

## Early Stage Li-Removal

### – Avoidance of Lithium Losses During the Thermal and Chemical Recycling Routes of Batteries –

Christin Stallmeister, Lilian Schwich and Bernd Friedrich

Due to the expanding electromobility, the recycling of lithium-ion batteries is getting increasing attention and relevance. For example, the recycling rate of batteries influences the ecological balance of electric vehicles. In addition, the EU battery directive requires a recycling efficiency of 50 %. So far, economic interests have meant that the recovery of cobalt and nickel has been the focus of established recycling processes. For example, cobalt, nickel and manganese make up to 80 % of the material values in the recycling of NMC cells. However, for cost reasons, cobalt is expected to be avoided in future battery systems. Lithium, on the other hand, will probably continue to be an essential component of battery systems due to its properties, such as low density and lowest standard potential. This causes the need for an efficient recycling of Lithium. In addition, economic and geopolitical factors are driving forces for lithium recycling. Since lithium tends to be dispersed in the different product streams in both, the hydrometallurgical and pyrometallurgical recycling processes investigated to date, the concept of early-stage Li-Removal was developed. The lithium compounds present in the active mass are converted into water-soluble lithium carbonate. This allows selective leaching in water and subsequent precipitation as lithium carbonate. A feasibility study was carried out regarding thermal carbonation by heat treatment of the active mass under a defined atmosphere and regarding a treatment with supercritical CO<sub>2</sub> in an autoclave.

## Early-Stage Li-Removal

### – Vermeidung von Lithiumverlusten im Zuge der Thermischen und Chemischen Recyclingrouten von Batterien –

Christin Stallmeister, Lilian Schwich und Bernd Friedrich

1. Recyclingprozesse ohne vorgelagerte Lithium-Rückgewinnung am IME .....
2. Konzepte zur vorgelagerten Lithiumrückgewinnung (*Early-Stage Li-Recovery*).....
- 2.1. Thermische Karbonatisierung des Lithiums .....
- 2.2. Karbonatisierung des Lithiums mittels superkritischen CO<sub>2</sub> .....
3. Zusammenfassung .....
4. Quellen .....

Vor dem Hintergrund der expandierenden Elektromobilität rückt das Recycling der verwendeten Lithium-Ionen-Batterien vermehrt in den Vordergrund. So nimmt die Recyclingquote der Batterien Einfluss auf die Ökobilanz der Elektrofahrzeuge. Zudem fordert die EU-Batterierichtlinie 2006/66/EG [4] sowie 493/2012 [5] eine Recyclingeffizienz von > 50 % nach Gleichung 1.

$$RE [\%] = \frac{\sum \text{Rückgewonnene Elementmasse in allen Produkten}}{\text{Inputmasse Batterien}} \cdot 100 \quad (1)$$

Bislang steht aus ökonomischen Interessen die Rückgewinnung des Kobalts und Nickels im Fokus der etablierten Recyclingprozesse [12]. So bilden nach Bognar et al. Kobalt, Nickel und Mangan 80 % der Materialwerte beim Recycling von NMC-Zellen [3]. Jedoch ist aus Kostengründen die Abwendung von Kobalt in zukünftigen Batteriesystemen zu erwarten [16]. Beispielsweise ist die Anpassung der verwendeten 622 Zusammensetzung in NMC-Zellen auf eine Gewichtung von 811 zu erwarten [9]. Indes sind Kobalt und Nickel in sich derzeit in der Entwicklung befindlichen Lithium-Schwefel-Zellen, beispielsweise im EU-Projekt LISA (Förderkennzeichen 814471) bereits vollständig eliminiert. Lithium hingegen wird auf Grund seiner Eigenschaften wie geringer Dichte (0,53 g/cm<sup>3</sup>) und niedrigstem Standardpotential (-3,04 V) [13] voraussichtlich weiterhin wesentlicher Bestandteil der Batteriesysteme bleiben [3]. Auch Prognosen unterschiedlicher Datenquellen in Tabelle 1 zeigen einen Anstieg der jährlichen Gesamtnachfrage zwischen 3,3 und 12,9 % bis 2025 [8]. Zusätzlich wird neben der Erfüllung der seitens der EU vorgegebenen Recyclingeffizienz vor dem Hintergrund des Preiszuwachses von etwa 80 % im Zeitraum von 2009 bis 2017 für Lithiumcarbonat [8] das Recycling von Lithium auch unter ökonomischen Gesichtspunkten immer interessanter.

