



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΕΤΑΛΛΕΙΟΛΟΓΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ

**Διερεύνηση της εκχύλισης πυρολυμένου ενεργού υλικού
μπαταριών λιθίου και καθαρισμός μεταλλοφόρου διαλύματος με
καταβύθιση**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΛΑΜΠΡΟΠΟΥΛΟΣ ΗΛΙΑΣ

Επιβλέπων: Ανθιμος Ξενίδης
Καθηγητής Ε.Μ.Π

ΑΘΗΝΑ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2023

Η σελίδα αυτή είναι σκόπιμα λευκή



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΕΤΑΛΛΕΙΟΛΟΓΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ

**Διερεύνηση της εκχύλισης πυρολυμένου ενεργού υλικού
μπαταριών λιθίου και καθαρισμός μεταλλοφόρου διαλύματος με
καταβύθιση**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΛΑΜΠΡΟΠΟΥΛΟΣ ΗΛΙΑΣ

Επιβλέπων: Ανθιμος Ξενίδης
Καθηγητής Ε.Μ.Π

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις 23/10/2023

Ανθιμος Ξενίδης, Καθηγητής, (Υπογραφή)
Αλέξανδρος Χαρίτος, Καθηγητής, (Υπογραφή)
Πασχάλης Ουσταδάκης, Ε.ΔΙ.Π., (Υπογραφή)

ΑΘΗΝΑ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2023

Copyright © Ηλίας Λαμπρόπουλος, 2023

Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος. All rights reserved.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία αποτελεί μέρος μίας συνολικής προσπάθειας με στόχο την βελτιστοποίηση τμήματος υδρομεταλλουργικής μεθόδου για την ανακύκλωση χρησιμοποιημένων μπαταριών λιθίου – φωσφορικού σιδήρου (LiFePO_4) προς ανάκτηση λιθίου, ως ανθρακικό λίθιο. Η ανάθεση του θέματος έγινε από τον Καθηγητή κο. Άνθιμο Ξενίδη και το Εργαστήριο Μεταλλουργίας του Τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών της Σχολής Μεταλλειολόγων – Μεταλλουργών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Αντικείμενο της Εργασίας αποτέλεσε η διαδικασία εκχύλισης πυρολυμένου ενεργού υλικού LiFePO_4 (ή Black Mass) και ο καθαρισμός του μεταλλοφόρου/κυοφορούντος διαλύματος από τα περιεχόμενα μέταλλα (χαλκός, αλουμίνιο και σίδηρος). Η εκπόνηση της Εργασίας πραγματοποιήθηκε στην εταιρεία «Sunlight Group Energy Storage Systems», στην Ξάνθη από τον Φεβρουάριο 2023 έως τον Σεπτέμβριο 2023. Η εκπόνηση των εργαστηριακών δοκιμών πραγματοποιήθηκε στο Πολυτεχνείο του Φράιμπουργκ (TU Bergakademie Freiberg – TUBAF), συγκεκριμένα, στα εργαστήρια του ινστιτούτου INEMET (Institute of Nonferrous Metallurgy and Purest Materials) στην Γερμανία και στα Εργαστήρια Μεταλλουργίας του Τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών της Σχολής Μεταλλειολόγων – Μεταλλουργών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Η πειραματική προσέγγιση του θέματος έγινε μέσω εμπειριστατωμένης μελέτης της διεθνούς βιβλιογραφίας, αλλά και από τη μέχρι στιγμής έρευνα που έχει πραγματοποιηθεί από τα Εργαστήρια του Ε.Μ.Π. και του TUBAF.

Η Διπλωματική Εργασία διενεργήθηκε στο πλαίσιο του ReLiFe Project, ένα πρόγραμμα που έχει ως στόχο την δημιουργία μίας πιλοτικής μονάδας ανακύκλωσης μπαταριών ιόντων – λιθίου, με χημική σύσταση LiFePO_4 (LFP), από την εταιρεία Sunlight Group Energy Storage Systems. Η εφαρμογή της μεθόδου σε εργαστηριακή κλίμακα είναι απαραίτητη για την βελτιστοποίηση της υδρομεταλλουργικής διεργασίας, έτσι ώστε να εφαρμοστεί με όσο το δυνατόν μεγαλύτερη επιτυχία σε πιλοτική κλίμακα, και αργότερα σε βιομηχανική. Έτσι, η μελέτη της εκχύλισης και του καθαρισμού θα βοηθήσει στην εξαγωγή συμπερασμάτων για τις κατάλληλες συνθήκες πραγματοποίησης των διεργασιών αυτών.

Ως ελάχιστη ένδειξη της ευγνωμοσύνης και της εκτίμησης που νιώθω για τους ανθρώπους που με βοήθησαν στην ολοκλήρωση της Διπλωματικής μου Εργασίας, αισθάνομαι υποχρεωμένος να τους ευχαριστήσω θερμά.

Αρχικά, ευχαριστώ τον επιβλέποντα της Εργασίας κο. Άνθιμο Ξενίδη, Καθηγητή του Ε.Μ.Π., που με εμπιστεύτηκε με αυτό το θέμα αλλά και για την καθοδήγησή του, που χωρίς αυτή η ολοκλήρωση της Εργασίας θα ήταν εξαιρετικά δύσκολη. Το συνεργατικό πνεύμα, οι εύστοχες συμβουλές του και η συμβολή του κατά την διάρκεια της συγγραφής της Εργασίας, κατέστησαν το έργο μου ευκολότερο.

Ευχαριστώ ειλικρινώς τον κο. Παναγιώτη Ξανθόπουλο, Δρ. Μεταλλουργό Μηχανικό, για την αμέριστη υποστήριξή του, την προθυμία του, τις υποδείξεις του και την μεταλαμπάδευση γνώσεων κατά την συνεργασία μας.

Εκτιμώ βαθύτατα τον κο. Αλέξανδρο Χαρίτο, Καθηγητή του TUBAF για τις πάντα χρήσιμες κατευθυντήριες οδηγίες του, την θερμή υποδοχή και φιλοξενία που εισέπραξα στις υποδομές του Πολυτεχνείου του Φράιμπεργκ αλλά και για την συμμετοχή του στην τριμελή εξεταστική επιτροπή. Ευχαριστώ, επίσης, τον κο. Daniel Reyes Martinez, Υποψήφιο Διδάκτορα του TUBAF, για την άριστη συνεργασία που είχαμε και για τις υψηλού επιπέδου συμβουλές του. Χωρίς την συνδρομή τους, η αίσια έκβαση των πειραματικών δοκιμών δεν θα ήταν δυνατή.

Εκφράζω την ευγνωμοσύνη μου στον κο. Πασχάλη Ουσταδάκη, Δρ. Χημικό Μηχανικό και στην κα. Ραφαέλλα – Αικατερίνη Μεγαλούδη, Μεταλλειολόγο – Μεταλλουργό Μηχανικό, Υποψήφια Διδάκτορα του Ε.Μ.Π., για την εξαιρετικά ωφέλιμη βοήθεια που προσέφεραν κατά την εκτέλεση των δοκιμών, τις συμβουλές τους αλλά και τις χημικές και ορυκτολογικές αναλύσεις.

Θερμές ευχαριστίες στην εταιρεία «Sunlight Group Energy Storage Systems» για την ευκαιρία απασχόλησης που μου έδωσε κατά την διάρκεια εκπόνησης της Διπλωματικής μου Εργασίας και την εταιρεία «Accurec Recycling GmbH» για την παροχή της πρώτης ύλης για την εκτέλεση των πειραματικών δοκιμών. Στην Ιωάννα Καλαϊτζίδου, Δρ. Χημικό Μηχανικό, που χωρίς την συνδρομή της δεν θα είχα την ευκαιρία αυτής της εμπειρίας, εκφράζω τις ευχαριστίες μου από καρδιάς.

Τέλος, ευχαριστώ όλους τους κοντινούς μου ανθρώπους, που με στήριζαν και συνεχίζουν να με στηρίζουν σε όλους τους τομείς, τόσο κατά τα φοιτητικά μου χρόνια όσο και τώρα, στην έναρξη της επαγγελματικής μου διαδρομής. Χωρίς την ώθησή τους δεν θα ήταν δυνατή η ολοκλήρωση της Διπλωματικής αυτής που σηματοδοτεί και την λήξη της φοιτητικής μου πορείας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι μπαταρίες λιθίου – φωσφορικού σιδήρου (LFP) υπερέχουν μεταξύ μπαταριών ιόντων – λιθίου καθώς διαθέτουν καλή θερμική σταθερότητα, μικρό κίνδυνο ανάφλεξης, χαμηλά κόστη παραγωγής, χαμηλή τοξικότητα, καλές ηλεκτροχημικές ιδιότητες, και μεγάλη διάρκεια ζωής. Η ανακύκλωσή τους ξεκινά με τις διαδικασίες της θερμικής επεξεργασίας, της θραύσης και της κοσκίνησης. Έπειτα, συλλέγεται το αποκαλούμενο ενεργό υλικό που περιέχει το LFP και τον γραφίτη. Άλλα στοιχεία όπως ο χαλκός και το αλουμίνιο από τους συλλέκτες ρεύματος απομακρύνονται κατά την κοσκίνιση. Παρόλα αυτά, οι πρώτες δοκιμές, έδειξαν την εμφάνιση χαλκού και αλουμινίου στο πυρολυμένο ενεργό υλικό λόγω των λεπτομερών σωματιδίων που δημιουργούνται κατά την θραύση. Αυτά, θα εισέλθουν στο κυοφορούν διάλυμα, στο στάδιο της εκχύλισης με διάλυμα θειικού οξέος και προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου, όπου το Λίθιο (Li) θα διαλυτοποιηθεί εκλεκτικά. Έτσι, η απομάκρυνση των ακαθαρσιών από το μεταλλοφόρο διάλυμα εκχύλισης με την μέθοδο της χημικής καταβύθισης χρησιμοποιώντας διάλυμα καυστικού νατρίου κρίνεται απαραίτητη. Τα στάδια αυτά διερευνήθηκαν ώστε να απομονωθεί το λίθιο στο διάλυμα, με σκοπό σε μεταγενέστερο στάδιο να ανακτηθεί. Οι δοκιμές έδειξαν αποτελεσματική εξαγωγή του λιθίου στο κυοφορούν διάλυμα (>90%) και σχηματισμό της φάσης του φωσφορικού σιδήρου. Το ποσοστό αυτό θα μπορούσε να βελτιωθεί με την έκπλυση του στερεού υπολείμματος εκχύλισης. Επίσης, η πλήρης απομάκρυνση των ακαθαρσιών (100%) με την προσθήκη διαλύματος καυστικής σόδας ως μέσο εξουδετέρωσης και περιορισμένες απώλειες λιθίου (6%) επιτεύχθηκαν. Έπειτα από αυτό, η ανάκτησή του επιτυγχάνεται, συνήθως, με την προσθήκη ανθρακικού νατρίου, ώστε να ληφθεί το πρόδρομο υλικό, του ανθρακικού λιθίου, για την παραγωγή νέων μπαταριών LFP.

ABSTRACT

Lithium-ferrous phosphate (LFP) batteries are popular among lithium – ion batteries because of their thermal stability, low fire risk, low production costs, low toxicity, good electrochemical properties, and long lifespan. Their recycling starts with the processes of thermal treatment, crushing and sieving. Then, the so – called black mass containing LFP and graphite is collected. Other elements such as Cu and Al from the current collectors are removed during sieving. However, early tests showed the presence of Cu and Al in the pyrolyzed black mass due to the fine particles created during crushing. Both will enter the pregnant solution at the leaching stage using sulphuric acid and hydrogen peroxide, where Lithium (Li) will be selectively solubilised with regard to iron. Thus, the removal of impurities from the pregnant leaching solution by the addition of sodium hydroxide is deemed necessary. These steps were investigated in order to isolate lithium in the solution, with a view to recovering it at a later stage. The tests showed efficient extraction of lithium in the pregnant leaching solution (>90%) and generation of the iron phosphate phase. This percentage could be improved by washing the solid residue of the leaching. Also, total removal of impurities (100%) by addition of sodium hydroxide solution as the precipitation reagent and limited lithium losses (6%) were achieved. After that, its recovery usually occurs by adding sodium carbonate to obtain the precursor material, lithium carbonate, to produce new LFP batteries.

Περιεχόμενα

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	V
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	VII
ABSTRACT	VIII
ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΕΙΚΟΝΩΝ	XI
ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ	XI
ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΠΙΝΑΚΩΝ	XII
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	13
1.1 ΣΚΟΠΟΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	14
2. ΒΑΣΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΤΙΣ ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ	17
2.1 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΜΠΑΤΑΡΙΩΝ.....	17
2.2 ΒΑΣΙΚΕΣ ΈΝΝΟΙΕΣ ΚΑΙ ΒΑΣΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ.....	18
3. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ	21
3.1 ΛΙΘΙΟ.....	21
3.2 ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ – ΙΟΝΤΩΝ ΛΙΘΙΟΥ.....	25
3.2.1 Κατασκευή Μπαταριών Ιόντων – Λιθίου.....	26
3.2.2 Χημικές Συστάσεις Μπαταριών – Ιόντων Λιθίου.....	28
3.3 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗΣ.....	33
3.3.1 Αποσυναρμολόγηση Μπαταριών – Ιόντων Λιθίου.....	35
3.3.2 Μέθοδοι Διαχωρισμού.....	36
3.4 ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΞΑΓΩΓΗΣ ΛΙΘΙΟΥ ΑΠΟ ΕΝΕΡΓΟ ΥΛΙΚΟ LFP.....	38
3.4.1 Εκχύλιση (Leaching).....	39
3.4.2 Εξαγωγή με οργανικούς διαλύτες (Solvent Extraction).....	44
3.4.3 Χημική Καταβύθιση (Chemical Precipitation).....	44
3.5 ΕΦΑΡΜΟΖΟΜΕΝΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΤΗΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ.....	46
3.6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗΣ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗΣ.....	48
4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	50
4.1 ΓΕΝΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑΣ.....	50
4.2 ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ.....	52
4.2.1 Χαρακτηρισμός Πρώτης Ύλης.....	53
4.2.2 Ορυκτολογική Σύσταση.....	54
4.3 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ.....	56
4.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	56
4.5 ΔΟΚΙΜΕΣ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ ΣΥΝΘΕΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ.....	60
4.5.1 Εισαγωγή.....	60
4.5.2 Πειραματικός Σχεδιασμός Δοκιμών Καθαρισμού Συνθετικών Διαλυμάτων.....	60
4.5.3 Πειραματικά Αποτελέσματα και Συζήτηση.....	63
4.6 ΔΟΚΙΜΕΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ.....	74
4.6.1 Εισαγωγή.....	74
4.6.2 Πειραματικός Σχεδιασμός Δοκιμών Εκχύλισης.....	75
4.6.3 Πειραματικά Αποτελέσματα και Συζήτηση.....	79
4.7 ΔΟΚΙΜΗ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ ΚΥΟΦΟΡΟΥΝΤΟΣ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ.....	86
4.7.1 Εισαγωγή.....	86
4.7.2 Πειραματικός Σχεδιασμός Δοκιμής Καθαρισμού Κυοφορούντος Διαλύματος.....	87
4.7.3 Πειραματικά Αποτελέσματα και Συζήτηση.....	88

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΕΡΕΥΝΑ	91
5.1 ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	91
5.2 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΈΡΕΥΝΑ.....	92
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1.....	95
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2.....	104
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ	108

ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.1 Διάγραμμα ροής τεχνολογίας ReLiFe	16
Εικόνα 2.1: Στοιχείο μπαταρίας (Αριστερά), Μπαταρία (Μέση), Συστοιχία μπαταριών (Δεξιά) (Serenio, 2022).....	19
Εικόνα 3.1: Διάγραμμα κρίσιμων και μη κρίσιμων πρώτων υλών σύμφωνα με την αξιολόγηση της E.E. το 2020. Παρουσιάζεται ο κίνδυνος εφοδιασμού της πρώτης ύλης σε συνάρτηση της οικονομικής της σημασίας (Eilu et al., 2021)	22
Εικόνα 3.2: Διάγραμμα πρόβλεψης αύξησης της ανακύκλωσης του λιθίου έως το 2030 (Azevedo et al., 2022)	24
Εικόνα 3.3: Αρχή λειτουργίας μπαταριών ιόντων – λιθίου. Φόρτιση (αριστερά) και εκφόρτιση (δεξιά) (Chawla et al., 2019).....	26
Εικόνα 3.4: Δομή πλέγματος Γραφίτη (Warner, 2019)	29
Εικόνα 3.5: Ολιβινική δομή LFP (Astuti et al., 2021).....	31
Εικόνα 3.6: Διάγραμμα διαλυτότητας του ανθρακικού λιθίου σε σχέση με την θερμοκρασία (Dunne et al., 2019)	46
Εικόνα 4.1: Πειραματική διαδικασία για Α) διερεύνηση καθαρισμού συνθετικών διαλυμάτων και Β) για διερεύνηση εκχύλισης ενεργού υλικού και καθαρισμού μεταλλοφόρου διαλύματος.....	52
Εικόνα 4.2: Διάγραμμα XRD αρχικού υλικού.....	55
Εικόνα 4.3: (Α) ενεργό υλικό (black mass) και (Β) τα άλατα που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των συνθετικών διαλυμάτων.....	56
Εικόνα 4.4: Πειραματική διάταξη καθαρισμού (Α και Β) και πειραματική διάταξη εκχύλισης (Γ και Δ).....	59
Εικόνα 4.5: Διαγράμματα Pourbaix για τον σίδηρο (πάνω αριστερά) (Weinrich et al., 2019), το αλουμίνιο (πάνω δεξιά) (Vasconcelos et al., 2023) και τον χαλκό (κάτω) (Puigdomenech, 2006).....	62
Εικόνα 4.6: Διάγραμμα Pourbaix για το σύστημα Li – Fe – P – H ₂ O στους 25°C (Vasconcelos et al., 2023).....	74
Εικόνα 4.7: Το ίζημα που προέκυψε από τον καθαρισμό του κυοφορούντος διαλύματος.....	88
Εικόνα 0.1: XRD Διάγραμμα για το στερεό υπόλειμμα της Δοκιμής 1	95
Εικόνα 0.2: XRD Διάγραμμα για το στερεό υπόλειμμα της Δοκιμής 2	96
Εικόνα 0.3: XRD Διάγραμμα για το στερεό υπόλειμμα της Δοκιμής 3	97
Εικόνα 0.4: XRD Διάγραμμα για το στερεό υπόλειμμα της Δοκιμής 21	98
Εικόνα 0.5: XRD Διάγραμμα για το στερεό υπόλειμμα της Δοκιμής 22	99
Εικόνα 0.6: XRD Διάγραμμα για το στερεό υπόλειμμα της Δοκιμής 23	100
Εικόνα 0.7: XRD Διάγραμμα για το στερεό υπόλειμμα της Δοκιμής 24	101
Εικόνα 0.8: XRD Διάγραμμα για το στερεό υπόλειμμα της Δοκιμής 25	102
Εικόνα 0.9: XRD Διάγραμμα για το στερεό υπόλειμμα της Δοκιμής 26	103

ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 3.1: Πηγές λιθίου (Swain, 2017).....	21
Διάγραμμα 3.2: Διάθεση scrap μπαταριών το 2021 στην Ευρώπη, με πρόβλεψη έως το 2030 (statista, 2023)	23
Διάγραμμα 4.1: Ποσοστό καταβύθισης Δοκιμής 1 συναρτήσεως του pH.....	64
Διάγραμμα 4.2: Επίδραση pH σε συνάρτηση της συγκέντρωσης του χαλκού και του λιθίου (Δοκιμή 1)	64
Διάγραμμα 4.3: Ποσοστό καταβύθισης Δοκιμής 2 συναρτήσεως του pH.....	66
Διάγραμμα 4.4: Επίδραση pH στην συγκέντρωση του αλουμινίου και του λιθίου (Δοκιμή 2).....	67

Διάγραμμα 4.5: Ποσοστό καταβύθισης Δοκιμής 3 συναρτήσει του pH.....	69
Διάγραμμα 4.6: Επίδραση pH στην συγκέντρωση του σιδήρου και του λιθίου (Δοκιμή 3).....	69
Διάγραμμα 4.7: Ποσοστό καταβύθισης Δοκιμής 4 συναρτήσει του pH.....	71
Διάγραμμα 4.8: Επίδραση pH στην συγκέντρωση των μετάλλων (Δοκιμή 4).....	72
Διάγραμμα 4.9: Επίδραση της προστιθέμενης βάσης στο pH του διαλύματος (Δοκιμή 5).....	73
Διάγραμμα 4.10: Επίδραση της συγκέντρωσης του H ₂ SO ₄ στην απόδοση εκχύλισης Li, Cu, Al και Fe.	80
Διάγραμμα 4.11: Επίδραση της συγκέντρωσης του H ₂ O ₂ στην απόδοση εκχύλισης Li, Cu, Al και Fe	81
Διάγραμμα 4.12: Απόδοση εκχύλισης στους 25°C (Δοκιμή 23).....	82
Διάγραμμα 4.13: Απόδοση εκχύλισης στους 40°C (Δοκιμή 24).....	83
Διάγραμμα 4.14: Απόδοση εκχύλισης στους 60°C (Δοκιμή 21).....	83
Διάγραμμα 4.15: Απόδοση εκχύλισης στους 80°C (Δοκιμή 22).....	84
Διάγραμμα 4.16: Απόδοση εκχύλισης με τις σχετικώς βέλτιστες συνθήκες (Δοκιμή 25).....	86
Διάγραμμα 4.17: Ποσοστό καταβύθισης κατά την διαδικασία του καθαρισμού (Δοκιμή 26).....	89
Διάγραμμα 0.1: Διάγραμμα Rourbaix για το Al στο σύστημα Al – P – Li – Fe – Cu στους 25°C.....	104
Διάγραμμα 0.2: Διάγραμμα Rourbaix για το Cu στο σύστημα Al – P – Li – Fe – Cu στους 25°C.....	105
Διάγραμμα 0.3: Διάγραμμα Rourbaix για το Fe στο σύστημα Al – P – Li – Fe – Cu στους 25°C.....	106
Διάγραμμα 0.4: Διάγραμμα Rourbaix για το Li στο σύστημα Al – P – Li – Fe – Cu στους 25°C.....	107

ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 3.1: Οι σημαντικότερες εφαρμογές λιθίου στην παγκόσμια αγορά (δεδομένα του 2020) (Alessia et al., 2021).....	23
Πίνακας 3.2: Χημικές συστάσεις καθόδου (Lima et al., 2022).....	28
Πίνακας 3.3: Γενική σύσταση μπαταρίας ηλεκτρικού αυτοκινήτου σύστασης LFP (Forte et al., 2020)	33
Πίνακας 3.4: Αποδόσεις εκχύλισης από χρησιμοποιημένα ηλεκτρόδια LFP (Li et al., 2017).....	41
Πίνακας 4.1: Χαρακτηρισμός πρώτης ύλης με διαλυτοποίηση σε πυκνό υδροχλωρικό και ανάλυση με ICP – OES.....	54
Πίνακας 4.2: Πειραματικός σχεδιασμός δοκιμών καθαρισμού συνθετικών διαλυμάτων.....	61
Πίνακας 4.3: Πειραματικά δεδομένα Δοκιμής 1.....	63
Πίνακας 4.4: Πειραματικά δεδομένα Δοκιμής 2.....	66
Πίνακας 4.5: Πειραματικά δεδομένα Δοκιμής 3.....	68
Πίνακας 4.6: Πειραματικά δεδομένα Δοκιμής 4.....	71
Πίνακας 4.7: Πειραματικός σχεδιασμός δοκιμών εκχύλισης προς καθορισμό κατάλληλης συγκέντρωσης H ₂ SO ₄	76
Πίνακας 4.8: Πειραματικός σχεδιασμός δοκιμών εκχύλισης προς καθορισμό κατάλληλης συγκέντρωσης H ₂ O ₂	76
Πίνακας 4.9: Πειραματικός σχεδιασμός δοκιμών εκχύλισης προς καθορισμό διάρκειας και θερμοκρασίας.....	77
Πίνακας 4.10: Περιοδική προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου για τις δοκιμές 21 έως 24.....	78
Πίνακας 4.11: Πειραματικός σχεδιασμός δοκιμής εκχύλισης με χρήση των βέλτιστων συνθηκών	78
Πίνακας 4.12: Περιοδική προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου για την δοκιμή 25.....	79
Πίνακας 4.13: Πειραματικός Σχεδιασμός Δοκιμής Καθαρισμού Πραγματικού Κυοφορούντος Διαλύματος.....	87
Πίνακας 4.14: Συγκέντρωση των μετάλλων πριν και μετά τον καθαρισμό.....	88

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Παρόλο που οι μπαταρίες εμφανίζονται στην καθημερινότητα του ανθρώπου σε πολλούς τομείς, τα τελευταία χρόνια έχει λάβει μεγάλες διαστάσεις το θέμα της χρησιμοποίησης τους στην ηλεκτροκίνηση, τόσο όσον αφορά τα συμβατικά, όσο και τα εκτός δρόμου οχήματα. Υπάρχει τάση μείωσης και παύσης των ορυκτών καυσίμων αλλά και ταυτόχρονη αύξηση των αγορών των ηλεκτρικών αυτοκινήτων, γεγονός που επηρεάζει την αυτοκινητοβιομηχανία. Δεδομένης της Ευρωπαϊκής συμφωνίας του Παρισιού σύμφωνα με την οποία έχει προγραμματιστεί, μέχρι το 2030, η μείωση των εκπομπών αέριων ρύπων τουλάχιστον κατά 55% σε σχέση με το 1990, είναι φυσικό ακόλουθο το ενδιαφέρον να στραφεί προς την ηλεκτροκίνηση. Συνακόλουθα, η παραγωγή μπαταριών παρουσιάζει αύξηση και για αυτό είναι υψηλής σημασίας η ανάπτυξη τεχνολογιών ανακύκλωσής τους. Οι μπαταρίες που χρησιμοποιούνται στην ηλεκτρική αυτοκίνηση περιέχουν κρίσιμα μέταλλα και στοιχεία όπως είναι το νικέλιο (Ni), το κοβάλτιο (Co), ο γραφίτης (Graphite), το λίθιο (Li) και ο φώσφορος (P). Αυτά τα στοιχεία παράγονται πρωτογενώς στο μεγαλύτερο ποσοστό τους, εκτός των χωρών της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Οι Ευρωπαϊκές χώρες, για να περιορίσουν την εξάρτησή τους από τις χώρες – παραγωγούς οφείλουν να παράγουν τις κρίσιμες πρώτες ύλες δευτερογενώς, δηλαδή μέσω της ανακύκλωσης.

Πιο συγκεκριμένα, οι μπαταρίες λιθίου – φωσφορικού σιδήρου (LFP) έχουν περιορισμένη αξιοποίηση στην Ευρώπη μετά το τέλος ζωής τους. Αντιθέτως, προς ανακύκλωση επιλέγονται άλλες χημικές συστάσεις μπαταριών ιόντων – λιθίου, όπως είναι οι νικελίου – οξειδίου του μαγγανίου (NMC), καθώς περιέχουν μέταλλα υψηλότερης αξίας, από αυτά που περιέχονται στις LFP μπαταρίες, όπως το κοβάλτιο και το νικέλιο. Υπάρχει μεγάλος όγκος ερευνών που εξετάζει την ανακύκλωση των μπαταριών με χημική σύσταση NMC ([Kim et al., 2021](#); [Santos et al., 2021](#); [Pyas et al., 2023](#)), ενώ τα τελευταία χρόνια παρατηρείται αύξηση της μελέτης των μπαταριών με χημική σύσταση LFP. Οι χρήσεις των LFP αφορούν κλάδους που παρουσιάζουν μεγάλη ανάπτυξη. Αυτό σημαίνει ότι στο σύντομο μέλλον η ζήτησή τους θα αυξηθεί και θα αποτελούν ένα μεγάλο ποσοστό της αγοράς, ενώ παράλληλα, θα αυξηθούν τα παραγόμενα απόβλητα. Αν και το λίθιο βρίσκεται σε αφθονία στην φύση, η εξαγωγή του παρουσιάζει προβλήματα. Έτσι, η ανακύκλωση των LFP μπαταριών θα προστατέψει το περιβάλλον και θα ανακτήσει μέταλλα και στοιχεία που συμβάλλουν δραστικά στην απόπειρα μείωσης της χρήσης ορυκτών καυσίμων που επικρατεί στον Ευρωπαϊκό χώρο, ενώ αποτελεί μία καινοτόμα λύση για την βιομηχανία της Ευρώπης που όπως φαίνεται έχει θέσει υψηλούς στόχους για την ανακύκλωση μπαταριών.

Αναλυτικότερα, η νέα Ευρωπαϊκή οδηγία, 2023/1542, που εκδόθηκε τον Ιούλιο του 2023 στο επίσημο περιοδικό της Ευρωπαϊκής Ένωσης θέτει στόχους για ανακύκλωση και συλλογή των απόβλητων μπαταριών έως το 2030. Ο κανονισμός αποσκοπεί στην ανάκτηση του λιθίου από χρησιμοποιημένες μπαταρίες στο 50% μέχρι το τέλος του 2027 και την αύξηση του ποσοστού στο 80% μέχρι το τέλος του 2031. Επιπλέον, καθορίζει ότι οι μπαταρίες ηλεκτρικών οχημάτων θα πρέπει να περιέχουν τουλάχιστον 6% ανακυκλωμένο λίθιο. ([E.U. Council., 2023](#); [E.U. Regulation, 2023](#))

Ένα ζήτημα όμως που πρέπει να αξιολογηθεί είναι κατά πόσο είναι οικονομική η ανακύκλωση των LFP μπαταριών. Σύμφωνα με στοιχεία που έχουν παραχθεί από έρευνα της εταιρείας «Sunlight», όσο μεγαλύτερος όγκος χρησιμοποιημένων μπαταριών ανακυκλώνεται τόσο υψηλότερα θα είναι τα έσοδα. Εναλλακτικά, η υιοθέτηση ενός κυκλικού οικονομικού πλαισίου εντός μιας επιχείρησης μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της ανάγκης για αγορά πρώτων υλών για την παραγωγή προϊόντων. Αντί αυτού, η επιχείρηση θα εκμεταλλεύεται ανακυκλωμένα υλικά, προσφέροντας της οικονομικό όφελος.

1.1 Σκοπός Διπλωματικής Εργασίας

Σε αυτό το πλαίσιο στα παρακάτω κεφάλαια θα αναλυθούν τα χαρακτηριστικά των μπαταριών ιόντων – λιθίου (lithium – ion batteries), η ανακύκλωση των LFP μπαταριών, καθώς και η σχετική βιβλιογραφική ανασκόπηση και τέλος θα συζητηθούν τα αποτελέσματα των πειραμάτων σχετικά με την υδρομεταλλουργική επεξεργασία πυρολυμένου ενεργού υλικού από μπαταρίες LFP

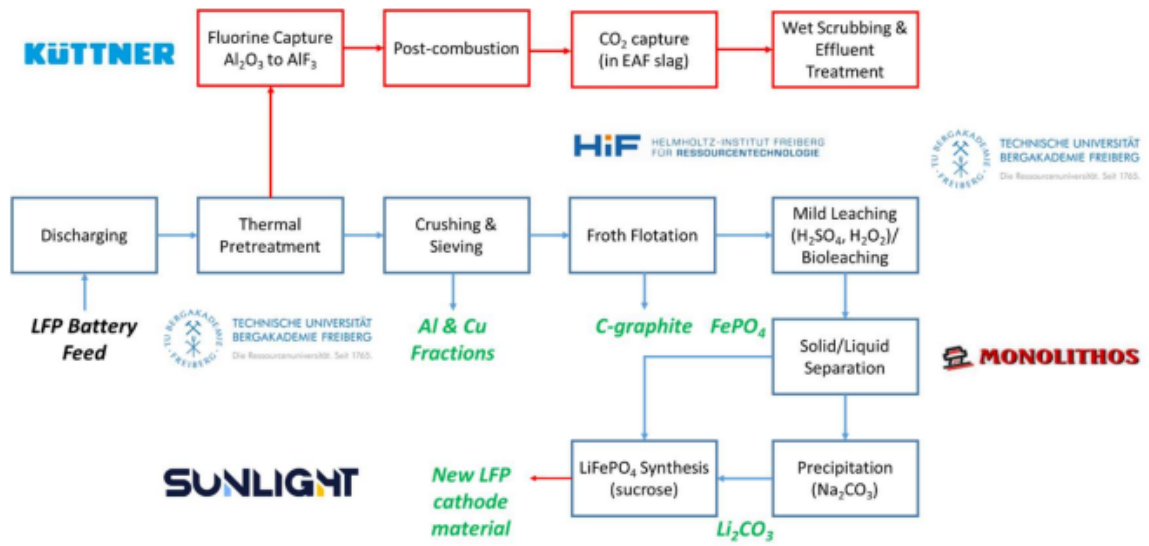
Έτσι, στόχος της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας είναι η εκπόνηση εργαστηριακών δοκιμών για την μελέτη των επιδράσεων διαφόρων παραμέτρων (όπως ο χρόνος, η συγκέντρωση των αντιδραστηρίων και η θερμοκρασία) κατά την εκχύλιση ενεργού υλικού που προέρχεται από μπαταρίες LFP και ο καθαρισμός του μεταλλοφόρου διαλύματος με χρήση καυστικού νατρίου (NaOH). Θα διερευνηθεί η μέθοδος εκχύλισης με θειικό οξύ (H₂SO₄) και υπεροξείδιο του υδρογόνου (H₂O₂). Το κυοφορούν διάλυμα θα καθαριστεί με τη χρήση διαλύματος NaOH για την καταβύθιση του Al, του Cu και του Fe στην μορφή υδροξειδίων.

Μέσω της σύντομης αλλά περιεκτικής αυτής ερευνητικής διαδικασίας, επιχειρείται η συμβολή στην καθιέρωση των καταλληλότερων συνθηκών εκχύλισης και του επακόλουθου καθαρισμού για την διεργασία που θα εφαρμοστεί από το πρόγραμμα «ReLiFe», χρηματοδοτούμενο από το «EIT Raw Materials».

Η εταιρεία «Sunlight Group Energy Storage Systems», ηγείται του προγράμματος και μέσω αυτού θα δημιουργήσει μία πιλοτική μονάδα ανακύκλωσης μπαταριών LFP. Επίσης, θα αναπτυχθεί και θα εφαρμοστεί συνδυασμός πυρομεταλλουργικής και υδρομεταλλουργικής μεθόδου που θα αποφέρει ως τελικά υλικά ανθρακικό λίθιο (Li_2CO_3) και φωσφορικό σίδηρο (FePO_4) ποιότητας κατάλληλης για την παρασκευή καθοδικού υλικού για μπαταρία LFP, με την παράλληλη ανάκτηση και του γραφίτη (ανοδικού υλικού) μέσω της επίπλευσης.

Η διεργασία αυτή, αποσκοπεί στην προπαρασκευή των χρησιμοποιημένων μπαταριών, η οποία θα πραγματοποιηθεί με την αποφόρτιση και την θερμική κατεργασία τους απουσία (πυρόλυση) ή παρουσία οξυγόνου. Κατά την θερμική επεξεργασία οι αέριοι ρύποι (HF , CO_2) θα δεσμεύονται και θα επεξεργάζονται. Τα προϊόντα της κατεργασίας αυτής θα εισέλθουν σε μηχανικά μέσα για μείωση της κοκκομετρίας και θα ακολουθήσει κοσκίνιση. Αυτό θα αποδώσει ένα λεπτομερές κλάσμα ενεργού υλικού και ένα χονδρόκοκκο κλάσμα που θα περιέχει κυρίως αλουμίνιο, χαλκό και πλαστικά. Ο γραφίτης θα διαχωριστεί από το ενεργό υλικό εφαρμόζοντας την μέθοδο της επίπλευσης. Το απαλλαγμένο από γραφίτη ενεργό υλικό θα εκχυλιστεί με θειικό οξύ συγκέντρωσης μικρότερης από 0,5 M, παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου, με επιθυμητό αποτέλεσμα την αποδέσμευση του 97 % του λιθίου. Το στερεό υπόλειμμα της εκχύλισης θα αποτελείται από φωσφορικό σίδηρο. Η περίπτωση της βιο – εκχύλισης θα εξεταστεί για μείωση χρήσης του ανόργανου οξέος. Με την προσθήκη ανθρακικού νατρίου (Na_2CO_3) θα καταβυθιστεί το ελεύθερο λίθιο, από το μεταλλοφόρο διάλυμα, ως ανθρακικό λίθιο.

Τα παραγόμενα Li_2CO_3 και FePO_4 μπορούν να επεξεργαστούν σε σφαιρόμυλο υπό αναγωγική ατμόσφαιρα και να ανασυντεθούν σε ολιβινική δομή LFP. Ολόκληρη η διαδικασία αυτή περιγράφεται στην **Εικόνα 1.1**, όπου απεικονίζεται το διάγραμμα ροής της τεχνολογίας που θα αναπτυχθεί μέσα από το πρόγραμμα.



Εικόνα 1.1 Διάγραμμα ροής τεχνολογίας ReLiFe

2. ΒΑΣΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΤΙΣ ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ

2.1 Ταξινόμηση Μπαταριών

Οι μπαταρίες συναντώνται σε διάφορες μορφές περιέχουν διαφορετικές χημικές συστάσεις, και εφαρμόζονται σε μία ποικιλία κλάδων.

Συναντώνται οι μη επαναφορτιζόμενες και οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, ή οι πρωτογενείς και οι δευτερογενείς αντίστοιχα. Μπαταρίες που ανήκουν στην πρώτη κατηγορία είναι οι μπαταρίες ψευδαργύρου – διοξειδίου του μαγγανίου ($ZnMnO_2$), οι μπαταρίες ψευδαργύρου – αέρα ($Zn - air$) κ.ά.. Οι πρωτογενείς μπαταρίες δεν επαναφορτίζονται διότι λαμβάνουν χώρα μη αντιστρέψιμες αντιδράσεις ([Free, 2013](#)). Στην δεύτερη κατηγορία ανήκουν οι μπαταρίες νικελίου – καδμίου ($NiCd$) και οι μπαταρίες $NiMH$ στις οποίες η άνοδος αποτελείται από ένα κράμα που απορροφά υδρογόνο (MH). Ο πιο κοινός τύπος δευτερογενούς μπαταρίας είναι η μπαταρία οξέος – μολύβδου ($lead - acid$) ([Free, 2013](#)). Επίσης, συχνή εφαρμογή ως επαναφορτιζόμενες βρίσκουν οι μπαταρίες ιόντων – λιθίου ($Li - ion$). ([Geng et al., 1998](#); [Bergveld, 2001](#); [Torabi et al., 2020](#))

Οι μπαταρίες, μπορούν να καταταχθούν σύμφωνα με τα εξωτερικά ή χημικά χαρακτηριστικά τους. ([Torabi et al., 2020](#))

Πολλές μικρές φορητές συσκευές όπως είναι τα ρολόγια χειρός, λείζερ, παιδικά παιχνίδια κ.ά. χρησιμοποιούν μπαταρίες τύπου μινιατούρας (*miniature batteries*). Αυτές παρέχουν ενέργεια από 100 mWh έως 2 Wh και είναι σε μορφή «νομίσματος» ή «κουμπιού» με 5 έως 25 χιλιοστά διάμετρο και 1 έως 6 χιλιοστά ύψος. ([Torabi et al., 2020](#))

Οι μπαταρίες για φορητό εξοπλισμό έχουν δυναμικότητα από 2 έως 100 Wh και έχουν κυλινδρικό ή πρισματικό σχήμα ή σχήμα «pouch». Φακοί, κινητά τηλέφωνα, φορητοί υπολογιστές, χρησιμοποιούν κυρίως τέτοιου είδους δευτερογενείς μπαταρίες, καθώς έχουν υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις. ([Torabi et al., 2020](#))

Οι μπαταρίες αυτοκινήτων, χρησιμοποιούνται ευρέως εδώ και πολλές δεκαετίες και βοηθούν στην έναρξη της ανάφλεξης της μηχανής εσωτερικής καύσης. Οι μπαταρίες μολύβδου – οξέος είναι οι συχνότερα εφαρμόσιμες στην αυτοκινητοβιομηχανία με μεγάλο πλεονέκτημα αυτών των μπαταριών να είναι η ανακυκλωσιμότητά τους. ([Torabi et al., 2020](#))

Τα οχήματα που χρησιμοποιούνται σε εργοτάξια, μεταλλεία, χωματοουργικές εργασίες κ.ά. συνήθως τροφοδοτούνται με ντίζελ. Όμως, οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες λιθίου

αντικαθιστούν σταδιακά τα ορυκτά καύσιμα για την ανάγκη κίνησης των ως άνω εργοστασιακών οχημάτων. Ειδικότερα, τα στοιχεία μίας τέτοιας μπαταρίας τοποθετούνται το ένα μετά το άλλο ώστε να παρέχουν την αναγκαία ενέργεια και ισχύ, η οποία κυμαίνεται από 20 έως 630 kWh. Για παράδειγμα, ανυψωτικά οχήματα, περνοφόρα, υβριδικά, χρησιμοποιούν αυτές τις μπαταρίες, που είναι τύπου «traction» ([Torabi et al., 2020](#)).

Τέλος, αναφέρονται οι στρατιωτικού τύπου μπαταρίες για τις οποίες η μείωση του κόστους δεν αποτελεί προτεραιότητα. Αντιθέτως, προτεραιότητα αποτελεί, η ισχύς και η παρεχόμενη ενέργεια. Αυτό συμβαίνει διότι εφαρμόζονται σε τορπίλες, πυραυλικά συστήματα κ.ά.. Από τις πιο συνηθισμένες χημικές συστάσεις που συναντώνται σε αυτό το είδος είναι οι μπαταρίες ψευδαργύρου – οξειδίου του αργύρου (zinc – silver oxide). Αντιστοίχως, σε διαστημικές εφαρμογές όπως είναι οι δορυφόροι, όπου κρίσιμη προϋπόθεση είναι η βελτίωση του χρόνου ζωής χρησιμοποιούνται μπαταρίες νικελίου – υδρογόνου (NiH) οι οποίες παρουσιάζουν διάρκεια ζωής πάνω από 20.000 κύκλους φόρτισης ([Torabi et al., 2020](#)).

2.2 Βασικές Έννοιες και Βασικά Χαρακτηριστικά

Στοιχείο (Cell): Ένα στοιχείο μπαταρίας αποτελεί τη βασικότερη μονάδα που απαιτείται, ώστε να παραχθεί ηλεκτρική ενέργεια από αποθήκευση χημικής, ή να αποθηκευτεί ηλεκτρική ενέργεια υπό τη μορφή χημικής. Ένας κλασικός σχηματισμός στοιχείου αποτελείται από το αρνητικό (άνοδος) και το θετικό (κάθοδος) ηλεκτρόδιο, μεταξύ των οποίων βρίσκεται ένας διαχωριστής (separator). Αυτά, βρίσκονται εντός δοχείου και είναι εμποτισμένα με ηλεκτρολύτη (υγρό, στερεό ή αέριο) ο οποίος επιτρέπει την ιοντο – εναλλαγή μεταξύ των ηλεκτροδίων. ([Bergveld, 2001](#); [Nölle et al., 2020](#); [Heimes et al., 2021](#))

Μπαταρία (Battery ή Module): Μπαταρία ή Βολταϊκό στοιχείο ονομάζεται ο συνδυασμός ενός ή περισσότερων στοιχείων που αποθηκεύουν χημική ενέργεια, η οποία μπορεί να μετατραπεί σε ηλεκτρική δυναμική ενέργεια παράγοντας ηλεκτρισμό ([Akhimullah, 2008](#)).

