

Razvoj nove tehnologije dobijanja feri-fosfata za primenu u proizvodnji litijumskih baterija

Development of a new technology for obtaining ferric-phosphate for application in the production of lithium batteries

Dragana Božić, Vesna Conić, Ljiljana Avramović, Zoran Stevanović, Radmila Marković, Vanja Trifunović, Miloš Janošević*

Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor, Zeleni bulevar 35, 19210 Bor, Srbija /
Mining and Metallurgy Institute Bor, Zeleni bulevar 35, 19210 Bor, Serbia

*Autor za prepisku / Corresponding author

Rad primljen / Received: 07.04.2023, Rad prihvaćen / Accepted: 25.05.2023.

Sažetak: Litijum-gvožđe-fosfatna baterija, LiFePO₄ baterija ili LFP baterija, je vrsta litijum-jonske baterije kod koje litijum-gvožđe-fosfat predstavlja katodni materijal. LiFePO₄ ima mnogo prednosti u odnosu na druge dizajne litijum-jonskih baterija i starije olovne, LA baterije. Ove baterije su manje težine, sigurne su za upotrebu, imaju bolje karakteristike punjenja i pražnjenja i imaju mnogo duži vek trajanja. U radu su prikazani rezultati hidrometalurškog procesa dobijanja feri fosfata iz otpadnog taloga jarosita, predhodno luženog vodom. Čvrsti ostatak je nakon toga tretiran sa HCl pri definisanim uslovima u cilju prevođenja Fe u rastvornu formu. Nakon taloženja Fe(OH)₃ i razdvajanja čvrste od tečne faze, Fe(OH)₃ je rastvoren sa H₂SO₄ kako bi se dobio rastvor feri sulfata. Reakcijom rastvora feri sulfata sa fosfornom kiselinom, a nakon korekcije pH sa NH₄OH, dobijen je proizvod ferifosfata čiji kvalitet zadovoljava zahteve standarda za dobijanje litijumskih baterija u odnosu na sadržaj Fe, P, Mg, Na, K, Cu, Mn, Co i Cr.

Ključne reči: hidrometalurgija, inovacija, ferifosfat, sinteza, litijumske baterije, jarozit.

Abstract: A lithium-iron-phosphate battery, LiFePO₄ battery or LFP battery, is a type of lithium-ion battery in which lithium-iron-phosphate is the cathode material. LiFePO₄ has many advantages over other Li-ion battery designs and older lead-acid, LA batteries. These batteries are lighter in weight, safer to use, have better charge and discharge characteristics, and have a much longer lifespan. The paper presents the results of the hydrometallurgical process of obtaining ferric phosphate from the Jarosite waste sediment, previously leached with water. The solid residue was then treated with HCl under defined conditions in order to convert Fe into a soluble form. After precipitation of Fe(OH)₃ and separation of the solid from the liquid phase, Fe(OH)₃ was dissolved with H₂SO₄ to obtain a ferric sulfate solution. By reacting a ferric sulfate solution with phosphoric acid, and after pH correction with NH₄OH, a ferric phosphate product was obtained whose quality meets the requirements of the standard for obtaining lithium batteries in relation to the content of Fe, P, Mg, Na, K, Cu, Mn, Co and Cr.

Keywords: hydrometallurgy, innovation, ferric phosphate, synthesis, lithium batteries, jarosite.

<https://orcid.org/0000-0003-1055-8449>, e-mail: dragana.bozic@irmbor.co.rs (D. Božić)

<https://orcid.org/0000-0002-4268-3626>, e-mail: vesna.conic@irmbor.co.rs (V. Conić)

<https://orcid.org/0000-0002-3747-1530>, e-mail: ljiljana.avramovic@irmbor.co.rs (Lj. Avramović)

<https://orcid.org/0000-0001-5317-6884>, e-mail: zoran.stevanovic@irmbor.co.rs (Z. Stevanović)

<https://orcid.org/0000-0001-9754-1150>, e-mail: radmila.markovic@irmbor.co.rs (R. Marković)

<https://orcid.org/0000-0003-4839-8751>, e-mail: vanja.trifunovic@irmbor.co.rs (V. Trifunović)

<https://orcid.org/0000-0002-0818-1235>, e-mail: milos.janosevic@irmbor.co.rs (M. Janošević)