Tabelle 1: Nachfrageprognosen für Lithium bis 2025 [8]

Datenquelle	Nachfrage 2015	jährliches Gesamt-nachfragewachstum 2015–2025	Nachfrage 2025
	t Li-Inh.	%	≈ t Li-Inh. <sup>1</sup>
Roskill (2016a)	33.260	3,3–9,5	46.200–82.780
Stormcrow (2016)	36.400	8,1	79.400
Deutsche Bank (2016)	34.570	10,3–12,9	92.250–116.300
Signum Box (2016)	30.000 <sup>2</sup>	10,5 <sup>2</sup>	64.800 <sup>2</sup>
Macquarie (2016)	32.640	8,4 <sup>3</sup>	48.970
Dakota Minerals (2016)	31.960 <sup>2</sup>	8,1–9,6 <sup>2</sup>	65.750–75.150 <sup>2</sup>
Dera (2017)	k.A.	7,3–12,8 <sup>4</sup>	67.540–110.770

<sup>1</sup> gerundet | <sup>2</sup> abgeleitet | <sup>3</sup> angegebene Wachstumsrate entspricht dem Zeitraum 2015–2020<sup>4</sup> Szenarien mit jährlichen Wachstumsraten von 7,3 %, 9,2 % und 12,8 %

Da die Primärlithiumerzeugung im Jahr 2025 zu voraussichtlich 70 % in Australien und Argentinien stattfinden wird, ist die Marktsituation als Oligopol einzustufen [8]. Somit ist mit dem Ziel Versorgungsengpässe sowie geopolitische Abhängigkeiten zu minimieren, ein effizienter Recyclingprozess, der sich ebenfalls auf das Lithium konzentriert, essentiell.

Als Reaktion auf die dargelegten Problematiken wird im Folgenden das Konzept des *Early-Stage Li-Removal* vorgestellt. Hierzu erfolgt zunächst die Betrachtung bisheriger Recyclingprozesse am IME mit besonderem Fokus auf dem Verbleib des Lithiums. Im Anschluss werden unterschiedliche Möglichkeiten und die Vorteile einer frühen Ausschleusung des Lithiums aus dem Prozess aufgezeigt und näher beleuchtet.

## 1. Recyclingprozesse ohne vorgelagerte Lithium-Rückgewinnung am IME

Für das Recycling von Li-Ionen Batterien stehen grundsätzlich zwei unterschiedliche Verfahrensvarianten zur Verfügung. So lassen sie sich sowohl in nasschemischen als auch in pyrometallurgischen Prozessen verarbeiten (vgl. Bild 3 gestrichelter Verfahrensweg). Vorab stehen unterschiedliche Vorbehandlungsprozesse zur Auswahl. Zum einen ist die mechanische Aufbereitung der Zellen, beispielsweise mittels Kryo-Schredder, mit anschließender Separation einzelner Fraktionen möglich. Zum anderen kann eine thermische Vorbehandlung in Form von Pyrolyse erfolgen. Hierbei werden die Batteriezellen unter Sauerstoffausschluss [7] bei Temperaturen von maximal 600 °C sicher deaktiviert. Zusätzlich erfolgen die Zersetzung und Ausschleusung der organischen Verbindungen [7], welche vornehmlich aus dem Elektrolyten und Separator stammen. Wesentlicher Vorteil dieser thermischen Behandlung ist die sichere Deaktivierung der Zellen, wodurch die Brand- und Explosionsgefahr beispielsweise in mechanischen Aufbereitungsprozessen ausgeschlossen wird. Zusätzlich wird eine Vorkonditionierung für die weiteren Prozessstufen realisiert. So können im anschließenden mechanischen Aufbereitungsprozess Aluminium- und Kupferfolien sowie das Gehäuse von der Aktivmasse separiert werden. Die Aufteilung in die einzelnen Fraktionen begünstigt höhere

Ausbeuten der werthaltigen Komponenten und steigert dementsprechend die Recyclingeffizienz. So können die Kupfer- und Aluminiumfolien den bereits bestehenden Recyclingprozessen zugeführt werden. Die Aktivmasse, welche unter anderem Kobalt, Nickel, Mangan, Lithium und Graphit enthält (Tabelle 2), kann, wie bereits oben genannt, nasschemisch oder pyrometallurgisch aufbereitet werden.