Συστοιχία (Pack): Η συστοιχία μπαταριών για ένα ηλεκτρικό αυτοκίνητο, αποτελείται από X αριθμό μπαταριών σε σειρά, X – 1 κανάλια ψύξης μεταξύ αυτών, και σύστημα ψύξης. Γενικότερα, είναι μπαταρίες συνδεδεμένες μεταξύ τους, εξοπλισμένες με κατάλληλα εξαρτήματα (ηλεκτρικά, μηχανικά, θερμικά) που προσφέρουν την απρόσκοπτη λειτουργία του συστήματος ([Bergveld, 2001](#); [Zhu et al., 2013](#); [Heimes et al., 2021](#))



Εικόνα 2.1: Στοιχείο μπαταρίας (Αριστερά), Μπαταρία (Μέση), Συστοιχία μπαταριών (Δεξιά) ([Sereno, 2022](#))

Τα βασικά χαρακτηριστικά μίας μπαταρίας, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, για να είναι λειτουργική είναι:

- Ηλεκτρολύτης
- Ηλεκτρόδια (Άνοδο – Κάθοδο) και
- Διαχωριστής

Ο ηλεκτρολύτης είναι συνήθως υγρό υδατικό ή μη υδατικό διάλυμα. Δίνει την δυνατότητα στα ελεύθερα ιόντα του, να μετακινηθούν από την κάθοδο στην άνοδο και αντίστροφα. Ο ηλεκτρολύτης χρειάζεται να είναι ιοντικά αγώγιμος αλλά ηλεκτρικά μη αγώγιμος. Με άλλα λόγια, πρέπει να μην επιτρέπεται η μεταφορά ηλεκτρονίων (ηλεκτρικού φορτίου) μέσα από αυτόν. Η μεταφορά των ηλεκτρονίων συμβαίνει με την βοήθεια των συλλεκτών ρεύματος (current collectors) πάνω στους οποίους τοποθετείται το ανοδικό και το καθοδικό υλικό. Επίσης πρέπει να είναι αδρανής, ώστε να μην αντιδρά με τα υλικά των ηλεκτροδίων. Ο ηλεκτρολύτης, δεν συμβάλλει στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα εντός του στοιχείου. Τα ανιόντα του διαλύματος ηλεκτρολύτη μετακινούνται με αντίθετη φορά από την φορά του ρεύματος, ενώ τα κατιόντα μετακινούνται με την ίδια φορά. Τέλος, είναι σημαντική η σταθερότητα του ηλεκτρολύτη εντός του εύρους τάσης λειτουργίας του στοιχείου. ([Warner, 2019](#))

Τα ηλεκτρόδια που υπάρχουν σε ένα στοιχείο, κατασκευάζονται από αγώγιμα υλικά και καθορίζουν την τάση του στοιχείου, καθώς αυτή ισοδυναμεί με την διαφορά δυναμικού των δύο ηλεκτροδίων. Στο θετικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος) πραγματοποιείται αναγωγή ενώ στο αρνητικό ηλεκτρόδιο (άνοδος) οξείδωση. Πρέπει το υλικό που επιλέγεται ως καθοδικό ή

ανοδικό, να είναι αδιάλυτο στον ηλεκτρολύτη, να μην αντιδρά με αυτόν και να είναι καλός αγωγός του ηλεκτρισμού. [\(Peterson, 2015; Warner, 2019\)](#)

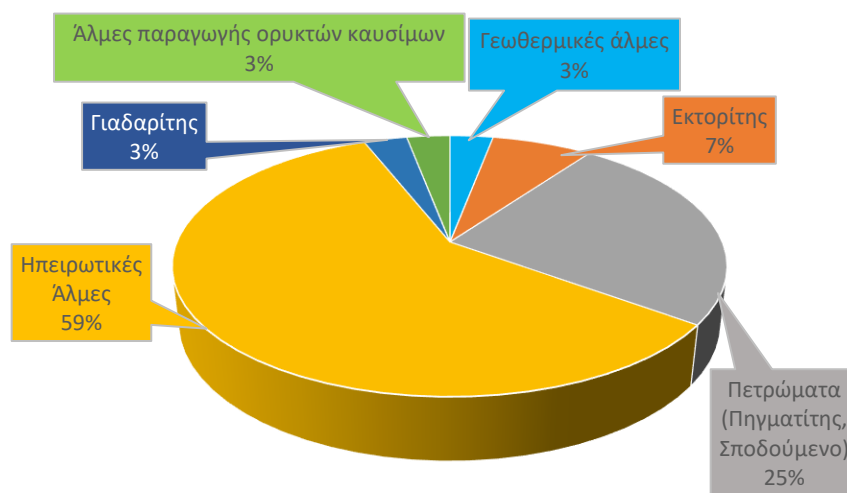
Ο διαχωριστής είναι συνήθως μία πορώδης πολυμερής μεμβράνη η οποία απομονώνει ηλεκτρικά το κάθε ηλεκτρόδιο, ενώ παράλληλα μέσω του πορώδους, επιτρέπει την μεταφορά των ιόντων από την κάθοδο στην άνοδο και αντίστροφα. Τα χαρακτηριστικά ωφελούν την ασφάλεια του στοιχείου, αφού η επαφή των δύο ηλεκτροδίων θα επέφερε βραχυκύκλωμα. Ένας τύπος διαχωριστή που προσδίδει μεγαλύτερη ασφάλεια στο σύστημα είναι ο διαχωριστής με κεραμική επικάλυψη. Με άλλα λόγια η πολυμερής μεμβράνη που περιεγράφηκε, επικαλύπτεται με αλουμίνα, πυρίτιο, ή άλλες κεραμικές επικαλύψεις. [\(Warner, 2019\)](#)

Οι συλλέκτες ρεύματος, που αναφέρθηκαν ως τα στοιχεία στα οποία εναποτίθεται το ανοδικό ή καθοδικό υλικό, συλλέγουν ηλεκτρόνια από τα ηλεκτρόδια και τα μεταφέρουν στο εξωτερικό κύκλωμα. Είναι αγωγίμα υλικά και επιτρέπουν την κίνηση των ηλεκτρονίων, αλλά δεν είναι ιοντικά αγωγίμα. Συνήθως έχουν την μορφή φύλλου και παράγονται από αλουμίνιο, χαλκό, κ.ά.. Ο ρόλος τους είναι η προσκόλληση και συγκράτηση του ενεργού υλικού, αλλά και όπως αναφέρθηκε η μεταφορά των ηλεκτρονίων [\(Warner, 2019; Jeong et al., 2022\)](#).

3. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

3.1 Λίθιο

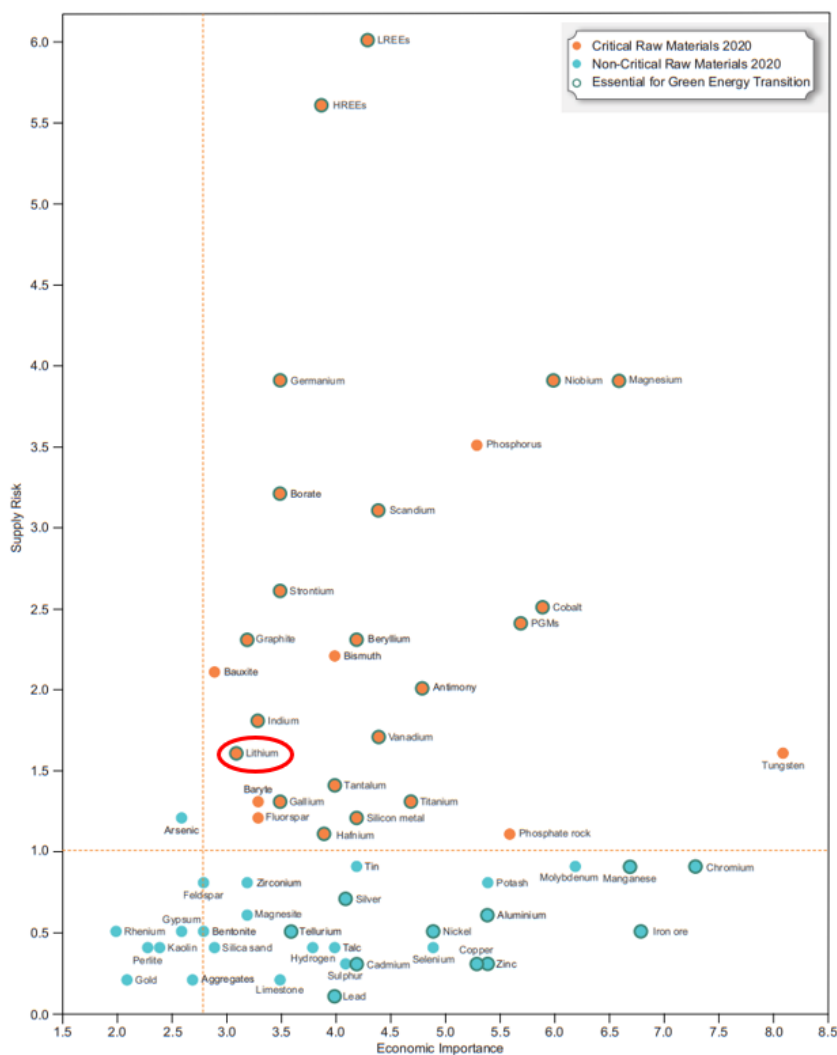
Το λίθιο (Li) είναι ένα μαλακό, αργυρό – λευκό μέταλλο, ανήκει στην ομάδα των αλκαλίων και έχει συγκεκριμένες ιδιότητες που το καθιστούν μοναδικό. Πιο συγκεκριμένα, είναι το ελαφρύτερο μέταλλο και έχει πολύ μικρή πυκνότητα της τάξεως των $0,53 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, διαθέτει υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, το υψηλότερο ηλεκτροχημικό δυναμικό ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο ($-3,045 \text{ V}$), και υψηλή χωρητικότητα ως προς τον όγκο ($2,060 \text{ Ah}\cdot\text{L}^{-1}$). Αυτά τα χαρακτηριστικά το καθιστούν ιδανικό για μπαταρίες. Βρίσκεται σε οικονομικά εκμεταλλεύσιμα κοιτάσματα σε: άλμες, ορυκτά, αργιλικά πετρώματα ή άλατα πυριτίου. Τα πρώτα δύο είναι η κύρια πηγή προέλευσής του για εμπορική χρήση, όπως φαίνεται στο **Διάγραμμα 3.1**. Τα αποθέματα του μετάλλου για το 2022 είχαν εκτιμηθεί στους 26 εκατομμύρια τόνους. Η κύρια εφαρμογή του συναντάται στις μπαταρίες, μάλιστα, το 39 % της συνολικής του παραγωγής για το 2017, χρησιμοποιήθηκε σε αυτόν τον τομέα. Επίσης, λίθιο χρησιμοποιείται στα κεραμικά υλικά, σε προϊόντα υαλουργίας, στα λιπαντικά και τα γράσα. (Swain, 2017; Blegnini et al., 2020; Lin et al., 2022; Garcia et al., 2023; statista, 2023)



Διάγραμμα 3.1: Πηγές λιθίου (Swain, 2017)

Από το 2020 σύμφωνα με την νέα λίστα της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Ε.Ε.) το λίθιο συγκαταλέγεται στις κρίσιμες πρώτες ύλες (Critical Raw Materials (CRM)). Αυτό σημαίνει ότι η προσφορά του στην αγορά προβλέπεται τα επόμενα χρόνια να μην καλύπτει την αντίστοιχη ζήτηση, ενώ παράλληλα το μέταλλο και οι εφαρμογές του έχουν υψηλή

οικονομική σημασία για την Ευρώπη (**Εικόνα 3.1**). Αν αναλογιστεί κανείς ότι το μεγαλύτερο ποσοστό της παραγωγής του λαμβάνει χώρα εκτός Ευρώπης, γίνεται κατανοητή η εξάρτηση της Ε.Ε. από τις χώρες – παραγωγούς, για την εισαγωγή ενώσεων λιθίου όπως είναι το ανθρακικό λίθιο ή το υδροξείδιο του λιθίου (LiOH). ([Blegnini et al., 2020](#))



Εικόνα 3.1: Διάγραμμα κρίσιμων και μη κρίσιμων πρώτων υλών σύμφωνα με την αξιολόγηση της Ε.Ε. το 2020. Παρουσιάζεται ο κίνδυνος εφοδιασμού της πρώτης ύλης σε συνάρτηση της οικονομικής της σημασίας ([Eilu et al., 2021](#))

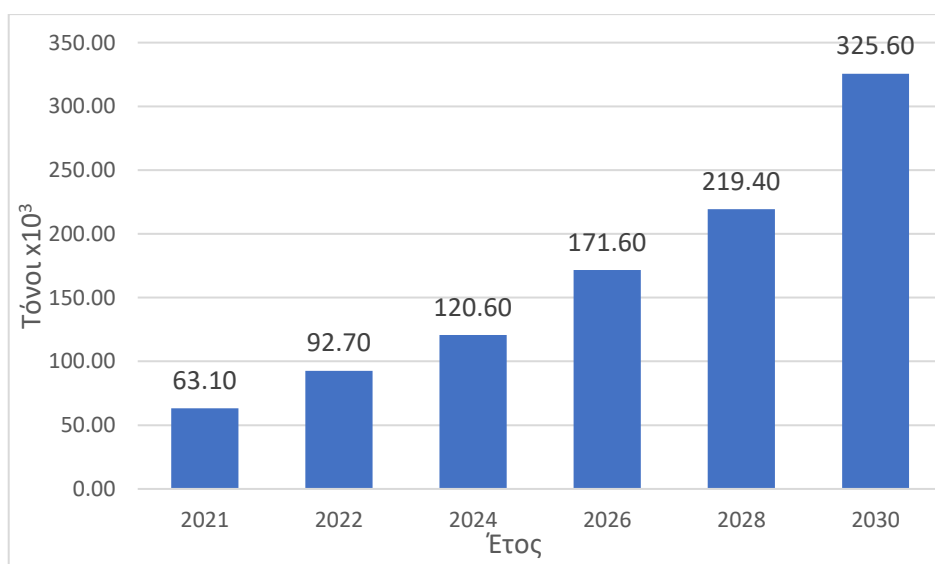
Οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, όπως φαίνεται στον **Πίνακα 3.1**, έχουν την μεγαλύτερη ανάγκη λιθίου, άρα η ανακύκλωσή τους μπορεί να επιφέρει σημαντικά αποτελέσματα στην κάλυψη των αναγκών τα επόμενα χρόνια, ως μία δευτερογενής πηγή του μετάλλου. Επιπλέον, οι Sonoc et al., αναφέρουν ότι είναι απαραίτητη η ανακύκλωση στρατηγικών μετάλλων και κρίσιμων πρώτων υλών, όπως το λίθιο, ειδικά λόγω της ολοένα και

αυξανόμενης κατανάλωσης των ηλεκτρονικών ειδών ευρείας κατανάλωσης και της αύξησης χρήσης υβριδικών ή ηλεκτρικών μέσων μεταφοράς. Μάλιστα, συγκεκριμένα για τις μπαταρίες LFP προβλέπεται αύξηση των χρησιμοποιημένων από 130 t το 2017 σε 310.000 t το 2025. ([Sonoc et al., 2014](#); [Forte et al., 2020](#))

Πίνακας 3.1: Οι σημαντικότερες εφαρμογές λιθίου στην παγκόσμια αγορά (δεδομένα του 2020) ([Alessia et al., 2021](#))

Χρήσεις Λιθίου	Ζήτηση Λιθίου (t·y ⁻¹)
Επαναφορτιζόμενες Μπαταρίες	42.200
Μη επαναφορτιζόμενες Μπαταρίες	1.500
Κεραμικά	7.800
Γράσα	7.000
Πολυμερή	3.100
Υαλουργία	2.300
Άλλες Χρήσεις	5.500

Η αναμενόμενη διάρκεια ζωής μίας μπαταρίας LFP είναι περίπου 10 χρόνια ή περίπου 5.000 κύκλοι φόρτισης – εκφόρτισης. Έτσι, τα επόμενα χρόνια λόγω της αύξησης της χρήσης τους είναι κρίσιμο ένα πλάνο ανακύκλωσης των μπαταριών στο τέλος του κύκλου ζωής τους, καθώς θα υπάρχει αύξηση αυτών. ([Polinovel, 2022](#))

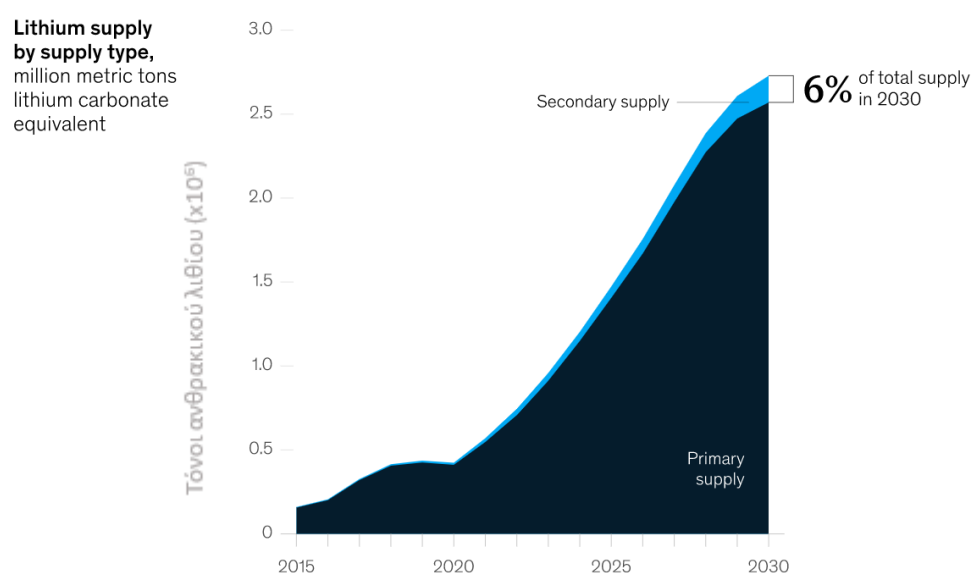


Διάγραμμα 3.2: Διάθεση scrap μπαταριών το 2021 στην Ευρώπη, με πρόβλεψη έως το 2030 ([statista, 2023](#))

Ένας ακόμη λόγος που καθιστά ύψιστης σημασίας την ανακύκλωση των μπαταριών, είναι ότι η απόθεσή τους σε χώρους υγειονομικής ταφής καθιστά επίφοβη την ρύπανση των υπόγειων υδάτων και του εδάφους αλλά και την δημιουργία εκρήξεων από τα εύφλεκτα υλικά που περιέχουν. Ο ηλεκτρολύτης είναι πιθανός ρυπαντής αλλά και εύφλεκτο υλικό και εάν τα μέταλλα που περιέχονται, όπως ο χαλκός, βρεθούν στα εδάφη σε περιεκτικότητες άνω θεσμοθετημένων ορίων θεωρούνται επικίνδυνα ([Saloojee et al., 2015](#)).

Εκτός αυτού, η απόδοση που επιτυγχάνεται από τις μπαταρίες λιθίου σύμφωνα με τους Azevedo et al., (2022), είναι προς το παρόν αναντικατάστατη, ειδικά στο πεδίο της ηλεκτρικής αυτοκίνησης. Μελλοντικά, σε εφαρμογές χαμηλής απόδοσης, ενδέχεται η τεχνολογία μπαταριών ιόντων – νατρίου, να αντικαταστήσει τις μπαταρίες ιόντων – λιθίου. Έτσι, όπως φαίνεται και στην **Εικόνα 3.2** δεν προβλέπεται μείωση της ζήτησής τους μέχρι το 2030. Παρατηρούνται μεγάλες αριθμητικές διαφορές στις προβλέψεις διαθέσιμων χρησιμοποιημένων μπαταριών από διαφορετικές πηγές, γεγονός λογικό καθώς η ακριβής πρόβλεψη ενός τόσο αναπτυσσόμενου κλάδου είναι δύσκολη. Το μόνο σίγουρο είναι ότι η διαθεσιμότητα μπαταριών στο τέλος ζωής τους θα αυξηθεί δραματικά τα επόμενα χρόνια. ([Azevedo et al., 2022](#))

Στην **Εικόνα 3.2** φαίνεται το ποσοστό συνεισφοράς της ανακύκλωσης του λιθίου στην συνολική του παραγωγή. Η δευτερογενής, λοιπόν, παραγωγή του αναμένεται να αποτελεί το 6 % της συνολικής μέχρι το 2030. ([Azevedo et al., 2022](#))



Εικόνα 3.2: Διάγραμμα πρόβλεψης αύξησης της ανακύκλωσης του λιθίου έως το 2030 ([Azevedo et al., 2022](#))

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, υποδεικνύεται η αναγκαιότητα ανάπτυξης τεχνολογιών ανακύκλωσης μπαταριών ιόντων – λιθίου. Αυτό, θα βοηθήσει την βιομηχανία να ανταπεξέλθει στην ζήτηση των μετάλλων αλλά και να ενταχθεί σε ένα πλαίσιο κυκλικής οικονομίας.

Η παραγωγή ανθρακικού λιθίου καθαρότητας κατάλληλης για χρήση μπαταριών ως τελικό προϊόν μίας διεργασίας ανακύκλωσης μπορεί να αποφέρει έσοδα λόγω της υψηλής τιμής που έχει λάβει τον τελευταίο καιρό, γεγονός που ευθύνεται στο αυξημένο ενδιαφέρον και στην αυξημένη σημασία που έχουν οι μπαταρίες λιθίου στην ανάπτυξη της ηλεκτροκίνησης. Αναφορές κάνουν λόγο για πρωτοφανή αύξηση της τιμής του τόσο στην αγορά της Κίνας όσο και στην παγκόσμια αγορά. Πιο συγκεκριμένα τα προηγούμενα χρόνια η τιμή αυξήθηκε αισθητά με αναφερόμενες τιμές της τάξεως των $25.000\text{€}\cdot\text{tn}^{-1}$, $35.000\text{€}\cdot\text{tn}^{-1}$, ενώ τον Φεβρουάριο του 2022 έφτασε ακόμα και τα $47.000\text{€}\cdot\text{tn}^{-1}$. ([Kang, 2022](#); [statista 2023](#); [Onstad et al., 2023](#))

3.2 Μπαταρίες – ιόντων Λιθίου

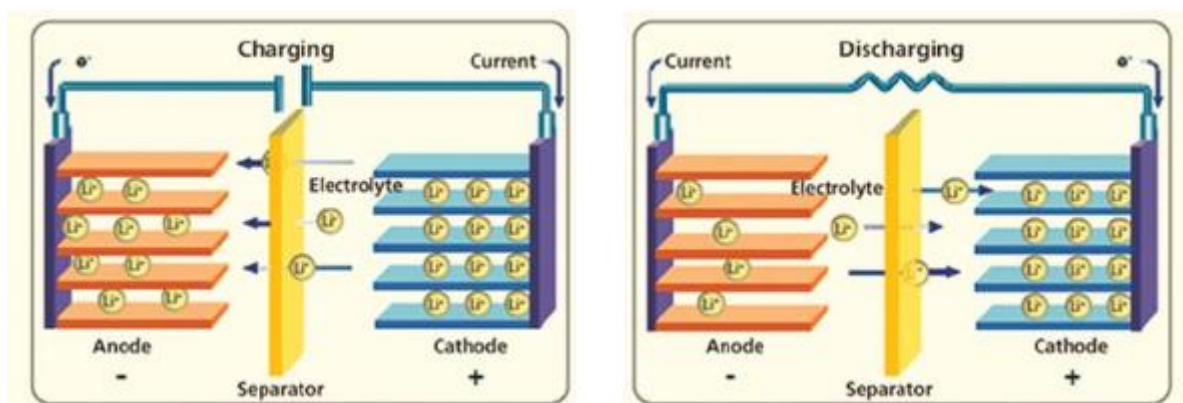
Η πειραματική χρήση του λιθίου ως συστατικό στις μπαταρίες από τον Gilbert Newton Lewis οδήγησε στην δημιουργία των πρώτων μη επαναφορτιζόμενων μπαταριών λιθίου την δεκαετία του 1950, ενώ εμπορευματοποιήθηκαν για πρώτη φορά στην δεκαετία του 1970. Οι δευτερογενείς μπαταρίες λιθίου από την άλλη μελετήθηκαν την δεκαετία του 1970 και εμπορευματοποιήθηκαν το 1991. Οι πρωτογενείς μπαταρίες λιθίου βρίσκουν εφαρμογή σε ρολόγια, αριθμομηχανές, κλπ. Στις δευτερογενείς, το λίθιο βρίσκεται τόσο στην κάθοδο όσο και στον ηλεκτρολύτη της μπαταρίας. Σε σχέση με άλλες μπαταρίες, οι μπαταρίες ιόντων – λιθίου προσφέρουν μεγάλη χωρητικότητα ενέργειας και μεγάλη διάρκεια ζωής. Εκτός από την αυτοκίνηση, όπου βρίσκουν μεγάλη εφαρμογή, χρησιμοποιούνται και σε συστήματα αποθήκευσης ενέργειας. ([Saloojee et al., 2015](#); [Blegnini et al., 2020](#))

Όπως όλες οι μπαταρίες έτσι και οι μπαταρίες λιθίου για να λειτουργήσουν χρειάζονται τον ηλεκτρολύτη, τα ηλεκτρόδια, τον διαχωριστή και την θήκη. Τα ενεργά υλικά, δηλαδή οι χημικές ενώσεις που σχηματίζουν την άνοδο και την κάθοδο, είναι αυτά που ανταλλάσσουν ιόντα λιθίου για να παράγουν ενέργεια, και είναι από τα πιο κρίσιμα συστατικά. ([Warner, 2019](#))

Το ενεργό υλικό της καθόδου αποτίθεται συνήθως σε φύλλο αλουμινίου και το ενεργό υλικό της ανόδου σε φύλλο χαλκού. Η αλληλουχία άνοδος – διαχωριστής – κάθοδος –

διαχωριστής κ.ο.κ., στοιβάζεται ή τυλίγεται σχηματίζοντας ένα συγκρότημα ηλεκτροδίων τα οποία στη συνέχεια εισάγονται σε μία θήκη. Προστίθεται ο ηλεκτρολύτης και μετά από κάποιον αριθμό κύκλων φόρτισης και εκφόρτισης (διαδικασία του σχηματισμού (formation)) η θήκη σφραγίζεται και το στοιχείο είναι έτοιμο προς χρήση. (Warner, 2019)

Ένα σύνολο τέτοιων στοιχείων σχηματίζει μια μπαταρία ιόντων – λιθίου. Όταν μία φορτισμένη μπαταρία είναι συνδεδεμένη με μια ηλεκτρική συσκευή, στο εσωτερικό των στοιχείων πραγματοποιούνται ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που παράγουν ηλεκτρική ενέργεια. Όταν η μπαταρία εκφορτίζεται, δηλαδή, η ηλεκτρική συσκευή που είναι συνδεδεμένη, λαμβάνει ηλεκτρική ενέργεια, τα ιόντα λιθίου οξειδώνονται από Li σε Li^+ και ωθούνται εκτός της ανόδου, διέρχονται από τον διαχωριστή και ενώνονται με το καθοδικό ενεργό υλικό. Ταυτόχρονα, ηλεκτρόνια ρέουν από την άνοδο, προς την αντίθετη κατεύθυνση από τα κατιόντα, τα οποία προκαλούν τη ροή του ρεύματος από την άνοδο προς την κάθοδο μέσω των συλλεκτών ρεύματος και της ηλεκτρικής συσκευής. Κατά τη διάρκεια της φόρτισης, η διαδικασία που περιεγράφηκε γίνεται προς την αντίθετη κατεύθυνση. Η διαδικασία φόρτισης και εκφόρτισης απεικονίζεται στην **Εικόνα 3.3**. (Warner, 2019; Chawla al., 2019)



Εικόνα 3.3: Αρχή λειτουργίας μπαταριών ιόντων – λιθίου. Φόρτιση (αριστερά) και εκφόρτιση (δεξιά) (Chawla al., 2019)

3.2.1 Κατασκευή Μπαταριών ιόντων – Λιθίου

Οι μπαταρίες ιόντων – λιθίου μπορεί να αποτελούνται από στοιχεία τύπου «coin» (coin cells), από κυλινδρικά στοιχεία (cylindrical cells), πρισματικά στοιχεία (prismatic cells) ή

στοιχεία τύπου «rouch» (rouch cells). Στην συνέχεια θα γίνει αναφορά στα βήματα που ακολουθούνται για την παραγωγή των πρισματικών στοιχείων. [\(Warner, 2019\)](#)

Το πρώτο βήμα είναι η ανάμιξη (συνήθως υπό κενό) των ενεργών υλικών με διαλύτες, συνδετικά υλικά και προσθετικές ουσίες που βοηθούν στην βελτίωση της αγωγιμότητας. Το συνδετικό υλικό που χρησιμοποιείται ευρέως στην παραγωγή τόσο των καθοδικών όσο και των ανοδικών ηλεκτροδίων είναι το φθοριούχο πολυβινυλιδένιο (PVDF). Η ανάμιξη, συμβαίνει εντός μεγάλων ομογενοποιητών (mixers), προς δημιουργία ανοδικού ή καθοδικού πολτού (slurry), ο οποίος θα αποτεθεί σε επόμενο στάδιο πάνω στους συλλέκτες ρεύματος. Σκοπός είναι η διάλυση των σκόνων και η ομοιόμορφη διασπορά του ενεργού υλικού στο μείγμα που δημιουργείται. [\(Warner, 2019\)](#)

Ακολουθεί η επικάλυψη του κατάλληλου συλλέκτη ρεύματος από το ομογενοποιημένο υλικό (coating), σε συγκεκριμένο και ελεγχόμενο πάχος. Το συνδετικό υλικό που προστίθεται κατά την διάρκεια της ανάμιξης δρα σε αυτό το στάδιο ως συγκολλητική ουσία ανάμεσα στο ενεργό υλικό και τα μεταλλικά φύλλα. Τα φύλλα επικαλύπτονται και στεγνώνονται από τις δύο πλευρές. Η διαδικασία αυτή γίνεται συνήθως σε φούρνους ξήρανσης, ενώ συχνή είναι η παράλληλη επικάλυψη δύο γραμμών σε ένα φύλλο. Για παράδειγμα, από ένα φύλλο πλάτους 600 χιλιοστών η γραμμή παραγωγής μπορεί να παράγει δύο ηλεκτρόδια. [\(Warner, 2019\)](#)

Έπεται η διαδικασία της κοπής (slitting) του στεγνωμένου ηλεκτροδίου στις κατάλληλες διαστάσεις. Αυτό που κυριαρχεί στην βιομηχανία είναι η μηχανική κοπή του ηλεκτροδίου, που έχει αποδειχθεί ότι με τους κατάλληλους ποιοτικούς ελέγχους είναι αποδοτική για μεγάλο διάστημα. [\(Warner, 2019\)](#)

Τα κομμένα ηλεκτρόδια συμπιέζονται (calendering), ώστε να μειωθεί το πορώδες, να βελτιστοποιηθεί η αγωγιμότητα και η ενεργειακή πυκνότητα ως προς τον όγκο αλλά και για να ελεγχθεί το τελικό πάχος του υλικού. Η διεργασία αυτή συμβαίνει εισάγοντας το ηλεκτρόδιο ανάμεσα σε δύο αντίστροφα περιστρεφόμενους κυλίνδρους που βρίσκονται σε ορισμένη απόσταση μεταξύ τους. Συχνά η διαδικασία αυτή γίνεται με τους κυλίνδρους στους 130 με 140 °C, ώστε να μην επιστρέψει το ηλεκτρόδιο στην αρχική του κατάσταση. [\(Warner, 2019\)](#)

Έπειτα τα ηλεκτρόδια κόβονται (cutting) σε συγκεκριμένες διαστάσεις και στην συνέχεια είτε στοιβάζονται (stacking) διαμορφώνοντας την αλληλουχία: άνοδο – διαχωριστή –

κάθοδο – διαχωριστή κ.ο.κ., είτε τυλίγονται (winding) με την ίδια αλληλουχία δημιουργώντας ένα ρολό. (Warner, 2019)

Τα παραγόμενα ηλεκτρόδια εισέρχονται εντός του δοχείου τους, γίνονται οι ηλεκτρικές συνδέσεις και προστίθεται ο ηλεκτρολύτης και το καπάκι. (Warner, 2019)

Τα στοιχεία αφήνονται για κάποιο διάστημα ώστε να εμποτιστούν τα ηλεκτρόδια και ο διαχωριστής με τον ηλεκτρολύτη και μετά ξεκινά η φόρτιση και εκφόρτιση της μπαταρίας με σκοπό την δημιουργία της διεπιφάνειας στερεού ηλεκτρολύτη (Solid Electrolyte Interface (SEI)) στην επιφάνεια της ανόδου, που λειτουργεί προστατευτικά. Τέλος, λαμβάνει χώρα η έκλυση των παραγόμενων αερίων που δημιουργούνται κατά τους πρώτους κύκλους φόρτισης. (Warner, 2019)

3.2.2 Χημικές Συστάσεις Μπαταριών – Ιόντων Λιθίου

Η κύρια χημική σύσταση που χρησιμοποιείται στις μπαταρίες ιόντων – λιθίου για την κατασκευή του ανοδικού ηλεκτροδίου είναι ο γραφίτης. Για την κατασκευή της καθόδου, θα αναφερθούν οι επικρατέστερες χημικές συστάσεις που συναντώνται στην αγορά. Αυτές παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2.

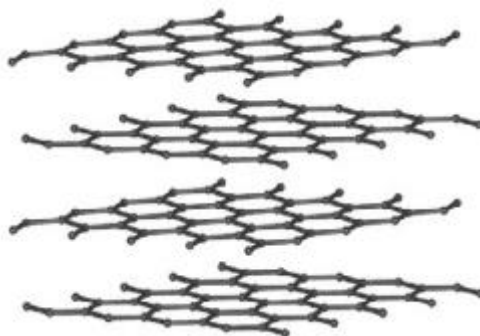
Πίνακας 3.2: Χημικές συστάσεις καθόδου (Lima et al., 2022)

Χημική Σύσταση Μπαταρίας	Κάθοδος	Άνοδος
LCO	LiCoO ₂	Γραφίτης
LMO	LiMn ₂ O ₄	Γραφίτης
NMC	LiNiMnCoO ₂	Γραφίτης
NCA	LiNiCoAlO ₂	Γραφίτης
LFP	LiFePO ₄	Γραφίτης

Γραφίτης

Ο γραφίτης βρίσκεται στην φύση σε αφθονία, επεξεργάζεται εύκολα, είναι φθηνός, και η διεπιφάνεια στερεού ηλεκτρολύτη (SEI) που σχηματίζεται στην διεπιφάνεια ανόδου – ηλεκτρολύτη κατά την διαδικασία του σχηματισμού, είναι σταθερή. Αυτό συμβαίνει λόγω των κατάλληλων προσθετικών στον ηλεκτρολύτη, που βοηθούν στην δημιουργία της διεπιφάνειας πριν από την έναρξη διάβρωσης του γραφίτη. Ο γραφίτης είναι από τις πιο σταθερές μορφές που μπορούν να σχηματίσουν τα άτομα του άνθρακα, διότι σχηματίζουν πλέγμα επιπέδων τα οποία αποτελούνται από εξαγωνικές δομές (hexagonal lattice layer),

όπως φαίνεται στην **Εικόνα 3.4**. Κατά την φόρτιση, τα ιόντα λιθίου εισέρχονται σε αυτήν την δομή, ενώ κατά την εκφόρτιση εξέρχονται της δομής και επιστρέφουν στην κάθοδο και στο ενεργό της υλικό. ([Warner, 2019](#); [Han et al., 2021](#))



Εικόνα 3.4: Δομή πλέγματος Γραφίτη ([Warner, 2019](#))

Εμπορικοί γραφίτες για χρήση σε ανόδους μπαταριών ιόντων – λιθίου είναι κυρίως οι: MCMB (mesocarbon microbead), MCF (mesophase pitch – based carbon fiber), VGCF (vapor grown carbon fiber), και MAG (massive artificial graphite). ([Warner, 2019](#))

Βασικές Κατηγορίες καθόδων

LCO

Οι μπαταρίες λιθίου – οξειδίου του κοβαλτίου (Lithium Cobalt Oxide (LCO)), χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά το 1991. Διαθέτουν υψηλό δυναμικό λειτουργίας και εύκολη κατασκευή. Για χρόνια αποτελούν την τεχνολογία που εφαρμόζεται στις μπαταρίες ηλεκτρονικών ειδών όπως είναι ο φορητός υπολογιστής, οι ψηφιακές κάμερες κ.ά.. Παρόλα αυτά, το κοβάλτιο είναι ένα δυσεύρετο μέταλλο γεγονός που το καθιστά ακριβό, ενώ παράλληλα, αυτές οι μπαταρίες χρειάζονται ακριβή συστήματα παρακολούθησης, καθώς είναι ασταθείς σε υψηλές θερμοκρασίες. ([Miao et al., 2019](#); [Camargos et al., 2022](#))

LMO

Οι μπαταρίες λιθίου – οξειδίου του μαγγανίου (Lithium Manganese Oxide (LMO)), χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά ως εμπορικό προϊόν περί το 1995. Ευνοούν την μεταφορά των ιόντων οπότε η μπαταρία σε αυτήν την περίπτωση, αποκτά μικρή εσωτερική αντίσταση, λειτουργώντας επικουρικά στην γρήγορη φόρτισή της. Αυτό, συμβαίνει γιατί δημιουργείται τρισδιάστατη δομή σπινελίου. Διαθέτουν εύκολα διαχειρίσιμο υλικό

καθόδου κατά τον σχεδιασμό, οπότε δίνεται η δυνατότητα κατασκευής μπαταριών με μεγάλη διάρκεια ζωής και ειδική ισχύ (specific power). Έχουν μικρότερη χωρητικότητα, και χαμηλότερη απόδοση σε υψηλές θερμοκρασίες αλλά και μικρότερη διάρκεια ζωής από τις μπαταρίες με υλικό καθόδου LCO. Κατασκευαστές έχουν χρησιμοποιήσει μίξη LMO – NMC με σκοπό την αύξηση του χρόνου ζωής και της ειδικής ενέργειας της μπαταρίας. ([Warner, 2019](#); [Miao et al., 2019](#); [Camargos et al., 2022](#))

NMC

Η μπαταρία μαγγανίου – νικελίου – οξειδίου του κοβαλτίου (Lithium Nickel Manganese Cobalt Oxide (NMC)) χρησιμοποιείται ευρέως στα ηλεκτρικά αυτοκίνητα, όντας από τις ασφαλέστερες τεχνολογίες. Ο συνδυασμός νικελίου – μαγγανίου προσδίδει τις επιθυμητές ιδιότητες στο ηλεκτρόδιο αφού το πρώτο διαθέτει υψηλή ειδική ενέργεια, ενώ το δεύτερο χαμηλή ειδική ενέργεια, λόγω της μικρής εσωτερικής αντίστασης. Παρατηρούνται προσπάθειες μείωσης της περιεκτικότητας του κοβαλτίου με αύξηση του περιεχόμενου νικελίου στο ηλεκτρόδιο, ώστε να μειωθεί τελικά το κόστος του. ([Miao et al., 2019](#); [Camargos et al., 2022](#))

NCA

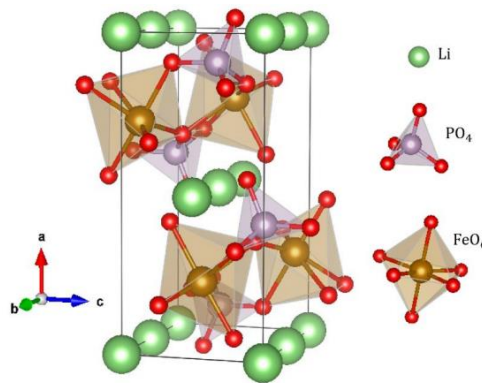
Η χημική σύσταση λιθίου – νικελίου – κοβαλτίου – οξειδίου του αλουμινίου (Lithium Nickel Cobalt Aluminum Oxide (NCA)) παρέχει στην μπαταρία υψηλή ειδική ενέργεια και ισχύ (specific energy and power) και ικανοποιητική διάρκεια ζωής. Όμως δεν είναι τόσο ασφαλής τεχνολογία όσο οι υπόλοιπες και για αυτό απαιτεί συστήματα παρακολούθησης. Ταυτόχρονα, η παραγωγή της είναι σχετικά ακριβή δυσκολεύοντας την εφαρμογή της σε τομείς πέρα από την αυτοκινητοβιομηχανία. ([Miao et al., 2019](#); [Camargos et al., 2022](#))

LFP

Το 1996 ανακαλύφθηκε από ερευνητές του Πανεπιστημίου του Τέξας ότι η χημική σύσταση λιθίου – φωσφορικού σιδήρου (Lithium Iron Phosphate (LFP)), είναι κατάλληλη και χρήσιμη ως καθοδικό υλικό. Εξοπλίζει, την μπαταρία με μεγάλη διάρκεια ζωής, υψηλή ηλεκτροχημική απόδοση, ανοχή σε υψηλές θερμοκρασίες και σταθερότητα. Χρειάζεται προσοχή κατά την παραγωγή της μπαταρίας, στην προσρόφηση υγρασίας από το υλικό, καθώς επηρεάζει την λειτουργία της. Αυτό που καθιστά το LFP ασφαλέστερο από άλλες χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται στις μπαταρίες λιθίου – ιόντων, είναι οι στενοί δεσμοί που συνδέουν το φωσφορικό άλας με τα άτομα οξυγόνου. Ο «ολιβινικός» τύπος LFP είναι ο σταθερότερος από τα πολύμορφα του και έχει ορθορομβική δομή. Η δομή αυτή

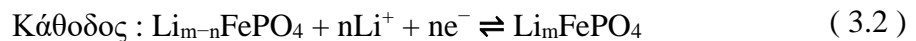
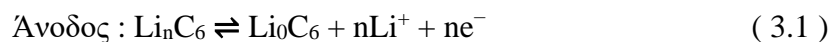
παρουσιάζεται στην **Εικόνα 3.5**. Η ονομαστική τάση του υλικού είναι περίπου 3,3 V, γεγονός που του προσδίδει χαμηλότερη ενεργειακή πυκνότητα από άλλα. Επίσης, το LFP έχει μικρότερα μεγέθη κόκκων από άλλες συστάσεις, επιτρέποντας έτσι, ταχύτερη φόρτιση και εκφόρτιση αλλά και καλύτερη μεταφορά ιόντων λιθίου. ([Warner, 2019](#); [Miao et al., 2019](#); [Astuti et al., 2021](#); [Camargos et al., 2022](#))

Γενικά, τα στοιχεία που περιέχονται σε τέτοιου είδους μπαταρίες είναι λιγότερο τοξικά αφού δεν υπάρχουν μέταλλα όπως το κοβάλτιο και το νικέλιο. Επίσης, είναι λιγότερο πιθανή η πρόκληση έκρηξης ή πυρκαγιάς. ([Wang et al., 2022](#))



Εικόνα 3.5: Ολιβινική δομή LFP ([Astuti et al., 2021](#))

Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε μία μπαταρία ιόντων – λιθίου που έχει για άνοδο γραφίτη και για κάθοδο LFP είναι: ([Tran et al., 2021](#))



Όταν οι αντιδράσεις (3.1), (3.2) και (3.3) λαμβάνουν χώρα προς τα δεξιά συμβαίνει η διαδικασία της εκφόρτισης, ενώ προς τα αριστερά η διαδικασία της φόρτισης. Ο συμβολισμός Li_0 εκφράζει την απουσία ιόντων λιθίου εντός του πλέγματος του γραφίτη, ενώ ο συμβολισμός Li_n την παρουσία n ιόντων λιθίου στο πλέγμα γραφίτη.

Ένας ηλεκτρολύτης που συναντάται σε μία μπαταρία ιόντων – λιθίου αποτελείται συνήθως από ένα πλήρως ιονικό διάλυμα λιθίου, δηλαδή άλατα λιθίου διαλυμένα σε οργανικούς διαλύτες. Συχνά συναντάται το άλας LiPF_6 (εξαφθοροφωσφορικό λίθιο) ή το άλας LiBF_4 (τετραφθοροβορικό λίθιο) διαλυμένο σε μείγμα ανθρακικού αιθυλενίου (EC), ανθρακικού διμεθυλεστερά (DMC), ανθρακικού προπυλενίου (PC), ανθρακικού διαιθυλεστερά (DEC), ανθρακικού μεθυλεστερά (EMC) σε διάφορες αναλογίες. Σε μία LFP μπαταρία συναντάται συνήθως το άλας LiPF_6 . Με τη διάλυση του άλατος τα ιόντα λιθίου ενώνονται με τα αρνητικά φορτισμένα σωματίδια του διαλύτη. Αυτά, τα μεταφέρουν μέχρι το ηλεκτρόδιο μέσω του ηλεκτρολύτη. Στην διεπιφάνεια του ηλεκτροδίου το λίθιο αποδεσμεύεται και συνδέεται με το ενεργό υλικό του ηλεκτροδίου, καθώς οι δεσμοί μεταξύ του λιθίου και του σωματιδίου του διαλύτη είναι ασθενείς. Συνήθως το διάλυμα του ηλεκτρολύτη εμπεριέχει έως 5 % προσθετικά που βελτιώνουν την διάρκεια ζωής του, την απόδοση και την ασφάλεια. Το ανθρακικό βινυλένιο (VC) αποτελεί μία προσθετική οργανική ουσία που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αποφυγή της αποσύνθεσης του γραφίτη. ([Warner, 2019](#))

Σε μία μπαταρία ιόντων – λιθίου σύστασης LFP η διαχωριστική μεμβράνη αποτελείται από πολυαιθυλένιο (PE) ή πολυπροπυλένιο (PP). Συναντάται επίσης ο συνδυασμός PP – PE – PP, ο οποίος προσδίδει μεγαλύτερη ασφάλεια στο σύστημα, καθώς το σημείο τήξης της μεμβράνης PP (165°C) είναι υψηλότερο από αυτό της PE (135°C) με τη μεσαία μεμβράνη (PE) να λιώνει πρώτη και να κλείνει τους πόρους για να εμποδίζει τη διέλευση ιόντων λιθίου. Έτσι, δεν επιτρέπεται η μεταφορά. Τυπικά το πάχος του διαχωριστή κυμαίνεται από 20 έως 25 nm με άνοιγμα πόρων μικρότερο από 1 nm. Παράλληλα, πρέπει να διαθέτει αντοχή στην διάτμηση και να μην αντιδρά με τα ενεργά υλικά. ([Warner, 2019](#))

Ο συλλέκτης ρεύματος της καθόδου είναι φύλλο αλουμινίου και ο συλλέκτης ρεύματος της ανόδου είναι φύλλο χαλκού. Τα υλικά αυτά επιλέγονται, διότι εκτός από την υψηλή αγωγιμότητα, επιδεικνύουν αντοχή στην θραύση, κάτι απαραίτητο, καθώς κατά την διαδικασία κατασκευής μίας μπαταρίας, οι συλλέκτες ρεύματος χρειάζεται να υποστούν το βάρος του ενεργού υλικού. ([Warner, 2019](#))

Στον **Πίνακα 3.3** παρουσιάζεται μία τυπική σύσταση μπαταρίας ηλεκτρικού αυτοκινήτου τύπου LFP. Με την κατάλληλη επεξεργασία, μπορεί να εξεταστεί η δυνατότητα ανάκτησης κλασμάτων εκτός από το λίθιο, τον σίδηρο, τον φώσφορο και τον γραφίτη όπως είναι το αλουμίνιο, ο χάλυβας, ο χαλκός και τα πλαστικά καθώς εμφανίζονται σε μεγάλα ποσοστά.