UVOD / INTRODUCTION

Litijum-gvožđe-fosfatna baterija (sa hemijskim sastavom LiFePO_4) ili skraćeno LFP baterija, što znači litijum-fero fosfat) je vrsta litijum-jonske baterije koja ima katodne materijale napravljene od litijum-gvožđe-fosfata. LiFePO_4 ima mnogo prednosti u odnosu na druge dizajne litijum-jonskih baterija i starije olovne (LA) baterije. Manje su težine, ne zahtevaju održavanje, imaju bolje karakteristike punjenja i pražnjenja i mnogo duži životni vek (Mentus, Jovanović, 2020).

Litijum jonske baterije zbog mnogih pozitivnih karakteristika, a najpre, manje težine, dužeg životnog veka i kraćeg vremena punjenja uporedu sa olovnim baterijama, nalaze upotrebu u električnim i hibridnim vozilima. Proizvodnja i prodaja električnih vozila u svetu brzo raste uprkos velikih cena. Razlog tome, je borba za ekološke performanse transportnih vozila, a najpre, smanjenje emisija gasova sa efektom staklene bašte i drugih štetnih gasova u cilju karbonske neutralnosti (Varađanin i dr., 2022).

Ostale ključne prednosti LiFePO_4 uključuju visoku strujnu snagu, nultu opasnost od curenja i požara, toleranciju na neoptimalne cikluse punjenja i pražnjenja (<https://ba.torphanbattery>).

Vreme punjenja baterija za LiFePO_4 baterije je brže nego za olovne ili druge litijumske baterije, tipično LiFePO_4 jedinice imaju četiri puta veću gustinu energije i pune se pet puta brže od olovnih baterija. Životni vek LiFePO_4 baterije je do pet puta duži od nekih litijum-jonskih baterija, često dostižući do 5000 ciklusa bez značajnog pada performansi.

Za razliku od litijumskih i olovnih baterija, LiFePO_4 baterije ne sadrže toksične, teške ili retke metale poput kobalta, nikla ili olova. LiFePO_4 se sastoji od uobičajenih materijala kao što su grafit, gvožđe i bakar. Dakle, litijum-gvožđe-fosfatne baterije su ekološki prihvatljivije za proizvodnju, ali takođe predstavljaju mnogo manji rizik za životnu sredinu tokom svog radnog veka u poređenju sa drugim litijum baterijama (<https://www.epropulsion>).

Fosfatne soli koje se koriste u LFP baterijama su daleko manje rastvorljive od metalnih oksida koji se koriste u drugim litijumskim baterijama. Ovo čini mnogo manjom verovatnoću da LiFePO_4 jedinice ispuštaju hemikalije u okolinu, čak i ako je baterija nepropisno odbačena. Isto se ne može reći za LA baterije čija struktura vremenom može degradirati, što dovodi do curenja otrovnih hemikalija.

Za razliku od drugih baterija, LiFePO_4 baterije se takođe lako recikliraju na kraju radnog veka.

Gvožđe fosfati dostupni od mnogih dobavljača hemikalija u rasutom stanju (Noah Chemical, Strem Chemical, Alpha Aesar Chemical itd.) sadrže rela-

tivno visoke nivoe sulfatnog ili nitratnog anjona (0,1-2 tež. % anjona nečistoća), što je pokazano hemijskom analizom feri-fosfata od ovih dobavljača. Ovo sugerise da uobičajeni put koji koriste ovi dobavljači za proizvodnju feri fosfata uključuje rastvor soli gvožđa, najčešće gvožđe sulfat ili gvožđe nitrat. Ferifosfat sa visokim nivoom anjonske nečistoće nije pogodan za sirovinu u proizvodnji litijum gvožđe fosfata za upotrebu u litijum-jonskim baterijama jer su nečistoće podložne reakcijama koje su štetne za rad baterije i/ili ne podržavaju elektrohemijski ciklus ćelije.

