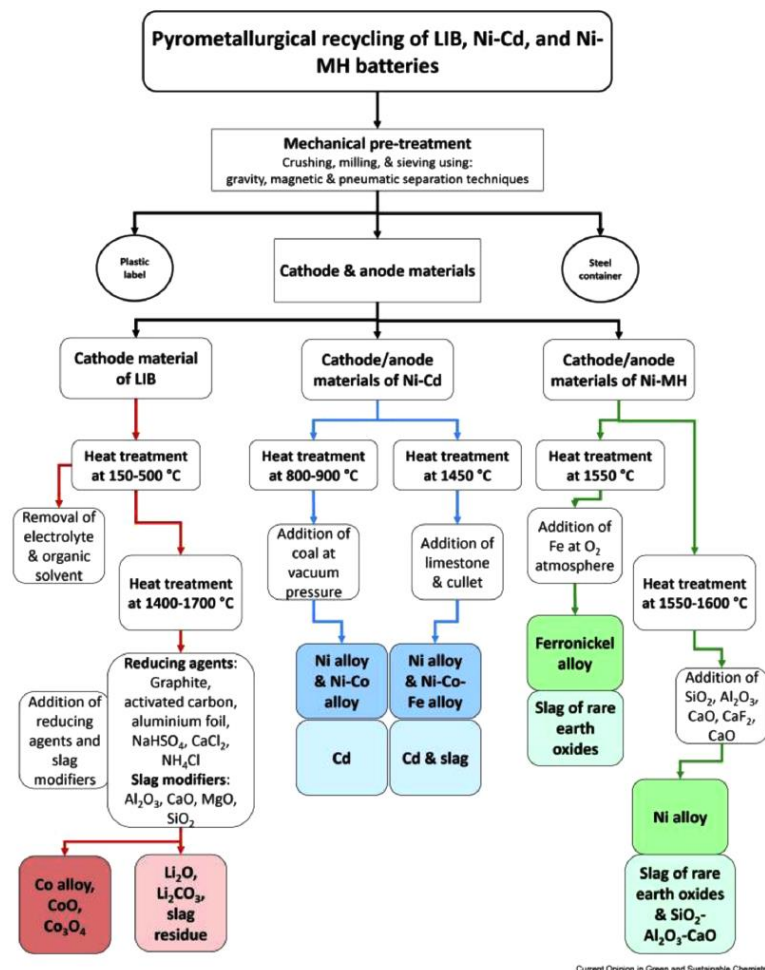
1. Αποσυναρμολόγηση
2. Διαχωρισμός επιμέρους τμημάτων με βάση τη χημική τους σύσταση
3. Αποφόρτιση
4. Θραύση και τεμαχισμός μέσα σε διαλύτη ή σε περιβάλλον κενού (τα βήματα αυτά ακολουθούνται συνήθως από λειοτρίβηση και κοσκίνηση με σκοπό την αποδέσμευση υλικών)
5. Διαχωρισμός των υλικών (μαγνητικός ή ηλεκτροστατικός διαχωρισμός, αεροταξινόμηση, βαρυτομετρικές μέθοδοι, επίπλευση και λοιπά)
6. Ανάκτηση του ηλεκτρολύτη
7. Διαχωρισμός του συνδετικού υλικού (PVDF)
8. Θερμική επεξεργασία
9. Έκπλυση

Η ανακύκλωση μπορεί να επιτευχθεί:

- Πυρομεταλλουργικά
- Υδρομεταλλουργικά
- Direct Recycling (Άμεση ανακύκλωση)

5.2.1. Πυρομεταλλουργική προσέγγιση ανακύκλωσης μπαταριών ιόντων λιθίου

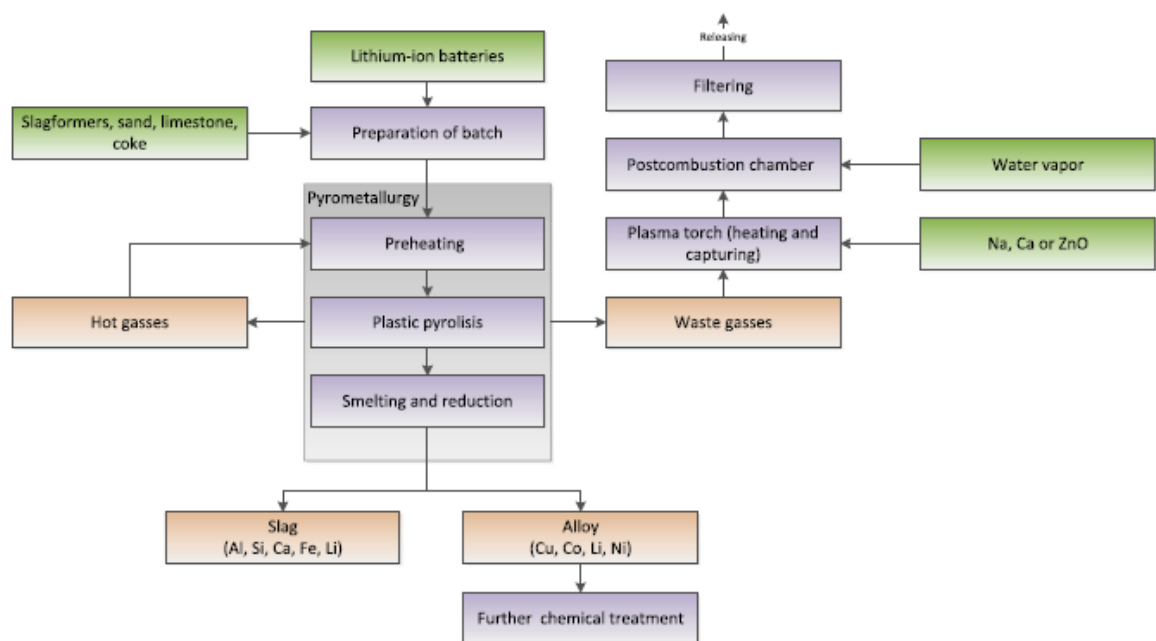
Η πυρομεταλλουργική επεξεργασία των χρησιμοποιημένων μπαταριών ιόντων λιθίου στοχεύει στην ανάκτηση κυρίως Co, Ni, Mn, Fe και Cu. Πυρομεταλλουργικές διεργασίες χρησιμοποιούνται για τη διαδοχική απομάκρυνση ηλεκτρολύτη (περίπου στους 300°C) και οργανικής ύλης (περίπου στους 700°C), ενώ η αναγωγή και η αναγωγική τήξη του υπόλοιπου υλικού πραγματοποιούνται στους 800-900°C. και 1450-1550°C, αντίστοιχα (Σχήμα 5.3). Τα τελικά προϊόντα της πυρομεταλλουργικής επεξεργασίας, σύμφωνα με κάθε συγκεκριμένη μεθοδολογία, είναι τα κράματα Co-Ni, Fe-Ni, Co-Fe-Ni. Το λίθιο συνήθως χάνεται στη σκωρία και απαιτείται ένα περαιτέρω υδρομεταλλουργικό βήμα για την ανάκτησή του^[38]. Ωστόσο, σε ορισμένες περιπτώσεις, έχει αναφερθεί η αναγέννηση μερών καθόδου μέσω μεθόδων φιλικών προς το περιβάλλον^{[39][40]}. Το κύριο πλεονέκτημα των πυρομεταλλουργικών διεργασιών είναι η απλότητα λειτουργίας και αναβάθμισής τους.



Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry

Σχήμα 5.3: Γενικευμένο διάγραμμα ροής πυρομεταλλουργικής προσέγγισης ανακύκλωσης μπαταριών ιόντων λιθίου για την ανάκτηση Co, Ni, Mn, Fe και Cu (το Li δε μπορεί να ανακτηθεί πυρομεταλλουργικά)

Υπάρχει σχετικά μικρός κίνδυνος ασφάλειας σε αυτή τη διαδικασία, καθώς τα κελιά και τα «πακέτα» των μπαταριών οδηγούνται σε ακραίες θερμοκρασίες με ένα αναγωγικό για την ανάκτηση μετάλλων, τα φύλλα αλουμινίου από τις καθόδους και η συσκευασία συμβάλλουν σημαντικά σε αυτήν την κατεύθυνση, επομένως οι κίνδυνοι περιορίζονται στην επεξεργασία. Επιπλέον, η καύση των ηλεκτρολυτών και των πλαστικών είναι εξώθερμη και μειώνει την κατανάλωση ενέργειας που απαιτείται για τη διαδικασία. Από αυτό προκύπτει ότι στην πυρομεταλλουργική διεργασία, συνήθως δεν λαμβάνεται υπόψη η ανάκτηση των ηλεκτρολυτών και των πλαστικών (περίπου 40-50 τοις εκατό του βάρους της μπαταρίας) ή άλλων συστατικών όπως τα άλατα λιθίου. Παρά τα περιβαλλοντικά μειονεκτήματα (όπως η παραγωγή τοξικών αερίων, τα οποία πρέπει να δεσμευτούν και η απαίτηση για υδρομεταλλουργική μετεπεξεργασία), το υψηλό ενεργειακό κόστος και ο περιορισμένος αριθμός υλικών που ανακτώνται, αυτή παραμένει μια συνήθης διαδικασία για την εξαγωγή υψηλής αξίας μετάλλων μετάπτωσης όπως το κοβάλτιο και το νικέλιο^[41].

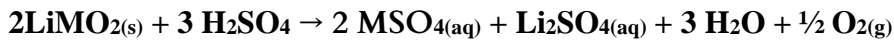


Σχήμα 5.4: Βιομηχανική εφαρμογή πυρομεταλλουργικής τεχνολογίας ανακύκλωσης μπαταριών της εταιρείας ^[42]

5.2.2. Υδρομεταλλουργική προσέγγιση ανακύκλωσης μπαταριών ιόντων λιθίου

- Εκχύλιση με Θειικό Οξύ (H_2SO_4)

Η εκχύλιση με θειικό οξύ περιλαμβάνει τις παρακάτω αντιδράσεις οι οποίες είναι για καθοδικά υλικά που βασίζονται στα ιόντα λιθίου με Co, Ni, και Mn :



όπου M είναι το Co, Ni, ή Mn ^[43]

Το πιο δημοφιλές αναγωγικό μέσο είναι το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2), το οποίο αντιδρά με το καθοδικό υλικό ως εξής:



- ❖ Η παρουσία του αναγωγικού μέσου είναι απαραίτητη για την κινητική της εκχύλισης
- ❖ Από όλα τα αναγωγικά μέσα, το H_2O_2 εμφανίζεται να είναι το πιο αποδοτικό, ενώ ακολουθούν η γλυκόζη και τα σουλφίδια
- ❖ Η διάσπαση ή η διάλυση του συνδετικού υλικού PVDF δεν είναι απαραίτητη προϋπόθεση για μία επιτυχή εκχύλιση

Καθαρισμός του διαλύματος και εξαγωγή των μετάλλων

- ✓ Ακαθαρσίες όπως διαλυτός Fe, Al, Cu μπορούν γενικά να καταβυθιστούν αρχικά ως υδροξείδια
- ✓ Το κοβάλτιο μπορεί επίσης να καταβυθιστεί ως οξαλικό κοβάλτιο πριν τη διαδικασία του καθαρισμού του διαλύματος χρησιμοποιώντας οξαλικό αμμώνιο
- ✓ Εξαγωγή με οργανικούς διαλύτες μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για το διαχωρισμό Co(II), Ni(II), Mn(II), και Li(I) από το καθένα χρησιμοποιώντας PC-88A, Cyanex 272, P507 ή D2EHPA
- ✓ Μέθοδοι συγκαταβύθισης του Co(II), Ni(II), και Mn(II) μαζί με την υδροθερμική κρυστάλλωση συνδυασμένη με πυροσυσσωμάτωση και κατάλληλες ρυθμίσεις των

συγκεντρώσεων των πρόδρομων ουσιών μπορεί να οδηγήσει σε αναγέννηση του καθοδικού υλικού (NMC)

- ✓ Η ηλεκτρόλυση είναι μία συνήθης τεχνική για εναπόθεση σε μεταλλική μορφή κοβαλτίου και νικελίου ή ηλεκτρολυτικού διοξειδίου του μαγγανίου (EMD)
- ✓ Το λίθιο ανακτάται τις περισσότερες φορές με τη μορφή ανθρακικού λιθίου ($\text{Li}_2\text{CO}_{3(s)}$)^[44]
- Εκχύλιση με Υδροχλωρικό οξύ

Η αντίδραση διαλυτοποίησης περιλαμβάνει αναγωγή των μετάλλων μετάπτωσης (εμφανίζονται ως M(III) ή M(II) στις αντιδράσεις) ως την καθοδική αντίδραση και ηλεκτρολυτική παραγωγή στοιχειακού οξυγόνου ως την ανοδική αντίδραση



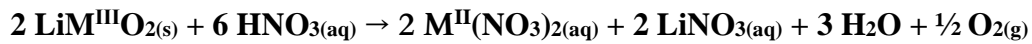
Μία τροποποιημένη αντίδραση περιλαμβάνει την ηλεκτρολυτική παραγωγή αερίου χλωρίου ως ανοδική αντίδραση:



Το αναγωγικό μέσο δεν είναι απαραίτητο

- ✓ Η ανάκτηση των πολύτιμων στοιχείων στην εκχύλιση με υδροχλωρικό μπορεί να επιτευχθεί με την καταβύθιση τους ως υδροξείδια ή ανθρακικά
- ✓ Η ηλεκτρόλυση ή η ηλεκτρανάκτηση μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μέθοδοι ανάκτησης και καθαρισμού
- ✓ Ο οργανικός διαλύτης PC-88A προσφέρει πολύ καλή εκλεκτικότητα για το κοβάλτιο έναντι του λιθίου
- ✓ Καταβύθιση λιθίου με τη μορφή ανθρακικού λιθίου ($\text{Li}_2\text{CO}_{3(s)}$)
- ✓ Ένα πλεονέκτημα της εκχύλισης με υδροχλωρικό οξύ έναντι της εκχύλισης με θειικό είναι η μεγαλύτερη εμπορική αξία του παραπροϊόντος του άλατος που προκύπτει από τη διαχείριση των υγρών αποβλήτων (χλωριούχο νάτριο) ^[43]
- Εκχύλιση με νιτρικό οξύ

Η εκχύλιση με νιτρικό οξύ όπως προτάθηκε από τους Zheng et al (2014) έχει ως εξής,



Παρόλα αυτά μπορεί να τεθεί υπό αμφισβήτηση αν αναλογιστεί κανείς τον οξειδωτικό χαρακτήρα του νιτρικού οξέος.

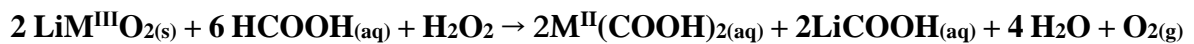
Το λίθιο και το μαγγάνιο μπορούν να ανακτηθούν από τις μπαταρίες ιόντων λιθίου (που έχει παρέλθει το τέλος ζωής τους) με νιτρικό οξύ χωρίς την προσθήκη αναγωγικού μέσου με το κοβάλτιο, το νικέλιο και το σίδηρο να παραμένουν στο στερεό υπόλειμμα, ενώ το υδροξείδιο του μαγγανίου καταβυθίζεται από το κυοφορύν διάλυμα της εκχύλισης με την προσθήκη καυστικού νατρίου. Η προσθήκη αναγωγικού μέσου βοηθάει στην εξαγωγή του κοβαλτίου και του νικελίου, με το υπεροξείδιο του υδρογόνου να είναι το πιο δημοφιλές αναγωγικό. [44]

- ✓ Η ανάκτηση των στοιχείων προς εκμετάλλευση από την εκχύλιση με νιτρικό οξύ γίνεται με διαδικασίες καταβύθισης ή συγκαταβύθισης.
- ✓ Συγκαταβύθιση πρόδρομων ουσιών για τη σύνθεση $\text{CoFe}_2\text{O}_4(\text{s})$ με χλωριούχο σίδηρο, υδροξείδιο του αμμωνίου και οξικό αμμώνιο
- ✓ Ηλεκτρολυτική απόθεση κοβαλτίου από την εκχύλιση με νιτρικό οξύ
- Άλλα ανόργανα οξέα ή αλκαλικά αντιδραστήρια^{[45][46]}
 - ❖ Φωσφορικό οξύ
 - ✓ Η γλυκόζη και το υπεροξείδιο του υδρογόνου χρησιμοποιούνται ως αναγωγικά μέσα
 - ✓ Αποτελεσματικότητα εκχύλισης κοντά στο 100% για Λίθιο και Κοβάλτιο
 - ✓ Ανάκτηση του κοβαλτίου ως $\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{s})$ με τη χρήση οξαλικού οξέος
- Εκχύλιση με οργανικά αντιδραστήρια

Μεγάλη εκλεκτικότητα άλλα πιο ακριβή τεχνική από την εκχύλιση με ανόργανα αντιδραστήρια

❖ Κιτρικό οξύ^[47]

Σχεδόν 100% εξαγωγή Li και Co σε λιγότερο από 20 λεπτά στους 60°C



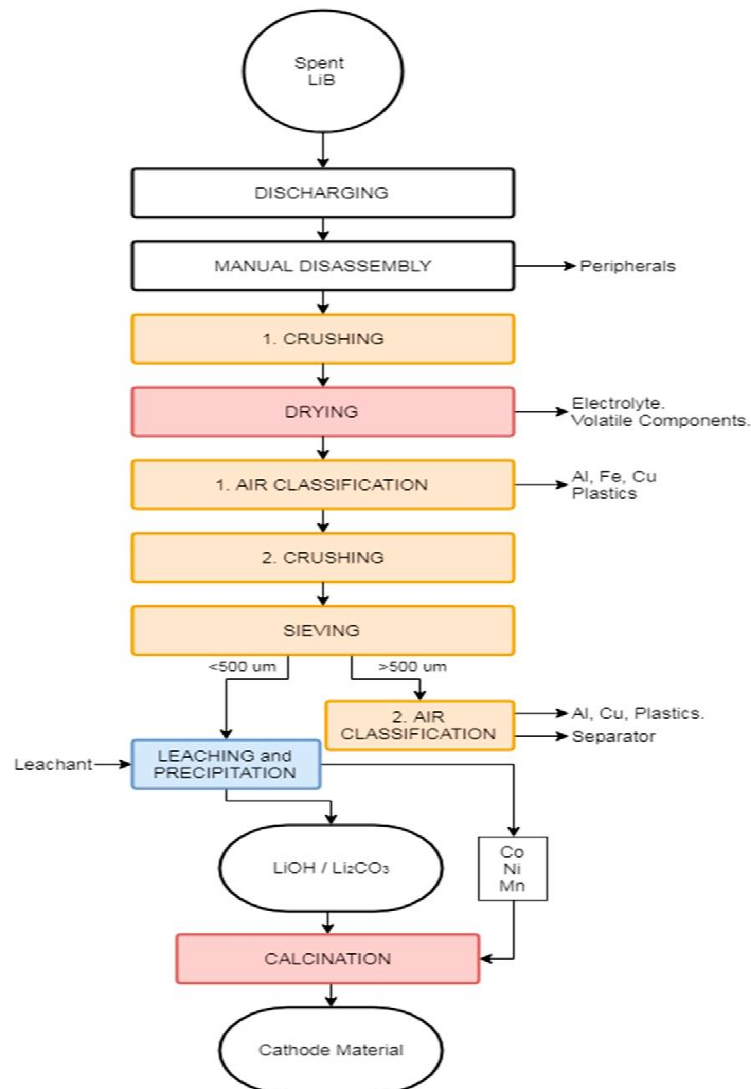
- Βιοεκχύλιση

Ήπια όξινα απόβλητα και χαμηλά επίπεδα βλαβερών αερίων.

Η βιοεκχύλιση είναι μία φιλική προς το περιβάλλον διαδικασία, έχει χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις, λιγότερες εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου, χαμηλά λειτουργικά κόστη, χαμηλά επίπεδα κινδύνου κατά τη διαδικασία.

Οι μικροοργανισμοί που χρησιμοποιούνται μπορούν να ταξινομηθούν ως εξής:

Χημειολιθότροφοι, ετερότροφοι και προαιρετικά ετερότροφοι και με βάση τη θερμοκρασία μεταβολισμού τους σε μεσόφιλα (<40°C), μέτρια θερμοφιλα (45-70°C) και θερμοφιλα (>70°C)^[48]



Σχήμα 5.5: Η βιομηχανική εφαρμογή ανακύκλωσης μπαταριών ιόντων λιθίου της εταιρείας Lithorec^[49]

5.2.3. Direct Recycling (Άμεση ανακύκλωση)

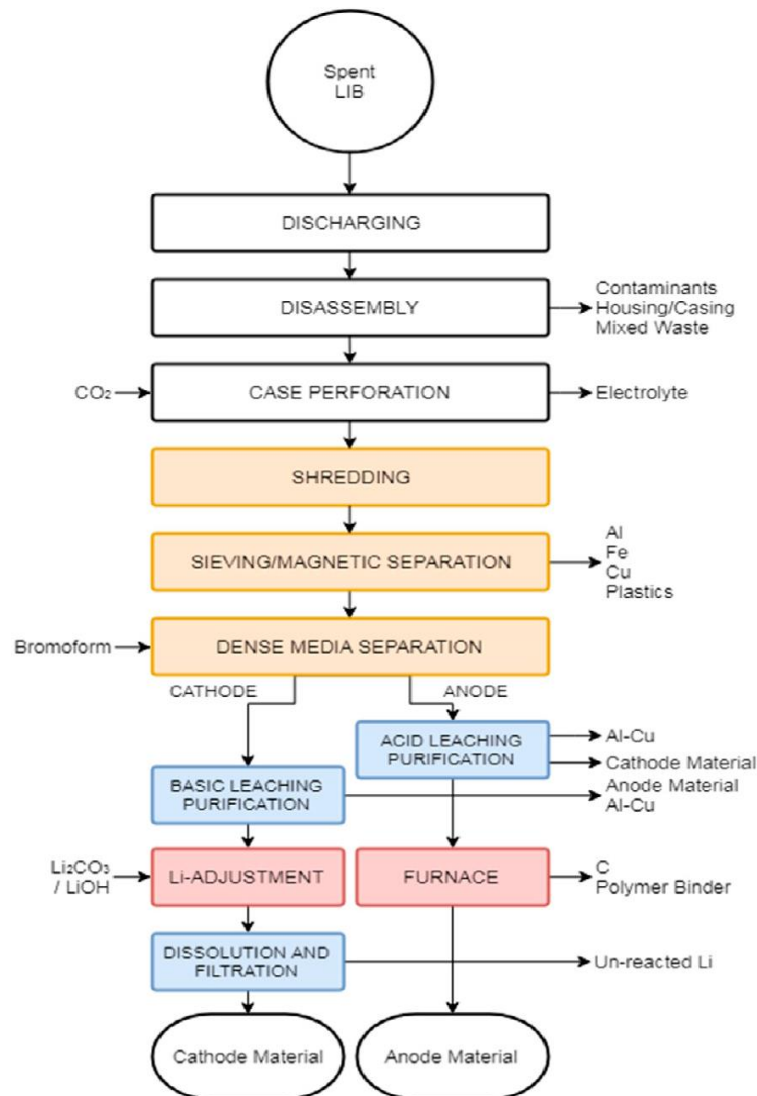
Η αφαίρεση του υλικού καθόδου ή ανόδου από το ηλεκτρόδιο για επαναχρησιμοποίηση σε ανακατασκευασμένη LIB είναι γνωστή ως άμεση ανακύκλωση. Κααρχάς, τα μικτά υλικά καθόδου μετάλλου-οξειδίου μπορούν να επανενσωματωθούν σε ένα νέο ηλεκτρόδιο καθόδου με ελάχιστες αλλαγές στην κρυσταλλική μορφολογία του ενεργού υλικού. Γενικά, αυτό θα απαιτήσει την αναπλήρωση της περιεκτικότητας σε λίθιο για να αντισταθμιστούν οι απώλειες λόγω υποβάθμισης του υλικού κατά τη χρήση της μπαταρίας και επειδή τα υλικά ενδέχεται να μην ανακτηθούν από τις μπαταρίες σε πλήρως αποφορτισμένη κατάσταση με το λίθιο εξολοκλήρου στις καθόδους. Μέχρι στιγμής, οι εργασίες σε αυτόν τον τομέα έχουν επικεντρωθεί κυρίως σε μπαταρίες φορητών υπολογιστών και κινητών τηλεφώνων, ως

αποτέλεσμα των μεγαλύτερων ποσοτήτων αυτών που διατίθενται για ανακύκλωση. Οι κάθοδοι, που ελήφθησαν μετά την αποσυναρμολόγηση των χρησιμοποιημένων μπαταριών, εμποτίστηκαν σε NMP πριν υποβληθούν σε κατεργασία με υπερήχους. Οι σκόνες είτε αναδημιουργήθηκαν μέσω απλής σύνθεσης στερεάς κατάστασης με την εκ νέου προσθήκη Li_2CO_3 είτε υποβλήθηκαν σε επεξεργασία υδροθερμικά με διάλυμα που περιείχε $\text{LiOH/Li}_2\text{SO}_4$ πριν από την ανόπτηση.

Για καθόδους υψηλής περιεκτικότητας σε κοβάλτιο, όπως το οξειδίο του κοβαλτίου λιθίου (LCO), οι συμβατικές διεργασίες πυρομεταλλουργικής ή υδρομεταλλουργικής ανακύκλωσης μπορούν να ανακτήσουν περίπου το 70% της τιμής της καθόδου. Ωστόσο, για άλλες καθόδους που δεν είναι τόσο πλούσιες σε κοβάλτιο, το ποσοστό αυτό μειώνεται σημαντικά. Καθώς η άμεση ανακύκλωση αποφεύγει τα μακρά και δαπανηρά στάδια καθαρισμού, θα μπορούσε να είναι ιδιαίτερα επωφελής για καθόδους χαμηλότερης αξίας όπως LiMn_2O_4 και LiFePO_4 , όπου η παραγωγή των οξειδίων της καθόδου είναι ο κύριος παράγοντας που καθορίζει το κόστος καθόδου και το αποτύπωμα διοξειδίου του άνθρακα. Η άμεση ανακύκλωση έχει επίσης το πλεονέκτημα ότι, καταρχήν, όλα τα συστατικά των μπαταριών μπορούν να ανακτηθούν και να επαναχρησιμοποιηθούν μετά από περαιτέρω επεξεργασία (με εξαίρεση τους διαχωριστές).