Πίνακας 3.3: Γενική σύσταση μπαταρίας ηλεκτρικού αυτοκινήτου σύστασης LFP ([Forte et al., 2020](#))

Υλικά	Βάρος (%)
Χάλυβας	7,3
Καλώδια	1,1
ΗΗΕ*	2,1
Πλαστικά	15,4
Αλουμίνιο	36,4
Άνθρακας	10,9
Χαλκός	11,1
Λίθιο	0,4
Σίδηρος	3,1
Φώσφορος	1,7
Οξυγόνο	3,5
Διαλύτης Ηλεκτρολύτη	7

*Ηλεκτρικός και Ηλεκτρονικός Εξοπλισμός

Οι κύριες χρήσεις των μπαταριών LFP αποτελούν οι χρήσεις σε συστήματα αποθήκευσης ενέργειας και σε οχήματα. ([Wang et al., 2022](#))

3.3 Τεχνολογίες ανακύκλωσης

Πριν από οποιαδήποτε διεργασία ανάκτησης ή αναγέννησης των χρήσιμων υλικών μίας LFP μπαταρίας (Li, P, Γραφίτης, Al, Cu, Πλαστικά, Χάλυβας), είναι απαραίτητη η εκφόρτισή της αλλά και η εξαγωγή των επιμέρους στοιχείων από την θήκη ώστε στην συνέχεια να διαχωριστούν και να επεξεργαστούν προς ανακύκλωση. Αντί της εξαγωγής συχνά εφαρμόζεται η θραύση των μπαταριών σε αδρανή ατμόσφαιρα για την ασφαλέστερη απελευθέρωση των επί μέρους στοιχείων. Μετά την εξαγωγή των στοιχείων, ακολουθεί θερμική ή χημική επεξεργασία, με σκοπό τον διαχωρισμό του ενεργού υλικού από το φύλλο αλουμινίου ή χαλκού, τα συνδετικά και τα προσθετικά υλικά. Η θερμική επεξεργασία είναι δυνατή, λόγω των διαφορετικών σημείων τήξης του ενεργού υλικού με τον συλλέκτη ρεύματος, ή τα συνδετικά υλικά, καθώς και λόγω της πτητικότητας του ηλεκτρολύτη, των αντιδράσεων πυρόλυσης ή και θερμικής οξειδωσης που οδηγούν στην απομάκρυνση των στοιχείων του ηλεκτρολύτη στην αέρια φάση. Επίσης, τα ηλεκτρόδια διαχωρίζονται χημικά από το ενεργό υλικό με εκχύλιση με μεταλλικά ή οργανικά οξέα. Ο διαχωρισμός των υλικών εκτός από την ανάκτηση του συλλέκτη ρεύματος, απλουστεύει την επερχόμενη επεξεργασία ανάκτησης μετάλλων. Η πυρομεταλλουργία για την επεξεργασία χρησιμοποιημένων μπαταριών δυσκολεύει την ανάκτηση λιθίου και αλουμινίου και έτσι

έχει κριθεί καταλληλότερος ο συνδυασμός πυρομεταλλουργικών και υδρομεταλλουργικών διεργασιών. Σε πρώιμο στάδιο βρίσκεται η μέθοδος της άμεσης ανακύκλωσης. ([Wang et al., 2017](#); [Forte et al., 2020](#); [Wang et al., 2022](#))

Πυρομεταλλουργία

Κατά τις πυρομεταλλουργικές μεθόδους η προπαρασκευή των χρησιμοποιημένων μπαταριών περιορίζεται. Δεν χρειάζεται, δηλαδή η δημιουργία τόσο λεπτομερούς κλάσματος όπως το ενεργό υλικό ([Al – Shammari et al, 2021](#))

Σε εργαστηριακό επίπεδο έχει δοκιμαστεί από τους Zhang et al. η ανθρακοθερμική αναγωγή LFP μπαταριών με ανθρακικό ή καυστικό νάτριο. Παρόλα αυτά τέτοιες διεργασίες βρίσκονται σε πρώιμο στάδιο. Συνήθως η διεργασία ξεκινά από χαμηλές θερμοκρασίες για την αποφυγή έκρηξης αερίων που παράγονται από τον ηλεκτρολύτη και στην συνέχεια η θερμοκρασία αυξάνεται περαιτέρω. Η διεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες επιβαρύνει την ανάκτηση των επιθυμητών μετάλλων με επιπλέον κόστη καθώς χρειάζονται υψηλές ποσότητες ενέργειας. Αυτό, σε συνδυασμό με την χαμηλή σχετικά τιμή των μετάλλων προς ανάκτηση από μία μπαταρία LFP και την εισροή λιθίου και αλουμινίου στην σκωρία κάνει απρόσιτες τις πυρομεταλλουργικές διεργασίες παρόλο που για άλλους τύπους μπαταριών είναι η κυρίαρχη μέθοδος σε Ευρώπη, Η.Π.Α., και Ιαπωνία ([Yu et al., 2022](#); [Wang et al., 2022](#); [Fatima et al., 2022](#))

Υδρομεταλλουργία

Οι υδρομεταλλουργικές μέθοδοι είναι πιο εφαρμόσιμες σε σχέση με τις πυρομεταλλουργικές, όσον αφορά τις μπαταρίες LFP, σύμφωνα με τους Wang et al.. Αυτό συμβαίνει διότι, οι διεργασίες λαμβάνουν χώρα σε ατμοσφαιρική πίεση και χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ επιτρέπεται υψηλή εκλεκτικότητα μετάλλων. Παρόλα αυτά το ενεργό υλικό χρειάζεται να παραχθεί με προεπεξεργασία των χρησιμοποιημένων μπαταριών (αποφόρτιση, θραύση, θερμική επεξεργασία κ.ά.). Βέβαια, προσφέρουν υψηλότερα ποσοστά ανάκτησης με μικρότερη ενεργειακή κατανάλωση. Η τάση που επικρατεί είναι η εκχύλιση με οξέα ή αλκαλικές ενώσεις και η εξαγωγή του λιθίου από το κυοφορούν διάλυμα. Τα ανακτημένα μέταλλα χρησιμοποιούνται για την σύνθεση νέων υλικών καθόδου ή ανόδου. ([Larouche et al., 2020](#); [Al – Shammari et al, 2021](#); [Yu et al., 2022](#); [Wang et al., 2022](#); [Lima et al., 2022](#))

Άμεση Ανακύκλωση

Η άμεση (direct) ανακύκλωση μπαταριών ιόντων – λιθίου βρίσκεται ακόμα σε εργαστηριακή κλίμακα και δεν έχει επιτευχθεί ακόμα η βελτιστοποίησή της. Ο στόχος της διαδικασίας είναι η ηλεκτροχημική ή φυσικοχημική επεξεργασία των χρησιμοποιημένων ηλεκτροδίων με σκοπό την αναδόμησή τους και τελικά την χρησιμοποίησή τους εκ νέου. ([Yu et al., 2022](#))

Αυτό γίνεται χωρίς την πρόκληση χημικών μεταβολών. Το ενεργό υλικό διαχωρίζεται με φυσική διεργασία (επίπλευση, βαρυτομετρικός διαχωρισμός) και λαμβάνει χώρα αναπλήρωση του καθοδικού υλικού με λίθιο μέσω διεργασίας στερεάς κατάστασης. Εμπόδιο αποτελεί το συνδετικό υλικό καθώς περιορίζει την αποτελεσματικότητα. Από την εταιρεία «OnTo Technology LLC» αναπτύσσεται μέθοδος άμεσης ανακύκλωσης μπαταριών LFP. Αυτή η προσέγγιση περιλαμβάνει την προσθήκη ενός οξειδωτικού παράγοντα και διοξειδίου του άνθρακα σε ένα δοχείο που περιέχει την μπαταρία. Στη συνέχεια, αυξάνονται η πίεση και η θερμοκρασία στο δοχείο, δημιουργώντας ανθρακικό λίθιο μέσα στη μπαταρία, με αποτέλεσμα να γίνεται ανενεργή και ασφαλής για ανακύκλωση. ([Jung et al., 2021](#))

3.3.1 Αποσυναρμολόγηση Μπαταριών – ιόντων Λιθίου

Η διαδικασία της αποσυναρμολόγησης μίας μπαταρίας ιόντων – λιθίου δεν έχει καθιερωθεί ακόμα, καθώς η τεχνολογία σχετικά με τις μπαταρίες αυτοκινήτων εξελίσσεται συνεχώς, ενώ παράλληλα, η χρησιμοποιούμενη μπαταρία διαφέρει στην εκάστοτε αυτοκινητοβιομηχανία ακόμα και στο εκάστοτε μοντέλο αυτοκινήτου. ([Wegener et al., 2015](#))

Να σημειωθεί ότι οποιαδήποτε διαδικασία αποσυναρμολόγησης πρέπει να διεξαχθεί μόνο όταν έχει προηγηθεί η εκφόρτιση των στοιχείων, για λόγους ασφαλείας. Ακόμα και τότε είναι απαραίτητη η λήψη μέτρων προστασίας λόγω χημικών δράσεων που είναι πιθανό να επιφέρουν επικίνδυνα αποτελέσματα. Η εκφόρτιση πραγματοποιείται κυρίως με δύο τρόπους: είτε με τον απαραίτητο εξοπλισμό εκφόρτισης μέχρι την τάση των 2,0 V (τάση εκφόρτισης), είτε με βύθισμα της μπαταρίας σε αλατούχο διάλυμα για να προκληθεί βραχυκύκλωμα. Η μηχανική διάσπαση της μπαταρίας βρίσκεται ακόμα σε αρχικό στάδιο και δεν έχει υιοθετηθεί ακόμα αυτόματη τεχνολογία. Η αποσυναρμολόγηση στοιχείων διά χειρός είναι επικίνδυνη για τον εργαζόμενο καθώς οι οργανικής φύσεως υγροί ηλεκτρολύτες, δύνανται να εκλύσουν αέρια διαβρωτικών οξέων, όπως είναι το υδροφθόριο (HF). Στόχος της διαδικασίας αποτελεί η εξαγωγή των στοιχείων που υπάρχουν εσωτερικά

του κελύφους της μπαταρίας, ώστε να ανακυκλωθούν τα επιθυμητά υλικά. Η διαδικασία περιλαμβάνει την χρήση εργαλείων για την διάνοιξη της θήκης. Χρειάζεται προσοχή διότι μπορεί να προκληθεί βραχυκύκλωμα με την επαφή μεταλλικών εργαλείων/αντικειμένων στις εξωτερικές συνδέσεις των πόλων. Ανάλογη προσοχή από τον εργαζόμενο χρειάζεται στην σκόνη που δημιουργείται κατά την κοπή της θήκης. Μετά την διάνοιξη παραλαμβάνεται το εσωτερικό του στοιχείου και μπορεί να ακολουθήσει, χημικός χαρακτηρισμός με μη καταστρεπτικές μεθόδους ανάλυσης για ερευνητικούς σκοπούς ή η διεργασία ανακύκλωσης. ([Wegener et al., 2015](#); [Waldmann et al., 2016](#); [Forte et al., 2020](#); [Alessia et al., 2021](#); [Lu et al., 2022](#); [Font et al., 2023](#))

Να σημειωθεί ότι δεν βρέθηκε στην βιβλιογραφία όμοια τεχνική που να χρησιμοποιείται βιομηχανικώς, όμως, τα επόμενα χρόνια κρίνεται απαραίτητη η εφαρμογή αυτοματοποιημένου συστήματος αποσυναρμολόγησης καθώς θα μειώσει τον χρόνο αποσυναρμολόγησης, την επικινδυνότητα για τον εργάτη αλλά και το κόστος. Προτείνεται και ο συνδυασμός αυτόματης και χειρωνακτικής αποσυναρμολόγησης μπαταριών, τηρουμένων πάντα των απαραίτητων μέσων ατομικής προστασίας. ([Kwade et al., 2018](#); [Font et al., 2023](#))

3.3.2 Μέθοδοι Διαχωρισμού

Μετά την αποφόρτιση ή/και την αποσυναρμολόγηση των μπαταριών λαμβάνει χώρα ο διαχωρισμός των υλικών. Σκοπός του διαχωρισμού αυτού είναι η λήψη του ενεργού υλικού για την περαιτέρω επεξεργασία του στα επόμενα στάδια.

Φυσικός Διαχωρισμός

Η θραύση με μηχανικά μέσα έχει ως αποτέλεσμα την αποκόλληση του ενεργού υλικού από τον συλλέκτη ρεύματος. Το LFP είναι κοκκώδες υλικό, οπότε μετά την θραύση είναι συνήθως δυνατό να διαχωριστεί με κοσκίνηση από τα κλάσματα αλουμινίου. Με αυτή τη μέθοδο δεν αποδεσμεύεται το PVDF που αποτελεί ενδεχόμενο ρυπαντή για το περιβάλλον. Αυτό, στο επόμενο στάδιο της υδρομεταλλουργικής επεξεργασίας, μπορεί να δημιουργήσει πρόβλημα επηρεάζοντας τον βαθμό αποδέσμευσης του λιθίου από το LFP. Οι κόκκοι αλουμινίου που μπορεί να εισχωρήσουν στα θραύσματα του καθοδικού υλικού έχουν την ίδια συνέπεια. Ο διαχωρισμός των στοιχείων μόνο με την μέθοδο του φυσικού διαχωρισμού είναι δύσκολος και για αυτό συναντάται συχνά συνδυασμός μεθόδων, ώστε να παραληφθεί το ενεργό υλικό όσο το δυνατό καθαρότερο. Οι ίδιες φυσικές μέθοδοι διαχωρισμού

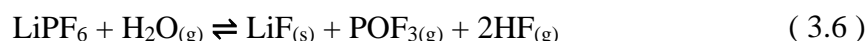
(θραύσης, λειοτρίβησης, κοσκινίσματος) ακολουθούνται και για τον διαχωρισμό του γραφίτη από το φύλλο χαλκού. ([Xu et al., 2008](#); [Cheng et al., 2022](#); [Wang et al., 2022](#))

Η επίπλευση είναι μία μέθοδος φυσικού διαχωρισμού όπου, διαχωρίζονται ουσίες σύμφωνα με τις φυσικές και χημικές τους ιδιότητες. Όταν αέρας απελευθερώνεται κάτω από την επιφάνεια ενός υγρού, θα κατευθυνθεί προς την περιοχή χαμηλότερης πίεσης, η οποία είναι συνήθως η επιφάνεια. Στην διαδικασία της επίπλευσης δι' αφρού, αέρας διοχετεύεται κάτω από την επιφάνεια ενός μείγματος υγρού – στερεού και ανεβαίνει προς την επιφάνεια της δεξαμενής. Ο στόχος της επίπλευσης δι' αφρού, είναι τα υδρόφοβα σωματίδια να προσκολληθούν και να μεταφερθούν στην επιφάνεια από τις φυσαλίδες αέρα. Αέρας, στερεά σωματίδια και νερό συγκεντρώνονται στην επιφάνεια της δεξαμενής σε ένα μείγμα τριών φάσεων, λόγω της άνωσης των συσσωματωμάτων αέρα – σωματιδίων. Αυτό το μείγμα, είναι γνωστό ως φάση αφρού ή απλώς «αφρός». Για τη σταθεροποίηση των φυσαλίδων που δημιουργούνται στην δεξαμενή επίπλευσης καθώς και του ίδιου του αφρού, προστίθενται συνήθως στη διαδικασία αντιδραστήρια επίπλευσης γνωστά ως αφριστικά. ([Dunne et al., 2019](#); [Wang et al., 2023](#))

Ο γραφίτης διαχωρίζεται από το LFP με αυτόν τον τρόπο. Ο γραφίτης ως υδρόφοβο υλικό επικολλάται στην επιφάνεια των φυσαλίδων και θα εισέλθει στο ρεύμα υπερχειλίσης με την φάση του αφρού, μεταφέροντάς τον σε επόμενο στάδιο επεξεργασίας, ενώ το υδρόφιλο LFP θα παραμείνει σε χαμηλότερα επίπεδα. ([Dunne et al., 2019](#); [Larouche et al., 2020](#); [Wang et al., 2023](#))

Θερμικός Διαχωρισμός

Η αποσύνθεση του συνδετικού υλικού συμβαίνει εύκολα πάνω από τους 350 °C μιας και η θερμοκρασία αυτή υπερβαίνει το σημείο τήξης του PVDF. Υπό αυτές τις συνθήκες τόσο το LFP όσο και ο γραφίτης διατηρούν την δομή τους, και μπορούν να διαχωριστούν από τα φύλλα αλουμινίου και χαλκού αντίστοιχα. Οι Zhong et al., (2019) κατάφεραν να αποδεσμεύσουν τα ενεργά υλικά από τα φύλλα με πυρόλυση για 2 ώρες στους 550 °C σε αδρανή ατμόσφαιρα. Επίσης, όσον αφορά τα ανοδικά ηλεκτρόδια οι Yang et al. διαχώρισαν επιτυχώς γραφίτη από φύλλο χαλκού με θέρμανση των ηλεκτροδίων στους 400 °C υπό αδρανή ατμόσφαιρα για μία ώρα. Ο διαχωρισμός σε υψηλές θερμοκρασίες εμπεριέχει κίνδυνο έκλυσης υδροφθορίου, σύμφωνα με τις αντιδράσεις **3.4** και **3.5**, ή παρουσία υγρασίας σύμφωνα με την αντίδραση **3.6**, και καταστροφής της κρυσταλλικής δομής του LFP. ([Zhong et al., 2019](#); [Wang et al., 2022](#); [Cheng et al., 2022](#))



Μία διαδικασία υψηλών θερμοκρασιών που χρησιμοποιείται για την διάλυση των οργανικών είναι η πυρόλυση. Όταν οι θερμοκρασίες είναι υψηλές και δεν υπάρχει οξυγόνο λαμβάνει χώρα η διαδικασία αυτή, η οποία είναι η θερμοχημική αποικοδόμηση των οργανικών υλικών. Αφού αυτά αποσυντεθούν θερμικά, απελευθερώνονται ως αέρια μαζί με υδρατμούς. Η θερμοκρασία της πυρόλυσης πρέπει να διατηρείται κάτω από τους 600 °C διότι έτσι, αποφεύγεται η καύση του γραφίτη και η τήξη του αλουμινίου (660°C). Με αυτόν τον τρόπο πραγματοποιείται διαχωρισμός μεταξύ των συστατικών υλικών των μπαταριών ιόντων λιθίου. ([Luzendu, 2016](#); [Liang, 2019](#))

Χημικός Διαχωρισμός

Σε εργαστηριακή κλίμακα, η ανάμιξη της καθόδου με αλκαλικά διαλύματα έχει την δυνατότητα αποδέσμευσης του LFP από το αλουμίνιο, καθώς το πρώτο δεν αντιδρά με αυτά τα αντιδραστήρια. Με την προσθήκη διαλύματος καυστικού νατρίου υψηλής συγκέντρωσης στην κάθοδο επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός και στην συνέχεια μέσω διήθησης και ξήρασης παραλαμβάνεται το LFP για περαιτέρω επεξεργασία. Η διαδικασία αυτή όμως, ενέχει κινδύνους καθώς εκλύεται αέριο υδρογόνο κατά την διάλυση του αλουμινίου από το καυστικό νάτριο. Εκτός αυτού, δεν επιτυγχάνεται η διάλυση του PVDF και των προσθετικών ουσιών. Μία ακόμη μέθοδος χημικού διαχωρισμού είναι μέσω οργανικών διαλυτών, όπου το PVDF της καθόδου διαλύεται και έτσι ελευθερώνεται το LFP. Οι πιο κοινοί οργανικοί διαλύτες για διαχωρισμό γραφίτη και φύλλου χαλκού είναι το NMP (1 – μεθυλο – πυρρολιδόνη – 2), ο διμεθυλικός άνθρακας (DMC) κ.ά.. ([Yu et al., 2021](#); [Cheng et al., 2022](#); [Wang et al., 2022](#))

3.4 Μέθοδοι εξαγωγής λιθίου από ενεργό υλικό LFP

Οι παραπάνω διαδικασίες προπαρασκευής των χρησιμοποιημένων μπαταριών καταλήγουν στο ενεργό υλικό το οποίο αποτελείται κυρίως από το καθοδικό και το ανοδικό ενεργό υλικό (LFP και Γραφίτης) από το οποίο θα εξαχθούν τα επιθυμητά μέταλλα. Με άλλα λόγια, το κλάσμα του μείγματος που παραλαμβάνεται μετά την προπαρασκευή ονομάζεται ενεργό υλικό και η διαχείριση του γίνεται, συνήθως, με υδρομεταλλουργικές μεθόδους. Επίσης έπειτα από μηχανικό διαχωρισμό με θραύση και κοσκίνιση συλλέγεται και ένα πιο αδρομερές κλάσμα στο οποίο συγκεντρώνονται κυρίως θραύσματα χαλκού και αλουμινίου

τα οποία μπορούν να διαχωριστούν με ηλεκτροστατικό διαχωρισμό. Για την εξαγωγή μετάλλων από το κλάσμα του ενεργού υλικού χρησιμοποιούνται συχνά η εκχύλιση, η εξαγωγή με οργανικούς διαλύτες και η χημική καταβύθιση. ([Salama et al., 2018](#); [Yadav et al., 2020](#))

3.4.1 Εκχύλιση (Leaching)

Η διαδικασία της εκλεκτικής εξαγωγής ενός μετάλλου ή ενός πολύτιμου στοιχείου από μία στερεά φάση δια ανάμιξής της με μία υδατική ονομάζεται εκχύλιση. (Free, 2013)

Διατίθενται τεχνολογίες εκχύλισης όπως είναι η εκχύλιση σε σωρούς, η εκχύλιση σε δεξαμενές με ή χωρίς ανάδευση, η βιοεκχύλιση, η επί τόπου εκχύλιση και η εκχύλιση σε αυτόκλειστο. Η διαδικασία εκμεταλλεύεται διαλύματα οξέων (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl), διαλύματα βάσεων ($NaOH$, NH_4OH) ή διαλύματα αλάτων (Na_2CO_3 , $NaCN$, Na_2S) με σκοπό την διάχυση αυτών στην επιφάνεια του υλικού και την διάλυσή του. ([Αγατζίνη – Λεονάρδου, 2017](#))

Εκχύλιση σε σωρούς

Η εκχύλιση σε σωρούς είναι μία από πολλές εναλλακτικές διαδικασίες που χρησιμοποιούνται για την εκμετάλλευση πολύτιμων ορυκτών. Χρησιμοποιείται αρκετά διότι είναι φθηνή μέθοδος. Είναι μια διαδικασία που ξεκινά με τη συσσώρευση ενός μεταλλεύματος σε μία βάση η οποία δεν επιτρέπει την διέλευση υγρών. Το μέταλλο αυτό εκχυλίζεται με ένα διάλυμα για παρατεταμένο χρονικό διάστημα, έως ότου διαλυθούν τα επιθυμητά μέταλλα. Το προκύπτον διάλυμα, γνωστό ως κυοφορούν διάλυμα, συλλέγεται καθώς εκρέει από τη βάση του σωρού. ([Adams, 2005](#))

Εκχύλιση σε δοχείο – δεξαμενή

Η μέθοδος της εκχύλισης σε δοχεία μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά για πορώδη ή αμμώδη υλικά, αλλά δεν είναι κατάλληλη για υλικά που έχουν τάση πάκτωσης σε αδιαπέραστες μάζες. Η ομοιόμορφη κοκκομετρία του υλικού είναι ο κύριος παράγοντας που επηρεάζει τη σταθερή ροή του διαλύματος από αυτό, διότι η ανισόμετρη κοκκομετρία μπορεί να εμποδίσει την διέλευση του διαλύματος. Η διαδικασία ανάκτησης των μετάλλων είναι αργή. Για την εκχύλιση, το υλικό τοποθετείται σε δοχείο που περιέχει ψευδοβάση και στην συνέχεια καλύπτεται από το διάλυμα. Το διάλυμα τροφοδοτείται από την κορυφή του δοχείου και διέρχεται μέσα από το υλικό. ([Μιχαλόπουλος, 2019](#))

Εκχύλιση υπό ανάδευση

Η εκχύλιση με αναδευόμενη δεξαμενή αναφέρεται στη χρήση δεξαμενής με μηχανική ή πνευματική ανάδευση για την ανάμιξη του διαλύματος εκχύλισης με το μέταλλευμα ή το συμπύκνωμα που εκχυλίζεται. Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται συνήθως για την εκχύλιση μεταλλευμάτων με υψηλή περιεκτικότητα, καθώς η ανάδευση ευνοεί τη διάλυση των ορυκτών ειδών στο μέταλλευμα. ([Μιχαλόπουλος, 2019](#))

Αυτή είναι η μέθοδος εκχύλισης που ακολουθήθηκε στην παρούσα εργασία για την εκχύλιση του ενεργού υλικού μπαταριών λιθίου LFP.

Επί τόπου εκχύλιση

Η εξόρυξη με επί τόπου εκχύλιση, περιλαμβάνει την παραμονή του μεταλλεύματος στο έδαφος και τη χρήση ανακυκλωμένων διαλυμάτων με αντλία για την εκχύλιση των μετάλλων. Το μέταλλευμα πρέπει να είναι διαπερατό από τα χρησιμοποιούμενα υγρά και να είναι τοποθετημένο έτσι ώστε να μην ρυπαίνονται τα υπόγεια ύδατα μακριά από αυτό, προκειμένου η μέθοδος να είναι εφαρμόσιμη. ([Taylor et al., 2004](#))

Βιοεκχύλιση

Ο όρος «βιοεκχύλιση», περιγράφει τη διαδικασία κινητοποίησης των μετάλλων με τη χρήση μικροοργανισμών. Αναφέρεται στη διάλυση των μετάλλων, που υπάρχουν ως αδιάλυτες ενώσεις σε ένα στερεό, σε διαλυτά μεταλλικά είδη ως αποτέλεσμα βιοχημικών διεργασιών. Η εξόρυξη μετάλλων από μεταλλεύματα πραγματοποιείται παρουσία μικροοργανισμών που είναι εγγενείς σε αυτά τα περιβάλλοντα. ([Νερίντ, 2022](#))

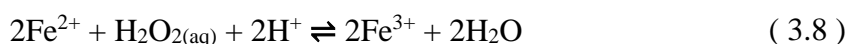
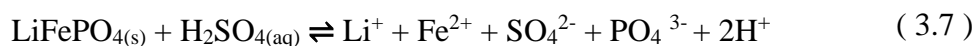
Εκχύλιση σε αυτόκλειστα

Η διαδικασία αυτή χρησιμοποιεί συγκεκριμένο εξοπλισμό για να ανακτήσει δυσδιάλυτες μεταλλικές αξίες από αυτόκλειστα συστήματα. Χρησιμοποιούνται θερμοκρασίες που υπερβαίνουν το σημείο βρασμού, σε ένα κλειστό δοχείο, χωρίς παρουσία αέρα ή οξυγόνου, προκειμένου να αποφευχθεί η διαφυγή των ατμών. Η πίεση στο σύστημα δημιουργείται από την τάση των ατμών του διαλύματος. ([Μιχαλόπουλος, 2019](#))

Στην βιβλιογραφία αναφέρονται εκχυλίσεις χρησιμοποιημένων μπαταριών με ανόργανα οξέα, αλκαλικές ενώσεις και οργανικά οξέα.

Εκχύλιση μπαταριών LFP με ανόργανα οξέα

Η εκχύλιση με θειικό οξύ (H_2SO_4) είναι από τις πιο μελετημένες υδρομεταλλουργικές διεργασίες όσον αφορά την ανακύκλωση μπαταριών ιόντων – λιθίου. Για την εκχύλιση ενεργού υλικού προερχόμενης από μπαταρίες LFP και απαλλαγμένου από γραφίτη το θειικό οξύ συνδυάζεται με υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) το οποίο λειτουργεί ως οξειδωτικό μέσο στην αντίδραση (3.9). (Larouche et al., 2020)



Ο ρόλος του υπεροξειδίου έχει να κάνει με την οξείδωση του δισθενούς σιδήρου (Fe^{2+}) σε τρισθενή (Fe^{3+}) (αντίδραση (3.8)), ενώ το θειικό οξύ ελευθερώνει το λίθιο από την δομή του LFP (αντίδραση (3.7)). Αυτή η μέθοδος δοκιμάστηκε με συγκέντρωση οξέος ίση με 0,3 M από τους Li et al. και απέδωσε τα εξής πειραματικά αποτελέσματα, όπως φαίνονται στον Πίνακα 3.4: (Li et al., 2017)

Πίνακας 3.4: Αποδόσεις εκχύλισης από χρησιμοποιημένα ηλεκτρόδια LFP (Li et al., 2017)

Απόδοση Εκχύλισης με H_2SO_4	Li	Fe	P
	96,85 %	0,027 %	1,95 %

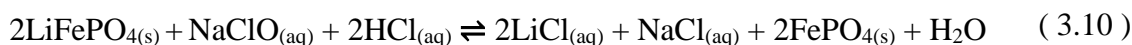
Οι Wu et al. επίσης κατάφεραν απόδοση εκχύλισης λιθίου άνω του 97 % και σιδήρου κάτω του 1 % με συγκέντρωση H_2SO_4 0,6 M, αλλά με οξειδωτικό μέσο το οξυγόνο σε μερική πίεση 1,3 MPa. (Wu et al., 2022)

Κατά τις δοκιμές των Li et al. (2017) οι βελτιστοποιημένες συνθήκες εκχύλισης έχουν ως εξής: 0,3 M H_2SO_4 , αναλογία mol $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Li}$: 2,07, αναλογία mol $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Li}$: 0,57, 60 °C και 120 λεπτά. Μετά τη διήθηση, λαμβάνεται το κυοφορούν διάλυμα και το στερεό υπόλειμμα που περιέχει FePO_4 και C. Το υπόλειμμα υποβλήθηκε στη συνέχεια σε επεξεργασία με πύρωση στους 600 °C για 4 ώρες για την απομάκρυνση του άνθρακα και την ανάκτηση του FePO_4 . Το κυοφορούν διάλυμα καθαρίστηκε με την προσθήκη διαλύματος NaOH και συμπυκνώθηκε με εξάτμιση. Εισήχθη Na_3PO_4 για την καταβύθιση και την ανάκτηση του

Li ως Li_3PO_4 . Η διαδικασία αυτή είχε ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση του λιθίου κατά την εκχύλιση σε ποσοστό 95.75 % και ανάκτηση φωσφορικού λιθίου σε ποσοστό 95.56 %.

([Li et al., 2017](#))

Οι Liu et al. χρησιμοποίησαν υδροχλωρικό οξύ (HCl) σαν εκχυλιστικό μέσο και ως οξειδωτικό παράγοντα υποχλωριώδες νάτριο (NaClO). Έπειτα από δοκιμές οι καλύτερες συνθήκες διαπιστώθηκε ότι ήταν: 15 °C, HCl 0,6 M και αναλογία mol Li : H : ClO = 1,0 : 1,3 : 0,6. Ο μηχανισμός της αντίδρασης εκφράζεται από την αντίδραση (3.10).

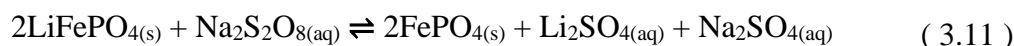


Επιτεύχθηκε λοιπόν εκχύλιση του λιθίου πάνω από 95 % και εκχύλιση του σιδήρου κάτω από 0,1 % με διάρκεια εκχύλισης τα 15 λεπτά. ([Liu et al., 2022](#))

Σε αυτό το σημείο να υπογραμμιστεί η επικινδυνότητα αναμίξεως υποχλωριώδους νατρίου, της γνωστής χλωρίνης, με υδροχλωρικό οξύ καθώς μπορεί να οδηγήσει στην έκλυση του επικίνδυνου αέριου χλωρίου. Η εισπνοή αυτού μπορεί να επιφέρει σοβαρές βλάβες στο αναπνευστικό σύστημα ενώ σε επαφή με τα μάτια και το στόμα εκδηλώνει ερεθισμούς. Μάλιστα, μπορεί να αποδειχθεί ακόμη και θανατηφόρα. Στην βιβλιογραφία αναφέρονται ατυχήματα από την εκ παραδρομής ανάμιξη υδροχλωρικού οξέος και χλωρίνης. ([U.S. EPA, 2000](#); [Sales et al., 2007](#))

Εκχύλιση μπαταριών LFP με αλκαλικές ενώσεις

Εξαιρετική διαλυτοποίηση λιθίου από το ενεργό υλικό απέδειξαν οι Zhang et al. με την χρήση του (υπερθεϊκού νατρίου) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και σε τιμές οξύτητας κοντά στο 3,5. Συγκεκριμένα, επιτεύχθηκε αποδέσμευση κατά 99,9 %, ενώ ο φωσφορικός σίδηρος παρέμεινε σαν στερεό υπόλειμμα. Κατά την αντίδραση (3.11) λοιπόν, το λίθιο αντιδρά με την θεική ρίζα που δημιουργείται από την αναγωγή του υπερθεϊκού νατρίου, και σχηματίζεται το θεικό λίθιο (Li_2SO_4). Ταυτόχρονα ο σίδηρος οξειδώνεται από δισθενής σε τρισθενής.



Τέλος, το λίθιο καταβυθίζεται ως ανθρακικό λίθιο (Li_2CO_3) από το κυοφορούν διάλυμα με την προσθήκη ανθρακικού νατρίου (Na_2CO_3). Αυτή η μέθοδος δεν προτείνεται για εφαρμογές μεγάλης κλίμακας λόγω του κόστους των αντιδραστηρίων. ([Zhang et al., 2019](#); [Kumar et al., 2022](#))

Εκχύλιση μπαταριών LFP με οργανικά οξέα

Τα οργανικά οξέα αποτελούν μία ενδιαφέρουσα λύση καθώς είναι φιλικά προς το περιβάλλον και βρίσκονται σε αφθονία. Για παράδειγμα, από εκχύλιση χρησιμοποιημένων LFP ηλεκτροδίων σε εργαστηριακή κλίμακα, έχει επιτευχθεί απόδοση ως προς το λίθιο 94,3 % με μέσο εκχύλισης φυσικό χυμό λεμονιού, που περιέχει κιτρικό οξύ ($C_6H_8O_7$), παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου σε pH = 3. ([Kumar et al., 2022](#))

Το κιτρικό οξύ αποτελεί ένα οργανικό μέσο εκχύλισης μπαταριών λιθίου που έχει μελετηθεί αρκετά, όμως το αιθανικό οξύ ($C_2H_4O_2$) μαζί με υπεροξείδιο του υδρογόνου έχουν δοκιμαστεί για LFP μπαταρίες. Τα αποτελέσματα έδειξαν πάνω από 90 % διάλυση του λιθίου και λιγότερο από 1 % διάλυση του σιδήρου και του φωσφόρου. ([Larouche et al., 2020](#))

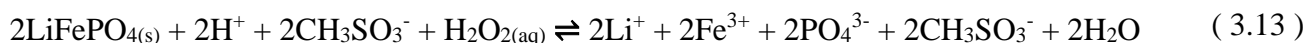
Εκχύλιση με Οξαλικό οξύ ή Αιθανοδικό οξύ ($C_2H_2O_4$) έχει αποδειχτεί ότι έχει απόδοση όσον αφορά την εκχύλιση του λιθίου έως 98 %, ενώ ο σίδηρος καταβυθίζεται με την μορφή ένυδρου οξαλικού σιδήρου (II) ($FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$). ([Forte et al., 2020](#))

Το μεθανικό οξύ ($HCOOH$), παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) προτείνεται ως εκχυλιστικό μέσο από τους Mahandra et al.. Η εκχύλιση ακολουθεί την αντίδραση (3.12) όπου συμβαίνει η οξείδωση του σιδήρου από +2 σε +3 και η αναγωγή του οξυγόνου από -1 σε -2.



Μέσω αυτής της αντίδρασης και στην συνέχεια μέσω καταβύθισης του λιθίου σε μορφή φωσφορικού λιθίου (Li_3PO_4), ανακτήθηκε πάνω από το 99,5 % του μετάλλου. ([Mahandra et al., 2021](#))

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η εκχύλιση ενεργού υλικού με μεθανοσουλφονικό οξύ (CH_4O_3S) ή MSA (methane sulfonic acid). Η ίδια έρευνα μελέτησε την εκχύλιση με π-τολουολοσουλφονικό οξύ (p-toluenesulfonic acid (TsOH)) η οποία αποδείχθηκε λιγότερο αποδοτική από το MSA. Το MSA αναφέρεται ότι έχει μεγαλύτερη απόδοση υπό την παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου που δρα ως αναγωγικός παράγοντας στην αντίδραση (3.13):



Η διαδικασία βελτιστοποιήθηκε σε: συγκέντρωση διαλύματος MSA 4 M, συγκέντρωση διαλύματος H_2O_2 18 % και αναλογία στερεών/υγρών 80. Από το ενεργό υλικό εκχυλίστηκε 94 % του λιθίου και 95 % του σιδήρου. Σε επόμενο βήμα με προσθήκη αντιδραστηρίων

πάνω από 99 % ένυδρου φωσφορικού σιδήρου καταβυθίστηκε σε pH περίπου ίσο με 4. Στην συνέχεια, πραγματοποιήθηκε καταβύθιση ανθρακικού λιθίου με την προσθήκη διαλύματος Na_2CO_3 σε pH ίσο με 12,2 και θερμοκρασία 96 °C. Το ποσοστό που καταβυθίστηκε ανήλθε στο 85 %. ([Yadav et al., 2020](#))

3.4.2 Εξαγωγή με οργανικούς διαλύτες (Solvent Extraction)

Εξαγωγή με οργανικούς διαλύτες ή Solvent Extraction (SX) χρησιμοποιείται για την εκλεκτική συγκέντρωση μετάλλων από ένα διάλυμα. Συνήθως χρησιμοποιείται μετά την εκχύλιση κατά την διάρκεια της οποίας τα μέταλλα έχουν διαλυθεί. Μία οργανική φάση αναμιγνύεται με το υδατικό διάλυμα και κατά την ανάμιξη μεταλλικά ιόντα ενώνονται εκλεκτικά με την οργανική φάση, απομακρύνοντάς τα και καθαρίζοντας ουσιαστικά την υδατική φάση από την παρουσία τους. ([Free, 2013](#))

Οι Wu et al. (2022) διαχώρισαν το αλουμίνιο από τα υπόλοιπα στοιχεία διαλύματος που προέκυψε από εκχύλιση κλάσματος ενεργού υλικού μπαταριών LFP που περιείχε Al, Li, Fe, P, και C. Η οργανική φάση παρασκευάστηκε με ανάμιξη Δι – 2 αιθυλο – εξυλο – φωσφορικού οξέος (DEHPA) με σουλφονωμένη κηροζίνη (sulfonated kerosene). Η ανάμιξη του παραπάνω διαλύματος με το μεταλλοφόρο διάλυμα απέδωσε τον διαχωρισμό του αλουμινίου από τα υπόλοιπα ιόντα με ανάκτηση 96,4 %. ([Wu et al., 2022](#))

3.4.3 Χημική Καταβύθιση (Chemical Precipitation)

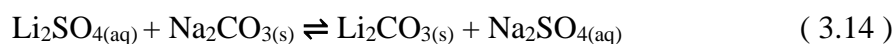
Η καταβύθιση είναι μία μέθοδος που χρησιμοποιείται για την συλλογή μεταλλικών στοιχείων σε στερεή μορφή, από ένα διάλυμα. Είναι ένας τρόπος καθαρισμού του διαλύματος από μία ουσία ή τρόπος ανάκτησης μίας ουσίας από ένα διάλυμα. Μεγάλη σημασία έχει η οξύτητα του διαλύματος κατά την διαδικασία, καθώς πολλά μέταλλα είναι ευδιάλυτα ή δυσδιάλυτα σε συγκεκριμένα εύρη pH. Για παράδειγμα, τα τρισθενή ιόντα σιδήρου (Fe^{3+}) είναι αδιάλυτα σε pH άνω του 3. Έτσι, ρυθμίζοντας την οξύτητα ενός διαλύματος είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί εκλεκτική καταβύθιση που συντελεί στον καθαρισμό του διαλύματος. Στην περίπτωση που εξετάζει η παρούσα εργασία, μπορεί να χρησιμοποιηθεί η μέθοδος αύξησης του pH με προσθήκη βάσης στο διάλυμα εκχύλισης ώστε να καθαριστεί το διάλυμα από ακαθαρσίες όπως είναι ο χαλκός και το αλουμίνιο. Ωθούσα δύναμη για την καταβύθιση είναι ο υπερκορεσμός του διαλύματος. Υπερκορεσμένο είναι ένα διάλυμα ως προς ένα συστατικό, όταν η συγκέντρωσή του συστατικού αυτού είναι υψηλότερη από αυτήν που μπορεί να διαλυθεί στο διάλυμα. ([Free, 2013](#); [Ξανθόπουλος, 2015](#); [Eronen, 2017](#))

Ένα διάλυμα μπορεί να γίνει υπέρκορο με τους ακόλουθους τρόπους: ([Ξανθόπουλος, 2015](#))

- i. Με μείωση της θερμοκρασίας του διαλύματος σε θερμοκρασία χαμηλότερη της θερμοκρασίας κορεσμού
- ii. Με την εξάτμιση του διαλύτη και
- iii. Με προσθήκη κατάλληλου αντιδραστήριου

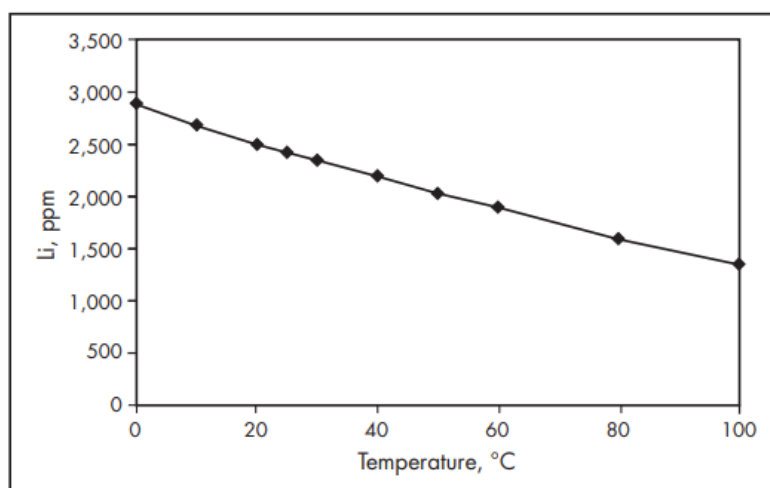
Το πιο κοινό αντιδραστήριο καταβύθισης είναι το καυστικό νάτριο (NaOH). Για την καταβύθιση σε μορφή ανθρακικών προστίθεται συχνά ανθρακικό νάτριο (Na₂CO₃). Όσον αφορά την ανάκτηση λιθίου από μπαταρίες είναι δυνατή η εκλεκτική καταβύθισή του από το κυοφορούν διάλυμα εκχύλισης. Αναλυτικότερα, με την προσθήκη κατάλληλων αντιδραστηρίων, το λίθιο μπορεί να ανακτηθεί από διαλύματα σε μορφή ανθρακικού ή φωσφορικού λιθίου. Για να γίνει αυτό προστίθεται Na₂CO₃ ή φωσφορικό νάτριο (Na₃PO₄) αντίστοιχα. ([Eronen, 2017](#))

Έπειτα από εκχύλιση με θειικό οξύ στο κυοφορούν διάλυμα επικρατεί το θειικό λίθιο (Li₂SO₄). Εάν η συγκέντρωση των ιόντων λιθίου είναι κάτω των 30 g·L⁻¹ τότε κατά την διαδικασία της καταβύθισης, δεν επιτυγχάνεται μεγάλη απόδοση. Έτσι, αφού το διάλυμα αποκτήσει συγκέντρωση άνω των 30 g·L⁻¹, θερμαίνεται και προστίθεται σε αυτό ανθρακικό νάτριο ώστε να πραγματοποιηθεί καθίζηση ανθρακικού λιθίου. ([Dunne et al., 2019](#))



Στην αντίδραση (3.14) φαίνεται ο μηχανισμός καταβύθισης του λιθίου, ως ανθρακικό λίθιο, έπειτα από εκχύλιση με θειικό οξύ. Η καθαρότητα του καταβυθισμένου σώματος κρίνει και την αποτελεσματικότητα της διεργασίας, καθώς χρειάζεται να έχει καθαρότητα πάνω από 99,5 % ώστε να κριθεί κατάλληλο για επαναχρησιμοποίηση στην κατασκευή ηλεκτροδίων. Για αυτό το ανθρακικό νάτριο προστίθεται σε ποσότητα 5 %. ([Eronen, 2017; Dunne et al., 2019](#))

Η θερμοκρασία αποτελεί έναν ακόμη ρυθμιστικό παράγοντα της διαδικασίας της καταβύθισης. Για παράδειγμα, το ανθρακικό λίθιο στους 100 °C έχει μικρότερη διαλυτότητα. Άρα, εν προκειμένω, σε υψηλότερες θερμοκρασίες δημιουργείται μεγαλύτερη ποσότητα ιζήματος ([Garcia et al., 2023](#)). Η σχετική συνάρτηση διαλυτότητας – θερμοκρασίας φαίνεται στην **Εικόνα 3.6**.



Εικόνα 3.6: Διάγραμμα διαλυτότητας του ανθρακικού λιθίου σε σχέση με την θερμοκρασία ([Dunne et al., 2019](#))

Η καταβύθιση διαχωρίζεται σε δύο τύπους: την ηλεκτροχημική αναγωγή ή «cementation» και την ιονική καταβύθιση.