Al	Co	Cu	F	Fe	Li	Mn	P	C	Ni
Gew.-%									
4,8	20,00	4,35	2,50	1,35	3,44	4,49	0,29	25,40	3,74

Tabelle 2:

Beispielanalyse einer Li-Ionen Aktivmasse nach der Pyrolyse

Schmelzversuche mit pelletierter Aktivmasse unter Zugabe von SiO<sub>2</sub> als Schlackenbildnern im Elektrolitbogenofen zeigen, dass sich das Lithium sowohl in der Schlacke, als auch im Flugstaub anreichert. Auf Grund seines unedlen Charakters ist eine Gewinnung über die Metallphase nicht möglich. Wie Bild 1 zu entnehmen ist, entfällt ein vernachlässigbarer Anteil von etwa 0,35 % des Lithiums auf die erzeugte Legierung. Je nach Auswahl des Schlackensystems und der Schlackenmenge ist eine verstärkte Anreicherung in Schlacke oder Flugstaub realisierbar (Bild 1). Da die Schlacke eine Löslichkeitsgrenze für Lithiumoxid aufweist, erfolgt nach Vest [14] die Verdampfung des Lithiums bei Überschreitung der entsprechenden Konzentration. Es resultiert auf Grund von Rückoxidaionsprozessen die Anreicherung von Lithiumoxid im Flugstaub (Bild 1 unten, nach Vest [14]). Werden geringe Schlackenmengen gewählt, wird ein entsprechend größerer Anteil des in den Prozess eingebrachten Lithiums in den Flugstaub überführt als bei der Wahl größerer Schlackenmengen. Dennoch zeigen die beiden Sankey-Diagramme in Bild 1, dass es in jedem Fall zu einer Verzettelung des Lithiums in den verschiedenen Phasen kommt und somit eine weitgehende Rückgewinnung des Lithiums erschwert wird. Mit dem Ziel, lediglich Schlacke als Lithium-Outputfraktion zu erzeugen, ist die Kreislaufführung des Flugstaubes notwendig. Die erzeugte Schlacke hingegen muss in einem weiteren hydrometallurgischen Prozessschritt aufbereitet werden. Dieser Prozessoption wird sich in noch zu veröffentlichen Untersuchungen von Vonderstein et al. im Special Issue zum Thema *New Science Based Concepts for Increased Efficiency in Battery Recycling* in der Zeitschrift *Metals* ([https://www.mdpi.com/journal/metals/special\\_issues/battery\\_recycling](https://www.mdpi.com/journal/metals/special_issues/battery_recycling)) angenommen werden.

Auch während der zweiten Verfahrensvariante, der hydrometallurgischen Aufbereitung von Aktivmasse, wird das Lithium nicht ausschließlich innerhalb eines Produktes zurückgewonnen. Die Lithiumrückgewinnung als Karbonat erfolgt als letzter Prozessschritt in der hydrometallurgischen Verfahrenskette. Zunächst wird die Laugung einer Aktivmasse in Säure durchgeführt. Anschließend finden nacheinander die Zementation und Fällung der Zielprodukte wie Kupfer, Eisen und Aluminium, Kobalt, Nickel und Mangan statt. Für eine genauere Beschreibung zum Prozess sei auf die Publikation von Wang [15] verwiesen. Bereits in diesen Fällungsstufen bleiben, wie den exemplarischen Daten aus Bild 2 zu entnehmen, etwa 27 % des Lithiums in den gewonnenen Filterkuchen zurück. Somit ist zum einen die Reinheit der gewonnenen Produkte beeinträchtigt und zum anderen ist die Rückgewinnung dieser Lithiumfraktion nicht wirtschaftlich darstellbar.