Druge metode za sintezu gvožđe fosfata koriste oksid gvožđa (Fe (II), Fe (III) ili Fe (II/III)), gvožđe hidroksid, gvožđe karbonat ili njihovu kombinaciju, respektivno, kao polazni materijal služi gvožđe. U takvim metodama, oksid gvožđa ili karbonat reaguje sa razblaženim rastvorom fosforne kiseline i oksidacionim agensom (ako je potrebno) i zagreva se da bi se dobilo jedinjenje gvožđe fosfata. Uprkos stalnim pokušajima da se poboljša kvalitet proizvoda od feri fosfata, komercijalno dostupni feri fosfat još uvek nije optimizovan za upotrebu u litijum-jonskim baterijama.

U ovom radu prikazani su rezultati istraživanja u cilju osvajanja nove tehnologije dobijanja ferifosfata za primenu u proizvodnji litijumskih baterija. Kao polazna sirovina korišćen je čvrsti ostatak dobijen tokom prerade nestandardnog jarozit-PbAg taloga iz procesa proizvodnje cinka u Elixiru, Šabac. Ispitivanja tretmana nestandardnog jarozit-PbAg taloga radi valorizacije korisnih i visokovrednih komponenta, detaljno su prikazana u našem prethodnom radu (Božić i dr., 2021).

Stoga, pošto su poželjne karakteristike prekursora gvožđe fosfata za sintezu LFP-a za baterije često različite ili su u suprotnosti sa onima za druge namene, postojeće hemijsko tržište je nepraktičan izvor za gvožđe fosfat kao prekursora za sintezu LFP. Pored toga, gvožđe fosfat iz komercijalnih izvora sintetizovan postojećom metodom često sadrži nečistoće, na primer, sulfate, hloride i nitrate, koje su štetne za litijum-jonske baterije. Štaviše, različite serije komercijalno dostupnog materijala od gvožđe fosfata često imaju nedosledna svojstva. Stoga, ostaje potreba za razvojem nove tehnologije za proizvodnju gvožđa-fosfata visoke čistoće sa doslednim i poželjnim svojstvima za sintezu LFP-a za baterije (<https://patents.google.com>).

U ovom radu predstavljeni su rezultati ispitivanja u cilju definisanja optimalnih tehnoloških parametara postupka tretmana čvrstog ostatka - izluženog prženca jarosita u cilju selektivnog izdvajanja gvožđa i njegove valorizacije do proizvoda ferifosfata, koji je moguće koristiti za litijumske baterije.

1. MATERIJALI I METODE / MATERIALS AND METHODS

U cilju razdvajanja Fe od Cu, Zn, In i ostalih korisnih i visoko vrednih komponenata urađena su detaljna laboratorijska ispitivanja kombinovanog postupka koji uključuje prženje jarosita PbAg taloga i luženje nastalog produkta. Nakon prženja uzorka Pb-Ag jarosita u vremenu od 4h na temperaturi od 530°C i luženja nastalog produkta prženja vodom, pri odnosu faza Č:T=1:5, za vreme od 1h dobijena su visoka izluženja ispitivanih metala Cu (91,07%), Zn (91,97%), In (99,95%) i nisko izluženje Fe (9,6%). Ovi tehnološki parametri usvojeni su za ispitivanja prikazana u ovom radu. Nakon prženja jarosita i luženja nastalog produkta prženja, filtriranjem je odvojen lužni rastvor od čvrstog ostatka. U ovom radu prikazan je tretman čvrstog ostatka radi dobijanja feri-fosfata.