Παρά τα πιθανά πλεονεκτήματα της άμεσης ανακύκλωσης, ωστόσο, παραμένουν σημαντικά εμπόδια που πρέπει να ξεπεραστούν προτού καταστεί βιώσιμη πρακτική. Η αποτελεσματικότητα των διαδικασιών άμεσης ανακύκλωσης συσχετίζεται με την κατάσταση της υγείας της μπαταρίας και μπορεί να μην είναι επωφελής όταν η κατάσταση φόρτισης είναι χαμηλή. Υπάρχουν επίσης πιθανά προβλήματα με την ευελιξία αυτών των διαδικασιών για το χειρισμό οξειδίων μετάλλων διαφορετικών συνθέσεων. Για μέγιστη απόδοση, οι διαδικασίες άμεσης ανακύκλωσης πρέπει να προσαρμόζονται σε συγκεκριμένες συνθέσεις καθόδου, απαιτώντας διαφορετικές διεργασίες για διαφορετικά υλικά καθόδου. Η άμεση ανακύκλωση μπορεί να δυσκολευτεί να φιλοξενήσει πρώτες ύλες άγνωστης ή κακώς χαρακτηρισμένης προέλευσης και θα υπάρξει εμπορική απροθυμία για επαναχρησιμοποίηση υλικού εάν επηρεαστεί η ποιότητα του προϊόντος. Η διαδικασία άμεσης ανακύκλωσης για επικαλύψεις καθόδου είναι επίσης πολύ ευαίσθητη στην επιμόλυνση από άλλα μέταλλα, όπως το αλουμίνιο, που έχει ως αποτέλεσμα κακή ηλεκτροχημική απόδοση. Συγκεκριμένα, μέθοδοι ανάκτησης υλικών για περαιτέρω φυσικό ή χημικό διαχωρισμό που περιλαμβάνουν υψηλό βαθμό θρυμματισμού σχηματίζουν λεπτά σωματίδια Al και Cu, τα οποία είναι δύσκολο να διαχωριστούν από τις επικαλύψεις

ηλεκτροδίων. Για το λόγο αυτό, οι διαδικασίες που δεν καταπονούν μηχανικά τα φύλλα ηλεκτροδίων ευνοούνται στην άμεση ανακύκλωση και ο διαχωρισμός των ρευμάτων των υλικών πριν από τη μηχανική διαλογή είναι προτιμότερος. Ωστόσο, οι μέθοδοι αφαίρεσης του συνδετικού υλικού - τυπικά πυρόλυση ή διάλυση - παρουσιάζουν περαιτέρω προκλήσεις, όπως η παραγωγή επικίνδυνων παραπροϊόντων όπως το HF από την πυρόλυση του συνδετικού PVDF ή η χρήση του εξαιρετικά τοξικού NMP ως διαλύτη για διάλυση. Η πιθανότητα ανεπιθύμητης αντίδρασης του συνδετικού PVDF με το υλικό της καθόδου φαίνεται να είναι μια αξιοσημείωτη παράλειψη στη βιβλιογραφία ανακύκλωσης, παρά την αυξανόμενη έρευνα που δείχνει ότι το PVDF είναι ένα εξαιρετικό αντιδραστήριο φθορίωσης χαμηλής θερμοκρασίας για οξείδια μετάλλων. Επιπλέον, πρόσφατη έρευνα υποδηλώνει ότι ένας ορισμένος βαθμός αντίδρασης μπορεί να συμβεί με την κάθοδο ακόμη και υπό συνθήκες κανονικής λειτουργίας των κελιών^[41].



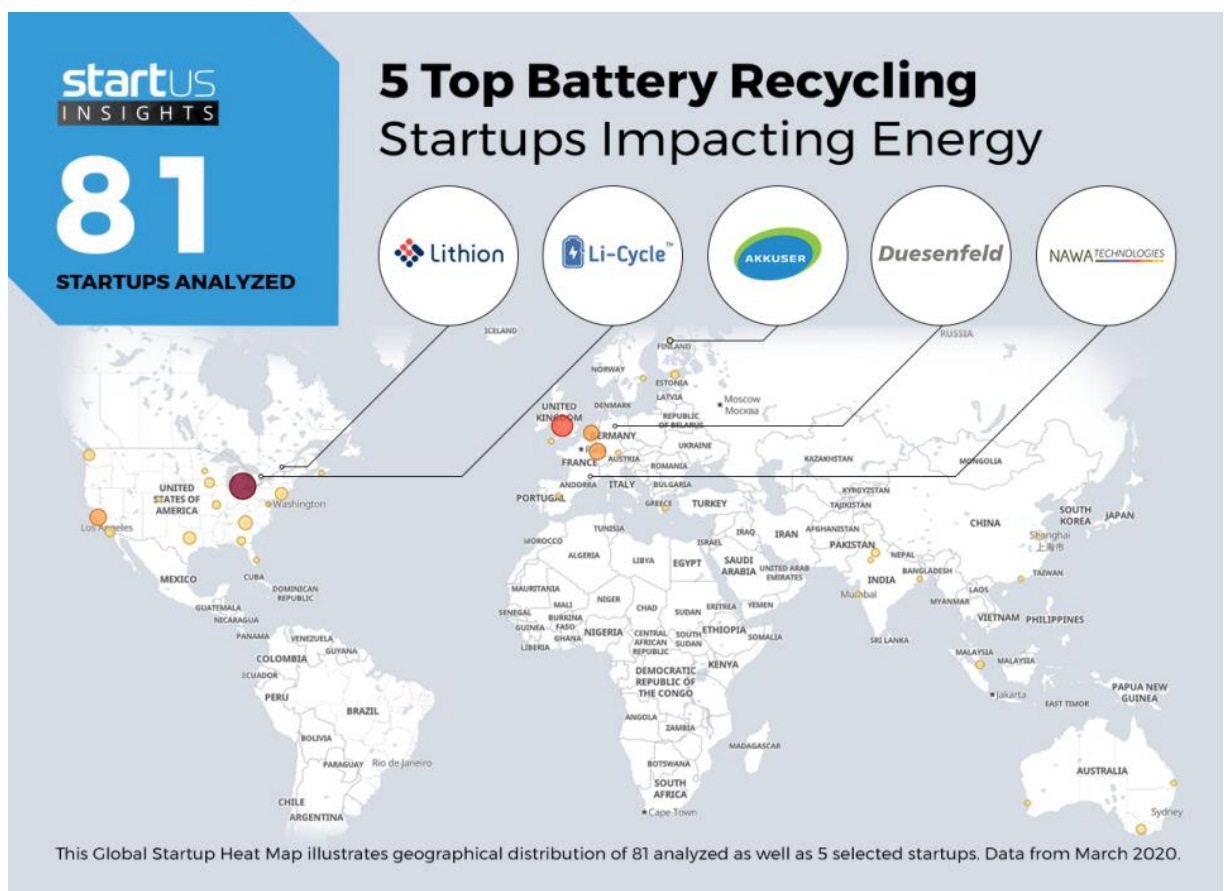
Σχήμα 5.6: Βιομηχανική εφαρμογή της άμεσης ανακύκλωσης (Direct Recycling) από την εταιρεία OnTo^[49]

5.3. Οι πιο σημαντικές Startups ανακύκλωσης μπαταριών

Στην Εικόνα 5.1, παρουσιάζονται οι πέντε πιο σημαντικές startup εταιρείες επεξεργασίας και ανακύκλωσης μπαταριών, κυρίως ιόντων λιθίου. Αναλυτικά αυτές είναι:

- ♦ Li-Cycle: Startup εταιρεία από τον Καναδά η οποία χρησιμοποιεί ένα συνδυασμό μηχανικής μείωσης μεγέθους και υδρομεταλλουργικές τεχνικές για ανάκτηση μετάλλων από μπαταρίες ιόντων λιθίου.
- ♦ Lithion Recycling: Με έδρα τον Καναδά έχει αναπτύξει μια μέθοδο ανάκτησης στοιχείων από μπαταρίες ιόντων λιθίου σε ποσοστό έως 95% και αναπαράγει υλικά με υψηλή καθαρότητα.

- ♦ AkkuSer: εταιρεία από την Φιλανδία, η οποία ανακυκλώνει μπαταρίες και παράγει καθαρό, ασφαλές, και βιώσιμο μόλυβδο. Επίσης, διαθέτει υψηλή απόδοση ανακύκλωσης καθώς ανακτά πάνω από το 50% από τα υλικά της μπαταρίας
- ♦ NAWA Technologies: Εταιρεία από την Γαλλία η οποία κάνει βιοεγκυλίσεις στα απόβλητα των μπαταριών αναλόγως από την χημική τους σύσταση.
- ♦ Duesenfeld: Με έδρα την Γερμανία, κάνει ένα συνδυασμό μηχανικών και θερμοδυναμικών κατεργασιών με σκοπό να εξοικονομήσει ενέργεια και να ανακυκλώσει πολύτιμα στοιχεία από τις μπαταρίες [50].



Εικόνα 5.1: Πέντε βασικές εταιρείες ανακύκλωσης μπαταριών [50]

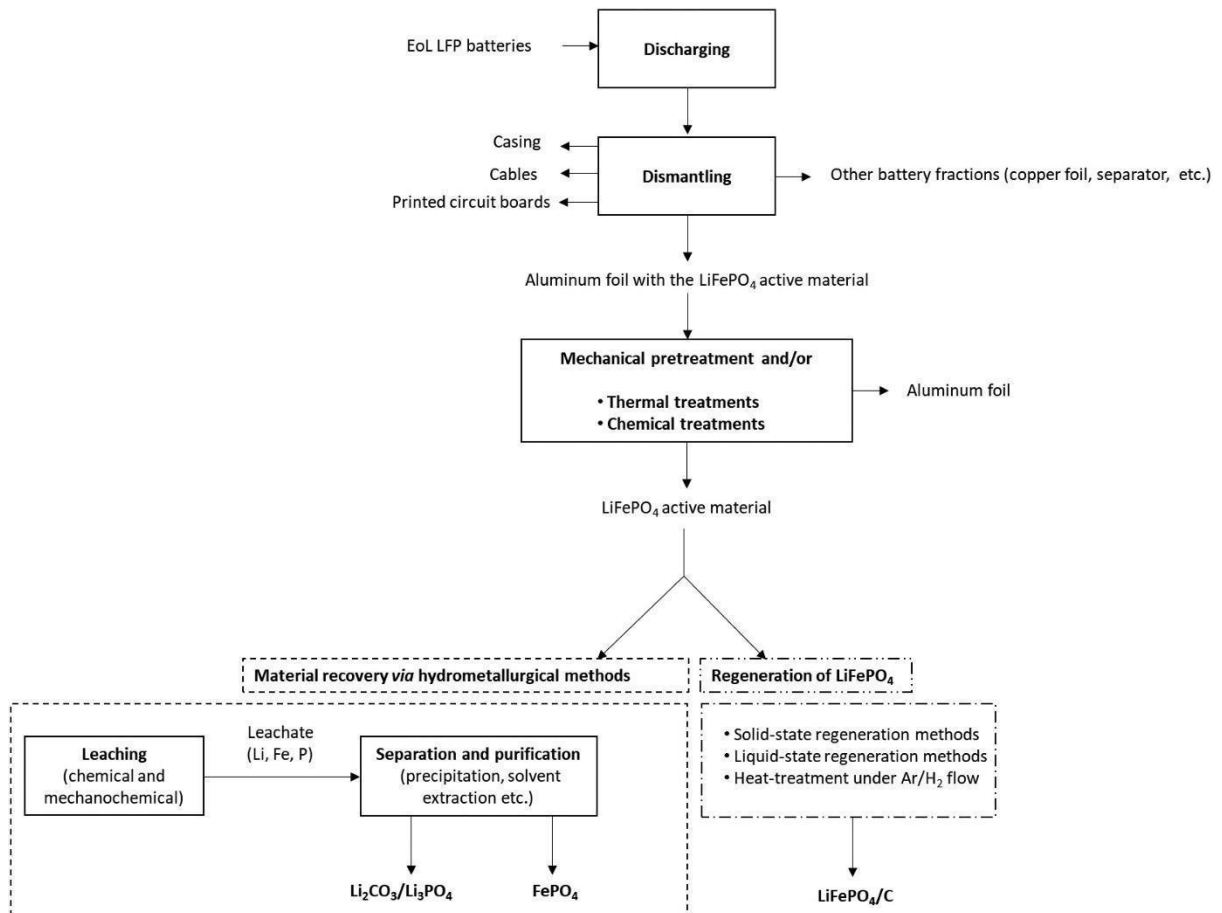
5.4. Ανακύκλωση μπαταριών LFP

5.4.1. Μεθοδολογία ανακύκλωσης μπαταριών LFP

Μετά την εκφόρτιση και την ασφαλή αποσυναρμολόγηση και προκατεργασία των μπαταριών φωσφορικού σιδήρου λιθίου, η οποία πραγματοποιείται σε παρόμοια λογική με τις υπόλοιπες μπαταρίες ιόντων λιθίου, ακολουθεί η ανάκτηση των χρήσιμων υλικών,

κυρίως με υδρομεταλλουργικές διεργασίες.^[51] Επιπρόσθετα, ένα σημαντικό μέρος από μελέτες έχει επικεντρωθεί σε διαδικασία άμεσης ανάκτησης των υλικών.

Τα βήματα ανακύκλωσης μπαταριών LFP, από την εκφόρτιση έως την ανάκτηση των χρήσιμων κλασμάτων περιλαμβάνονται στο σχήμα 5.7.



Σχήμα 5.7: Βήματα ανακύκλωσης αποφορτισμένων μπαταριών LFP. ^[51]

5.4.2. Αποσυναρμολόγηση μπαταριών LFP

Δεδομένου ότι δεν υπάρχει επί του παρόντος καμία βιομηχανική διαδικασία για την ανακύκλωση μπαταριών LFP, υπάρχουν μόνο εργαστηριακές μελέτες, οι υπάρχουσες μέθοδοι και τεχνολογίες από άλλους τύπους LiB, θα μπορούσαν εύκολα να προσαρμοστούν και να εφαρμοστούν βιομηχανικά για την αποσυναρμολόγηση μπαταριών LFP.

Όσον αφορά την αποσυναρμολόγηση των μπαταριών αυτών, στο έργο των Song et al. (2017) ^[52] οι αποφορτισμένες μπαταρίες LiFePO₄ αποσυναρμολογήθηκαν με χαλύβδινο πριόνι, βγάζοντας τον πυρήνα της μπαταρίας. Στη συνέχεια, η συσκευασία του πυρήνα της μπαταρίας κόπηκε με ψαλίδι, ενώνοντας τις πλάκες καθόδου και ανόδου, οι οποίες διαχωρίστηκαν χρησιμοποιώντας ένα μικρό μαχαίρι.

Αντίστοιχα, οι Yang et al. (2017) ^[53], αφού αφαίρεσαν την πλαστική θήκη, αφαίρεσαν τη χαλύβδινη θήκη μηχανικά. Στη συνέχεια η άνοδος και η κάθοδος διαχωρίστηκαν με το χέρι και τα φύλλα χαλκού και αλουμινίου συλλέχθηκαν για ανακύκλωση χωριστά.

5.4.3. Διαχωρισμός υλικών καθόδου

Ανάλογα με τη σύνθεση της μπαταρίας LFP, το υλικό καθόδου αναμειγμένο με ένα οργανικό συνδετικό επικαλύπτεται σε φύλλο Al για να σχηματιστεί το ηλεκτρόδιο καθόδου. Επομένως, ο αποτελεσματικός διαχωρισμός του υλικού καθόδου από το φύλλο Al είναι κρίσιμος για την ανάκτηση των μετάλλων και των υλικών καθόδου. Ανάμεσα στα υλικά της καθόδου και το φύλλο Al υπάρχει συνδετικό οργανικό υλικό (binder), για να μπορεί να τα διατηρεί κολλημένα. Αυτό αποτελείται από φθοριούχο πολυβινυλιδένιο (PVDF). Η ισχυρή πρόσφυση του PVDF και η ύπαρξη δεσμών C-F μπορεί να δυσκολέψει τον διαχωρισμό του υλικού καθόδου και του φύλλου Al, ενώ η παρουσία του μπορεί επίσης να οδηγήσει στην παραγωγή οργανικών ενώσεων φθορίου που είναι δυνητικά τοξικές. Στη διαδικασία ανακύκλωσης των μπαταριών LFP, τα υλικά καθόδου διαχωρίζονται από το φύλλο Al κυρίως μέσω φυσικού διαχωρισμού, διαχωρισμού μέσω υψηλής θερμοκρασίας, ή χημικού διαχωρισμού μέσω διάλυσης.

5.4.4. Μέθοδοι επεξεργασίας των υλικών καθόδου

Το λίθιο είναι το πιο πολύτιμο στοιχείο στις μπαταρίες LFP. Επωφελούμενο από τη μοναδική δομή του κρυστάλλου ολιβίνη (LiFePO_4), το Li μπορεί να εξαχθεί επιλεκτικά με μηχανικές διαδικασίες και να μετατραπεί σε ενώσεις λιθίου υψηλής ανακτησιμότητας. Για την ανάκτηση του λιθίου, έχουν αναπτυχθεί με επιτυχία πυρομεταλλουργικές, υδρομεταλλουργικές, μηχανοχημικές και ηλεκτροχημικές μέθοδοι. ^[54]

5.4.4.1. Πυρομεταλλουργικές μέθοδοι

Η πυρομεταλλουργία χρησιμοποιείται για την εξαγωγή και ανάκτηση μετάλλων από υλικά με θέρμανση, τήξη, απόσταξη και άλλες μεθόδους, σε υψηλές θερμοκρασίες. Μέχρι τώρα, η αναγωγή με άνθρακα και θέρμανση με παρουσία τηγμένου άλατος έχουν εφαρμοστεί για την ανάκτηση μετάλλων από μπαταρίες LCO και NCM.

Οι Zhang et al. ^[55] περιέγραψαν την ανθρακοθερμική αναγωγή των μπαταριών LFP με άλας νατρίου, Na_2CO_3 ή NaOH . Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι χρησιμοποιώντας Na_2CO_3 ως παράγοντα ενεργοποίησης, το LiFePO_4 διαχωρίστηκε σε Fe, NaLi_2PO_4 και $\text{LiNa}_5(\text{PO}_4)_2$ τα οποία μπορούν να διαχωριστούν με μαγνητικό διαχωρισμό με ποσοστό ανάκτησης Li

99,2%. Χρησιμοποιώντας NaOH ως παράγοντα ενεργοποίησης, το LiFePO_4 οξειδώθηκε σε Fe_3O_4 , NaLi_2PO_4 και $\text{LiNa}_5(\text{PO}_4)_2$ στους 600°C και τα προϊόντα μπορούσαν να διαχωριστούν με διαδικασία μαγνητικού διαχωρισμού με ποσοστό ανάκτησης Li 92,7%.

Ωστόσο, με δεδομένο ότι οι πυρομεταλλουργικές διεργασίες διεξάγονται σε υψηλή θερμοκρασία πάνω από 800°C προκαλείται η εξάτμιση Li, θέτοντας έτσι σε κίνδυνο την απόδοση ανάκτησης του. Παράλληλα, η υψηλή κατανάλωση ενέργειας της μεθόδου αυτής θα αυξήσει σημαντικά το κόστος ανακύκλωσης και ανάκτησης, μειώνοντας το περιθώριο κέρδους και τη βιωσιμότητα της διαδικασίας. Οι οικονομικές αξίες των ανακτημένων μετάλλων στο υλικό καθόδου LFP είναι πολύ χαμηλότερες από αυτές των υλικών καθόδου NCM. Επομένως, από οικονομική άποψη, η πυρομεταλλουργία δεν είναι ελκυστική για την εξαγωγή Li από τα υλικά καθόδου LFP ^[54].

5.4.4.2. Υδρομεταλλουργικές μέθοδοι

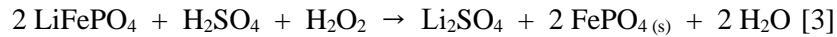
Η ανάκτηση μετάλλων πραγματοποιείται συνήθως μέσω υδρομεταλλουργικών μεθόδων, που αποτελούνται από ένα βήμα εκχύλισης που στοχεύει στη διάλυση των στοιχείων που ενδιαφέρουν, ακολουθούμενο από ένα βήμα διαχωρισμού, το οποίο μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω διαφορετικών τεχνικών, συμπεριλαμβανομένης της καταβύθισης, της εκχύλισης με οργανικούς διαλύτες, της ανταλλαγής ιόντων κ.λπ. Σε σύγκριση με την πυρομεταλλουργία, η υδρομεταλλουργία μπορεί να πραγματοποιηθεί σε θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος και να επιτύχει καλή εκλεκτικότητα μετάλλων και υψηλή απόδοση αντίδρασης. Επομένως είναι πιο κατάλληλη για την εξαγωγή Λιθίου από τις μπαταρίες LFP.

Υπάρχουν πολλά πλεονεκτήματα της υδρομεταλλουργικής κατεργασίας, συμπεριλαμβανομένων των μειωμένων εκπομπών αερίων, σε σύγκριση με θερμικές διεργασίες που απελευθερώνουν τοξικά αέρια (διοξίνες/φουράνια), σκόνη και πτητικά μέταλλα, χαμηλή κατανάλωση ενέργειας, υψηλά ποσοστά ανάκτησης, μη παραγωγή σκωρίας και εύκολες συνθήκες εργασίας. Ωστόσο, στις υδρομεταλλουργικές διεργασίες, παράγεται μεγάλη ποσότητα υγρών αποβλήτων και λάσπης, τα οποία πρέπει να διαχειριστούν και να απορριφθούν προσεκτικά.

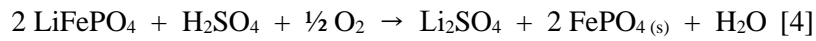
5.4.4.2.1. Εκχύλιση με ανόργανα οξέα - θειικό οξύ

Στην υδρομεταλλουργία, ανόργανα οξέα όπως το υδροχλωρικό, το νιτρικό, το θειικό και το φωσφορικό οξύ χρησιμοποιούνται συνήθως ως αντιδραστήρια εκχύλισης. Το θειικό οξύ (H_2SO_4) είναι ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος παράγοντας για την (εκλεκτική) εκχύλιση μπαταριών LFP. Η αντίδραση διάλυσης μεταξύ του ενεργού υλικού LFP και του H_2SO_4

επιταχύνεται με την προσθήκη ενός οξειδωτικού παράγοντα όπως το H_2O_2 σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση ^[44]:



Αντίστοιχα, όταν χρησιμοποιείται οξυγόνο ως οξειδωτικό μέσο, η εκλεκτική εκχύλιση του λιθίου μπορεί να αντιπροσωπεύεται από την αντίδραση:



Όπως φαίνεται σε αυτές τις αντιδράσεις, όταν τα ενεργά υλικά των μπαταριών LFP που αποτελούνται από καθόδους και ανόδους (black mass) εκχυλίζονται με διάλυμα θειικού οξέος που περιέχει ένα οξειδωτικό μέσο, το Li παραμένει ως Li^+ στην υδάτινη φάση, ενώ ο Fe μετατρέπεται σε αδιάλυτο τρισθενή φωσφορικό σίδηρο. Επομένως, τα δύο στοιχεία μπορούν εύκολα να διαχωριστούν με διήθηση.

Αξίζει να σημειωθεί ότι υπό την απουσία οξειδωτικού παράγοντα, ο Fe που υπάρχει ως επί το πλείστον ως δισθενής σε αποφορτισμένες μπαταρίες, θα διαλυθεί επίσης από οξέα, επομένως απαιτείται περαιτέρω επεξεργασία του κυοφορούντος διαλύματος που περιέχει λίθιο και σίδηρο. Εκεί θα μπορούσε να εφαρμοστεί επιλεκτική καταβύθιση, προκειμένου να διαχωριστούν αποτελεσματικά τα δύο στοιχεία.^[44]

5.4.4.2.2. Εκχύλιση με άλλα ανόργανα οξέα και άλατα

Οι Zhang et al. ^[56] πρότειναν μια καινοτόμο διαδικασία για την επιλεκτική εκχύλιση του Li χωρίς την προσθήκη οξέος και αλκαλίου. Συγκεκριμένα, χρησιμοποίησαν υπερθειικό νάτριο ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) για την οξείδωση του LiFePO_4 σε FePO_4 , αναγκάζοντας το λίθιο να αποκολληθεί από την κάθοδο. Πάνω από το 99% του Li εκχυλίστηκε στους 25°C, σε διάστημα είκοσι λεπτών. Στη συνέχεια το Li ανακτήθηκε ως Li_2CO_3 (καθαρότητα >99%) με προσθήκη Na_2CO_3 .

Υπό βέλτιστες συνθήκες 1,05 φορές της θεωρητικής ποσότητας $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ και σε αναλογία στερεού-υγρού 300 g/L και 25°C, μπορούν να εκχυλίσουν πάνω από 99% Li, ενώ το πλαίσιο ολιβίνη του FePO_4 παραμένει ανέπαφο μετά την οξειδωτική εκχύλιση. Η εξαιρετική απόδοση της επιλεκτικής ανάκτησης του Li, αποδίδεται στη διαδικασία οξειδοαναγωγής που μιμείται τους μηχανισμούς φόρτισης και εκφόρτισης της μπαταρίας.

5.4.4.2.3. Εκχύλιση με οργανικά οξέα

Λαμβάνοντας υπόψη τους κινδύνους και τις πιθανές επιπτώσεις των ανόργανων οξέων, ορισμένες μελέτες έχουν χρησιμοποιήσει ήπια οργανικά οξέα ως αντιδραστήρια εκχύλισης

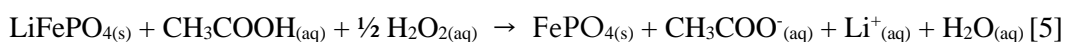
για την ανάκτηση μετάλλων στις μπαταρίες ιόντων λιθίου. Συγκεκριμένα, οξαλικό οξύ, κιτρικό οξύ, ασπαρτικό οξύ, οξικό οξύ, μυρμηκικό οξύ και αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ (EDTA) χρησιμοποιήθηκαν για την ανάκτηση χρησιμοποιημένων μπαταριών LCO και NCM. Αξίζει να σημειωθεί, πως για την εξαγωγή λιθίου από μπαταρίες LFP, οργανικά οξέα έχουν χρησιμοποιηθεί σπάνια ως αντιδραστήρια εκχύλισης.^[54]

Βασικός λόγος για αυτό είναι η τιμή των οργανικών οξέων, καθώς είναι υψηλότερη από αυτή των ανόργανων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το μειωμένο περιθώριο κέρδους της εξαγωγής λιθίου για τη βιομηχανική παραγωγή. Ένας άλλος λόγος είναι οι τεχνικές απαιτήσεις για το διαχωρισμό των συμπλοκών οι οποίες είναι υψηλότερες στη διαδικασία της υδρομεταλλουργικής κατεργασίας, γεγονός που αυξάνει τη δυσκολία στην επακόλουθη ανάκτηση μετάλλων.

Αξίζει να σημειωθεί βέβαια πως τον τελευταίο καιρό αρκετές μελέτες έχουν επικεντρωθεί στην εκχύλιση μπαταριών LFP με χρήση οργανικών οξέων, οι οποίες προσφέρουν προοπτικές και για βιομηχανική ανακύκλωση των LFP μπαταριών. Συγκεκριμένα, η εκχύλιση με κιτρικό οξύ και υπεροξειδίο του υδρογόνου έχει αποδειχθεί ότι εξάγει αποτελεσματικά το Li από τις μπαταρίες, ενώ καταβυθίζει τον σίδηρο ως FePO₄.^[57] Ακόμα, το οξαλικό οξύ έχει επίσης χρησιμοποιηθεί για την επιλεκτική εξαγωγή Li από μπαταρίες LFP, αφήνοντας τον Fe ως FeC₂O₄.^[58]

Οι Yang et al.^[59] ρυθμίζοντας ή ελέγχοντας σωστά την οξειδωτική κατάσταση και τη δραστηριότητα πρωτονίων του διαλύματος εκχύλισης, το Li εκχυλίζεται επιλεκτικά έναντι Fe και Al παρουσία οξικού οξέος (CH₃COOH).

