Sachbericht zum Verwendungsnachweis

Teil 1 – Kurzbericht

Vorhabenbezeichnung:	
AURRELIA - Optimierung nasser Aufbereitungstechniken zur Rückgewinnung recyclingfähiger Fraktionen aus Lithium-Altbatterien – Teilvorhaben 1	
Zuwendungsempfänger: RWTH Aachen - Lehrstuhl für Fluidverfahrenstechnik (AVT.FVT) - Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik (AVT.CVT) - Institut für Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling (IME)	**Förderkennzeichen** 03XP0351A
Projektleiter*in Prof. Dr.-Ing. Andreas Jupke	**Laufzeit** 01.01.2023 -30.06.2024

1. Ursprüngliche Aufgabenstellung

Ziel des Vorhabens AURRELIA war die Entwicklung eines ganzheitlichen Recyclingprozesses für die Rückgewinnung der recyclingfähigen Materialien aus Lithium-Ionen-Batterien. Im Rahmen des Teilvorhabens 1 wurde ein hydrometallurgischer Prozess für die Rückgewinnung der werthaltigen Materialien aus der Schwarzmasse und der flüssigen Fraktion nach einer Nasszerkleinerung von Lithium-Ionen-Batterien in Teilvorhaben 2 entwickelt. Insbesondere sollte untersucht werden, inwiefern die Nasszerkleinerung eine frühzeitige Separation und Rückgewinnung des Lithiums (Li) ermöglicht. Das Lithium sollte dabei als Vorprodukt mit einem mittleren Reinheitsgrad von mindestens 90 Prozent für eine nachgeschaltete groß-industrielle Aufreinigung zurückgewonnen werden. Darüber hinaus wurde untersucht, unter welchen Prozessbedingungen sich die gegenüber mineralischen Säuren umweltverträglicheren organischen Säuren für den Aufschluss der Schwarzmasse zur Rückgewinnung von Cobalt (Co), Nickel (Ni) und Mangan (Mn) eignen. Für diese drei Elemente wurde eine Rückgewinnungsquote von 95 Prozent angestrebt. Da in den konventionellen Recyclingprozessen für Lithium-Ionen-Batterien der Elektrolyt nicht zurückgewonnen wird, sollte eine Rückgewinnung der Bestandteile des organischen Batterie-Elektrolyten aus dem Nasszerkleinerungs-Prozess entwickelt werden. Die gesammelten Erkenntnisse sollten zu einem Gesamtprozess verknüpft und von Laborversuchen in den Pilotmaßstab übertragen werden.

2. Ablauf des Vorhabens

Da die Realstoffsysteme zu Beginn des Projektes zunächst erst im Teilvorhaben 2 erzeugt werden mussten, wurde für die Untersuchungen zunächst auf bereits vorhandenen Schwarzmasse und artifizielle Lithium-Lösungen zurückgegriffen.

Bei der Rückgewinnung der werthaltigen Elemente Co, Ni und Mn aus der in Teilvorhaben 2 erzeugten Schwarzmasse hat sich gezeigt, dass die angestrebten Rückgewinnungsquoten nur durch eine thermische Vorbehandlung mittels Pyrolyse umsetzbar sind. Durch eine

Laugung mittels organischer Säuren konnten die geforderten Rückgewinnungsquoten für Li, Co, Ni und Mn nach der Pyrolyse erreicht werden. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die entstehenden Abwässer biologischen abbaubar sind.

Die Prozessschritte zur Rückgewinnung und Aufreinigung der organischen Carbonate aus dem Batterieelektrolyten wurde ausgelegt und zu einem Teilprozess verknüpft. Da eine Anreicherung organischer Carbonate aus dem Batterie-Elektrolyten in der Prozesslösung während der Projektlaufzeit jedoch nicht beobachtet wurde, konnte dieser Teilprozess nicht am Realstoffsystem erprobt werden.

Die Aufreinigung der Prozesslösung und die Erhöhung der Lithium-Konzentration als notwendige Schritte vor der Rückgewinnung des Lithiums wurden sowohl mittels Membranverfahren als auch über Fällungs- und Verdampfungsschritte entwickelt und hinsichtlich ihrer Wirtschaftlichkeit bewertet. Die Salzmetathese zu Lithiumhydroxid mittels des Membranverfahrens kapazitive Deionisierung mit Fließelektroden (FCDI) ist besonders vorteilhaft, da anionische Verunreinigungen abgetrennt werden und gleichzeitig ein konzentriertes Wertprodukt entsteht.

Für die Rückgewinnung des Lithium-Produktes wurde die Reaktiv-Fällung mittels Kohlenstoffdioxid als vielversprechende Alternative zur Fällung mittels Natriumcarbonat implementiert und in den kontinuierlichen Betrieb überführt. Abschließend wurden die Prozessschritte in den Liter-Maßstab skaliert und am Realstoffsystem umgesetz.

3. Wesentliche Ergebnisse

Mittels Nasszerkleinerung der Batterien konnte der wasserlösliche Teil des in den Batterien enthaltenen Lithiums durch Überführung in eine wässrige Lösung an einer frühen Stelle im Gesamtprozess von den anderen werthaltigen Batteriematerialien separiert werden.

Beim Projektpartner AVT.CVT wurde mittels des einmaligen Durchlaufens der Membranverfahren das Lithium aus dieser Lösung mit einer Ausbeute von 68 % extrahiert und um den Faktor 24 aufkonzentriert. Unsere Experimente zeigen, dass durch Rückführungen innerhalb der Membranverfahren Ausbeute und Aufkonzentrierung signifikant erhöht werden können. Das Upscaling könnte für die Membranverfahren erfolgreich gezeigt werden und somit den Weg zur industriellen Umsetzung ebnen.

Die nachfolgende Rückgewinnung des Lithiums als Lithiumcarbonat-Salz wurde beim Projektpartner AVT.FVT entwickelt. Das Lithium wurde aus der Lithium-Lösung mit einer Ausbeute von 77 % und einer Reinheit von 98 % zurückgewonnen. Damit wurde der angestrebte Reinheitsgrad von mindestens 90 % erfüllt. Die industrielle Umsetzbarkeit der entwickelten Lithiumcarbonat-Fällung wurde durch den Übertrag vom Labormaßstab in den Liter-Maßstab und Entwicklung der kontinuierliche Betriebsweise erfolgreich demonstriert.

Aus der Schwarzmasse hat der Projektpartner IME die werthaltigen Elemente Li, Co, Ni und Mn zu hohen Prozentsätzen mittels biologisch abbaubarer organischer Säuren zurückgewonnen. In der ersten Stufe wurde Lithium durch eine Oxalsäure-Laugung und anschließende Eindampfung als Rohsalz mit einer Rückgewinnungrate von über 96 % zurückgewonnen. Die Wertmetalle Co, Ni und Mn wurden anschließend mittels Zitronensäure-Laugung mit Wasserstoffperoxid und Oxalat-Fällung gewonnen, wobei über 98 % für Co und Ni sowie über 95 % für Mangan erreicht wurden. Darüber hinaus konnte der entwickelte Prozess erfolgreich im Maßstab von 50 Litern hochskaliert werden.

Im Rahmen des Teilvorhabens 1 wurden für ein möglichst vollständiges Recycling der werthaltigen Komponenten geeignete Prozessschritte identifiziert, experimentell ausgelegt und als industriereifer Gesamtprozess demonstriert.

Sachbericht zum Verwendungsnachweis

Teil 2 – Eingehende Darstellung

Vorhabenbezeichnung:	
AURRELIA - Optimierung nasser Aufbereitungstechniken zur Rückgewinnung recyclingfähiger Fraktionen aus Lithium-Altbatterien – Teilvorhaben 1	
Zuwendungsempfänger: RWTH Aachen - Lehrstuhl für Fluidverfahrenstechnik (AVT.FVT) - Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik (AVT.CVT) - Institut für Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling (IME)	**Förderkennzeichen** 03XP0351A
Projektleiter*in Prof. Dr.-Ing. Andreas Jupke	**Laufzeit** 01.01.2023 - 30.06.2024

1. Durchgeführte Arbeiten und erzielte Ergebnisse des Teilvorhabens

a. Einordnung und Hintergrund

Im Forschungsvorhaben AURRELIA wurde ein ganzheitlicher Recyclingprozess für Lithium-Ionen-Batterien entwickelt. Zu Beginn des Projektes war der Stand der Technik, dass Lithium-Ionen-Batterien in industriellen Prozessen über die energieintensive pyrometallurgische Route recycelt werden. Nachteilig an pyrometallurgischen Prozessen ist, dass der Wertstoff Lithium in der Schlacke landet und daher nicht wirtschaftlich zurückgewonnen werden kann. Außerdem werden Kunststoffe verbrannt und damit dem Recycling-Kreislauf entzogen. In Abgrenzung zu den pyrometallurgischen Prozessen wurde daher ein hydrometallurgischer Ansatz verfolgt. Bei den hydrometallurgischen Prozessrouten muss die Batterie zunächst mechanisch zerkleinert werden, um die werthaltigen Materialien der Rückgewinnung zugänglich zu machen. Es wird zwischen Verfahren unterschieden, bei denen die Zerkleinerung in inerter Atmosphäre durchgeführt wird, und Verfahren, bei deinen die Batterie in wässriger Umgebung zerkleinert wird. Die Zerkleinerung in inerter Atmosphäre erfordert im Gegensatz zur Zerkleinerung in wässriger Umgebung höhere Investitionskosten, da Apparate mit Schleusen benötigt werden. Bei der Zerkleinerung in wässriger Umgebung ergibt sich, neben der simpleren apparativen Umsetzung, der Vorteil, dass ein Teil des Lithiums in die wässrige Phase übergeht und anschließend separiert von den übrigen Batteriematerialien aufgereinigt und zurückgewonnen werden kann. Daher wurde im Forschungsvorhaben AURRELIA die Zerkleinerung in wässriger Umgebung untersucht.

b. Aufgabenstellung und Vorgehen

Im Rahmen des Teilvorhabens 1 des Projektes AURRELIA wurde eine nasschemische Route für die Rückgewinnung der werthaltigen Elemente aus der in Teilvorhaben 2 in der Nasszerkleinerung der Batterie gewonnenen Schwarzmasse und Prozesslösung entwickelt.

Arbeitspaket 0 – Projektkoordination (AVT.FVT)

Im Rahmen dieses Arbeitspaketes wurde der Austausch mit dem Begleitprojekt geführt und die Öffentlichkeitsarbeit koordiniert. In diesem Kontext wurden unter anderem Inhalte für die Cluster-Webseite und für LinkedIn-Posts erstellt und Fachinformationen, wie Handlungsempfehlungen für das Recycling von Lithium-Ionen-Batterien oder Prozesskenndaten, erarbeitet und geteilt. Es wurden während der Projektlaufzeit sechs halbjährliche Projekttreffen sowie monatliche Arbeitstreffen organisiert und durchgeführt. Darüber hinaus wurde die Erstellung der Zwischenberichte und des Abschlussberichtes koordiniert. Insbesondere gab es einen engen Austausch mit dem Cluster-Projekt HydroLIBRec.

Arbeitspaket 1 – Implementierung der mechanischen Aufbereitung von LIB in nassem Milieu und Abtrennung der groben Feststofffraktion (IWARU)

Arbeitspaket 2 – Recycling der groben Feststofffraktion (IWARU)

Die Arbeitspakete 1 und 2 werden im Schlussbericht des Teilvorhabens 2 behandelt.

Arbeitspaket 3 – Aufreinigung des wässrigen Abfallstroms durch Membranprozesse (AVT.CVT)

Eingangsstrom für dieses Arbeitspaket ist die wässrige Phase, welche nach der Filtration der Flüssigkeit-Schwarzmasse-Mischung aus dem Nassschredderprozess hervorgeht. Ziel ist es diese wässrige Phase aufzureinigen, um das gelöste Lithium in einer wässrigen Phase sowie die gelöste Organik in einer weiteren wässrigen Phase vom Rest zu separieren. Weiter soll die schlecht lösliche Lithium-haltige wässrige Phase mittels einer Salzmetathese in das hoch lösliche Lithiumsalz Lithiumhydroxid in wässriger Phase überführt werden und ebenfalls aufkonzentriert werden. Die Separierung und Konzentrierung wird mit den Membranverfahren der Nanofiltration (NF) und der kapazitiven Deionisierung mit Fließelektroden (FCDI) untersucht.

In AP1 wurden mehrere LiB-Typen nass geschreddert. Die folgenden Ergebnisse in AP3 beziehen sich vorzüglich auf das **Schredderwasser von PKW-LiBen** des Typs NMC 811, welche in e-Autos von BMW MINI verbaut wurden. Beim Nassschreddern wurde 24 kg dieser Batterien zusammen mit 22 kg Leitungswasser prozessiert. Die Lösung wurde mittels pH, Ionen Chromatographie (IC), Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) und gesamter organischer und anorganischer Kohlenstoff (TOC und TIC) analysiert. Der pH-Wert liegt bei ungefähr **pH 8**. Die Kationenzusammensetzung ist fast ausschließlich aus **840 mg/L Lithium** mit geringen Natrium- und Kaliumverunreinigungen von 94 mg/L und 21 mg/L. Spuren von Magnesium konnten detektiert werden. Die Anionenzusammensetzung besteht aus **364 mg/L Sulfat**, **304 mg/L Fluorid**, 182 mg/L Phosphat, 43 mg/L Chlorid, 37 mg/L Oxalat und geringer konzentrierten Verunreinigungen durch Formiat. Mittels pH-Shift Titration konnte ungefähr 3730 mg/L Hydrogencarbonat (HCO_3^-) quantitativ nachgewiesen werden. 19 mg/L Dimethyl Carbonat, 36 mg/L Ethylen Carbonat, 57 mg/L Ethylmethyl Carbonat und 221 mg/L Ethanol wurden mittels HPLC identifiziert. Die TOC und TIC Analyse von 3236 mg/L und 340 mg/L zeigen, dass noch mehr gelöste organische Materie enthalten ist.

Unterarbeitspaket 3.1 – Abtrennung der in der wässrigen Phase gelösten Carbonate mittels kommerzieller Nanofiltrationsmembranen

Ziel dieses Unterarbeitspaketes ist die Abtrennung der gelösten Organik von der lithium-haltigen wässrigen Phase mittels Nanofiltration. Basierend auf der langjährigen Expertise der CVT wurden Hohlfasermembranen im Ultrafiltrationsbereich Layer-by-Layer mit Polyelektrolyten beschichtet zur Herstellung von selektiven Nanofiltrationsmembranen. Nach anfänglichen Beschichtungs-Optimierungen mittels experimenteller Charakterisierung mit Modelllösungen verschiedener Komplexität, wurden die Favoriten auch mit dem realen Prozesswasser, dem Schredderwasser der PKW-LiBen, getestet.

Abbildung 1 visualisiert die Experiment-Ergebnisse mit dem realen Prozesswasser mit der favorisierten Membran, welche aus acht Bilayern des Polycations Polydiallyldimethylammoniumchlorid (PDADMAC) und des Polyanions Poly(natrium-4-styrolsulfonat) (PSS) besteht. Im Diagramm erkennt man, dass der Rückhalt von Lithium, Natrium und Kalium sich stark ähnelt, was auf deren ähnliche chemischen Eigenschaften wie Valenz und Größe zurückzuführen ist. Die mittels IC meist detektierten Anionen **Fluorid und Sulfat** werden zu 16 % und zu 95 % zurück gehalten, was einer sehr guten Trennung mit einer **Selektivität von 17** entspricht. Einzelne Anionen erfahren einen negativen Rückhalt, was einer Aufkonzentrierung im Permeat entspricht und die Trennung weiter begünstigt. Die meisten **organischen Komponenten** erfahren einen **Rückhalt um 0 %**. Dies ist auf die Größe der vier detektierten Komponenten zurückzuführen. Alle haben eine kleinere Molekühlgröße als der Porengrößen-basierte Größenausschluss von 269 Da (MWCO), sodass nur ein Konzentrationsausgleich vom Feed ins Permeat stattfindet.

Die Analytik der gesamten gelösten organischen und anorganischen Kohlenstoffe (TOC und TIC) vom Feed und vom Permeat zeigt, dass TOC zu 15 % und TIC zu 2 % zurückgehalten

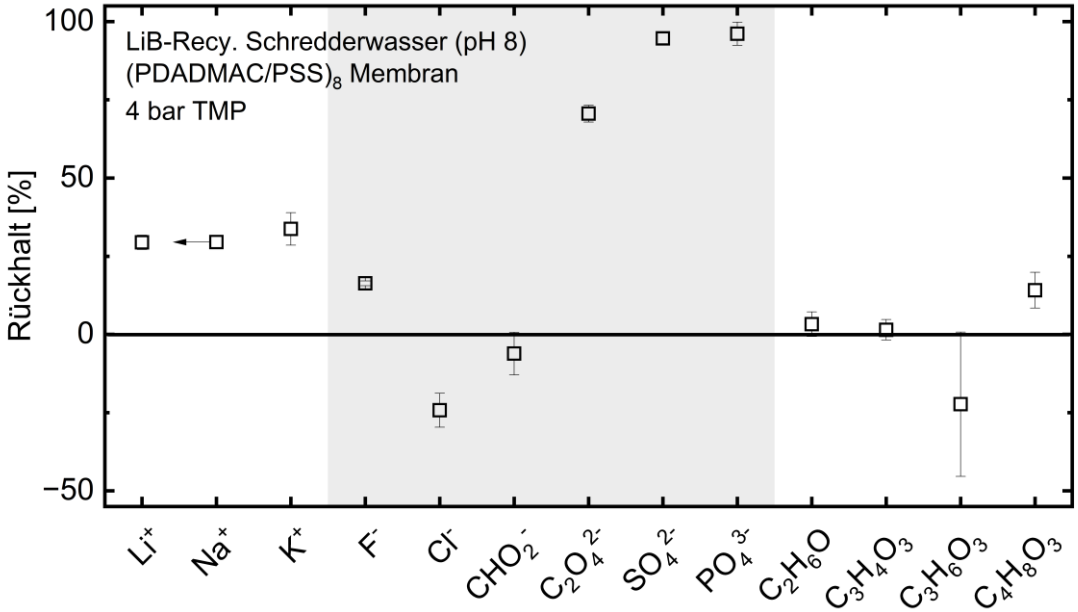


Abbildung 1: Rückhalt der einzelnen Komponenten des Schredderwassers von PKW-LiBen mittels der Membran $(PDADMAC/PSS)_8$.

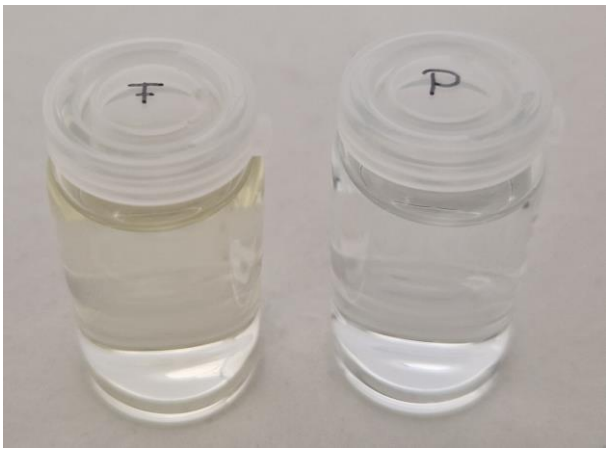


Abbildung 2: Feed (links) und Permeat (rechts) nach der Trennung mittels der Membran (PDADMAC/PSS)[8].

wird. Dies wird auch durch den optischen Vergleich der Feed-Lösung und der Permeat-Lösung, siehe Abbildung 2, bestätigt. Der Farbunterschied deutet auf eine Verringerung der gelösten Organik im Permeat hin.