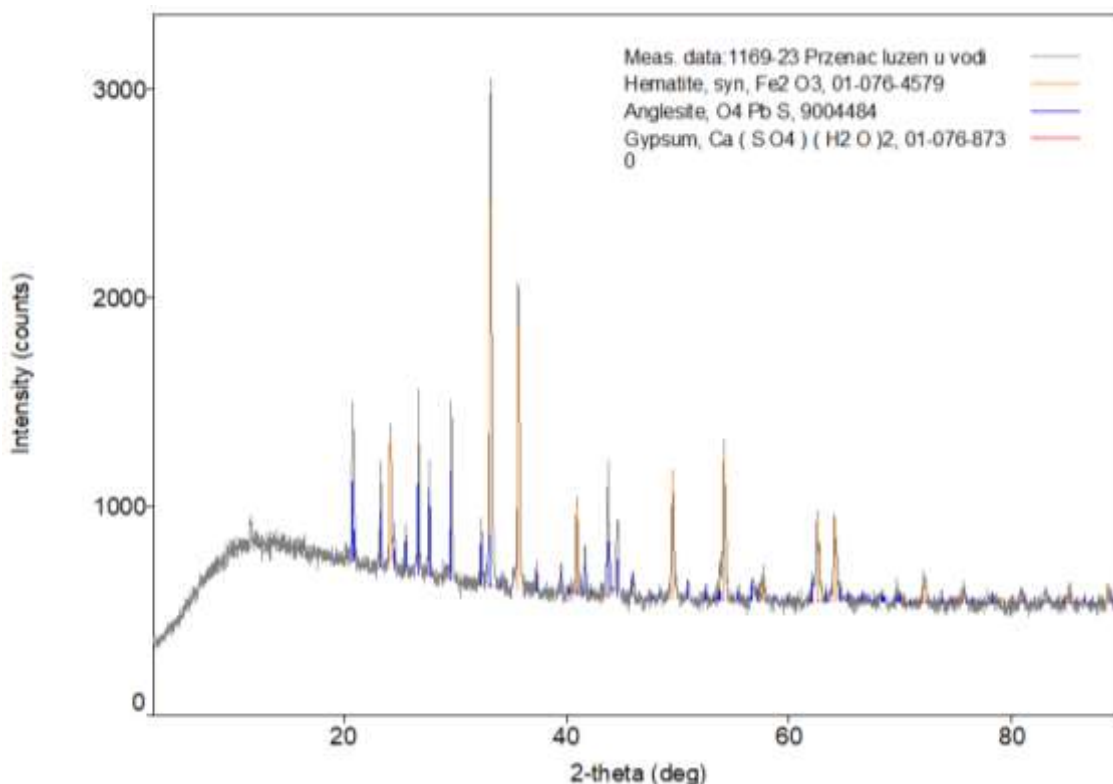
Hemijska analiza čvrstog ostatka

Hemijski sastav čvrstog ostatka, %: Fe - 49,3; Pb - 12,0; Ag - 0,014; Cu - 0,087; Zn - 0,93.

Mineraloška analiza čvrstog ostatka nakon prženja i luženja

Rendgensko-difrakciona (XRD) analiza vršena je na instrumentu „RigakuMiniFlex 600“ s detektorom „D/teXUltra 250“ visoke brzine i rendgenskom cevi s bakarnom anodom. Uslovi snimanja bili su: opseg uglova 3-90°, korak 0,02°, brzina snimnja 10°/min. Napon rendgenske cevi bio je 40 kV, a jačina struje bila je 15 mA. Identifikacija minerala vršena je u softveru PDXL 2 Version 2.4.2.0., a dobijeni difraktogrami su upoređivani sa podacima iz baze podataka ICDD PDF-2 2015. Granica detekcije XRD analize je oko 1%.

Difraktogram uzorka prženca luženog vodom prikazan je na Slici 1. U ovom uzorku identifikovani su minerali hematit (Fe_2O_3), anglezit (PbSO_4) i gips ($\text{Ca}(\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$). Najzastupljeniji mineral je hematit, anglezit je manje zastupljen, dok je gips najmanje zastupljen.



Slika 1. Difraktogram uzorka prženca luženog vodom
Figure 1. Difractogram of a sample of fried food leached with water

2. REZULTATI I DISKUSIJA / RESULTS AND DISCUSSION

Laboratorijska istraživanja luženja čvrstog ostatka prženca jarosita (nakon luženja u vodi) vršena su najpre u rastvoru sumporne kiseline koncen-

tracije 10% i 65% H_2SO_4 i uz uvođenje oksidanasa (vazduha i ozona). Istraživanja su pokazala nizak stepen izluženja gvožđa, od 0,6-1%. Iz tog razloga naredna ispitivanja luženja vršena su sa hlorovodoničnom kiselinom tehničkog kvaliteta, pri različitim uslovima (Tabela 1).