Η προτεινόμενη αντίδραση της διάλυσης LiFePO₄ είναι:



Επιπροσθέτως, υπέδειξε ότι όταν το LiFePO₄ εκχυλίστηκε στους 50°C, χρησιμοποιώντας 0,8 mol/L οξικό οξύ και 6% κατ' όγκο H₂O₂ και σε αναλογία στερεού-υγρού 120 g/L για 30 λεπτά, μπορούσε να εκχυλιστεί περίπου 95,05% Li. Χρησιμοποιώντας ένα κορεσμένο διάλυμα Na₂CO₃ για την καταβύθιση, ελήφθη Li₂CO₃ με καθαρότητα 99,95% κ.β. Η προσθήκη H₂O₂ θα μπορούσε να ελέγξει την κατάσταση οξείδωσης του διαλύματος, οξειδώνοντας τον Fe(II) σε Fe(III) ακολουθούμενη από εύκολη καταβύθιση, αναστέλλοντας

έτσι αποτελεσματικά την εκχύλιση του Fe. Η καθαρότητα του ανακτημένου Li_2CO_3 μπορεί να φτάσει το 99,95 wt%, το οποίο πληροί το πρότυπο καθαρότητας βαθμού μπαταρίας.^[59]

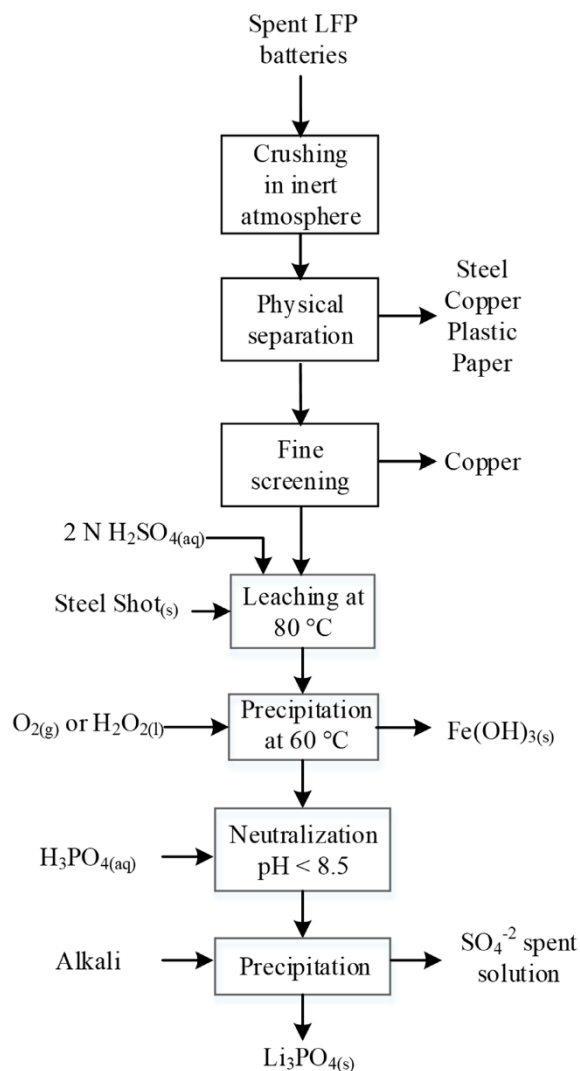
5.4.4.3. Μηχανοχημική επεξεργασία

Η μηχανοχημική επεξεργασία, αναφέρεται κυρίως στην άσκηση πολλαπλών μηχανικών δυνάμεων σε στερεά, υγρά και άλλα συμπτυκνωμένα υλικά μέσω διάτμησης, τριβής, κρούσης, εξώθησης και άλλων τεχνικών μέσων στη διαδικασία χημικής αντίδρασης, προκαλώντας έτσι αλλαγές στη δομή του υλικού και τις φυσικές/χημικές ιδιότητες του, προκαλώντας χημικές αντιδράσεις. Οι μηχανικές δυνάμεις μπορούν να οδηγήσουν στη διάσπαση χημικών δεσμών, στο σχηματισμό ακόρεστων ομάδων, ελεύθερων ιόντων και ηλεκτρονίων και στη δημιουργία αντιδραστικών επιφανειών, που μπορεί να οδηγήσουν σε ελαττώματα του πλέγματος και να αυξήσουν την εσωτερική ενέργεια, σε πίεση και θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μάλιστα, λόγω της αποφυγής διαλυτών και της χρήσης θερμοκρασίας και πίεσης περιβάλλοντος, η μηχανοχημική μέθοδος είναι μια σχετικά ασφαλής και καθαρή προσέγγιση, η οποία θεωρείται ευνοϊκά ως τεχνολογία «πράσινης χημείας»^[54].

5.4.4.4. Ηλεκτροχημική επεξεργασία

Επί του παρόντος, οι ευρέως χρησιμοποιούμενες μέθοδοι ηλεκτροχημείας για την ανάκτηση λιθίου, περιλαμβάνουν ηλεκτροχημική ιοντοανταλλαγή και ηλεκτροδιάλυση (ED)^[54]. Η διαδικασία αυτή, μπορεί να εφαρμοστεί για την ανάκτηση του Li από χρησιμοποιημένες μπαταρίες. Συγκεκριμένα, η φόρτιση και η εκφόρτιση των μπαταριών LFP μπορεί να προσομοιωθεί με την κατασκευή ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου στο διάλυμα, με στόχο την πραγματοποίηση της επιλεκτικής εξαγωγής του Λιθίου. Σε αυτή τη βάση, ένα σύστημα ηλεκτρολυτικής ανάκτησης που περιλαμβάνει μια διαδικασία ED σχεδιάστηκε από τους Li, He, et al. ^[59] για την παραγωγή LiOH από το υλικό καθόδου των μπαταριών LFP. Το υλικό της καθόδου αρχικά οξειδώθηκε στο θετικό ηλεκτρόδιο και απελευθερώθηκε το 95% του Li, και στη συνέχεια το Li^+ στο διάλυμα μεταφέρθηκε στο αρνητικό ηλεκτρόδιο μέσω της μεμβράνης ανταλλαγής κατιόντων και μετασχηματίστηκε σε διάλυμα LiOH υψηλής καθαρότητας. Τέλος, το $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ μπορεί να ληφθεί με κρυστάλλωση, μέσω εξάτμισης σε κενό.

Αυτή η διαδικασία πραγματοποιεί μια οικολογική εκχύλιση Li, χωρίς τη χρήση χημικού αντιδραστηρίου και παράγει μόνο μια μικρή ποσότητα στερεών αποβλήτων και λυμάτων, παρουσιάζοντας σημαντικά περιβαλλοντικά οφέλη και οικονομική αποδοτικότητα.

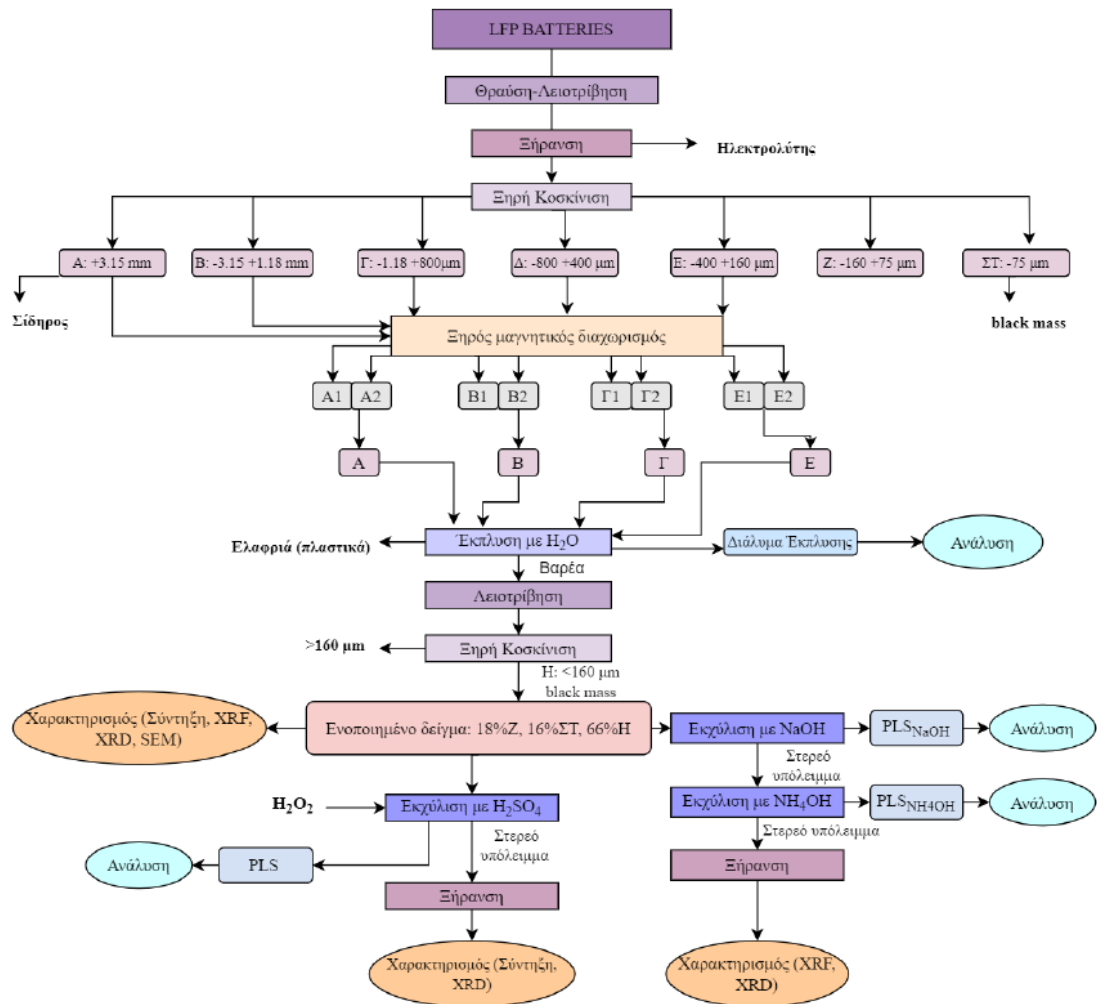


Σχήμα 5.8 : Διαδικασία ανακύκλωσης μπαταριών LFP με τη χρήση H₂SO₄ κατοχυρωμένη με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας από την Recupyl ^[44] ^[60]

6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

6.1. Γενική περιγραφή της μεθοδολογίας

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για την παρούσα διπλωματική εργασία χωρίστηκε σε διάφορα στάδια που αποτυπώνονται αναλυτικά στο σχήμα 6.1. Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν 12 μπαταρίες LFP (cells) εξαντλημένες και αποφορτισμένες τις οποίες προμηθευτήκαμε από την εταιρεία BEEV. Σε πρώτη φάση έγινε το άνοιγμα και η αρχική θράυση των μπαταριών στο σύνολο τους χρησιμοποιώντας θραυστήρες τύπου predator (ψαλίδια – κροκόδειλοι). Έπειτα ακολούθησε δεύτερη θράυση με ταυτοχρόνη λειοτρίβηση σε μέγεθος 3,5mm. Μετά την ξήρανση του δείγματος, για την απομάκρυνση του ηλεκτρολύτη, έγινε κοκκομετρική κατανομή με ξηρή κοσκίνιση και ξηρός μαγνητικός διαχωρισμός. Τα κλάσματα που προέκυψαν εκπλύθηκαν με νερό και διαχωρίστηκαν τα πλαστικά (ελαφριά) με τη μέθοδο της υπερχειλίσης. Μετά το διαχωρισμό των πλαστικών στο εναπομείναν έγινε εκ νέου ξήρανση λειοτρίβηση και κοσκίνιση με το κλάσμα κάτω από 160 μm να αποτελεί το χρήσιμο υλικό (black mass) συνεπώς, το δείγμα εργασίας. Στο δείγμα εργασίας έγιναν όλες οι απαραίτητες χημικές και ορυκτολογικές αναλύσεις για τον πλήρη χαρακτηρισμό του δείγματος. Πραγματοποιήθηκε μία προσπάθεια αλκαλικής εκχύλισης για την απομάκρυνση του αλουμινίου και του χαλκού κι έπειτα το δείγμα χρησιμοποιήθηκε ως έχειν για τα βασικά πειράματα εκχύλισης με θειικό οξύ (H_2SO_4) και υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2). Με το πέρας των δοκιμών εκχύλισης διεξήχθησαν όλες οι απαραίτητες αναλύσεις στο κυοφορούν διάλυμα και τα στερεά υπολείμματα της εκχύλισης. Οι μετρήσεις και τα αποτελέσματα όλων των δοκιμών που έλαβαν χώρα καθώς και η αξιολόγηση αυτών γίνεται αναλυτικά στις επόμενες παραγράφους.



Σχήμα 6.1: Πειραματική διαδικασία

6.2. Δείγμα μπαταριών - Προπαρασκευή δείγματος

6.2.1. Γενικά

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 ένα πακέτο 400 μπαταριών σε σειρά. Στην Εικόνα 6.1, 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.



Εικόνα 6.1: (a) Μπαταρία LiFePO_4 , (b) 4 μπαταρίες LiFePO_4 σε σειρά

6.2.2. Θραύση - Λειτουργία

Για να μπορέσουν να προσομοιωθούν οι βιομηχανικές συνθήκες και να αποφευχθεί η άμεση ανθρώπινη εμπλοκή στη βιομηχανική διάταξη, αποφεύχθηκε η χειροδιαλογή του δείγματος. Συνεπώς, το σύνολο των μπαταριών μετά την απόσπαση της μίας από την άλλη ανοίχτηκε και θραύστηκε αρχικά σε μεγάλα κομμάτια, χρησιμοποιώντας θραυστήρες τύπου predator (ψαλίδια – κροκόδειλοι) στην εταιρεία MetalLogic με σκοπό τη μείωση του μεγέθους (Εικόνα 6.2) για τη μεταγενέστερη τροφοδότηση του υλικού σε μύλο λειτουργίας Retsch SM 2000, στις εγκαταστάσεις της ίδιας εταιρείας.



Εικόνα 6.2: Οι μπαταρίες μετά την πρώτη θραύση στα ψαλίδια – κροκόδειλους της εταιρείας MetalLogic

Μέσα στον μύλο λειοτριβήσης, υπήρχε κόσκινο (3,15) mm που ανάγκαζε το υλικό να διέρχεται πολλαπλές φορές από τα μαχαίρια που περιέχονταν και να μειωθεί ακόμα περισσότερο το μέγεθος του.



Εικόνα 6.3: Ο μύλος λειοτρίβησης Retsch SM 2000 της εταιρείας MetalLogic

Αξίζει να σημειωθεί πως τόσο κατά τον τεμαχισμό του υλικού, όσο και κατά τη λειοτρίβηση, αφαιρέθηκε ποσότητα υγρού, η οποία αποδίδεται στον υγρό ηλεκτρολύτη που εμπεριέχεται στις μπαταρίες αυτού του τύπου.

Στην εικόνα 6.4 παρουσιάζεται το υλικό που συλλέχθηκε από τις δώδεκα μπαταρίες μετά και την λειοτρίβηση, η μάζα του οποίου ήταν 1472,7 g (Εικόνα 6.5).



Εικόνα 6.4 : Οι μπαταρίες μετά τη λειοτρίβηση στο μύλο Retsch SM 2000 της εταιρείας MetalLogic



Εικόνα 6.5: Μάζα του συνόλου του υλικού μετά τη θραύση- λειοτρίβηση των 12 μπαταριών LFP

6.2.3. Ξήρανση

Το υλικό στην συνέχεια τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 100°C , προκειμένου να εξατμιστεί η ποσότητα ηλεκτρολύτη που δεν έφυγε με τον τεμαχισμό και την λειοτρίβηση.

Η απώλεια βάρους του υλικού υπολογιζόταν ανά μία ημέρα μέχρι την ολοκλήρωση της ξήρανσης (συνολικά 3 ημέρες).



Εικόνα 6.6: Το υλικό λειοτριβήσης στον φούρνο στους 100 °C

Μετά την ξήρανση, το υλικό ζυγίστηκε 1406,9 g και τοποθετήθηκε σε σακουλάκι ασφαλείας.



Εικόνα 6.7: Το υλικό μετά την ξήρανση συλλεγμένο σε σακουλάκι

6.2.4. Ξηρή Κοσκίνιση

Στην συνέχεια, πραγματοποιήθηκε ξηρή κοσκίνιση στο Εργαστήριο Εμπλουτισμού και Μεταλλευμάτων της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών του ΕΜΠ. Χρησιμοποιήθηκε μια διάταξη με έξι κόσκινα τα οποία τοποθετήθηκαν σε δονητή κοσκίνων μοντέλου RX-29 και τύπου ROTAP, για περίπου 7 λεπτά, με παροχή περίπου 400 g τροφοδοσίας τη φορά.



Εικόνα 6.8: Δομητής κοσκίνων μοντέλου RX-29 και τύπου ROTAP στο Εργαστήριο Εμπλουτισμού της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών, ΕΜΠ

Τα μεγέθη των κοσκίνων που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

- 3,15 mm ($\Delta 1: +3,15$ mm)
- 1,18 mm ($\Delta 2: -3,15$ mm + 1.18 mm)
- 800 μm ($\Delta 3: -1,18\text{mm}$ + 800 μm)
- 400 μm ($\Delta 4: -800$ μm + 400 μm)
- 160 μm ($\Delta 5: - 400$ μm + 160 μm)
- 75 μm ($\Delta 6: -160$ μm + 75 μm)

Τα αντίστοιχα κλάσματα που προέκυψαν από αυτά είναι:

- A: +3,15 mm
- B: -3,15 mm + 1.18 mm
- Γ: -1,18mm + 800 μm
- Δ: -800 μm + 400 μm
- Ε: - 400 μm + 160 μm

- Ζ: - 160 μm + 75 μm
- ΣΤ: - 75 μm



Εικόνα 6.9: Διάταξη κοσκίνων (3,15 mm ($\Delta 1$: +3,15 mm), 1,18 mm ($\Delta 2$: -3,15 mm + 1,18 mm), 800 μm ($\Delta 3$: -1,18mm + 800 μm), 400 μm ($\Delta 4$: -800 μm + 400 μm), 160 μm ($\Delta 5$: - 400 μm + 160 μm), 75 μm ($\Delta 6$: -160 + 75 μm))

Η μάζα των κλασμάτων μετά την διαδικασία της κοσκίνισης φαίνεται στον Πίνακα 6.1:

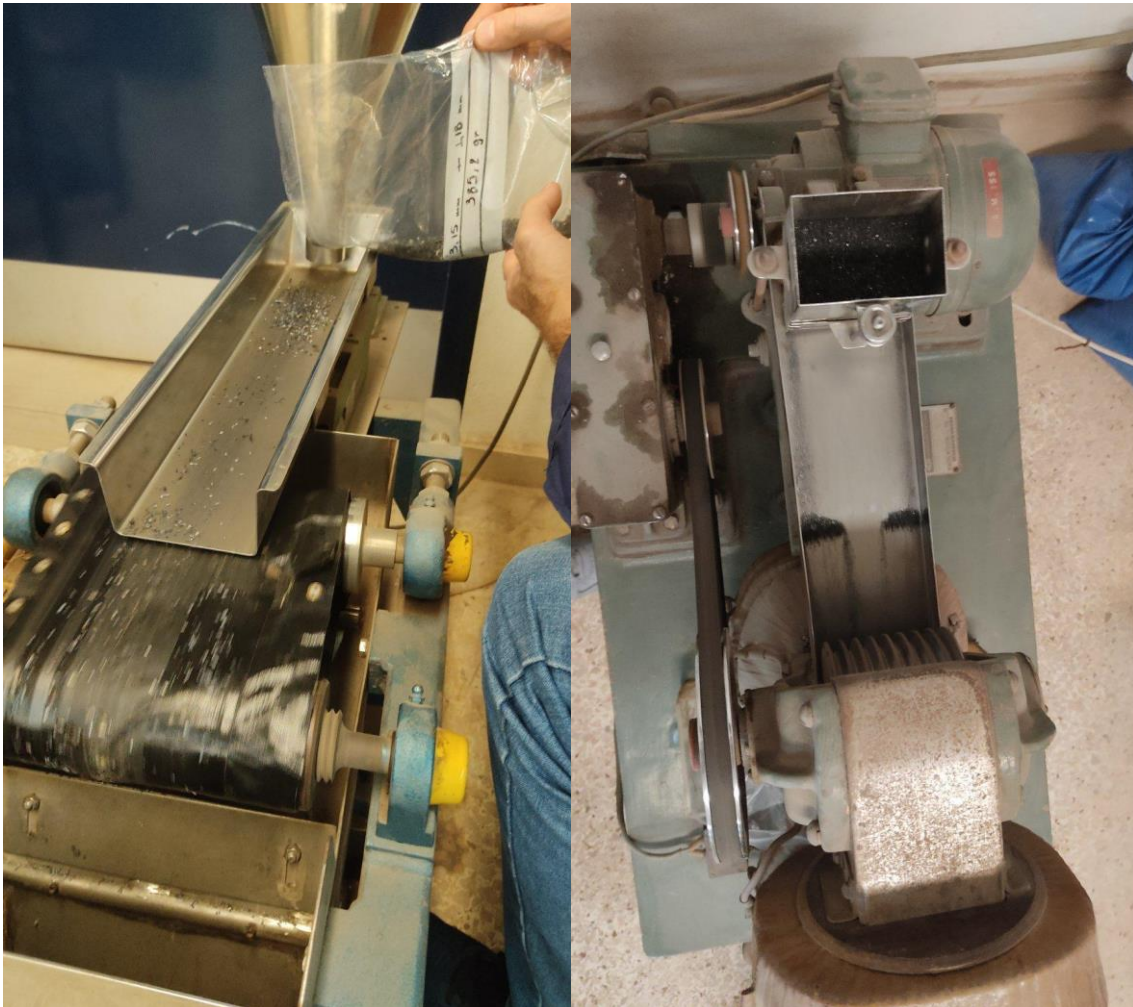
Πίνακας 6.1. Κλάσματα κοσκίνισης και μάζα κλασμάτων σε g

Κλάσματα Κοσκίνισης	Μάζα Κλασμάτων (g)
A: +3,15 mm	6,7
B: -3,15 mm + 1.18 mm	385,2
Γ:-1,18mm + 800 μm	190,3
Δ: -800 μm + 400 μm	239,3
E: - 400 μm + 160 μm	317,3
Z: - 160 μm + 75 μm	143,1
ΣΤ: - 75 μm	124,3

6.2.5. Ξηρός μαγνητικός διαχωρισμός

Μετά την κοσκίνιση, πραγματοποιήθηκε ξηρός μαγνητικός διαχωρισμός με σκοπό το διαχωρισμό του σιδήρου από το υλικό των μπαταριών. Αναλυτικά:

- Το κλάσμα A δεν περάστηκε, καθώς αποδόθηκε στο σύνολο του σε καθαρό σίδηρο.
- Τα κλάσματα B και Γ περάστηκαν από ξηρό μαγνητικό διαχωριστή στο Εργαστήριο Εμπλουτισμού και Μεταλλευμάτων του ΕΜΠ. Στην συνέχεια, για πιο ακριβές αποτέλεσμα, το μαγνητικό τους μέρος περάστηκε και δεύτερη φορά από διαχωριστή. Τόσο η ταχύτητα όσο και η ένταση του ρεύματος του διαχωριστή ήταν χαμηλές.
- Το κλάσμα Δ περάστηκε μια φορά από τον ίδιο μαγνητικό διαχωριστή στο Εργαστήριο Εμπλουτισμού και Μεταλλευμάτων του ΕΜΠ.
- Για το κλάσμα E έγινε διαχωρισμός σε μαγνητικό διαχωριστή μικρότερης κλίμακας (Εικόνα 6.10
- Τα κλάσματα Z, ΣΤ δεν περάστηκαν από μαγνητικό διαχωριστή, αφού θεωρήθηκε ότι σε αυτή την κοκκομετρία όλο το υλικό ήταν το χρήσιμο (black mass).

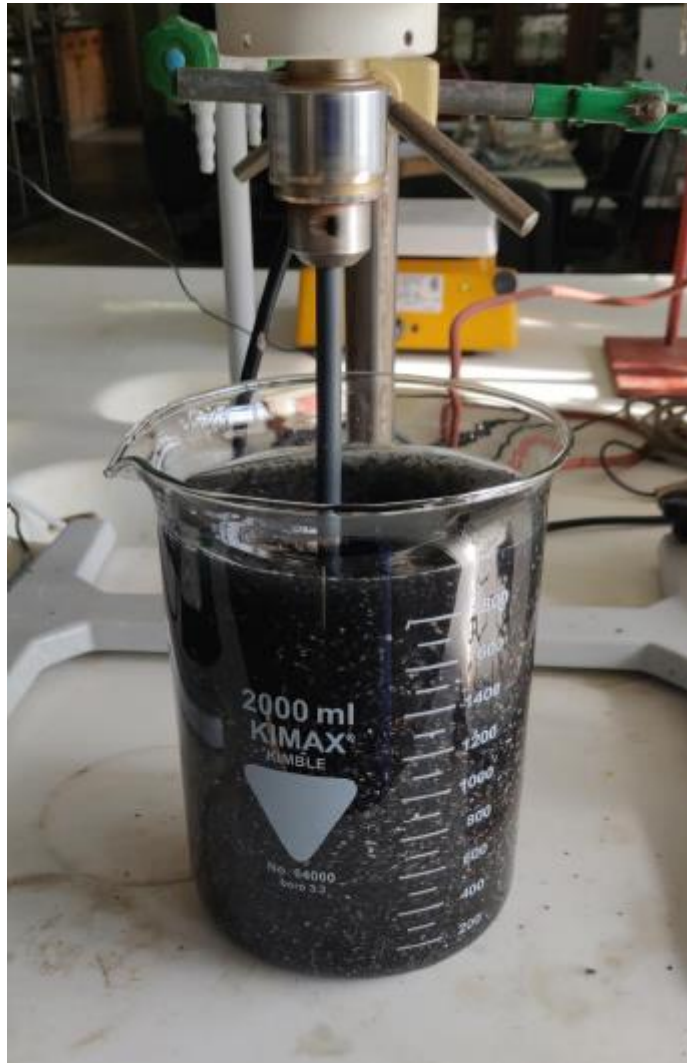


Εικόνα 6.10: Τύποι μαγνητικού διαχωριστή που χρησιμοποιήθηκαν για το υλικό, (α) Διαχωρισμός κλασμάτων Β-Δ, (β) Διαχωρισμός Ε

6.2.6. Έκπλυση με H₂O

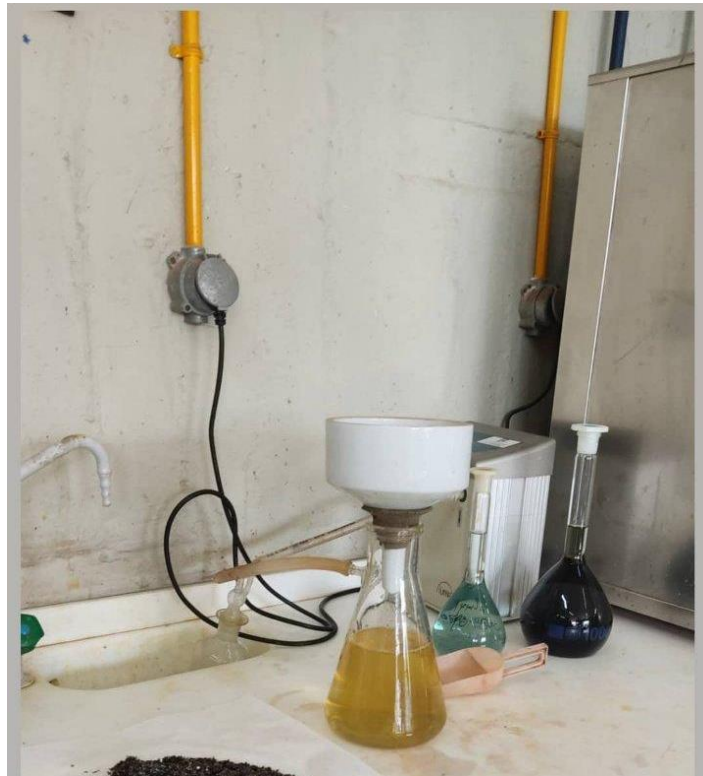
Επόμενο στάδιο της πειραματικής διαδικασίας μετά τη θραύση, λειοτρίβηση, κοσκίνιση και ξηρό μαγνητικό διαχωρισμό ήταν η έκπλυση με νερό όλων των κοκκομετρικών κλασμάτων του συνόλου του δείγματος πλην των Α,ΣΤ. Τα δείγματα εκπλύθηκαν με απιονισμένο νερό σε αναλογία υγρού προς στερεό 10L/kg.