Zusammenfassend konnte in diesem AP die Organik teilweise abgetrennt werden. Da die Hauptkomponente des Prozesswassers Lithium ist, geht eine Abtrennung von anderen Komponenten auch immer mit einem Verlust an Lithium einher.

Experimente mit Modellösungen aus Lithiumsalzen und mit und ohne gelöste Organik zeigen, dass der Rückhalt der Lithiumalze nicht durch die Präsenz von Organik beeinflusst ist. Somit stört die Organik bei der Lithiumgewinnnung nicht und das Abbruchkriterium (Abbruchkriterium: gelöste Organik beeinträchtigt die Rückgewinnung der Lithiumsalze in einem gravierenden Ausmaß, wodurch eine Weiterbehandlung des wässrigen Stoffstroms nicht möglich ist. (Monat 24)) wurde verneint.

Daraus ergibt sich die Handlungsempfehlung die Organik in der Aufreinigung nicht aktiv abzutrennen, um besonders die Lithium-Ausbeute nicht zu verringern. Damit ist Meilenstein 2 (Meilenstein 2: erfolgreiche Integration von Technologien zur Abtrennung der Organik aus dem wässrigen Abfallstrom (Monat 15)) nicht mehr wirksam.

Unterarbeitspaket 3.2 – Salzmetathese und Lithiumaufkonzentrierung (LiOH) mit FCDI. Prozessroute 1 (vor Fällung), ggf. mit Carbonaten in der wässrigen Phase

Im Unterarbeitspaketes 3.2 ist das Ziel die lithiumhaltige Lösung aufzukonzentrieren. Wie zu Antragstellung vermutet, liegt molar gesehen hauptsächlich Lithium und Fluorid, also Lithiumfluorid, vor. Durch die geringe Löslichkeit und insbesondere die geringere Löslichkeit als das aus der Fällung in AP 4 entstehende Zielprodukt Lithiumkarbonat, wird eine Salzmetathese zu Lithiumhydroxid durchgeführt. Dazu wird das Verfahren der kapazitiven Deionisierung mit Fließelektroden (FCDI) angewendet. Anfänglich wurden verschiedene Ionentauschermembranen auf ihre Beständigkeit und Selektivität getestet und verschiedene Moduldesigns und Modulverschaltungen evaluiert. Im Folgenden sind die Ergebnisse mit einem Aufbau aus zwei Modulen mit jeweils zwei Elektrolyt-Kanälen gezeigt, wie in Abbildung 3 dargestellt. Die beiden Module sind über zwei Fließelektroden aus Aktivkohle gekoppelt. In das Setup fließt das PKW-LiB Schredderwasser (LiF) sowie ein synthetischer Kaliumhydroxid (KOH) Wasserstrom. Als Produkte werden ein aufkonzentrierter Lithiumhydroxid (LiOH) Wasserstrom und ein aufkonzentrierter Kaliumfluorid (KF) Wasserstrom erzeugt. Abbildung 4 zeigt die Prozessperformance hinsichtlich Entsalzung und Aufkonzentrierung. Das Hauptprodukt, der Lithiumsalz-Produktstrom, wird **24-fach aufkonzentriert** und fließt mit einer Endkonzentration von **27 g/L Lithiumhydroxid mit wenigen kationischen Verunreinigungen** von Natrium und Kalium aus dem FCDI Prozess. Wie in Abbildung 3 angedeutet, kann mittels einer optimierten Prozessführung aus Rückführungen die Konzentrierung und Entsalzung verbessert werden, was auch die Ausbeute deutlich erhöhen könnte. Werden alle Ströme nur einmal (ohne Rückführungen) prozessiert, wie im aktuellen Fließbild, wird eine **Ausbeute von 68 %** erreicht. Die

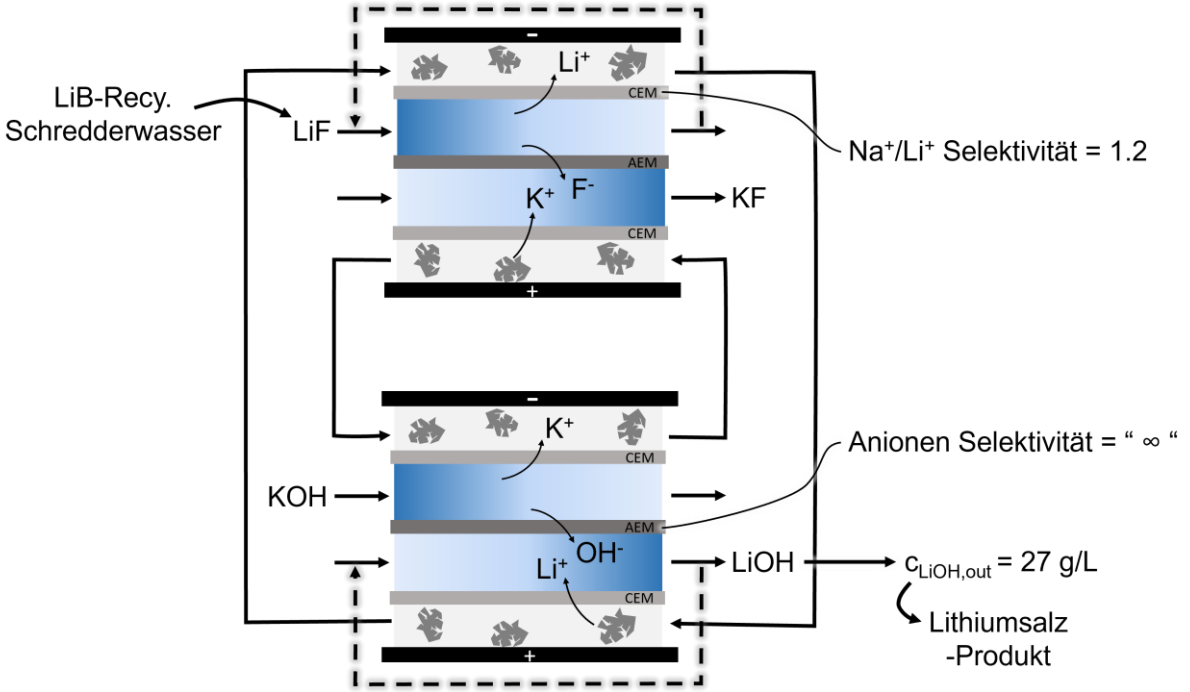


Abbildung 3: Schema des Salzmetathese-Aufbaus der kapazitiven Deionisierung mit Fließelektroden (FCDI) bestehend aus zwei Modulen mit jeweils zwei Elektrolytkanälen, verknüpft über zwei Fließelektroden. Selektivitäten und Endprodukt-Konzentration abgebildet. Rückführungsmöglichkeiten zur Steigerung der Ausbeute angedeutet.

Kationentauschermembranen (CEMs) zeigen keine Selektivität innerhalb der Kationen. Da die kationischen Verunreinigungen im LiB-Recycling Schredderwasser aber gering sind, erreichen das Lithiumsalz-Produkt (LiOH) ebenfalls nur geringe Verunreinigungen. Anionisch beinhaltet das Lithiumsalz-Produkt (LiOH) keine Verunreinigungen, da die Anionen im KF-Strom abgetrennt werden. Experimente mit Modellösungen zeigen, dass mittel 50 % Outflow-Rückfühung des LiF-Stroms die **Ausbeute** von 87 % **auf 97 % erhöht** werden kann.

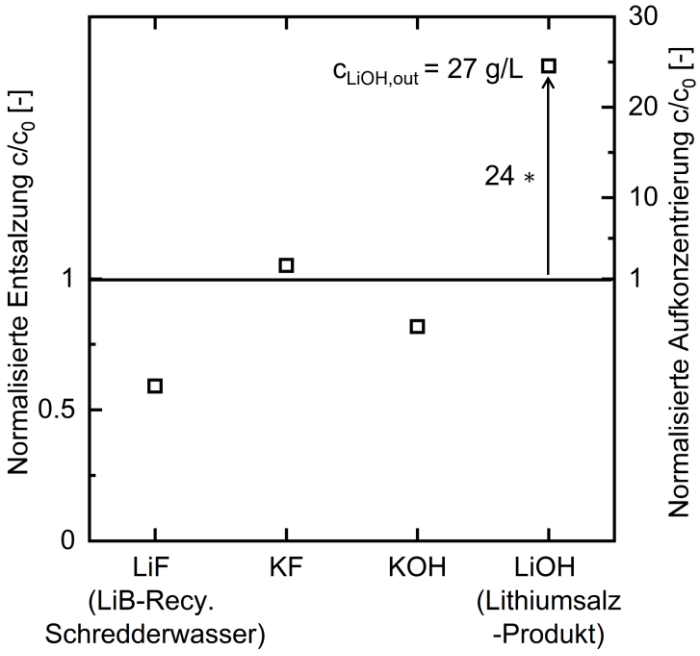


Abbildung 4: FCDI-Performance anhand Entsalzungsfaktor und Aufkonzentrierungsfaktor.

Unterarbeitspaket 3.3 – Salzmetathese mit FCDI Prozessroute 2 (nach Fällung). Untersuchung des Einflusses von Rückführungen auf den Prozess

In der Fällung wird die Lithiumhaltige Lösung mittels CO_2-Begasung zu Lithiumcarbonat gefällt. Die Löslichkeitsgrenze in Wasser bei Temperaturen von 20 bis 100°C liegt zwischen 13,3 und 7,2 g/L Lithiumcarbonat. Demnach verbleibt eine nicht zu vernachlässigende Menge Lithium im Wasser, welche in den FCDI Prozess geführt werden sollen zur erneuten Rückgewinnung. Um eine Ausfällung im FCDI-Prozess zu vermeiden, wird dieser gering lösliche Strom dem LiF Strom bzw dem Schredderwasser zugeführt, da dieser entsalzt wird. Damit erhöht sich die Lithiumkonzentration im Feed stark. Unsere Experimente haben gezeigt, dass sich die **Lithiumhydroxid-Aufkonzentrierung um das 1,6-fache verbessert**, wenn die Lithiumkonzentration im LiF Strom verdoppelt wird und die andern Parameter gleichbleiben.

Unterarbeitspaket 3.4 – Abtrennung der mehrwertigen Phosphate mittels kommerzieller Nanofiltrationsmembranen

Ziel dieses Unterarbeitspaketes ist die Abtrennung der gelösten Phosphate mittels Nanofiltration. Wie in Abbildung 1 zu erkennen, wird in der Polyelektrolyt-Layer-by-Layer beschichteten Nanofiltration beim Filtrieren des Schredderwassers eine Trennung der Anionen erreicht. Mit der favorisierten Membran, $(PDADMAC/PSS)_8$, wird eine **Fluorid/Phosphat Selektivität von 21** und eine **Chlorid/Phosphat Selektivität von 32** erreicht. Jedoch ist zu berücksichtigen, dass in beiden getrennten Produkten Lithium vertreten ist, da die Zusammensetzung der Kationen im Feed aus 88 Gewichts-% bzw. 96 Mol-% Lithium besteht.

Dieses Unterarbeitspaketes und Unterarbeitspaketes 3.1 beziehen sich auf Meilenstein 3 (Meilenstein 3: erfolgreiche Verfahren zur selektiven Abtrennung der Lithium-Metallsalze aus der wässrigen Phase identifiziert (Monat 18)). Da Lithium das dominierende Kation ist, kann keine Abtrennung von Ionen stattfinden ohne Verlust an Lithium. Dies war zum Zeitpunkt der Antragstellung nicht absehbar. Daher hat das Projekt die Handlungsempfehlung ergeben, die Anionen im FCDI-Prozess abzutrennen und die wenigen kationischen Verunreinigungen mitzuführen, um eine hohe Lithiumausbeute zu gewähren. Im Fällungsprozess wird dann Lithium selektiv von den letzten kationischen Störstoffen getrennt.

Arbeitspaket 4 – Abtrennung und Rückgewinnung der Organik und der Lithium-Metallsalze aus der flüssigen Phase des Nassaufschlusses durch thermische Trennverfahren (AVT.FVT)

Das Ziel dieses Arbeitspaketes war die Rückgewinnung des Lithiums aus dem wässrigen Prozessfluid, welches in der Nasszerkleinerung der Batterien entsteht. Die Rückgewinnung des Lithiums wurde dabei in das Speiche-Nabe-Konzept eingebettet, bei dem an vielen Standorten Vorprodukte von mittlerer Reinheit hergestellt und diese dann an einem zentralen Ort aufgereinigt werden. Dementsprechend lag der Fokus auf der Rückgewinnung von Lithiumcarbonat mit einer mittleren Reinheit. Auf diese zentrale Anforderung war auch das Abbruchkriterium dieses Vorhabens ausgerichtet und lautete: *„Gelöste Organik beeinträchtigt die Rückgewinnung der Lithiumsalze, so dass eine Weiterbehandlung des wässrigen Stoffstroms hinsichtlich einer geforderten Reinheit von >90 % für Lithium technisch nicht möglich ist.“* Darüber hinaus sollte untersucht werden, inwiefern eine Rückgewinnung der organischen Carbonate möglich ist.

Aus den vorhandenen Prozesslösungen wurde für diese Untersuchungen die Handy-

Laptop-Charge gewählt, da sie eine mittlere Lithium-Konzentration bei größten Verunreinigungen durch Natrium und Kalium aufwies. Die Zusammensetzung der Prozesslösung ist in Tabelle 1 und Tabelle 2 aufgeführt. Mittels Emissionsspektrometrie wurden die kationischen Spezies quantifiziert. Neben den Alkalielementen Lithium, Natrium und Kalium lagen Spuren von mehrwertigen Metallionen vor. Die anionischen Spezies auf phosphor- und schwefel-basis wurden mittels Emissionsspektrometrie quantifiziert. Chlorid-, Fluorid- und Sulfat-Ionen wurden mittels Ionenchromatographie nachgewiesen. Auf anionischer Seite wurde insbesondere Phosphor detektiert, welches in diversen Hydrolyseprodukten des Leitsalzes Lithiumhexafluorophosphat vorliegt. Ein Vergleich der Schwefel- und Sulfat-Konzentrationen ergab, dass es sich bei den schwefel-basierten Spezies ausschließlich um Sulfat handelt. Darüber hinaus lag eine aus sicherheitstechnischer Sicht nicht zu vernachlässigende Konzentration Fluorid vor. Organische Carbonate wurden mittels HPLC in geringer Konzentration nachgewiesen.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Prozesslösung aus der Handy-Laptop-Charge: Kationen

Kation	Al	Co	Cu	K	Li	Mg	Mn	Na	Ni
Konzentration [mg/L]	2,4	16,4	5,9	333	1304	2,2	5,2	220	11,7

Tabelle 2: Zusammensetzung der Prozesslösung aus der Handy-Laptop-Charge: Anionische Spezies

Anion	Chlorid	Fluorid	Phosphor	Schwefel
Konzentration [mg/L]	41,3	259	1009	141

Unterarbeitspaket 4.1 – Charakterisierung der flüssig-flüssig Phasentrennung der organischen Phase (Carbonate) von der wässrigen Phase

Während des Nassaufschlusses wird das Batteriematerial zerkleinert und mittels des zudosierten Wassers ausgewaschen, wodurch neben Lithiumsalzen auch die organischen Carbonate aus dem Batterie-Elektrolyten in dem Wasser angereichert werden können. Bei hinreichend großer Anreicherung der organischen Carbonate in dem Wasser entsteht eine zweite, carbonat-reiche organische Phase. Das Ziel dieses Unterarbeitspaketes war daher die Untersuchung, ob eine Rückgewinnung einer solchen organischen Phasen aus dem Prozessfluid möglich ist. Da am Anfang des Projektes noch kein Realstoffsystem zur Verfügung stand, wurden artifizielle Stoffsysteme, bestehend aus organischen Carbonaten, Wasser und Lithiumsalzen, verwendet.

Zur Identifikation der Konzentrationsbereiche, in denen sich eine organische Phase ausbildet, wurden Mischungslücken in ternären Systemen aus zwei zu erwartenden organischen Carbonaten und Wasser vermessen. Es wurden die Stoffsysteme Wasser-Ethylencarbonat-Dimethylcarbonat (DMC-System) und Wasser-Ethylencarbonat-Diethylcarbonat (DEC-System) gewählt und bei 25 und 60 °C untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abbildung 5 dargestellt. Für beide Systeme verkleinern sich die Mischungslücken mit zunehmender Temperatur aufgrund der höheren Querlöslichkeit. Für eine hohe Ausbeute organischer Carbonate sollte die Phasentrennung daher bei 25 °C durchgeführt werden. Der Vergleich der beiden Systeme zeigt, dass die Querlöslichkeit sehr stark vom System abhängt. Darüber hinaus bildet sich im DMC-System bei einer Mischung von Wasser mit einer 1:1-Mischung von Ethylencarbonat und Dimethylcarbonat, wie sie in Batterie-Elektrolyten typisch sind, erst ab ca. 20 Massenprozent Organik eine zweite Phase. Für das DEC-System bildet sich eine zweite Phase ab ca. 5 Massenprozent Organik.

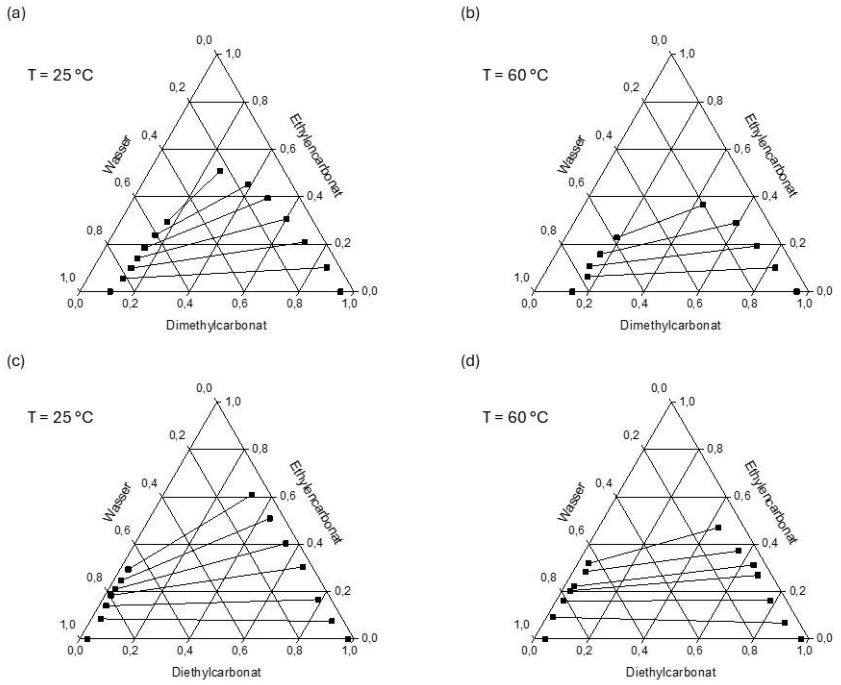


Abbildung 5: Ternäre Diagramme für Mischungen von Wasser und organischen Carbonaten.