Na osnovu rezultata prikazanih u Tabeli 1, može se zaključiti da je u eksperimentu broj 3 postignut stepen izluženja Fe od 91,41%, pri sledećim uslovima: odnos faza Č:T=1:3, temperatura t=80°C i vreme luženja 1h i predstavljaju optimalne uslove procesa luženja prženca u HCl. Takođe, na osnovu rezultata prikazanih u Tabeli 1, može se videti da je

u eksperimentu broj 4 postignut još veći stepen izluženja Fe od 97,65%, ali s obzirom da je vreme luženja u ovom eksperimentu bilo 2h, pa je potrošnja energije znatno veća, za daja eksperimentalna laboratorijska ispitivanja usvojeni su parametri luženja koji su prikazani u eksperimentu broj 3.

Tabela 1 - Prikaz rezultata luženja prženca jarosita u hlorovodoničnoj kiselini, pri različitim odnosima Č:T, temperaturama i vremenima luženja

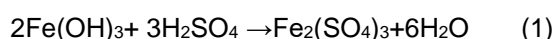
Table 1 - Presentation of the results of leaching of fried jarosite in hydrochloric acid, at different CH:T ratios, temperatures and leaching times

| Broj uzorka | Uslovi luženja | | | | Izluženje (%), računato na osnovu analize čvrstog ostatka | | |
|-------------|-----------------|-------------------|------------|------------|---|-------|-------|
| | Masa uzorka (g) | Vreme luženja (h) | Temp. (°C) | Odnos faza | Ag | Pb | Fe |
| 1. | 50 | 1 | 80 | Č:T=1:2 | 92.05 | 30.94 | 72.23 |
| 2. | 50 | 1 | 50-60 | Č:T=1:3 | 92.6 | 26.6 | 62.9 |
| 3. | 50 | 1 | 80 | Č:T=1:3 | 96.40 | / | 91.41 |
| 4. | 50 | 2 | 80 | Č:T=1:3 | 97.62 | / | 97.65 |
| 5. | 50 | 3 | sobna | Č:T=1:3 | 85.2 | 30.7 | 35.9 |
| 6. | 50 | 1 | 50-60 | Č:T=1:4 | 95.28 | 46.31 | 78.95 |
| 7. | 50 | 2 | 50-60 | Č:T=1:4 | 96.61 | 48.69 | 82.96 |
| 8. | 50 | 2 | sobna | Č:T=1:5 | 90.4 | 64.7 | 48.84 |
| 9. | 50 | 2 | sobna | Č:T=1:5 | 89.51 | 54.45 | 57.7 |
| 10. | 50 | 1h | 50-60 | Č:T=1:6 | 98.01 | 69.41 | 89.51 |
| 11. | 50 | 2h | 50-60 | Č:T=1:6 | 99.45 | 68.02 | 92.71 |
| 12. | 50 | 1h | 50-60 | Č:T=1:7 | 99.02 | 93.67 | 92.19 |
| 13. | 50 | 2h | 50-60 | Č:T=1:7 | 99.72 | 93.94 | 93.70 |
| 14. | 50 | 2 | sobna | Č:T=1:10 | 93.8 | 98.1 | 69.2 |
| 15. | 50 | 2 | sobna | Č:T=1:10 | 91.35 | 96.0 | 64.8 |

Dobijanje feri-fosfata iz rastvora feri-hlorida primenom postupaka precipitacije Fe, rastvaranja precipitata u H₂SO₄ i prevođenja feri-sulfata u feri-fosfat

Hidroksidna precipitacija Fe iz lužnog rastvora je vršena pri pH=4. Za eksperimente je korišćeno po 100 ml lužnog rastvora, a kao neutralizaciono sredstvo 2M NaOH. Nakon precipitacije izvršeno je filtriranje nastalog precipitata i isti je analiziran. Procenat precipitiranog Fe iz rastvora feri-hlorida iznosio je 100%.

Nastali hidroksidni talog iz 100 ml lužnog rastvora tretiran je sa minimalnom količinom koncentrovane sumporne kiseline do potpunog rastvaranja precipitata gvožđa. U reakciji sa sumpornom kiselinom precipitat gvožđe-hidroksida se rastvora prema sledećoj reakciji:



Nastali rastvor feri-sulfata je filtriran, filtratu je podešavana pH vrednost sa 1M rastvorom NaOH i to na vrednosti: pH=1,5; pH=2; pH=2,5 i pH=3, a

zatim je dodata fosforna kiselina. Pošto je pH rastvora dodatkom fosforne kiseline dostigla vrednost pH<1, ponovo je izvršena korekcija pH sa 1M NaOH do pH=1,5. Dobijeni talozi su sušeni u sušnici na 105 °C do konstantne mase. U Tabeli 2. prikazani su rezultati taloženja FePO₄ pri različitim uslovima.