Η ηλεκτροχημική αναγωγή ή «cementation» αποτελεί μία μέθοδο καταβύθισης, κατά την οποία λαμβάνεται υπόψη η σειρά ηλεκτραρνητικότητας των μετάλλων, καθώς αυτό που καθιζάνει, δηλαδή ανάγεται, είναι το πιο ηλεκτροθετικό. Αντιθέτως, αυτό που προστίθεται για την αναγωγή του μετάλλου του οποίου η καταβύθιση είναι επιθυμητή, οξειδώνεται και είναι το πιο ηλεκτραρνητικό. Για παράδειγμα, για την καθίζηση του χαλκού σε ένα διάλυμα ψευδαργύρου προστίθεται σκόνη ψευδαργύρου, ώστε να αναχθεί ο πιο ηλεκτροθετικός από τον ψευδάργυρο χαλκός και να καταβυθιστεί. ([Dunne et al., 2019](#))

Στην περίπτωση της ιονικής καταβύθισης το μέταλλο καθιζάνει σε μορφή θειούχων, ανθρακικών, φωσφορικών ενώσεων ή οξειδίων. Κοινές προσμίξεις όπως ο σίδηρος, ο χαλκός, το κοβάλτιο, το νικέλιο και ο ψευδάργυρος συναντώνται σε διαλύματα και καταβυθίζονται, καθώς δεν είναι επιθυμητή η παρουσία τους. ([Dunne et al., 2019](#))

3.5 Εφαρμοζόμενες μέθοδοι στην βιομηχανία

Δεν υπάρχει αυτή την στιγμή βιομηχανική εφαρμογή τεχνολογίας για ανακύκλωση μπαταριών LFP στην Ευρώπη. Στην Κίνα χρησιμοποιείται πληθώρα τεχνολογιών με πιο κύρια την υδρομεταλλουργική προς ανακύκλωση μπαταριών ιόντων – λιθίου ([Yu et al., 2022](#)). Ωστόσο αξίζει να αναφερθούν συνοπτικά, πυρομεταλλουργικές και

υδρομεταλλουργικές εφαρμογές εταιρειών για ανακύκλωση μπαταριών άλλης χημικής σύστασης.

Αρχικά η Φινλανδική «AkkuSer Oy» ανακυκλώνει από 1.000 έως 4.000 τόνους τον χρόνο μπαταριών ιόντων – λιθίου, μολύβδου – οξέος, νικελίου – καδμίου και NiMH. Για τις μπαταρίες λιθίου χρησιμοποιείται μηχανική θραύση σε θερμοκρασία 40 – 50 °C και μαγνητικός διαχωρισμός προς την παραγωγή μεταλλικών συμπτυκνωμάτων. Η διαδικασία της θραύσης και μαγνητικού διαχωρισμού καταλήγει σε κλάσμα λεπτόκοκκου χαλκού και κοβαλτίου το οποίο επεξεργάζεται περαιτέρω με εκχύλιση και διαχωρισμό. Τα αέρια που δημιουργούνται κατά την διαδικασία διοχετεύονται, έπειτα από φιλτράρισμα, στην διαδικασία ανακύκλωσης των μπαταριών NiMH, ως πηγή ενέργειας. [\(Martins et al., 2021\)](#)

Η Ιαπωνική «JX Nippon Mining & Metals corporation» εκμεταλλεύεται κυρίως τις καθόδους μπαταριών λιθίου και ανακτά μέταλλα όπως το μαγγάνιο, το κοβάλτιο, το νικέλιο και το λίθιο. Η ποσότητα μπαταριών λιθίου που ανακυκλώνει κάθε χρόνο ανέρχεται στους 5.000 τόνους. Λαμβάνει χώρα η θραύση και την κοσκίνηση του κλάσματος που προκύπτει ώστε να διαχωριστούν οι συλλέκτες ρεύματος από το ενεργό υλικό. Αυτό εκχυλίζεται με θειικό οξύ 3 M. Τα μέταλλα ανακτώνται με εξαγωγή με οργανικούς διαλύτες, κάθε φορά στα απαραίτητα επίπεδα pH. [\(Martins et al., 2021\)](#)

Η Γερμανική «Duesenfeld GmbH» διαθέτει τεχνογνωσία που καλύπτει περίπου 1,500 τόνους τον χρόνο. Ξεκινά η αποφόρτιση και η χειρωνακτική αποσυναρμολόγηση των μπαταριών κα έπεται η θραύση τους σε αδρανή ατμόσφαιρα. Ακολουθεί η ξήρανση προς εξάτμιση του ηλεκτρολύτη και περαιτέρω λειοτριβήση και διαχωρισμός. Λαμβάνεται τελικά, συμπύκνωμα που εκχυλίζεται και το κυοφορούν διάλυμα διαχωρίζεται με Solvent Extraction. Ο γραφίτης ανακτάται με διήθηση έπειτα από την εκχύλιση του συμπτυκνώματος με θειικό οξύ. Τέλος το λίθιο ανακτάται είτε ως φωσφορικό είτε ως ανθρακικό λίθιο. [\(Martins et al., 2021\)](#)

Η πολυεθνική «Umicore» χρησιμοποιεί συνδυασμό πυρομεταλλουργικής και υδρομεταλλουργικής μεθόδου, και έχει δυναμικότητα ανακύκλωσης 7.000 τόνους μπαταριών ανά έτος. Η διαδικασία που ακολουθεί η εταιρεία αφορά μπαταρίες λιθίου και μπαταρίες NiMH. Είναι αξιοσημείωτο ότι οι εκλύσεις αερίων είναι μηδαμινές. Η διεργασία γίνεται εντός καμίνου κάθετου άξονα (vertical axis furnace) με τρία διαφορετικά θερμοκρασιακά προφίλ. Υπάρχει από την κορυφή προς τον πυθμένα της καμίνου: το στάδιο της προθέρμανσης (300 °C), το στάδιο της πυρόλυσης (700 °C), και το στάδιο της τήξης

και αναγωγής των μετάλλων (1.200 – 1.450 °C). Το κράμα που προκύπτει επεξεργάζεται υδρομεταλλουργικά προς ανάκτηση νικελίου, κοβαλτίου, και χαλκού με εκχύλιση, Solvent Extraction και καταβύθιση. ([Cheret et al., 2007](#); [Martins et al., 2021](#); [Zhang et al., 2022](#))

3.6 Συμπεράσματα Βιβλιογραφικής ανασκόπησης

Από την ανασκόπηση προκύπτει ότι η ανακύκλωση μπαταριών με χημική σύσταση το LFP δεν έχει βιομηχανοποιηθεί ακόμα εντός Ευρώπης, καθώς η μεγαλύτερη μερίδα της βιομηχανίας ανακύκλωσης μπαταριών έχει επενδύσει στην χημική σύσταση NMC. Γενικά, η ανακύκλωση μπαταριών LFP είναι μία περίπλοκη διαδικασία που όπως φαίνεται απαιτεί την συνέργεια πυρομεταλλουργικών και υδρομεταλλουργικών μεθόδων. Είναι περίπλοκη διότι πρώτον δεν έχει αναπτυχθεί ακόμα τεχνολογία σε Ευρωπαϊκό επίπεδο και δεύτερον διότι εμφανίζονται ζητήματα ασφάλειας και υγείας κατά την αποφόρτιση και προπαρασκευή των χρησιμοποιημένων μπαταριών. Οι μπαταρίες LFP, των οποίων η κατανάλωση ολοένα και αυξάνεται, αποτελούν μέσω της ανακύκλωσης δευτερογενή πηγή λιθίου και κρίσιμων πρώτων υλών.

Τα παραπάνω παρουσιάζουν προκλήσεις στην υλοποίηση ενός πλάνου ανακύκλωσης και συγκεκριμένα, στην βιομηχανοποίησή του καθώς εκτεταμένη έρευνα έχει πραγματοποιηθεί μόνο σε εργαστηριακή κλίμακα. Για αυτόν τον λόγο, απαιτείται περαιτέρω έρευνα τόσο στην αποφόρτιση όσο και στην αποσυναρμολόγηση των μπαταριών αυτών καθώς είναι καίρια στάδια και η ορθή επεξεργασία των στοιχείων στα αρχικά αυτά στάδια θα δώσει μεγαλύτερες δυνατότητες ανάκτησης στα τελικά στάδια. Μπαταρίες με όχι τόσο υψηλή αξία όπως οι LFP πρέπει να ανακυκλώνονται ολιστικά διότι αυτό θα μειώσει την εξορυκτική δραστηριότητα, τα παραγόμενα απόβλητα και θα βοηθήσει στην κάλυψη της ζήτησης των περιεχόμενων κρίσιμων πρώτων υλών. Ο συνδυασμός χρησιμοποιημένων μπαταριών διαφορετικής χημικής σύστασης προς ανακύκλωση, είναι πιθανό να κάνει πιο ελκυστική οικονομικά την ανακύκλωση LFP. Η διαχείριση τόσο των αέριων όσο και των υγρών αποβλήτων οφείλει να γίνει εντός του πλαισίου βιώσιμης ανάπτυξης και προστασίας του περιβάλλοντος.

Σχετικά με την εκχύλιση των χρησιμοποιημένων μπαταριών LFP υπάρχουν αναφορές σε εργαστηριακή κλίμακα και σύμφωνα με αυτές εξάγεται το συμπέρασμα ότι με την χρήση των κατάλληλων οξέων είναι δυνατή η εκλεκτική εκχύλιση του λιθίου σε υψηλά ποσοστά. Βέβαια, τόσο η εκχύλιση, όσο και τα στάδια του καθαρισμού του μεταλλοφόρου

διαλύματος, χρειάζονται βελτιστοποίηση και περαιτέρω έρευνα ώστε η ανακύκλωση των LFP μπαταριών να αποκτήσει βιομηχανική αξία.

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4.1 Γενική Περιγραφή της Μεθοδολογίας

Από την βιβλιογραφική ανασκόπηση που παρατέθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο προέκυψε η ανάγκη μίας αποδοτικής και ολοκληρωμένης μεθόδου με στόχο την εκλεκτική ανάκτηση του λιθίου από μεταλλοφόρα διαλύματα ενεργού υλικού μπαταριών LFP ως ίζημα ανθρακικού λιθίου υψηλής καθαρότητας για εφαρμογή σε μπαταρίες (battery grade). Το υπάρχον διάγραμμα ροής απαιτεί περαιτέρω βελτιστοποίηση και βελτιστοποίηση παραμέτρων σε εργαστηριακή κλίμακα, προτού εφαρμοστεί με επιτυχία σε μία πιλοτική μονάδα. Επίσης, υπάρχει σχετικά περιορισμένος αριθμός μελετών που αφορούν την διεργασία του καθαρισμού μεταλλοφόρου διαλύματος από εκχύλιση LFP με θειικό οξύ. Ο καθαρισμός του μεταλλοφόρου διαλύματος είναι σημαντικό να αναπτυχθεί διότι η ύπαρξη των προσμίξεων και κυρίως αυτή του χαλκού στο ανακτημένο υλικό θα επηρεάσει σημαντικά την ηλεκτροχημική απόδοση του ανακυκλωμένου στοιχείου. Έτσι, κρίθηκε απαραίτητη η μελέτη της διαδικασίας αυτής, με την μέθοδο της χημικής καταβύθισης πριν το τελικό στάδιο της ανάκτησης του λιθίου ως άλας ανθρακικού λιθίου υψηλής καθαρότητας. Παράλληλα, προέκυψε η ανάγκη βελτιστοποίησης της υπάρχουσας μελέτης που έχει αναπτυχθεί από το εργαστήριο του TUBAF με στόχο τον προσδιορισμό των σχετικά βέλτιστων παραμέτρων εκχύλισης του ενεργού υλικού. Η διαδικασία αυτή είναι καίρια καθώς θα μειώσει τον περιεχόμενο σίδηρο στο μεταλλοφόρο διάλυμα και σε συνδυασμό με τον επακόλουθο καθαρισμό το λίθιο θα απομονωθεί στο διάλυμα.

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε πυρολυμένο ενεργό υλικό με κλάσμα κόκκων $+71\mu\text{m} - 125\mu\text{m}$ παρεχόμενο από την εταιρεία Accurec Recycling GmbH. Στο υλικό αυτό έγινε ανάλυση ως προς την χημική και ορυκτολογική του σύσταση (βλ. **Πίνακα 4.1** και **Εικόνα 4.2**). Ο πειραματικός σχεδιασμός βασίστηκε στη συλλογή και στην αξιολόγηση των δεδομένων της βιβλιογραφικής ανασκόπησης και των δεδομένων του εργαστηρίου. Σκοπός των εργαστηριακών δοκιμών που έλαβαν χώρα ήταν:

- η διερεύνηση του καθαρισμού υδατικών διαλυμάτων μέσω χημικής καταβύθισης, προσομοιώνοντας μεταλλοφόρα διαλύματα εκχύλισης ενεργού υλικού με θειικό οξύ,

- η μελέτη των παραμέτρων της εκχύλισης του ενεργού υλικού (συγκέντρωση αντιδραστηρίων, θερμοκρασία και διάρκεια εκχύλισης) και
- η εξέταση του καθαρισμού πραγματικών μεταλλοφόρων διαλυμάτων εκχύλισης μέσω χημικής καταβύθισης.

Στόχος, ήταν η βελτιστοποίηση των διεργασιών ώστε να ανακτηθεί όσο το δυνατό υψηλότερο ποσοστό λιθίου, αλλά και να αποδειχθεί ότι υπό τις κατάλληλες συνθήκες το βήμα του καθαρισμού είναι δυνατό να προστεθεί στο διάγραμμα ροής, χωρίς υψηλά ποσοστά απώλειας λιθίου.

Κατά την διάρκεια των πειραματικών δοκιμών οι αποδόσεις εκχύλισης και καταβύθισης υπολογίστηκαν αντίστοιχα από τις παρακάτω εξισώσεις:

$$\diamond E_L = \frac{C_{PLS} \times V_{LIX}}{m_s \times C_s} \times 100$$

όπου, C_{PLS} η συγκέντρωση του μεταλλικού ιόντος στο κυοφορούν διάλυμα εκχύλισης ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$). V_{LIX} ο ανακτώμενος όγκος του διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε για την εκχύλιση (L), m_s η μάζα του στερεού που εκχυλίζεται (kg) και C_s η συγκέντρωση των μετάλλων στο στερεό πριν από την εκχύλιση ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). ([Xanthopoulos et al., 2021](#))

$$\diamond R = \left(1 - \frac{C_t V_t}{C_0 V_0}\right) \times 100$$

όπου, C_0 και C_t η συγκέντρωση του συστατικού που καταβυθίζεται αρχικά και την χρονική στιγμή t και V_0 και V_t ο όγκος του διαλύματος αρχικά και την χρονική στιγμή t . ([Shin et al. 2022](#))

Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί ότι κατά τις αναλύσεις των δειγμάτων όταν μία τιμή υπολογιζόταν κάτω από το όριο ανίχνευσης του αναλυτικού οργάνου, λαμβανόταν ως μηδενική για λόγους απλούστευσης των υπολογισμών. Στην **Εικόνα 4.1A και 4.1B** παρουσιάζονται συνοπτικά τα στάδια της μεθοδολογίας που ακολουθήθηκε.



Εικόνα 4.1: Πειραματική διαδικασία για Α) διερεύνηση καθαρισμού συνθετικών διαλυμάτων και Β) για διερεύνηση εκχύλισης ενεργού υλικού και καθαρισμού μεταλλοφόρου διαλύματος

4.2 Χημικές Αναλύσεις

Για τις χημικές αναλύσεις των μετάλλων κατά την ανάλυση των διαλυμάτων, χρησιμοποιήθηκε όργανο φασματομετρίας ατομικής εκπομπής σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP – OES)) τύπου Varian Agilent 725 – ES του οίκου Agilent.

Τα ορθοφωσφορικά ($(\text{PO}_4)^{3-}$) ποσοτικοποιούνται στα υγρά δείγματα με προ – πακεταρισμένα φακελάκια αντιδραστήριου της εταιρείας 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 μετριέται η απορρόφηση στα 710 nm. Η ποσοτικοποίηση γίνεται από καμπύλη προ – αποθηκευμένη στο όργανο HACH DR 1900.

Η ποιοτική ορυκτολογική ανάλυση του υλικού, των στερεών υπολειμμάτων και των ιζημάτων που προέκυψαν από τις δοκιμές καθαρισμού, έπειτα από την διήθηση έγινε με την μέθοδο ανάλυσης περίθλασης ακτίνων X (XRD). Το όργανο άνηκε στον οίκο Malvern Panalytical και διέθετε άνοδο κοβαλτίου (Co) με τάση $V=35\text{kV}$ και ένταση ρεύματος $I=35\text{mA}$. Η γωνία 2θ (θ η γωνία της συνθήκης Bragg) έλαβε όλες τις δυνατές τιμές μεταξύ 5° και 80° και το βήμα που εφαρμόστηκε, ήταν, σε όλες τις περιπτώσεις, $0,0131^\circ \cdot \text{sec}^{-1}$. Η διερμηνεία των φασμάτων που προέκυψαν συγκρίθηκαν με τα πρότυπα από την τράπεζα του Διεθνούς Κέντρου για Δεδομένα Περίθλασης (ICDD), μέσω του λογισμικού του περιθλασίμετρου «PANalytical HighScore 3.0.4».

4.2.1 Χαρακτηρισμός Πρώτης Ύλης

Ο χαρακτηρισμός της πρώτης ύλης έγινε με υγρή ανάλυση με χρήση του αναλυτικού οργάνου ICP – OES, μέσω διαλυτοποίησης μικρής ποσότητας της πρώτης ύλης (περίπου 0,2g) σε υδροχλωρικό οξύ 37 wt. % και αραιώσής του σε κατάλληλη ποσότητα. Το ως άνω δείγμα αραιώθηκε 10, 100 και 1.000 φορές με νιτρικό οξύ 2 wt. % προκριμένου να υπολογιστεί η περιεκτικότητά του σε μέταλλα (Li, Fe, Al, Cu) μέσω ICP. Τα ορθοφωσφορικά (PO_4^{3-}) υπολογίστηκαν έπειτα από την μέτρηση του φωσφόρου (P) από το ICP – OES, καθώς την δεδομένη περίοδο δεν ήταν διαθέσιμη η φασματοφωτομετρική μέθοδος ανάλυσης των ορθοφωσφορικών.

Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης παρουσιάζονται στον **Πίνακα 4.1**.

Πίνακας 4.1: Χαρακτηρισμός πρώτης ύλης με διαλυτοποίηση σε πυκνό υδροχλωρικό και ανάλυση με ICP – OES

Ενεργό Υλικό	w/w (%)
Al	0,5
Cu	1,3
Fe	19,0
Li	2,2
PO ₄ *	36,6
C**	40,5
Σύνολο	100,1

*Υπολογίστηκε

**Μετρήθηκε με Αναλυτή Άνθρακα (Carbon Analyzer)

Το όργανο ICP – OES δεν έχει την δυνατότητα να μετρά τα ορθοφωσφορικά ιόντα, αλλά μετρούσε τον περιεχόμενο φώσφορο. Αυτός μετρήθηκε P=11,9% και επειδή στο διάλυμα ο φώσφορος βρίσκεται σε μορφή ορθοφωσφορικών, τα mol P είναι ίσα με τα mol PO₄³⁻. Στα 100g ενεργού υλικού βρίσκονται 11,9g P ή σύμφωνα με τον παρακάτω υπολογισμό σε mol:

$$n_P = \frac{m_P}{AW_P} = \frac{11,93g}{30,97 \frac{g}{mol}} = 0,385mol P$$

Όμως, $n_{PO_4^{3-}} = n_P$

$$m_{PO_4^{3-}} = n_{PO_4^{3-}} \times AW_{PO_4^{3-}} = 0,385mol \times 94,97 \frac{g}{mol} = 36,6 g PO_4^{3-}$$

Οπότε στα 100g ενεργού υλικού βρίσκονται 36,6g PO₄³⁻.

4.2.2 Ορυκτολογική Σύσταση

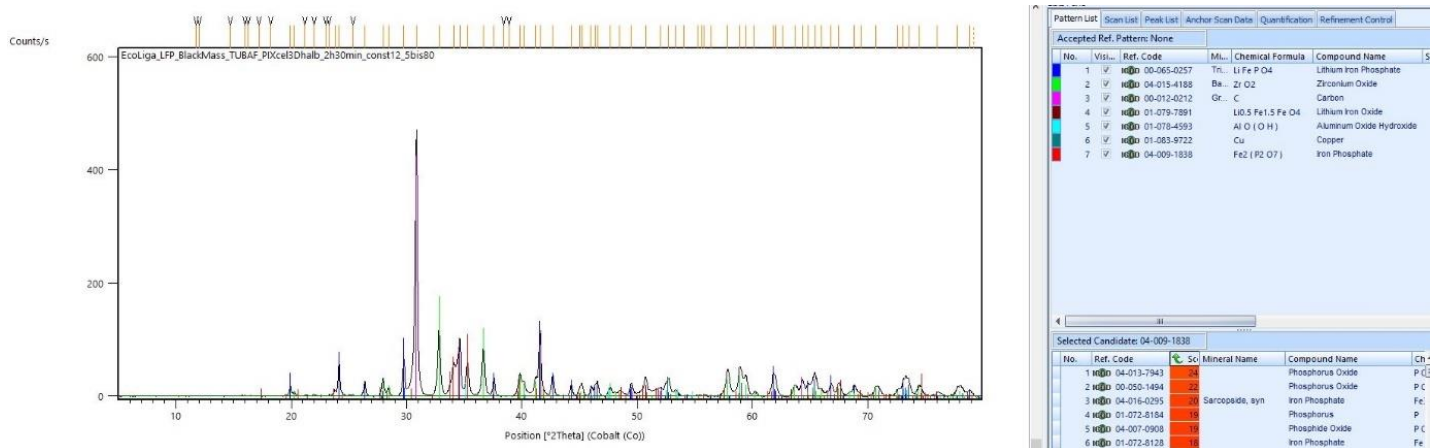
Η προετοιμασία του δείγματος του αρχικού υλικού έγινε ως εξής:

- 2g δείγματος (<400 μm) αλέστηκαν μαζί με 10 ml αιθανόλης και στοιχεία άλεσης από διοξείδιο του ζirkονίου (ZrO₂) με τη χρήση του μύλου «XRD – Mill McCrone» της εταιρείας Retsch,
- μετά την άλεση, το δείγμα μεταγγίστηκε με 40ml αιθανόλης σε τρυβλίο Petri και ξηράθηκε στον αέρα κατά τη διάρκεια της νύχτας,

- το αποξηραμένο δείγμα ομογενοποιήθηκε με μικρές χαλύβδινες σφαίρες (διαμέτρου 4 mm) με τη χρήση του μύλου ανάμιξης «MM 400» της εταιρείας Retsch,
- τα δείγματα προετοιμάστηκαν σε υποδοχείς δειγμάτων (διαμέτρου 24/27 mm) με τη μέθοδο «backloading» και μετρήθηκαν.

Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε για τα υπόλοιπα στερεά που χρειάστηκε να αναλυθούν κατά την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων. Συγκεκριμένα, για τα στερεά δείγματα από τα οποία διατίθετο μικρότερη ποσότητα, αντί για τον μύλο «XRD – Mill McCrone», χρησιμοποιήθηκε γουδί αχάτη με γουδοχέρι, και προετοιμάστηκαν σε υποδοχείς δειγμάτων μικρότερης διαμέτρου (16 mm) με τη μέθοδο «backloading» και τέλος μετρήθηκαν.

Τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης παρουσιάζονται στην **Εικόνα 4.2** με επικρατέστερες φάσεις εκείνες του τριφυλλίτη (LiFePO_4), του γραφίτη (C), του μεταλλικού χαλκού (Cu), του οξυ – υδροξειδίου του αλουμινίου (AlO(OH)). Εμφανίζονται επίσης οι φάσεις του $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{FeO}_4$ και του φωσφορικού σιδήρου $\text{Fe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ οι οποίες λόγω των λιγότερο έντονων κορυφών στο διάγραμμα θεωρούνται δευτερεύουσες. Το οξείδιο του ζirkονίου (ZrO_2) αναγνωρίζεται, αλλά δεν θεωρείται συστατικό της πρώτης ύλης, καθώς χρησιμοποιήθηκε κατά την προετοιμασία του δείγματος. Η οξειδωμένη μορφή του αλουμινίου πιθανότατα οφείλεται στην θερμική επεξεργασία που έχει υποστεί το υλικό.



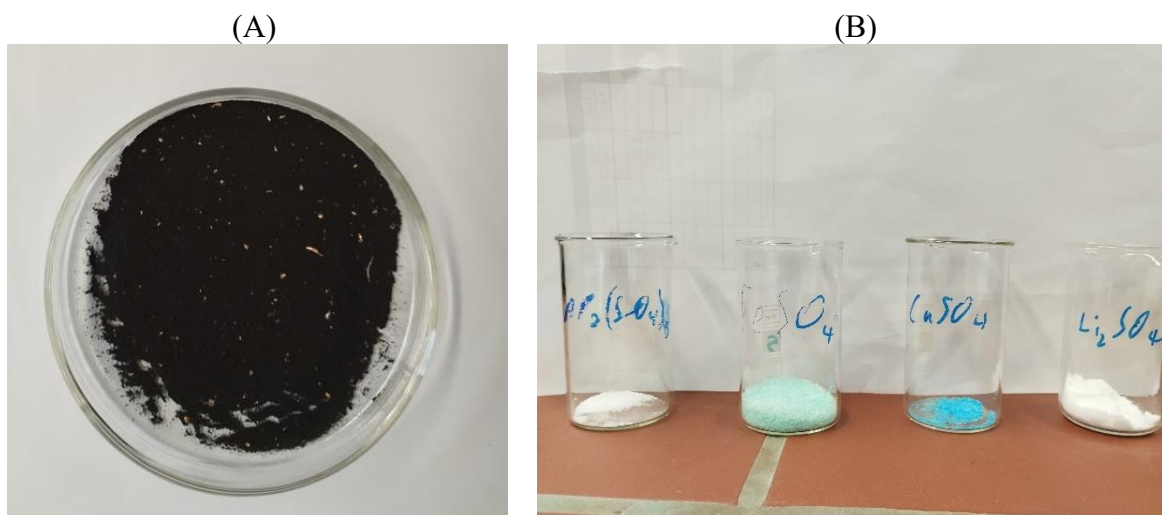
Εικόνα 4.2: Διάγραμμα XRD αρχικού υλικού

4.3 Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την εκτέλεση των πειραματικών δοκιμών της παρούσας εργασίας ήταν τα εξής:

- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 97+% ($x=14 - 18$), Alfa Aesar.
- $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (υψηλής καθαρότητας), VWR Chemicals.
- $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (υψηλής καθαρότητας), Bernd Kraft.
- $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 99%, Alfa Aesar.
- Στερεό NaOH σε κόκκους (granulated), Sigma Aldrich.
- H_2SO_4 98%, Sigma Aldrich.
- H_2O_2 30%, Sigma Aldrich.
- HCl 37%, VWR Chemicals.

Στην **Εικόνα 4.2** παρουσιάζονται τόσο το αρχικό υλικό, όσο και τα ένυδρα θειικά μεταλλικά άλατα που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των συνθετικών διαλυμάτων.



Εικόνα 4.3: (A) ενεργό υλικό (black mass) και (B) τα άλατα που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των συνθετικών διαλυμάτων

4.4 Πειραματικές Διατάξεις και Πειραματική Διαδικασία

Οι συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν κατά την διαδικασία εκχύλισης ενεργού υλικού και του καθαρισμού του κυοφορούντος διαλύματος ήταν:

- Ποτήρια ζέσεως όγκου 50, 400 ή 600 mL
- Γυάλινος σφαιρικός αντιδραστήρας χωρητικότητας όγκου 500 mL, με ανεξάρτητη κεφαλή με 4 οπές και γυάλινο αναδευτήρα διπλής προπέλας, ο οποίος υποβαλλόταν σε μηχανική ανάδευση.
- Πλάκα μαγνητικής ανάδευσης με δυνατότητα ρύθμισης στροφών.
- Ηλεκτρόδιο συνεχόμενης μέτρησης pH διαλύματος, του οίκου Xylem Analytics – WTW τύπου SenTix.
- Ηλεκτρόδιο μέτρησης δυναμικού οξειδοαναγωγής του οίκου Meinsberger τύπου EMC 30, με σύστημα αναφοράς το ηλεκτρόδιο αργύρου/χλωριούχου αργύρου (Ag/AgCl).
- Συσκευή μικρο – διήθησης υπό κενό με φίλτρα διήθησης με άνοιγμα πόρων 5μm.
- Θερμόμετρο υδραργύρου.
- Αναλυτικός ζυγός με ακρίβεια τριών δεκαδικών ψηφίων.
- Πιπέτες με δυνατότητα μέτρησης 10 – 100μL και 100 – 1.000μL.
- Ογκομετρικός σωλήνας 250mL, σύριγγες 20mL για δειγματοληψίες, πλαστικά μπουκαλάκια, μαγνήτες ανάδευσης, σπάτουλα, υάλινοι αναδευτήρες, ύαλοι ωρολογίου.

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για όλες τις δοκιμές εκχύλισης (μικρής και μεγαλύτερης κλίμακας) ήταν η εξής:

- 1) Ζύγιση της απαραίτητης ποσότητας ενεργού υλικού.
- 2) Προσθήκη της απαιτούμενης ποσότητας θεικού οξέος και απιονισμένου νερού στα ποτήρια ζέσεως ή στην σφαιρική φιάλη.
- 3) Θέρμανση έως την επιθυμητή θερμοκρασία με παράλληλη ανάδευση στις 400 περιστροφές ανά λεπτό με χρήση μαγνητικού αναδευτήρα πάνω σε μαγνητική πλάκα.
- 4) Προσθήκη του ενεργού υλικού και της απαιτούμενης ποσότητας υπεροξειδίου του υδρογόνου.
- 5) Δειγματοληψία κατά το πέρας, ή κατά την διάρκεια της εκχύλισης, ανάλογα την δοκιμή.

- 6) Διήθηση του διαλύματος εκχύλισης προς παραλαβή του κυοφορούντος διαλύματος και του στερεού υπολείμματος.
- 7) Ξήρανση του στερεού υπολείμματος σε φούρνο ξήρανσης στους 60°C.

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για όλες τις δοκιμές καθαρισμού (συνθετικά και πραγματικά διαλύματα) ήταν η εξής:

- 1) Παρασκευή συνθετικού διαλύματος ή συλλογή του διηθήματος έπειτα από την εκχύλιση σε ποτήρι ζέσεως ή σφαιρική φιάλη.
- 2) Το διάλυμα πρέπει να βρίσκεται σε θερμοκρασία δωματίου εάν προέρχεται από εκχύλιση σε υψηλότερες θερμοκρασίες, οπότε αφήνεται να φτάσει την επιθυμητή θερμοκρασία.
- 3) Ανάδευση στις 350 περιστροφές ανά λεπτό με χρήση μαγνητικού αναδευτήρα πάνω σε μαγνητική πλάκα.
- 4) Σταδιακή προσθήκη διαλύματος NaOH με τη χρήση πιπέτας έως το pH να σταθεροποιηθεί στην επιθυμητή τιμή.
- 5) Δειγματοληψίες ανά τακτά χρονικά διαστήματα ή στο τέλος της διαδικασίας, ανάλογα την δοκιμή, για έλεγχο του ποσοστού καταβύθισης.
- 6) Διήθηση του καθαρισμένου διαλύματος προς παραλαβή του καθαρού κυοφορούντος διαλύματος και των καταβυθισμένων υδροξειδίων ως στερεά υπολείμματα.
- 7) Συλλογή, ζύγιση και ξήρανση σε φούρνο ξήρανσης, του παραχθέντος ιζήματος στους 60°C για συγκεκριμένη χρονική διάρκεια, ανάλογα με το εκάστοτε πείραμα.

Όλες οι εργαστηριακές δοκιμές διεξήχθησαν σε κλειστό απαγωγό, για την προστασία από τυχόν έκλυση αερίων.

Να σημειωθεί ότι πριν την χρήση των ηλεκτροδίων υπολογισμού οξύτητας και δυναμικού οξειδοαναγωγής οι απαραίτητες βαθμονομήσεις λάμβαναν χώρα. Στην **Εικόνα 4.4** παρουσιάζονται οι πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν για την εκτέλεση των δοκιμών.

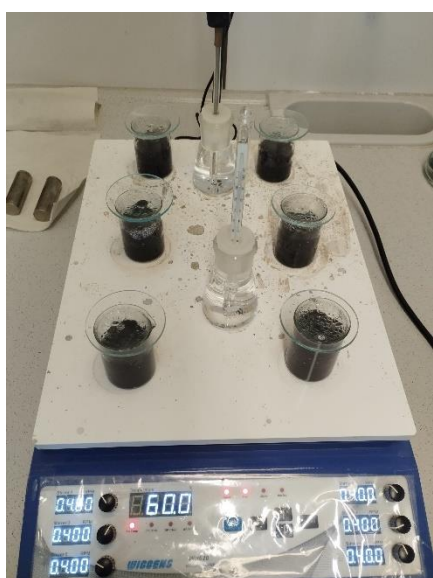
(Α)



(Β)



(Γ)



(Δ)



Εικόνα 4.4: Πειραματική διάταξη καθαρισμού (Α και Β) και πειραματική διάταξη εκχύλισης (Γ και Δ)

4.5 Δοκιμές Καθαρισμού Συνθετικών Διαλυμάτων

4.5.1 Εισαγωγή

Στόχος των δοκιμών αυτών ήταν η εξέταση της καταβύθισης των προσμίξεων (Cu, Al, Fe), ως υδροξείδια, με την προσθήκη διαλύματος υψηλής συγκεντρώσεως καυστικού νατρίου. Έγινε λοιπόν έλεγχος της επίδρασης που είχε η συγκέντρωση των αλάτων στο διάλυμα, στην απώλεια του λιθίου από αυτό. Όλες οι προσμίξεις, προστέθηκαν με την μορφή ένυδρων θεικών αλάτων, προσομοιώνοντας έτσι υδατικά διαλύματα εκχύλισης ενεργού υλικού με θεικό οξύ. Το δείγμα που λαμβανόταν στην αρχή κάθε δοκιμής (Δείγμα 0) μετρούσε την αρχική συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα, πριν την προσθήκη δηλαδή καυστικού νατρίου σε αυτό.

4.5.2 Πειραματικός Σχεδιασμός Δοκιμών Καθαρισμού Συνθετικών Διαλυμάτων

Οι εργαστηριακές δοκιμές που αφορούσαν τον καθαρισμό των συνθετικών διαλυμάτων ήταν 5 και προετοιμάστηκαν διαλύοντας τα θειικά άλατα σε απιονισμένο νερό, όγκου 350 mL. Ο καθαρισμός διεξήχθη με σταδιακή προσθήκη διαλύματος καυστικού νατρίου 10M.

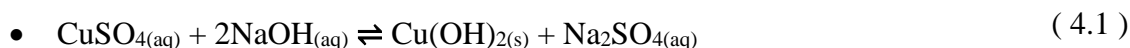
Οι τιμές των συγκεντρώσεων των μετάλλων στο διάλυμα καθορίστηκαν από προκαταρκτικές δοκιμές εκχύλισης που είχαν πραγματοποιηθεί στο εργαστήριο του TUBAF, και παρουσιάζονται στον **Πίνακα 4.2**. Κρίθηκε ότι προσεγγίζουν τις συγκεντρώσεις που αντιστοιχούν σε ένα πραγματικό κυοφορούν διάλυμα. Η παρασκευή του διαλύματος γινόταν με την ζύγιση της απαραίτητης ποσότητας του εκάστοτε άλατος. Οι δοκιμές καθαρισμού πραγματοποιήθηκαν με την σειρά βημάτων που περιγράφονται παραπάνω στην ενότητα 4.4, και με χρήση της διάταξης που φαίνεται στην **Εικόνα 4.4Α**. Όλες οι δοκιμές εκτελέστηκαν σε θερμοκρασία δωματίου και ταχύτητα ανάδευσης 350 rpm.

Η τιμή του pH στην οποία η διαδικασία του καθαρισμού σταματούσε, καθορίστηκε για κάθε μεταλλική πρόσμιξη σύμφωνα με τα διαγράμματα δυναμικού οξειδοαναγωγής (Eh) – pH (Pourbaix), που είτε βρέθηκαν στην διεθνή βιβλιογραφία, είτε κατασκευάστηκαν με την βοήθεια του λογισμικού «Hydra – Medusa» χωρίς την διαφοροποίηση από αυτά της βιβλιογραφίας ([Celante et al., 2009](#)), και δίνονται στην **Εικόνα 4.5**.

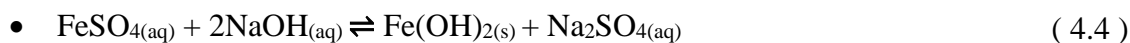
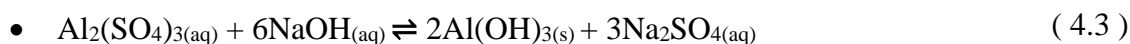
Η τελική τιμή του pH κρίθηκε ότι ήταν επικουρικό να μην βρίσκεται σε κοντινή τιμή της αλλαγής της φάσης. Για παράδειγμα, η τελική τιμή pH ορίστηκε περίπου στο 6 για το αλουμίνιο, στο 9 για τον χαλκό και στο 10 για τον σίδηρο. Το διάγραμμα Pourbaix που

αναφέρεται στον χαλκό κατασκευάστηκε αγνοώντας την ένωση του οξειδίου του χαλκού (II) (CuO), ώστε να είναι εμφανής η φάση του υδροξειδίου του χαλκού (II) (Cu(OH)₂). Γενικότερα το οξείδιο του χαλκού είναι η επικρατέστερη φάση σε εκείνη την περιοχή. Για το διάλυμα που συνδυάζει ακαθαρσίες (δοκιμή 4) η τελική τιμή pH επιλέχθηκε κοντά στο 10 ώστε να επιτευχθεί ο καθαρισμός του διαλύματος, σε ένα βήμα.

Οι αντιδράσεις που περιγράφουν θεωρητικά τον μηχανισμό καταβύθισης του χαλκού, του αλουμινίου και του σιδήρου είναι αντίστοιχα οι εξής:



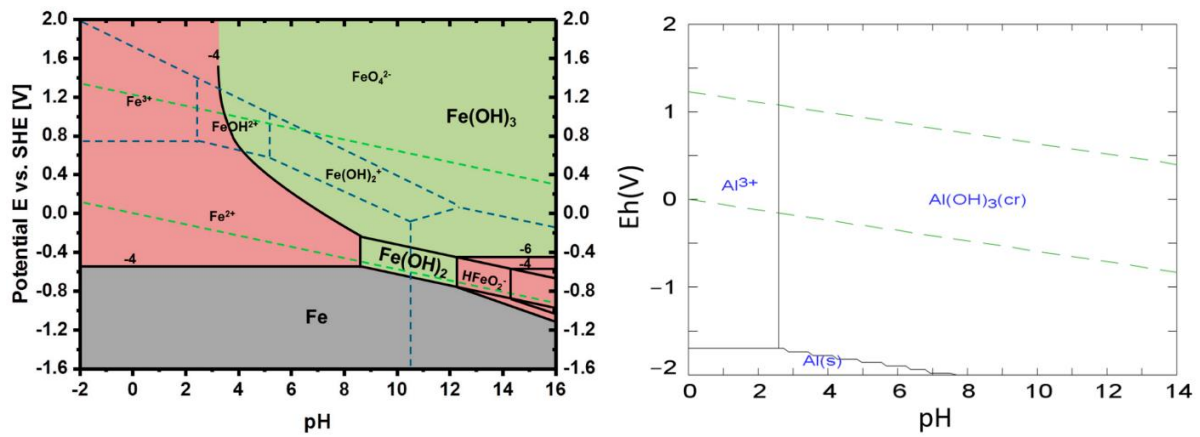
και



Με το πέρας της προσθήκης του διαλύματος NaOH, πραγματοποιήθηκε ο διαχωρισμός στερεών – υγρών με τη χρήση αντλίας διήθησης υπό κενό και το στερεό υπόλειμμα οδηγήθηκε σε φούρνο ξήρανσης στους 60°C.

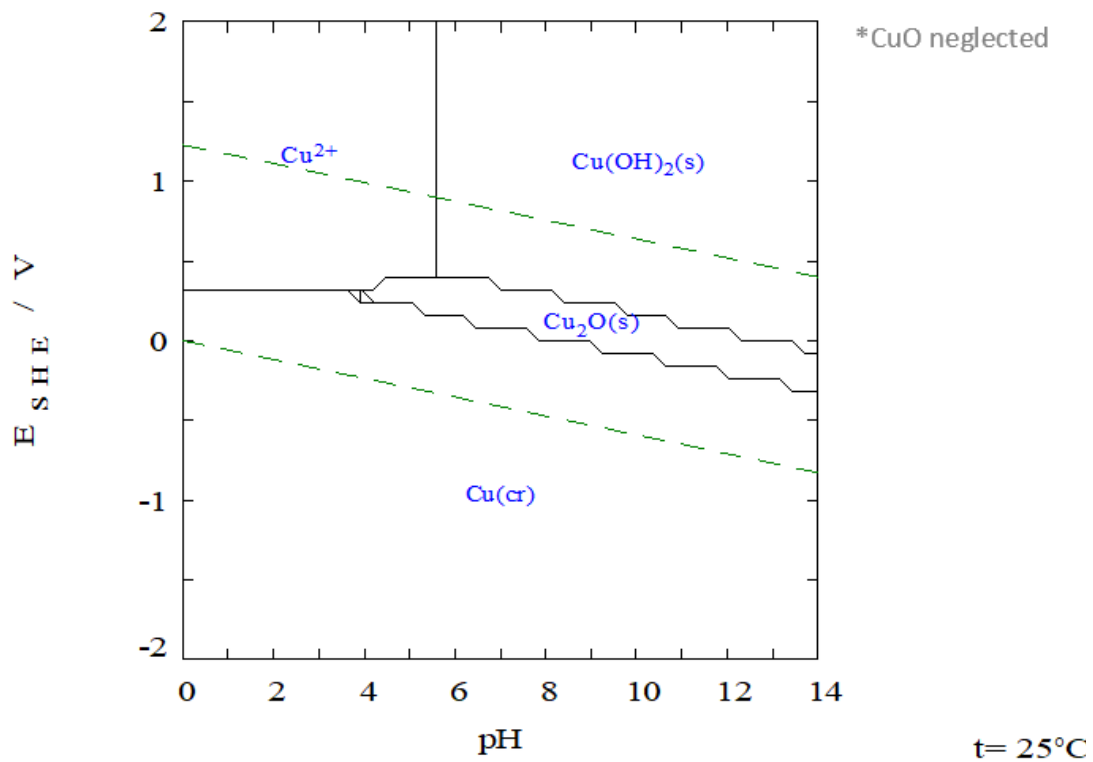
Πίνακας 4.2: Πειραματικός σχεδιασμός δοκιμών καθαρισμού συνθετικών διαλυμάτων

Δοκιμή	Είδος Προστιθέμενων Αλάτων	Συγκέντρωση Μετάλλου στο Δ/μα (mg·L ⁻¹)			
		Li	Cu	Al	Fe
1	Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O	1.500	-	-	-
	CuSO ₄ ·5H ₂ O	-	350	-	-
2	Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O	1.500	-	-	-
	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·xH ₂ O		-	100	-
3	Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O	1.500	-	-	-
	FeSO ₄ ·7H ₂ O	-	-	-	4.500
4	Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O	1.500	-	-	-
	CuSO ₄ ·5H ₂ O	-	350	-	-
	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·xH ₂ O	-	-	100	-
	FeSO ₄ ·7H ₂ O	-	-	-	4.500
5	Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O	1.500	-	-	-



$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{TOT}} = 5.51 \text{ mM}$$

$$I = 0.011 \text{ M}$$



Εικόνα 4.5: Διαγράμματα Pourbaix για τον σίδηρο (πάνω αριστερά) (Weinrich et al., 2019), το αλουμίνιο (πάνω δεξιά) (Vasconcelos et al., 2023) και τον χαλκό (κάτω) (Puigdomenech, 2006)

Στο Παράρτημα 2 στα Διαγράμματα 0.1, 0.2, 0.3, και 0.4 παρουσιάζονται επιπλέον διαγράμματα Pourbaix που κατασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας το λογισμικό «HSC» και προσομοιώνουν πραγματικά διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν κατά τις δοκιμές. Στον

πίνακα κάτω από κάθε διάγραμμα φαίνεται η συγκέντρωση κάθε στοιχείου όπως αυτή προέκυψε από τις δοκιμές. Θεωρείται ότι Molality = Molarity.