Basierend auf den mittels der ternären Diagramme identifizierten Konzentrationsbereiche, in denen eine Phasentrennung auftritt, wurde das Phasentrennverhalten zweiphasiger Mischungen aus Wasser, organischen Carbonaten und Lithiumsalzen bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht. Als Grundlage für die organische Phase wurden Ethylencarbonat und Dimethylcarbonat (DMC-System) beziehungsweise Ethylencarbonat und Diethylcarbonat (DEC-System) im Volumenverhältnis 1 zu 1 gemischt. Diese Mischungen organischer Carbonate wurden mit bidestilliertem Wasser abgesättigt. Anschließend wurden die abgesättigten Phasen separiert. Aus den gegeneinander abgesättigten Phasen wurden organisch-wässrige zweiphasige Systeme mit einem Phasenverhältnis von 3 zu 1 präpariert. Um den Einfluss von Salzen auf das Phasentrennverhalten zu untersuchen, wurde den zweiphasigen Systemen Lithiumchlorid hinzugegeben. Es wurde das Phasentrennverhalten bei Temperaturen von 25 bis 40 °C in Temperaturschritten von 5 K untersucht. Die resultierenden Phasentrennkurven sind in

Abbildung 66 dargestellt. Im DMC-System verringert sich die Phasentrennzeit durch die Anwesenheit von Salzen deutlich. Beispielsweise sinkt bei 25 °C die Phasentrennzeit von 80,2 Sekunden auf 45,6 Sekunden durch Zugabe von 100 mM Lithiumchlorid. Dieser Effekt ist durch die Anlagerung der ionischen Spezies an der Tropfengrenzfläche, wodurch eine Reduzierung der elektrostatischen Kräfte hervorgerufen wird, zu erklären. Durch die weitere Zugabe von Salz auf eine Konzentration von 200 mM Lithiumchlorid sinkt die Phasentrennzeit jedoch nur noch auf 43,1 Sekunden. Durch die Zugabe von Salzen wird darüber hinaus das Phasenverhältnis von organischer zu wässriger Phase erhöht. Dieses Phänomen ist darauf zurückzuführen, dass das hinzugegebene Salz die organischen Carbonate aus der wässrigen Phase verdrängt. Die Zugabe von Salzen erhöht weiterhin die Temperatur, ab der das System einphasig wird. Einphasigkeit liegt beim salzfreien System ab einer Temperatur von 37,0 °C vor und bei dem System mit 100 bzw. 200 mM Lithiumchlorid erst bei 44,1 beziehungsweise 50,3 °C. Eine Erhöhung der Temperatur führt unabhängig von der Salzkonzentration zu einer leichten Erhöhung der Absetzzeit. Gleichzeitig erhöht sich die Querlöslichkeit der Organik in der

wässrigen Phase, was zu einem Verlust organischer Carbonate führt. Gegenüber dem DMC-System liegen im DEC-System deutlich höhere Phasentrennzeiten von über 300 Sekunden vor. Dies liegt vor allem an der stark gehemmten Koaleszenz der organischen Phase. Die Zugabe von Salzen führt, anders als beim DMC-System, zu einer leichten Erhöhung der Phasentrennzeit. Die gleiche Tendenz besteht für die Erhöhung der Temperatur. Der Einfluss von Salzkonzentration und Temperatur auf das Phasenverhältnis ist kaum ausgeprägt. Das Auflösen der beiden Phasen zu einer homogenen Phase wurde nicht beobachtet. Jedoch wurde im DEC-System das Vorhandensein einer klar erkennbaren Resttrübe in der wässrigen Phase beobachtet.

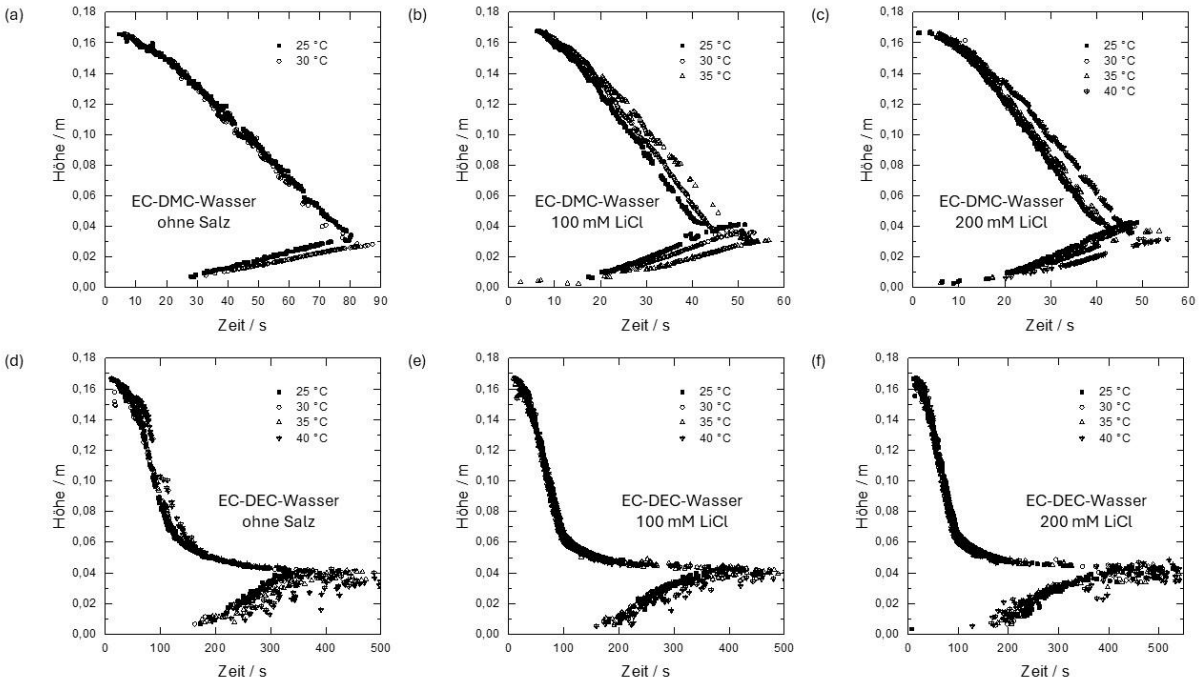


Abbildung 6: Phasentrennkurven für Mischungen aus Wasser und organischen Carbonaten bei Variation von Temperatur und Salzkonzentration.

Es lässt sich zusammenfassen, dass das Phasentrennverhalten sehr stark von der Zusammensetzung der organischen Phase abhängt. Um eine große Bandbreite organischer Carbonate rückgewinnen zu können, muss ein Abscheider mit entsprechend hohen Sicherheiten ausgelegt werden. Um hohe Rückgewinnungsausbeuten zu realisieren, sollte die Querlöslichkeit möglichst gering gehalten werden durch eine geringe Prozesstemperatur unter 25 °C. Aus der Analyse der Zusammensetzung des Prozessfluids in Tabelle 1 ist bekannt, dass mit gelösten Salzen zu rechnen ist. Es hat sich gezeigt, dass sich die Anwesenheit gelöster Salze tendenziell positiv auf die Ausbeute organischer Carbonate auswirkt. Inwiefern die gelösten Salze eine Auswirkung auf die Aufreinigung der organischen Phase haben, wird in Unterarbeitspaket 4.3 diskutiert.

Die Bildung einer signifikanten Menge einer kohärenten organischen Phase wurde bis zum Projektende in keiner Realstoff-Prozesslösung beobachtet. Darüber hinaus haben sich die organischen Carbonate während der Lagerung zu Ethanol und weiteren Abbauprodukten zersetzt. Daher wurden die obigen Untersuchungen nicht am Realstoffsystem durchgeführt.

Unterarbeitspaket 4.2 – Untersuchung der Fällung zur selektiven Abtrennung der gelösten Lithium-Metallsalze aus dem wässrigen Abfallstrom in Anwesenheit gelöster Organik

In diesem Unterarbeitspaket wurde die Lithiumcarbonat-Fällung charakterisiert und optimiert. Es wurde untersucht, ob eine Rückgewinnung des Lithiums vor oder nach dem Einsatz von Membranverfahren (siehe Arbeitspaket 3) sinnvoll ist. Dazu wurden in einem ersten Schritt anhand artifizieller Stoffsysteme die für die Fällung relevanten Prozessparameter variiert. In einem zweiten Schritt wurden anhand des Realstoffsystems Prozesse für die Rückgewinnung des Lithiums ohne sowie mit Vorreinigung mittels Membranverfahren entwickelt.

Da erwartet wurde, dass sich im Realstoffsystem organische Carbonate anreichern, wurde der Einfluss gelöster organischer Carbonate auf die Löslichkeit der Lithiumsalze Lithiumcarbonat und Lithiumhydroxid bestimmt. Dazu wurden die organischen Carbonate mit Konzentrationen von bis zu 5 g/L in Wasser gelöst. Aufgrund der geringen Löslichkeit von Diethylcarbonat in Wasser (siehe Unterarbeitspaket 4.1) wurde maximal 1 Gramm Diethylcarbonat pro Liter Wasser gelöst. Anschließend wurden die Lithiumsalze im Überschuss hinzugegeben. Diese Systeme wurden bei 60 °C ins Gleichgewicht gebracht. Bei den Systemen mit Lithiumhydroxid wurde kein Einfluss der organischen Carbonate auf die Löslichkeit des Salzes identifiziert. Bei den Systemen mit Lithiumcarbonat ist bei einer Konzentration von 1 g/L organische Carbonate noch kein Einfluss auf die Löslichkeit identifizierbar. Bei einer Konzentration von 5 g/L organische Carbonate erhöht sich die Löslichkeit des Lithiumcarbonats. Diese Tendenz ist für Ethylencarbonat stärker ausgeprägt als für Dimethylcarbonat. Für die Fällung bedeutet dies, dass eine möglichst geringe Konzentration organischer Carbonate vorliegen sollte, um möglichst hohe Ausbeuten zu erzielen.

Tabelle 3: Löslichkeit von Lithiumcarbonat in g/L in Wasser in Anwesenheit gelöster organischer Carbonate

Konzentration	0 g/L	1 g/L	5 g/L
Ethylencarbonat	10,6	10,7	12,2
Dimethylcarbonat	10,6	10,6	11,8
Diethylcarbonat	10,6	10,6	-/-

Im nächsten Schritt wurden relevante Prozessparameter in der Fällung von Lithiumcarbonat mittels Kohlenstoffdioxid untersucht. Dazu wurden wässrige Lösungen aus Lithiumhydroxid und ggfs. weiteren Salzen und organischen Carbonaten bei 60 °C in einem temperierbaren Doppelwand-Reaktor mit Kohlenstoffdioxid unter ständigem Rühren begast. Temperatur und pH-Wert wurden kontinuierlich aufgezeichnet. In regelmäßigen Abständen wurden Proben entnommen und filtriert, die hinsichtlich ihrer Lithiumkonzentration analysiert wurden. Sofern die Feststoffreinheit bestimmt wurde, wurde der Feststoff am Ende des Versuchs abfiltriert, rückgelöst und ebenfalls analysiert. Es wurden die folgenden Prozessparameter untersucht: Typ des Rührers, Rührerdrehzahl, Typ des Begasers, finaler pH-Wert, Verhältnis der Konzentration von Hydroxid zu Lithium sowie Konzentration kationischer und organischer Verunreinigungen.

Für eine gute Verteilung der Gasphase in begasten Systemen empfiehlt die Literatur Scheibenrührer mit einem darunter positionierten L-Begaser. Beim vorliegenden System führte diese Kombination allerdings zu einer starken Sedimentation der Feststoffpartikel im Reaktor. Darüber hinaus sind die Löcher des L-Begasers regelmäßig zugewachsen. Bessere Ergebnisse wurden mit der Kombination aus Schrägblattrührer und Tauchrohr erzielt. Durchmesser

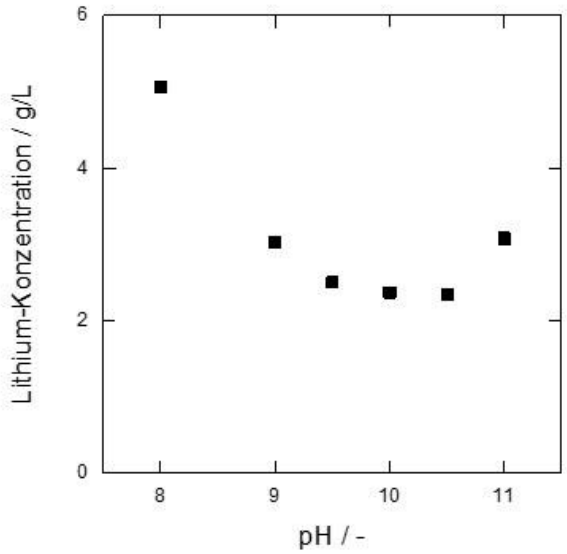


Abbildung 7: Lithium-Konzentration in Lösung nach Begasung mit Kohlenstoffdioxid über pH-Wert, bei dem die Begasung beendet wurde.

und Drehzahl wurden so aufeinander abgestimmt, dass die Sedimentation von Partikeln möglichst unterbunden, jedoch auch keine Trombenbildung verursacht wurde.

Da eine zu lange Begasung der lithiumhaltigen Lösung zu einem Ausbeuteverlust führt, wurde untersucht, bei welchem pH-Wert die Begasung zu beenden ist. Wie in Abbildung 7 dargestellt, sollte die Begasung bei einem pH-Wert zwischen 9,5 und 10,5 beendet werden, um eine möglichst hohe Abreicherung des Lithiums zu erzielen. In allen weiteren Versuchen wurde entsprechend ein pH-Wert von 10 gewählt.

Für die Untersuchung des Einflusses der Hydroxid-Konzentration auf die Ausbeute wurden wässrigen Lösungen mit unterschiedlichen Verhältnissen von Lithiumhydroxid und Natriumchlorid verwendet. Die Lithium-Konzentration wurde konstant bei 10 g/L gehalten. Eine Erhöhung der Hydroxid-Konzentration führt zu einer höheren Absorptionskapazität für Kohlenstoffdioxid und verschiebt daher das Reaktionsgleichgewicht in Richtung des Lithiumcarbonats. Bei einem Hydroxid-Überschuss von 31 mol-Prozent kann die Lithium-Ausbeute dadurch von 78,4 auf 82,3 Prozent erhöht werden, wie in Abbildung 8 (a) dargestellt. Da ein Hydroxid-Mangel zu einem Lithium-Verlust führt, sollte ein leichter Hydroxid-Überschuss gewählt werden. Für die Untersuchung des Einflusses von kationischen und organischen Verunreinigungen auf die Produktreinheit und Ausbeute wurden zwei Systeme betrachtet: (1) Eine Lithiumhydroxid-Lösung mit 10 g/L Lithium plus 2 g/L Natrium und 2 g/L Kalium in Form vom Chlorid-Salzen sowie (2) die Zusammensetzung aus dem ersten System plus 1 g/L Ethylencarbonat. Wie in Abbildung 8 (b) dargestellt, mindern die gelösten Verunreinigungen die Reinheit des Lithiumcarbonat-Produktes auf 99,7 Prozent für das System (1) und auf 99,6 Prozent für das System (2). Die Ausbeuten jedoch werden durch die Verunreinigungen von 76,4 auf 80,4 bzw. 79,5 Prozent erhöht. Dieser Effekt lässt sich dadurch erklären, dass die Lithium-Ionen mit den Natrium- und Kalium-Ionen um Lösungsmoleküle konkurrieren, was schließlich zu einem

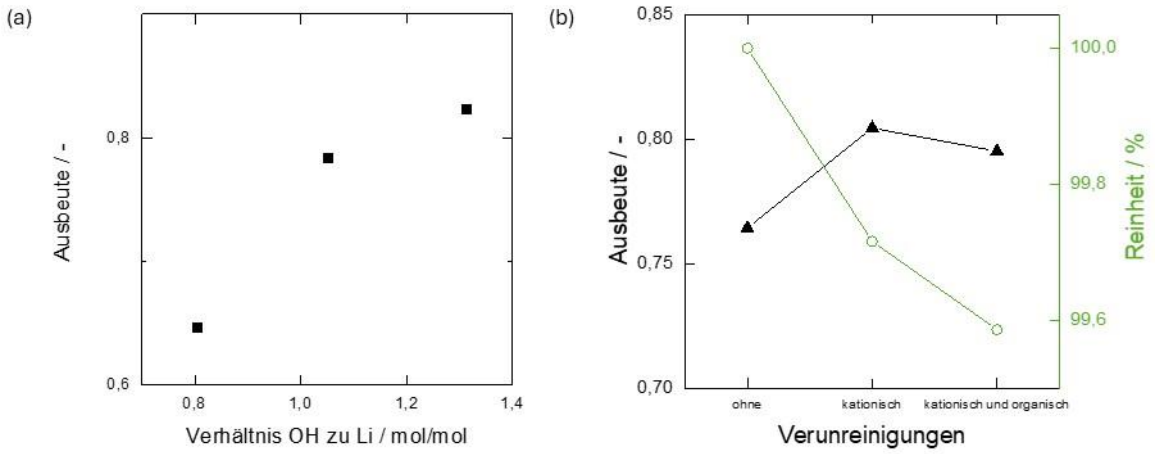


Abbildung 8: (a) Lithium-Ausbeute bei Variation des Hydroxid-Lithium-Verhältnisses und (b) Lithium-Ausbeute und -Reinheit in Anwesenheit von kationischen und organischen Verunreinigungen.

Aussalz-Effekt führt. Aus der Betrachtung des Einflusses der Verunreinigungen auf die Reinheit und Ausbeute lässt sich zusammenfassen, dass die im artifiziellen System betrachteten Verunreinigungen eine Rückgewinnung des Lithiums nicht beeinträchtigen.

Aufbauend auf den Untersuchungen im artifiziellen Stoffsystem wurde die Rückgewinnung des Lithiums aus dem Realstoffsystem ohne Vorbehandlung durch Membranverfahren konzeptioniert. Dazu wurde die Prozessfolge aus Fluorid-Abreicherung, Konzentrierung der Lithium-Konzentration, pH-Einstellung und Lithium-Fällung untersucht. Im ersten Prozessschritt sollte eine möglichst geringe Fluorid-Konzentration erreicht werden, da Arbeiten mit Fluorid eine Gefährdungspotenzial darstellen. Außerdem war zu erwarten, dass während der Aufkonzentrierung des Lithiums mittels Verdampfung vorhandenes Fluorid als Lithium-Fluorid-Feststoff ausfällt und somit die Lithium-Ausbeute minimiert. Für die Entfernung des Lithiums wurde die Fluorid-Fällung mittels der Salze Calciumhydroxid und Calciumchlorid untersucht. Durch Fällung mit Calciumchlorid wurde das Fluorid stärker abgereichert als mit Calciumhydroxid. Nachteilig an der Variante mit Calciumchlorid war der im Vergleich zur Variante mit Calciumhydroxid höhere Eintrag von Calcium und Chlorid in das Stoffsystem. Auf die Lithiumkonzentration hatte dieser Prozessschritt keinen signifikanten Einfluss.

Die Lithium-Konzentration wurde mittels Verdampfung bei Unterdruck realisiert. Für eine hinreichend hohe Ausbeute in der Lithium-Fällung wurde eine Lithium-Konzentration von mindestens 10 g/L benötigt. Entsprechend musste die Prozesslösung um den Faktor 8 bis 10 aufkonzentriert werden. Im Calciumhydroxid-System wurde das nicht vollständig abgereicherte Fluorid gemeinsam mit dem Lithium aufkonzentriert, während das Calcium ausgefällt wurde. Im Calciumchlorid-System hingegen wurde das Calcium mit dem Lithium aufkonzentriert, allerdings in geringerem Maße. Das Fluorid lag hier unterhalb des Detektionslimits. Da ein möglichst hoher Grad der Arbeitssicherheit erreicht werden sollte, wurde im weiteren Verlauf die Variante mit Calciumchlorid verfolgt.