Η έκπλυση με νερό έγινε για να διαχωριστούν τα πλαστικά (ελαφριά) με τη μέθοδο της υπερχειλίσης, με τα υπόλοιπα στοιχεία (βαρέα) που δεν επιπλέουν να παραμένουν στον πολφό.



Εικόνα 6.11: Ανάδευση του πολφού αποτελούμενου από το υλικό των μπαταριών (ενός κλάσματος) κι απιονισμένου νερού σε αναλογία υγρού προς στερεού 10L/kg.

Ο διαχωρισμός στερεών - υγρών της έκπλυσης με απιονισμένο νερό έγινε με αντλία διήθησης υπό κενό. Τα ελαφριά (πλαστικά) αφαιρέθηκαν και απορρίφθηκαν, τα βαρέα (μεταλλικά στοιχεία και χρήσιμο υλικό- black mass-) συλλέχθηκαν και οδηγήθηκαν για ξήρανση (στους 100°C) ώστε να χρησιμοποιηθούν στο υπόλοιπο των πειραματικών διεργασιών και το διάλυμα ανακτήθηκε και οδηγήθηκε για ανάλυση με Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS) για την ανίχνευση του λιθίου και Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-OES) για την ανίχνευση των υπόλοιπων στοιχείων (Al, Cu, Fe).



Εικόνα 6.12: Διήθηση των εκπλυμένων δειγμάτων για την απόρριψη των ελαφρών την ανάκτηση των βαρέων στερεών και την ανάλυση του κυοφορούντος διαλύματος.

6.2.7. Μηχανική Προπαρασκευή - 2η Λειοτρίβηση και Κοσκίνιση

Τα ελαφριά που προέκυψαν από την έκπλυση θεωρήθηκαν πλαστικά και απορρίφθηκαν Τα βαρέα συλλέχθηκαν κι αφού ξηράθηκαν οδηγήθηκαν για περαιτέρω λειοτρίβηση (κοκκομετρικά κλάσματα $>160\mu\text{m}$), με σκοπό τον καλύτερο διαχωρισμό του χρήσιμου υλικού από τα υπόλοιπα μέρη των μπαταριών, στο Pulverizer mill LM2 από την Labtechnics που βρίσκεται στο Εργαστήριο Εμπλουτισμού και Μεταλλευμάτων του ΕΜΠ..



Εικόνα 6.13: Pulverizer mill LM2 από την Labtechnics, Εργαστήριο Εμπλουτισμού και Μεταλλευμάτων του ΕΜΠ

Η λειοτρίβηση των δειγμάτων διήρκησε 30 sec για το κάθε ένα από τα βαρέα προϊόντα της έκπλυσης κοκκομετρίας μεγαλύτερης των 160 μ m, και στη συνέχεια ακολούθησε κοσκίνιση σε κόσκινο με διάμετρο πόρων 160 μ m. Μετά και τη διαδικασία αυτή προέκυψε το τελικό δείγμα εργασίας το οποίο ήταν ένα μίγμα των κλασμάτων Z(-160 + 75 μ m), ΣΤ (-75 μ m) και της σκόνης κοκκομετρίας <160 μ m που προέκυψε από την παραπάνω διεργασία (H).

6.3. Χαρακτηρισμός πρώτης ύλης

6.3.1. Χημική ανάλυση

Πίνακας 6.2: Μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για τη χημική ανάλυση του δείγματος εργασίας

Χημική Ανάλυση	Σύντηξη με Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ και προσδιορισμός (α) των στοιχείων ενδιαφέροντος στο διάλυμα με τη χρήση των αναλυτικών οργάνων AAS(flame), ICP-OES και (β) των φωσφορικών ιόντων (PO_4^{-3}) με χρήση φασματοφωτόμετρου (HACH DR 1900)
	Μέτρηση C με χρήση φούρνου/αναλυτή LECO
	Ημιποσοτικός προσδιορισμός των στοιχείων ενδιαφέροντος με τη μέθοδο φθορισμού ακτίνων X (X-Ray Fluorescence ,XRF)

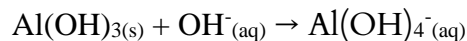
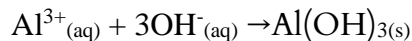
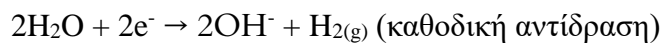
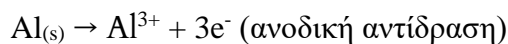
- Η χημική ανάλυση του δείγματος περιλάμβανε:Σύντηξη του στερεού δείγματος αναμιγνύοντας 0,1g δείγματος με 1,5g μίγματος συντηκτικών αντιδραστηρίων Na_2CO_3 , K_2CO_3 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (σε αναλογία 1:1:1) και προσδιορισμός του λιθίου (Li) στο διάλυμα με χρήση Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης , AAS (φλόγα) (PinAAcle 900T, Perkin Elmer) και των στοιχείων Al, Cu, Fe, και Mg με χρήση Φασματομετρίας Ατομικής Εκπομπής Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος, ICP-OES (Optima 7000, Perkin Elmer)
- Ποσοτικοποίηση των ορθοφωσφορικών (PO_4^{-3}) στο διάλυμα με προπακεταρισμένα φακελάκια αντιδραστηρίου της εταιρίας HACH. Τα ορθοφωσφορικά ιόντα του δείγματος αντιδρούν με το μολυβδαινικό αντιδραστήριο προς σχηματισμό φωσφομολυβδαινικού συμπλόκου. Το ασκορβικό οξύ που υπάρχει πρόσθετο στο αντιδραστήριο ανάγει το σύμπλοκο, με αποτέλεσμα την εμφάνιση έντονου χρώματος μπλε μολυβδαινίου, και μετράται η απορρόφηση στα 710 nm. Η ποσοτικοποίηση γίνεται από καμπύλη προαποθηκευμένη στο όργανο HACH DR 1900
- Ημιποσοτικός προσδιορισμός των στοιχείων ενδιαφέροντος με χρήση της μεθόδου φθορισμού με ακτίνες X (X-Ray Fluorescence) XRF (SPECTRO-XEPOS, SPECTRO, Kleve Gerany)
- Μέτρηση C σε φούρνο/αναλυτή LECO, στην εταιρεία POLYECO S.A.

6.3.2. Ορυκτολογική Ανάλυση

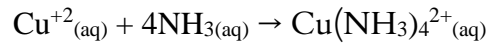
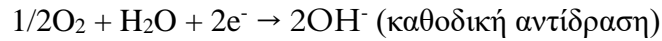
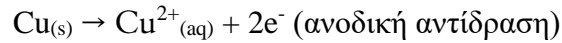
Για τον προσδιορισμό των κύριων και δευτερευόντων ορυκτών που περιέχονται στο δείγμα μπαταριών πραγματοποιήθηκε ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων-X που έγινε στο Ε.Μ.Π. με το περιθλασίμετρο Brucker D8 Focus, [Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$)] και ταυτοποίηση των ορυκτολογικών φάσεων με χρήση του λογισμικού Crystallographica Search-Match v2.1.1.1. Οι μικροσκοπικές παρατηρήσεις έγιναν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης Jeol6380LV εφοδιασμένο με μικροαναλυτή (SEM/EDS) της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του ΕΜΠ

6.4. Εκχύλιση με διάλυμα καυστικού νατρίου (NaOH) και διάλυμα αμμωνίας (NH₄OH)

Για την απομάκρυνση του αλουμινίου από το χρήσιμο υλικό (black mass) των μπαταριών LFP που αποτέλεσε και το δείγμα εργασίας έγινε η προσπάθεια αλκαλικής εκχύλισης με τη χρήση καυστικού νατρίου. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε διάλυμα καυστικού νατρίου (NaOH) 5M κι η δοκιμή εκχύλισης έλαβε χώρα σε πλαστικό σφαιρικό αντιδραστήρα χωρητικότητας 500ml, με μηχανική ανάδευση στα 400rpm σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, με αναλογία πολφού (στερεών –υγρών) 100g/l (20g δείγματος σε 200ml διαλύματος καυστικού νατίου) και διήρκησε μία ώρα. Οι αντιδράσεις που περιγράφουν το φαινόμενο διάλυσης του αλουμινίου είναι οι εξής:



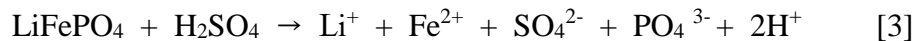
Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ο διαχωρισμός στερεών-υγρών με τη χρήση αντλίας διήθησης υπό κενό. Το διάλυμα συλλέχθηκε και οδηγήθηκε για ανάλυση με Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης με φλόγα (AAS-flame) και Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-OES), ενώ το στερεό υπόλειμμα οδηγήθηκε για περαιτέρω εκχύλιση με διάλυμα αμμωνίας (NH₄OH). Η δοκιμή έγινε χρησιμοποιώντας τον ίδιο πειραματικό εξοπλισμό στις ίδιες συνθήκες με τη διαφορά ότι το εκχυλιστικό διάλυμα πλέον είναι το διάλυμα αμμωνίας (200ml διαλύματος NH₄OH 5M). Οι αντιδράσεις που περιγράφουν το φαινόμενο διάλυσης του χαλκού παρατίθενται παρακάτω.



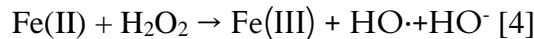
6.5. Εκχύλιση με διάλυμα θεικού οξέος (H_2SO_4) και υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2)

Το δείγμα εργασίας που είναι η λεπτόκοκκη σκόνη μεγέθους $< 0,16 \text{ mm}$, δηλαδή το χρήσιμο υλικό (black mass), χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των δοκιμών εκχύλισης η οποία εστιάστηκε στη συμπεριφορά των στοιχείων ενδιαφέροντος όπως το λίθιο, ο σίδηρος, το αλουμίνιο, ο χαλκός και τα φωσφορικά ιόντα. Το κύριο μέσο εκχύλισης ήταν το θειικό οξύ (H_2SO_4) σε συνδυασμό με το υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) που δρα ως οξειδωτικό μέσο.

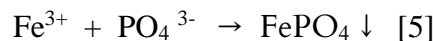
Κατά την εκχύλιση με θειικό οξύ το περιεχόμενο LiFePO_4 στις μπαταρίες αρχικά μεταφέρεται στην υδατική φάση σύμφωνα με την αντίδραση:



Στη συνέχεια τα ιόντα δισθενούς σιδήρου και το υπεροξειδίου του υδρογόνου αντιδρούν σε όξινο περιβάλλον σύμφωνα με μία από τις αρχικές αντιδράσεις Fenton:



Τα παραγόμενα ιόντα τρισθενούς σιδήρου μπορεί να σχηματίσουν στερεό φωσφορικό σίδηρο σύμφωνα με την αντίδραση:



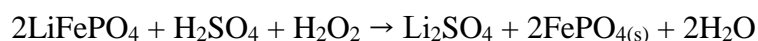
Το παραγόμενο στερεό FePO_4 μπορεί να επαναδιαλυθεί στην υδατική φάση όταν το pH της είναι χαμηλό. Συνδυάζοντας τις παραπάνω αντιδράσεις προκύπτει η τελική αντίδραση που περιγράφει την εκχύλιση του LiFePO_4 με θειικό οξύ υπό την παρουσία του H_2O_2 .



Αποτέλεσμα της εκχύλισης αυτής είναι η διάσπαση του περιεχόμενου LiFePO_4 στα συστατικά του εκ των οποίων το Li παραμένει στην υδατική φάση ενώ ο σίδηρος καταβυθίζεται ως φωσφορικός σίδηρος. Απαραίτητη προϋπόθεση για αυτό είναι η διατήρηση του pH σε όχι πολύ μικρές τιμές.

6.5.1 Συνθήκες εκχύλισης- Πειραματικός Σχεδιασμός

Για την εκχύλιση και απομάκρυνση του λιθίου από το καθοδικό υλικό των μπαταριών, επιλέχθηκε η μέθοδος όξινης εκχύλισης με διάλυμα θεικού οξέος παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου, ως οξειδωτικού μέσου, κατά την οποία εκχυλίζεται και απομακρύνεται το λίθιο από το καθοδικό υλικό της μπαταρίας (LiFePO_4), περνώντας στην υδατική φάση, με ταυτόχρονη οξείδωση του δισθενούς σιδήρου (από το υπεροξείδιο του υδρογόνου) σε τρισθενή και τη μετέπειτα καταβύθιση του με τη μορφή φωσφορικού σιδήρου. Για τον προσδιορισμό των «βέλτιστων» συνθηκών εκχύλισης πραγματοποιήθηκαν δοκιμές μεταβάλλοντας ορισμένες από τις κύριες παραμέτρους, δηλαδή τη συγκέντρωση των δύο αντιδραστηρίων θεικού οξέος (H_2SO_4 : 0.2, 0.25, 0.3M) και υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2 : 0, 0.4, 0.6, 0.8M), με τη θερμοκρασία υπό την οποία πραγματοποιούνται οι δοκιμές να παραμένει σταθερή στους 60°C και η αναλογία στερεών-υγρών του πολφού 0,1 kg/l. Οι παραπάνω συγκεντρώσεις οξέος και οξειδωτικού μέσου επιλέχθηκαν με βάση τις στοιχειομετρικές αναλογίες που προκύπτουν από την αντίδραση που λαμβάνει χώρα κατά την εκχύλιση του καθοδικού υλικού των μπαταριών:



Όπως προκύπτει από τη στοιχειομετρία της παραπάνω αντίδρασης αλλά και από τις χημικές αναλύσεις τα αποτελέσματα των οποίων θα παρουσιαστούν στις επόμενες παραγράφους, 100g black mass έχουν περίπου 0,4 moles LiFePO_4 , άρα χρειαζόμαστε 0,2 moles H_2SO_4 και 0,2 moles H_2O_2 αντίστοιχα. Δεδομένου ότι ο λόγος L/S στις δοκιμές μας είναι 10l/kg τότε στοιχειομετρικά απαιτούνται 0,2M H_2SO_4 και 0,2M H_2O_2 αντίστοιχα. Αυτή η συγκέντρωση ήταν και η βασική συνθήκη που επικράτησε στις δοκιμές εκχύλισης. Σε ό,τι αφορά τη συγκέντρωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου παρότι η στοιχειομετρικά απαιτούμενη ποσότητα είναι 0,2M από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση (Li et al,2017) προέκυψε ότι η απαιτείται περίπου 4 φορές η στοιχειομετρική αναλογία ώστε το δυναμικό οξειδοαναγωγής να είναι $>300\text{mV}$ (Ag/AgCl) απαραίτητο για την οξείδωση του σιδήρου. Ως χρόνος εκχύλισης επιλέχθηκε η μία ώρα εκτός της πρώτης αναγνωριστικής δοκιμής η οποία διήρκησε 4 ώρες και τα αποτελέσματα αυτής καθόρισαν τον τελικό χρόνο των δοκιμών εκχύλισης, καθώς από τις αναλύσεις στα υγρά δείγματα που λαμβάνονταν σε διαφορετικούς χρόνους κατά τη διάρκεια της εκάστοτε δοκιμής προέκυψε ότι η διαδικασία διαλυτοποίησης του λιθίου ήταν πολύ γρήγορη και με το πέρας της ώρας η απόδοση της εκχύλισης μειωνόταν κυρίως σε ό,τι αφορούσε την κατανάλωση/διάσπαση του υπεροξειδίου του υδρογόνου, άρα και την οξείδωση του σιδήρου.

6.5.2 Πειραματική Διάταξη – Διαδικασία

Για τις δοκιμές εκχύλισης, χρησιμοποιήθηκε γυάλινος θερμαινόμενος σφαιρικός αντιδραστήρας χωρητικότητας 500 ml (Εικ. 6.13) με ανεξάρτητη κεφαλή με 4 οπές και γυάλινο αναδευτήρα, ο οποίος υποβαλλόταν σε μηχανική ανάδευση με ρυθμό 400 rpm. Ο αναδευτήρας είχε πάχος άξονα ανάδευσης 8mm, μήκος άξονα 40cm, και προπέλα ανάδευσης 5cm. Οι δύο από τις τέσσερις οπές του αντιδραστήρα συνδέονται με κάποιο εξάρτημα απαραίτητο για την ολοκλήρωση της διεργασίας εκχύλισης. Συγκεκριμένα, στην πρώτη οπή συνδέεται υάλινος ψυκτήρας με σπειροειδή σωλήνα, για ψύξη των υδρατμών που προκύπτουν από τον θερμό πολφό, στη δεύτερη οπή συνδέεται το θερμοστοιχείο για τη διαρκή μέτρηση και έλεγχο της θερμοκρασίας σε σταθερή προεπιλεγμένη τιμή, από την τρίτη, η οποία παραμένει κενή, γίνεται η προσθήκη του υπεροξειδίου του υδρογόνου και η λήψη δειγμάτων πολφού, και τέλος η τέταρτη οπή παραμένει συνεχώς κλειστή. Ο αντιδραστήρας είναι τοποθετημένος σε θερμομανδύα που θερμαίνεται αυτόματα όταν η θερμοκρασία του περιεχομένου πολφού του αντιδραστήρα πέφτει κάτω από την επιθυμητή τιμή, μετά από αντίστοιχη εντολή του θερμοστοιχείου στη μονάδα ελέγχου (controller). Όλες οι εργαστηριακές δοκιμές διεξήχθησαν σε απαγωγό.

Για τις δοκιμές εκχύλισης χρησιμοποιήθηκαν 40 g (black mass) χρήσιμο υλικού, όπως αυτό συλλέχθηκε από τις προαναφερθείσες διαδικασίες προκατεργασίας, και διαλύματα θεικού οξέος (Sulfuric Acid, H_2SO_4 95%) και υπεροξειδίου του υδρογόνου (Hydrogen Peroxide H_2O_2 30%). Η αναλογία στερεών υγρών του πολφού παρέμεινε σταθερή 0,1 kg/l οπότε όλα τα πειράματα διεξήχθησαν με 40 g υλικού στα 400ml διαλύματος θεικού οξέος με σταδιακή προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου. Η προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου γινόταν στάγδην λόγω πρόκλησης έντονου αφρίσματος στον πολφό και με το ενδεχόμενο πιθανής υπερχειλίσης από τον αντιδραστήρα. Το διάλυμα θεικού οξέος προστέθηκε στο σφαιρικό υάλινο αντιδραστήρα, το θερμοστοιχείο τέθηκε σε λειτουργία, η θερμοκρασία ρυθμίστηκε στην επιθυμητή (60 °C) και στη συνέχεια έγινε η προσθήκη του δείγματος. Η πρόωρη προσθήκη του δείγματος (πριν το διάλυμα φτάσει τους 60°C) γινόταν διότι με τη σταδιακή προσθήκη του υπεροξειδίου του υδρογόνου η θερμοκρασία αυξανόταν απότομα καθώς οι αντιδράσεις ήταν έντονα εξώθερμες. Η διάρκεια των δοκιμών ήταν μια ώρα. Τα δείγματα πολφού λαμβάνονταν στα 10, 15, 30 και 60 λεπτά (τελικό δείγμα). Το δείγμα που λήφθηκε σε κάθε έναν από τους 4 χρόνους διηθήθηκε επί τόπου με διηθητικό χαρτί (πράσινος ηθμός) διαμέτρου 110mm και πορώδους 2-4 μm , μετρήθηκε το pH του και το δυναμικό οξειδοαναγωγής (Εικ. 6.14 και 15). Με το πέρας της εκχύλισης το κυοφορούν διάλυμα

οδηγήθηκε για διήθηση υπό κενό, με φιάλη διήθησης χωρητικότητας 500ml, χωνί Büchner, και διηθητικό χαρτί διαμέτρου 90 mm και πορώδους 3-4 μm , όπου και πραγματοποιήθηκε ο διαχωρισμός στερεών υγρών (Εικ. 6.16). Το μεν διάλυμα συλλέχθηκε για ανάλυση το δε στερεό μετά από έκπλυση με νερό συλλέχθηκε ξηράθηκε στους 100°C και οδηγήθηκε για χημική και ορυκτολογική ανάλυση προκειμένου να προσδιοριστούν οι εναπομένουσες φάσεις. Αυτή η πειραματική διαδικασία επαναλήφθηκε 6 φορές με αλλαγές στις συγκεντρώσεις των αντιδραστηρίων (H_2SO_4 και H_2O_2) και στον τρόπο προσθήκης του υπεροξειδίου του υδρογόνου (όλη η ποσότητα στην αρχή ή σταδιακά κατά τη διάρκεια της εκχύλισης). Στον πίνακα που ακολουθεί δίδονται οι διαφορετικές συγκεντρώσεις που επικράτησαν στις 6 δοκιμές εκχύλισης με τη θερμοκρασία, την πυκνότητα πολφού και τη διάρκεια να παραμένουν ίδιες.

Πίνακας 6.3: Σχεδιασμός πειραματικών δοκιμών

Αρ. Δοκ.	Παράμετρος Μεταβολής	Συγκέντρωση $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{M})$	Συγκέντρωση $\text{H}_2\text{O}_2(\text{M})$
3	Μεταβολή συγκέντρωσης H_2O_2	0,2	0
5		0,2	0,6
6		0,2	0,8
5	Μεταβολή συγκέντρωσης H_2SO_4 ($\text{H}_2\text{O}_2:0,6\text{M}$)	0,2	0,6
4		0,25	0,6
6	Μεταβολή συγκέντρωσης H_2SO_4 ($\text{H}_2\text{O}_2:0,8\text{M}$)	0,2	0,8
2		0,3	0,8
1	Αναγνωριστική Δοκιμή με διάρκεια εκχύλισης 4 ώρες	0,2	0,8 (τελική συγκέντρωση στη 1h 0,4)



Εικόνα 6.14: Αντιδραστήρας εκχύλισης τοποθετημένος σε θερμομανδύα.



Εικόνα 6.15: α) Διήθηση δείγματος εκχύλισης β) Μέτρηση pH του κυοφορούντος διαλύματος



Εικόνα 6.16: Διάταξη με αντιδραστήρα εκχύλισης με θερμομανδύα (αριστερά) και συσκευή μέτρησης δυναμικού οξειδοαναγωγής (δεξιά)



Εικόνα 6.17: Διάταξη διήθησης για το διαχωρισμό στερεών/υγρών του πολφού.

7. Αποτελέσματα - Αξιολόγηση αποτελεσμάτων

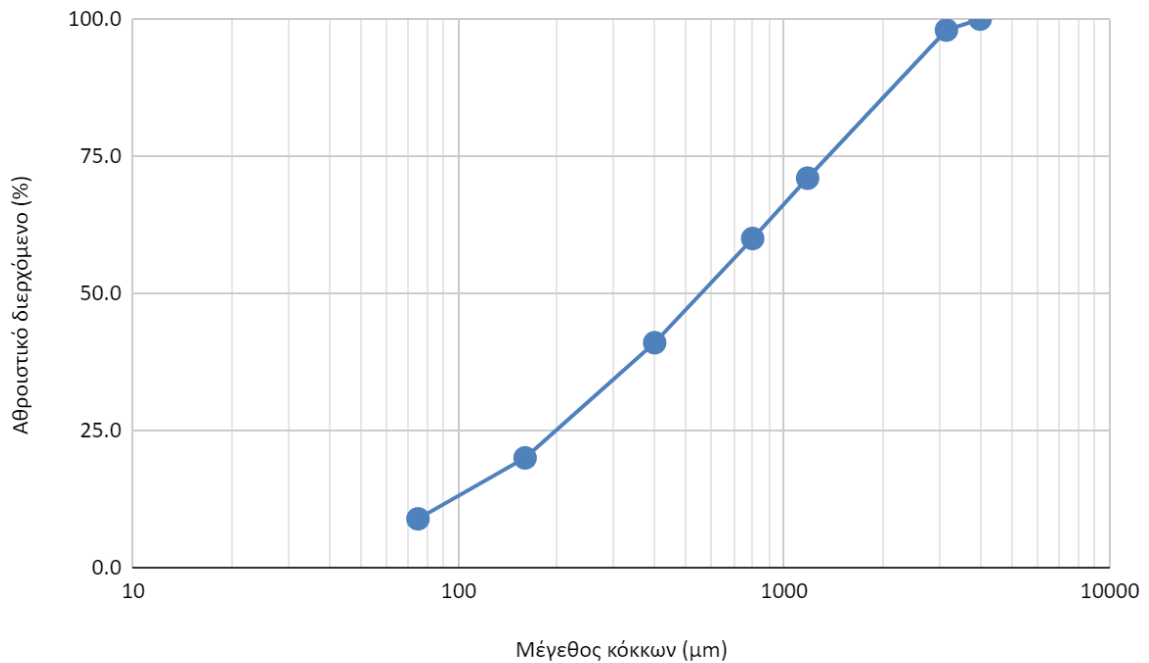
7.1. Προκατεργασία (Μηχανική – Χημική) μπαταριών LFP

7.1.1. Κοκκομετρική Κατανομή

Τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής κατανομής όπως αυτά προέκυψαν από την ξηρή κοσκίνιση του 1,4kg υλικού μπαταριών LFP δίδονται στον Πίνακα 7.1. Στο γράφημα που ακολουθεί αποτυπώνονται τα παραπάνω αποτελέσματα της δοκιμής.

Πίνακας 7.1. Αποτελέσματα ξηρής κοσκίνισης

Κόσκινο (μm)	Συγκρατήθηκε		Αθροιστικό Διερχόμενο
	g	%	%
4000	0	0.00	100.0
3150	6.7	0.48	98.0
1180	380	27.18	71.0
800	189	13.52	60.0
400	238	17.02	41.0
160	317	22.68	20.0
75	143	10.23	8.9
-75	124.3	8.89	-
Σύνολο:	1398	100	-



Σχήμα 7.1 : Κοκκομετρική Κατανομή υλικού μπαταριών LFP

Όπως προκύπτει από το γράφημα σχεδόν όλο το υλικό μετά από τον τεμαχισμό, τη θραύση και την ταυτόχρονη λειοτριβήση του είχε μέγεθος μικρότερο από 3,15mm εκτός από ένα ελάχιστο μέρος (0,48%) το οποίο αποδόθηκε σε μεταλλικό σίδηρο δεν επεξεργάστηκε . Το κλάσμα <math>< 160\mu\text{m}</math> (σκόνη), η οποία αποδίδεται στο χρήσιμο υλικό black mass αποτελεί το 20%. Το υπόλοιπο 80% υπόκειται σε περαιτέρω επεξεργασία ώστε να αποτραπούν φαινόμενα συμπαρασυρμού/συγκράτησης των μικρών κόκκων και προσμέτρησης τους με τους μεγαλύτερους.

7.1.2. Ξηρός μαγνητικός Διαχωρισμός

Ο ξηρός μαγνητικός διαχωρισμός πραγματοποιήθηκε στα κοκκομετρικά κλάσματα από - 3,15mm έως +400μm, δεδομένου ότι τα μικρότερα κοκκομετρικά κλάσματα αποτελούνται κατά κύριο λόγο από το χρήσιμο υλικό και δεν απαιτείται ο διαχωρισμός του από σιδηρομαγνητικά. Τα αποτελέσματα του ξηρού μαγνητικού διαχωρισμού παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.2.