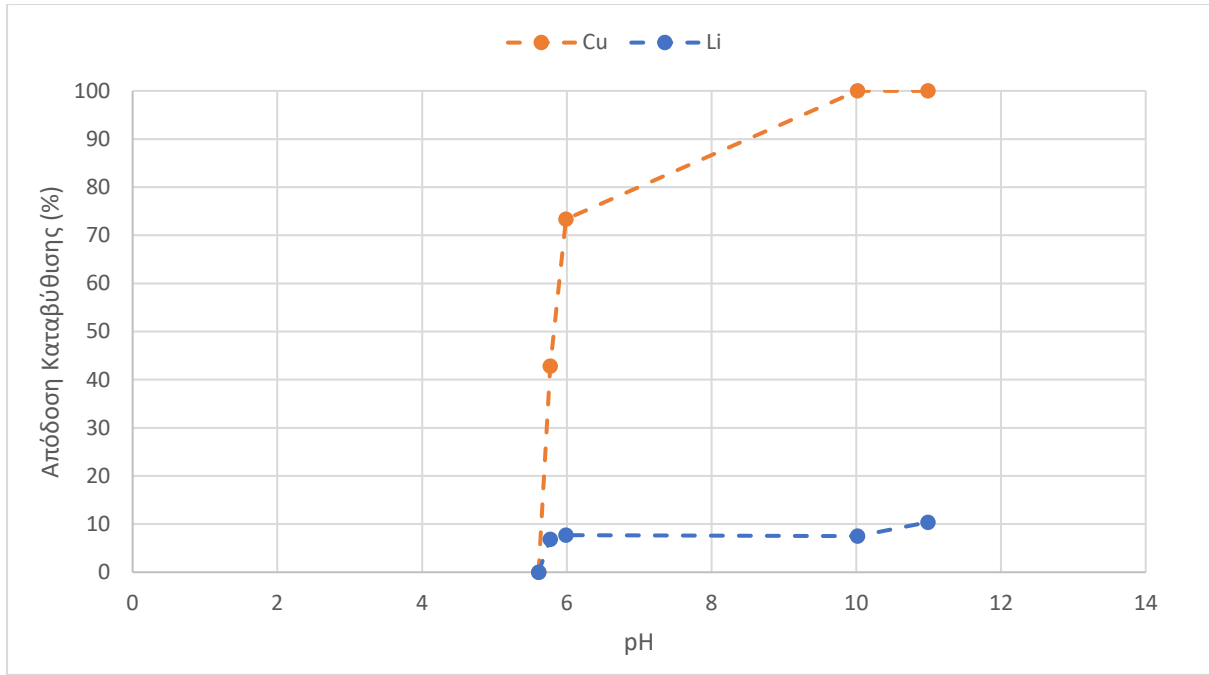
4.5.3 Πειραματικά Αποτελέσματα και Συζήτηση

Δοκιμή 1

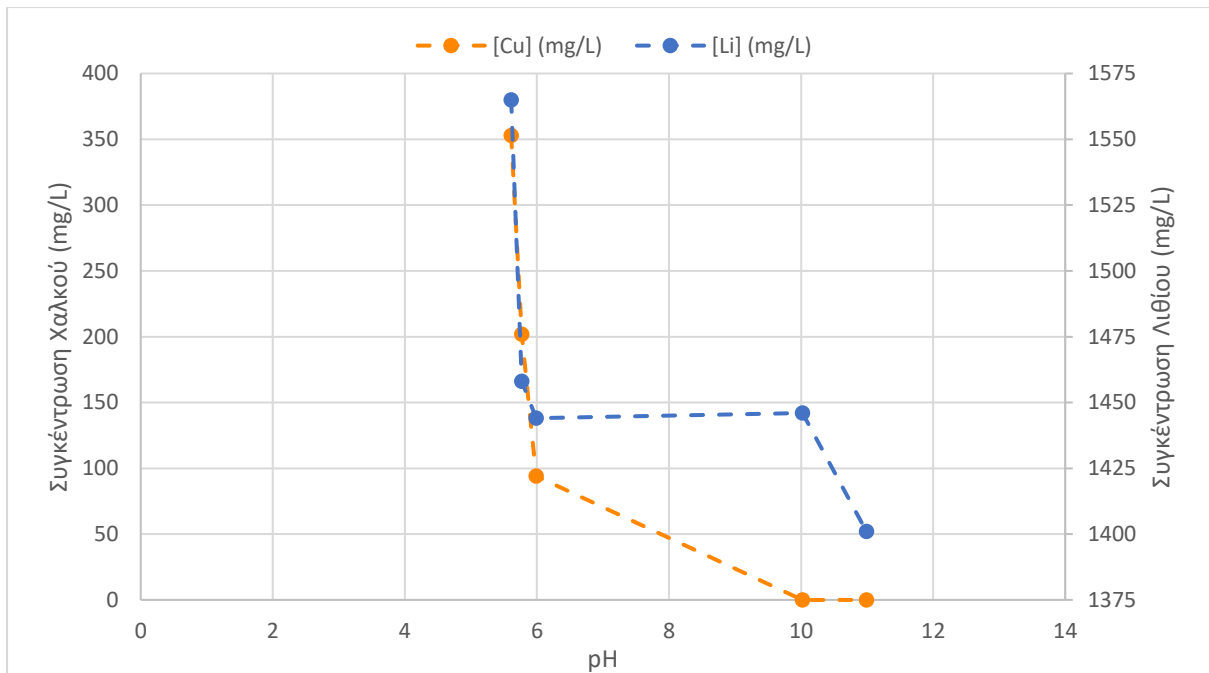
Στον **Πίνακα 4.3** παρουσιάζονται τα δεδομένα όπως προέκυψαν έπειτα από την χημική ανάλυση των δειγμάτων μέσω ICP – OES. Το **Διάγραμμα 4.1** απεικονίζει το ποσοστό καταβύθισης του χαλκού συναρτήσει της τιμής pH και το **Διάγραμμα 4.2** την μεταβολή της συγκέντρωσης του χαλκού συναρτήσει του pH. Πρόσθετα στοιχεία για την ορυκτολογική ανάλυση του ιζήματος δίνονται στο Παράρτημα 1, **Διάγραμμα 0.1**.

Πίνακας 4.3: Πειραματικά δεδομένα Δοκιμής 1

Δοκιμή 1	pH	[Cu] (mg·L ⁻¹)	Ποσοστό Καταβύθισης Cu (%)	[Li] (mg·L ⁻¹)	Ποσοστό Καταβύθισης Li (%)
Δείγμα 0	5,61	353	0	1.565	0
Δείγμα 1	5,77	202	42,8	1.458	6,8
Δείγμα 2	6,00	94	73,3	1.444	7,7
Δείγμα 3	10,02	0	100	1.446	7,5
Δείγμα 4	11,00	0	100	1.401	10,4



Διάγραμμα 4.1: Ποσοστό καταβύθισης Δοκιμής 1 συναρτήσει του pH

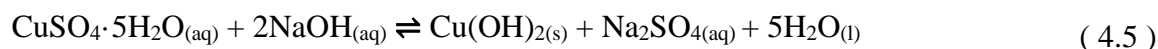


Διάγραμμα 4.2: Επίδραση pH σε συνάρτηση της συγκέντρωσης του χαλκού και του λιθίου (Δοκιμή 1)

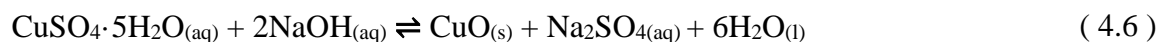
Συζήτηση Αποτελεσμάτων Δοκιμής 1

Η καταβύθιση του χαλκού συμβαίνει όπως σύμφωνα με την θεωρία σε τιμές pH μετά το 6, επιτυγχάνοντας πλήρη καταβύθιση. Η συγκαταβύθιση του λιθίου ήταν στην προκειμένη

περίπτωση περίπου ίση με 10%, και συνέβη παράλληλα με την καταβύθιση του χαλκού. Το φαινόμενο αυτό πιθανώς να οφείλεται στην μηχανική δέσμευσή του από το προκύπτον ίζημα. Οι αντιδράσεις καταβύθισης που περιγράφουν την δημιουργία του ιζήματος είναι:



και



Οπότε το ίζημα αναμένεται να αποτελείται από το οξείδιο και το υδροξείδιο του δισθενούς χαλκού.

Πράγματι, η ανάλυση με XRD έδειξε ως κύριες ορυκτολογικές φάσεις τον τενορίτη (CuO), τον βροχαντίτη ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$), και το ένυδρο θεικό λίθιο ($\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Το θεικό λίθιο παρουσιάζεται λόγω της απουσίας έκπλυσης του στερεού και της επερχόμενης ξήρανόσής του και άρα της παραμονής του στο στερεό υπόλειμμα. Η ύπαρξη του βροχαντίτη δικαιολογείται από την παρακάτω αντίδραση, όπου δεν πραγματοποιείται πλήρης αντικατάσταση της θεικής ρίζας από το υδροξύλιο.

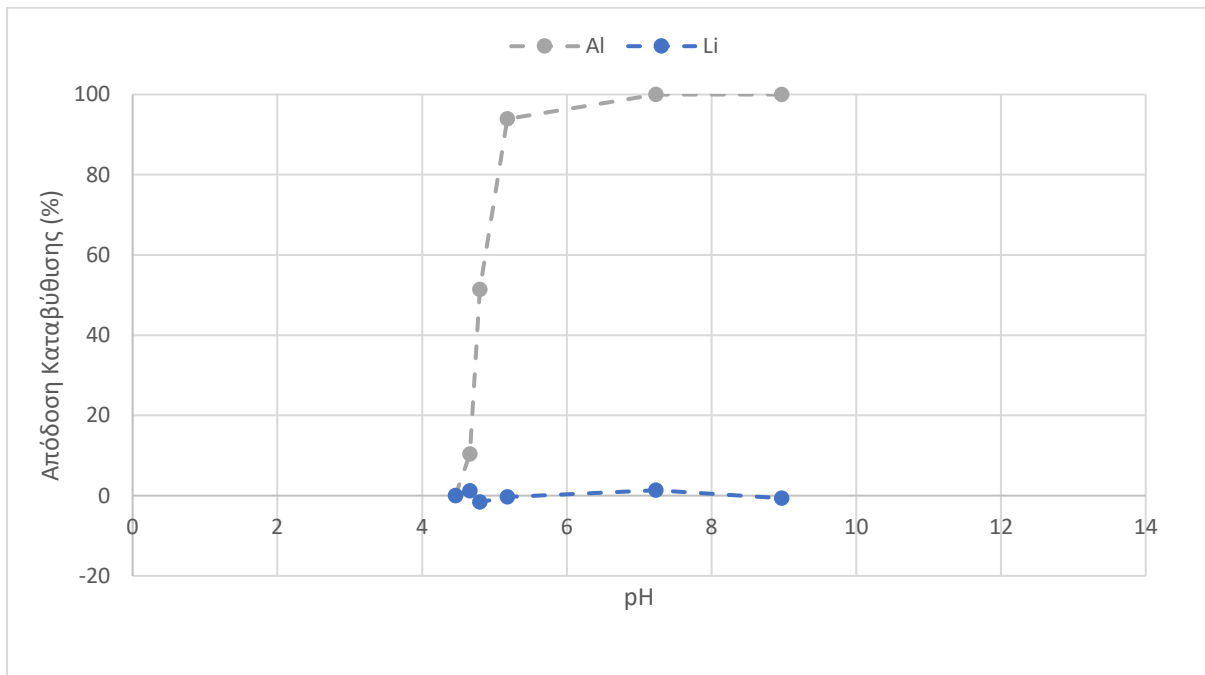


Δοκιμή 2

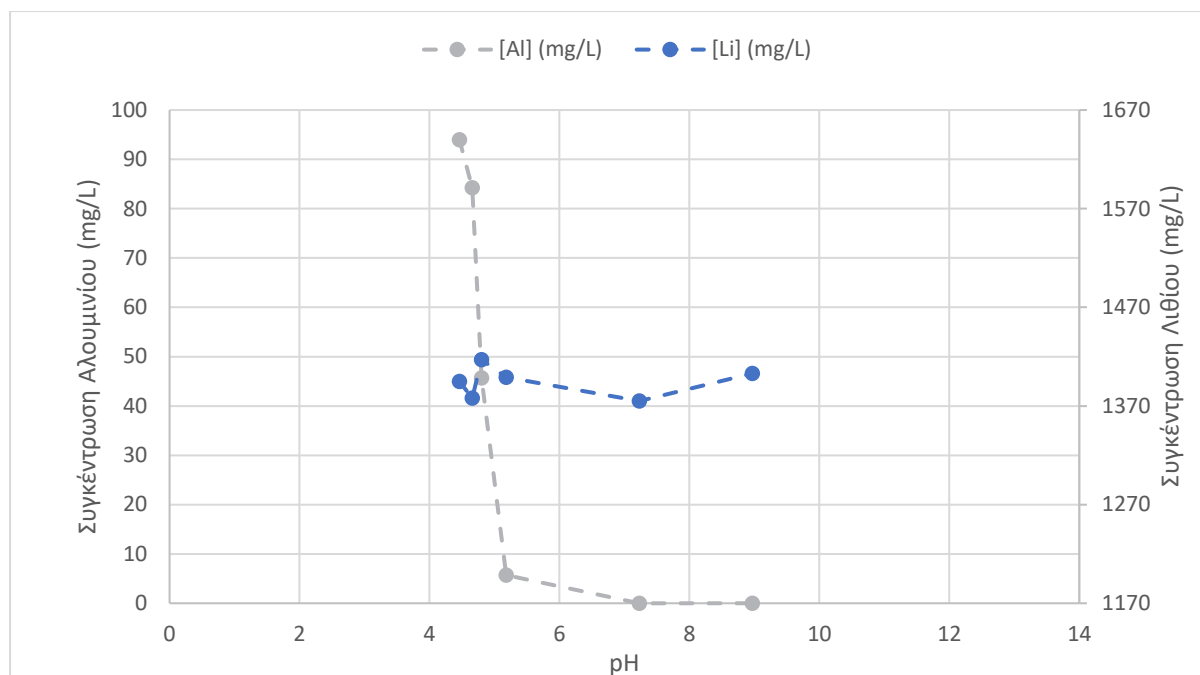
Στον Πίνακα 4.4 παρουσιάζονται τα δεδομένα όπως προέκυψαν έπειτα από την χημική ανάλυση των δειγμάτων μέσω ICP – OES. Το Διάγραμμα 4.3 απεικονίζει το ποσοστό καταβύθισης του αλουμινίου συναρτήσει της τιμής pH και το Διάγραμμα 4.4 την μεταβολή της συγκέντρωσής του συναρτήσει των τιμών pH. Επιπλέον στοιχεία για την ορυκτολογική ανάλυση του ιζήματος δίνονται στο Παράρτημα 1, Διάγραμμα 0.2.

Πίνακας 4.4: Πειραματικά δεδομένα Δοκιμής 2

Δοκιμή 2	pH	[Al] (mg·L ⁻¹)	Ποσοστό Καταβύθισης Al (%)	[Li] (mg·L ⁻¹)	Ποσοστό Καταβύθισης Li (%)
Δείγμα 0	4,46	94	0	1.395	0
Δείγμα 1	4,66	84	10,4	1.378	1,2
Δείγμα 2	4,80	45	51,3	1.417	-1,6
Δείγμα 3	5,18	6	93,9	1.399	-0,4
Δείγμα 4	7,23	0	100	1.375	1,3
Δείγμα 5	9,00	0	100	1.403	-0,7



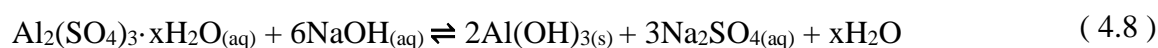
Διάγραμμα 4.3: Ποσοστό καταβύθισης Δοκιμής 2 συναρτήσει του pH



Διάγραμμα 4.4: Επίδραση pH στην συγκέντρωση του αλουμινίου και του λιθίου (Δοκιμή 2)

Συζήτηση Αποτελεσμάτων Δοκιμής 2

Η καταβύθιση του αλουμινίου συμβαίνει επίσης εντός του εύρους που συνιστάται από την θεωρία (pH>3) και καταβυθίζεται πλήρως. Δεν υπήρξε ουσιαστική συγκαταβύθιση του λιθίου σε αυτή την περίπτωση καθώς οι τιμές μέτρησης της συγκέντρωσής του στο διάλυμα, ήταν πολύ κοντά με την αρχική του. Η αντίδραση που περιγράφει την καταβύθιση του υδροξειδίου του αλουμινίου είναι:



Οπότε το ίζημα αναμένεται να αποτελείται κυρίως από το υδροξείδιο αλουμινίου.

Η ανάλυση με XRD έδειξε ως κύριες ορυκτολογικές φάσεις το θεικό νάτριο – λίθιο ($\text{NaLi}(\text{SO}_4)$), το ένυδρο θεικό λίθιο ($\text{Li}_2(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$), τον μπαγερίτη ($\text{Al}(\text{OH})_3$), και το Κορούνδιο (Al_2O_3).

Η ύπαρξη του θεικού νατρίου – λιθίου και του ένυδρου θεικού λιθίου δείχνουν την απώλεια λιθίου από μηχανική συγκαταβύθιση, η οποία, όμως, είναι μη υπολογίσιμη, όπως φάνηκε από το **Διάγραμμα 4.4**. Η φάση του γιββσίτη ($\text{Al}(\text{OH})_3$) ευνοείται από την αργή υδρόλυση του αλουμινίου και σε pH χαμηλότερα από 6, ο μπαγερίτης ($\text{Al}(\text{OH})_3$) από την άλλη, σχηματίζεται σε ουδέτερο έως αλκαλικό pH υπό γρήγορη υδρόλυση. Έτσι, στην προκειμένη περίπτωση φαίνεται ότι η φάση αυτή σχηματίστηκε με πολύ γρήγορη κινητική

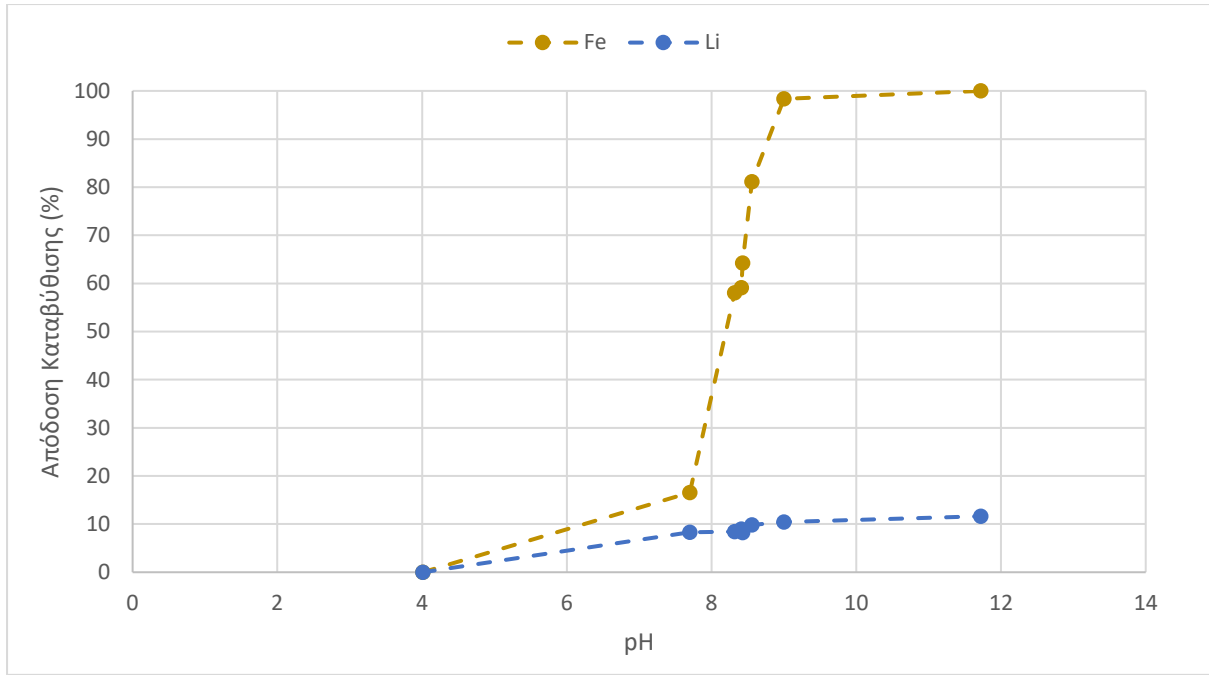
καθώς σχηματίστηκε σε pH μεγαλύτερο του 6. Αυτό, είναι ένα στοιχείο ότι το ιζήμα σχηματίστηκε σχετικά γρήγορα δίχως ορθή ανάπτυξη κρυστάλλων. (Scheinost et al., 2023)

Δοκιμή 3

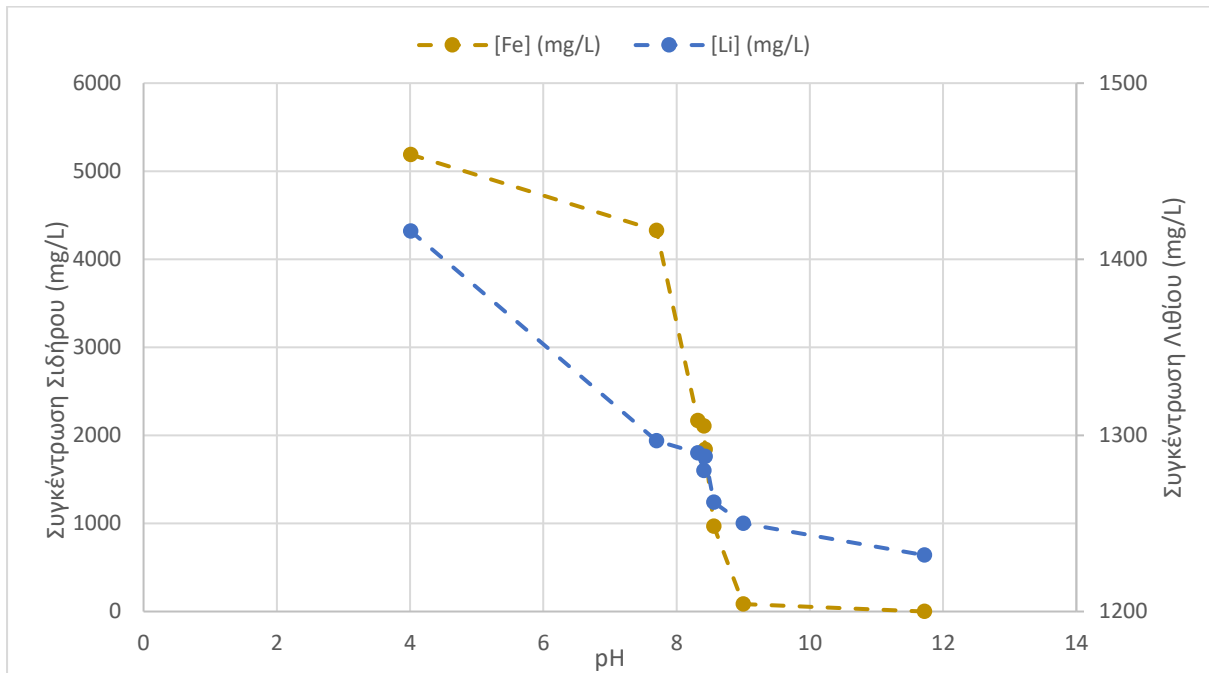
Στον Πίνακα 4.5 παρουσιάζονται τα δεδομένα όπως προέκυψαν έπειτα από την χημική ανάλυση των δειγμάτων μέσω ICP – OES. Το Διάγραμμα 4.5 απεικονίζει το ποσοστό καταβύθισης του σιδήρου συναρτήσει της τιμής pH και το Διάγραμμα 4.6 την μεταβολή της συγκέντρωσής του συναρτήσει των τιμών pH. Επιπλέον στοιχεία για την ορυκτολογική ανάλυση του ιζήματος δίνονται στο Παράρτημα 1, Διάγραμμα 0.3.

Πίνακας 4.5: Πειραματικά δεδομένα Δοκιμής 3

Δοκιμή 3	pH	[Fe] (mg·L ⁻¹)	Ποσοστό Καταβύθισης Fe (%)	[Li] (mg·L ⁻¹)	Ποσοστό Καταβύθισης Li (%)
Δείγμα 0	4,01	5.189	0	1.416	0
Δείγμα 1	7,70	4.327	16,5	1.297	8,3
Δείγμα 2	8,32	2.167	58,0	1.290	8,4
Δείγμα 3	8,41	2.106	59,1	1.280	9,0
Δείγμα 4	8,43	1.841	64,2	1.288	8,3
Δείγμα 5	8,56	967	81,2	1.262	9,9
Δείγμα 6	9,00	85	98,3	1.250	10,5
Δείγμα 7	11,72	0	100	1.232	11,6



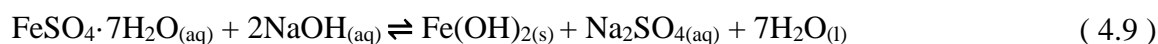
Διάγραμμα 4.5: Ποσοστό καταβύθισης Δοκιμής 3 συναρτήσει του pH



Διάγραμμα 4.6: Επίδραση pH στην συγκέντρωση του σιδήρου και του λιθίου (Δοκιμή 3)

Συζήτηση Αποτελεσμάτων Δοκιμής 3

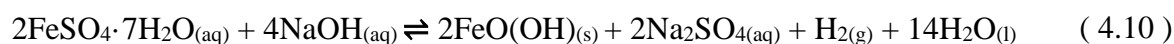
Η καταβύθιση του σιδήρου συμβαίνει επίσης εντός του εύρους που συνιστάται από την θεωρία (pH 9 με 10) και είναι πλήρης. Η συγκαταβύθιση του λιθίου ήταν ίση με 11,6%. Η αντίδραση που περιγράφει την καταβύθιση του υδροξειδίου του δισθενούς σιδήρου είναι:



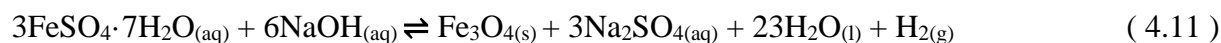
Οπότε το ίζημα αναμένεται να αποτελείται κυρίως από το υδροξείδιο δισθενούς σιδήρου.

Η ανάλυση με XRD έδειξε ως κύριες ορυκτολογικές φάσεις τον λεπιδοκροκίτη ($\text{FeO}(\text{OH})$), το ένυδρο θειικό λίθιο ($\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), τον ένυδρο θειικό σίδηρο (II) ($\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$), το ροζενίτη ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), και το μαγνητίτη (Fe_3O_4).

Η εμφάνιση του ένυδρου θειικού λιθίου αιτιολογεί την απώλεια του λιθίου μέσω της συγκαταβύθισης του με τον σίδηρο, και μαζί με τον ένυδρο θειικό σίδηρο, πιθανότατα αναγνωρίζονται λόγω της μη έκπλυσης του στερεού και της ακόλουθης εξάτμισης του διαλύματος από αυτό. Η ύπαρξη του λεπιδοκροκίτη μπορεί να εξηγηθεί από την παρακάτω αντίδραση όπου υπάρχει έκλυση υδρογόνου κατά την δημιουργία του:



Η δημιουργία του μαγνητίτη δικαιολογείται από την εξής αντίδραση:



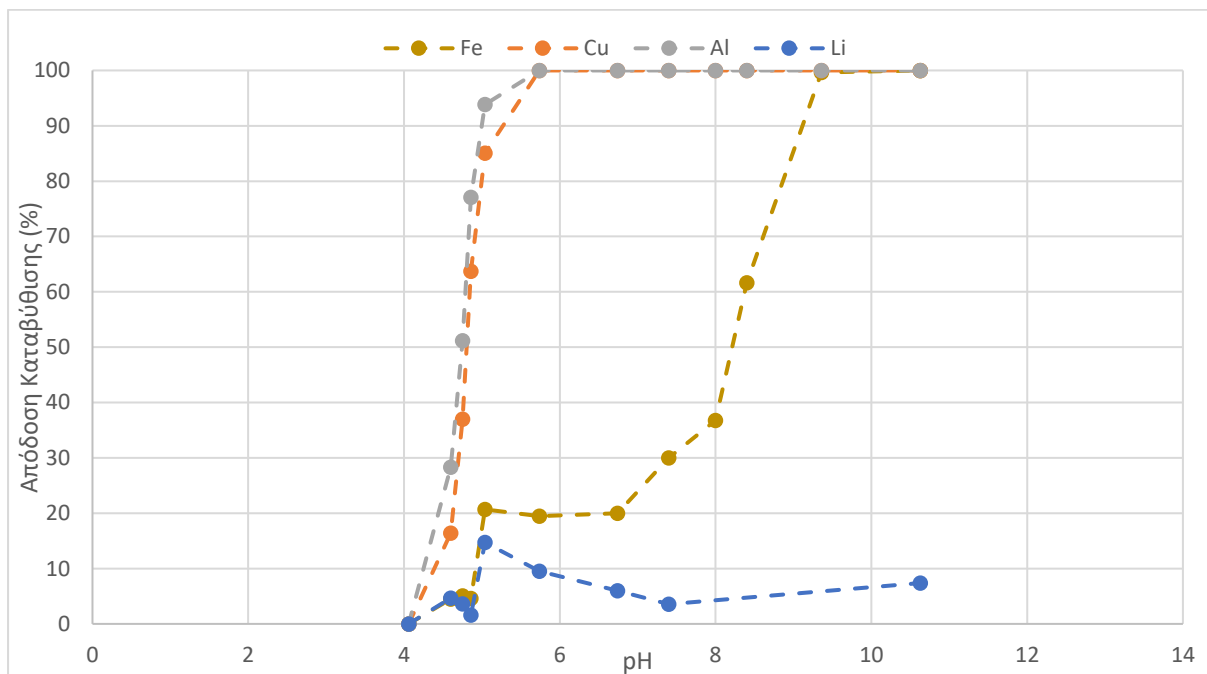
Δοκιμή 4

Στον **Πίνακα 4.6** παρουσιάζονται τα δεδομένα για την δοκιμή 4 όπως προέκυψαν έπειτα από την χημική ανάλυση, και στο **Διάγραμμα 4.7** φαίνεται η πορεία της καταβύθισης κάθε στοιχείου στο συνδυαστικό αυτό συνθετικό διάλυμα και στο **Διάγραμμα 4.8** η μεταβολή της συγκέντρωσης των μετάλλων συναρτήσει των τιμών pH.

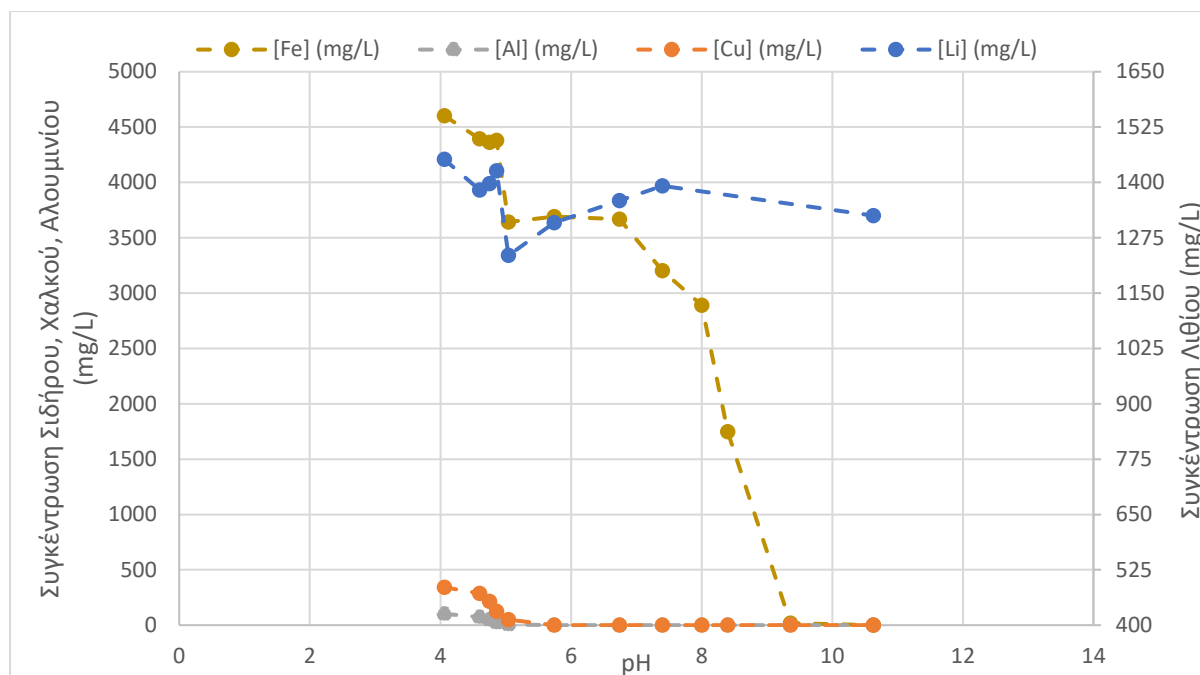
Πίνακας 4.6: Πειραματικά δεδομένα Δοκιμής 4

Δοκιμή 4	pH	[Fe] (mg·L ⁻¹)	[Cu] (mg·L ⁻¹)	[Al] (mg·L ⁻¹)	[Li] (mg·L ⁻¹)	Ποσοστό Καταβύθισης (%)			
						Fe	Cu	Al	Li
Δείγμα 0	4,06	4.602	343	103	1.452	0	0	0	0
Δείγμα 1	4,60	4.393	286	74	1.383	4,47	16,4	28,3	4,68
Δείγμα 2	4,75	4.362	216	50	1.397	5,08	37,0	51,2	3,65
Δείγμα 3	4,86	4.381	124	24	1.426	4,60	63,7	77,1	1,58
Δείγμα 4	5,04	3.641	51	6	1.235	20,7	85,1	93,9	14,70
Δείγμα 5	5,74	3.692	0	0	1.309	19,5	100	100	9,53
Δείγμα 6	6,74	3.667	0	0	1.359	20,0	100	100	6,00
Δείγμα 7	7,40	3.202	0	0	1.392	30,0	100	100	3,58
Δείγμα 8	8,00	2.890	0	0	N.A.	36,8	100	100	N.A.
Δείγμα 9	8,40	1.747	0	0	N.A.	61,7	100	100	N.A.
Δείγμα 10	9,36	17	0	0	N.A.	99,6	100	100	N.A.
Δείγμα 11	10,63	0	0	0	1.325	100	100	100	7,38

*N.A.=Not Analyzed (Δεν υπολογίστηκε)



Διάγραμμα 4.7: Ποσοστό καταβύθισης Δοκιμής 4 συναρτήσει του pH



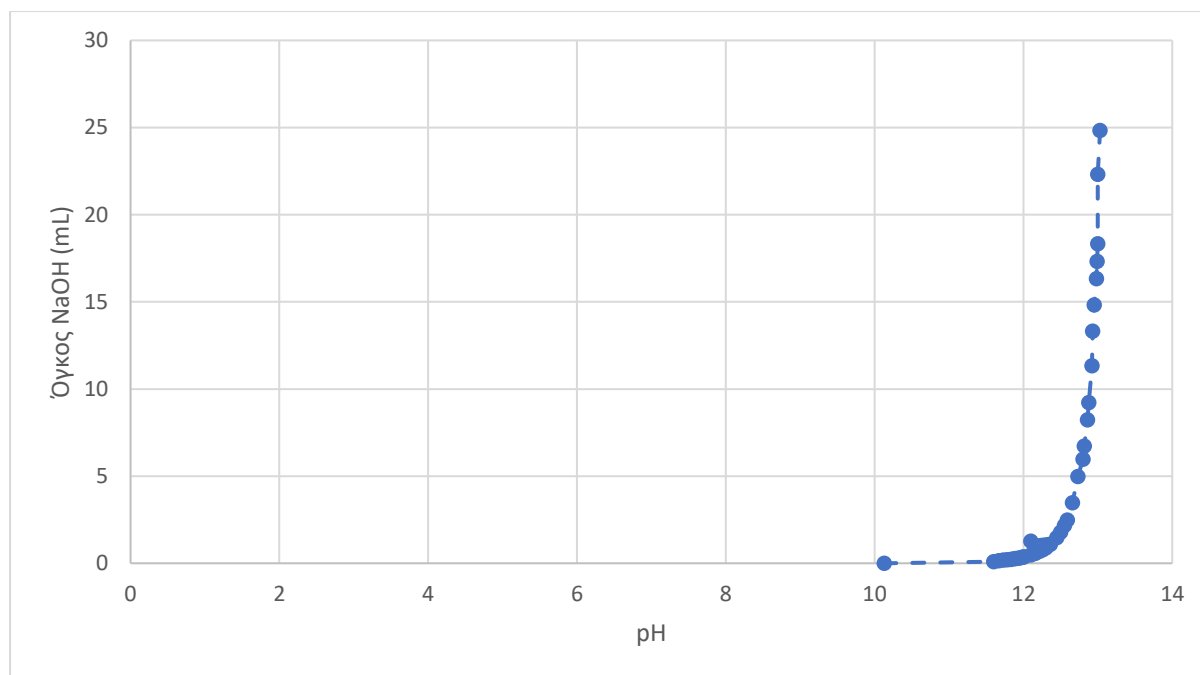
Διάγραμμα 4.8: Επίδραση pH στην συγκέντρωση των μετάλλων (Δοκιμή 4)

Συζήτηση Αποτελεσμάτων Δοκιμής 4

Η απότομη αύξηση της απόδοσης καταβύθισης του δισθενούς σιδήρου και του λιθίου στην τιμή pH 5, οφείλεται στην συγκαταβύθισή τους με τον χαλκό και το αλουμίνιο καθώς όπως φαίνεται σε εκείνη την περιοχή pH καταβυθίστηκαν αυτά τα δύο μέταλλα. Το αλουμίνιο και ο χαλκός καταβυθίστηκαν σε χαμηλότερα pH όπως δείχνουν και τα διαγράμματα Roubaix, και στην συνέχεια ακολουθεί ο σίδηρος. Το αλουμίνιο και ο χαλκός καταβυθίζονται παράλληλα, γεγονός που υποδεικνύει την συγκαταβύθισή τους όταν βρίσκονται μαζί στο διάλυμα. Η καταβύθιση του λιθίου κατά την δοκιμή αυτή έφτασε το 7,4%. Εναλλακτικά, η μείωση της συγκέντρωσης του λιθίου θα μπορούσε να υπολογιστεί μέσω διαλυτοποίησης του ιζήματος και υπολογισμού του περιεχόμενου λιθίου με ICP – OES.

Δοκιμή 5

Στο **Διάγραμμα 4.9** παρουσιάζεται η επίδραση της προσθήκης διαλύματος καυστικής σόδας 10M σε διάλυμα ένυδρου θειικού λιθίου ($1,500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Li}$ σε διάλυμα όγκου 350mL).



Διάγραμμα 4.9: Επίδραση της προστιθέμενης βάσης στο pH του διαλύματος (Δοκιμή 5)

Συζήτηση Αποτελεσμάτων Δοκιμής 5

Το λίθιο όταν διαλύθηκε ως θειικό άλας σε 350 mL με συγκέντρωση λιθίου $1.500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, χωρίς την προσθήκη άλλου άλατος, δεν καταβύθιστηκε. Για την ακρίβεια σύμφωνα με τις αναλυτικές μετρήσεις η καταβύθιση του λιθίου ήταν ίση με 0,25%. Η μέτρηση αυτή μπορεί να οφείλεται στην αραιώση του αρχικού διαλύματος έπειτα από την προσθήκη σχεδόν 25 mL διαλύματος NaOH 10M, οπότε μπορεί να θεωρηθεί ουσιαστικά μηδενική.

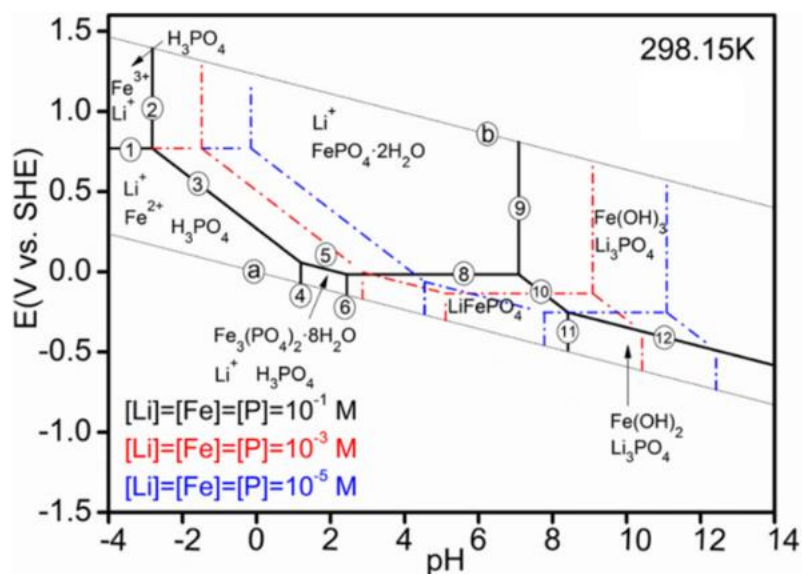
Αυτό βοηθά στην κατανόηση του μηχανισμού καταβύθισης, διότι όταν στο διάλυμα ήταν παρόντα και άλλα θειικά άλατα η καταβύθιση του λιθίου ήταν μεγαλύτερη. Έτσι, οι απώλειες του λιθίου κατά τον καθαρισμό, οφείλονται στην συγκαταβύθιση του λιθίου με τα άλλα μέταλλα και όχι στην δημιουργία υδροξειδίου του λιθίου.

4.6 Δοκιμές Εκχύλισης

4.6.1 Εισαγωγή

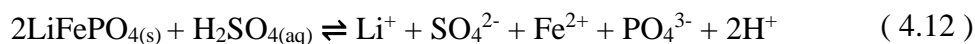
Μετά την ολοκλήρωση των δοκιμών καθαρισμού σε συνθετικά διαλύματα, εξήχθησαν τα πρώτα χρήσιμα συμπεράσματα. Στόχος της περαιτέρω έρευνας, η οποία περιγράφεται στο παρόν κεφάλαιο, ήταν η κατάληξη σε σχετικώς βέλτιστες συνθήκες εκχύλισης πυρολυμένου ενεργού υλικού, ώστε το κυοφορούν διάλυμα να περιέχει όσο το δυνατόν λιγότερο σίδηρο και ταυτόχρονα όσο το δυνατόν περισσότερο λίθιο. Έτσι, κατά το στάδιο του καθαρισμού του κυοφορούντος διαλύματος θα πραγματοποιηθεί η καταβύθιση των εκχυλισμένων μετάλλων με τις μικρότερες δυνατές απώλειες λιθίου. Οι παράμετροι εκχύλισης που εξετάστηκαν ήταν:

1. Συγκέντρωση θεικού οξέος.
2. Συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου.
3. Χρόνος εκχύλισης.
4. Θερμοκρασία εκχύλισης.

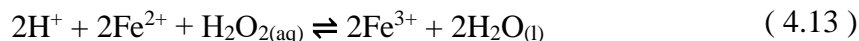


Εικόνα 4.6: Διάγραμμα Pourbaix για το σύστημα $Li - Fe - P - H_2O$ στους $25^\circ C$ ([Vasconcelos et al. 2023](#))

Το μέσο εκχύλισης ήταν το θεικό οξύ (H_2SO_4) σε συνδυασμό με το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) που δρα ως οξειδωτικό μέσο. Κατά την εκχύλιση με θεικό οξύ το περιεχόμενο λίθιο στις μπαταρίες αρχικά μεταφέρεται στην υδατική φάση σύμφωνα με την αντίδραση:



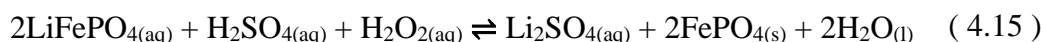
Ο δισθενής σίδηρος αντιδρά με το υπεροξείδιο του υδρογόνου και οξειδώνεται σε τρισθενή σίδηρο:



Έτσι, είναι δυνατή η δημιουργία της φάσης του φωσφορικού σιδήρου:



Η συνολική αντίδραση περιγράφεται από την παρακάτω αντίδραση:



Σύμφωνα με την **Εικόνα 4.6** η περιοχή όπου το λίθιο διαλυτοποιείται και παράλληλα δημιουργείται η φάση του φωσφορικού σιδήρου, βρίσκεται σε όξινα pH (<6) και σε υψηλές τιμές δυναμικού οξειδοαναγωγής (>300mV vs SHE).

4.6.2 Πειραματικός Σχεδιασμός Δοκιμών Εκχύλισης

Στο στάδιο διερεύνησης της εκχύλισης διεξήχθησαν 20 Δοκιμές τα χαρακτηριστικά των οποίων φαίνονται στους **Πίνακες 4.7, 4.8, 4.9** και **4.11**. Η επιλογή των αρχικών σταθερών συγκεντρώσεων του θεικού οξέος και του υπεροξειδίου του υδρογόνου έγινε σύμφωνα με την ήδη υπάρχουσα έρευνα που είχε πραγματοποιηθεί στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας του Ε.Μ.Π..

Να σημειωθεί ότι η δειγματοληψία έγινε με τέτοιο τρόπο και σε όγκους που το σφάλμα της μέτρησης θεωρείται αμελητέο. Οι τιμές δυναμικού οξειδοαναγωγής μετρήθηκαν με ηλεκτρόδιο αναφοράς το αργύρου/χλωριούχου αργύρου και μετατράπηκαν σε τιμές με ηλεκτρόδιο αναφοράς αυτό του υδρογόνου σύμφωνα με την εξίσωση:

$$pE_{\text{SHE}} (\text{mV}) = 197 (\text{mV}) + pE_{\text{Ag/AgCl}} (\text{mV})$$

Διότι, η τιμή του ηλεκτροδίου Ag/AgCl σε σχέση με το ηλεκτρόδιο SHE είναι ίση με +197mV.

Όσον αφορά τις δοκιμές 14 και 15 η ποσότητα του υπεροξειδίου του υδρογόνου προστέθηκε σε 2 στάδια καθώς τόσο μεγάλη ποσότητα δημιουργεί αφρισμό και είναι πιθανή η υπερχειλίση του διαλύματος από το δοχείο. Επίσης, με αυτό τον τρόπο αποφεύγεται η μείωση της επίδρασής του λόγω της εξάτμισής του ή της κατανάλωσής του, αφού εν γένει αποτελεί ένα ασταθές αντιδραστήριο.