Um eine möglichst hohe Ausbeute zu erzielen wurde, basierend aus den Erkenntnissen aus der Untersuchung am artifiziellen System, Hydroxid in Form von Natronlauge hinzugegeben. Die Menge des hinzugegebenen Natriumhydroxids wurde dabei so gewählt, dass Lithium und Hydroxid näherungsweise äquimolar vorliegen. Dabei ist der Großteil des gelösten Calciums ausgefallen, was die Reinheit des zu produzierenden Lithiumcarbonats positiv beeinflusst. Ein separater Prozessschritt zur Fällung des Calciums war dadurch nicht mehr notwendig. Anschließend wurde die Lithium-Fällung durchgeführt. Das Lithiumcarbonat-Produkt hatte eine Reinheit von 96,3 Prozent bezogen auf die Kationen. Hauptverunreinigungen waren Natrium mit 3,0 Prozent und Kalium mit 0,7 Prozent. Durch Waschung des Lithiumcarbonats mit kochendem Wasser wurde die Reinheit auf 98,9 Prozent erhöht. Damit wurde das Abbruchkriterium, welches eine Reinheit von 90 Prozent fordert, erfüllt. Die Lithium-Ausbeute im Fällungsschritt betrug 79,7 Prozent.

Ein Vergleich und eine Bewertung der beiden Prozessrouten, die Rückgewinnung des Lithiums ohne Membranverfahren und nach Membranverfahren, wird in Unterarbeitspaket 4.4 diskutiert. Die Skalierung und der kontinuierliche Betrieb der Lithium-Fällung wird in Arbeitspaket 6 diskutiert.

Unterarbeitspaket 4.3 – Untersuchung geeigneter thermischer Trennverfahren, wie Rektifikation, zur Abtrennung der Organik aus dem wässrigen Abfallstrom unter Berücksichtigung der Rezyklierbarkeit

In Unterarbeitspaket 4.1 wurde festgestellt, dass die Querlöslichkeit der organischen in der wässrigen Phase von der Temperatur bei der Phasentrennung und der Konzentration von Salzen abhängt. In diesem Unterarbeitspaket wird nun untersucht, wie viel Wasser sich in der organischen Phase löst. Dazu wurde mittels Karl-Fischer-Titration der Wasseranteil in organischen Carbonaten und Mischungen von organischen Carbonaten bestimmt. Neben salzfreien Systemen wurde auch untersucht, wie sich in der wässrigen Phase gelöstes Salz auf die Löslichkeit des Wassers in der organischen Phase auswirkt. Die Löslichkeit des Wassers hängt stark von dem jeweils betrachteten organischen Carbonat ab, wie in Abbildung 9 dargestellt wird. Während sich in Diethylcarbonat 1,02 Prozent Wasser lösen, sind es in Dimethylcarbonat 2,86 Prozent. Die Löslichkeit des Wassers wird um ein Vielfaches erhöht in Mischungen von Diethylcarbonat und Dimethylcarbonat mit Ethylencarbonat. In den Systemen ohne Ethylencarbonat haben in der wässrigen Phase gelöste Salze nur einen untergeordneten Einfluss auf die Löslichkeit des Wassers in der organischen Phase. In den Systemen mit Ethylencarbonat führt eine Zugabe von Salzen und die Erhöhung der Salzkonzentration tendenziell zu einer Verringerung der Löslichkeit von Wasser. Diese Erkenntnis deckt sich mit den Beobachtungen des Phasentrennverhaltens bei variierender Salzkonzentration in Unterarbeitspaket 4.1. Darüber hinaus hat die Wahl des Salzes einen Einfluss auf die Querlöslichkeit des Wassers. Für den Phasentrennprozess ergibt sich aus diesen Beobachtungen, dass die Menge des in der organischen Phase quergelösten Wassers stark von der Zusammensetzung der organischen Phase abhängt. Durch die gezielte Zugabe von Diethylcarbonat kann die Menge des quergelösten Wassers, und damit der in der Organik enthaltenen Lithiumsalze, reduziert werden. Bei längerer Lagerzeit oder einer Erhöhung der Temperatur der Proben aus den Versuchen mit Lithiumhydroxid wurde beobachtet, dass sich die organischen Carbonate unter Gasbildung zersetzen. Dementsprechend solle die Prozesslösung einen möglichst neutralen pH-Wert aufweisen.

Im Rahmen dieses Unterarbeitspaketes wurde weiterhin der Einfluss von Salzen in der Organik auf das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht untersucht. Dazu wurden Siedelinien binärer Systeme mittels dynamischer Differenzkalorimetrie generiert. Die Siedelinie wurde anschließend parametrisiert, um NRTL-Parameter zu erhalten und daraus die Taulinie zu berechnen. Diese Methodik wurde zunächst anhand des Stoffsystems Ethylencarbonat-Dimethylcarbonat validiert. Die sehr gute Übereinstimmung der experimentellen Daten mit der Literatur ist in Abbildung 10 (c) darstellt. Da Salze in der Rektifikation zusammen mit dem Schwersieder im Sumpf verbleiben, wurde der Einfluss von Salzen auf das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht anhand der Systeme Ethylencarbonat-Wasser und Ethylencarbonat-Wasser-Lithiumchlorid untersucht. Es zeigte sich, dass das gelöste Salz im betrachteten Konzentrationsbereich von bis zu 1 g/L einen vernachlässigbaren Einfluss auf das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht hat.

Abschließend wurden in diesem Unterarbeitspaket die Dampft-Flüssigkeits-Gleichgewichtsdaten (VLE-Daten) relevanter binärer Mischungen aus Wasser und organischen Carbonate ermittelt, um die Umsetzbarkeit einer Aufreinigungsstrategie mittels Rektifikation für die organischen Carbonate zu untersuchen. Zur Ermittlung der VLE-Daten wurde die Software Aspen Plus verwendet. Die VLE-Daten sind in Abbildung 10 darstellt. Es zeigt sich, dass die Trennung der organischen Carbonate voneinander und die Trennung von Wasser und Ethylencarbonat mittels Rektifikation sehr gut in einer Rektifikationskolonne möglich ist. Bei der Trennung von Wasser und Ethylencarbonat ist darauf zu achten, dass das Sumpfprodukt Ethylencarbonat

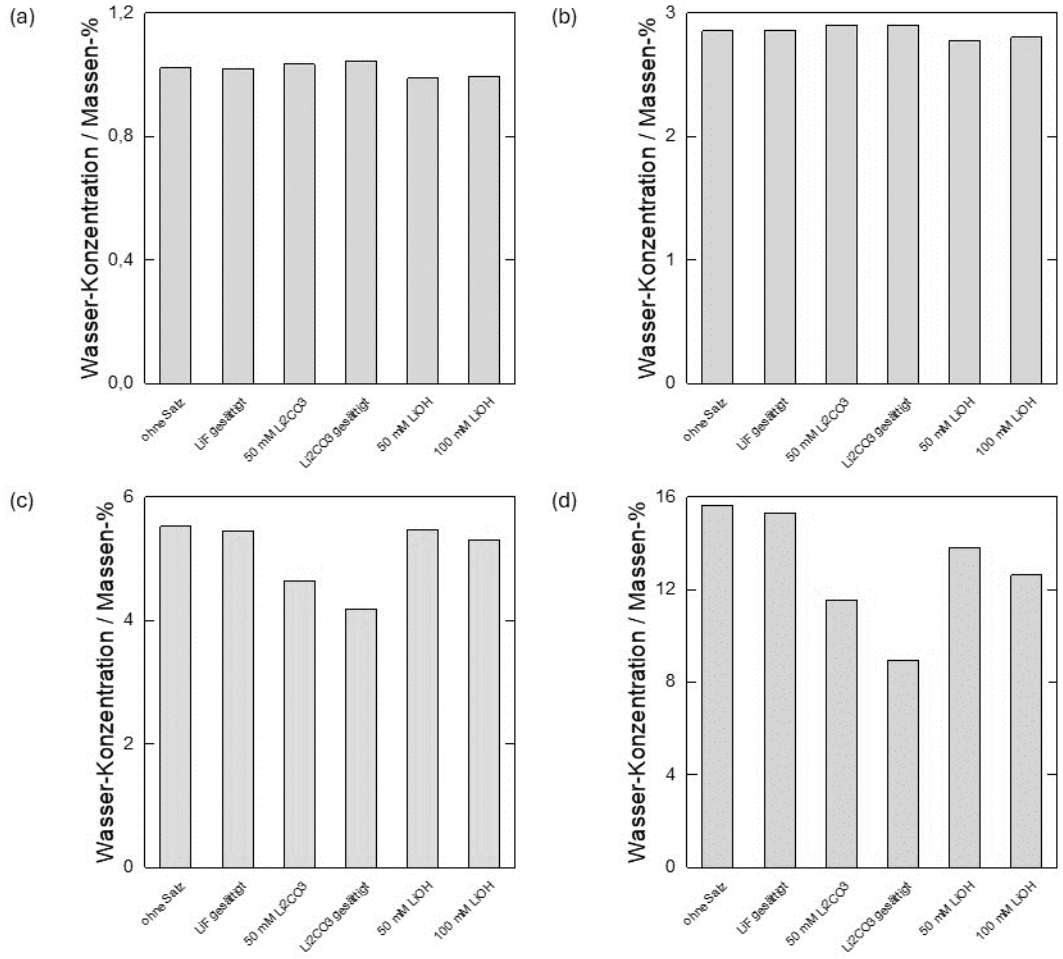


Abbildung 9: Löslichkeit von Wasser in organischen Carbonaten in Abhängigkeit gelöster Lithiumsalze für (a) Diethylcarbonat, (b) Dimethylcarbonat, (c) Ethylencarbonat-Diethylcarbonat (1:1) und (d) Ethylencarbonat-Dimethylcarbonat (1:1).

bei Raumtemperatur als Feststoff vorliegt. Bei den binären Systemen mit Wasser bilden sich mit den linearen organischen Carbonaten Diethylcarbonat und Dimethylcarbonat Hetero-Azeotrope aus. Diese können ebenfalls mittels Rektifikation getrennt werden. Es entsteht jeweils ein Stoffstrom von hoher Reinheit und ein Stoffstrom mit azeotroper Zusammensetzung. Letzterer wird abgekühlt, sodass wieder zwei flüssige Phasen entstehen. Nach einer Phasentrennung in einem Dekanter oder Settler gemäß den Erkenntnissen aus Unterarbeitspaket 4.1 werden die beiden Phasen wieder der Rektifikation zugeführt, um aufgereinigt zu werden.

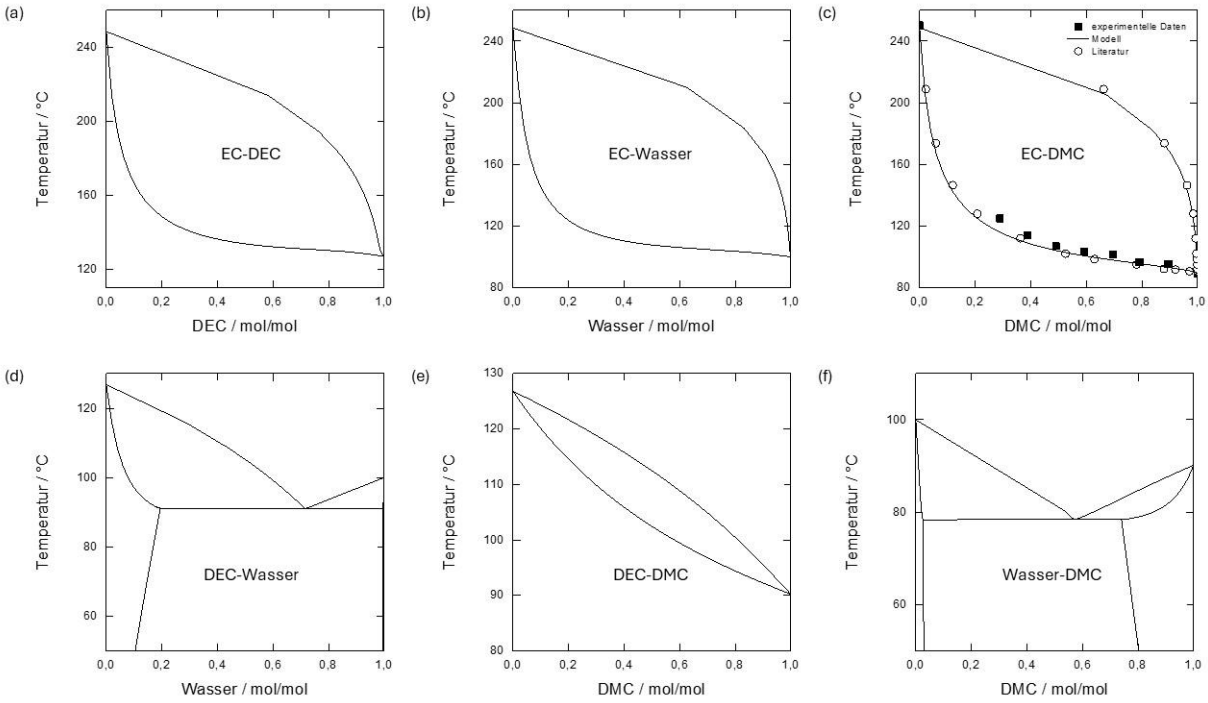


Abbildung 10: VLE-Daten zu binären Mischungen aus Wasser und organischen Carbonaten.

So kann in einer ersten Kolonne im Sumpf Ethylencarbonat zusammen mit den Salzen zurückgewonnen werden. Das Kopfprodukt, eine Mischung aus Diethylcarbonat, Wasser und Dimethylcarbonat, kann in einer zweiten Kolonne aufgetrennt werden zu Diethylcarbonat und einem Wasser-Dimethylcarbonat-Gemisch. Dieses wird mit Wasser-Dimethylcarbonat-Gemischen aus nachfolgenden Kolonnen gemischt. Nach Abkühlung und Phasentrennung des Gemisches wird in einer dritten Kolonne die wässrige Phase zu Wasser und einer azeotropen Wasser-Dimethylcarbonat-Mischung getrennt. Die azeotrope Mischung wird in die Phasentrennung zurückgeführt. Aus der organischen Phase wird schließlich Dimethylcarbonat zurückgewonnen. Das Prozesskonzept ist in Abbildung 11 dargestellt.

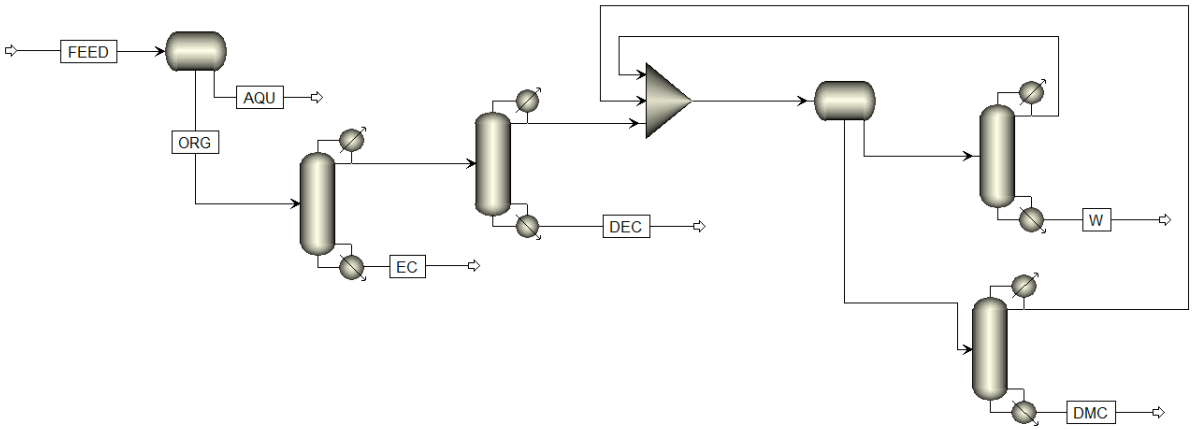


Abbildung 11: Prozesskonzept zur Aufreinigung der organischen Carbonate.

Unterarbeitspaket 4.4 – Techno-ökonomische Bewertung der Prozessvarianten bzgl. Scale-Up und Transferpotenzial in die industrielle Anwendung

Als Vorbereitung für die Skalierung der Lithium-Rückgewinnung in Arbeitspaket 6 wurde in diesem Unterarbeitspaket eine Bewertung der beiden Untersuchten Prozessrouten ohne Membranverfahren und mit Membranverfahren durchgeführt. Ausgehend von den Erkenntnissen der Arbeitspakete 3 und 4 wurden relevante Schnittstellen und benötigte Prozessschritte identifiziert und gegenübergestellt. Im Realstoffsystem wurden keine signifikanten Mengen organischer Carbonate quantifiziert beziehungsweise eine Rückgewinnung geringer vorhandener Mengen organischer Carbonate führt zu einem hohen Lithiumverlust. Daher entfallen die Prozessschritt zur Abtrennung und Aufreinigung der organischen Carbonate. Entsprechend sind die Schnittstellen zur Prozessbewertung nach der Filtration des Prozesslösung aus der Nasszerkleinerung und vor der Lithiumcarbonat-Fällung, wie in Abbildung 12 dargestellt.

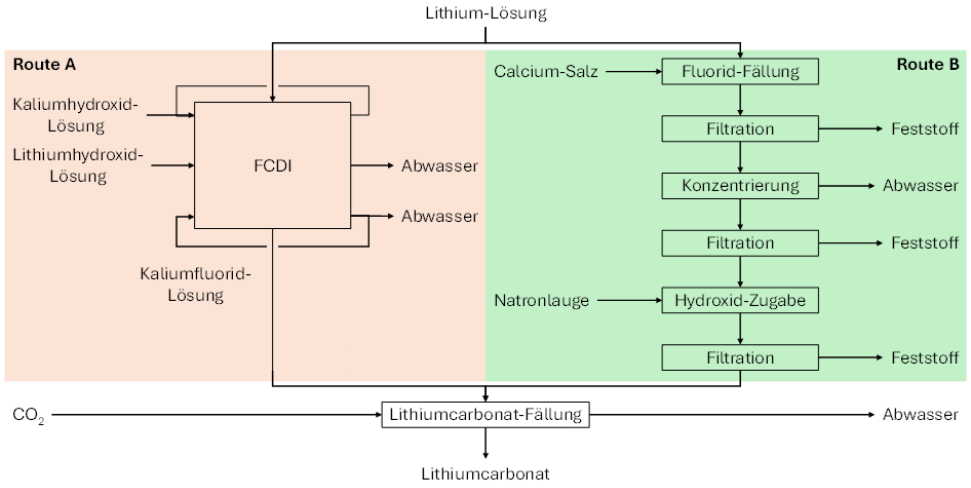


Abbildung 12: Betrachtete Schnittstellen und Prozessoptionen.