Πίνακας 7.2: Αποτελέσματα ξηρού μαγνητικού διαχωρισμού

Κλάσματα Κοσκίνισης	1 ^{ος} Διαχωρισμός		2 ^{ος} Διαχωρισμός	
	Μαγνητικό(g)	Μη μαγν.(g)	Μαγνητικό(g)	Μη μαγν.(g)
A: +3.15mm	Δεν πραγματοποιήθηκε ξηρός μαγνητικός διαχωρισμός			
B:-3.15 + 1.18mm	322,4	63,3	301,9	80,8
Γ:-1.18mm +800μm	144,8	45,5	126,5	62,5
Δ:-800 + 400μm	199,3	38,6	Δεν πραγματοποιήθηκε 2ος μαγνητικός διαχωρισμός	
E:-400 + 160μm	Δεν πραγματοποιήθηκε μαγνητικός διαχωρισμός στα παρακάτω κοκκομετρικά κλάσματα			
Z:-160 + 75μm				
ΣΤ:-75μm				

Μετά το πέρας της διαδικασίας του μαγνητικού διαχωρισμού παρατηρήθηκε ότι τα κλάσματα που δημιουργήθηκαν μαγνητικά και μη μαγνητικά δεν ανταποκρίνονταν σε ό,τι αφορούσε τις μαγνητικές τους ιδιότητες. Λεπτομερή πλαστικά συμπαρασύρονταν μαζί με μαγνητικά υλικά όπως και το χρήσιμο υλικό, καθότι το καθοδικό υλικό των μπαταριών LiFePO₄ είναι παραμαγνητικό. Συνεπώς, ο ξηρός μαγνητικός διαχωρισμός δεν απέδωσε και τα κλάσματα (μαγνητικά & μη μαγνητικά) ενώθηκαν, αναιρώντας το στάδιο αυτό της προκατεργασίας και οδηγήθηκαν σαν ενιαίο κλάσμα για περαιτέρω επεξεργασία.

7.1.3. Έκπλυση με H₂O

Τα κλάσματα όπως προέκυψαν από την ξηρή κοσκίνιση οδηγήθηκαν για έκπλυση με απιονισμένο H₂O σε αναλογία πολφού 10l/kg με σκοπό το διαχωρισμό των πλαστικών (ελαφριών) από το υπόλοιπο υλικό των μπαταριών (βαρέων). Τα πλαστικά απομακρύνθηκαν, τα βαρέα διαχωρίστηκαν από το διάλυμα της έκπλυσης με διήθηση υπό κενό, ξηράθηκαν στους 100°C ζυγίστηκαν και οδηγήθηκαν για περαιτέρω κατεργασία, ενώ το διάλυμα συλλέχθηκε έγινε η μέτρηση του pH του (περίπου 4,5 σε όλα τα διαλύματα) και οδηγήθηκε για ανάλυση με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με χρήση φλόγας AAS

(flame) και φασματομετρία ατομικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος ICP-OES. Τα αποτελέσματα της παραπάνω δοκιμής παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες (7.3 και 7.4).

Πίνακας 7.3 : Αποτελέσματα διαχωρισμού πλαστικών από το υλικό των μπαταριών LFP

Κλάσματα	Ελαφρά (Πλαστικά) (g)	Βαρέα (Μεταλλικά + χρήσιμο) (g)
+3.15 mm	Δεν εκπλύθηκε (σίδηρος)	6,7
-3.15 + 1.18 mm	19,47	359,73
-1.18 +800 μm	10,5	177,08
-800 + 400 μm	11	236,59
-400 +160 μm	17,5	297,91
-160 +75 μm	-	143
-75 μm	Δεν εκπλύθηκε (χρήσιμο υλικό)	124,3
Σύνολο:	58,47	1334,3

Πίνακας 7.4 : Αποτελέσματα ανάλυσης του διαλύματος έκπλυσης

ΕΚΠΛΥΣΗ			mg/l				g			
Κοκκομετρικό κλάσμα	Βάρος (g)	V δ/τος έκπλυσης (l)	Al	Cu	Fe	Li	Al	Cu	Fe	Li
+3,15	6.7		Δεν εκπλύθηκε (σίδηρος)							
3.15 - 1.18 μαγν	300.0	4	110.6	4.95	15.78	30.2	0.44	0.02	0.06	0.12
3.15 - 1.18 μη μαγν	80.0	1	209.1	18.04	47.35	93.2	0.21	0.02	0.05	0.09
1.18 - 800	189.0	2.5	251.9	8.64	142.7	89.7	0.63	0.02	0.36	0.22
800 - 400	238.0	1.5	343.6	1.16	243.7	164.2	0.52	0.00	0.37	0.25
400 - 160	317.0	1.5	279	4.71	415.2	322.8	0.42	0.01	0.62	0.48
160 - 75	143.0	1	255	0.83	519.3	254.5	0.26	0.00	0.52	0.25
-75	124.3		Δεν εκπλύθηκε (χρήσιμο υλικό)							

Όπως προκύπτει από τους ως άνω πίνακες τα πλαστικά αποτελούσαν το 4,18% (58,47g) του συνόλου της μπαταρίας, ενώ το υπόλοιπο αποδίδεται σε μεταλλικά και χρήσιμο υλικό και από την έκπλυση με απιονισμένο νερό εκπλύθηκαν συνολικά 2,47g Al, 0,07g Cu, 1,97g Fe και 1,42g Li.

7.1.4. Δείγμα εργασίας

Μετά και το διαχωρισμό των πλαστικών τα κοκκομετρικά κλάσματα >160 μm λειοτριβήθηκαν εκ νέου με σκοπό να απελευθερωθεί το χρήσιμο υλικό που είχε εγκλωβιστεί σε μεγαλύτερους κόκκους και κοσκινίστηκαν σε κόσκινο με άνοιγμα πόρων 160 μm οπότε και δημιουργήθηκε το κοκκομετρικό κλάσμα Η. Η πρώτη ύλη προέκυψε συνδυάζοντας τα κοκκομετρικά κλάσματα:

- Z (-160 + 75 μm) \rightarrow 143g
- ΣΤ (-75 μm) \rightarrow 124,3g
- Η (-160 μm) \rightarrow 503,5g

Από κάθε ένα από τα παραπάνω κλάσματα πάρθηκαν μετά από δειγματοληψία με διεγματολήπτη/διαχωριστή Jones οι μισές ποσότητες και αναμίχθηκαν. Οπότε στην τελική πρώτη ύλη περιέχονται :

- 69,09g του κλάσματος Z (-160 +75 μm)
- 62,17g του κλάσματος ΣΤ (-75 μm)
- 251,76g του κλάσματος Η (-160 μm)

Συνολικά, 383,02g.

Το δείγμα εργασίας αποτελείται, λοιπόν, από 18%Z, 16%ΣΤ και 66%Η.

7.2. Χαρακτηρισμός της πρώτης ύλης

7.2.1. Αποτελέσματα Χημικής Ανάλυσης

Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης παρουσιάζονται στον πίνακα 7.5.

Πίνακας 7.5: Αποτελέσματα Χημικών Αναλύσεων

Στοιχείο/Ιόν	XRF(%)	Υγρή Μέθοδος(%)
Al	1.99	1.87
C*	40*	-
Cu	>1.17	0.87
Fe	20.57	20.57
Li	-	2.49
PO ₄ ³⁻	29.46	32.32

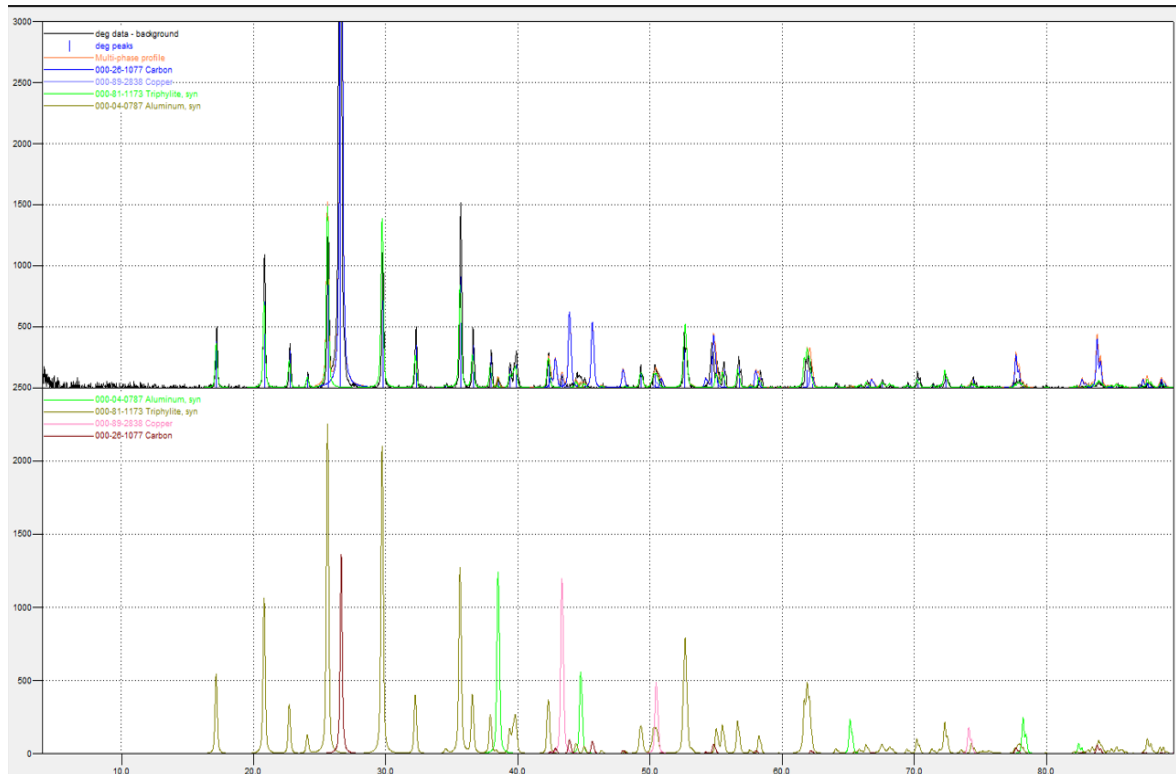
Μετρήθηκε σε φούρνο/αναλυτή LECO στην εταιρεία Polyeco S.A.

Όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης, το δείγμα μπαταριών LFP αποτελείται κυρίως από C (40%), PO₄³⁻ (32,32%), Fe (20,57%), Li (2,49%), Al (1,87%) και Cu (0,87%). Οι διαφορές των συγκεντρώσεων των στοιχείων που μετρήθηκαν μεταξύ των δύο μεθόδων δεν είναι μεγάλη με εξαίρεση ίσως του Cu , για τον οποίο η μέθοδος φθορισμού με ακτίνες X (XRF) του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας ΕΜΠ δε δίνει ακριβείς τιμές. Η αναλογία μαζών των στοιχείων Li, Fe, PO₄³⁻ είναι τέτοια ώστε να ανταποκρίνεται στη μοριακή αναλογία των στοιχείων στην ένωση LiFePO₄ ,η οποία συγκλίνει στα 0,36moles στα 100g.

7.2.2. Ορυκτολογική Ανάλυση

7.2.2.1. XRD

Το XRD του δείγματος μπαταριών LFP δίδεται στο σχήμα 7.2.

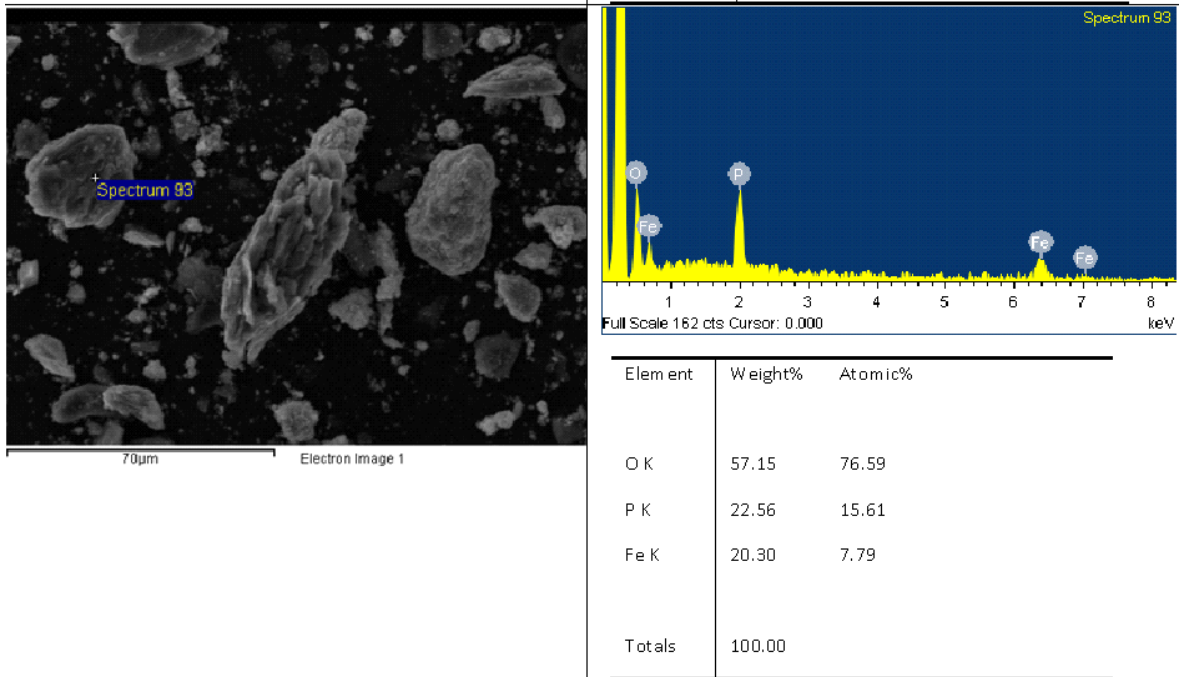
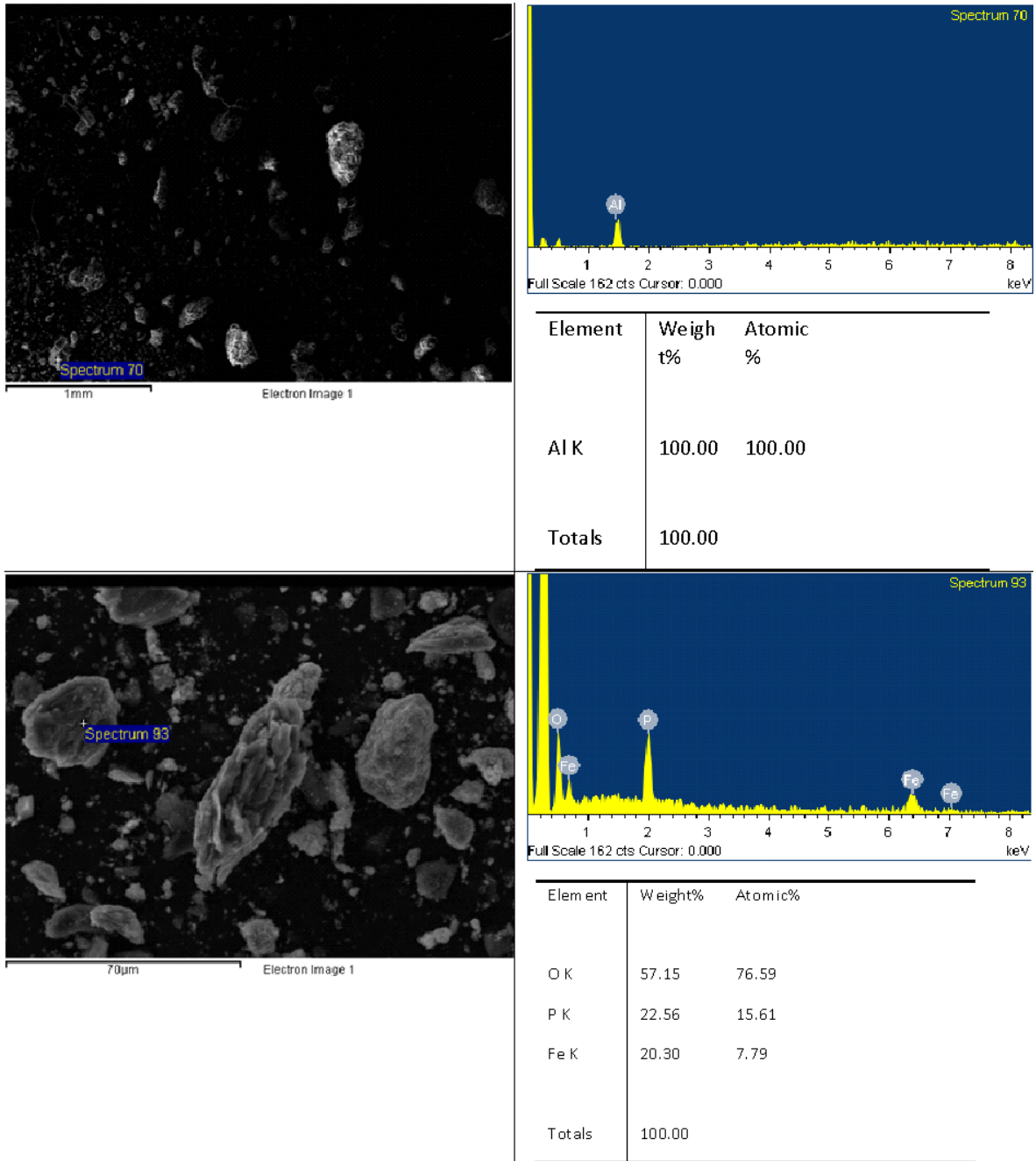


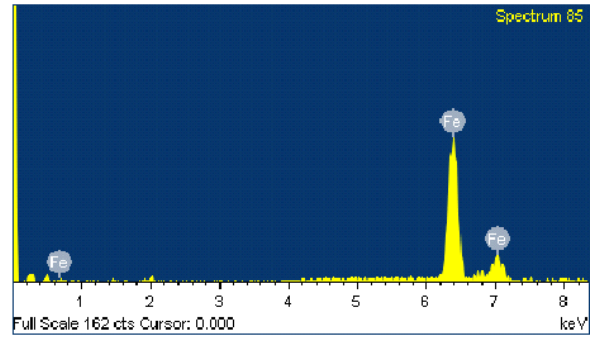
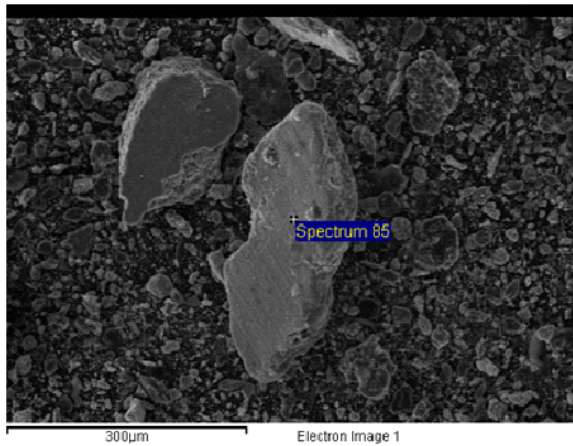
Σχήμα 7.2: XRD του δείγματος εργασίας

Όπως προκύπτει από το σχήμα οι κύριες φάσεις που ταυτοποιήθηκαν από το XRD στο δείγμα μπαταριών LFP είναι ο γραφίτης (C), ο τριφυλλίτης (LiFePO_4), το μεταλλικό αλουμίνιο (Al) και ο μεταλλικός χαλκός (Cu).

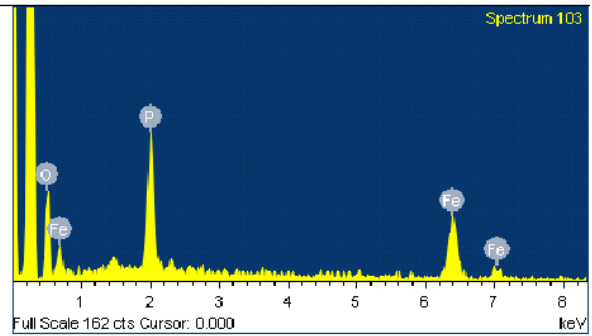
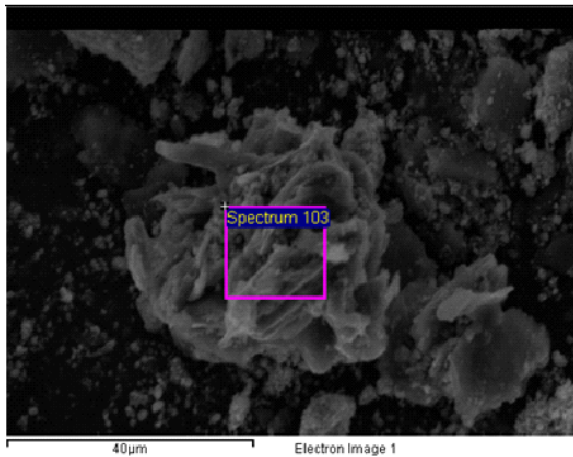
7.2.2.2. SEM/EDS στο κοκκώδες υλικό μπαταριών LFP

Οι εικόνες στο SEM στο κοκκώδες υλικό ως έχει στο δείγμα μπαταριών LFP αλλά και τα αποτελέσματα της μικροανάλυσης δίδονται στην επόμενη συλλογή από εικόνες.

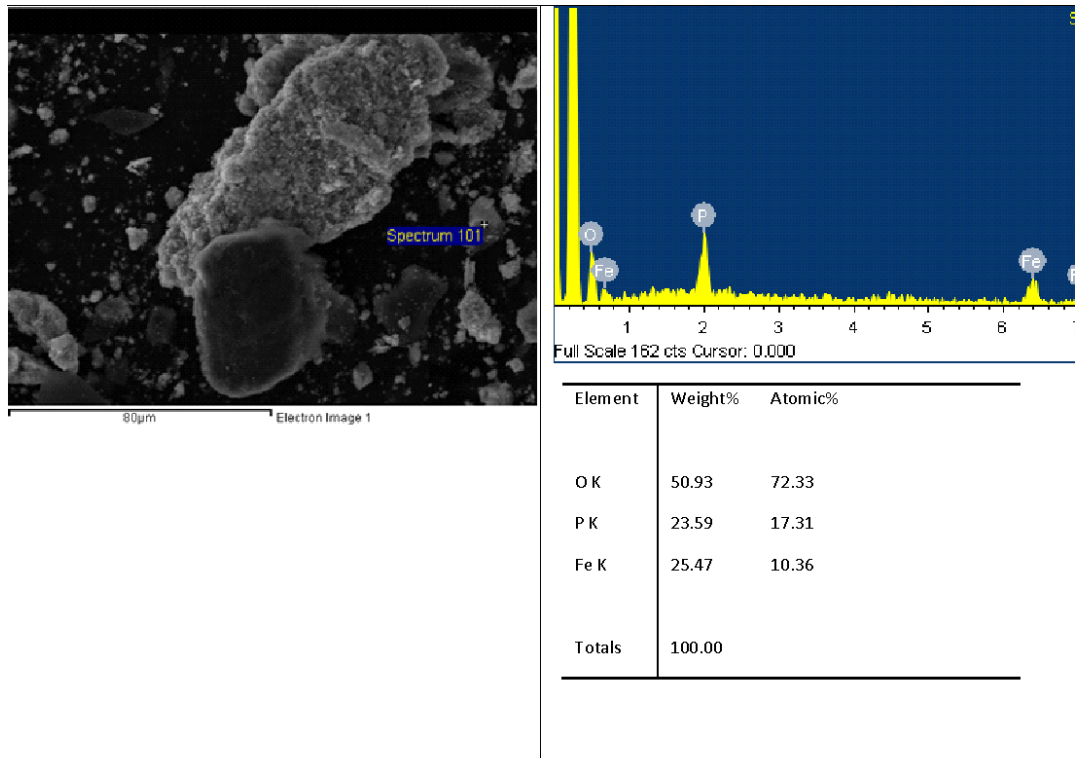




Element	Weight%	Atomic%
Fe K	100.00	100.00
Totals	100.00	



Element	Weight%	Atomic%
O K	41.67	65.07
P K	24.61	19.84
Fe K	33.72	15.08
Totals	100.00	



Εικόνα 7.1 : Αποτελέσματα SEM/EDS στο κοκκώδες υλικό μπαταριών LFP

Στις εικόνες αυτές φαίνεται η ύπαρξη μεταλλικού αλουμινίου όπως και μεταλλικού σιδήρου, επιβεβαιωμένες φάσεις από τη χημική ανάλυση και το XRD όπως επίσης και η συνύπαρξη Fe και P σε ατομική αναλογία περίπου 1:1 που υποδεικνύουν σε συνδυασμό με το XRD την παρουσία του καθοδικού υλικού των μπαταριών LiFePO_4 . Σημειώνεται ότι ο μικροαναλυτής δεν ανιχνεύει ελαφρά στοιχεία όπως ο C και το Li.

7.3. Αποτελέσματα εκχύλισης

7.3.1. Εκχύλιση με NaOH και NH_4OH

Τα αποτελέσματα των διαδοχικών εκχυλίσεων με καυστικό νάτριο και διάλυμα αμμωνίας παρουσιάζονται στον επόμενο πίνακα.

Πίνακας 7.6 : Αποτελέσματα διαδοχικών εκχυλίσεων με καυστικό νάτριο και δ/μα αμμωνίας

ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΜΕ NaOH			mg/l				%			
Δείγμα Εργασίας	Βάρος(g)	Όγκος (l)	Al	Cu	Fe	Li	Al	Cu	Fe	Li
Σκόνη	20	0.2	72.1	0.67	1.43	1930	3.86	0.08	0.01	77.55
ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΜΕ NH₄OH	20	0.2	76.31	0.3	0.51	647	4.08	0.03	0.00	26.00

Όπως προκύπτει από τον παραπάνω πίνακα το αποτέλεσμα των αλκαλικών εκχυλίσεων δεν ήταν το επιθυμητό μιας και το Al εξήχθη σε ποσοστό 7,94% , ο Cu σε ποσοστό 0,11% ενώ έγινε πλήρης εξαγωγή του Li. Για το λόγο αυτό και τα επόμενα βασικά πειράματα εκχύλισης με θεικό οξύ και υπεροξείδιο του υδρογόνου πραγματοποιήθηκαν χωρίς να προηγηθεί το στάδιο αυτό.

7.3.2. Εκχύλιση με θεικό οξύ και υπεροξείδιο του υδρογόνου

Στον πίνακα 7.7 δίδονται τα αποτελέσματα των δοκιμών εκχύλισης, στη 1 ώρα, που αφορούν τη συγκέντρωση των στοιχείων ενδιαφέροντος, το pH όπως επίσης και το δυναμικό οξειδοαναγωγής.

Πίνακας 7.7: Αποτελέσματα δοκιμών εκχύλισης στη 1 ώρα.