Πίνακας 4.7: Πειραματικός σχεδιασμός δοκιμών εκχύλισης προς καθορισμό κατάλληλης συγκέντρωσης H_2SO_4

A/A	Ανακτώμενος Όγκος (L)	H_2SO_4 (M)	H_2O_2 (M)	Δυναμικό Οξειδ/γής (mV vs SHE)
6	0,017	0,2	0,6	N/A*
7	0,017	0,25	0,6	N/A
8	0,017	0,3	0,6	N/A
9	0,017	0,4	0,6	N/A
10	0,017	0,5	0,6	N/A
11	0,015	1,0	0,6	N/A
12	0,016	1,5	0,6	N/A
13	0,016	2,0	0,6	N/A
14	0,016	2,5	0,6	529
15	0,016	3,0	0,6	561

*N/A: Δεν μετρήθηκε

Πίνακας 4.8: Πειραματικός σχεδιασμός δοκιμών εκχύλισης προς καθορισμό κατάλληλης συγκέντρωσης H_2O_2

A/A	Ανακτώμενος Όγκος (L)	H_2SO_4 (M)	H_2O_2 (M)	Δυναμικό Οξειδ/γής (mV vs SHE)
16	0,016	0,25	0,4	500
17	0,018	0,25	0,6	377
18	0,017	0,25	0,8	401
19	0,014	0,25	1,25	489
20	0,016	0,25	2,5	691

Οι δοκιμές εκχύλισης 6 έως 20 πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο του TUBAF χρησιμοποιώντας την διάταξη της **Εικόνας 4.4Γ** και σύμφωνα με τα βήματα που περιγράφονται στο κεφάλαιο 4.4. Οι παράμετροι που είχαν σταθερές τιμές για όλες τις δοκιμές ήταν:

- i. Θερμοκρασία: 60°C
- ii. Διάρκεια εκχύλισης: 120 min
- iii. Ταχύτητα ανάδευσης: 400 rpm
- iv. Λόγος υγρών προς στερεά: 10

v. Συνολικός αρχικός όγκος διαλύματος: 20 mL

Οι συνθήκες αυτές επιλέχθηκαν σύμφωνα με την ήδη υπάρχουσα βιβλιογραφία. ([Li et al., 2017](#))

Ο καθορισμός των συγκεντρώσεων των αντιδραστηρίων ακολουθήθηκε από δοκιμές για τον καθορισμό της διάρκειας αλλά και της θερμοκρασίας εκχύλισης. Τα χαρακτηριστικά των συγκεκριμένων πειραμάτων παρουσιάζονται στον **Πίνακα 4.9**.

Πίνακας 4.9: Πειραματικός σχεδιασμός δοκιμών εκχύλισης προς καθορισμό διάρκειας και θερμοκρασίας

A/A	Διάρκεια/ Δείγμα	Ενεργό Υλικό (Kg)	Συνολικός Όγκος (L)	T (°C)	H ₂ SO ₄ (M)	H ₂ O ₂ (M)	Δυναμικό Οξειδ/γής (mV vs SHE)
21	15'	0,03	0,30	60	0,25	0,5	441
	30'		0,32		0,25	1,0	757
	60'		0,33		0,25	1,5	789
	90'		0,35		0,25	2,0	787
	120'		0,37		0,25	2,5	780
22	15'	0,03	0,30	80	0,25	0,5	427
	30'		0,32		0,25	1,0	641
	60'		0,33		0,25	1,5	644
	90'		0,35		0,25	2,0	650
	120'		0,37		0,25	2,5	668
23	15'	0,03	0,30	25	0,25	0,5	590
	30'		0,32		0,25	1,0	762
	60'		0,33		0,25	1,5	780
	90'		0,35		0,25	2,0	773
	120'		0,37		0,25	2,5	761
24	15'	0,03	0,30	40	0,25	0,5	492
	30'		0,32		0,25	1,0	776
	60'		0,33		0,25	1,5	765
	90'		0,35		0,25	2,0	761
	120'		0,37		0,25	2,5	770

Οι δοκιμές εκχύλισης 21 έως 25 πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο του Ε.Μ.Π. με την διάταξη της **Εικόνας 4.4Δ** και σύμφωνα με τα βήματα που περιγράφονται στο κεφάλαιο 4.4. Η απόδοση εκχύλισης υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την παρακάτω εξίσωση καθώς για πρακτικούς λόγους δεν ήταν δυνατός ο υπολογισμός του ανακτώμενου όγκου μετά από την λήψη κάθε δείγματος.

$$\diamond E_L = \frac{C_{PLS} \times V_0}{m_s \times C_s} \times 100$$

όπου, C_{PLS} η συγκέντρωση του μεταλλικού ιόντος στο κυοφορούν διάλυμα εκχύλισης ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$). V_0 ο αρχικός όγκος του διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε για την εκχύλιση (L), m_s η μάζα του στερεού που εκχυλίζεται (kg) και C_s η συγκέντρωση των μετάλλων στο στερεό πριν από την εκχύλιση ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).

Πίνακας 4.10: Περιοδική προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου για τις δοκιμές 21 έως 24

Χρόνος (min)	H ₂ O ₂ (M)	H ₂ O ₂ (mL)	H ₂ SO ₄ (M)	H ₂ SO ₄ (mL)
0 έως 15	0,5	15,3	0,25	4,1
15 έως 30	1,0	31,3	0,25	4,3
30 έως 60	1,5	48,2	0,25	4,5
60 έως 90	2,0	65,9	0,25	4,7
90 έως 120	2,5	84,6	0,25	4,9

Ο όγκος του H₂O₂ προστίθετο περιοδικά, έπειτα από κάθε δειγματοληψία, σύμφωνα με τον **Πίνακα 4.10**. Η κατάλληλη ποσότητα θεικού οξέος επίσης προστίθετο για την διατήρηση της συγκέντρωσής του στην σταθερή τιμή του 0,25 M, καθόλη την διάρκεια της δοκιμής.

Λαμβάνοντας υπόψιν τα αποτελέσματα των πειραμάτων που περιγράφονται στον **Πίνακα 4.9**, η επόμενη δοκιμή (25) έγινε χρησιμοποιώντας τα χαρακτηριστικά που παρατίθενται στον **Πίνακα 4.11**.

Πίνακας 4.11: Πειραματικός σχεδιασμός δοκιμής εκχύλισης με χρήση των βέλτιστων συνθηκών

A/A	Διάρκεια/ Δείγμα	Ενεργό Υλικό (Kg)	Συνολικός Όγκος (L)	Ανακτώμενος Όγκος (L)	T (°C)	H ₂ SO ₄ (M)	H ₂ O ₂ (M)	Δυναμικό Οξειδ/γής (mV vs SHE)
25	30'	0,0286	0,286	0,280	80	0,25	0,75	N/A
	60'		0,310			0,25	1,5	602

Λόγω έλλειψης υλικού, η μάζα που εκχυλίστηκε κατά την δοκιμή 25 ήταν ελαφρώς μικρότερη ποσότητα από τις προηγούμενες δοκιμές.

Δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε στα 15, 30, 60, 90 και 120 λεπτά από την έναρξη της διαδικασίας.

Η δοκιμή εκχύλισης 25 πραγματοποιήθηκε επίσης στο εργαστήριο του Ε.Μ.Π. με την διάταξη της **Εικόνας 4.4Δ** και σύμφωνα με τα βήματα που περιγράφονται στο κεφάλαιο 4.4. Η προσθήκη του υπεροξειδίου του υδρογόνου έλαβε χώρα, επίσης περιοδικά. Πιο συγκεκριμένα, το βήμα προσθήκης του φαίνεται στον **Πίνακα 4.12**. Δειγματοληψία έγινε μόνο στο πέρας της εκχύλισης.

Πίνακας 4.12: Περιοδική προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου για την δοκιμή 25

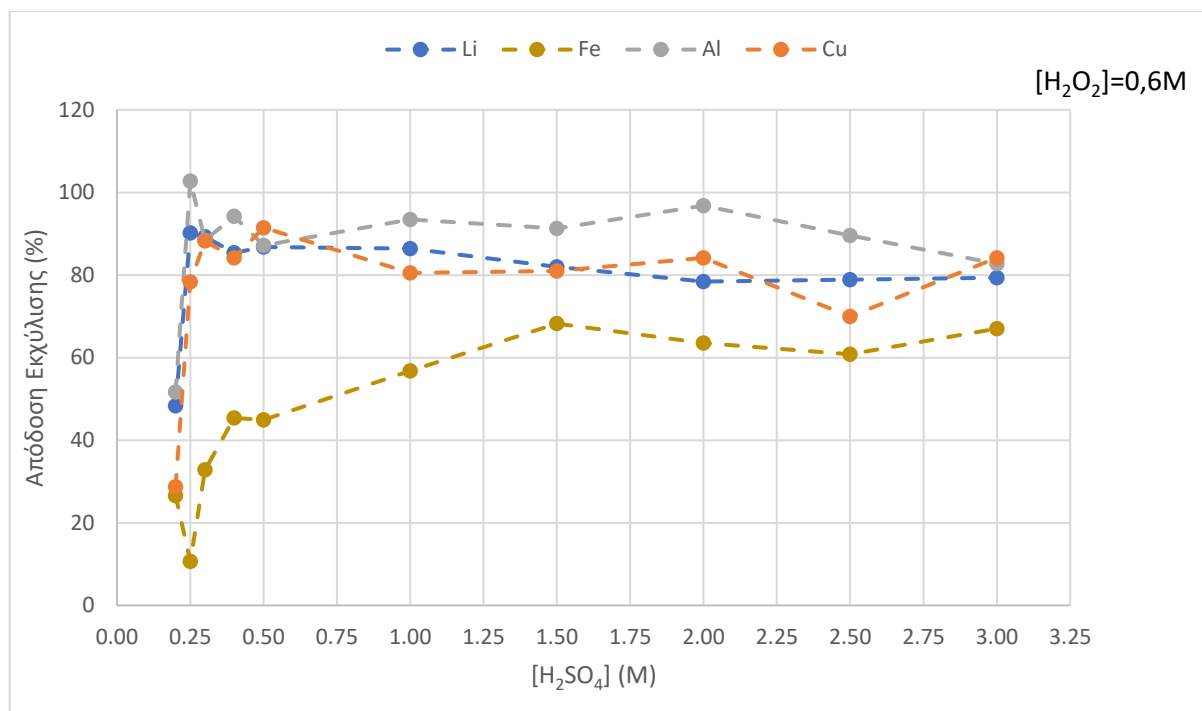
Χρόνος (min)	H ₂ O ₂ (M)	H ₂ O ₂ (mL)	H ₂ SO ₄ (M)	H ₂ SO ₄ (mL)
0 έως 15	0,75	24,7	0,25	3,9
15 έως 30	1,5	48,4	0,25	4,2

Το τελικό pH όλων των κυοφορούντων διαλυμάτων ήταν 1,5, γεγονός λογικό αφού η προστιθέμενη ποσότητα οξέος ήταν πάντοτε η ίδια.

4.6.3 Πειραματικά Αποτελέσματα και Συζήτηση

Δοκιμές 6 – 15

Οι δοκιμές αυτές είχαν ως στόχο την αναγνώριση των ιδανικότερων συγκεντρώσεων των αντιδραστηρίων εκχύλισης. Για κάθε δοκιμή, ζυγίστηκαν και εκχυλίστηκαν περίπου 2 γραμμάρια ενεργού υλικού LFP σε 20 mL διαλύματος εκχύλισης. Στο **Διάγραμμα 4.10** φαίνεται ο βαθμός εκχύλισης του λιθίου, του χαλκού, του αλουμινίου και του σιδήρου, που επιτεύχθηκε κατά τις δοκιμές αυτές.



Διάγραμμα 4.10: Επίδραση της συγκέντρωσης του H_2SO_4 στην απόδοση εκχύλισης Li, Cu, Al και Fe.

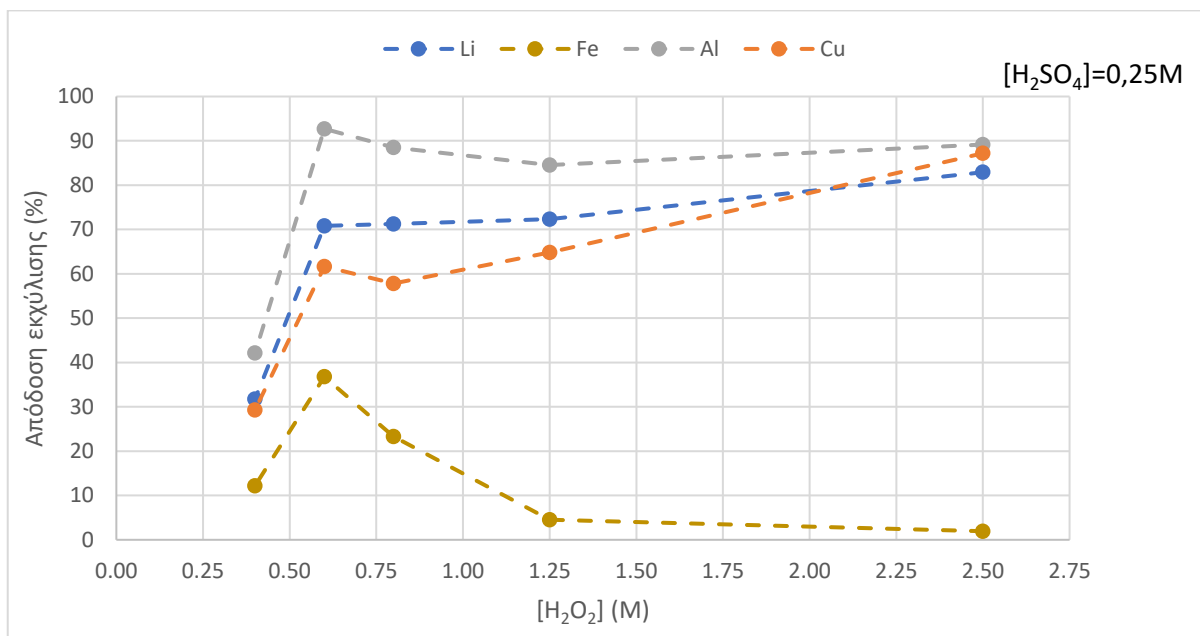
Συζήτηση Αποτελεσμάτων Δοκιμών 6 – 15

Η αιτία για την τιμή απόδοσης εκχύλισης πάνω από 100% για το αλουμίνιο ήταν σφάλματα κατά την χημική ανάλυση και την προετοιμασία των δειγμάτων. Επίσης, τα χονδρομερή τμήματα του αλουμινίου και του χαλκού επηρέασαν την ανάλυση της πρώτης ύλης. Έγινε φανερό ότι για συγκέντρωση θειικού οξέος 0,25 M επιτεύχθηκε η αποδοτικότερη εκχύλιση λιθίου (90%) με την ταυτόχρονη μικρότερη διαλυτοποίηση του σιδήρου (10%). Διαπιστώθηκε, ότι όσο υψηλότερη συγκέντρωση οξέος χρησιμοποιήθηκε, τόσο μεγαλύτερη ήταν η διαλυτοποίηση σιδήρου, γιατί η ποσότητα του υπεροξειδίου του υδρογόνου δεν ήταν αρκετή ώστε να οξειδώσει τον δισθενή σίδηρο σε τρισθενή, ενώ παράλληλα η μεγαλύτερη ποσότητα θειικού οξέος ήταν διαθέσιμη να επαναδιαλυτοποιήσει τον οξειδωμένο σίδηρο.

Η απόδοση εκχύλισης σιδήρου 10% για τιμή συγκέντρωσης θειικού οξέος 0,25 M υπέδειξε ότι είναι επιθυμητή η αύξηση του υπεροξειδίου του υδρογόνου για την περαιτέρω οξείδωση του σιδήρου και την αποφυγή εισχώρησής του στο διάλυμα εκχύλισης.

Δοκιμές 16 – 19

Έπειτα από την διερεύνηση της συγκέντρωσης του θεικού οξέος, διερευνήθηκε μέσω των επόμενων 5 δοκιμών η καταλληλότερη συγκέντρωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου. Στο **Διάγραμμα 4.11** παρουσιάζεται ο βαθμός εκχύλισης του λιθίου, του χαλκού, του αλουμινίου και του σιδήρου, που επιτεύχθηκε κατά τις δοκιμές αυτές.



Διάγραμμα 4.11: Επίδραση της συγκέντρωσης του H₂O₂ στην απόδοση εκχύλισης Li, Cu, Al και Fe

Συζήτηση Αποτελεσμάτων Δοκιμών 16 – 19

Για συγκέντρωση υπεροξειδίου του υδρογόνου 2,5 M επιτυγχάνεται η αποδοτικότερη εκχύλιση λιθίου (83%) με την παράλληλη μικρότερη εκχύλιση σιδήρου (2%). Πράγματι, όπως συζητήθηκε παραπάνω η συγκέντρωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου χρειάστηκε να αυξηθεί για να μειωθεί η ποσότητα του σιδήρου που εισέρχεται στο διάλυμα.

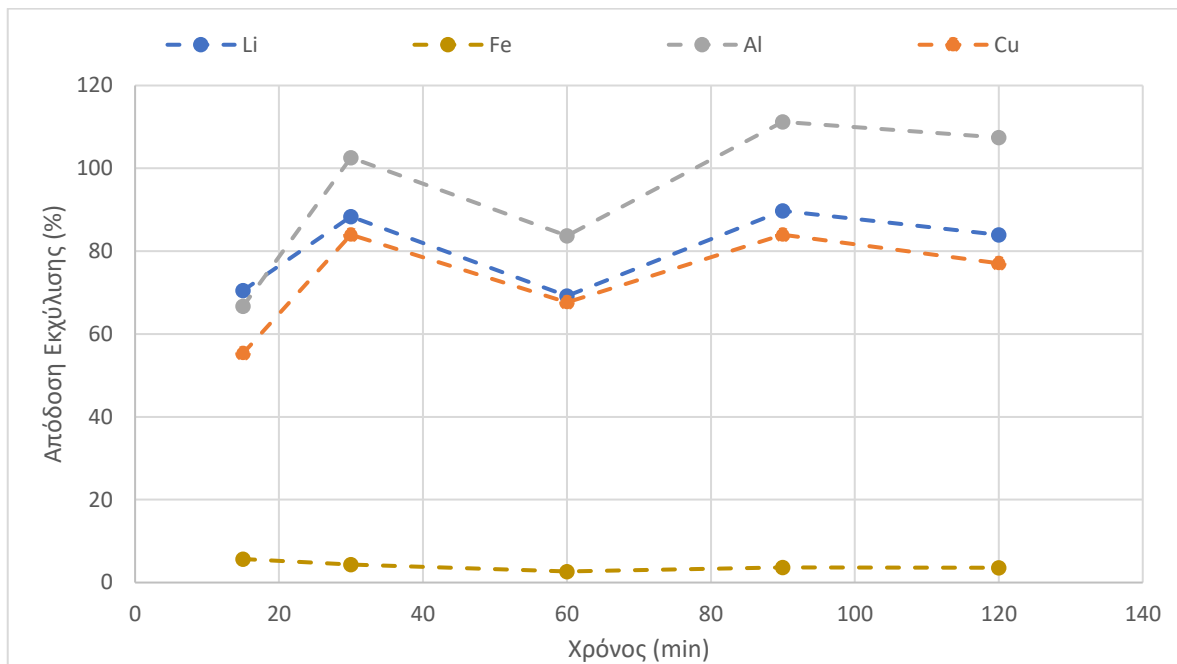
Έτσι, οι συγκεντρώσεις των αντιδραστηρίων που επιλέχθηκαν για την περαιτέρω διερεύνηση της εκχύλισης καθορίστηκαν ως εξής:

- [H₂SO₄] = 0,25 M
- [H₂O₂] = 2,5 M

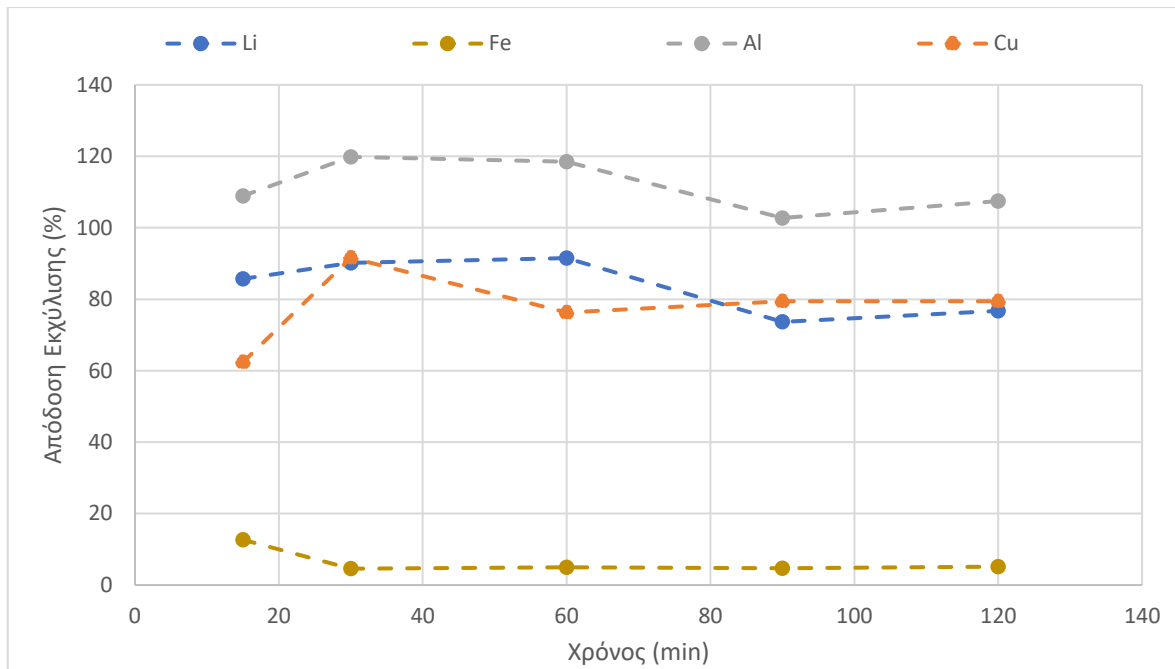
Δοκιμές 21 – 24

Κατά τις δοκιμές 21 έως 24 εξετάστηκε η επίδραση που είχε ο χρόνος και η θερμοκρασία στο ποσοστό εξαγωγής των στοιχείων. Τα αποτελέσματα για τις θερμοκρασίες 25°C, 40°C, 60°C, 80°C είναι ορατά στα **Διαγράμματα 4.12, 4.13, 4.14 και 4.15** αντίστοιχα.

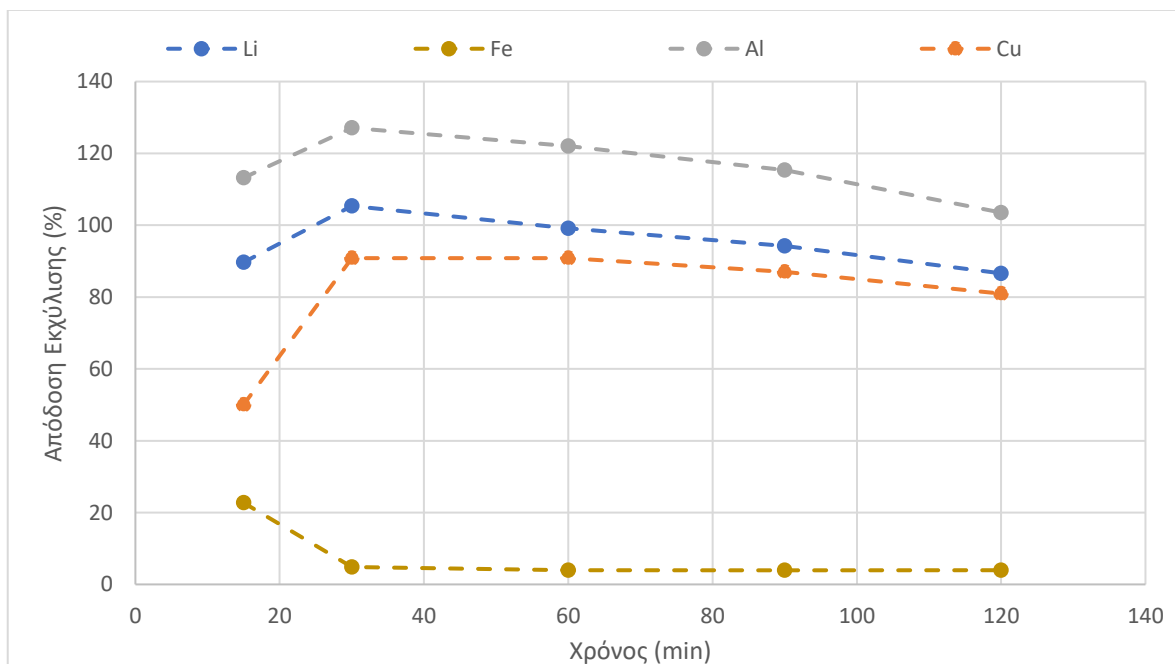
Οι **Εικόνες 0.4, 0.5, 0.6 και 0.7** στο Παράρτημα 1 δείχνουν την ορυκτολογική σύσταση των στερεών υπολειμμάτων κάθε εκχύλισης.



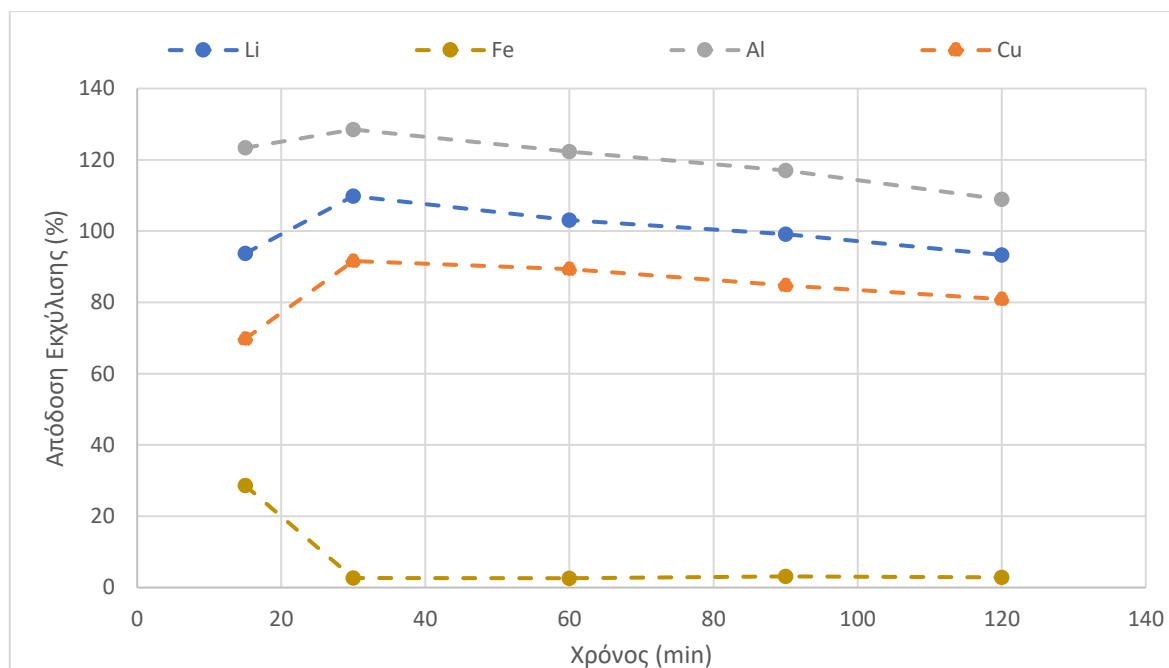
Διάγραμμα 4.12: Απόδοση εκχύλισης στους 25°C (Δοκιμή 23)



Διάγραμμα 4.13: Απόδοση εκχύλισης στους 40°C (Δοκιμή 24)



Διάγραμμα 4.14: Απόδοση εκχύλισης στους 60°C (Δοκιμή 21)



Διάγραμμα 4.15: Απόδοση εκχύλισης στους 80°C (Δοκιμή 22)

Συζήτηση Αποτελεσμάτων Δοκιμών 21 – 24

Από την ανάλυση των δεδομένων και την σύγκριση των διαγραμμάτων προέκυψε ότι οι αποδοτικότερες συνθήκες συναντώνται στα 30 και 60 λεπτά διάρκειας εκχύλισης και στις θερμοκρασίες 60 °C και 80 °C. Η απόδοση εκχύλισης του λιθίου ήταν και στις δύο περιπτώσεις στο 100%, οπότε λόγω της μικρότερης ποσότητας σιδήρου που είχε διαλυτοποιηθεί (2,6%) επιλέχθηκε η θερμοκρασία των 80 °C και η χρονική διάρκεια των 60 λεπτών. Οι υψηλότερες θερμοκρασίες (60 °C, 80 °C) απέδωσαν καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με τις χαμηλότερες (25 °C, 40 °C), λόγω αυξημένης κινητικότητας των μορίων αφού δίδεται στο σύστημα μεγαλύτερη ενέργεια, υπό την μορφή θερμότητας, και λόγω αύξησης του σημείου κορεσμού του.

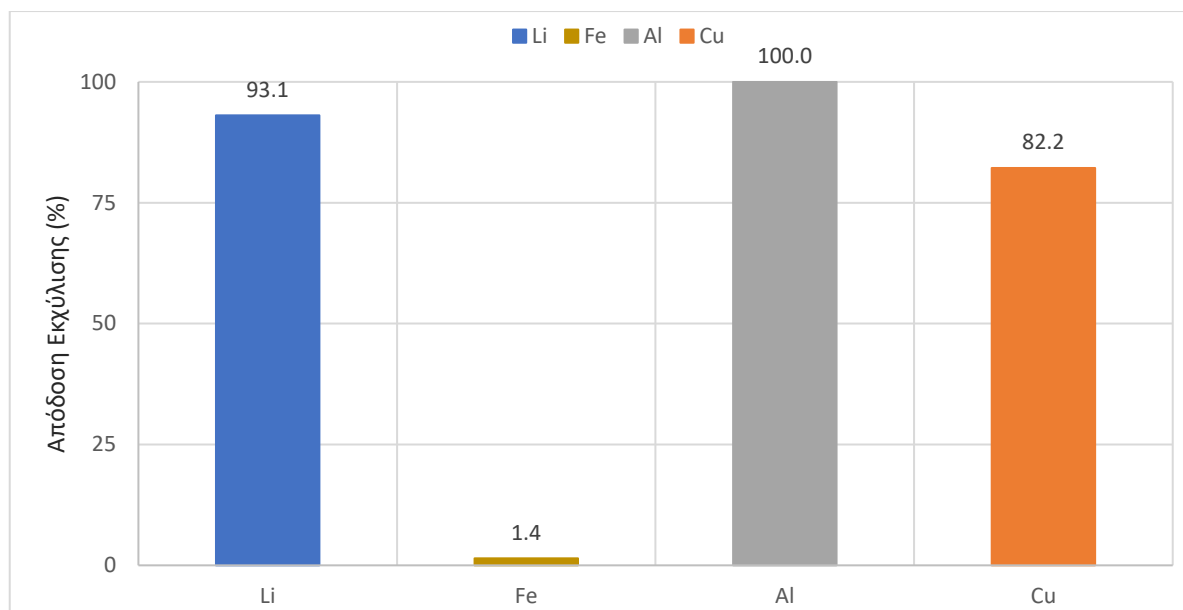
Όσον αφορά τον χρόνο, η διάρκεια 15 λεπτών δεν αρκεί για την απελευθέρωση του λιθίου, ενώ στα 30 και 60 λεπτά παρουσιάζονται εξίσου ικανοποιητικά αποτελέσματα. Στα 90 και στα 120 λεπτά υπάρχει μείωση της εκχύλισης λιθίου και μικρή αύξηση της εκχύλισης σιδήρου. Αυτό, οφείλεται στην εξάτμιση του υπεροξειδίου του υδρογόνου με την πάροδο του χρόνου και την αδυναμία οξείδωσης του δισθενούς σιδήρου. Για την μέτρηση των 60 λεπτών στην δοκιμή 23 η απόδοση της εκχύλισης του λιθίου μειώνεται σημαντικά γεγονός που φαίνεται να οφείλεται σε αναλυτικό σφάλμα.

Γενικότερα, από τα διαγράμματα παρουσιάστηκε μία τάση πλήρους εκχύλισης του αλουμινίου, ενώ παράλληλα, η εκχύλιση του χαλκού ήταν ίση περίπου με το 80% για όλες τις δοκιμές. Λόγω της μικρότερης χρονικής διάρκειας εκχύλισης η συγκέντρωση του υπεροξειδίου του υδρογόνου, επίσης θα μειωθεί από 2,5 M σε 1,5 M, καθώς όπως αναφέρθηκε η προσθήκη του έγινε σταδιακά.

Τα στερεά υπολείμματα πράγματι περιέχουν όλα φωσφορικό σίδηρο (FePO_4), γραφίτη (C), και αλουμίνιο στην μορφή του βερλινίτη ($\text{Al(PO}_4\text{)}$). Θεωρητικά το 100% της ποσότητας του αλουμινίου έχει εκχυλιστεί. Όμως, η εμφάνισή του στο στερεό υπόλειμμα κάνει κατανοητή την παρουσία σφάλματος κατά την ανάλυση του αρχικού υλικού. Αυτό, σημαίνει ότι έχει υπολογιστεί λιγότερη ποσότητα αλουμινίου σε αυτήν που υπάρχει πραγματικά. Η εμφάνιση του γραφίτη στο στερεό υπόλειμμα ήταν αναμενόμενη καθώς με την προσθήκη του υπεροξειδίου του υδρογόνου επιτεύχθηκε η δημιουργία του φωσφορικού σιδήρου, ενώ ο γραφίτης δεν αντιδρά με τα αντιδραστήρια εκχύλισης. Η διαδικασία εκχύλισης λοιπόν, ήταν επιτυχημένη καθώς δεν παρουσιάζονται φάσεις με περιεχόμενο λίθιο στην ανάλυση με XRD, άρα η δομή LiFePO_4 διαχωρίστηκε κατάλληλα σε φωσφορικό σίδηρο και θεικό λίθιο εντός του κυοφορούντος διαλύματος.

Δοκιμή 25

Κατά την δοκιμή 25, διεξήχθη εκχύλιση με τις καταλληλότερες συνθήκες ($[\text{H}_2\text{SO}_4]=0,25$ M, $[\text{H}_2\text{O}_2]=1,5$ M, $T=80$ °C, $t=60$ min) που καθορίστηκαν από τις προηγούμενες δοκιμές. Το **Διάγραμμα 4.16** δείχνει την εξαγωγή του λιθίου, του σιδήρου, του αλουμινίου, και του χαλκού, και η ορυκτολογική σύσταση του στερεού υπολείμματος φαίνεται στην **Εικόνα 0.8** στο Παράρτημα 1.



Διάγραμμα 4.16: Απόδοση εκχύλισης με τις σχετικώς βέλτιστες συνθήκες (Δοκιμή 25)

Συζήτηση Αποτελεσμάτων Δοκιμής 25

Έπειτα από την βελτιστοποίηση των συνθηκών η εκχύλιση απεδείχθη αποτελεσματική καθώς εκχυλίζεται το 93% του λιθίου, ενώ ταυτόχρονα, μόλις το 1,45% του σιδήρου διαλυτοποιείται. Με την περαιτέρω βελτιστοποίηση των συνθηκών, λοιπόν, έγινε εφικτή η αύξηση του ποσοστού του λιθίου που ελευθερώνεται, από 83% σε 93% και η μείωση του αντίστοιχου ποσοστού του σιδήρου από 2% σε 1,45%. Στο στερεό υπόλειμμα της εκχύλισης αυτής ανιχνεύονται, όπως και στις δοκιμές 21 έως 24, φωσφορικός σίδηρος (FePO_4), γραφίτης (C), και αλουμίνιο στην μορφή του βερλινίτη ($\text{Al(PO}_4\text{)}$).

4.7 Δοκιμή Καθαρισμού Κυοφορούντος Διαλύματος

4.7.1 Εισαγωγή

Μετά την ολοκλήρωση των δοκιμών εκχύλισης και της βελτιστοποίησης των συνθηκών, εξήχθησαν χρήσιμα δεδομένα για την μετάβαση στο επόμενο στάδιο του καθαρισμού με όσο το δυνατόν λιγότερες προσμίξεις στο κυοφορούν διάλυμα. Το τελευταίο στάδιο της έρευνας, ήταν ο καθαρισμός του κυοφορούντος διαλύματος που προκύπτει από την εκχύλιση με τις σχετικώς βέλτιστες αυτές συνθήκες. Η δοκιμή 26 πραγματοποιήθηκε με την σειρά βημάτων που περιγράφονται στο κεφάλαιο 4.4 και με χρήση της διάταξης που φαίνεται στην **Εικόνα 4.4B**. Εφαρμόστηκε ταχύτητα ανάδευσης 350 rpm και θερμοκρασία δωματίου.

Η εξίσωση σύμφωνα με την οποία υπολογίστηκε ο βαθμός καταβύθισης είναι η ίδια που αναφέρεται στο Κεφάλαιο 4.1.

4.7.2 Πειραματικός Σχεδιασμός Δοκιμής Καθαρισμού Κυοφορούντος Διαλύματος
 Πραγματοποιήθηκε μία εργαστηριακή δοκιμή που αφορούσε τον καθαρισμό του κυοφορούντος διαλύματος (Δοκιμή 26) και αποτελούσε την συνέχεια της δοκιμής εκχύλισης υπ' αριθμόν 25. Οι τιμές των αρχικών συγκεντρώσεων του διαλύματος ισούνταν με τις συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν κατά στο πέρας της δοκιμής 25. Ο καθαρισμός διεξάχθηκε με σταδιακή προσθήκη διαλύματος καυστικού νατρίου 10M. Τα πειραματικά δεδομένα της δοκιμής 26 παρουσιάζονται στον **Πίνακα 4.13**.

Πίνακας 4.13: Πειραματικός Σχεδιασμός Δοκιμής Καθαρισμού Πραγματικού Κυοφορούντος Διαλύματος

A/A	Αρχική Συγκέντρωση (mg·L ⁻¹)				Όγκος NaOH 10M (mL)	Αρχικό pH	Τελικό pH	Ποσοστό καταβύθισης (%)			
	Li	Fe	Al	Cu				Li	Fe	Al	Cu
26	2.130	281	568	1.100	7,5	1,49	10,06	5,9	100	99,98	100

Η συγκέντρωση του σιδήρου φαίνεται ότι ήταν μικρότερη από αυτή που δοκιμάστηκε κατά την παραγωγή των συνθετικών διαλυμάτων στο Κεφάλαιο 4.5, ενώ οι συγκεντρώσεις του αλουμινίου και του χαλκού υψηλότερες. Αυτό υποδεικνύει την βελτίωση των δοκιμών εκχύλισης σε σχέση με την εκχύλιση σιδήρου, συγκριτικά με την έρευνα που είχε διεξαχθεί στο εργαστήριο του TUBAF. Κατά την έρευνα που είχε διεξαχθεί στο ίδρυμα είχε χρησιμοποιηθεί ενεργό υλικό κοκκομετρίας <71μm. Άρα, είναι κατανοητή η επίδραση του κλάσματος κόκκων στην ομοιογένεια του δείγματος, καθώς τα χονδρομερή κομμάτια χαλκού και αλουμινίου, που παρουσιάστηκαν στην παρούσα έρευνα, το καθιστούν πιο ανομοιογενές.

Η τελική τιμή pH κρίθηκε στην τιμή 10, σύμφωνα με τα δεδομένα που συλλέχθηκαν από τις δοκιμές καθαρισμού στα συνθετικά διαλύματα και από τα διαγράμματα Pourbaix που ήταν διαθέσιμα στην βιβλιογραφία, καθώς δεν είχε επιτευχθεί στο βήμα της εκχύλισης η ολική εξάλειψη του σιδήρου από το κυοφορούν διάλυμα.

4.7.3 Πειραματικά Αποτελέσματα και Συζήτηση

Δοκιμή 26

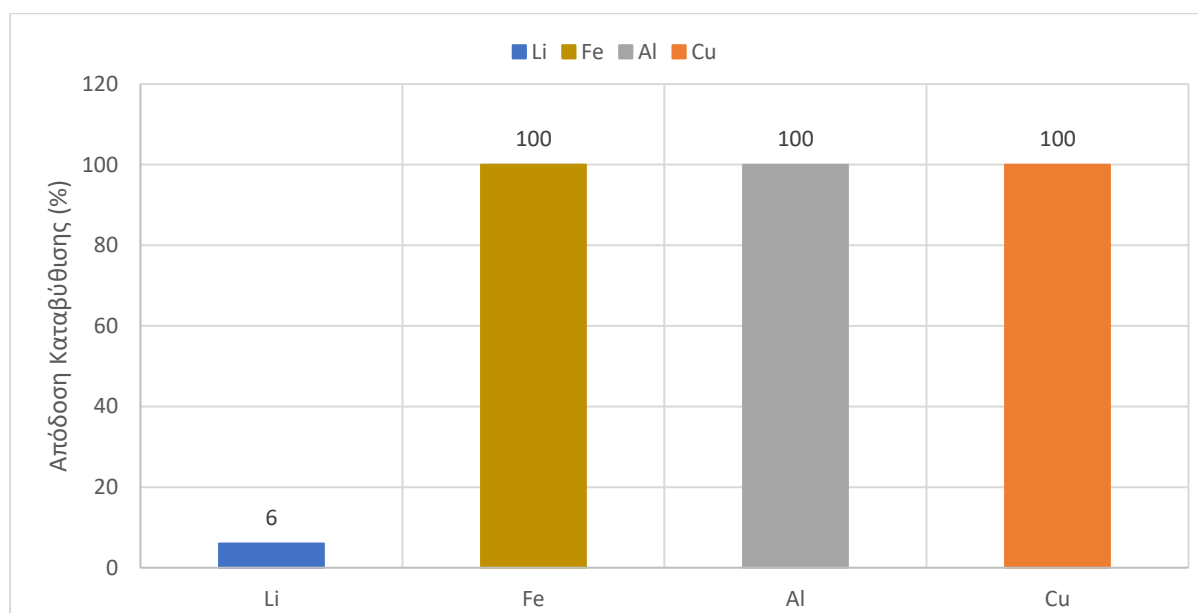
Κατά την πειραματική δοκιμή 26 συλλέχθηκε το κυοφορούν διάλυμα που προέκυψε από την δοκιμή 25 και αφέθηκε να φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου. Στην συνέχεια, διεξάχθηκε ο καθαρισμός του διαλύματος με σταδιακή προσθήκη διαλύματος καυστικής σόδας 10M. Ο Πίνακας 4.14 δείχνει την συγκέντρωση των μετάλλων πριν και μετά το πέρας του καθαρισμού. Τα ποσοστά καταβύθισης των μετάλλων κατά την δοκιμή 26 παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 4.17. Κατά τον καθαρισμό σχηματίστηκε πράσινο-γαλάζιο ίζημα που πιθανότατα οφείλεται στον περιεχόμενο σε αυτό σίδηρο και χαλκό. Το ίζημα παρατίθεται στην Εικόνα 4.7, ενώ η ορυκτολογική του ανάλυση με XRD φαίνεται στην Εικόνα 0.9 στο Παράρτημα 1.

Πίνακας 4.14: Συγκέντρωση των μετάλλων πριν και μετά τον καθαρισμό

Δοκιμή 26	pH	[Li] (mg·L ⁻¹)	[Fe] (mg·L ⁻¹)	[Al] (mg·L ⁻¹)	[Cu] (mg·L ⁻¹)
Αρχικά	1,49	2.130	281	568	1.100
Τελικά	10,06	1.950	0	0,12	0



Εικόνα 4.7: Το ίζημα που προέκυψε από τον καθαρισμό του κυοφορούντος διαλύματος



Διάγραμμα 4.17: Ποσοστό καταβύθισης κατά την διαδικασία του καθαρισμού (Δοκιμή 26)

Συζήτηση αποτελεσμάτων Δοκιμής 26

Ο σίδηρος μαζί με τον χαλκό και το αλουμίνιο ήταν δυνατό, όπως υπέδειξαν και οι δοκιμές καθαρισμού των συνθετικών διαλυμάτων, να απομακρυνθούν από το διάλυμα μέσω χημικής καταβύθισης, με έλεγχο της τιμής του pH. Κατά τον καθαρισμό του πραγματικού κυοφορούντος διαλύματος, παρατηρήθηκε μικρότερη απώλεια λιθίου συγκριτικά με τον καθαρισμό των συνθετικών διαλυμάτων, κατά την διάρκεια των οποίων, η αντίστοιχη απώλεια, ήταν πάνω από 6%. Η απώλεια αυτή, όπως και κατά τις προκαταρκτικές δοκιμές, πιθανώς να οφείλεται στην ενθυλάκωση του κυοφορούντος διαλύματος στο ίζημα το οποίο σχηματίστηκε κατά τον καθαρισμό και στην συγκαταβύθιση του λιθίου από τις άλλες προσμίξεις.

Το ίζημα αυτό, σύμφωνα με την ορυκτολογική του σύσταση, αποτελούνταν από υδροξείδιο του λιθίου (LiOH) που όμως όπως δείχθηκε κατά την διερεύνηση των συνθετικών διαλυμάτων η δημιουργία του είναι σχετικά δύσκολη. Θεϊκό νάτριο – λίθιο (NaLi(SO₄)) οφείλεται στην αντικατάσταση ενός ιόντος λιθίου στο πλέγμα του θεϊκού λιθίου από ένα νατρίου και την μηχανική συγκαταβύθισή του με το ίζημα. Η επερχόμενη ξήρανση του στερεού επέφερε την εξάτμιση του διαλύματος και την παραμονή του NaLi(SO₄) στο στερεό. Ο κρυόλιθος (Na₃Al₂(LiF₄)₃), πιθανώς να οφείλεται σε ίχνη φθορίου που δεν απομακρύνθηκαν κατά την πυρόλυση του αρχικού υλικού. Η αναμενόμενη εμφάνιση

υδροξειδίων του χαλκού, αλουμινίου και σιδήρου δεν είναι ορατή. Αυτό πιθανώς οφείλεται στον τρόπο κρυστάλλωσης των φάσεων αυτών, καθώς αυτή έγινε βίαια, καταλήγοντας σε άμορφο ίζημα. Αυτό δικαιολογείται και από την εμφάνιση του μπαγερίτη στο ίζημα της δοκιμής 2, ο οποίος όπως αναφέρθηκε κρυσταλλώνεται αρκετά γρήγορα. Έτσι, είναι δύσκολη η ανίχνευσή τους από την μέθοδο XRD. Για την ακριβή αξιολόγηση των δεδομένων προτείνεται η διαλυτοποίηση του στερεού και η χημική του ανάλυση ώστε να διαπιστωθεί η παρουσία του φθορίου.