Für die Rückgewinnung des Lithiums aus dem Realstoffsystem ergeben sich anhand der vorangegangenen Untersuchungen die beiden mögliche Prozessvarianten A und B, wie in Abbildung dargestellt. In Prozessvariante A wird die lithium-haltige Lösung aus der Nasszerkleinerung mittels Membranverfahren (FCDI) aufgereinigt. Im kontinuierlichen Betrieb müssen im FCDI-Prozess eine Kaliumhydroxid-, sowie eine Lithiumhydroxid-Lösung zugeführt werden. Die Kaliumfluoridlösung und die Lithiumhydroxidlösung müssen nur zum Prozessbeginn vorgelegt werden und können im kontinuierlichen Betrieb verdünnt und wiederverwendet werden. Pro Liter prozessierter Lösung werden 18 g Kaliumhydroxid (13,40 EUR/kg) und 0,0056 kWh elektrischer Strom (19,14 ct/kWh) benötigt. Pumpen und Rührer wurden dabei nicht berücksichtigt. Für die Chemikalienpreise wurden möglichst günstige Chemikalien bei geforderter Reinheit bei bekannten Lieferanten (VWR, CarlRoth und Sigma Aldrich) verwendet. Zu beachten ist, dass die Chemikalienpreise in der Industrie deutlich günstiger sind aber nicht für alle Substanzen zur Verfügung stehen. Für eine bessere Vergleichbarkeit der Prozessrouten wird daher mit den vorliegenden Preisen gerechnet. Es ergeben sich pro Liter prozessierter Lösung dadurch Kosten von 0,33 EUR. Es ergibt sich hinsichtlich des Lithiums eine 8,4-fache Aufkonzentrierung mit einer Ausbeute von 70,4 %. Hauptbestandteile der Lösung bezüglich der Kationen sind Lithium (7,6 g/L), Kalium (5,2 g/L) und Natrium (0,6 g/L). Auf anionischer Seite liegt nur Hydroxid vor.

Bei Prozessvariante B wird die lithium-haltige Lösung mithilfe von Fällungsschritten aufgereinigt und mittels Verdampfung aufkonzentriert. Pro Liter prozessierter Lösung werden

16 g Calciumchlorid (17,96 EUR/kg) und 42,7 g Natronlauge (20%, 5,17 EUR/kg) benötigt. Für die Verdampfung ergibt sich ein thermischer Mindestbedarf von 0,59 kWh, der aus elektrischem Strom bereitgestellt wird. Pumpen und Rührer wurden dabei nicht betrachtet. Es ergeben sich pro Liter prozessierter Lösung dadurch Kosten von 0,73 EUR. Es ergibt sich eine 8,3-fache Aufkonzentrierung mit einer Ausbeute von 98,7 %. Hauptbestandteile der Lösung bezüglich der Kationen sind Lithium (10,7 g/L), Kalium (2,1 g/L), Natrium (50,6 g/L) und Calcium (1,1 g/L). Auf anionischer Seite liegt neben Hydroxid und Chlorid (61,61/L) eine diverse Mischung aus Fluor-Phosphorverbindungen vor.

Die beiden Prozessvarianten weisen vergleichbare Lithium-Konzentrierungsfaktoren auf, die zu vergleichbaren Lithium-Konzentrationen als Input für die Lithiumcarbonat-Fällung führen. Die Lithiumcarbonat-Fällung kann daher für beide Prozessvarianten identisch durchgeführt werden und liefert vergleichbare Fällungsausbeuten. Aufgrund der geringeren Konzentration von Verunreinigungen ist jedoch die Prozessvariante A zu bevorzugen, auch wenn die Lithiumausbeute bei dieser Prozessvariante geringer ausfällt. Eine höhere Ausbeute kann durch eine Rezyklierung der abgereicherten Lithiumlösungen angestrebt werden (siehe Unterarbeitspaket 3.2). Für die Prozessvariante A sprechen darüber hinaus auch die geringeren Kosten und im Sinne der Nachhaltigkeit der geringere Energieverbrauch. Die Lithiumfällung aus dem Realstoffsystem im Rahmen des Scale-Ups in Arbeitspaket 6 wurde daher mit einem über die Route A aufbereitetem Realstoffsystem durchgeführt.

Arbeitspaket 5 – Hydrometallurgische Prozessierung des Filtrationsrückstands zur Metallsalzrückgewinnung (IME)

Ziel dieses Arbeitsprojekts ist es, einen ganzheitlichen Ansatz für das effiziente und robuste Recycling gebrauchter Lithium-Ionen-Batterien zu entwickeln. Der experimentelle Ansatz umfasst ein umfassendes Screening von Laugungsmitteln, um eine maximale Recyclingeffizienz zu erzielen. Die anschließende Rückgewinnung der Wertmetalle soll über Fällungsprozesse erfolgen. Zur ganzheitlichen Betrachtung des Verfahrens wird im finalen Schritt die Nachhaltigkeit der untersuchten Laugungsmittel evaluiert, wobei auch die biologische Abbaubarkeit der Lösungen berücksichtigt wird.

Unterarbeitspaket 5.1 – Screening verfügbarer, biologisch abbaubarer Laugungsmittel sowohl im sauren als auch im basischen Bereich durch experimentelle Validierung geeigneter Medien im Labormaßstab am Beispiel von verfügbarer, pyrolysierter Aktivmasse

Ziel des ersten Arbeitspakets war die Optimierung des Laugungsprozesses durch das Screening biologisch abbaubarer Laugungsmittel (sauer/alkalisch). Hierfür wurde bereits am Institut vorhandene Schwarzmasse verwendet, die mechanisch aufbereitet und thermisch vorbehandelt (Pyrolyse) wurde. Die Untersuchungen dieses UAPs wurden in Zusammenarbeit mit dem Cluster-Projekt HydroLIBRec durchgeführt, da beide Projekte zu Beginn ähnliche Ziele verfolgten. In der folgenden Tabelle 4 wird die elementare Zusammensetzung der verwendeten Schwarzmasse (Zellchemie LCO) dargestellt.

Tabelle 4: Zusammensetzung der Schwarzmasse

Al	**Cu**	**Co**	**Li**	**Mn**	**Ni**	**P**	**Fe**	**F**	**C**
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
4,96	3,69	16,90	2,99	4,43	3,62	0,24	1,42	0,34	17,73

Für das Screening der möglichen Laugungsmittel wurden folgende Säuren verwendet: Zitronensäure, Milchsäure, Apfelsäure, Bernsteinsäure, Essigsäure, Ameisensäure und Oxalsäure.

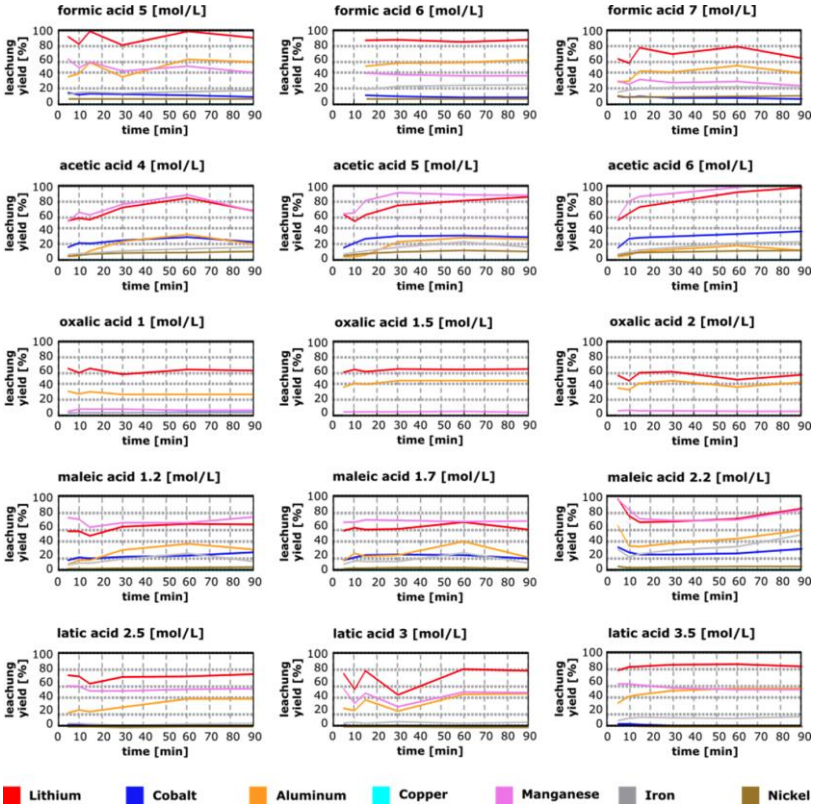


Abbildung 13: Ergebnisse Laugung mit pyrolysierte Schwarzmasse ohne H2O2 (Poster IBPC)

Dabei wurden folgende Prozessparameter verwendet: t= 120 min, T= 50°C, 70°C, 90°C, S/L-Ratio= ¼ (200 ml Säure / 50 g Schwarzmasse), 300 rpm sowie das Additiv H_2O_2.

Bei den Versuchen ohne Zugabe von H2O2 konnten Li-Ausbeuten von bis zu 96 %, Co-Ausbeuten von bis zu 40 %, Ni-Ausbeuten von bis zu 10 % und Mn-Ausbeuten von bis zu 96 % erzielt werden. Bei den anderen Wertmetallen wurde lediglich für Ni eine sehr geringe Laugung von 1 % gemessen. Durch die Verwendung von H_2O_2 als Oxidationsmittel konnten die Ausbeuten für Co und Ni jedoch deutlich gesteigert werden, sodass Ausbeuten von bis zu 83 % erreicht wurden. Darüber hinaus wurde bei einigen organischen Säuren, wie beispielsweise Essigsäure, eine maximale Laugungseffizienz beobachtet, die jedoch im Laufe der Zeit wieder abnahm. Diese Beobachtung ist auf die Bildung unlöslicher Komplexe in Verbindung mit Veränderungen des pH-Wertes zurückzuführen.

Des Weiteren wurden Versuche mit Wasser und Natriumhydroxid als Laugungsmittel durchgeführt dazu wurden die folgenden Prozessparameter: t= 120 min, T= 70°C, S/L-Ratio= ¼, 300 rpm verwendet. Diese zeigen jedoch keine zufriedenstellenden Ergebnisse bei der Laugung der Wertmetalle.

Tabelle 5: Ergebnisse Wasser- und Natriumhydroxidlaugung

	Al	Cu	Co	Li	Mn	Ni	Fe
	%	%	%	%	%	%	%
H_2O	< 1	-	-	14,74	-	< 1	3,28
NaOH (5mol/l)	99,98	14,29	1,34	7,72	< 1	< 1	6,00

Das Ergebnis des UAP 5.1 zeigt, dass insbesondere Zitronensäure, Essigsäure, Apfelsäure und Ameisensäure ein hohes Potenzial für weiterführende Untersuchungen in UAP 5.2 im Zusammenhang mit der Schwarzmasse aus AURRELIA hat.

Unterarbeitspaket 5.2 – Verifizierung des in UAP 5.1 durchgeführten Screenings verfügbarer, biologisch abbaubarer Laugungsmittel durch experimentelle Validierung geeigneter Medien im Labormaßstab am Beispiel des Filtrationsrückstands aus dem AURRELIA-Prozess

Das Ziel des UAP 5.2 bestand darin, dass im Rahmen von UAP 5.1 durchgeführte Screening zu verifizieren. Zu diesem Zweck wurde das bereitgestellte Schredder- und Waschwasser (von PKW-, Handy/Laptop- und Powertoolsfraktionen) vom IWARU mithilfe der am Institut verfügbaren Filterpresse filtriert, um die Schwarzmasse zu gewinnen. Dabei zeigte sich, dass die Fraktion der Powertools nicht filtrierbar war, da sich die Filtertücher sehr schnell mit einem feinen, schwarzen gelartigen Material zusetzten, was eine weitere Filtration verhinderte. Dies ist vermutlich auf einen höheren Anteil von org. Verbindungen zurückzuführen, die über das Gehäusematerial der Batterien in das Schredder- und Waschwasser gelangt sind und die Poren der Filtertücher verstopfen. Aus diesem Grund wurde die Powertoolfraktion über einen längeren Zeitraum im Labor mittels eines Büchnertrichters filtriert. Alle gewonnenen Schwarzmassen wurden getrocknet (siehe Tabelle 6) und analysiert; zudem wurden die wässrigen Phasen (Filtrat) analysiert und den anderen Arbeitspaketen zur Verfügung gestellt.

Tabelle 6: Masse und Partikelverteilung der Schwarzmasse

PKW Schwarzmasse						
Input LIB	> 1 mm	> 500 µm	< 500 µm	BM gesamt		BM Ausbeute
[kg]	[g]	[g]	[g]	[g]	[kg]	[%]
25,98	2526,96	44,70	83,90	2655,56	2,66	10,23
Handy/Laptop Schwarzmasse						
Input LIB	> 1 mm	> 500 µm	< 500 µm	BM gesamt		BM Ausbeute
[kg]	[g]	[g]	[g]	[g]	[kg]	[%]
50,44	961,20	552,30	8140,60	9654,10	9,65	19,13
Powertools Schwarzmasse						
Input LIB	> 1 mm	> 500 µm	< 500 µm	BM gesamt		BM Ausbeute
[kg]	[g]	[g]	[g]	[g]	[kg]	[%]
35,20	303,30	245,20	3571,00	4119,50	4,12	11,71

Die Schwarzmasse der drei Fraktionen wurden mittels ICP-OES, CIC-IC und IC analysiert. Diese sind in der folgenden Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7: Analyseergebnisse der Schwarzmassen

	Li	**Mn**	**Co**	**Fe**	**Al**	**Cu**	**Ni**	**P**	**C**	**F**	**Gesamt**
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
PKW-Schwarzmasse	1,88	3,34	6,55	0,27	4,04	1,37	7,71	0,23	56,30	1,65	83,34
HL-Schwarzmasse	2,85	3,23	22,70	0,22	0,92	0,68	6,60	0,07	40,40	0,92	78,59
PT-Schwarzmasse	2,03	0,40	6,02	0,19	4,03	5,27	6,66	0,39	29,50	1,41	55,90

Die Analyse der Powertools-Fraktion zeigt einen signifikanten Unterschied im Kohlenstoffgehalt, der mit 29,50 % deutlich geringer ist als bei den beiden anderen Fraktionen, deren Kohlenstoffgehalte 40,40 % und 56,30 % betragen. Dies spricht grundsätzlich gegen einen erhöhten Anteil an organischen Bestandteilen. Es ist jedoch möglich, dass diese bereits während des Filtrationsvorgangs von der Schwarzmasse abgetrennt wurden. Darüber hinaus war ein erheblicher Teil der Probe beim Aufschluss der Feststoffprobe nicht löslich, was sich im Gesamtanteil von nur 55,90 % widerspiegelt. Im Gegensatz dazu liegen die Gesamtmengen der anderen Schwarzmassen bei etwa 80 %, was bei den Analysen von Schwarzmassen üblicher ist.

Um die Ergebnisse des Screenings aus UAP 5.1 mit der Verifizierung in diesem Arbeitspaket zu vergleichen, wurde die Laugung der Schwarzmasse aus der Handy/Laptop-Fraktion (HL-BM) durchgeführt, da beide Schwarzmassen ähnliche Zusammensetzungen aufweisen. Dabei konnten erhebliche Unterschiede bei der Laugung der pyrolysierten Schwarzmasse aus UAP 5.1 und der HL-BM (unpyrolysiert) aus AURRELIA beobachtet werden. In Abbildung 14 sind diese Unterschiede für verschiedene organische Säuren dargestellt.

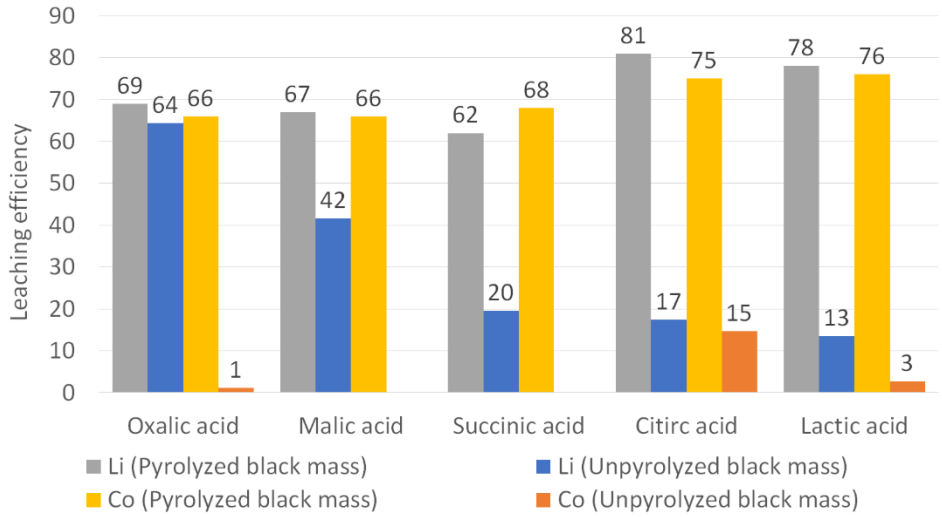


Abbildung 14: Vergleich pyrolysierter Schwarzmasse mit unpyrolysierter Schwarzmasse für Li und Co

Neben der deutlich schlechteren Ausbeute konnte bei der Durchführung der Versuche ein erheblicher Unterschied zwischen der pyrolysierten und der unpyrolysierten Schwarzmasse beobachtet werden. Die unpyrolysierte Schwarzmasse zeigte eine stark verzögerte Gas- und Schaumproduktion, was dazu führte, dass die Schwarzmasse über einen längeren Zeitraum in den Reaktor chargiert werden musste. Bei der Zugabe des Additivs H_2O_2 verstärkte sich dieser Effekt zusätzlich. Dies erschwerte die Reproduzierbarkeit der Versuche, da ein Teil der Schwarzmasse auf dem Schaum verblieb und nicht mit der Säure reagieren konnte. Dieser Umstand kann durch den Vergleich beider Schwarzmassen auf die verbleibenden organischen Bestandteile (Elektrolyte, Kleber, Binder usw.) in der unpyrolysierten Schwarzmasse zurückgeführt werden.

Um vergleichbare Ergebnisse mit der Schwarzmasse aus AURRELIA zu der Schwarzmasse aus UAP 5.1 zu erhalten, wurden die folgenden aufgelisteten Methoden getestet:

1. Höheres Fest/Flüssig-Verhältnis
2. Erhöhter Einsatz von Wasserstoffperoxid
3. Einsatz von Lösemitteln und Wasser zur Entfernung organischen Resten
4. Thermische Vorbehandlung der Schwarzmasse mittels einer Pyrolyse

Für die oben aufgeführten Untersuchungen wurde aufgrund der Vielzahl an Versuchen eine organische Säure ausgewählt, die das größte Potenzial zur Wiedergewinnung der Wertmetalle aufweist. Die Zitronensäure wies bereits in der vorherigen Abbildung 14 das vielversprechendste Potenzial für die Laugung der Wertmetalle auf, weshalb sie für die weiteren Untersuchungen herangezogen wurde. Für die Prozessparameter wurden folgende Einstellungen verwendet: Konzentration der Zitronensäure 2 mol/l, Temperatur 80 °C, Dauer 60 Minuten, Fest-/Flüssig-Verhältnis 1 zu 20 sowie 5 Vol.-% H_2O_2.

1. Höheres Fest/Flüssig-Verhältnis

In Abbildung 15 sind die Ergebnisse der Untersuchungen zum Fest-/Flüssig-Verhältnis dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass Kobalt (Co) im Vergleich zu den anderen Wertmetallen in einer sehr hohen Konzentration von 22,70 % vorliegt, was entscheidend für die Betrachtung der erfolgreichen Laugung ist. Die Laugungseffizienz für Co zeigt bei einem Verhältnis von 1:20 die besten Ergebnisse, mit einer Verbesserung der Effizienz von anfänglich über 37 % auf über 54 %. Im Gegensatz dazu verschlechtert sich die Laugungseffizienz der anderen Wertmetalle mit zunehmendem Fest-/Flüssig-Verhältnis. Wodurch eine Verbesserung nicht nur durch die Erhöhung des Fest/Flüssig-Verhältnis gegeben ist.