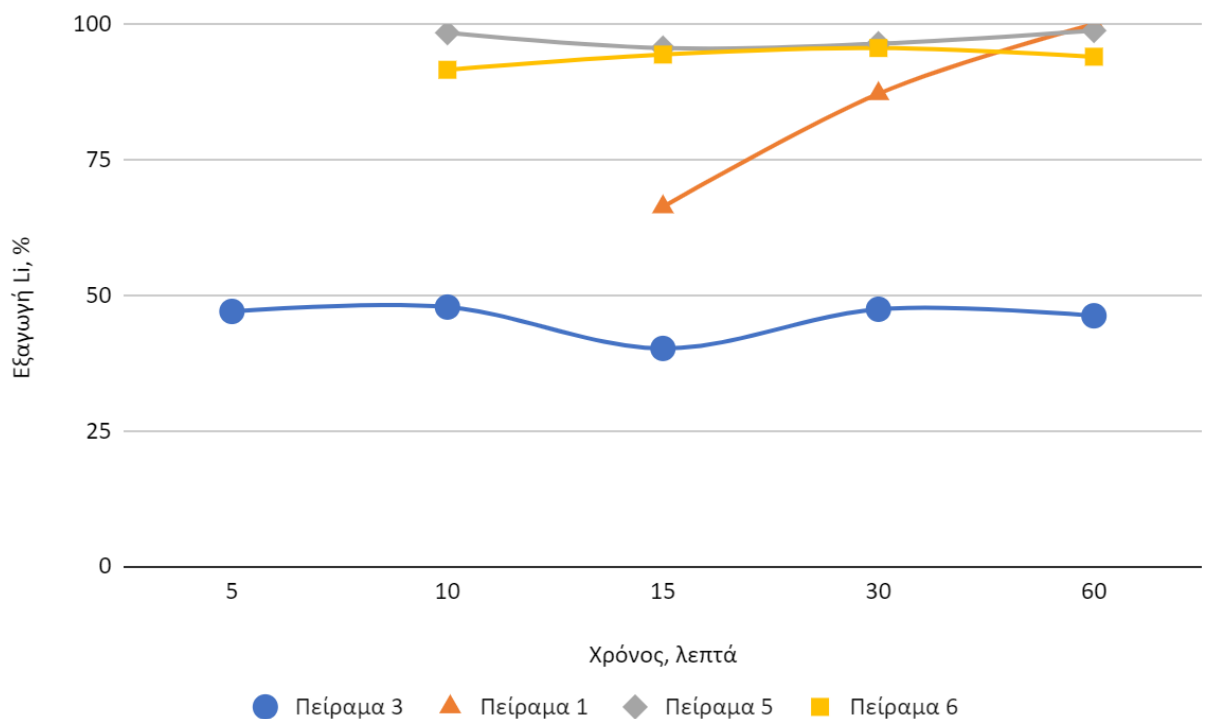
Αρ. Δοκ	Συγκ. H ₂ SO ₄ -H ₂ O ₂ (M)	pH	Δυναμικό οξειδ/γής (mV)	Εξαγωγή %				
				Al	Cu	Fe	Li	PO ₄ ³⁻
3	0,2 - 0	3	100	18,95	0,39	43,22	46,18	33,57
1	0,2 - 0,4	4	270	19,14	5,96	0,25	~100	0,02
5	0,2 - 0,6	4	292	20,02	9,92	0,47	98,80	0,04
6	0,2 - 0,8	4	450	18,16	12,43	0	95,58	0,04
4	0,25 - 0,6	1,5	280	50,36	~100	21,39	~100	8,20
2	0,3 - 0,8	2	330	58,29	~100	6,13	~100	2,10

Όπως προκύπτει από τον πίνακα σε συγκεντρώσεις H₂SO₄ 0,2M και H₂O₂ από 0-0,8M το pH κυμαίνεται από 3-4. Σε συγκέντρωση θεικού οξέος 0,25M και υπεροξειδίου του υδρογόνου 0,6M το pH είναι 1,5, ενώ για συγκέντρωση οξέος 0,3M και υπεροξειδίου 0,8M το pH μετρήθηκε στο 2. Το δυναμικό οξειδοαναγωγής κυμαίνεται από 270-290mV για συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου από 0,4-0,6M , >300mV για συγκεντρώσεις H₂O₂ 0,8M και 100mV στην περίπτωση που δεν προστέθηκε οξειδωτικό μέσο. Τα

αποτελέσματα εξαγωγής των μετάλλων και των φωσφορικών θα αξιολογηθούν αναλυτικά στις επόμενες παραγράφους.

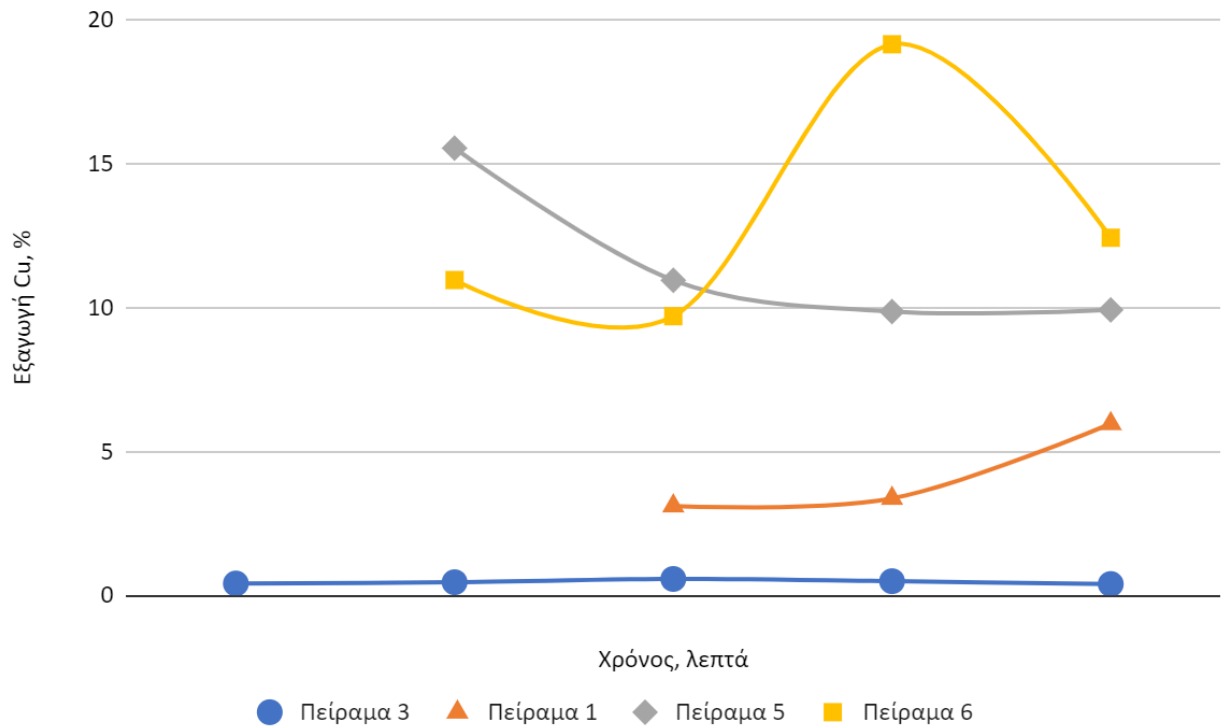
7.3.2.1. Μεταβολή της συγκέντρωσης υπεροξειδίου του υδρογόνου

Τα αποτελέσματα της επίδρασης της συγκέντρωσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου στην εξαγωγή Li, Cu, Al, Fe και PO₄ σε συνάρτηση με το χρόνο αντίδρασης δίδονται στα επόμενα σχήματα 7. 3 με 7. 7 και στον πίνακα 7. 8



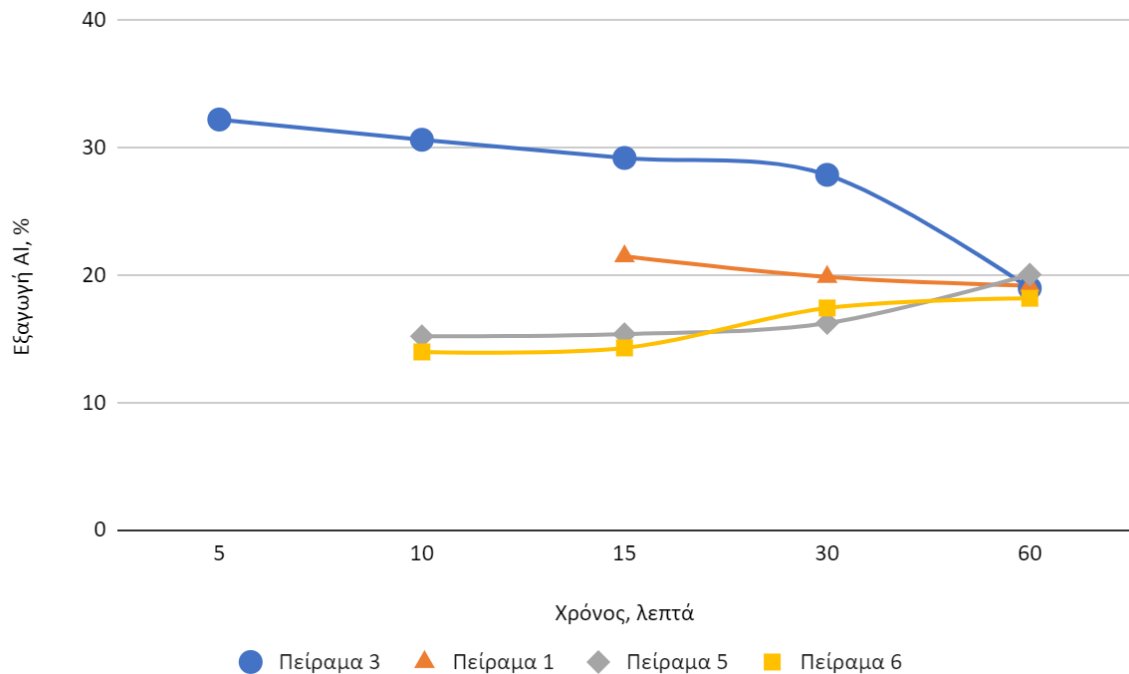
Σχήμα 7.3: Εξαγωγή λιθίου από μπαταρίες LFP σε συνάρτηση με το χρόνο και τη συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου (L/S = 10l/kg, T= 60°C, C_{H₂SO₄}=0,2M)

Όπως παρατηρείτε από το σχήμα 7. 3 επιτυγχάνεται εξαγωγή λιθίου μεγαλύτερη από 95% η οποία φθάνει και το 100% για τις περιπτώσεις εκείνες όπου η συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου είναι μεγαλύτερη ή ίση από 0,4M. Στην περίπτωση που δεν έχει προστεθεί υπεροξείδιο του υδρογόνου η εξαγωγή του λιθίου φθάνει μόλις το 47%.



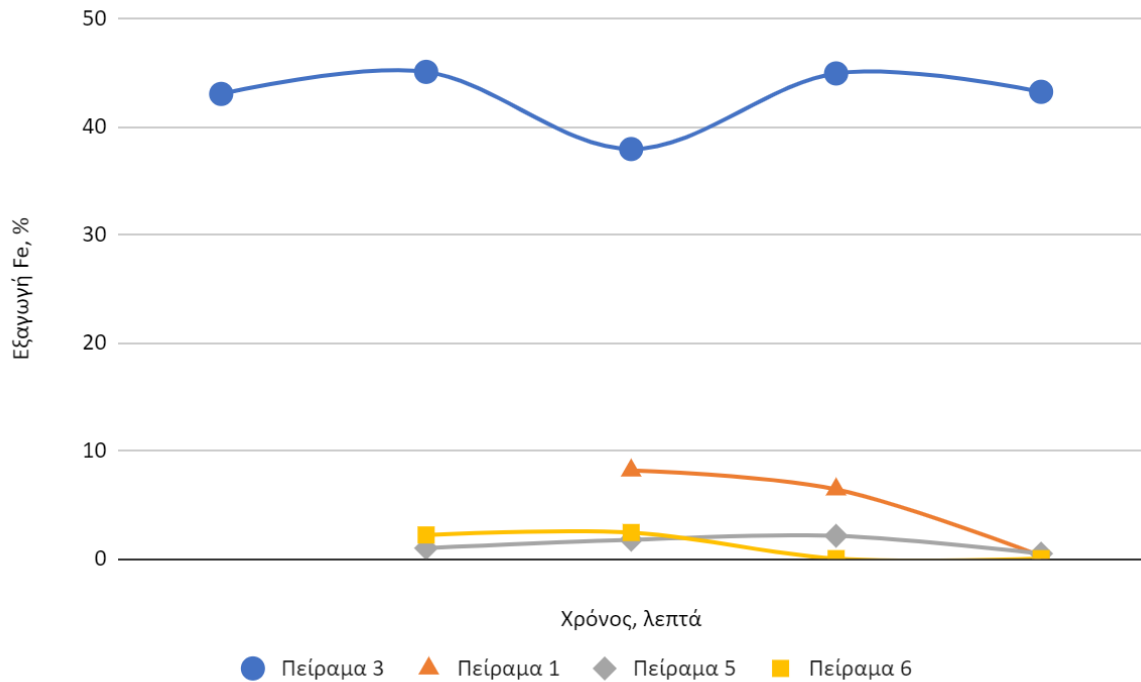
Σχήμα 7.4: Εξαγωγή χαλκού από μπαταρίες LFP σε συνάρτηση με το χρόνο και τη συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου ($L/S = 10l/kg$, $T = 60^{\circ}C$, $C_{H_2SO_4} = 0,2M$)

Όπως φαίνεται από το σχήμα 7.4 η αύξηση συγκέντρωσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου γενικά ευνοεί την εξαγωγή του χαλκού η οποία κυμαίνεται από 10 έως 19% όταν η συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου είναι 0,6 έως 0,8M, από 3-5% όταν η συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου είναι ίση με 0,4M, ενώ στην περίπτωση που δεν έχει προστεθεί καθόλου υπεροξείδιο του υδρογόνου είναι περίπου ίση με 0,5%. Κατά τη διάρκεια της εκχύλισης παρατηρείται σε περιπτώσεις πτωτική τάση στην εξαγωγή του χαλκού η οποία μπορεί να σχετίζεται με την κατανάλωση/διάσπαση του υπεροξειδίου του υδρογόνου και αποκαθίσταται με τη σταδιακή προσθήκη του έως τελικής καθορισμένης συγκέντρωσης.



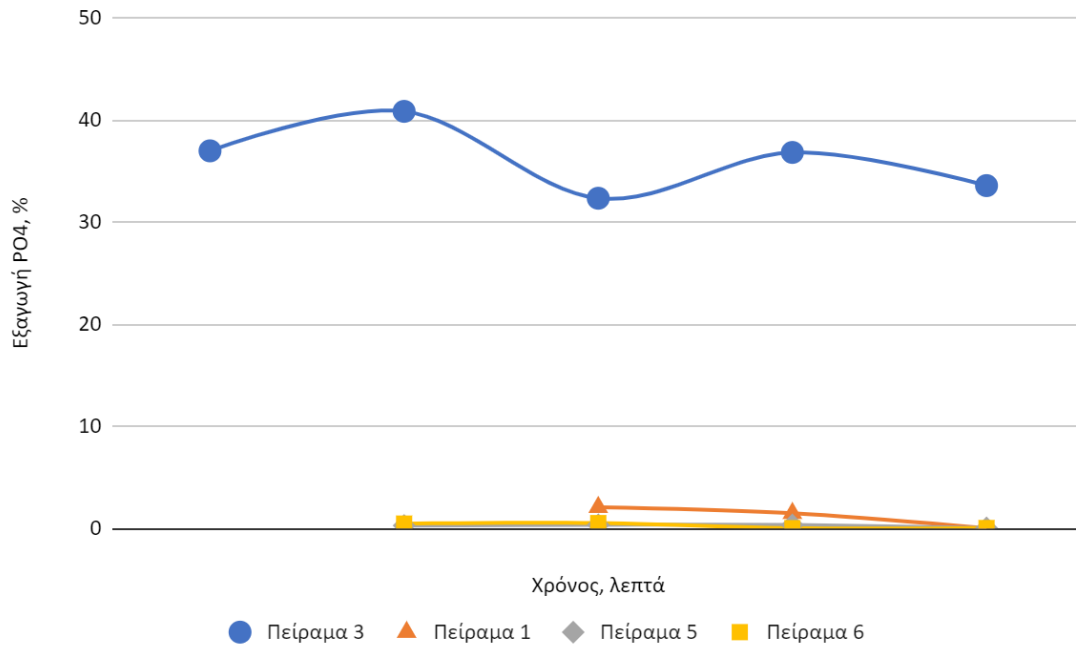
Σχήμα 7.5: Εξαγωγή αλουμινίου από μπαταρίες LFP σε συνάρτηση με το χρόνο και τη συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου ($L/S = 10l/kg$, $T = 60^{\circ}C$, $C_{H_2SO_4} = 0,2M$)

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα η εξαγωγή του αλουμινίου απουσία οξειδωτικού μέσου κυμαίνεται από 18 έως 32% με τα μικρότερα ποσοστά εξαγωγής στα τελικά στάδια της δοκιμής, κάτι που μπορεί να οφείλεται σε φαινόμενα προσρόφησης του αλουμινίου στα δημιουργούμενα στερεά ή και ενώσεις του με τα φωσφορικά στο διάλυμα και μετέπειτα καταβύθισης του ως φωσφορικό αλουμίνιο. Για συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου από 0,4 έως 0,8M τα ποσοστά εξαγωγής του κυμαίνονται από 14 έως 21% με τα χαμηλότερα ποσοστά να παρατηρούνται παρουσία της μεγαλύτερης συγκέντρωσης υπεροξειδίου του υδρογόνου.



Σχήμα 7.6: Εξαγωγή σιδήρου από μπαταρίες LFP σε συνάρτηση με το χρόνο και τη συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου ($L/S = 10l/kg$, $T = 60^{\circ}C$, $C_{H_2SO_4} = 0,2M$)

Εξαγωγή του σιδήρου παρατηρείται μόνο στην περίπτωση που η εκχύλιση γίνεται χωρίς την παρουσία οξειδωτικού μέσου με αυτή να είναι 40-45%. Σε όλες τις άλλες περιπτώσεις είναι πολύ χαμηλή έως και μηδενική. Όπως θα φανεί πιο ξεκάθαρα στον πίνακα που ακολουθεί κατά τη διάρκεια της εκχύλισης οπότε και γίνεται σταδιακή προσθήκη του υπεροξειδίου του υδρογόνου η εξαγωγή του σιδήρου μηδενίζεται. (6-8% εξαγωγή σιδήρου για συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου ίση με 0,2 M, 0-2,4% για συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου ίση με 0,4M και μηδενική για συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου 0,6 ή 0,8M.



Σχήμα 7.7: Εξαγωγή φωσφορικών από μπαταρίες LFP σε συνάρτηση με το χρόνο και τη συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου ($L/S = 10l/kg$, $T = 60^{\circ}C$, $C_{H_2SO_4} = 0,2M$)

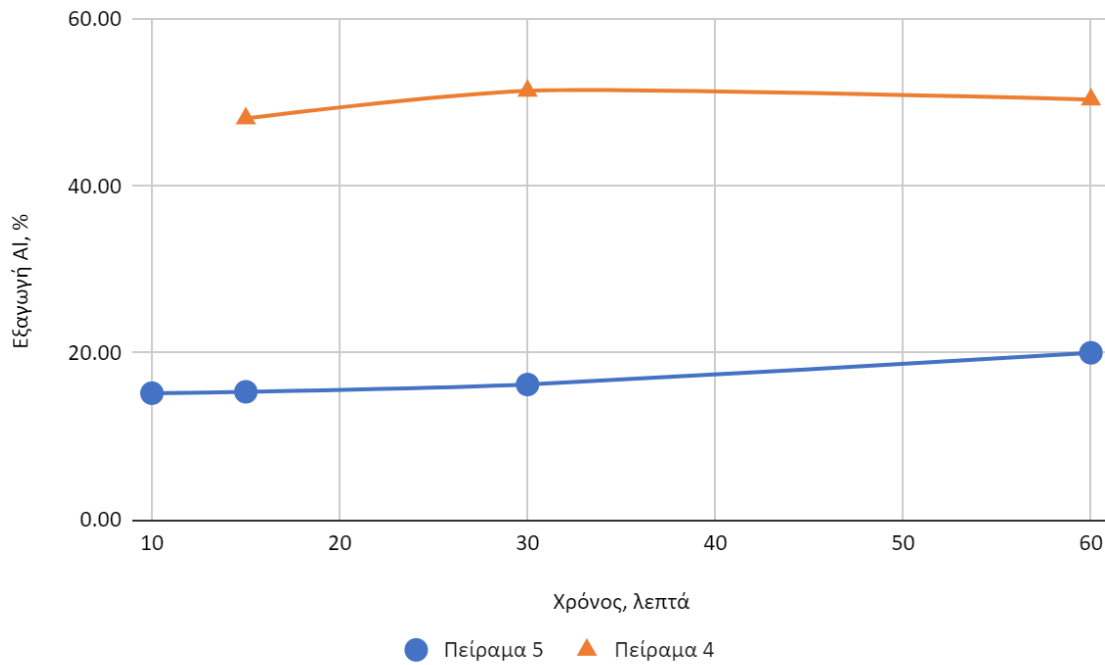
Εξαγωγή φωσφορικών παρατηρείται όπως και στην περίπτωση του σιδήρου μόνο όταν η εκχύλιση γίνεται απουσία οξειδωτικού μέσου, όπου φτάνει μέχρι 40%. Σε όλες τις άλλες περιπτώσεις η εξαγωγή των φωσφορικών, με εξαίρεση ίσως της πρώτης μισής ώρας του πειράματος 1 (όπου η συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου είναι ίση με 0,2 M και η εξαγωγή των φωσφορικών φτάνει μέχρι 2%), είναι μικρότερη από 0,5% και για συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου 0,6 και 0,8M είναι μηδενική.

Πίνακας 7.8: Αποτελέσματα εκχυλίσεων Πειραμάτων 1,3,5 και 6.

ΠΕΙΡΑΜΑ 3					Εξαγωγή %				
Διάρκεια (min)	C H ₂ SO ₄ (M)	C H ₂ O ₂ (M)	Δυναμικό (mV)	pH	Al	Cu	Fe	Li	PO ₄
5	0.2	0	130	3	32.19	0.41	43.02	46.99	36.97
10	0.2	0	120	3	30.60	0.45	45.07	47.79	40.84
15	0.2	0	115	3	29.17	0.57	37.92	40.16	32.33
30	0.2	0	117	3	27.84	0.49	44.92	47.39	36.82
60	0.2	0	100	3	18.95	0.39	43.22	46.18	33.57
ΠΕΙΡΑΜΑ 1									
Διάρκεια (min)	C H ₂ SO ₄ (M)	C H ₂ O ₂ (M)	Δυναμικό (mV)	pH	Al	Cu	Fe	Li	PO ₄
15	0.2	0.2	220	2.9	21.45	3.10	8.17	66.27	2.07
30	0.2		220	3	19.83	3.37	6.42	87.15	1.49
60	0.2	0.4	270	4	19.14	5.96	0.25	100.00	0.01
ΠΕΙΡΑΜΑ 5									
Διάρκεια (min)	C H ₂ SO ₄ (M)	C H ₂ O ₂ (M)	Δυναμικό (mV)	pH	Al	Cu	Fe	Li	PO ₄
10	0.2	0.4	270	4	15.18	15.54	0.98	98.39	0.28
15	0.2	0.4	245	4	15.34	10.95	1.75	95.58	0.35
30	0.2	0.4	243	4	16.21	9.86	2.12	96.39	0.34
60	0.2	0.6	292	4	20.02	9.92	0.47	98.80	0.04
ΠΕΙΡΑΜΑ 6									
Διάρκεια (min)	C H ₂ SO ₄ (M)	C H ₂ O ₂ (M)	Δυναμικό (mV)	pH	Al	Cu	Fe	Li	PO ₄
10	0.2	0.4	266	4	13.95	10.96	2.20	91.57	0.47
15	0.2	0.4	266	4	14.26	9.70	2.42	94.38	0.52
30	0.2	0.6	442	4	17.40	19.15	0.00	95.58	0.02
60	0.2	0.8	450	4	18.16	12.43	0.00	93.98	0.04

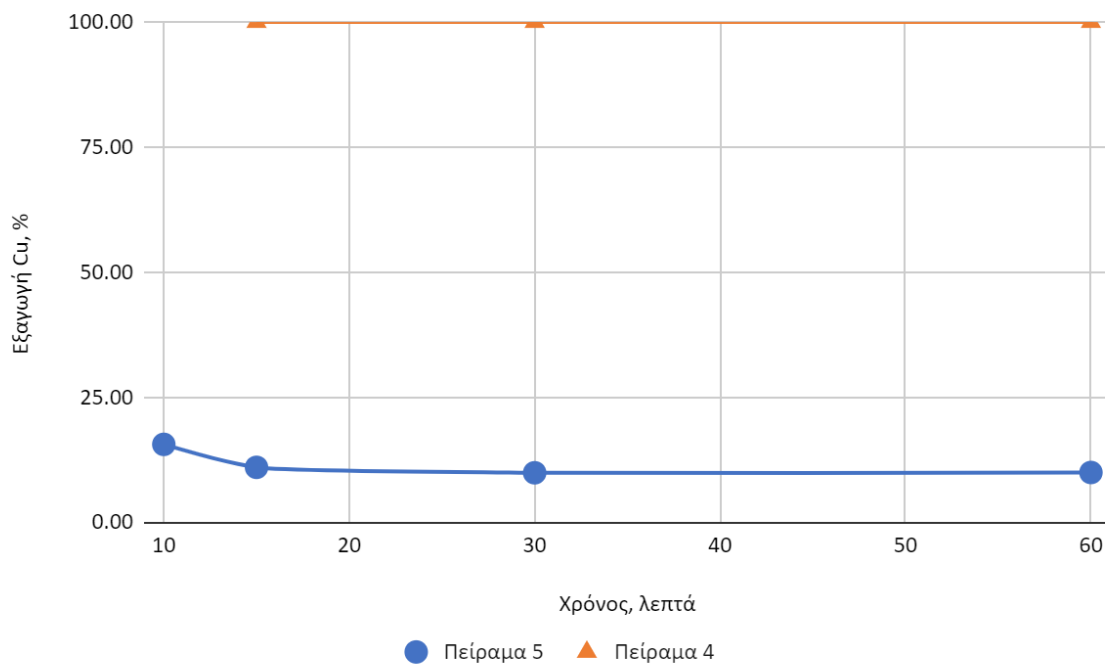
7.3.2.2. Μεταβολή της συγκέντρωσης θεικού οξέος για συγκέντρωση
H₂O₂ = 0,6M

Τα αποτελέσματα στην εξαγωγή των Al, Cu, Fe, Li και PO₄ λόγω της μεταβολής στη συγκέντρωση του θεικού οξέος από 0,2 σε 0,25M με συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου 0,6M, αναλογία στερεών-υγρών 100g/l και θερμοκρασία σταθερή στους 60°C δίδονται στα σχήματα 7.8-7.12 και στον πίνακα 7.9.