Τελικά, οι συνολικές απώλειες λιθίου κατά τις διεργασίες εκχύλισης και καθαρισμού ισούνται με 13% καθώς η θεωρητική αρχική συγκέντρωση του λιθίου στην πρώτη ύλη ήταν ίση με $2.240 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Στην συνέχεια, η απόδοση της εκχύλισης ήταν ίση με 93%, που σημαίνει ότι στο κυοφορούν διάλυμα εισήλθαν $2.130 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Τέλος, κατά τον καθαρισμό συγκαταβυθίστηκε το 6% του λιθίου, δηλαδή στο τελικό διάλυμα υπήρχαν $1.950 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Άρα, η συνολική απώλεια λιθίου είναι:

$$\frac{1.950 - 2.240}{2.240} \times 100 = -13\%$$

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΕΡΕΥΝΑ

5.1 Γενικά Συμπεράσματα

Το ενεργό υλικό από τις πρώτες διαδικασίες τεμαχισμού και άλεσης περιέχει θραύσματα των συλλεκτών ρεύματος, έτσι απαιτείται περαιτέρω επεξεργασία και υψηλότερα κόστη για την απαλλαγή από τα υλικά αυτά (αλουμίνιο και χαλκός). Το επίπεδο προσμίξεων θα μπορούσε να μειωθεί εάν τα συστατικά διαχωρίζονταν πλήρως στα αρχικά στάδια, αλλά αυτό δεν έχει αποτελέσει αντικείμενο πολλών ερευνών μέχρι σήμερα. Εκτός αυτού, η χημική ανάλυση του αρχικού υλικού μπορεί να παρουσιάσει ανακριβή αποτελέσματα λόγω των χονδρομερών περιεχόμενων μετάλλων, και κατ' επέκταση της ανομοιογένειας της πρώτης ύλης.

Σύμφωνα με την ανάλυση των δεδομένων από τις πειραματικές δοκιμές εκχύλισης, οι σχετικές βέλτιστες συνθήκες έπειτα από βελτιστοποίηση της διαδικασίας ήταν $[H_2O_2]=1,5M$, $[H_2SO_4]=0,25M$, $T=80^\circ C$, $t=60min$ και με τη χρήση τους ήταν δυνατή η εκχύλιση του 93% του Li και μόνο του 1,4% του Fe, ενώ ο Cu και το Al εκχυλίζονται 80% και 100% αντίστοιχα.

Σύμφωνα με την ανάλυση των δεδομένων από τις πειραματικές δοκιμές καθαρισμού, προέκυψε ότι με την ύπαρξη σιδήρου στο διάλυμα οι απώλειες λιθίου ήταν οι μεγαλύτερες. Εν γένει, η πλήρης απομάκρυνση των μεταλλικών προσμίξεων (Cu, Al, Fe) ήταν δυνατή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, με καθαρισμό του διαλύματος μέσω της χημικής καταβύθισης ελέγχοντας την τιμή του pH. Η ύπαρξη δισθενούς σιδήρου στο διάλυμα έθεσε το επιθυμητό τελικό pH περίπου στην τιμή 10. Με αυτόν τον τρόπο, ήταν δυνατή η καταβύθιση των μετάλλων σε ένα βήμα. Ο σίδηρος αποτελούσε ανεπιθύμητη πρόσμιξη εντός του διαλύματος καθώς έτσι, το τελικό υλικό θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή ηλεκτροδίων μπαταριών οποιαδήποτε χημικής σύστασης. Ιδιαίτερη προσοχή έπρεπε να δοθεί στην απομάκρυνση του χαλκού από το διάλυμα, διότι η παρουσία του στο πρόδρομο υλικό θα επηρέαζε τελικά την ηλεκτροχημική απόδοση του ανακυκλωμένου στοιχείου, ακόμα και σε πολύ μικρή περιεκτικότητα. ([Chen et al., 2020](#))

Το ίζημα που δημιουργήθηκε κατά τον καθαρισμό αποτελούνταν κυρίως από κρυόλιθο γεγονός που οφείλεται στην ύπαρξη υπολειμμάτων φθορίου στο αρχικό υλικό, λόγω της ατελούς απομάκρυνσής του κατά την διαδικασία της πυρόλυσης.

Οι απώλειες λιθίου εμφανίστηκαν στην ίδια περιοχή pH στην οποία καταβυθίστηκαν οι μεταλλικές προσμίξεις. Άρα, η μείωση της συγκέντρωσης του λιθίου οφείλεται στην μηχανική συγκαταβύθισή του με τις προσμίξεις, καθώς όταν αυτό ήταν μόνο του στο διάλυμα η μείωση της συγκέντρωσής του, με την άνοδο του pH, ήταν ουσιαστικά μηδενική.

Οι τιμές πλήρους καταβύθισης των μετάλλων, όπως υποτέθηκε, βρίσκονταν πράγματι αρκετά κοντά στις θεωρητικές τιμές, όπως εκείνες δίνονται από τα διαγράμματα Pourbaix. Το αλουμίνιο καταβυθίζεται περίπου στο pH=6, ο χαλκός κοντά στο 8 και ο σίδηρος περίπου στο 9.

Τέλος, ο καθαρισμός του μεταλλοφόρου διαλύματος το οποίο προήλθε από την εν λόγω εκχύλιση πραγματοποιήθηκε με απώλειες Li μόνο 6%, και παράλληλη απομάκρυνση όλων των μεταλλικών προσμίξεων. Η συνολική απώλεια του λιθίου κατά την διεργασία ανήλθε στο 13%. Σε αντίθεση με τις αναφορές στην υπάρχουσα βιβλιογραφία, η παρούσα έρευνα κατέδειξε μειωμένο επίπεδο απώλειας λιθίου. ([Marcinov et al., 2023](#))

5.2 Προτάσεις για Περαιτέρω Έρευνα

Εναλλακτικά, για την διαδικασία του καθαρισμού προτείνεται η χρήση υδροξειδίου του ασβεστίου ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ως παράγοντας καταβύθισης όπου σύμφωνα με τη διαθέσιμη βιβλιογραφία προβλέπεται ο σχηματισμός γύψου ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ή ανυδρίτη (CaSO_4). Η χρήση στερεών αντιδραστηρίων ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH), ώστε να μειωθεί η μεταβολή του όγκου του διαλύματος. Η προσθήκη φυτρών του ιζήματος μεικτών υδροξειδίων ($\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$) που προκύπτει από τον καθαρισμό, επίσης θα μπορούσε να βοηθήσει την διαδικασία, καθώς με αυτόν τον τρόπο η κρυσταλλοποίηση του ιζήματος ξεκινά με την ανάπτυξη των κρυστάλλων στην διεπιφάνεια των φυτρών και όχι με την δημιουργία πυρήνων. Συνιστάται επίσης, η έκπλυση του ιζήματος που προκύπτει για την ανάκτηση περισσότερου λιθίου, καθώς το διάλυμα ενθυλακώνεται εντός του ιζήματος.

Όσον αφορά την διεργασία της εκχύλισης, συνιστάται η περαιτέρω βελτιστοποίηση των παραμέτρων με τη χρήση στατιστικού μοντέλου ανάλυσης και η διερεύνηση της επίδρασης του λόγου στερεών – υγρών και της ταχύτητας ανάδευσης στην απόδοση της εκχύλισης. Με εκτενέστερη μελέτη των παραμέτρων, θα είναι δυνατή η εκχύλιση του 97% του λιθίου κατά την διεργασία, όπως περιγράφεται από το πρόγραμμα «ReLiFe».

Μια φυσική εξέλιξη αυτής της έρευνας είναι η διερεύνηση του τελικού σταδίου της υδρομεταλλουργικής επεξεργασίας του ενεργού υλικού, της καταβύθισης δηλαδή του ανθρακικού λιθίου με την προσθήκη ανθρακικού νατρίου στο καθαρισμένο κυοφορούν

διάλυμα. Έτσι, θα γίνει εφικτός ο υπολογισμός της απώλειας λιθίου για τα βήματα της εκχύλισης, του καθαρισμού και της καταβύθισης συνολικά.

Περαιτέρω έρευνα θα μπορούσε να αξιολογήσει την οικονομική βιωσιμότητα του διαγράμματος ροής της ανακύκλωσης μπαταριών LFP, με την εισαγωγή σε αυτό του σταδίου του καθαρισμού. Η σχέση κόστους – αποτελεσματικότητας και των ενδεχόμενων κερδών από την ανακύκλωση των υλικών θα πρέπει να αναλυθούν ώστε να εφαρμοστεί η διεργασία σε μεγαλύτερη κλίμακα.

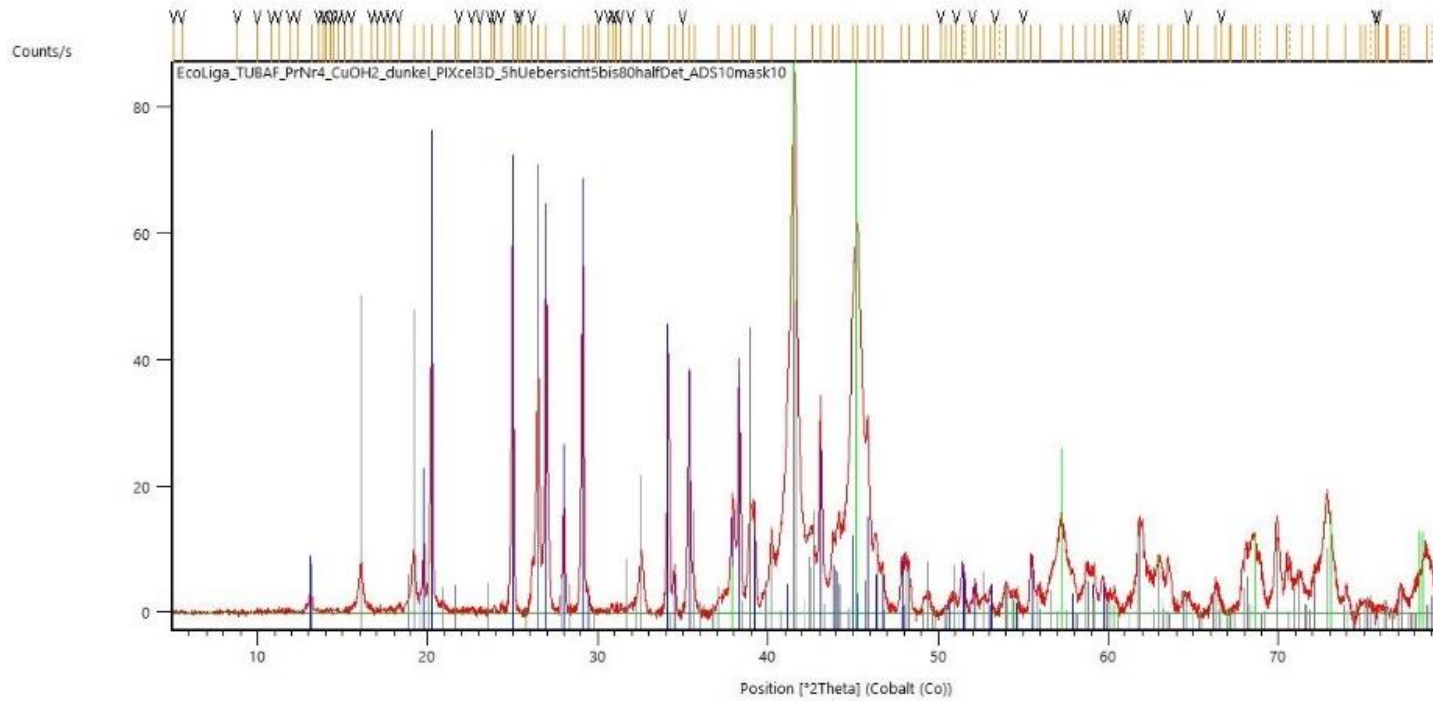
Η διεργασία φαίνεται να είναι περιβαλλοντικά φιλική. Όμως σε μεγαλύτερες κλίμακες η παραγωγή υγρών και στερεών αποβλήτων αποτελούν ενδεχόμενα προβλήματα προς αντιμετώπιση. Έτσι, το περιβαλλοντικό αντίκτυπο της διεργασίας καθώς και τρόποι αξιοποίησης του τελικού διαλύματος έπειτα από το βήμα της καταβύθισης του ανθρακικού λιθίου και των ιζημάτων θα αποτελούσε ένα ενδιαφέρον πεδίο έρευνας. Το τελικό διάλυμα αποτελείται από θειικό νάτριο (Na_2SO_4).

Έχουν διερευνηθεί τρόποι αξιοποίησης διαλυμάτων Na_2SO_4 με μερικές ενδιαφέρουσες λύσεις να αναφέρονται παρακάτω. Η μετατροπή του σε θειικό κάλιο (K_2SO_4) μέσω Ηλεκτρο – Διαλυτικής Μετάθεσης (Electro – Diallytic Metathesis), αν και αποτελεσματική με καθαρότητα που υπερβαίνει το 95%, απαιτεί περαιτέρω ενδεδειγμένη οικονομική αξιολόγηση των σχετικών κινδύνων. Η επαναχρησιμοποίηση του διαλύματος, εάν αυτό δεν περιέχει άλλες προσμίξεις, στην βιομηχανία χάλυβα είναι ενδιαφέρουσα, αλλά στερείται ολοκληρωμένης έρευνας. Η κρυστάλλωση με μεμβράνες (membrane crystallization) αποδίδει καθαρό νερό και κρυστάλλους Na_2SO_4 (θENAΡΔΙΤΗΣ) με απόδοση $100 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Προβληματισμοί προκύπτουν όμως, λόγω της μεγάλης απαιτούμενης επιφάνειας. Η ευτηκτική κρυστάλλωση με ψύξη (eutectic freeze crystallization), που έχει μελετηθεί εκτενώς σε εργαστηριακή κλίμακα, είναι λιγότερο αποδοτική για το Na_2SO_4 . Η μετατροπή του, όμως, σε διαλύματα προς χρήση σε στάδια της διεργασίας, μέσω ηλεκτροδιάλυσης με διπολική μεμβράνη (bipolar membrane electro – dialysis), είναι πιο βιώσιμη. Η μέθοδος αυτή έχει επιδειχθεί από την VTT σε πιλοτική κλίμακα και σχεδιάζεται η βιομηχανοποίησή της μέσω του προγράμματος CREDIT. Λαμβάνοντας υπόψη την οικονομική εφικτότητα και την απαιτούμενη επιφάνεια της μεμβράνης, η ηλεκτροδιάλυση με διπολική μεμβράνη φαίνεται πιο κατάλληλη για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων Na_2SO_4 . ([Hildén et al., 2000](#); [Jawad et al., 2011](#); [Kroupa et al., 2014](#); [Li et al., 2016](#); [Bouchrit et al., 2017](#); [Hasan et al., 2017](#))

Εκτός αυτού, η χρησιμοποίηση ανακτημένου υλικού για παραγωγή στοιχείων αν και συναντάται στην βιβλιογραφία είναι ένα ενδιαφέρον και κρίσιμο πεδίο καθώς αποτελεί τον απώτερο στόχο των διεργασιών ανακύκλωσης.

Στο πλαίσιο της παρούσας έρευνας, προτείνεται να ενσωματωθεί η μέθοδος της χημικής καταβύθισης ως ένα επιπρόσθετο στάδιο καθαρισμού στο διάγραμμα ροής του προγράμματος ReLiFe (βλ. [Εικόνα 1.1](#)). Δεδομένου ότι ο χαλκός αποτελεί σημαντική ακαθαρσία στο τελικό υλικό που χρησιμοποιείται για την κατασκευή ηλεκτροδίων, και εφόσον μπορεί να απομακρυνθεί πλήρως με τη μέθοδο που παρουσιάστηκε, δεν είναι απαραίτητο να εξεταστούν άλλες προσεγγίσεις, όπως η χρήση της μεθόδου Solvent Extraction. Αυτό διότι γενικότερα η τελευταία είναι μία διαδικασία που ενέχει υψηλότερο λειτουργικό κόστος και κόστος αντιδραστηρίων.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1



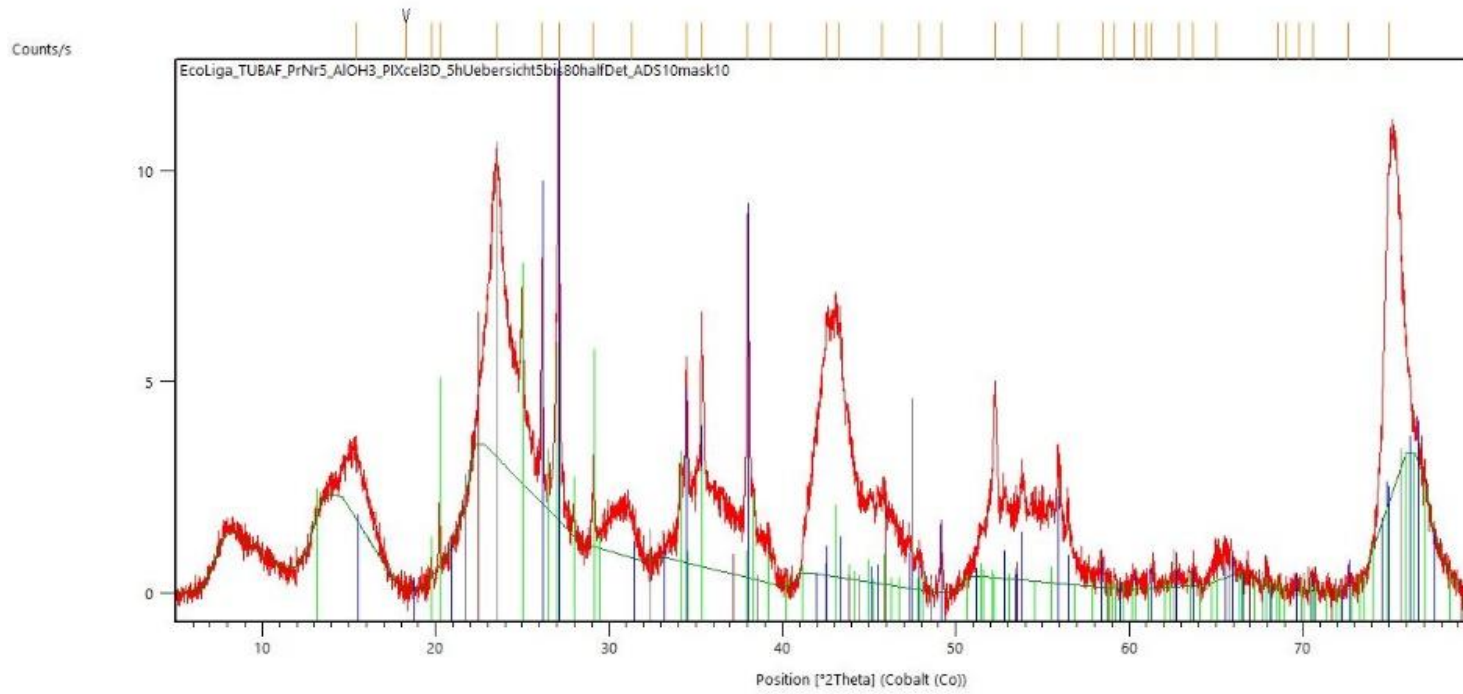
Accepted Ref. Pattern: 04-013-5989

No.	Visi...	Ref. Code	M.	Chemical Formula	Compound Name	Sc...
1	<input checked="" type="checkbox"/>	00-015-0873		Li2 S O4 · H2 O	Lithium Sulfate Hydrate	
2	<input checked="" type="checkbox"/>	04-006-4186	T...	Cu O	Copper Oxide	
3	<input checked="" type="checkbox"/>	04-013-5989	B.	Cu4 (S O4) O H 16	Copper Sulfate Hydroxide	

Selected Candidate: 04-010-1369

No.	Ref. Code	Sc	Mineral Name	Compound Name	Ch
1	01-085-0846	24		Hydrogen	H2
2	04-014-8135	17		Hydrogen	(H
3	00-001-1117	13	Tenorite	Copper Oxide	Cu
4	01-070-3039	15	Copper, syn	Copper	Cu
5	01-087-5902	15		Copper	Cu
6	04-006-6517	15		Copper	Cu
7	03-065-9026	15		Copper	Cu
8	01-070-6830	14		Copper Oxide	Cu

Εικόνα 0.1: XRD Διάγραμμα για το στερεό υπόλειμμα της Δοκιμής 1



Lists Pane

Pattern List Scan List Peak List Anchor Scan Data Quantification Refinement Control

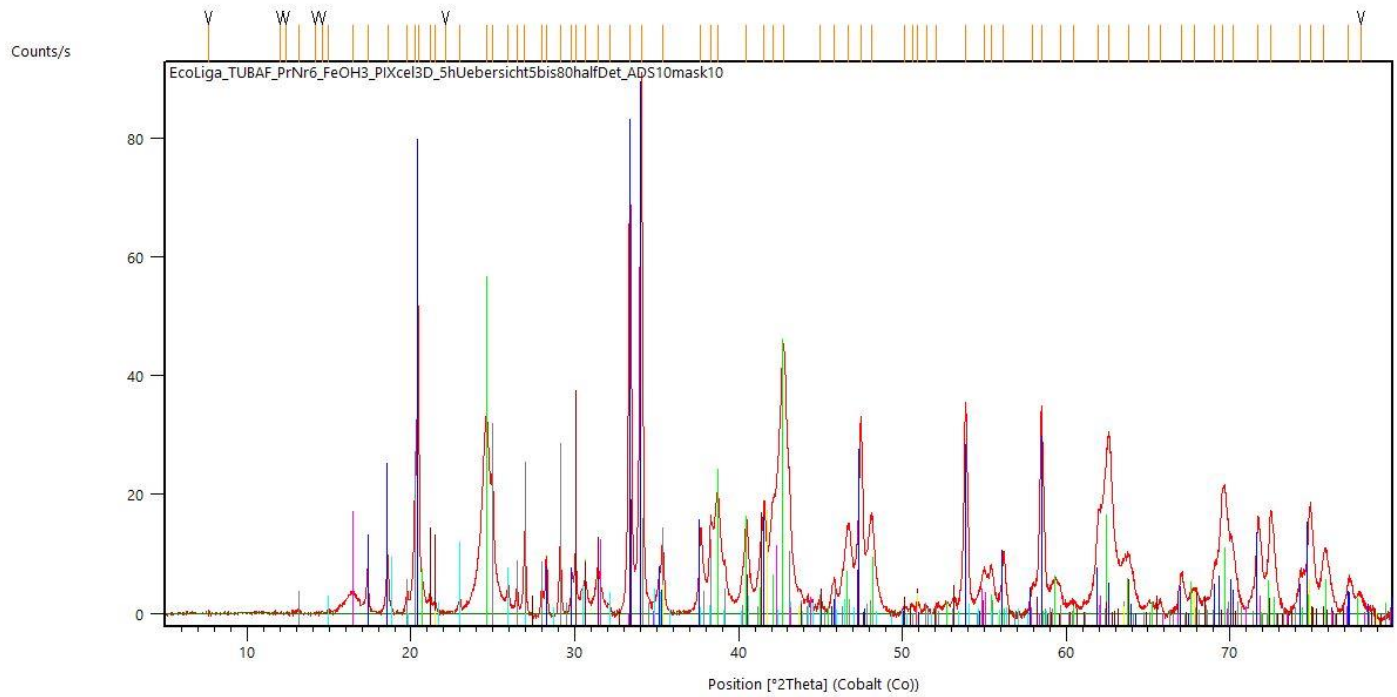
Accepted Ref. Pattern: None

No.	Visi...	Ref. Code	Mineral Name	Chemical Formula	Compound Name
1	<input checked="" type="checkbox"/>	1000 04-016-0897		Na Li (S O4)	Lithium Sodium Sulfate
2	<input checked="" type="checkbox"/>	1000 04-012-5079		Li2 (S O4) (H2 O)	Lithium Sulfate Hydrate
3	<input checked="" type="checkbox"/>	1000 00-015-0136	Bayerite, syn	Al (O H)3	Aluminum Hydroxide
4	<input checked="" type="checkbox"/>	1000 01-064-9871		Al2 O3	Aluminum Oxide

Selected Candidate: 01-084-9871

No.	Ref. Code	Sci	Mineral Name	Compound Name	Chemical
1	1000 01-085-1260	13		Hydrogen	H2
2	1000 00-049-0134	13		Aluminum Oxide	Al2 O3
3	1000 04-012-4944	11		Hydrogen Oxide	(H2 O)
4	1000 00-012-0460	11	Gibbsite, syn	Aluminum Hydroxide	Al (O H)3
5	1000 00-048-0367	10		Aluminum Oxide	Al2 O3
6	1000 04-012-1371	10		Aluminum Oxide	Al2 O3
7	1000 04-012-1370	10		Aluminum Oxide	Al2 O3
8	1000 01-078-4593	10		Aluminum Oxide Hydroxide	Al O (O H)

Εικόνα 0.2: XRD Διάγραμμα για το στερεό υπόλειμμα της Δοκιμής 2



Lists Pane

Pattern List | Scan List | Peak List | Anchor: Scan Data | Quantification | Refinement Control

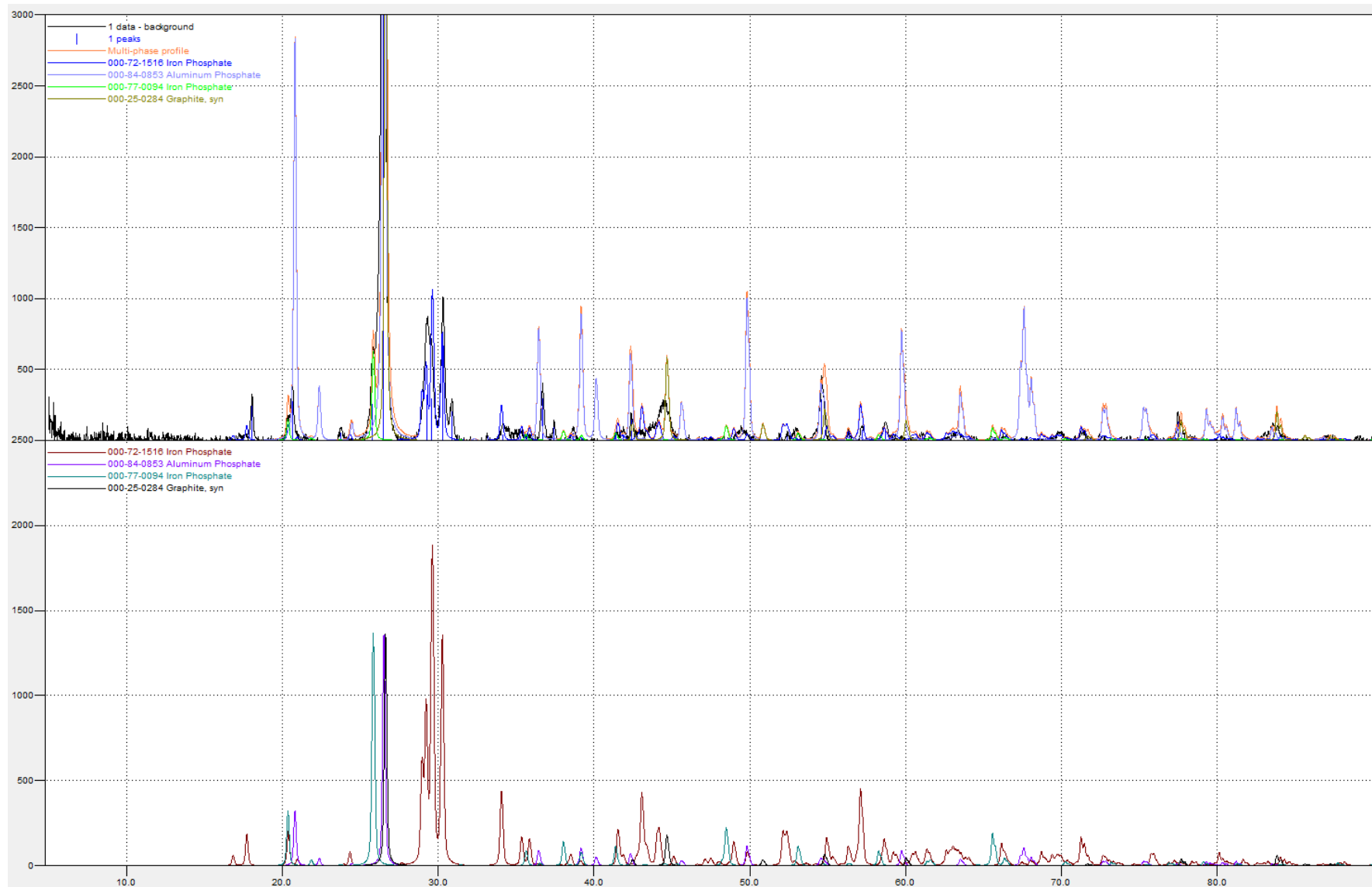
Accepted Ref. Pattern: None

No.	Visi...	Ref. Code	M...	Chemical Formula	Compound Name
1	<input checked="" type="checkbox"/>	ICDD 04-023-2291	N...	Na0.57 (H3 O)0.36 Fe...	Sodium Hydronium Iron Sulfate Hydroxide Hydrate
2	<input checked="" type="checkbox"/>	ICDD 04-015-8205		Fe O (O H)	Iron Oxide Hydroxide
3	<input checked="" type="checkbox"/>	ICDD 04-012-5079		Li2 (S O4) (H2 O)	Lithium Sulfate Hydrate
4	<input checked="" type="checkbox"/>	ICDD 01-087-9053		Fe (S O4) H2 O	Iron Sulfate Hydrate
5	<input checked="" type="checkbox"/>	ICDD 00-019-0632	R...	Fe S O4 ·4 H2 O	Iron Sulfate Hydrate
6	<input checked="" type="checkbox"/>	ICDD 04-013-0480	L...	Fe O (O H)	Iron Oxide Hydroxide
7	<input checked="" type="checkbox"/>	ICDD 04-013-9811		Fe3 O4	Iron Oxide

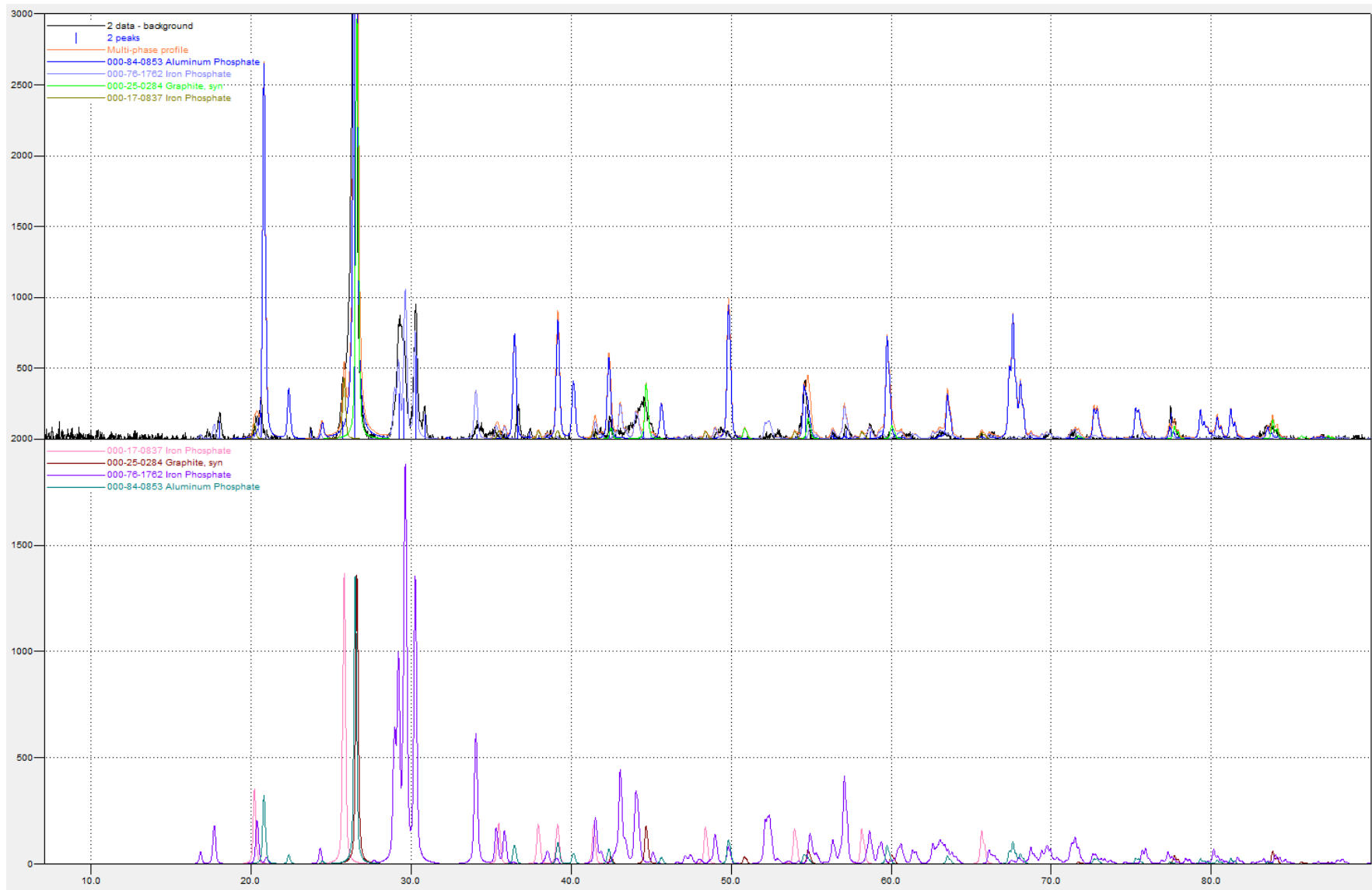
Selected Candidate: 04-013-9811

No.	Ref. Code	Sci	Mineral Name	Compound Name	Chemical Formula	Scale Factor
1	ICDD 01-088-3891	20	Iron Oxide	Iron Oxide	Fe2 O3	
2	ICDD 00-005-0637	18	Iron Oxide	Iron Oxide	Fe2 O3	
3	ICDD 04-014-5919	16	Iron Oxide Hydroxide	Iron Oxide Hydroxide	Fe O (O H)	
4	ICDD 04-009-3657	15	Sodium Sulfur Oxide	Sodium Sulfur Oxide	Na2 (S2 O3)	
5	ICDD 01-077-9313	15	Goethite, syn	Iron Oxide Hydroxide	Fe O (O H)	
6	ICDD 04-009-6258	14	Sodium Sulfur Oxide	Sodium Sulfur Oxide	Na2 (S2 O3)	
7	ICDD 04-013-7652	14	Matteuccite, ...	Hydrogen Sodium Sulfate ...	H Na (S O4) (H...	
8	ICDD 00-047-1774	14	Mikasaite	Iron Sulfate	Fe2 (S O4)3	
9	ICDD 00-034-0144	14	Römerite	Iron Sulfate Hvdrate	Fe3 (S O4)4 ·14 ...	

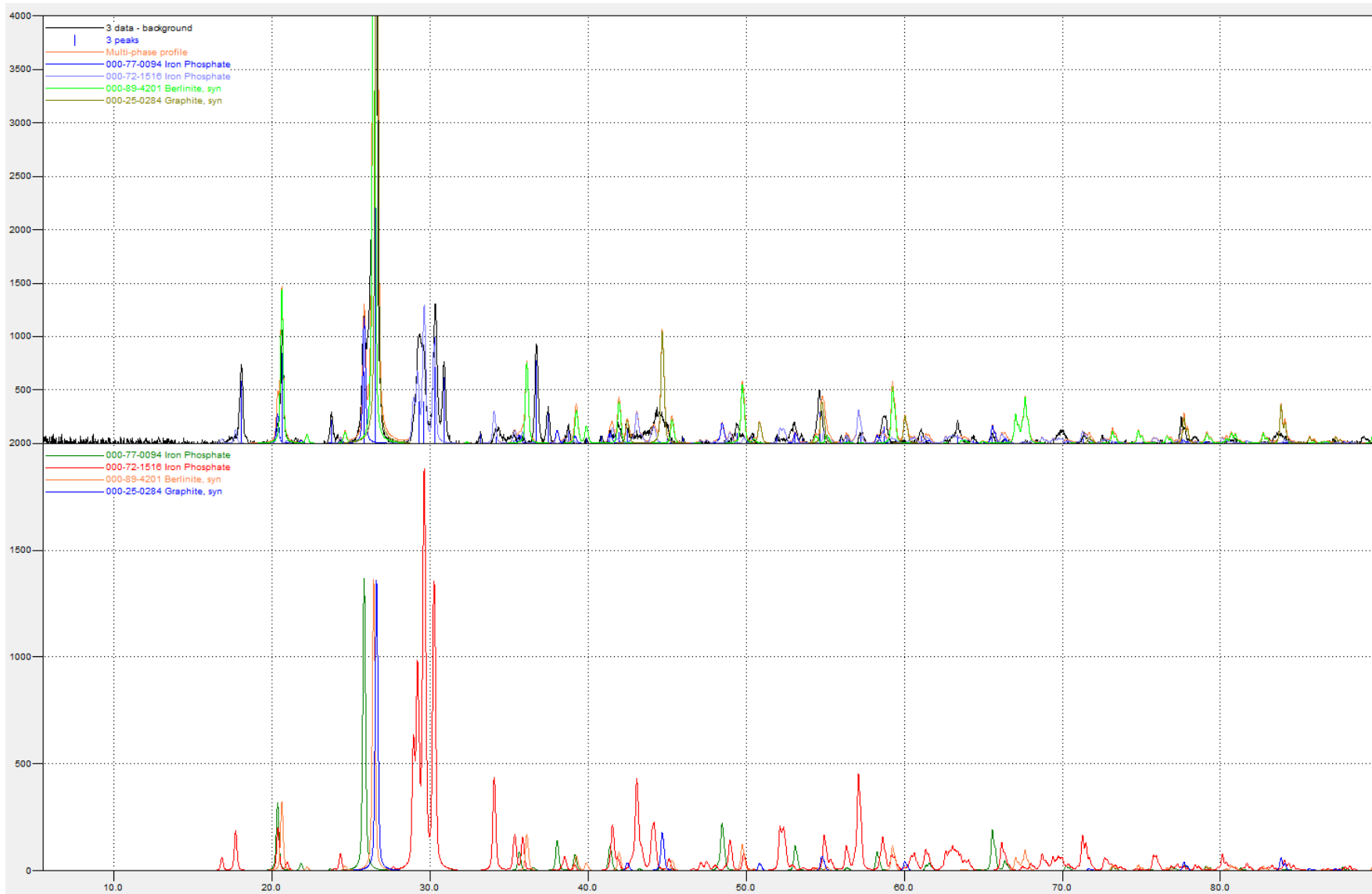
Εικόνα 0.3: XRD Διάγραμμα για το στερεό υπόλειμμα της Δοκιμής 3



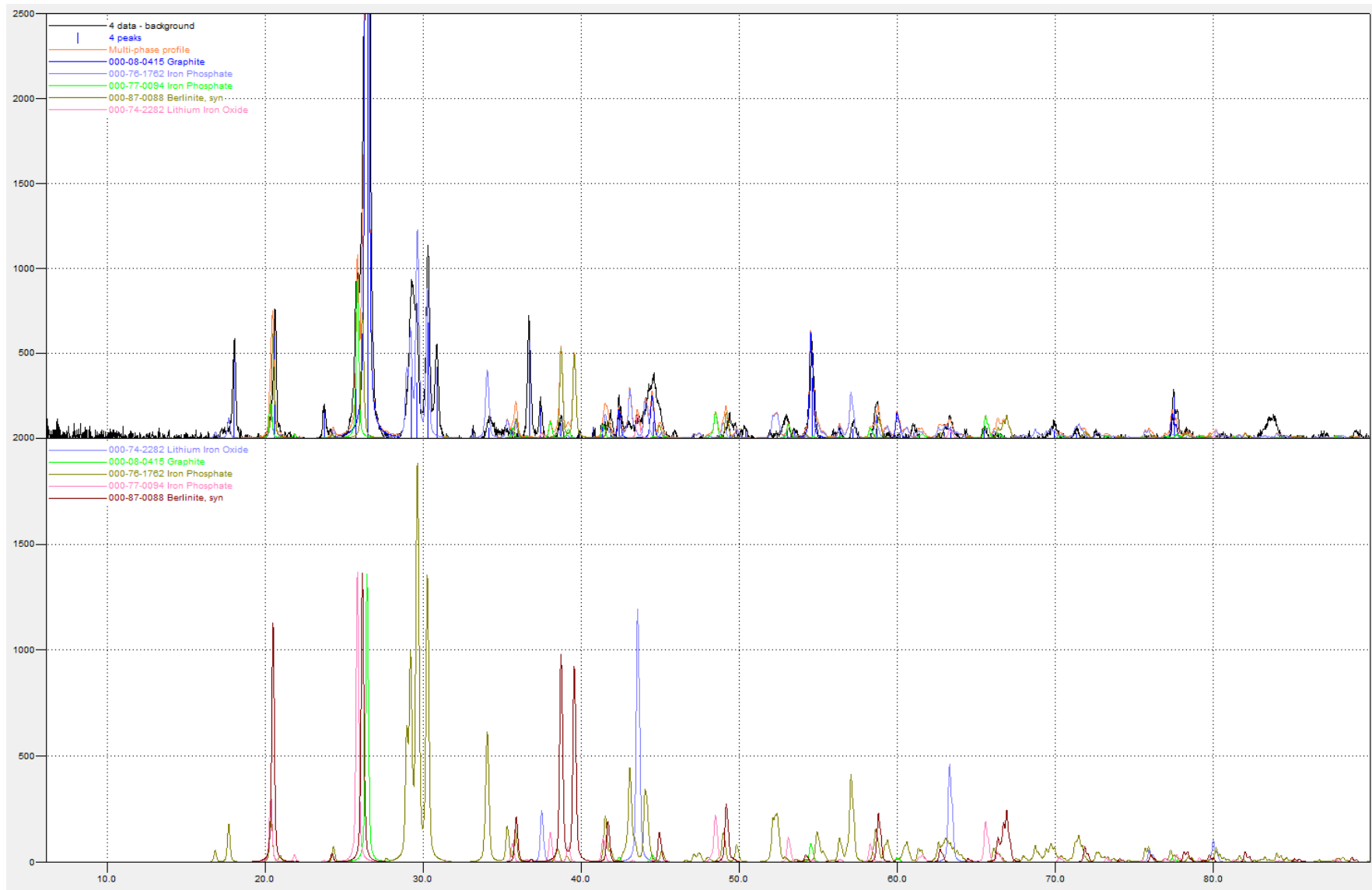
Εικόνα 0.4: XRD Διάγραμμα για το στερεό υπόλειμμα της Δοκιμής 21



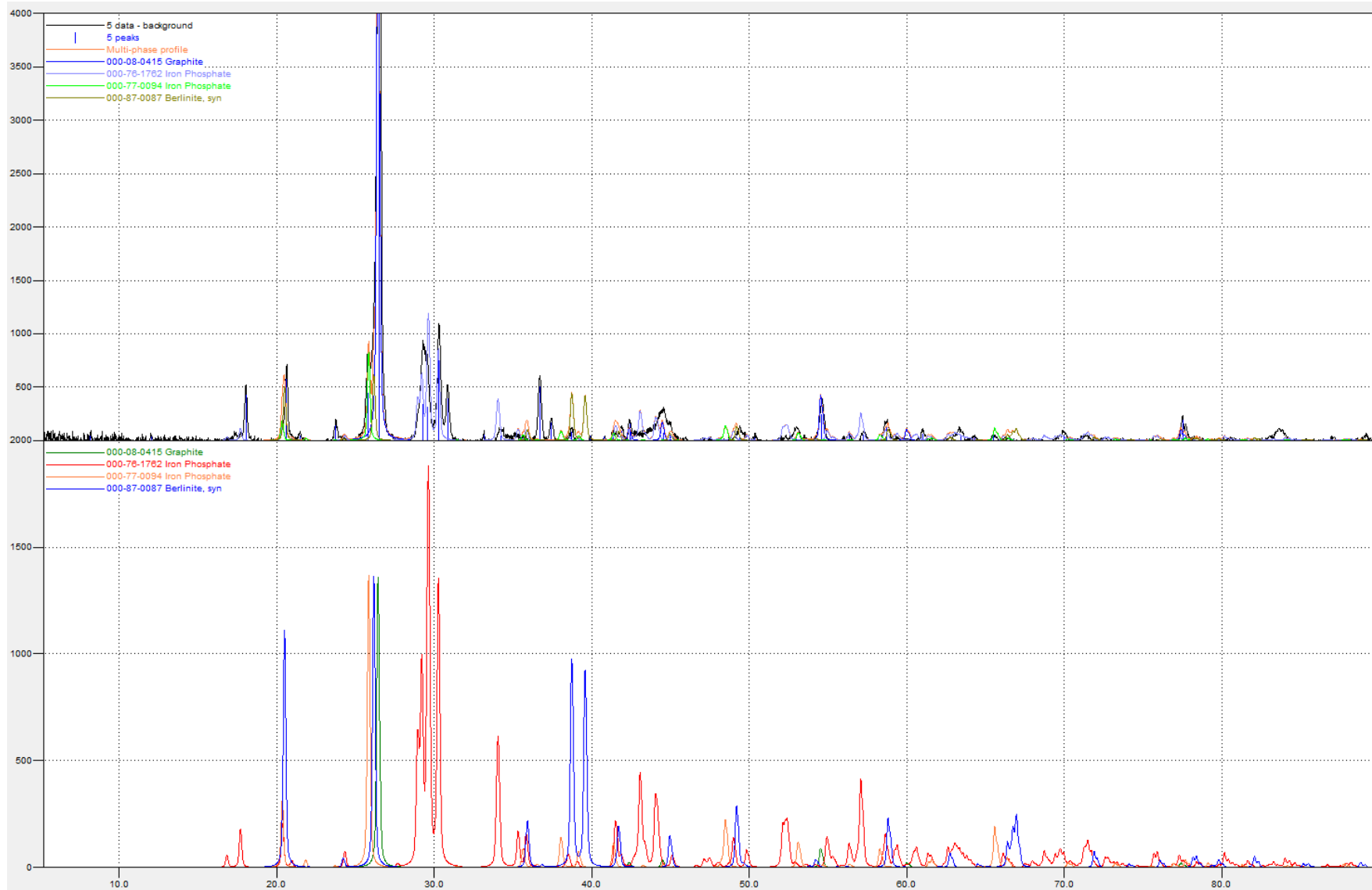
Εικόνα 0.5: XRD Διάγραμμα για το στερεό υπόλειμμα της Δοκιμής 22