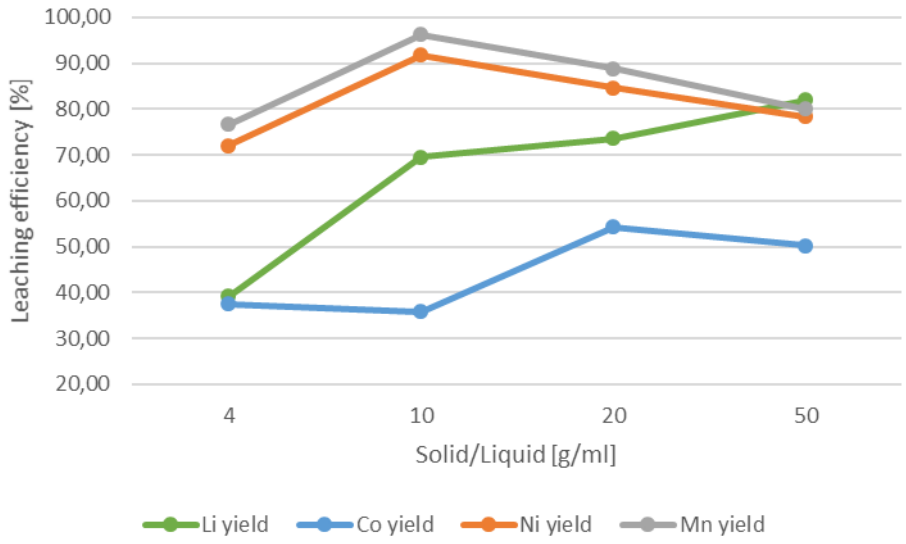


Abbildung 15: Laugungseffizienz bei verschiedenen Feststoff/Flüssig-Verhältnissen

2. Erhöhter Einsatz von Wasserstoffperoxid

Durch die Erhöhung des Vol.-Anteils von H_2O_2 konnte, wie in Abbildung 16 zu sehen ist, die Ausbeute der Wertmetalle für Li und Co von etwa 40 % auf 50 bis 60 % gesteigert werden. Zusätzlich konnte die Ausbeute von Ni und Mn um ca. 10 % erhöht werden. Diese Maßnahme allein reicht jedoch nicht aus, um die gewünschte Laugungseffizienz zu erreichen.

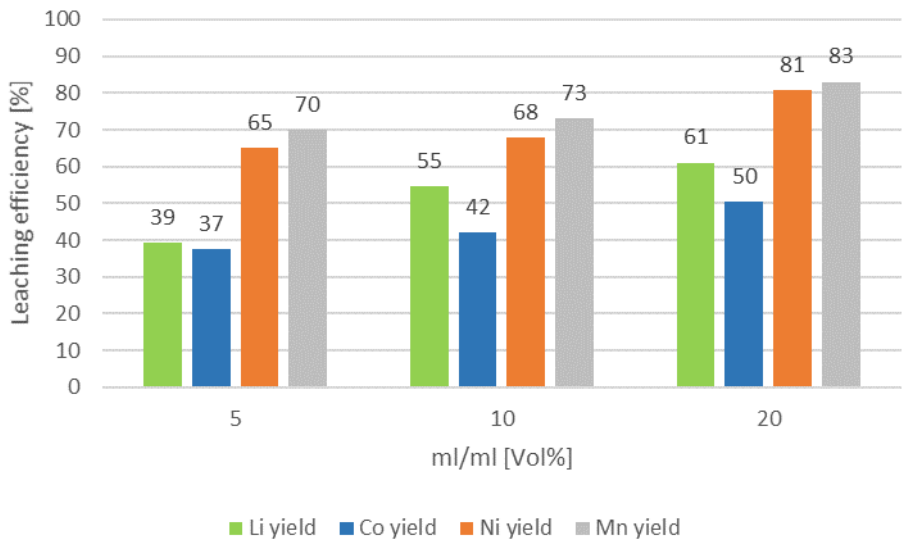


Abbildung 16: Laugungseffizienz bei verschiedenen Vol%-Anteilen von H_2O_2

3. Einsatz von Lösemitteln und Wasser zur Entfernung organischen Resten

Zusätzlich zu den bereits erwähnten Methoden wurde die Erhöhung der Laugungseffizienz durch die Entfernung organischer Bestandteile mit Wasser sowie verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Dabei zeigt sich, dass eine organische Vorbehandlung einen positiven Effekt auf die Laugungseffizienz haben kann. Abbildung 17 veranschaulicht, dass die Gesamtausbeute von etwa 38 % durch den Einsatz von DMSO auf über 55 % gesteigert werden konnte. Für einen effektiven Laugungsprozess ist dies jedoch nicht ausreichend.

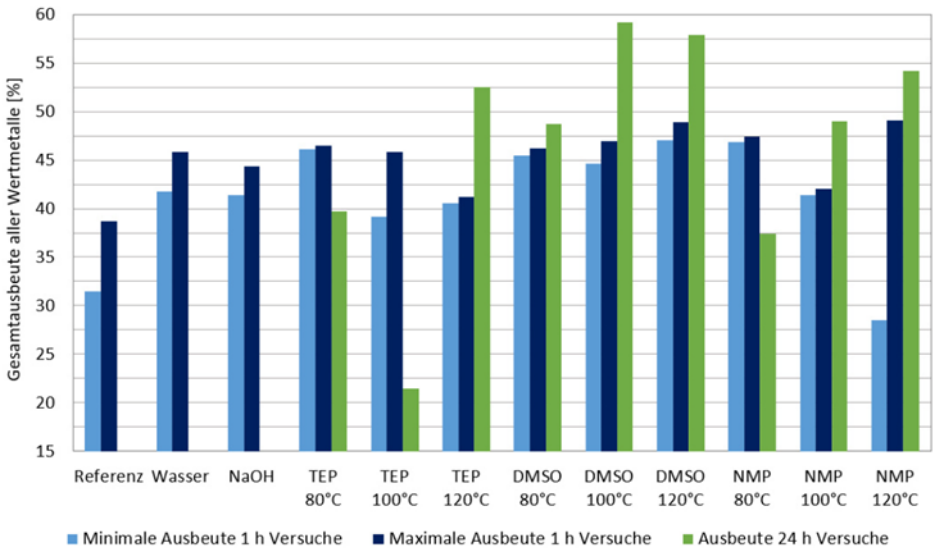


Abbildung 17: Gesamtausbeute der Wertmetalle mit Wasser und verschiedenen Lösemitteln

4. Thermische Vorbehandlung der Schwarzmasse mittels einer Pyrolyse

Durch die Pyrolyse der Schwarzmasse kann die größte Verbesserung der Laugungseffizienz erzielt werden. Die Laugungseffizienz der Wertmetalle mit der pyrolysierten Schwarzmasse kann bereits ohne Zugabe von Wasserstoffperoxid für alle Wertmetalle, mit Ausnahme von Ni, auf über 95 % erhöht werden, wie in Abbildung 18 zu sehen ist. Durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid kann die Laugungseffizienz für Ni zusätzlich ebenfalls über 95 % gesteigert

werden. Auffällig ist, dass bei dem Einsatz von Wasserstoffperoxid mehr Zeit benötigt wird, um die erhöhte Laugungseffizienz zu erreichen, während bei der Laugung ohne Wasserstoffperoxid bereits nach 60 Minuten die höchsten Laugungseffizienzen erzielt werden und diese mit längeren Laugungszeiten wieder abnehmen.

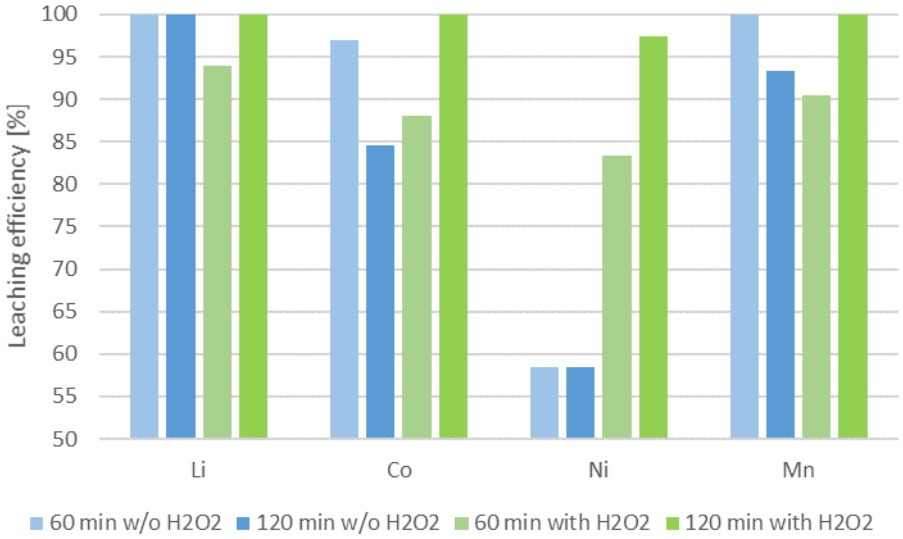


Abbildung 18: Laugungseffizienz mit pyrolysierter Schwarzmasse aus dem AURRELIA-Prozess (HL-BM)

Die aufgeführten Ergebnisse zeigen, dass durch die Pyrolyse gleichwertige oder sogar bessere Laugungseffizienzen erreicht, werden können. Daher ist eine Pyrolyse für den Laugungsprozess unabdingbar und wird in den weiteren Untersuchungen der UAP 5.3 und 5.4 eingesetzt.

Unterarbeitspaket 5.3 – Ermittlung der besten Prozessparameter (DOE) und Untersuchung der selektiven Trennung gelöster Metallionen zur Rückgewinnung vermarktungsfähiger Batteriekomponenten

Durch die durchgeführten DOE-Untersuchungen sowie die vorhergehenden Ergebnisse wurden folgende Prozessparameter ermittelt: S/L-Verhältnis 100 g/l (1:10), Reaktionszeit 60 Minuten, Reaktionstemperatur 80 °C, Zitronensäure 2 mol/l, 4 Vol.-% H_2O_2 und pyrolysierte Schwarzmasse. Diese Prozessparameter wurden für alle weiteren Laugungen verwendet und führten bei allen Laugungen zu einer Laugungseffizienz von über 95 % für alle Wertmetalle (Li, Co, Ni, Mn). Dies ist auch in der untenstehenden Abbildung ersichtlich.

Die erfolgreiche Rückgewinnung der Metalle konnte nicht in Form von Hydroxiden realisiert werden, da bei der Laugung mit organischen Säuren andere chemische Mechanismen, wie die Bildung von Chelatkomplexen (Komplexolyse), im Vergleich zur Laugung mit anorganischen Säuren (Acidolyse) zum Tragen kommen. Aus diesem Grund wurde ein Prozess zur Fällung als Oxalat-Fällung aus einem Zitronensäuresystem entwickelt und optimiert.

Im ersten Schritt des Prozesses wird eine Oxalat-Laugung zur Abtrennung von Li und Al durchgeführt, um eine Kontamination der anschließenden Oxalat-Fällung durch diese Metalle zu vermeiden. Die verwendeten Prozessparameter sind: t= 60 min, T= 60°C, S/L-Ratio= 1/20 (50 g Schwarzmasse auf ein Liter), Konzentration Oxalsäure= 0,6 mol/l und eine Rührgeschwindigkeit von 250 rpm gleich zum Paper von Rouquette, Lea M.J.; et al (DOI: 10.1016/j.seppur.2023.124143). Dabei kann Li mit einer Laugungseffizienz von über 97 % und

Al mit über 27 % gelaugt werden. Die Rückgewinnung der beiden Metalle erfolgt anschließend durch Verdampfungskristallisation. Durch die nachfolgende Zitronensäure-Laugung und Oxalat-Fällung können über 99 % des Co, über 98 % des Ni sowie über 95 % des Mn aus der Mutterlauge zurückgewonnen werden. Die relevanten Prozessparameter sind in der Publikation von Schmitz et al. (siehe Veröffentlichungen) dokumentiert. Die Ergebnisse eines Prozessdurchlaufes sind in Abbildung 19 dargestellt.

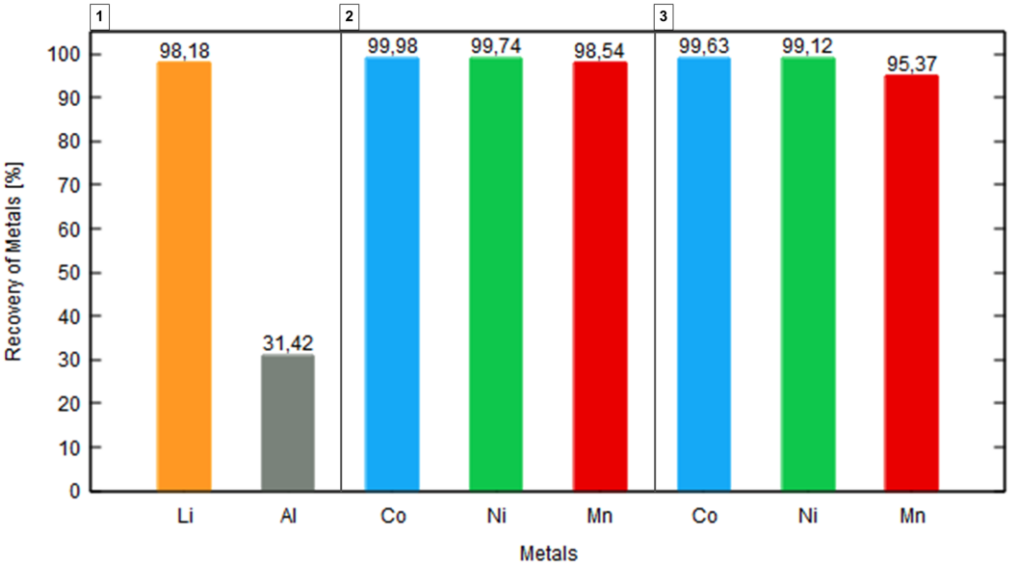


Abbildung 17: Ergebnisse eines Prozessdurchlaufes, 1. Li/Al-Abtrennung, 2. Zitronensäurelaugung, 3. Oxalat-Fällung

Die geringe Laugungseffizienz des Al im ersten Prozessschritt ist auf den Verbleib von Aluminiumoxid (Al_2O_3) sowie anderer unlöslicher Al-Verbindungen zurückzuführen. Dies wird auch durch die Ergebnisse des zweiten Prozessschrittes, der Zitronensäure-Laugung, bestätigt, bei dem lediglich eine sehr geringe Laugungseffizienz von unter einem Prozent für Al detektiert wurde. Zudem ist hervorzuheben, dass im ersten Prozessschritt lediglich sehr geringe Mengen von Co mit etwa 0,20 %, Ni mit etwa 0,24 % und Mn mit etwa 0,72 % in Lösung gehen. Dies führt zu nur minimalen Verlusten der Wertmetalle.

Diese Ergebnisse zeigen, dass organische Laugungsmittel sowie Fällungsmittel eine sinnvolle Alternative zu den herkömmlichen anorganischen Laugungsmitteln und Fällungsmitteln darstellen können.

Unterarbeitspaket 5.4 – Überprüfung der biologischen Abbaubarkeit der Restlösungen, Aufreinigung des Laugungsrückstands

Die in UAP 5.3 erzeugten Restlösungen wurden mithilfe der ICP-OES hinsichtlich ihrer Zusammensetzung analysiert. Darüber hinaus wurden die wichtigen Abwasserparameter, wie der chemische Sauerstoffbedarf (CSB), der gesamte organische Kohlenstoff (TOC) sowie der gesamte anorganisch gebundene Kohlenstoff (TIC), bestimmt. Die ICP-OES-Analyse zeigt, dass die nach der Oxalat-Fällung erzeugten Restlösungen (Abwässer) noch geringe Mengen an Co, Ni und Mn enthalten. Gemäß der Abwasserverordnung (ABwV) bestehen jedoch nur für Co und Ni Grenzwerte, die von metallbearbeitenden und metallverarbeitenden Betrieben bei der Einleitung in Gewässer eingehalten werden müssen. Die Analyseergebnisse sowie die entsprechenden Grenzwerte sind in der folgenden Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 8: Grenzwerte der ABwV und Analyseergebnisse

ABwV - Anhang 40 Metallbearbeitung, Metallverarbeitung 8.		
Element	Vorgabe	Nach Fällung
Co	1 mg/l	12,3 mg/l
Ni	0,5 mg/l	18,7 mg/l

Die Ergebnisse zeigen, dass die Abwässer nicht ohne eine weitere Behandlung in Gewässer eingeleitet werden dürfen. Eine Aufbereitung der Restlösungen zur Einhaltung der Grenzwerte sollte jedoch durch eine nach dem Stand der Technik betriebene Kläranlage erfolgreich realisierbar sein. Darüber hinaus wäre eine Rückführung der Restlösungen in den Prozess denkbar, um die Konzentrationen von Co und Ni weiter zu senken.

Die eingesetzte Zitronensäure als Laugungsmittel sowie die Oxalsäure als Fällungsmittel sind laut Literatur biologisch abbaubar. Darüber hinaus wurden der CSB, der TOC und der TIC der Restlösungen gemessen. Die Grenzwerte gemäß der Abwasserverordnung (AbwV) sowie die entsprechenden Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 9 aufgeführt.

Tabelle 9: Grenzwerte der ABwV und Analyseergebnisse

ABwV - Anhang 22 Chemische Industrie		
Parameter	Vorgabe	Nach Fällung
CSB	150 mg/l	< 300 mg/l
TOC	100 mg/l	251,50 mg/l
TIC	-	106,00 mg/l

Diese Ergebnisse zeigen ebenfalls, dass die Abwässer nicht ohne eine zusätzliche Behandlung in Gewässer eingeleitet werden dürfen. Eine Aufbereitung der Restlösungen zur Einhaltung der Grenzwerte sollte jedoch auch hier durch eine nach dem Stand der Technik betriebene Kläranlage erfolgreich umsetzbar sein.

Das entstehende Graphit enthält aufgrund der zuvor durchgeführten Pyrolyse keine Kunststoffbestandteile mehr, weshalb eine Flotation in diesem Stadium nicht zielführend ist. Nach einer aufwendigen chemischen Reinigung konnte das Graphit auf eine Reinheit von maximal 98,8 % gebracht werden. Eine höhere Reinheit kann vermutlich wegen Al_2O_3 nicht erreicht werden. Auch durch zusätzliche chemische Reinigungsverfahren, wie beispielsweise eine Laugung mit Natriumhydroxid, kann die Reinheit nicht weiter verbessert werden.

Die Ergebnisse des UAPs zeigen, dass die erzeugten Restlösungen nicht ohne eine weitere Behandlung in Gewässer eingeleitet werden dürfen. Sie belegen jedoch auch, dass die geforderten Grenzwerte durch eine Kläranlage erreicht werden können. Eine größere Problematik stellt das Graphit dar, da lediglich eine Reinheit von 98,8 % erzielt werden konnte, während eine Zielreinheit von 99,99 % angestrebt wurde. Diese Thematik sollte in möglichen Folgeprojekten weiter untersucht werden.