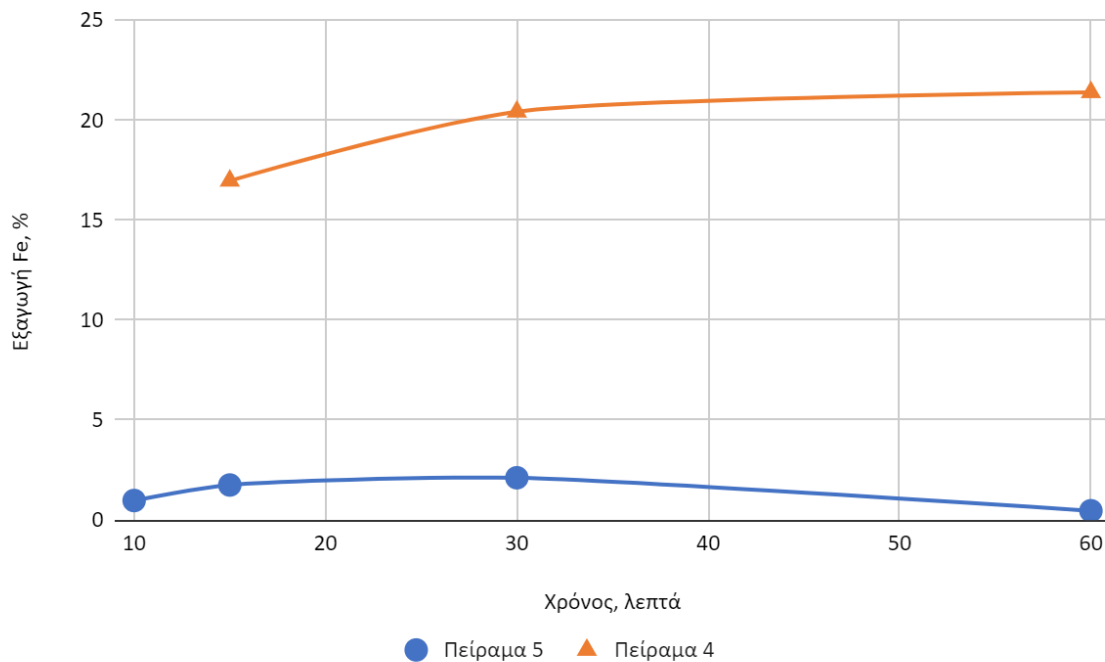
Σχήμα 7.8 : Εξαγωγή Al από μπαταρίες LFP σε συνάρτηση με το χρόνο και τη συγκέντρωση θειικού οξέος (L/S = 10l/kg, T = 60°C, Συγκ. H₂O₂ = 0,6M)

Η αύξηση της συγκέντρωσης θειικού οξέος από 0,2 σε 0,25M οδηγεί στην αύξηση της εξαγωγής αλουμινίου από 20 σε 50%.



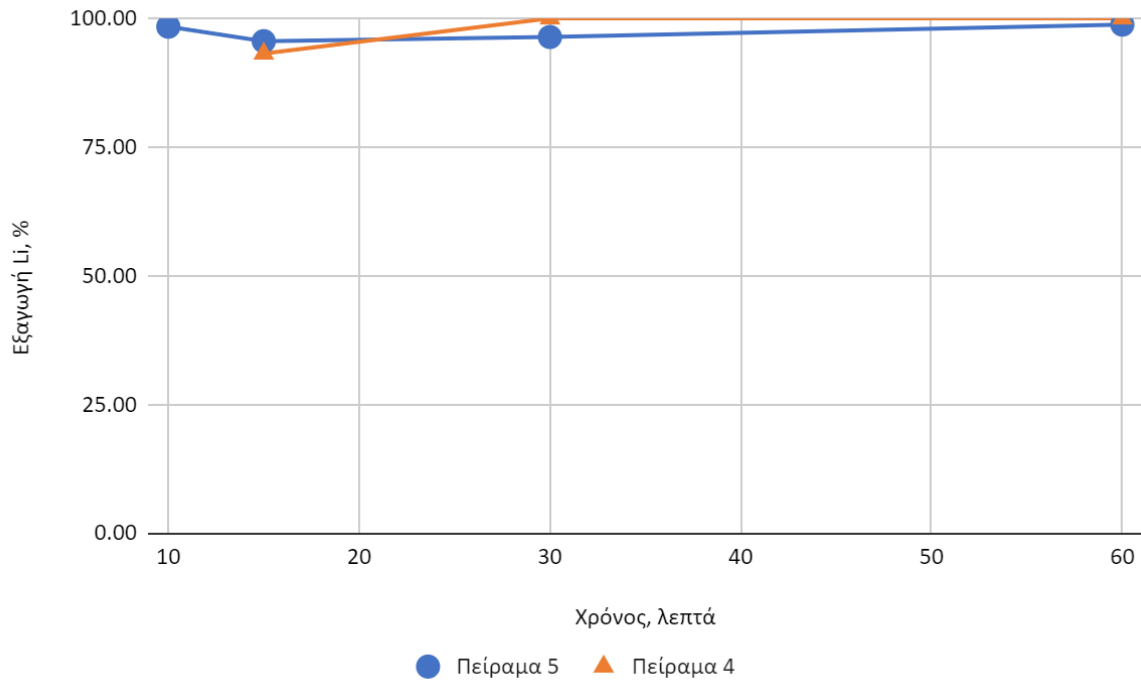
Σχήμα 7.9: Εξαγωγή Cu από μπαταρίες LFP σε συνάρτηση με το χρόνο και τη συγκέντρωση θειικού οξέος (L/S = 10l/kg, T = 60°C, Συγκ. H₂O₂ = 0,6M)

Ενώ τα ποσοστά εξαγωγής του χαλκού για συγκεντρώσεις θεικού οξέος 0,2M είναι μικρά, κυμαίνονται από 10-15% ,με την αύξηση της συγκέντρωσης H_2SO_4 στα 0,25M ο χαλκός εξάγεται πλήρως.



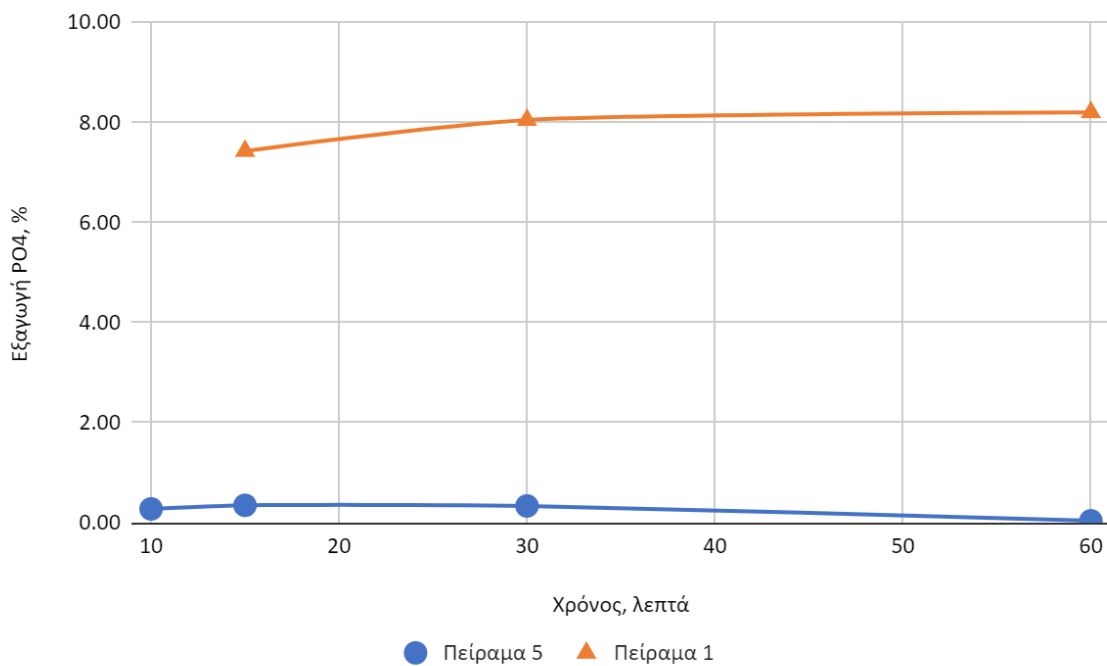
Σχήμα 7.10: Εξαγωγή Fe από μπαταρίες LFP σε συνάρτηση με το χρόνο και τη συγκέντρωση θεικού οξέος (L/S = 10l/kg, T = 60°C, Συγκ. H_2O_2 = 0,6M)

Ο σίδηρος από σχεδόν μηδενική εξαγωγή σε συγκεντρώσεις θεικού οξέος ίσες με 0,2M και υπεροξειδίου του υδρογόνου 0,6M, εξάγεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του οξέος σε ποσοστά έως 27%.



Σχήμα 7.11: Εξαγωγή Li από μπαταρίες LFP σε συνάρτηση με το χρόνο και τη συγκέντρωση θειικού οξέος (L/S = 10l/kg, T = 60°C, Συγκ. H₂O₂ = 0,6M)

Η εξαγωγή του λιθίου αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του οξέος, καταλήγοντας να εξαγεται πλήρως, παρόλα αυτά πρόκειται για μία αύξηση μικρότερη από 2%.



Σχήμα 7.12 : Εξαγωγή PO₄ από μπαταρίες LFP σε συνάρτηση με το χρόνο και τη συγκέντρωση θειικού οξέος (L/S = 10l/kg, T = 60°C, Συγκ. H₂O₂ = 0,6M)

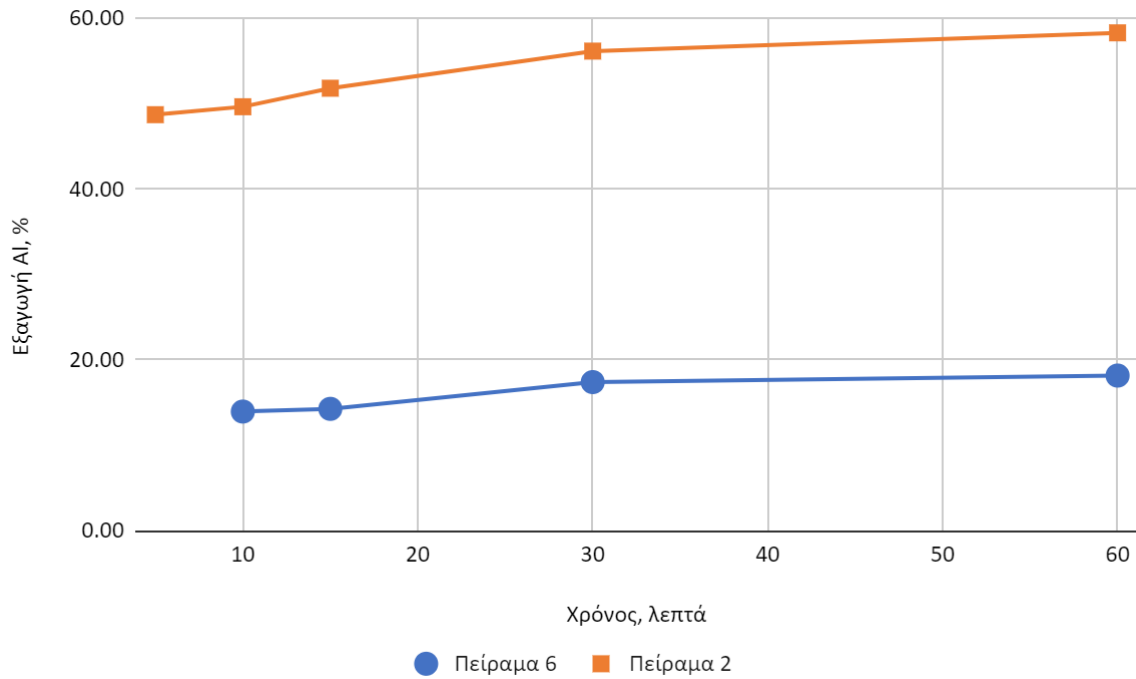
Τα φωσφορικά από μία εξαγωγή <0,5% για συγκέντρωση οξέος 0,2M και συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου 0,6M πλησιάζουν πλέον με την αύξηση της συγκέντρωσης του οξέος σε 0,25M ποσοστά εξαγωγής της τάξεως του 10% και σε περιπτώσεις τα ξεπερνούν ελάχιστα.

Πίνακας 7.9: Αποτελέσματα εκχυλίσεων Πειραμάτων 4 και 5

Πείραμα 5					Εξαγωγή %				
Διάρκεια (min)	C H ₂ SO ₄ (M)	C H ₂ O ₂ (M)	Δυναμικό (mV)	pH	Al	Cu	Fe	Li	PO ₄
10	0.2	0.4	270	4	15.18	15.54	0.98	98.39	0.28
15	0.2	0.4	245	4	15.34	10.95	1.75	95.58	0.35
30	0.2	0.4	243	4	16.21	9.86	2.12	96.39	0.34
60	0.2	0.6	292	4	20.02	9.92	0.47	98.80	0.04
Πείραμα 4									
Διάρκεια (min)	C H ₂ SO ₄ (M)	C H ₂ O ₂ (M)	Δυναμικό (mV)	pH	Al	Cu	Fe	Li	PO ₄
15	0.25	0.6	335	1.5	48.10	100.00	16.97	93.17	7.43
30	0.25	0.6	300	1.5	51.41	100.00	20.42	100.00	8.04
60	0.25	0.6	280	1.5	50.36	100.00	21.39	100.00	8.20
90	0.25	0.6	270	1.5	51.81	100.00	27.71	100.00	11.76
120	0.25	0.6	264	1.5	49.14	100.00	25.04	100.00	10.21

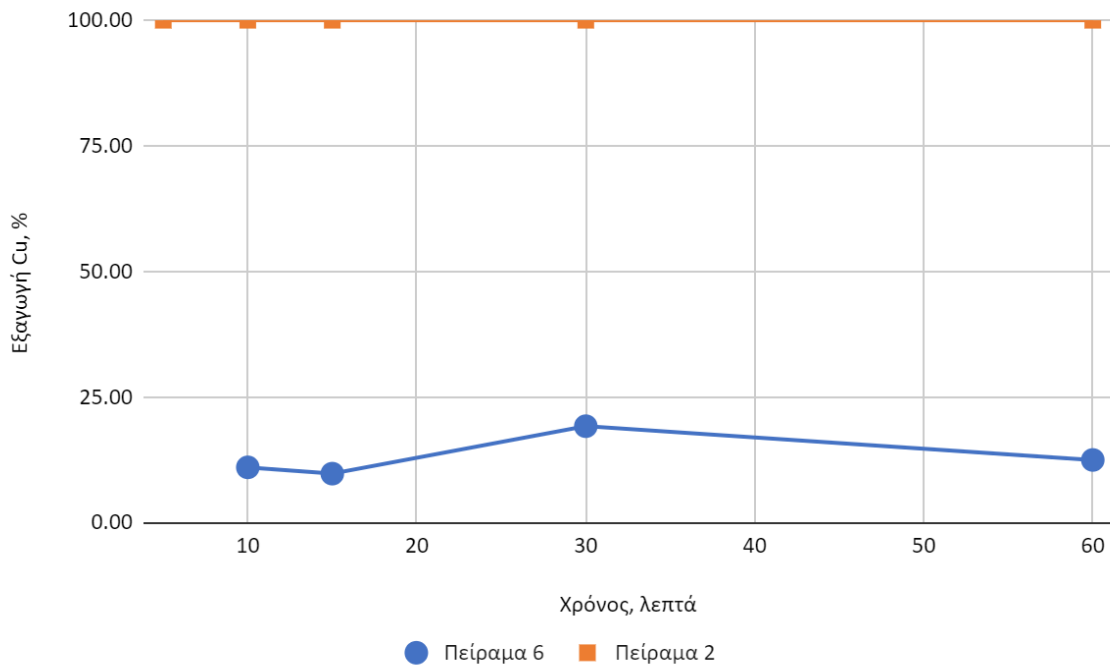
7.3.2.3. Μεταβολή της συγκέντρωσης θειικού οξέος με συγκέντρωση H₂O₂ = 0,8M

Τα αποτελέσματα στην εξαγωγή των Al, Cu, Fe, Li και PO₄ λόγω της μεταβολής στη συγκέντρωση του θειικού οξέος από 0,2 σε 0,3M με συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου 0,8M, αναλογία στερεών-υγρών 100g/l και θερμοκρασία σταθερή στους 60°C δίδονται στα σχήματα 7.13-7.17 και στον πίνακα 7.10.



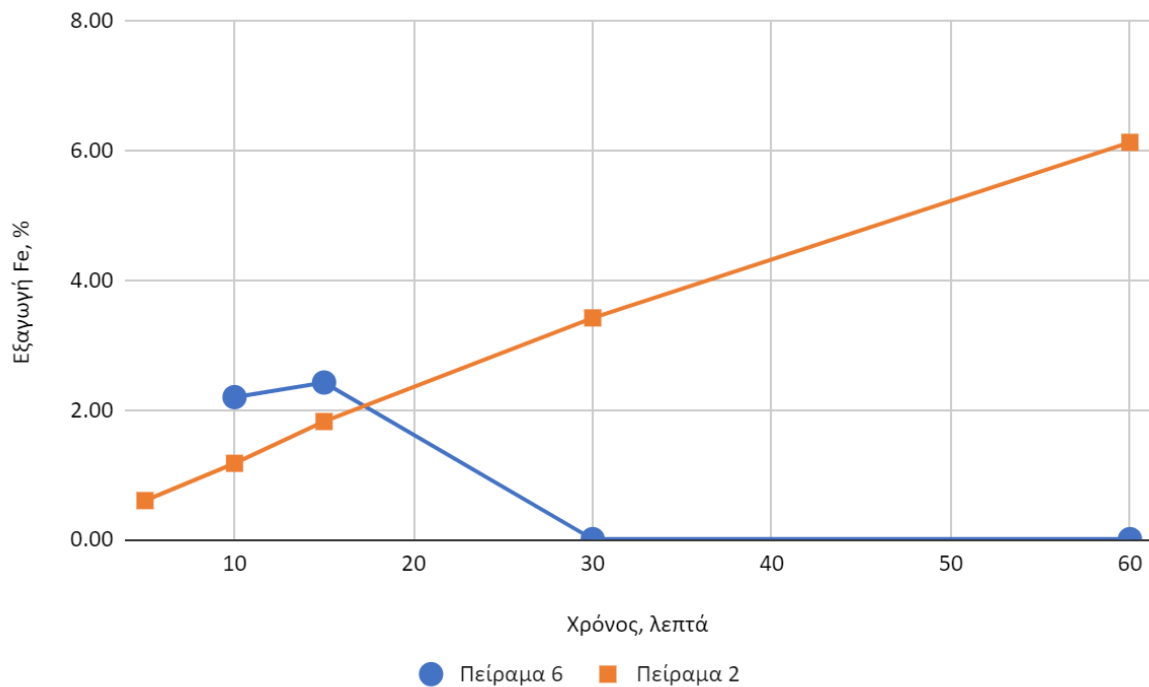
Σχήμα 7.13 : Εξαγωγή Al από μπαταρίες LFP σε συνάρτηση με το χρόνο και τη συγκέντρωση θεικού οξέος (L/S = 10l/kg, T = 60°C, Συγκ. H₂O₂ = 0,8M)

Η αύξηση της συγκέντρωσης θεικού οξέος από 0,2 σε 0,3M παρουσία H₂O₂ συγκέντρωσης 0,8M οδηγεί στην αύξηση της εξαγωγής αλουμινίου από 18 σε 58%.



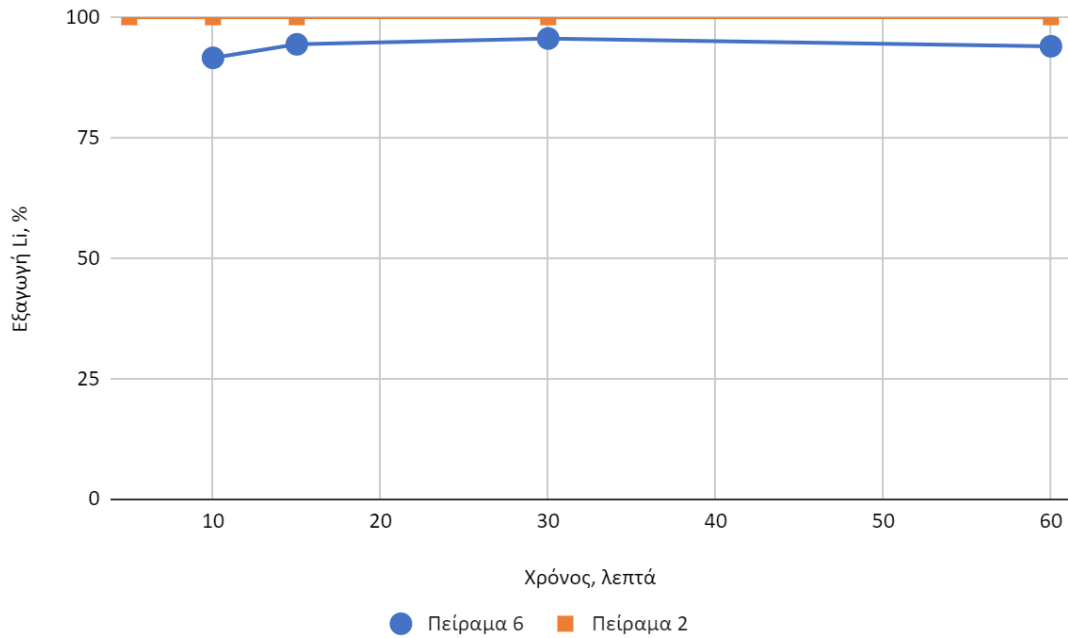
Σχήμα 7.14 : Εξαγωγή Cu από μπαταρίες LFP σε συνάρτηση με το χρόνο και τη συγκέντρωση θεικού οξέος (L/S = 10l/kg, T = 60°C, Συγκ. H₂O₂ = 0,8M)

Ενώ τα ποσοστά εξαγωγής του χαλκού για συγκεντρώσεις θεικού οξέος 0,2M (και H₂O₂ 0,8M) είναι μέτρια με το μεγαλύτερο να φτάνει το 19% ,με την αύξηση της συγκέντρωσης H₂SO₄ στα 0,3M ο χαλκός εξάγεται πλήρως.



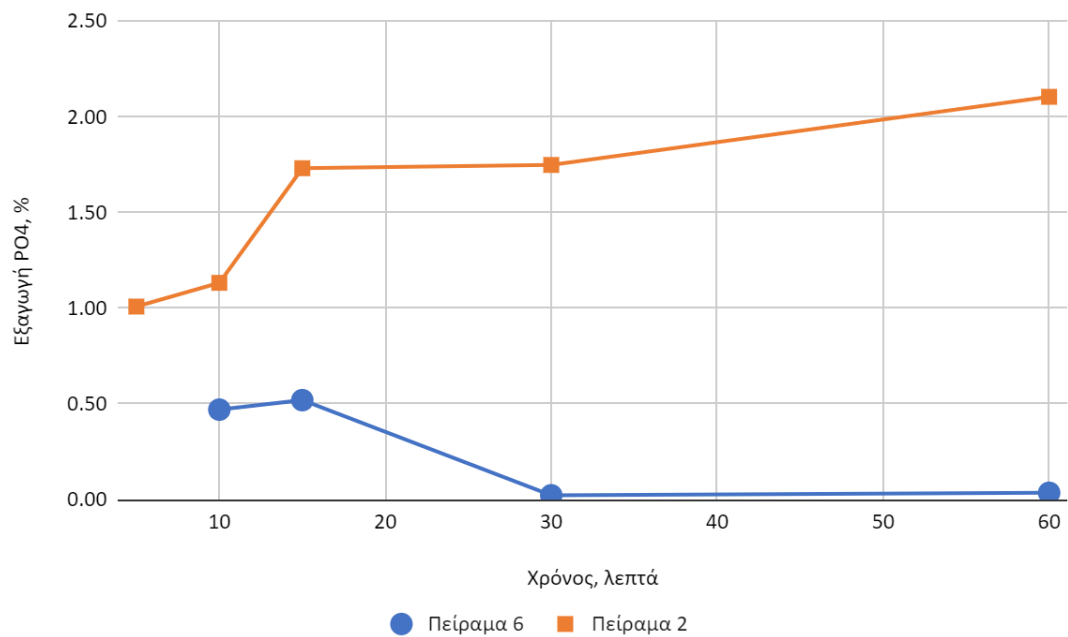
Σχήμα 7.15 : Εξαγωγή Fe από μπαταρίες LFP σε συνάρτηση με το χρόνο και τη συγκέντρωση θεικού οξέος (L/S = 10l/kg, T = 60°C, Συγκ. H₂O₂ = 0,8M)

Ο σίδηρος από σχεδόν μηδενική εξαγωγή σε συγκεντρώσεις θεικού οξέος ίσες με 0,2M και υπεροξειδίου του υδρογόνου 0,8M, εξάγεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του οξέος σε ποσοστά έως 6%.



Σχήμα 7.16 : Εξαγωγή Li από μπαταρίες LFP σε συνάρτηση με το χρόνο και τη συγκέντρωση θεικού οξέος ($L/S = 10l/kg$, $T = 60^{\circ}C$, Συγκ. $H_2O_2 = 0,8M$)

Η εξαγωγή του λιθίου αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του οξέος, καταλήγοντας να εξάγεται πλήρως, παρόλα αυτά δεν πρόκειται για μία σημαντική επίδραση μιας και εξάγεται σε ποσοστά $>95\%$ ήδη από τη συγκέντρωση οξέος στα $0,2M$.



Σχήμα 7.17 : Εξαγωγή PO_4 από μπαταρίες LFP σε συνάρτηση με το χρόνο και τη συγκέντρωση θεικού οξέος ($L/S = 10l/kg$, $T = 60^{\circ}C$, Συγκ. $H_2O_2 = 0,8M$)

Τα φωσφορικά από μία εξαγωγή <0,5% για συγκέντρωση οξέος 0,2M και συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου 0,8M , με την αύξηση του οξέος σε 0,3M έχει μία μικρή αύξηση στην εξαγωγή μέχρι ποσοστού 2% , δεδομένης της μεγάλης συγκέντρωσης H₂O₂.

Πίνακας 7.10: Αποτελέσματα εκχύλισης Πειραμάτων 2 και 6

Πείραμα 6					Εξαγωγή %				
Διάρκεια (min)	C H ₂ SO ₄ (M)	C H ₂ O ₂ (M)	Δυναμικό (mV)	pH	Al	Cu	Fe	Li	PO ₄
10	0.2	0.4	266	4	13.95	10.96	2.20	91.57	0.47
15	0.2	0.4	266	4	14.26	9.70	2.42	94.38	0.52
30	0.2	0.6	442	4	17.40	19.15	0.00	95.58	0.02
60	0.2	0.8	450	4	18.16	12.43	0.00	93.98	0.04
Πείραμα 2									
Διάρκεια (min)	C H ₂ SO ₄ (M)	C H ₂ O ₂ (M)	Δυναμικό (mV)	pH	Al	Cu	Fe	Li	PO ₄
5	0.3	0.8	437	1	48.71	100.00	0.60	100.00	1.01
10	0.3	0.8	415	1	49.64	100.00	1.17	100.00	1.13
15	0.3	0.8	392	1	51.80	100.00	1.82	100.00	1.73
30	0.3	0.8	360	2	56.15	100.00	3.42	100.00	1.75
60	0.3	0.8	330	2	58.29	100.00	6.13	100.00	2.10

7.3.3. Χαρακτηρισμός στερεού υπολείμματος δοκιμών εκχύλισης

Με το πέρας των δοκιμών εκχύλισης και μετά το διαχωρισμού του κυοφορούντος διαλύματος από το στερεό υπόλειμμα του πολφού , το τελευταίο συλλέχθηκε, ξηράθηκε , τρίφθηκε και οδηγήθηκε για χημική (Σύντηξη με βόρακα) και ορυκτολογική (XRD) ανάλυση.

7.3.3.1. Χημική ανάλυση στα στερεά υπολείμματα των δοκιμών εκχύλισης

Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης παρουσιάζονται στον πίνακα 7.11.