Prema literaturnim podacima primenom ovog postupka dobija se FePO₄x2H₂O, dok se bezvodni FePO₄ dobija pri sušenju na temperaturi većoj od 180°C. Prema standardu (HG/T 4701-2021 China Chemistry Industry Standards), a koji se odnosi na potreban kvalitet feri-fosfata za proizvodnju litijumskih baterija, sadržaj gvožđa u proizvodu FePO₄x2H₂O treba da bude od 28,5-30,0%.

Iz rezultata prikazanih u Tabeli 2. može se videti da je u eksperimentu 2 dobijen proizvod zadovoljavajućeg kvaliteta koji sadrži 29,02% Fe.

Iz rezultata prikazanih u Tabeli 2. može se videti da je u eksperimentu 2 dobijen proizvod zadovoljavajućeg kvaliteta koji sadrži 29,02% Fe.

Tokom sledeće serije eksperimentima u lužni rastvor FeCl₃ dodavan je najpre 1M NaOH. Nastali

hidroksidni talog iz 100 ml lužnog rastvora tretiran je sa minimalnom količinom koncentrovane sumporne kiseline do potpunog rastvaranja precipitata gvožđa.

Nastali rastvor $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, zajedno sa ispirnim vodom, tretiran je na različite načine. Dobijeni rezultati prikazani su u Tabeli 3.

Tabela 2 - Sadržaj Fe u uzorcima FePO_4 koji su dobijeni pri različitim uslovima
Table 2 - Fe content in FePO_4 samples obtained under different conditions

| Red.br. | pH vrednost | Fosforna kiselina, ml | pH vrednost | Sadržaj Fe u proizvodu, % |
|---------|-------------|-----------------------|-------------|---------------------------|
| 1. | pH=1,5 | 2 | pH=1,5 | 27.93 |
| 2. | pH=2 | 2 | pH=1,5 | 29.02 |
| 3. | pH=2,5 | 2 | pH=1,5 | 30.89 |
| 4. | pH=3 | 2 | pH=1,5 | 35.31 |

Tabela 3 - Uslovi izvođenja eksperimenata i sadržaj Fe u FePO_4
Table 3 - Experiment conditions and Fe content in FePO_4

| Broj uzorka | Lužni Rastvor, ml | Korekcija pH vrednosti sa NaOH | Dodavanje H_3PO_4 | Korekcija pH vrednosti sa NaOH | Fe (%) |
|-------------|-------------------|--------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|--------|
| 1. | 100 | pH=1,5 | 2 mL | | 27,93 |
| 2. | 100 | - | 2 mL | pH=1,2 | 27,37 |
| 3. | 100 | - | 3 mL | pH=1,5 | 25,49 |
| 4. | 100 | pH=2 | 3 ml | pH=1,5 | 29,02 |
| 5. | 100 | pH=2,5 | 3 ml | pH=1,5 | 30,89 |
| 6. | 100 | pH=3 | 3 ml | pH=1,5 | 35,31 |
| 7. | 400 | pH=2 | 12 ml | pH=1,5 | 28,94 |

Direktno taloženje FePO_4 iz rastvora FeCl_3 sa 1M Na_3PO_4

U 100 mL hloridnog rastvora dodato je 180 mL 1M Na_3PO_4 do pH=1. Dobijeni talog je isfiltriran i ispran vrućom vodom radi uklanjanja prisutnog olovo hlorida iz taloga FePO_4 . Rezultati hemijske analize prikazani su u Tabeli 4. Direktno taloženje

feri-fosfata iz rastvora ferihlorida sa natrijum fosfatom dato je jednačinom:



Iz Tabele 4 može se videti da sadržaji Cu i Zn odgovaraju standardu, sadržaj Fe je niži od standarda, dok su sadržaji Pb, Na i P povećani.