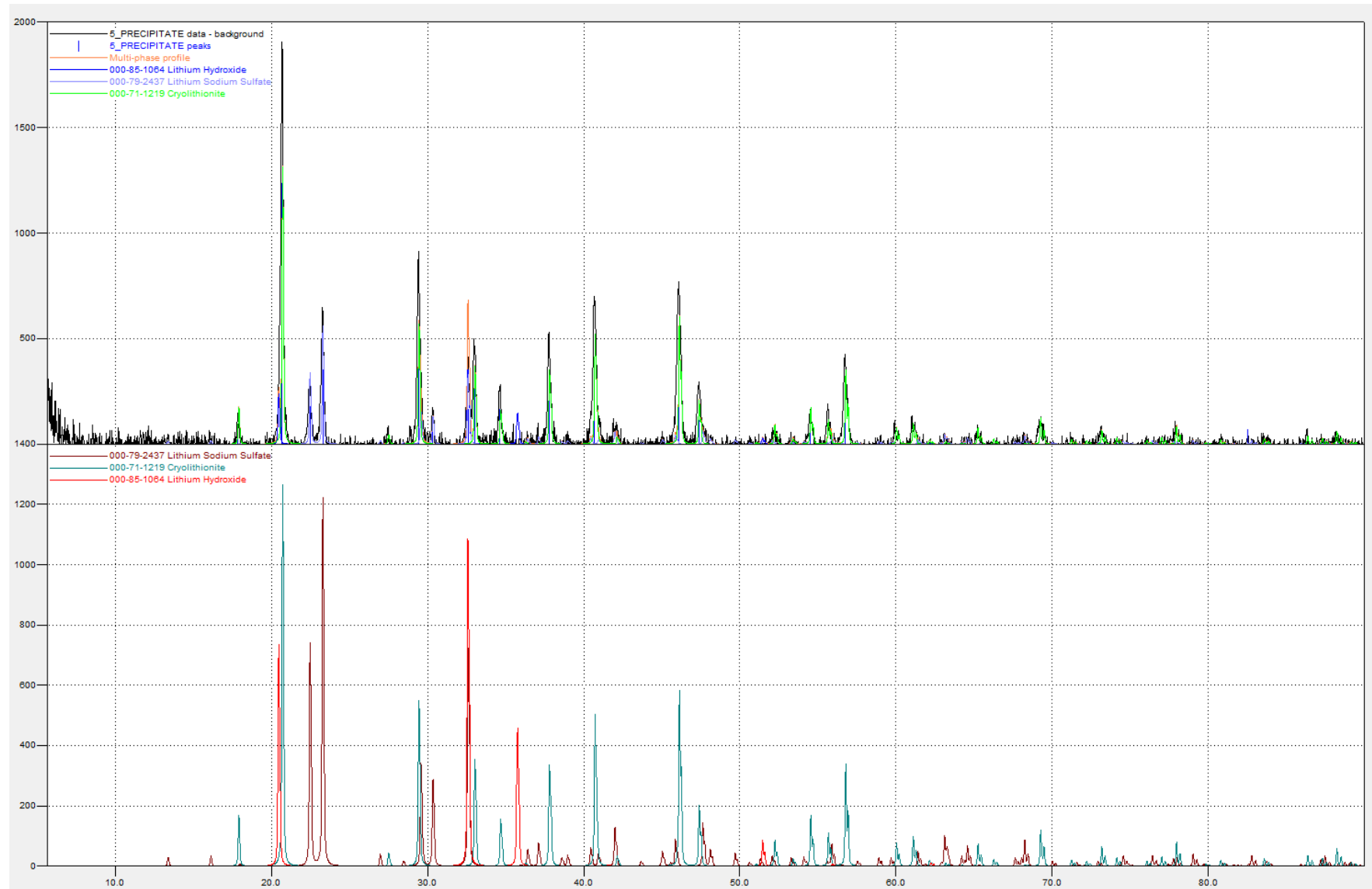
Εικόνα 0.6: XRD Διάγραμμα για το στερεό υπόλειμμα της Δοκιμής 23



Εικόνα 0.7: XRD Διάγραμμα για το στερεό υπόλειμμα της Δοκιμής 24

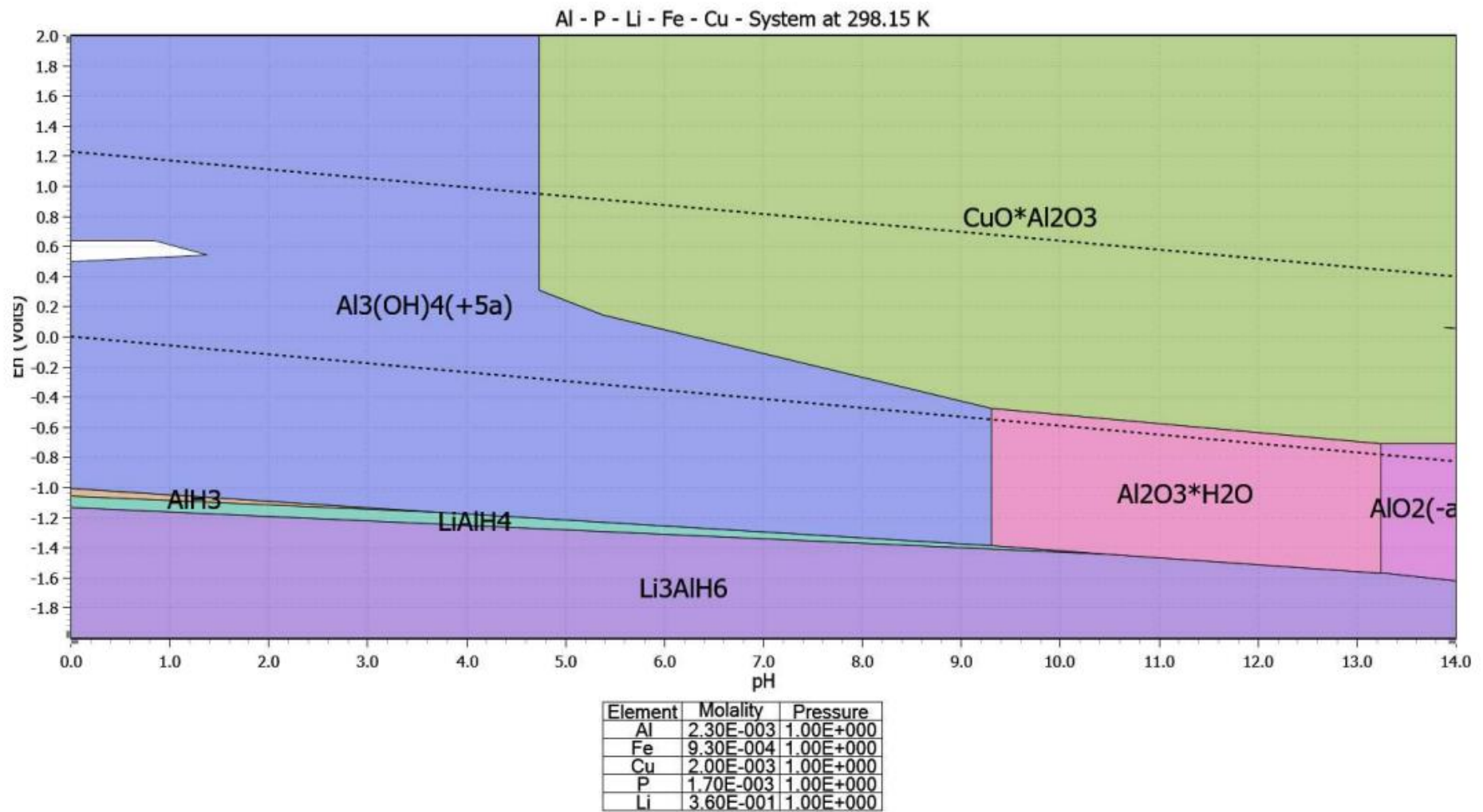


Εικόνα 0.8: XRD Διάγραμμα για το στερεό υπόλειμμα της Δοκιμής 25

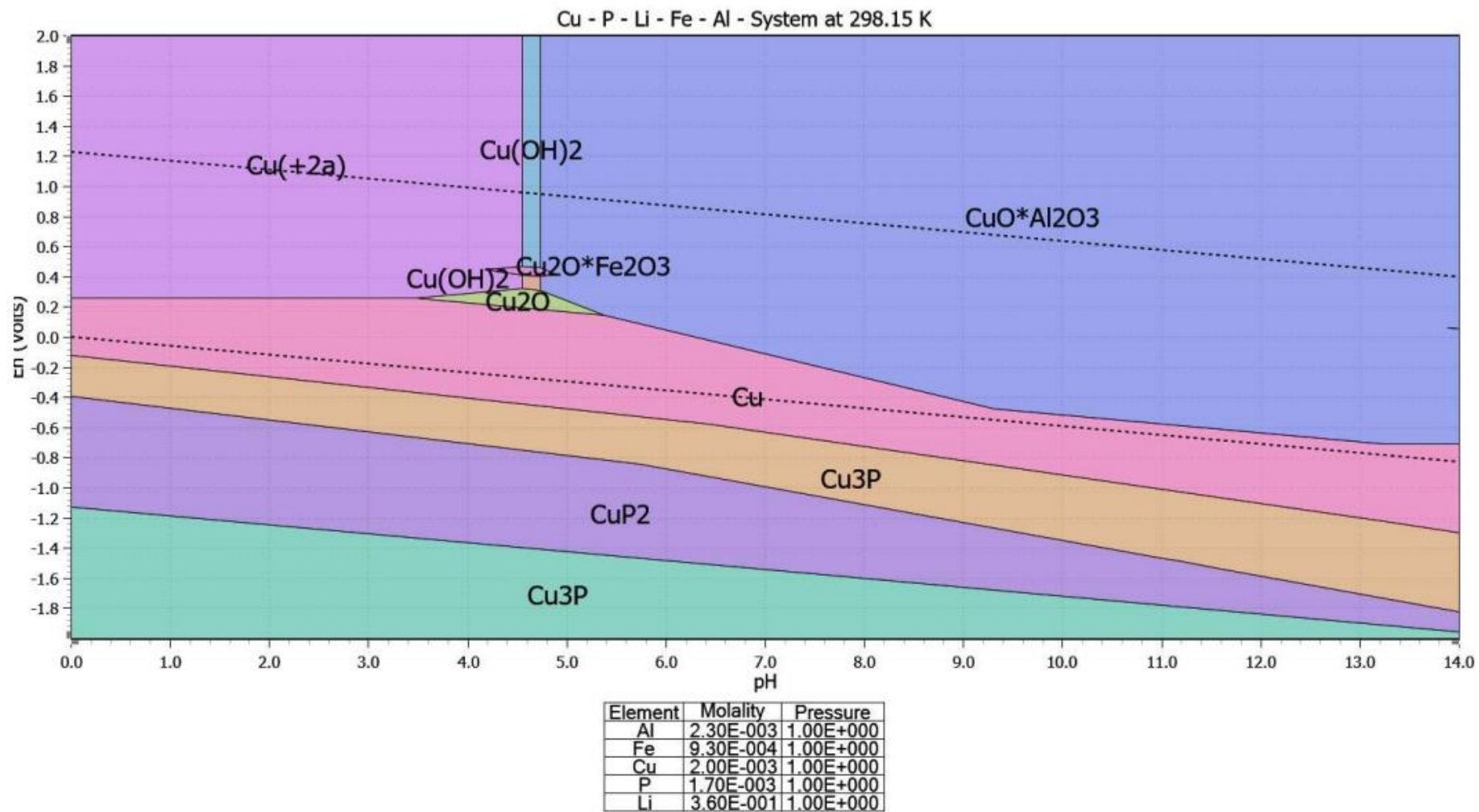


Εικόνα 0.9: XRD Διάγραμμα για το στερεό υπόλειμμα της Δοκιμής 26

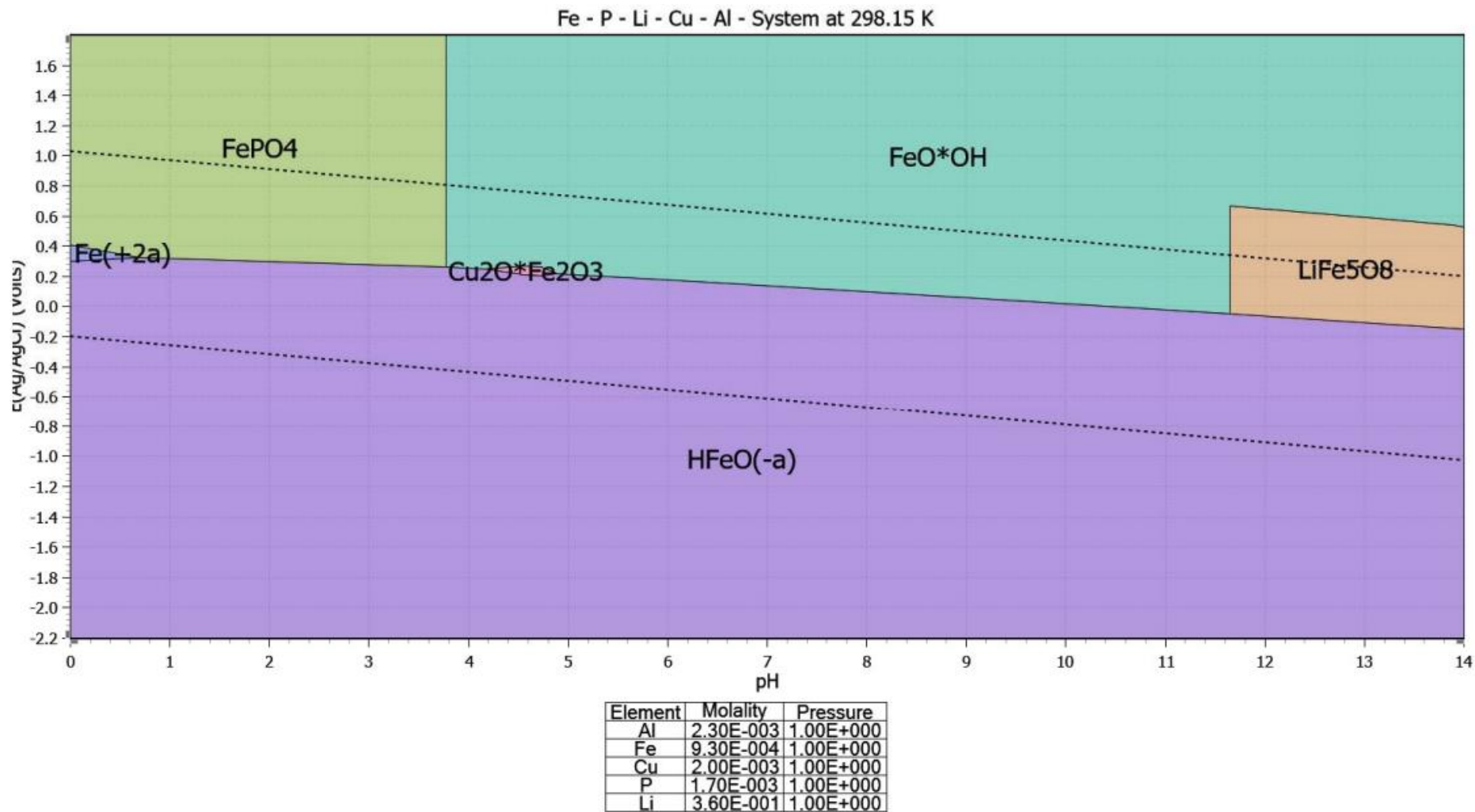
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2



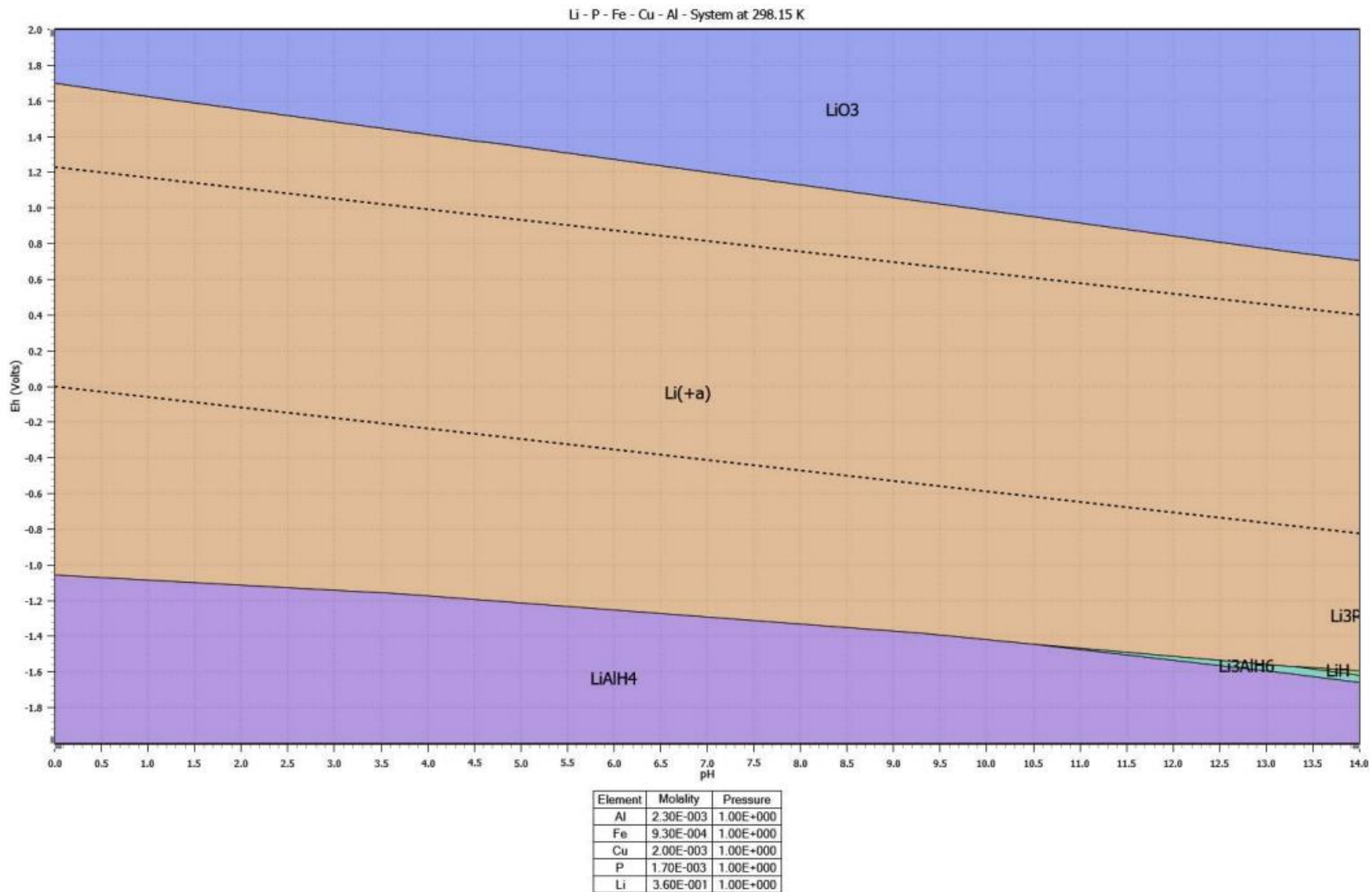
Διάγραμμα 0.1: Διάγραμμα Pourbaix για το Al στο σύστημα Al - P - Li - Fe - Cu στους 25°C



Διάγραμμα 0.2: Διάγραμμα Pourbaix για το Cu στο σύστημα Al - P - Li - Fe - Cu στους 25⁰C



Διάγραμμα 0.3: Διάγραμμα Pourbaix για το Fe στο σύστημα Al - P - Li - Fe - Cu στους 25⁰C



Διάγραμμα 0.4: Διάγραμμα Pourbaix για το Li στο σύστημα Al - P - Li - Fe - Cu στους 25°C

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Adams, M. D. (2005). *ADVANCES IN GOLD ORE PROCESSING*. Elsevier: Amsterdam.

<https://www.geokniga.org/bookfiles/geokniga-advances-gold-ore-processing.pdf>

Akhimullah, R. D. (2008). *BATTERY CHARGER WITH ALARM APPLICATION*. Faculty of Electrical & Electronics Engineering Universiti Malaysia Pahang.

<http://umpir.ump.edu.my/id/eprint/446>

Alessia, A., Becci, A., Villen-Guzman, M., Vereda-Alonso, C., & Beolchini, F. (2021). Challenges for sustainable lithium supply: A critical review. *Journal of Cleaner Production*, 300, 126954. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126954>

Al-shammari, H. A., & Farhad, S. (2021). Heavy liquids for rapid separation of cathode and anode active materials from recycled lithium-ion batteries. *Resources, Conservation and Recycling*, 174, 105749. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105749>

Astuti, F., Maghfirohtuzzoimah, V. L., Intifadhah, S. H., Az-Zahra, P., Arifin, R., Klysubun, W., Zainuri, M., & Darminto. (2021). Local structure and electronic structure of LiFePO₄ as a cathode for lithium-ion batteries. *Journal of Physics: Conference Series*, 1951(1), 012007. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1951/1/012007>

Azevedo, M., Baczyńska, M., Hoffman, K., & Krauze, A., *Lithium mining: How new production technologies could fuel the global EV revolution*. (2022, April 12). McKinsey & Company. <https://www.mckinsey.com/industries/metals-and-mining/our-insights/lithium-mining-how-new-production-technologies-could-fuel-the-global-ev-revolution>

Bergveld, H. J., Kruijt, W. S., & Notten, P. H. L. (2002). Battery Management systems. In *Springer eBooks*. <https://doi.org/10.1007/978-94-017-0843-2>

Blengini, G. A., EL Latunussa, C., Eynard, U., de Matos, C. T., Wittmer, D., Georgitzikis, K., Pavel, C., Carrara, S., Mancini, L., Unguru, M., Blagoeva, D., Mathieux, F., Pennington D., European Commission, Study on the EU's list of Critical Raw Materials – Final Report (2020). <https://op.europa.eu/s/yTSu>

Bouchrit, R., Boubakri, A., Mosbahi, T., Hafiane, A., & Bouguecha, S. (2017). Membrane crystallization for mineral recovery from saline solution: Study case Na₂SO₄ crystals. *Desalination*, 412, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.02.021>

Camargos, P. H., Santos, P. H. J. D., Santos, I. R., Ribeiro, G. S., & Caetano, R. E. (2022). Perspectives on Li-ion battery categories for electric vehicle applications: A review of state of the art. *International Journal of Energy Research*, 46(13), 19258–19268. <https://doi.org/10.1002/er.7993>

Chawla, N., Bharti, N., & Singh, S. (2019). Recent advances in Non-Flammable electrolytes for safer Lithium-Ion batteries. *Batteries*, 5(1), 19. <https://doi.org/10.3390/batteries5010019>

Chen, Y., Wang, L., Li, J., Tao, S., Gan, Q., & Tang, X. (2020). Effect of Cu impurity on the electrochemical performance of regenerated LiFePO₄/C electrode materials. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03594-2>

Cheng, Q., Marchetti, B., Chen, X., Xu, S., & Zhou, X. (2022). Separation, purification, regeneration and utilization of graphite recovered from spent lithium-ion batteries - A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(2), 107312. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107312>

Cheret, D. (2004, April 19). *US7169206B2 - Battery recycling* - Google Patents. <https://patents.google.com/patent/US7169206B2/en>

Council Press Release (2023, July 10) Council adopts new regulation on batteries and waste batteries. *European Council. Council of the European Union*. <https://www.consilium.europa.eu/en/press/press-releases/2023/07/10/council-adopts-new-regulation-on-batteries-and-waste-batteries/#:~:text=The%20regulation%20sets%20targets%20for,by%20the%20end%20of%202031>

Council Regulation (EU) 2023/1542 of 12 July 2023 concerning batteries and waste batteries, amending Directive 2008/98/EC and Regulation (EU) 2019/1020 and repealing Directive 2006/66/EC of the Official Journal of the European Union (OJ L 191, p. 67). <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32023R1542>

Dunne, R. C., Kawatra, S. K., & Young, C. A. (Eds.). (2019). *SME MINERAL PROCESSING & EXTRACTIVE METALLURGY HANDBOOK*. Society for Mining, Metallurgy & Exploration.

Eilu, P., Hakkinen, T., Pokki, J., & Sadeghi, M. (2021). The Nordic supply potential of critical metals and minerals for a Green Energy Transition. *ResearchGate*.

<https://www.researchgate.net/publication/354666456> *The Nordic supply potential of critical metals and minerals for a Green Energy Transition*

Eronen, J. E. K. (2017). RECOVERY OF LITHIUM FROM LITHIUM-ION BATTERY WASTE. Aalto University: The Department of Chemical and Metallurgical Engineering. https://aaltodoc.aalto.fi/bitstream/handle/123456789/27037/master_Eronen_Emmi_2017.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Europe: EV battery scrap for recycling 2030 | Statista. (2023, April 17). Statista. <https://www.statista.com/statistics/1333918/europe-battery-scrap-available-recycling/>

Fatima, N., Solangi, N., Safdar, F., & Kumar, J. (2022). A short overview of recycling and treatment of spent LiFePO₄ battery. *Zenodo (CERN European Organization for Nuclear Research)*. <https://doi.org/10.5281/zenodo.6970023>

Font, C. H. I., Siqueira, H. V., Neto, J. E. M., Santos, J. L. F. D., Stevan, S. L., Converti, A., & Corrêa, F. C. (2023). Second life of Lithium-Ion batteries of Electric vehicles: A Short review and Perspectives. *Energies*, 16(2), 953. <https://doi.org/10.3390/en16020953>

Forte, F., Pietrantonio, M., Pucciarmati, S., Puzone, M., & Fontana, D. (2020). Lithium iron phosphate batteries recycling: An assessment of current status. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 51(19), 2232–2259. <https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1776053>

Free, M. L. (2013). Hydrometallurgy. In *John Wiley & Sons, Inc. eBooks*. <https://doi.org/10.1002/9781118732465>

Garcia, L. V., Ho, Y., Thant, M. M. M., Han, D. S., & Lim, J. W. (2023). Lithium in a Sustainable Circular Economy: A Comprehensive Review. *Processes*, 11(2), 418. <https://doi.org/10.3390/pr11020418>

Geng, M., Han, J., Feng, F., & Northwood, D. O. (1998). Hydrogen-absorbing alloys for the NICKEL–METAL hydride battery. *International Journal of Hydrogen Energy*, 23(11), 1055–1060. [https://doi.org/10.1016/s0360-3199\(98\)00020-2](https://doi.org/10.1016/s0360-3199(98)00020-2)

Gerlitz, E., Greifenstein, M., Hofmann, J., & Fleischer, J. (2021). Analysis of the variety of Lithium-Ion battery modules and the challenges for an agile automated disassembly system. *Procedia CIRP*, 96, 175–180. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2021.01.071>

Han, B., Zou, Y., Xu, G., Hu, S., Kang, Y., Qian, Y., Wu, J., Ma, X., Yao, J., Li, T., Zhang, Z., Meng, H., Wang, H., Deng, Y., Li, J., & Gu, M. (2021). Additive stabilization of SEI on

graphite observed using cryo-electron microscopy. *Energy & Environmental Science*, 14(9), 4882–4889. <https://doi.org/10.1039/d1ee01678d>

Hasan, M., Rotich, N., John, M., & Louhi-Kultanen, M. (2017). Salt recovery from wastewater by air-cooled eutectic freeze crystallization. *Chemical Engineering Journal*, 326, 192–200. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.136>

Heimes, H. H., Kampker, A., Offermanns, C., Kreisköther, K. D., Kwade, A., Doose, S., Ahuis, M., Michalowski, P., Michaelis, S., Rahimzei, E., Brückner, S., & Rottnick, K. (2021, June). Recycling of Lithium-Ion Batteries. RWTH AACHEN UNIVERSITY. https://www.pem.rwth-aachen.de/global/show_document.asp?id=aaaaaaaaablmcy

Hildén, J. M. K., Virtanen, & Ruoppa, R. L. K. (2000). Mechanism of electrolytic pickling of stainless steels in a neutral sodium sulphate solution. *Materials and Corrosion*, 51(10). [https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1521-4176\(200010\)51:10%3C728::AID-MAC0728%3E3.0.CO;2-3](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1521-4176(200010)51:10%3C728::AID-MAC0728%3E3.0.CO;2-3)

Ilyas, S., Srivastava, R. R., & Kim, H. (2023). Cradle-to-cradle recycling of spent NMC batteries with emphasis on novel Co²⁺/Ni²⁺ separation from HCl leached solution and synthesis of new ternary precursor. *Chemical Engineering Research & Design*, 170, 584–595. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.12.045>

Jawad, R. S., Sharma, S. K., & Sami, S. S. (2011). Sodium Sulphate Recovery from Industrial Wastewater Using Nano-Membranes: a Review. *ResearchGate*. https://www.researchgate.net/publication/303862811_Sodium_Sulphate_Recovery_from_Industrial_Wastewater_Using_Nano-Membranes_a_Review

Jeong, H., Jang, J., & Jo, C. (2022). A review on current collector coating methods for next-generation batteries. *Chemical Engineering Journal*, 446, 136860. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136860>

Jung, J. C., Sui, P., & 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>

Kang, L. (2022, November 15). Lithium carbonate now costs 10 times more than it did two years ago. *CnEVPost*. <https://cnevpost.com/2022/11/15/lithium-carbonate-costs-10-times-two-years-ago/>

- Kim, K., Raymond, D. R., Candeago, R., & Su, X. (2021). Selective cobalt and nickel electrodeposition for lithium-ion battery recycling through integrated electrolyte and interface control. *Nature Communications*, 12(1). <https://doi.org/10.1038/s41467-021-26814-7>
- Kroupa, J., Kinčl, J., & Cakl, J. (2014). Recovery of H₂SO₄ and NaOH from Na₂SO₄ by electrodialysis with heterogeneous bipolar membrane. *Desalination and Water Treatment*, 1–9. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.980972>
- Kumar, J., Neiber, R. R., Park, J., Soomro, R. A., Greene, G. W., Mazari, S. A., Seo, H. Y., Lee, J. Y., Shon, M., Chang, D. W., & Cho, K. Y. (2022). Recent progress in sustainable recycling of LiFePO₄-type lithium-ion batteries: Strategies for highly selective lithium recovery. *Chemical Engineering Journal*, 431, 133993. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133993>
- Kwade, A., Diekmann, J. (2018). Recycling of Lithium-Ion batteries. In *Springer eBooks*. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-70572-9>
- Larouche, F., Tedjar, F., Amouzegar, K., Houlachi, G., Bouchard, P., Demopoulos, G. P., & 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>
- Li, H., Xing, S., Liu, Y., Li, F., Guo, H., & Kuang, G. (2017). Recovery of Lithium, Iron, and Phosphorus from Spent LiFePO₄ Batteries Using Stoichiometric Sulfuric Acid Leaching System. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(9), 8017–8024. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01594>
- Li, W., Van Der Bruggen, B., & Luis, P. (2016). Recovery of Na₂CO₃ and Na₂SO₄ from mixed solutions by membrane crystallization. *Chemical Engineering Research & Design*, 106, 315–326. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.12.022>
- Lima, M. C. C., Pontes, L. P., Vasconcelos, A., De Araujo Silva, W., & Wu, K. (2022). Economic Aspects for Recycling of Used Lithium-Ion Batteries from Electric Vehicles. *Energies*, 15(6), 2203. <https://doi.org/10.3390/en15062203>
- Lin, L., Qin, K., Hu, Y., Hong, Huang, X., Suo, L., & Chen, L. (2022). A better choice to achieve high volumetric energy density: Anode-Free Lithium-Metal batteries. *Advanced Materials*, 34(23), 2110323. <https://doi.org/10.1002/adma.202110323>

Lithium carbonate price 2010-2022. | Statista. (2023, August 29). Statista. <https://www.statista.com/statistics/606350/battery-grade-lithium-carbonate-price/>

Liu, W., Li, K., Wang, W., Hu, Y., Ren, Z., & Zhou, Z. (2022). Selective leaching of lithium ions from LiFePO₄ powders using hydrochloric acid and sodium hypochlorite system. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 101(4), 1831–1841. <https://doi.org/10.1002/cjce.24617>

Lu, Y., Maftouni, M., Yang, T., Zheng, P., Young, D. L., Kong, Z., & Li, Z. (2022). A novel disassembly process of end-of-life lithium-ion batteries enhanced by online sensing and machine learning techniques. *Journal of Intelligent Manufacturing*, 34(5), 2463–2475. <https://doi.org/10.1007/s10845-022-01936-x>

Luzendu, G. C. (2016). *Recovery of Lithium from Spent Lithium Ion Batteries*. Luleå University of Technology, Department of Civil, Environmental and Natural Resources Engineering. <https://tu.diva-portal.org/smash/record.jsf?pid=diva2%3A1039125>

Mahandra, H., & Ghahreman, A. (2021). A sustainable process for selective recovery of lithium as lithium phosphate from spent LiFePO₄ batteries. *Resources Conservation and Recycling*, 175, 105883. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105883>

Marcinov, V., Klimko, J., Takacova, Z., Pirošková, J., Miskufova, A., Sommerfeld, M., Dertmann, C., Friedrich, B., & Orac, D. (2023). Lithium production and recovery Methods: Overview of lithium losses. *Metals*, 13(7), 1213. <https://doi.org/10.3390/met13071213>

Martins, L. S., Guimarães, L. F., Botelho, A. B., Tenório, J. a. S., & Espinosa, D. C. R. (2021). Electric car battery: An overview on global demand, recycling and future approaches towards sustainability. *Journal of Environmental Management*, 295, 113091. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113091>

Miao, Y., Hynan, P., Von Jouanne, A., & Yokochi, A. (2019). Current Li-Ion battery technologies in electric vehicles and opportunities for advancements. *Energies*, 12(6), 1074. <https://doi.org/10.3390/en12061074>

Nölle, R., Beltrop, K., Holtstiege, F., Kasnatscheew, J., Placke, T., & Winter, M. (2020). A reality check and tutorial on electrochemical characterization of battery cell materials: How to choose the appropriate cell setup. *Materials Today*, 32, 131–146. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.07.002>

Onstad, E., Liu, S., & Nguyen, M. (2023, May 2). Lithium prices bounce after big plunge, but surpluses loom. *Reuters*. <https://www.reuters.com/markets/commodities/lithium-prices-bounce-after-big-plunge-surpluses-loom-2023-04-28/>

Peterson, E. (2015). How do batteries work? *livescience.com*. <https://www.livescience.com/50657-how-batteries-work.html>

Puigdomenech, I. (2006) HYDRA (Hydrochemical Equilibrium – Constant Database) and MEDUSA (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms) Programs. Royal Institute of Technology, Stockholm. <https://www.kth.se/che/medusa/downloads-1.386254>

Rouquette, L. M., Lemaître, T., Vieceli, N., & Petranikova, M. (2023). Intensification of lithium carbonation in the thermal treatment of spent EV Li-ion batteries via waste utilization and selective recovery by water leaching. *Resources, Conservation & Recycling Advances*, 17, 200125. <https://doi.org/10.1016/j.rcradv.2022.200125>

Sales, J., Mushtaq, F., Christou, M., & Nomen, R. (2007). Study of major accidents involving chemical reactive substances. *Chemical Engineering Research & Design*, 85(2), 117–124. <https://doi.org/10.1205/psep06012>

Saloojee, F., Lloyd, J. (2015). Lithium-Battery-Recycling-Literature-Review-CM-Solutions. *studylib.net*. <https://studylib.net/doc/25340347/lithium-battery-recycling-literature-review-cm-solutions>

Santos, M. D., Aldaya, I., Ronchini, C. M. B., Filho, L. C., De Souza, G. B. M., Abbade, M. L. F., Regone, N. N., Jegatheesan, V., & De Oliveira, J. A. (2021). A technology for recycling lithium-ion batteries promoting the circular economy: The RecycLib. *Resources Conservation and Recycling*, 175, 105863. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105863>

Scheinost, A. C., & Singh, B. (2022). Metal oxides. In *Elsevier eBooks*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-822974-3.00069-0>

Sereno, D. (2022). Powering the future: optimizing facilities for lithium-ion battery research and development. *Consulting-Specifying Engineer*. <https://www.csemag.com/articles/powering-the-future-optimizing-facilities-for-lithium-ion-battery-research-and-development/>

- Shin, J., Jeong, J., Lee, J. B., Cho, H., Kim, Y. H., & Ryu, T. (2022). Preparation of lithium carbonate from waste lithium solution through precipitation and wet conversion methods. *Hydrometallurgy*, 210, 105863. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2022.105863>
- Sonoc, A., & Jeswiet, J. (2014). A review of lithium supply and demand and a preliminary investigation of a room temperature method to recycle lithium ion batteries to recover lithium and other materials. *Procedia CIRP*, 15, 289–293. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2014.06.006>
- Swain, B. (2017). Recovery and recycling of lithium: A review. *Separation and Purification Technology*, 172, 388–403. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.08.031>
- Taylor, G.; Farrington, V.; Woods, P.; Ring, R.; Molloy, R. Review of environmental impacts of the Acid In-situ Leach uranium mining process. Clayton South, Vic.: CSIRO Land and Water; 2004-08. legacy:478. <https://doi.org/10.4225/08/585821bac28c3>
- Torabi, F., & Ahmadi, P. (2020). Battery technologies. In *Elsevier eBooks* (pp. 1–54). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-816212-5.00005-2>
- Tran, M. K., DaCosta, A., Mevawalla, A., Panchal, S., & Fowler, M. (2021). Comparative study of equivalent circuit models performance in four common Lithium-Ion batteries: LFP, NMC, LMO, NCA. *Batteries*, 7(3), 51. <https://doi.org/10.3390/batteries7030051>
- Unknown Author. (2000, January). *Chlorine – Hazard Summary*. U.S. Environmental Protection Agency. <https://www.epa.gov/sites/default/files/2016-09/documents/chlorine.pdf>
- Unknown Author. (2022, July 13). *How Long Will A LiFePO₄ Battery Last? – Polinovel*. Polinovel. <https://polinovel.com/how-long-will-a-lifepo4-battery-last/>
- Vasconcelos, D. D. S., Tenório, J. A. S., Botelho, A. B., & Espinosa, D. C. R. (2023). Circular Recycling Strategies for LFP Batteries: A review focusing on Hydrometallurgy Sustainable Processing. *Metals*, 13(3), 543. <https://doi.org/10.3390/met13030543>
- Waldmann, T., Iturrondobeitia, A., Kasper, M., Ghanbari, N., Aguesse, F., Bekaert, E., Daniel, L., Genies, S., Gordon, I. J., Löble, M. W., De Vito, E., & Wohlfahrt-Mehrens, M. (2016). Review—Post-Mortem Analysis of Aged Lithium-Ion Batteries: Disassembly Methodology and Physico-Chemical Analysis Techniques. *Journal of the Electrochemical Society*, 163(10), A2149–A2164. <https://doi.org/10.1149/2.1211609jes>

- Wang, C., Zeng, Y., Shen, L., Yang, Y., Sun, W., Cao, X., & Tang, H. (2023). Enhancement on the selective flotation separation of carbon coated LiFePO₄ and graphite electrode materials. *Separation and Purification Technology*, 311, 123252. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123252>
- Wang, M., Liu, K., Dutta, S., Alessi, D. S., Rinklebe, J., Kim, K., & Kim, K. (2022). Recycling of lithium iron phosphate batteries: Status, technologies, challenges, and prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 163, 112515. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112515>
- Wang, W., & Wu, Y. (2017). An overview of recycling and treatment of spent LiFePO₄ batteries in China. *Resources Conservation and Recycling*, 127, 233–243. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.08.019>
- Warner, J. T. (2019) Lithium-Ion Battery Chemistries. Elsevier: Amsterdam.
- Wegener, K., Chen, W., Dietrich, F., Dröder, K., & Kara, S. (2015). Robot assisted disassembly for the recycling of electric vehicle batteries. *Procedia CIRP*, 29, 716–721. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2015.02.051>
- Weinrich, H., Durmus, Y. E., Tempel, H., Kungl, H., & Eichel, R. (2019). Silicon and Iron as Resource-Efficient anode Materials for Ambient-Temperature Metal-Air Batteries: A review. *Materials*, 12(13), 2134. <https://doi.org/10.3390/ma12132134>
- Wu, D., Wang, D., Liu, Z., Rao, S., & Zhang, K. (2022). Selective recovery of lithium from spent lithium iron phosphate batteries using oxidation pressure sulfuric acid leaching system. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 32(6), 2071–2079. [https://doi.org/10.1016/s1003-6326\(22\)65931-4](https://doi.org/10.1016/s1003-6326(22)65931-4)
- Wu, Y., Zhou, K., Zhang, X., Peng, C., Jin, Y., & Chen, W. (2022). Aluminum separation by sulfuric acid leaching-solvent extraction from Al-bearing LiFePO₄/C powder for recycling of Fe/P. *Waste Management*, 144, 303–312. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2022.04.007>
- Xanthopoulos, P., Kalebić, D., Kamariah, N., Bussé, J., Dehaen, W., Spooen, J., & Binnemans, K. (2021). Recovery of Copper from Ammoniacal Leachates by Ion Flotation. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 7(4), 1552–1564. <https://doi.org/10.1007/s40831-021-00363-1>

- Xu, J., Thomas, H. R., Francis, R. W., Lum, K., Wang, J., & Liang, B. (2008). A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries. *Journal of Power Sources*, 177(2), 512–527. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.11.074>
- Yadav, P., Jie, C. J., Tan, S., & Srinivasan, M. (2020). Recycling of cathode from spent lithium iron phosphate batteries. *Journal of Hazardous Materials*, 399, 123068. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123068>
- Yu, D., Huang, Z., Makuza, B., Guo, X., & Tian, Q. (2021). Pretreatment options for the recycling of spent lithium-ion batteries: A comprehensive review. *Minerals Engineering*, 173, 107218. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107218>
- Yu, X., Li, W., Gupta, V., Gao, H., Tran, D., Sarwar, S., & Chen, Z. (2022). Current Challenges in Efficient Lithium-Ion Batteries' Recycling: A Perspective. *Global Challenges*, 6(12), 2200099. <https://doi.org/10.1002/gch2.202200099>
- Zhang, J., Hu, J., Liu, Y., Jing, Q., Yang, C., Chen, Y., & 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>
- Zhang, Y. S., Schneider, K., Qiu, H., & Zhu, H. L. (2022). A perspective of low carbon lithium-ion battery recycling technology. *Carbon Capture Science & Technology*, 5, 100074. <https://doi.org/10.1016/j.ccst.2022.100074>
- Zhong, X., Liu, W., Han, J., Jiao, F., Qin, W., Liu, T., & Zhao, C. (2019). Pyrolysis and physical separation for the recovery of spent LiFePO₄ batteries. *Waste Management*, 89, 83–93. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.03.068>
- Zhu, C., Li, X., Song, L., & Xiang, L. (2013). Development of a theoretically based thermal model for lithium ion battery pack. *Journal of Power Sources*, 223, 155–164. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.09.035>
- Αγατζίνη-Λεονάρδου, Σ. (2016, Μάρτιος). ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΕΣ ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ ΥΔΡΟΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ. <https://docplayer.gr/46443648-Eisagogikes-simeioseis-ydrometalloyrgias.html>
- Μιχαλόπουλος, Α. (2019, Μάιος). Εκχύλιση σε στήλες νικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων. Πολυτεχνείο Κρήτης. Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. <https://doi.org/10.26233/heallink.tuc.81953>

Νερίντ, Γ. (2022, Φεβρουάριος). Βιοϋδρομεταλλουργική ανάκτηση μετάλλων από πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών. <http://dx.doi.org/10.26240/heal.ntua.23427>

Ξανθόπουλος, Π. (2015, Οκτώβριος) Ανάκτηση Ψευδαργύρου από Διαλύματα Εκχύλισης Κόνεων Ηλεκτροκαμίνων Χαλυβουργίας. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών. <http://dx.doi.org/10.26240/heal.ntua.12179>