Πίνακας 7.11: Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης στα στερεά υπολείμματα των δοκιμών εκχύλισης

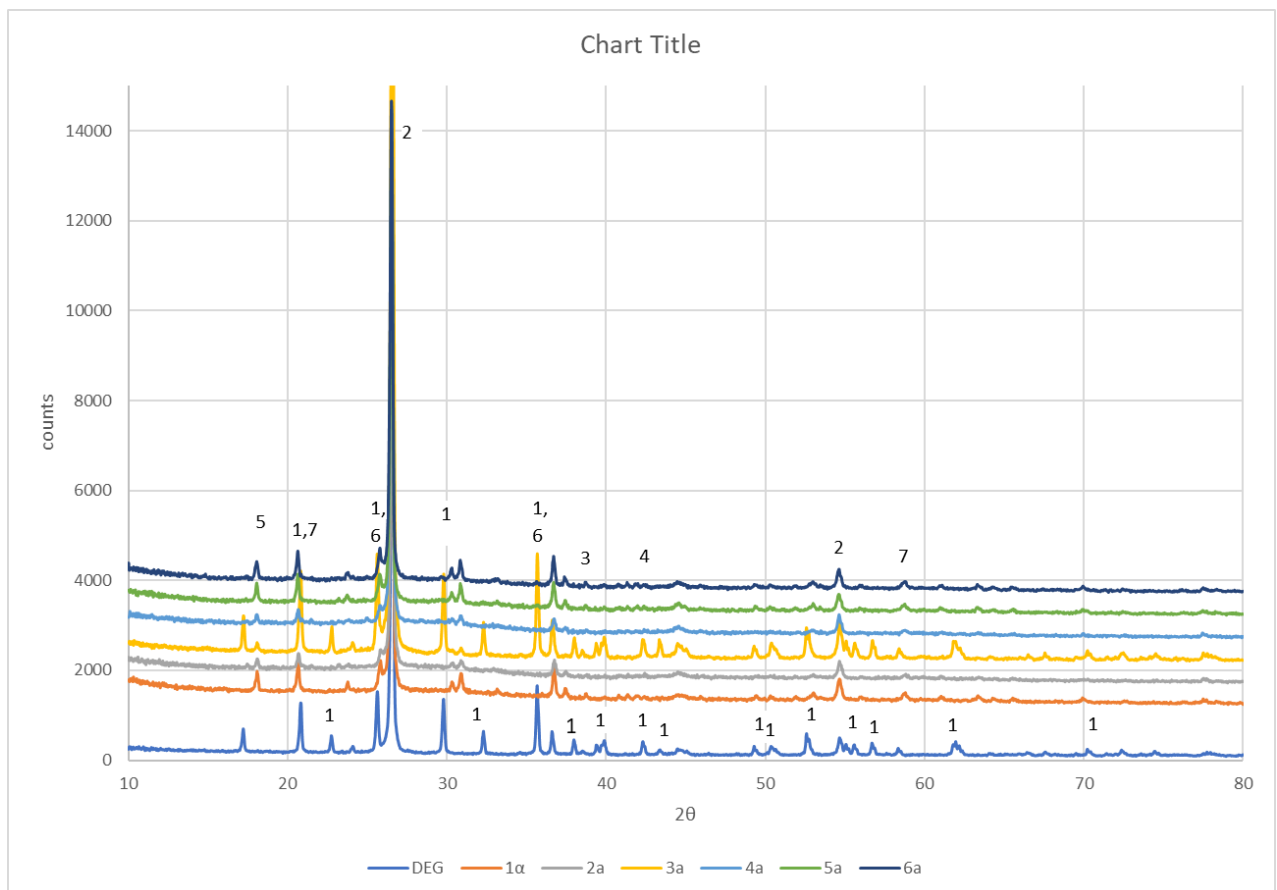
	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΤΟ ΣΤΕΡΕΟ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ %					ΙΣΟΖΥΓΙΟ ΜΑΖΑΣ %				
	Al	Cu	Fe	Li	PO ₄	Al	Cu	Fe	Li	PO ₄
ΠΕΙΡΑΜΑ 1	77.86	102.35	92.66	-	109.6	94.08	108.31	92.67	100	109.61
ΠΕΙΡΑΜΑ 2	58.98	-	82.91	-	102.73	111.4	100	91.08	100	105.22
ΠΕΙΡΑΜΑ 3	81.05	100	50.42	53.82	68.04	100	100.39	100	100	101.61
ΠΕΙΡΑΜΑ 4	63.77	-	76.11	-	100	112.91	100	101.15	100	110.21
ΠΕΙΡΑΜΑ 5	82.92	97.29	82.93	12.08	100.25	102.94	107.21	83.4	110.88	100.29
ΠΕΙΡΑΜΑ 6	81.95	95.9	85.51	14.18	101.3	100.11	108.32	85.52	108.15	101.34

Πίνακας 7.12: Μοριακή αναλογία σιδήρου και φωσφορικών

Περ. Στερεού Υπολ.	Fe %	PO4 %	moles Fe	moles PO4
Πείραμα 1	19.06	35.42	0.34	0.37
Πείραμα 2	17.05	33.20	0.31	0.35
Πείραμα 3	10.20	21.99	0.18	0.23
Πείραμα 4	15.66	33.13	0.28	0.35
Πείραμα 5	17.06	32.40	0.31	0.34
Πείραμα 6	17.59	32.74	0.31	0.34

Από τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης στα στερεά υπολείμματα των εκχυλίσεων, παρατηρούμε ότι ο Fe και τα PO₄ είναι σε αναλογία περίπου 1:1, πράγμα που σημαίνει ότι ο σίδηρος όντως οξειδώθηκε από δισθενή σε τρισθενή, από το υπεροξείδιο του υδρογόνου, και καταβυθίστηκε με τη μορφή FePO₄. Οι αποκλίσεις από το 100% στο ισοζύγιο μάζας μπορεί να οφείλονται είτε σε πειραματικό σφάλμα των αναλύσεων είτε σε ανομοιογένεια της πρώτης ύλης.

7.3.3.2. Ορυκτολογική Ανάλυση στερεών υπολειμμάτων εκχύλισης (XRD)



Σχήμα 7.18: Αποτελέσματα XRD στερεών υπολειμμάτων δοκιμών εκχύλισης, όπου ως DEG αναφέρεται το δείγμα εργασίας, 1^α το στερεό υπόλειμμα του πρώτου πειράματος, 2^α το στερεό

υπόλειμμα του δεύτερου πειράματος και ούτω καθεξής ... μέχρι 6^α που αναφέρεται στο στερεό υπόλειμμα του έκτου και τελευταίου πειράματος).

Οι φάσεις που παρουσιάζονται αριθμημένες στο XRD των στερεών υπολειμμάτων των δοκιμών εκχύλισης είναι:

1. LiFePO_4
2. C (graphite)
3. Al
4. Cu
5. Polytetrafluorethylene
6. FePO_4
7. AlPO_4 (Berlinite)

Όπως προκύπτει από το γράφημα του XRD στα στερεά υπολείμματα των δοκιμών εκχύλισης εμφανίζονται οι φάσεις του γραφίτη, του μεταλλικού αλουμινίου του μεταλλικού χαλκού του πολυτετραφθοροαιθυλενίου (συνδετικό υλικό μεταξύ ανόδων και φύλλων χαλκού και καθόδων και φύλλων αλουμινίου), του φωσφορικού σιδήρου και του Μπερλινίτη (AlPO_4).

Η μόνη διαφορά με τις φάσεις της πρώτης ύλης είναι ότι στα στερεά υπολείμματα έχει εξαφανιστεί η φάση LiFePO_4 και έχει αντικατασταθεί από τις φάσεις φωσφορικού σιδήρου και μπερλινίτη, ενώ δεν εμφανίζεται καμία άλλη φάση με περιεχόμενο λίθιο πράγμα που υποδηλώνει και την επιτυχία των δοκιμών εκχύλισης.

8 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Από την πρώτη κιόλας θραύση λειοτριβήση των δειγμάτων μπαταριών το 20% αυτού με κοκκομετρία <160 μm αφορά το χρήσιμο υλικό black mass. Μετά και τη δεύτερη λειοτριβήση στο υπόλοιπο των δειγμάτων από +1,18mm έως +160μm πάρθηκε επίσης χρήσιμο υλικό το οποίο συνολικά αφορούσε το 55% του συνόλου των δειγμάτων.
- Στην κοκκομετρία που έχουν οδηγηθεί τα δείγματα μπαταριών δεν μπορεί να εφαρμοστεί ξηρός μαγνητικός διαχωρισμός καθώς λαμβάνουν χώρα έντονα φαινόμενα συμπαρασυρμού των λεπτομερών μη μαγνητικών υλικών από τα μαγνητικά και δεδομένου ότι το LiFePO_4 καθοδικό και χρήσιμο υλικό είναι παραμαγνητικό.
- Μετά την έκπλυση του δείγματος των μπαταριών με απιονισμένο νερό με τη μέθοδο της υπερχειλίσης απομακρύνθηκαν πλαστικά 58,47 γραμμαρίων που αποτελούσαν το 4,18% του συνόλου των μπαταριών.
- Η πρώτη ύλη των δειγμάτων μπαταριών LFP αποτελείται από 1,87% αλουμίνιο, 40% άνθρακα, 0,87% χαλκό, 20,57% σίδηρο, 2,49% λίθιο και 32,32% φωσφορικά. Το λίθιο, ο σίδηρος και τα φωσφορικά εμφανίζονται σε μοριακή αναλογία 1:1:1 υποδηλώνοντας την ύπαρξη του LiFePO_4 .
- Η ορυκτολογική ανάλυση στο δείγμα μπαταριών LFP υπέδειξε τις φάσεις του τριφυλλίτη, μεταλλικού αλουμινίου, μεταλλικού χαλκού και γραφίτη και στο SEM ανιχνεύτηκε επιπλέον η φάση του μεταλλικού σιδήρου και δεδομένου ότι δεν ανιχνεύει ελαφρά στοιχεία όπως ο γραφίτης και το λίθιο, η συνύπαρξη σιδήρου και φωσφόρου σε ατομική αναλογία 1:1 υποδεικνύει σε συνδυασμό με το XRD την παρουσία του καθοδικού υλικού LiFePO_4 .
- Οι αλκαλικές εκχυλίσσεις δεν είχαν το επιθυμητό αποτέλεσμα αφού έγινε εξαγωγή μόλις 7,94% του αλουμινίου, 0,11% του χαλκού, ενώ έγινε πλήρης εξαγωγή του λιθίου.
- Οι δοκιμές εκχύλισης των μπαταριών LFP με θειικό οξύ παρουσία οξειδωτικού μέσου, υπεροξειδίου του υδρογόνου, ήταν επιτυχείς με πλήρη εξαγωγή του λιθίου και μηδενική εξαγωγή του σιδήρου, λόγω καταβύθισης του ως φωσφορικού σιδήρου.

- Για συγκέντρωση θειικού οξέος στη στοιχειομετρικά απαιτούμενη 0,2M η εξαγωγή του αλουμινίου (Al) φθάνει μέχρι 20% παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου με τα ποσοστά να μειώνονται έως 14% όσο αυξάνεται η συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου 2 έως 4 φορές της στοιχειομετρικά απαιτούμενης από 0,4 έως 0,8M. Η αύξηση της συγκέντρωσης του θειικού οξέος οδηγεί σε μεγαλύτερη εξαγωγή αλουμινίου σε ποσοστό έως 50%.
- Η εξαγωγή του χαλκού για συγκέντρωση οξέος 0,2 M είναι αρκετά μικρή περίπου ίση με 0,5%. Η παρουσία του οξειδωτικού μέσου ευνοεί την εξαγωγή του χαλκού με ποσοστά που μπορούν να φτάσουν το 20% όταν η συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου είναι 0,8M. Ενώ με την αύξηση συγκέντρωσης του οξέος από 0,2 σε 0,25 ή 0,3M ο χαλκός εκχυλίζεται πλήρως.
- Η εξαγωγή του λιθίου για το σύνολο των δοκιμών, με εξαίρεση εκείνη που απουσίαζε το οξειδωτικό μέσο είναι μεγαλύτερη από 95% τις περισσότερες φορές φθάνει το 100%, για συγκέντρωση υπεροξειδίου 2, 3 και 4 φορές της στοιχειομετρικά απαιτούμενης ποσότητας 0,4, 0,6, και 0,8 M, ενώ φαίνεται ότι δεν απαιτείται αύξηση της συγκέντρωσης του θειικού οξέος μιας και ποσοστά εξαγωγής 100% πραγματοποιούνται ακόμα και για συγκέντρωση θειικού οξέος 0,2 M.
- Ο σίδηρος εμφανίζει μηδενική εξαγωγή παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου από 0,4 έως 0,8 M. Η εξαγωγή του μηδενίζεται πλήρως για συγκεντρώσεις υπεροξειδίου του υδρογόνου από 0,6 έως 0,8 M. Η απουσία οξειδωτικού μέσου οδηγεί σε μεγάλη εξαγωγή σιδήρου ακόμα και στη χαμηλότερη συγκέντρωση θειικού οξέος ενώ η αύξηση συγκέντρωσης του οξέος παρουσία οξειδωτικού μέσου, ακόμα και στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις του, οδηγεί σε εξαγωγή του σιδήρου σε ποσοστά έως και 27%
- Τα φωσφορικά όπως και ο σίδηρος εκχυλίζονται στην περίπτωση απουσίας οξειδωτικού μέσου ή αύξησης της συγκέντρωσης του οξέος, ενώ για συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου μεγαλύτερη από 0,4M έως 0,8M εμφανίζει μηδενική εξαγωγή.
- Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την εκχύλιση είναι ταχύτερες με τα επιθυμητά αποτελέσματα να εμφανίζονται από τα 10 κιόλας πρώτα λεπτά (πλήρης εξαγωγή λιθίου ,καταβύθιση σιδήρου).

- Η χημική ανάλυση στα στερεά υπολείμματα των εκχυλίσεων επιβεβαίωσε την απουσία του λιθίου αλλά και την παρουσία σιδήρου και φωσφορικών σε μοριακή αναλογία 1:1 που επισφραγίζει την καταβύθιση του ως φωσφορικού σιδήρου.
- Η ορυκτολογική ανάλυση στα στερεά υπολείμματα των εκχυλίσεων έδειξε την απουσία φάσεων που περιέχουν λίθιο και αντικατάσταση αυτής του τριφυλλίτη (LiFePO_4) από αυτή του μπερλινίτη και του φωσφορικού σιδήρου. Επιπλέον ταυτοποιήθηκε η φάση του πολυτετραθοροαιθυλενίου, που αποτελεί το συνδετικό υλικό, η παρουσία του οποίου δεν δημιούργησε παρόλα αυτά καμία παρεμπόδιση στην εκχύλιση.

9 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Source: European Environment Agency (2022)
<https://www.europarl.europa.eu/news/en/headlines/society/20190313STO31218/co2-emissions-from-cars-facts-and-figures-infographics>
- [2] Global trends in motor vehicle pollution control: a 2011 update Part 1 - Michael Walsh
- [3] <https://enveurope.springeropen.com/articles/10.1186/2190-4715-24-14> - Electric cars: technical characteristics and environmental impacts
- [4] Electric and Hybrid Cars: A History, 2d ed.
https://books.google.gr/books?hl=el&lr=&id=vfZceT8LpYoC&oi=fnd&pg=PP1&dq=hybrid+cars+&ots=bZJ_NXjlrY&sig=Von6xivBO7Noyrr9En-foQ55IXE&redir_esc=y#v=onepage&q=hybrid%20cars&f=false
- [5] <https://www.rsc.org/periodic-table/element/3/lithium>
- [6] USGS - Lithium - Chapter K of Critical Mineral Resources of the United States - Economic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply
<https://pubs.usgs.gov/pp/1802/k/pp1802k.pdf>
- [7] INN - Melissa Pistilli - 8 Top Lithium-producing Countries
<https://investingnews.com/daily/resource-investing/battery-metals-investing/lithium-investing/lithium-production-by-country/>
- [8] Mine production of lithium worldwide from 2010 to 2021
<https://www.statista.com/statistics/606684/world-production-of-lithium/>
- [9] Mineral Commodity Summaries 2022 - Lithium
<https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2022/mcs2022-lithium.pdf>
- [10] <https://www.benchmarkminerals.com/lithium-prices/>
- [11] <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586616305652>
- [12] Recycling of lithium-ion batteries: Recent advances and perspectives - Bin Huangab , Zhefei Pana, Xiangyu Sua, Liang Ana
[\[https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775318308498\]](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775318308498)
- [13] Breakdown of vehicle sales over 2021 (Courtesy ACEA)
<https://www.acea.auto/nav/?content=facts>
- [14] A review of micro and mild hybrid systems
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S235248471930592X>

[15] How Do Hybrid Electric Cars Work?

<https://afdc.energy.gov/vehicles/how-do-hybrid-electric-cars-work>

[16] A review on hybrid electric vehicles architecture and energy management strategies

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1364032115010060?via%3Dihub>

[17] Alternative Fuel Vehicles, by Raji Gunasekera, Justin Pié, Drew Beyer & Alex Croft

<https://sites.lafayette.edu/egrs352-sp15-ev/plug-in-hybrid-electric-vehicles/>

[18] A Review on Electric Vehicles: Technologies and Challenges

by Julio A. Sanguesa, Vicente Torres-Sanz, Piedad Garrido, Francisco J. Martinez and Johann M. Marquez-Barja

<https://www.mdpi.com/2624-6511/4/1/22/htm>

[19] Technology Development of Electric Vehicles: A Review , Xiaoli Sun, Zhengguo Li, Xiaolin Wang, Chengjiang Li

<https://www.researchgate.net/publication/338127886>

[20] FCEV - Fuel Cell Electric Vehicle

<https://evmojo.com/ev-glossary/term/fcev-fuel-cell-electric-vehicle/>

[21] ANNUAL UPDATE ON THE GLOBAL TRANSITION TO ELECTRIC VEHICLES: 2021, By: Hongyang Cui and Dale Hall

<https://theicct.org/publication/global-ev-update-2021-jun22/>

[22] How Do Batteries Work? Parts, Types & Terminology, GAYLE TOWELL

<https://sciencing.com/how-do-batteries-work-parts-types-terminology-w-diagram-13721182.html>

[23] Understanding batteries, R.M Dell, D.A.J. Rand, 2001

https://books.google.gr/books?id=IG0oDwAAQBAJ&printsec=frontcover&dq=primary+and+rechargeable+batteries&hl=el&sa=X&redir_esc=y#v=onepage&q=primary%20and%20rechargeable%20batteries&f=false

[24] The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives, Ghassan Zubiabc, Rodolfo Dufo-López, Monica Carvalhob, Guzay Pasaogluc

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032118300728>

[25] A comprehensive review of battery technology for E-mobility, K.A. Vishnumurthy, K.H. Girish, 2021

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0019452221001734?via%3Dihub>

[26] Kwade, A. and Diekmann, J., 2018, Recycling of Lithium-Ion batteries-the LithoRec Way, Springer International Publishing (e-book),

<https://doi.org/10.1007/978-3-319-70572-9>

[27] Forte, F., Pietrantonio, M., Pucciarmati, S., Puzone, M. and Fontana, D., 2021, Lithium iron phosphate batteries recycling: An assessment of current status, *Critical Reviews in Env. Sci. and Tech.*, 51:19, 2232-2259.

<https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1776053>

[28] Lithium batteries: Status, prospects and future, Bruno Scrosati, Jürgen Garche

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775309020564>

[29] A comparative study of Lithium-Ion Batteries, Mehul Oswal, Jason Paul, Runhua Zhao (2010)

https://www.ultralifeindia.com/wp-content/uploads/2020/03/LFP_study.pdf

[30] Murashko K., «Thermal modeling of commercial lithium ion batteries», 2016:

[https://www.researchgate.net/figure/The-most-common-lithium-ion-cell-](https://www.researchgate.net/figure/The-most-common-lithium-ion-cell-types_fig2_304023316)

[types_fig2_304023316](https://www.researchgate.net/figure/The-most-common-lithium-ion-cell-types_fig2_304023316)

[31] PushEvs, «Cobalt free LFP battery cells to reach 210 kW/kg this year», Σεπτέμβριος 2020:

<https://pushevs.com/2020/09/19/cobalt-free-lfp-battery-cells-to-reach-210-wh-kg-this-year/>

[32] HOW ARE LITHIUM IRON PHOSPHATE BATTERIES MADE?

<https://rebelbatteries.com/blogs/lithium-iron-phosphate/how-are-lithium-iron-phosphate-batteries-made>

[33] A Closer Look at Lithium Iron Phosphate Batteries, by Lianne Frith

<https://www.allaboutcircuits.com/news/a-closer-look-at-lithium-iron-phosphate-batteries-teslas-new-choice-of-battery/>

[34] Fisher, Karen; Wallén, Erika; Laenen, Pieter Paul; Collins, Michael (18 October 2006), Battery Waste Management: Life Cycle Assessment (PDF), Environmental Resources Management, archived from the original (PDF) on 8 October 2013

https://web.archive.org/web/20131008081530/http://www.epbaeurope.net/090607_2006_Oct.pdf

[35] Waste statistics - recycling of batteries and accumulators

https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Waste_statistics_-_recycling_of_batteries_and_accumulators

[36] Opportunities and Challenges of Lithium Ion Batteries in Automotive Applications, Alvaro Masias,* James Marcicki, and William A. Paxton

<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acsenergylett.0c02584>

- [37] Lithium-Ion Battery Recycling—Overview of Techniques and Trends, Zachary J. Baum*, Robert E. Bird, Xiang Yu, and Jia Ma, 2022
<https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acsenergylett.1c02602>
- [38] Jung J.C.-Y., Sui, P.-C. and Zhang, J., 2021, A review of recycling spent lithium-ion battery cathode materials using hydrometallurgical treatments, *Journal of Energy Storage* 35, 102217,
<https://doi.org/10.1016/j.est.2020.102217>
- [39] Tang, Y., Xie, H., Zhang, B., Chen, X., Zhao, Z., Qu, J., Xing, P. and Yin, H., 2019, Recovery and regeneration of LiCoO₂-based spent lithium-ion batteries by a carbothermic reduction vacuum pyrolysis approach: controlling the recovery of CoO or Co, *Waste Manage.* 97, 140–148.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.08.004>
- [40] Liang, Q., Yue, H., Wang, S., Yang, S., Lam, K.H. and Hou, X., 2020, Recycling and crystal regeneration of commercial used LiFePO₄ cathode materials, *Electrochim. Acta* 330, 135323.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135323>
- [41] Harper, G., Sommerville, R., Kendrick, E. et al., 2019, Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles (review), *Nature* 575, 75-86,
<https://doi.org/10.1038/s41586-019-1682-5>
- [42] Vezzini, A., 2014, Ch. 23, *Manufacturers, Materials and Recycling Technologies, Lithium-Ion Batteries, Advances and Applications*, pp 529-551.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59513-3.00023-6>
- [43] Meshram, P., Pandey, B.D. and Mankhand, T.R., 2014, Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review, *Hydrometallurgy* 150, 192–208.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.10.012>
- [44] Larouche, F., Tedjar, F., Amouzegar, K., Houlachi, G., Bouchard, P., Demopoulos, G. P. and Zaghbi, K., 2020, Progress and status of hydrometallurgical and direct recycling of Li ion batteries and beyond, *Materials* 13(3), 801.
<https://doi.org/10.3390/ma13030801>
- [45] Meng, Q., Zhang, Y. and Dong, P., 2017, Use of glucose as reductant to recover Co from spent lithium ions batteries, *Waste Manag.* 64, 214–218.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2017.03.017>

[46] Pinna, E.G., Ruiz, M.C., Ojeda, M.W. and Rodriguez, M.H., 2017, Cathodes of spent Li-ion batteries: Dissolution with phosphoric acid and recovery of lithium and cobalt from leach liquors, *Hydrometallurgy* 167, 66–71.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.10.024>

[47] Zheng, X., Zhu, Z., Lin, X., Zhang, Y., He, Y., Cao, H. and Sun, Z., 2018, A Mini-Review on Metal Recycling from Spent Lithium Ion Batteries, *Engineering* 4, 361–370.

<https://doi.org/10.1016/j.eng.2018.05.018>

[48] Lithium bioleaching: An emerging approach for the recovery of Li from spent lithium ion batteries, Parisa Moazzam, Yasaman Boroumand, Parisa Rabiei, Sorour Salehi Baghbaderani, Parastou Mokarian, Fereshteh Mohagheghian, Layth Jasim Mohammed, Amir Razmjou, 2021

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0045653521006652#!>

[49] Velázquez-Martínez, O., Valio, J., Santasalo-Aarnio, A., Reuter, M. and Serna-Guerrero, R., 2019, A critical review of lithium-ion battery recycling processes from a circular economy perspective, *Batteries* 5(4), 5–7.

<https://doi.org/10.3390/batteries5040068>

[50] StartUs Insights Discovery Platforms, «5 Top Battery Recycling Startups Impacting The Energy Industry»

<https://www.startus-insights.com/innovators-guide/5-top-battery-recycling-startups-impacting-the-energy-industry/>

[51] -> 27 Forte, F., Pietrantonio, M., Pucciarmati, S., Puzone, M. and Fontana, D., 2021, Lithium iron phosphate batteries recycling: An assessment of current status, *Critical Reviews in Env.*

Sci. and Tech., 51:19, 2232-2259.

<https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1776053>

[52] Song, X., Hu, T., Liang, C., Long, H. L., Zhou, L., Song, W., You, L., Wu, Z. S. and Liu, J. W., 2017, Direct regeneration of cathode materials from spent lithium iron phosphate batteries using a solid phase sintering method, *RSC Advances* 7(8), 4783–4790.

<https://doi.org/10.1039/C6RA27210J>

[53] Yang, Y., Xu, S. and He, Y., 2017, Lithium recycling and cathode material regeneration from acid leach liquor of spent lithium-ion battery via facile co-extraction and co-precipitation processes, *Waste Manag.* 64, 219–227.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2017.03.018>

[54] Wang, J., Yue, X., Wang, P., Yu, T., Du, X., Hao, X., Abudula, A. and Guan, G., 2022, Electrochemical technologies for lithium recovery from liquid resources: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 154.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111813>

[55] Zhang, B., Qu, X., Chen, X., Liu, D., Zhao, Z., Xie, H., Wang, D. and Yin, H., 2022, A sodium salt-assisted roasting approach followed by leaching for recovering spent LiFePO₄ batteries, *J Hazard Mater* 2022, 424, 127586.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127586>

[56] Zhang, J., Hu, J., Liu, Y., Jing, Q., Yang, C., Chen, Y. and Wang, C., 2019, Sustainable and facile method for the selective recovery of lithium from cathode scrap of spent LiFePO₄ batteries, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 7(6), 5626–5631.

<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b00404>

[57] Li, L., Bian, Y., Zhang, X., Yao, Y., Xue, Q., Fan, E., Wu, F. and Chen, R., 2019, A green and effective room-temperature recycling process of LiFePO₄ cathode materials for lithium-ion batteries, *Waste Management* 85, 437–444.

<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.01.012>

[58] Li, L., Lu, J., Zhai, L., Zhang, X., Curtiss, L., Jin, Y., Wu, F., Chen, R. and Amine, K., 2018, A facile recovery process for cathodes from spent lithium iron phosphate batteries by using oxalic acid, *CSEE Journal of Power and Energy Systems* 4(2), 219–225.

<https://doi.org/10.17775/CSEEJPES.2016.01880>

[59] Li, Z., He, L., Zhu, Y. and Yang, C., 2020, A green and cost-effective method for production of LiOH from spent LiFePO₄, *ACS Sustainable Chem Eng* 8, 15915–26.

<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c04960>

[60] Tedjar, F. and Foudraz, J. C., 2005), Method for the mixed recycling of lithium-based anode batteries and cells. World Patent, WO 2005101564 A1.

<https://patentimages.storage.googleapis.com/ea/98/b4/8c211e837dba78/US7820317.pdf>