Arbeitspaket 6 – Implementierung eines Scale-Ups und Ableitung eines Gesamtkonzeptes zum zukünftigen Lithium-Ionen-Batterierecycling im Pilotmaßstab (alle Partner)

In diesem Arbeitspaket wurde auf Basis der in den vorherigen Arbeitspaketen entwickelten Prozessschritte ein Gesamtprozess konzeptioniert. Die einzelnen Prozessschritte wurden skaliert und mit dem Realstoffsystem umgesetzt.

Unterarbeitspaket 6.1 – Konzeptionierung des Scale-Ups von der mechanischen Aufbereitung, Filtration, Phasentrennung bis hin zu Membrantechniken, thermischen Trennverfahren und der hydrometallurgischen Prozessierung unter Anwendung des in den AP 1 - 5 gewonnenen Know-Hows im Pilotmaßstab

In diesem Unterarbeitspaket wurde die Skalierung der Prozessschritte konzeptioniert und die dafür benötigten Apparate aufgebaut und ausgerüstet.

Für die Upscaling-Versuche der Laugung und Fällung am IME wurde auf Grundlage der vorangegangenen Experimente ein 100 l Laugungsreaktor konzipiert und angeschafft. Zusätzlich wurden im Laugungsreaktor verschiedene Sonden für pH, Temperatur, Leitfähigkeit und Redoxpotenzial integriert, um präzise Aussagen über die Laugung und Fällung treffen zu können. Des Weiteren kam für die Filtration der Upscaling-Versuche erneut die in UAP 5.2 verwendete Filterpresse zum Einsatz.

Für den kontinuierlichen Betrieb der Lithiumcarbonat-Fällung im 1L-Maßstab wurde ein temperierter Doppelmantel-Reaktor aus Glas verwendet. Dieser wurde mit einem Schrägblattrührer, einer pH-Sonde, einer Temperatursonde, einem Tauchrohr zur Begasung sowie Pumpen zum Einfördern der Feed-Lösung und zum Ausfördern der Produktsuspension ausgerüstet. Die Steuerung und Regelung der Komponenten wurde in die Laborsteuerung eingearbeitet. Ein stationärer Betriebspunkt in der kontinuierlichen Lithiumcarbonat-Fällung wurde über die Regelung des Feed-Volumenstroms auf einen konstanten pH-Regelung implementiert. Mittels der Fällung von Lithiumcarbonat aus artifiziellen Suspensionen wurde in einem ersten Schritt die Durchführbarkeit der kontinuierlichen Lithiumcarbonat-Fällung im 1L-Maßstab validiert. Das Ausfördern der Produktsuspension wurde dahingehend ausgelegt, dass kein Feststoff in Steigleitungen sedimentiert.

Im Rahmen des Scale-Ups der Membrantechnik wurde basierend auf den Ergebnissen aus AP3 sowohl die Polyelektrolt-Layer-by-Layer beschichteten Nanofiltrationsmembran-Module vergrößert als auch die FCDI-Module. Die Nanofiltrations-Module wurden in AP3 aus 10 parallel verschalteten Hohlfasern gebaut. Um die Skalierbarkeit zu zeigen, wurde die Anzahl der Hohlfasern verdoppelt und in ein neu designtes Modul verklebt. Das FCDI-Modul besteht aus mehreren Ionentauschermembranen, welche durch ihre Membranfläche die Volumenströme bestimmen. Zum Scale-Up wurden Ionentauschermembranen der 3,2-fachen Größe verbaut. Dafür wurden die anderen Komponenten des Moduls (Endplatten, Elektroden, Verschraubungen, Spacer) neu konstruiert und gebaut und das Setup hinsichtlich Pumpen angepasst.

Unterarbeitspaket 6.2 – Durchführung des Scale-Ups auf allen Prozessebenen von der Aufbereitung bis zum Recycling

Mit den in UAP 5.3 ermittelten Prozessparametern und dem entwickelten Verfahren sowie der Umsetzung einer Scale-up-Anlage in UAP 6.1 konnte am IME erfolgreich die Durchführung der beiden Laugungen sowie die Fällung der Wertmetalle (Co, Ni, Mn) im Maßstab von 50 Litern realisiert werden. Dabei sind die Laugungseffizienz und die Rückgewinnungsraten der Wertmetalle nahezu identisch mit den Ergebnissen aus dem Labor (siehe UAP 5.3 für Ergebnisse). Die angestrebte Menge von 15 kg Filtrationsrückstand konnte nach drei Großversuchen aufgrund des Fest-/Flüssig-Verhältnisses im ersten Prozessschritt nicht erreicht werden, da pro Versuch lediglich 1 kg Schwarzmasse eingesetzt wurde. Des Weiteren zeigten die erzeugten Restlösungen nahezu identische Ergebnisse wie in UAP 5.4.

Für die Durchführung der kontinuierlichen Lithiumcarbonat-Fällung im 1L-Maßstab wurde, entsprechend der in Unterarbeitspaket 4.4 identifizierten Prozessroute, vom Projektpartner AVT.CVT eine lithium-haltige Prozesslösung zur Verfügung gestellt. Die Zusammensetzung der kationischen Spezies ist in Tabelle 10 aufgeführt. Das dazugehörige Anion war jeweils Hydroxid.

Tabelle 10: Zusammensetzung der Prozesslösung für die kontinuierliche Lithiumcarbonat-Fällung

Kation	K	Li	Na
Konzentration [g/L]	5,16	7,60	0,61

Die Prozesslösung wurde unter Rühren auf 60 °C erwärmt. Beim Erreichen der Zieltemperatur wurde die Begasung mit Kohlenstoffdioxid gestartet. Die Begasungsrate lag bei 0,4 SLPM bei einem Liter Flüssigkeitsvolumen. Gemäß den Erkenntnissen aus Unterarbeitspaket 4.2 wurde der Prozess auf einen Soll-pH-Wert von 10,0 geregelt. Mit Erreichen des Soll-pH-Wertes ist der Prozess in die kontinuierliche Betriebsweise übergegangen. Die Pumpen wurden gestartet und so geregelt, dass der Soll-pH-Wert kontinuierlich eingehalten wurde. Während des Versuchs wurden regelmäßig Proben genommen und auf ihre Zusammensetzung hin analysiert. Nach 180 Minuten wurden die Begasung und die Pumpen gestoppt. Sowohl die herausgeförderte Suspension als auch die im Reaktor befindliche Suspension wurden filtriert und die Feststoffe getrocknet. Der Verlauf der Konzentration der kationischen Spezies ist in Abbildung 20 dargestellt. Deutlich zu erkennen ist der Abbau der Lithium-Konzentration durch Überführung des gelösten Lithiums in ein festes Salz. Ab einer Versuchslaufzeit von zirka 70 Minuten bleibt die Lithium-Konzentration nahezu konstant, was für die Regelgüte spricht. Über den gesamten Versuch bleiben die Konzentrationen von Kalium und Natrium konstant. Dementsprechend ist zu erwarten, dass nur geringe Mengen dieser beiden Spezies im Produkt wiederzufinden sind. Das getrocknete Lithium-Produkt wurde anschließend rückgelöst und auf seine Reinheit hin analysiert. Das Lithium-Produkt hatte bezüglich der Kationen eine Reinheit von 98 Prozent.

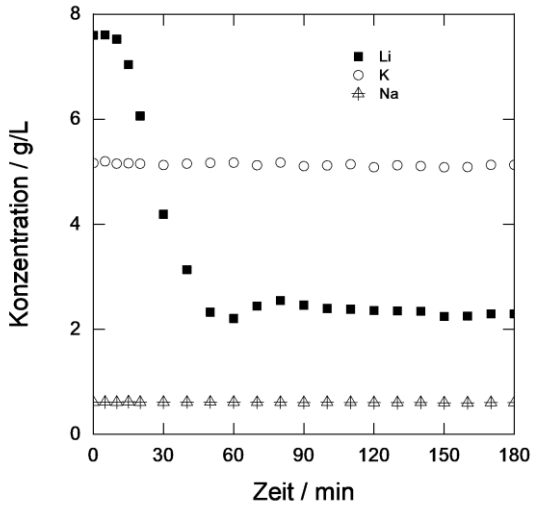


Abbildung 20: Konzentrationsverlauf während der kontinuierlichen Lithiumcarbonat-Fällung.

Die Nanofiltrations-Module der doppelten Membranfläche wurden hinsichtlich ihrer Performance Lithium-Salzmischungen zu trennen untersucht. Die Kennzahl der Permeabilität bleibt wie beabsichtigt bei unterschiedlichen Membranflächen gleich: Die Reinstwasser-Permeabilität für das 10-Faser-Modul ist 11,9 LMH/bar und für das 20-Faser-Modul 11,4 LMH/bar.

Wie in Abbildung 21 dargestellt, ändern sich die Rückhalte für die synthetische Zwei-Salz-Mischung aus LiF und Na_2SO_4 nicht stark. Damit wurde die Machbarkeit des Scale-Ups von Polyelektrolt-Layer-by-Layer beschichteten Nanofiltrationsmembranen gezeigt.

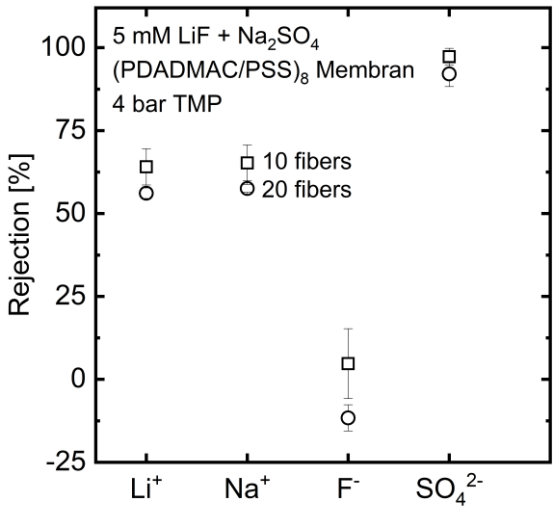


Abbildung 21: Modellösungs-Rückhalt der Polyelektrolyt-Layer-by-Layer beschichteten Nanofiltrationsmembran im Labormaßstab (10 Fasern) und im Up-Sclae-Maßstab (20 Fasern).

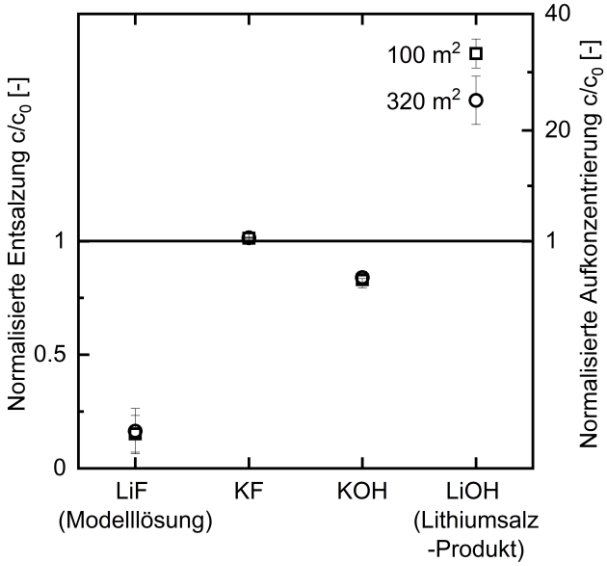


Abbildung 22: Entsalzugs- und Aufkonzentrierungsfaktor der kapazitiven Deionisierung mit Fließelektroden mit Modellösungen im Labormaßstab (100m² je Membran) und im Pilotmaßstab (320m² je Membran).

Der Vergleich der Performance der FCDI-Module im Labormaßstab (100 m^2) und im Scale-Up Maßstab (320 m^2) zeigt Abbildung 22. Die Entsalzung von einer LiF-Modellösung, die Entsalzung von einer KOH-Modelllösung und die Aufkonzentrierung von einer KF-Modelllösung unterscheidet sich in beiden Maßstäben nicht. Die Aufkonzentrierung von einer LiOH-Modellösung verschlechtert sich etwas im größeren Modul. Aufgrund der geringen Fließgeschwindigkeit des LiOH-Stroms kann dies aber auch auf Messungenauigkeiten zurück zu führen sein. Dennoch performt die LiOH-Aufkonzentrierung in der selben Größenordnung, was die Machbarkeit einer Skalierung von FCDI untermauert.

Unterarbeitspaket 6.3 – Ableitung eines Gesamtkonzeptes für die Umsetzung eines ganzheitlichen industriellen Lithium-Batterierecylingverfahrens

Gemäß den Erkenntnissen der vorangegangenen Arbeitspakete wurde ein Gesamtprozesskonzept für die Rückgewinnung der werthaltigen Materialien aus dem Recycling von Lithium-Ionen-Batterien abgeleitet.

Anhand der am IME erzielten Ergebnisse konnte erfolgreich ein Prozess für die hydrometallurgische Aufbereitung entwickelt werden. Dieser umfasst die Herstellung der Schwarzmasse, einschließlich der Abtrennung der Schwarzmasse vom Schredderwasser, einer anschließenden Trocknung sowie einer Pyrolyse zur Entfernung organischer Rückstände. Anschließend erfolgt die eigentliche hydrometallurgische Prozessierung mit der ersten Laugung zur Abtrennung von Li und Al, gefolgt von einer Kristallisation der Lösung. Der anschließend von Li und Al abgereicherte Filterkuchen wird dann in einer zweiten Laugung behandelt, um Co, Ni und Mn aufzulösen. Im letzten Schritt werden die gelösten Wertmetalle Co, Ni und Mn mittels einer Oxalat-Fällung zurückgewonnen.

Die Analysen der verschiedenen Schredderwässer der verschiedenen LiB-Typen zeigen kationische Verunreinigungen von Ionen, die Lithium in der Separierung basierend auf Größe und Valenz sehr ähnlich sind. Dies erschwert das Trennen, da Membranverfahren vorwiegend auf diesen beiden Trennmechanismen basieren. Andererseits ist Lithium gewichtsmäßig und zahlenmäßig fast das einzige Kation. Dies macht eine Trennung innerhalb der Kationen nicht wirtschaftlich sinnvoll. Weiter spricht dies auch gegen eine Trennung der Anionen, da somit zwei Lithium-Fraktionen erzeugt werden, die beide weiterverarbeitet werden müssten. Daraus ergibt sich die Empfehlung den Fokus nicht auf die Separierung innerhalb der Anionen bzw. Kationen, sondern auf die Aufkonzentrierung zu legen. Jedoch wird im FCDI-Prozess nicht nur aufkonzentriert, sondern auch die anionischen Verunreinigungen abgetrennt, ohne dabei große Anteile Lithium zu verlieren. Mittels FCDI kann das lithiumhaltige Wasser entgegen den Löslichkeitsgrenzen aufkonzentriert werden. Dies ist einzigartig und gleichzeitig ein energiearmes Verfahren im Vergleich zu konventionellen Verfahren. Dabei entsteht nicht nur ein konzentriertes Lithiumsalz, sondern auch ein Lithiumsalz, das am Markt gefragt ist. Die Lithiumausbeute des gesamten Prozesses kann durch eine Rückführung der überbleibenden Wässer aus der Fällung und aus der Laugung erheblich erhöht werden, da beide Wässer noch Lithium enthalten. Durch diesen Ansatz wird ein großes Potential zur gesamtheitlichen Kreislaufführung erwartet.

Nach der Vorreinigung und Konzentrierung der lithium-haltigen Prozesslösung mittels Membranverfahren wird das Lithium als Salz mittels Lithiumcarbonat-Fällung zurückgewonnen. Um die Reinheit zu erhöhen, wird das Lithiumcarbonat-Produkt mit gesättigter Lösung oder mit kochendem Wasser gewaschen. Sofern eine höhere Reinheit gewünscht ist, kann eine Rekristallisation durchgeführt werden.

Der konzipierte Prozess ist in Abbildung 23 dargestellt.

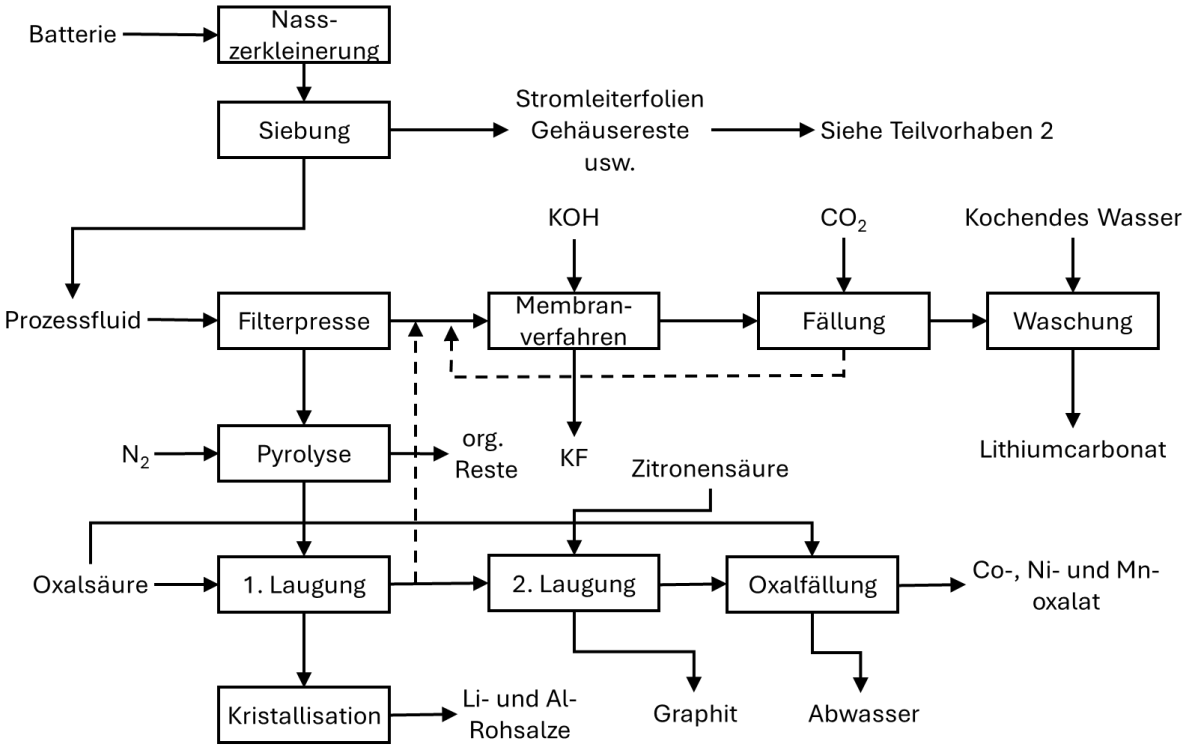


Abbildung 23: Gesamtprozessfließbild.

2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Während der Projektlaufzeit wurden folgende Mittelumwidmungen vorgenommen:

Umwidmung von 2214 EUR von Verbrauchsmaterialien in Gegenstände bis 800 EUR (netto) für den Ersatz von defekten Geräten für die Durchführung von notwendigen Experimenten.

Umwidmung von 4000 EUR von Reisekosten in 1000 EUR Gegenstände andere Investitionen für die Beschaffung eines benötigten Laborgerätes sowie in 3000 EUR Sachkosten für die Beschaffung benötigter Salze.

Kostenneutrale Verlängerung des Teilvorhabens um sechs Monate da sich die Bearbeitung des Arbeitspaketes 3 verzögerte.

3. Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse

Im Rahmen des Teilvorhabens 1 des Projektes AURRELIA wurde ein hydrometallurgischer Recyclingprozess für werthaltige Komponenten aus dem Nassaufschluss von Lithium-Ionen-Batterien entwickelt. Dazu wurden die benötigten Prozessschritte identifiziert, experimentell untersucht und zu einem realisierbaren Prozess verknüpft. Die Gewonnenen Erkenntnisse können sowohl hinsichtlich der Verschaltung der einzelnen Prozessschritte zu einem Gesamtprozess als auch die Auslegung der einzelnen Prozessschritte als Grundlage für eine industrielle Umsetzung dienen. Während der Projektlaufzeit wurden die erzielten Ergebnisse durch die regelmäßige Teilnahme an wissenschaftlichen Konferenzen mit der Wissenschaftsgemeinschaft geteilt und diskutiert. Während der Projektlaufzeit wurden Ergebnisse in einer ersten Publikation veröffentlicht. Weitere Publikationen sind in der Vorbereitung oder sind geplant. Darüber hinaus wurden studentische Abschlussarbeiten betreut und dadurch zukünftige Fachkräfte im Themenfeld des Batterierecyclings ausgebildet.

4. Während der Laufzeit bekannt gewordene, relevante Ergebnisse Dritter

Während der Projektlaufzeit sind keine Ergebnisse bekannt geworden, welche die Fortführung der Arbeiten, auch in zukünftigen Projekten, einschränken.

Während der Projektlaufzeit wurden die im Folgenden aufgelisteten relevanten Ergebnisse Dritter bekannt, die in die Untersuchungen eingeflossen sind oder sich in die Ergebnisse dieses Vorhabens eingliedern:

L. Alcaraz et al. “Recovery of lithium from spent NMC batteries through water leaching, carbothermic reduction, and evaporative crystallization process” Journal of Power Sources 619 (2024) 235215, https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.235215

L.E. Ramirez Velazquez et al. “Recovery of lithium from Li-ion battery leachate by gas-liquid precipitation” Journal of Crystal Growth 631 (2024) 127625, https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2024.127625

G. Battaglia et al. “Recovery of Lithium Carbonate from Dilute Li-Rich Brine via Homogenous and Heterogeneous Precipitation” Ind. Eng. Chem. Res. 2022, 61, 13589−13602, https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c01397

5. Erfolgte und geplante Veröffentlichungen

Im Folgenden sind die im Rahmen dieses Vorhabens entstandenen und geplanten Veröffentlichungen aufgelistet:

Fachartikel

Lfd. Nr.	Autoren	Titel	Journal, Volume, Issue, Page	DOI	Datum
1	S. Musholt, K. Brökelmann, M. Petzold, D. Büscher	Arbeitstitel “Realisierbarkeit des AURRELIA-Prozesses”	-	-	geplant
2.	D. Büscher (ehem. Schmitz), H. Prasetyo, A. Birich, B. Friedrich	Co-Precipitation of Metal Oxalates from Organic Leach Solution Derived from Spent Lithium-Ion Batteries (LIBs)	MDPI Metals 14(1),):80	DOI: 10.3390/met14010080	09. Januar 2024

Konferenzbeitrag

Lfd. Nr.	Autoren	Titel	Typ (Poster, Präsentation)	Konferenz/Tagung	Datum
1	S. Musholt, S. Sibirtsev, A. Jupke	Rückgewinnung des Elektrolyten aus dem Nassaufschluss von Lithium-Ionen-Batterien	Poster	Jahrestreffen der Process-Net-Fachgruppe Extraktion, Frankfurt am Main	23.-24. Mai 2022
2	S. Musholt, A. Jupke	Recovery of Lithium Carbonate from a Lithium-Ion Battery Wet-Comminution Recycling Process	Poster	ProcessNet Jahrestagung 2022, Aachen	12.-15. September 2022
3	S. Musholt, A. Jupke	The Influence of Cationic and Organic Impurities on the Heterogeneous Lithium Carbonate Precipitation	Poster	International Battery Production Conference, Braunschweig	7.-9. September 2022

4	S. Musholt, A. Jupke	Rückgewinnung von Lithiumcarbonat aus der Nasszerkleinerung von Lithium-Ionen-Batterien	Poster	Jahrestreffen der DECHEMA-Fachgruppe Kristallisation, Frankfurt am Main	9.-10. März 2023
5	S. Musholt, A. Jupke	Recovering Lithium through Precipitation with Carbon Dioxide after Wet-Comminution of Lithium-Ion Batteries	Poster	International Symposium on Industrial Crystallization (ISIC) 2023, Glasgow	5.-8. September 2023
6	S. Musholt, A. Jupke	Untersuchung der Einflussfaktoren auf die Rückgewinnung von Lithiumcarbonat durch Einsatz von Kohlenstoffdioxid	Vortrag	Jahrestreffen der DECHEMA/VDI-Fachgruppe Kristallisation, Frankfurt am Main	27.-28. Februar 2024
7	K. Brökelmann, C. Linnartz, N. Köller, J. Hao, A. Rommerskirchen, H. Roth, M. Wessling	Simultaneous Selective Ion Recovery & Water Desalination - Lithium recycling towards a sustainable use of Lithium-Ion Batteries	Poster	Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppe Extraktion, Phytoextrackte und Membrantechnik, Frankfurt am Main	3.-4. Februar 2022
8	K. Brökelmann, J. Hao, C. Linnartz, N. Köller, A. Rommerskirchen, H. Roth, M. Wessling	Lithium Recycling by Flow-Electrode Capacitive Deionization - Lithium recovery & concentration towards a sustainable use of Lithium-Ion Batteries	Poster	DECHEMA (Bio)Process Engineering, Aachen	12.-15. September 2022
9	K. Brökelmann, N. Köller, C. Linnartz, M. Wessling	Lithium Recovery and Concentration by Flow-electrode Capacitive Deionization for Lithium-Ion Battery Recycling	Vortrag	Battery Deionization & Electrochemical Separation, Taipei	2.-6. Juli 2023
10	K. Brökelmann, H. Roth, M. Wessling	Lithium recovery from monovalent / multivalent ion mixtures by Layer-by-Layer coated nanofiltration membranes	Vortrag	International Congress on Membranes and Membrane Processes	9.-14. Juli 2023
11	K. Brökelmann, H. Roth, M. Wessling	Lithium recovery from monovalent / multivalent ion mixtures by Layer-by-Layer coated nanofiltration membranes	Vortrag	Aachener Tagung Wassertechnologie	25.-26. Oktober 2023

12	K. Brökelmann, A. Wallraff, H. Roth, M. Wessling	Lithium recovery from monovalent / multivalent ion mixtures by polyelectrolyte multilayer hollow fiber nanofiltration membranes	Vortrag	Euromembrane	8.-12. September 2024
13	K. Brökelmann, C. Linnartz, A. Wallraff, H. Scheulen, H. Roth, M. Wessling	How Charged Membranes Recover Lithium: Separation of Ionic Mixtures	Vortrag	AMK	4.-5. Dezember 2024
14	D. Büscher (ehem. Schmitz), Monika Keutmann, B. Friedrich	Lithium recovery from lithium-ion batteries using organic leaching agents	Vortrag	GDMB	22.-23. September 2021
15.	Monika Keutmann, D. Büscher (ehem. Schmitz), B. Friedrich	Leaching of black mass from lithium-ion batteries by biodegradable leaching agents	Poster	International Battery Production Conference, Braunschweig	01.-03. November 2021
16.	D. Büscher (ehem. Schmitz), B. Friedrich	Alternative recycling route using wet processing techniques and organic leaching agents for metal extraction and separation from LIBs	Vortrag	GDMB	11.-12. Mai 2022
17.	D. Büscher (ehem. Schmitz), B. Friedrich	Development of a sustainable battery recycling process with recirculation of process water	Poster	Berliner Konferenz Metallkreisläufe	13.-14. März 2024

Sachbericht zum Verwendungsnachweis

Teil 3 – Erfolgskontrollbericht

Vorhabenbezeichnung:	
AURRELIA - Optimierung nasser Aufbereitungstechniken zur Rückgewinnung recyclingfähiger Fraktionen aus Lithium-Altbatterien – Teilvorhaben 1	
Zuwendungsempfänger: RWTH Aachen - Lehrstuhl für Fluidverfahrenstechnik (AVT.FVT) - Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik (AVT.CVT) - Institut für Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling (IME)	**Förderkennzeichen** 03XP0351A
Projektleiter*in Prof. Dr.-Ing. Andreas Jupke	**Laufzeit** 01.01.2023 - 30.06.2024

1. Wissenschaftlich-technische Ergebnisse des Vorhabens, die erreichten Nebenergebnisse und die gesammelten wesentlichen Erfahrungen

Ziel des Vorhabens AURRELIA war die Entwicklung eines ganzheitlichen Recyclingprozesses für die Rückgewinnung der recyclingfähigen Materialien aus Lithium-Ionen-Batterien. Im Rahmen des Teilvorhabens 1 wurde ein hydrometallurgischer Prozess für die Rückgewinnung der werthaltigen Materialien aus der Schwarzmasse und der flüssigen Fraktion nach einer Nasszerkleinerung von Lithium-Ionen-Batterien in Teilvorhaben 2 entwickelt. Insbesondere sollte untersucht werden, inwiefern die Nasszerkleinerung eine frühzeitige Separation und Rückgewinnung des Lithiums ermöglicht. Das Lithium sollte dabei als Vorprodukt mit einem mittleren Reinheitsgrad von mindestens 90 Prozent für eine nachgeschaltete groß-industrielle Aufreinigung zurückgewonnen werden. Darüber hinaus wurde untersucht, unter welchen Prozessbedingungen sich die gegenüber mineralischen Säuren umweltverträglicheren organischen Säuren für den Aufschluss der Schwarzmasse zur Rückgewinnung von Cobalt, Nickel und Mangan eignen. Für diese drei Elemente wurde eine Rückgewinnungsquote von 95 Prozent angestrebt. Da in den konventionellen Recyclingprozessen für Lithium-Ionen-Batterien der Elektrolyt nicht zurückgewonnen wird, sollte eine Rückgewinnung der Bestandteile des organischen Batterie-Elektrolyten aus dem Nasszerkleinerungs-Prozess entwickelt werden. Die gesammelten Erkenntnisse sollten zu einem Gesamtprozess verknüpft und von Laborversuchen in den Pilotmaßstab übertragen werden.

Eine eingehende Darstellung der wissenschaftlich-technischen Ergebnisse des Teilvorhabens und die wesentlichen Erfahrungen sind dem Schlussbericht Teil II zu entnehmen.

2. Fortschreibung des Verwertungsplans, insbesondere zu folgenden Punkten (Geschäftsgeheimnisse des Zuwendungsempfängers brauchen nicht offenbart zu werden):

a) Erfindungen/Schutzrechtsanmeldungen und erteilte Schutzrechte, die vom Zuwendungsempfänger oder von am Vorhaben Beteiligten gemacht oder in Anspruch genommen wurden, sowie deren standortbezogene Verwertung (Lizenzen u.a.) und erkennbare weitere Verwertungsmöglichkeiten

Nicht erfolgt

b) Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende (mit Zeithorizont) – z. B. auch funktionale/wirtschaftliche Vorteile gegenüber Konkurrenzlösungen, Nutzen für verschiedene Anwendergruppen / -industrien am Standort Deutschland, Umsetzungs- und Transferstrategien

Die wirtschaftlichen Erfolgsaussichten der Ergebnisse aus den einzelnen betrachteten Prozessschritten des Teilvorhabens werden positiv bewertet. Beispielsweise bietet die Verwendung von organischen Säuren das Potenzial einer einfacheren und damit kostengünstigeren Entsorgung von abgereicherten Prozesslösungen. Das für die Entfernung von Verunreinigungen und für die Konzentrierung des Lithiums verwendete Membranverfahren bietet den Vorteil mehrere Anforderungen in einem technischen Apparat zu erfüllen bei geringem spezifischen Energieverbrauch. Die in diesem Teilvorhaben untersuchte Rückgewinnung des Lithiums unter Einsatz von Kohlenstoffdioxid bietet das Potenzial, CO_2 aus Abgasen anderer Prozesse zu binden. Die in diesem Teilvorhaben gesammelten Erkenntnisse sind unmittelbar für die Recyclingindustrie nutzbar. Eine Weiterentwicklung der Erkenntnisse kann in Folgeprojekten mit Industriebeteiligung erfolgen.

c) Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten nach Projektende (mit Zeithorizont) – u. a. wie die geplanten Ergebnisse in anderer Weise (z. B. für öffentliche Aufgaben, Datenbanken, Netzwerke, Transferstellen etc.) genutzt werden können. Dabei ist auch eine etwaige Zusammenarbeit mit anderen Einrichtungen, Firmen, Netzwerken, Forschungsstellen etc. darzustellen

Die in diesem Teilvorhaben gesammelten Erkenntnisse werden in Nachfolgeprojekten unmittelbar aufgegriffen und weiterentwickelt. Beispielsweise ist ein gemeinsamer Projektantrag in der Förderinitiative ClustersGoIndustry vorgesehen. Im Rahmen des Teilvorhabens gesammelte Erkenntnisse sind in die Betreuung von studentischen Abschlussarbeiten eingeflossen und haben dabei bereits einen Teil bei der Ausbildung von Fachkräften im Themenbereich des Batterie-Recyclings geleistet. Die erzielten Erkenntnisse wurden ebenfalls bereits in die Lehretätigkeit eingebracht.

d) Tabellarische Zusammenfassung von a-c

Lfd. Nr.	Bezeichnung	Zeithorizont
1	Transfer der Ergebnisse in die Industrie	Während der Projektlaufzeit und danach
2	Weiterführung der Ergebnisse in Folgeprojekten	Bis 4 Jahre nach Projektende

3	Ausbildung von Fachkräften im Themenfeld Batterierecycling	Während der Projektlaufzeit und danach
4	Nutzung der Erkenntnisse und Ergebnisse in der Lehre	Während der Projektlaufzeit und danach
5	Veröffentlichung auf Konferenzen und in Fachzeitschriften	Während der Projektlaufzeit und danach

3. Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit für eine mögliche notwendige nächste Phase bzw. die nächsten innovatorischen Schritte zur erfolgreichen Umsetzung der Ergebnisse

Die während der Projektlaufzeit gesammelten Erkenntnisse können auf verwandte Themenbereiche wie das hydrometallurgische Metallrecycling oder die Gewinnung von kritischen Rohstoffen aus Primärquellen übertragen werden.

Die Weiterentwicklung der gewonnenen Erkenntnisse ist im Rahmen von Folgeprojekten in der Förderinitiative ClustersGoIndustry geplant.

4. Angaben zu Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt haben

Da im Realstoffsystem aus der Nasszerkleinerung keine bis geringe Konzentrationen von organischen Carbonaten detektiert wurden, ist die Bildung einer zweiten, organischen Phase ausgeblieben. Die vorangegangenen Untersuchungen zur Separation und Aufreinigung der organischen Carbonate anhand artifizieller Systeme konnten daher nicht auf das Realstoffsystem übertragen werden. Sofern sich in zukünftigen Projekten an gleicher oder einer vergleichbaren Stelle im Prozess eine zweite, organische Phase ausbildet, können die gesammelten Erkenntnisse angewendet werden.

5. Angaben über die Einhaltung der Ausgaben- und der Zeitplanung. Abweichungen sind kurz zu begründen (bspw. bei vermindertem Mittelabruf).

Eine ausführliche Aufstellung zur Einhaltung der Ausgabenplanung ist im finanziellen Verwendungsnachweis zu finden.

Die Zeitplanung konnte aufgrund von Verzögerungen im Arbeitspaket 3 nicht eingehalten werden. Daher wurde eine kostenneutrale Verlängerung des Projektes um 6 Monate beantragt und genehmigt. In diesem Zeitraum konnten alle geplanten Arbeiten zielführend durchgeführt und beendet werden.

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel AURRELIA - Optimierung nasser Aufbereitungstechniken zur Rückgewinnung recyclingfähiger Fraktionen aus Lithium-Altbatterien – Teilvorhaben 1	

4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)]	5. Abschlussdatum des Vorhabens 30.06.2024
Jupke, Prof. Dr.-Ing. Andreas Wessling, Prof. Dr.-Ing. Matthias Friedrich, Prof. Dr.-Ing. Bernd	6. Veröffentlichungsdatum
	7. Form der Publikation Schlussbericht
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen Lehrstuhl für Fluidverfahrenstechnik (AVT.FVT) Forckenbeckstraße 51, 52074 Aachen Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik (AVT.CVT) Forckenbeckstraße 51, 52074 Aachen Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen Institut für Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling (IME) Intzestr. 3, 52056 Aachen	9. Ber. Nr. Durchführende Institution
	10. Förderkennzeichen 03XP0351A
	11. Seitenzahl 33
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben 0
	14. Tabellen 10
	15. Abbildungen 23
16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)	

18. Kurzfassung

Ziel des Vorhabens AURRELIA war die Entwicklung eines ganzheitlichen Recyclingprozesses für die Rückgewinnung der recyclingfähigen Materialien aus Lithium-Ionen-Batterien.
Mittels Nasszerkleinerung der Batterien konnte der wasserlösliche Teil des in den Batterien enthaltenen Lithiums durch Überführung in eine wässrige Lösung an einer frühen Stelle im Gesamtprozess von den anderen werthaltigen Batteriematerialien separiert werden.
Beim Projektpartner AVT.CVT wurde mittels des einmaligen Durchlaufens der Membranverfahren das Lithium aus dieser Lösung mit einer Ausbeute von 68 % extrahiert und um den Faktor 24 aufkonzentriert. Unsere Experimente zeigen, dass durch Rückführungen innerhalb der Membranverfahren Ausbeute und Aufkonzentrierung signifikant erhöht werden können. Das Upscaling könnte für die Membranverfahren erfolgreich gezeigt werden und somit den Weg zur industriellen Umsetzung ebnen.
Die nachfolgende Rückgewinnung des Lithiums als Lithiumcarbonat-Salz wurde beim Projektpartner AVT.FVT entwickelt. Das Lithium wurde aus der Lithium-Lösung mit einer Ausbeute von 77 % und einer Reinheit von 98 % zurückgewonnen. Damit wurde der angestrebte Reinheitsgrad von mindestens 90 % erfüllt. Die industrielle Umsetzbarkeit der entwickelten Lithiumcarbonat-Fällung wurde durch den Übertrag vom Labormaßstab in den Liter-Maßstab und Entwicklung der kontinuierliche Betriebsweise erfolgreich demonstriert.
Aus der Schwarzmasse hat der Projektpartner IME die werthaltigen Elemente Li, Co, Ni und Mn zu hohen Prozentsätzen mittels biologisch abbaubarer organischer Säuren zurückgewonnen. In der ersten Stufe wurde Lithium durch eine Oxalsäure-Laugung und anschließende Eindampfung als Rohsalz mit einer Rückgewinnungsrate von über 96 % zurückgewonnen. Die Wertmetalle Co, Ni und Mn wurden anschließend mittels Zitronensäure-Laugung mit Wasserstoffperoxid und Oxalat-Fällung gewonnen, wobei über 98 % für Co und Ni sowie über 95 % für Mangan erreicht wurden. Darüber hinaus konnte der entwickelte Prozess erfolgreich im Maßstab von 50 Litern hochskaliert werden.
Im Rahmen des Teilvorhabens 1 wurden für ein möglichst vollständiges Recycling der werthaltigen Komponenten geeignete Prozessschritte identifiziert, experimentell ausgelegt und als industriereifer Gesamtprozess demonstriert.

19. Schlagwörter
Batterie-Recycling, Lithium-Rückgewinnung, Wertmetall- Rückgewinnung, Kreislaufführung, Co-Fällung

20. Verlag	21. Preis