Tabela 4 - Uslovi izvođenja eksperimenata i i karakterizacija dobijenog FePO_4
Table 4 - Conditions for performing the experiment and characterization of the obtained FePO_4

| Broj uzorka | Lužni rastvor, ml | Dodavanje 1M Na_3PO_4 za korekciju pH vrednosti | Fe (%) | P (%) | Pb (%) | Na (%) | Cu (%) | Zn (%) |
|-------------------------|-------------------|---|-----------|-----------|--------|--------|--------|--------|
| 1. | 100 | pH=1 | 27,11 | 18,25 | 0,46 | 0,56 | 0,0013 | 0,0049 |
| Standard HG/T 4701-2021 | | | 28,5-30,0 | 16,2-17,2 | 0,01 | 0,01 | 0,005 | 0,005 |

Ispitivanje uticaja različitih taložnih reagenasa na proces dobijanje feri-fosfata iz rastvora feri-hlorida

U cilju dobijanja feri-fosfata zahtevanih karakteristika, u skladu sa standardom HG/T 4701-2021 predviđenim za proizvodnju litijumskih baterija, urađen je veliki broj eksperimentalnih ispitivanja primene različitih taložnih reagenasa. U svakom eksperimentu analiziran je sadržaj primesa: Fe i P u dobijenom proizvodu $\text{FePO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$.

U Tabeli 5 prikazani su uslovi pri kojima je vršeno taloženje $\text{FePO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ i sadržaj ključnih primesa: Fe i P u proizvodu.

Kako bi se potvrdili rezultati dobijeni u Uzorku 14, urađen je uvećani eksperiment pri istim uslovima. Rezultati dobijeni na uvećanom eksperimentu prikazani su u Tabeli pod brojem 15, a kompletna hemijska analiza prema standardu prikazana je u Tabeli 6.

Iz Tabele 6 se može videti da je postignut kvalitet $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ koji je dosta blizak standardu HG/T 4071-2021 namenjenom za proizvodnju litijskih baterija.

Prekristalizacijom dobijenog $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ iz rastvora H_3PO_4 , smanjen je sadržaj za elemente koji su odstupali od standarda pri čemu su dobijeni sledeći rezultati Pb - 0,01%, Zn - 0,002% i Al - 0,02%.

Tabela 5 - Prikaz dobijenog kvaliteta $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pri različitim uslovima taloženja
Table 5 - Presentation of the obtained quality of $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ under different deposition conditions

| Broj uzorka | Lužni rastvor FeCl_3 (ml) | Dodavanje 25% NH_4OH za korekciju pH vrednosti | Dodavanje H_2SO_4 , ml | Dodavanje 25% NH_4OH za korekciju pH vrednosti | Dodavanje H_3PO_4 za korekciju pH vrednosti | Dodavanje 25% NH_4OH za korekciju pH vrednosti | Dodavanje 1M NaOH za korekciju pH vrednosti | Fe (%) | P (%) |
|-------------|------------------------------------|--|--|--|---|--|--|--------|-------|
| 1. | 100 | pH=2 | | | 12 ml do | pH=1.5 | | 26,5 | 14,35 |
| 2. | 100 | pH=3 | | | 12mL | | | 29,99 | 14,26 |
| 3. | 50 | | | | 12 | pH=1,2 | | 21,05 | 16,5 |
| 4. | 50 | | | | 12 | | pH=1,2 | 23,31 | 16,53 |
| 5. | 50 | pH=4 | | | 30 | pH=1,5 | | 19,64 | 18,50 |
| 6. | 50 | pH=4. | 10 | | 5 | pH=1,5 | | 24,79 | 14,84 |
| 7. | 50 | pH=4 | 8 | pH=2 | 4 | pH=1,5 | | 24,51 | 14,28 |
| 8. | 50 | pH=4 | 8 | | 7 | pH=1,5 | | 23,51 | 19,29 |
| 9. | 50 | pH=4 | 8 | | 7 | pH=1 | | 26,14 | 19,25 |
| 10. | 50 | pH=4 | 8 | | 7 | pH=1,2 | | 27,36 | 19,31 |
| 11. | 50 | pH=4 | 8 | pH=2 | 5 | pH=1,5 | | 25,42 | 17,58 |
| 12. | 600 | pH=4 | 72 | pH=2 | 65 | pH=2 | | 26,76 | 19,92 |
| 13. | 50 | pH=4 | 8 | pH=2 | 5 | pH=2,5 | | 27,6 | 19,53 |
| 14. | 50 | pH=4 | 8 | pH=2 | 4 | pH=2,5 | | 28,04 | 16,68 |
| 15. | 300 | pH=4 | 36 | pH=2 | 24 | pH=2,5 | | 28,48 | 17,3 |

Tabela 6 - Kvalitet dobijenog $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u odnosu na standard
Table 6 - Quality of the obtained $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ compared to the standard

| Element, % | Kvalitet dobijenog $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | Standard HG/T 4071-2021 za $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |
|------------|--|--|
| Fe | 28,48 | 28,5-30,0 |
| P | 17,3 | 16,2-17,2 |
| Mg | 0,0045 | 0,005 |
| Na | <0,01 | 0,01 |
| K | <0,001 | 0,01 |
| Cu | 0,0048 | 0,005 |
| Zn | 0,0165 | 0,005 |
| Mn | <0,0001 | 0,02 |
| Al | 0,22 | 0,03 |
| Ti | - | 0,15 |
| Co | <0,0001 | 0,005 |
| Pb | 0,002 | 0,001 |
| Cr | 0,00183 | 0,005 |
| S | 5,04 | - |

Na slici 2 prikazan je feri-fosfat dobijen tokom eksperimenta br.15.



Slika 2. $FePO_4 \cdot 2H_2O$
Figure 2. $FePO_4 \cdot 2H_2O$

ZAKLJUČAK / CONCLUSION

Na osnovu urađenih eksperimentalnih ispitivanja i dobijenih rezultata, predložen je novi tehnološki postupak za dobijanje ferifosfata koji obuhvata sledeće faze procesa:

1. Luženje u HCl - Č:T=1:3, T=80°C, vreme 1h.
2. Precipitacija Fe.
3. Rastvaranje u 96% H_2SO_4 .
4. Neutralizacija viška sumporne kiseline sa 25% NH_4OH .
5. Prevođenje $Fe_2(SO_4)_3$ sa H_3PO_4 do feri-fosfata.
6. Taloženje feri-fosfata sa 25% NH_4OH .

Prema prikazanim rezultatima, dobijen je proizvod $FePO_4 \cdot 2H_2O$ koji je, u poređenju sa standardom HG/T 4701-2021, imao povećan sadržaj Zn, Al i Pb, dok su ostali elementi Fe, P, Mg, Na, K, Cu, Mn, Co, Cr bili u skladu sa predviđenim standardom.

Feri-fosfat dobijen naknadnom prekrizacijom iz rastvora H_3PO_4 zadovoljio je zahteve standarda.

Zahvalnica / Acknowledgement

Ovaj rad je finansijski podržalo Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, ugovor br. 451-03-47/ 2023-01/ 200052. Takođe ovaj rad je podržan od strane EU u okviru Programa 2nd EIT-HEI pod nazivom: Building Ecosystem Integration Labs at HEI to foster Smart Specialization and Innovation on Sustainable Raw Materials - HEI4S3-RM.

LITERATURA / REFERENCES

- [1] Božić, D., Conić, V., Dragulović, S., Avramović, Lj., Jonović, R., Bugarin, M. (2021). Laboratorijska istraživanja luženja Cu, Zn i In iz otpadnog taloga jarozita, *Ecologica*, 28(103), 481-486. DOI:10.18485/ecologica.2021.28.103.20
- [2] Mentus, S., Jovanović, L. (2020). Napredne tehnologije u sprečavanju klimatskih promena, *Ecologica*, 27(100), 579-588..
- [3] Varađanin, T., Stanković, M., Maksimović, S. (2022). Privredno-ekonomska spremnost Republike Srbije za subvencionisanje kupovine novih vozila isključivo na električni pogon i vozila koja uz motor sa unutrašnjim sagorevanjem pokreće i električni pogon (hibridni pogon): prednosti i nedostaci, *Ecologica*, 29(106), 289-295. DOI:10.18485/ecologica.2022.29.106.21
- [4] <https://ba.torphanbattery.com/info/what-is-a-lithium-iron-phosphate-battery-61466685.html>
- [5] <https://www.epropulsion.com/post/lifepo4-battery/>
- [6] <https://patents.google.com/patent/US9174846B2/en>