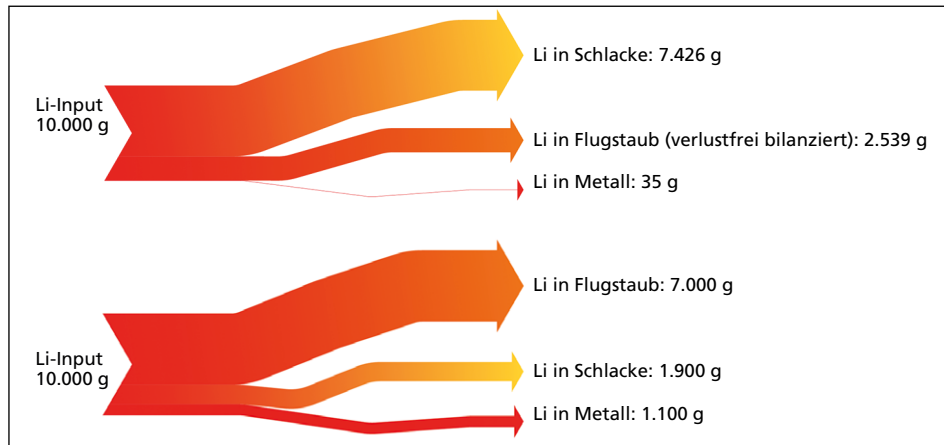


Bild 1: Lithium-Verteilung nach Schmelzversuchen von Aktivmasse im E-Ofen (hochgerechnet auf 10.000 g), oben: Ziel Li-Anreicherung in Schlacke (exemplarische Daten aus Versuchen am IME), unten: Ziel Li-Anreicherung im Flugstaub (nach Vest [14])



Bild 2: Lithium-Verteilung nach Laugungsversuchen von Aktivmasse (exemplarische Daten aus Versuchen am IME hochgerechnet auf 10.000 g)

Zusätzlich bleiben in diesem Fall etwa 13 % des Lithiums in Prozessabwässern gelöst. Das Lithium wird im letzten Prozessschritt als Karbonat gewonnen. Dazu wird der lithiumhaltigen Lösung Natriumcarbonat als Reagenz hinzugefügt. Eine vollständige Ausfällung des hierbei gebildeten Lithiumkarbonates ist auf Grund des ebenfalls vorliegenden Natriumcarbonats, nicht sinnvoll. Da es sich um einen Auskochprozess handelt, würde bei vollständiger Eindampfung der Flüssigkeit dieses Salz ebenfalls ausgefällt, sodass die Reinheit des Produktes stark beeinträchtigt wäre. Somit muss sich in diesem Fall der Herausforderung der Kreislaufführung der Lösungen, insbesondere der Neutralsalztrennung, angenommen werden, um weitere Verluste zu vermeiden.

Sowohl für die hydrometallurgische als auch die pyrometallurgische Aufbereitung ausgedienter Batterien stellt eine frühzeitige Ausschleusung des Lithiums aus dem Recyclingprozess - vor dem Hintergrund der dargelegten Ergebnisse - einen vielversprechenden Ansatz dar. Die Verzettlung des Lithiums in weiteren Produktströmen sowie deren Verunreinigung und aufwendige Aufbereitung könnte so vermieden werden. Das Ergebnis wären zudem höhere Ausbeuten des in Zukunft als kritisch einzustufenden Rohstoffs.

## 2. Konzepte zur vorgelagerten Lithiumrückgewinnung (Early-Stage Li-Recovery)

Vor dem Hintergrund der bereits vorgestellten Problematiken bezüglich des Rohstoffs Lithium in Batterien und der Verzettlung in den einzelnen Produktströmen der untersuchten Recyclingprozesse, verfolgt das Institut für Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling die Strategie der *Early-Stage Li-Recovery*. Nach der Deaktivierung der Zelle mittels Pyrolyse oder mechanischer Aufbereitung folgt die Rückgewinnung des Lithiums aus der Schwarzmasse. Im Anschluss ist, wie Bild 3 zu entnehmen, die weitere pyro- bzw. hydrometallurgische Aufbereitung des Materials möglich.

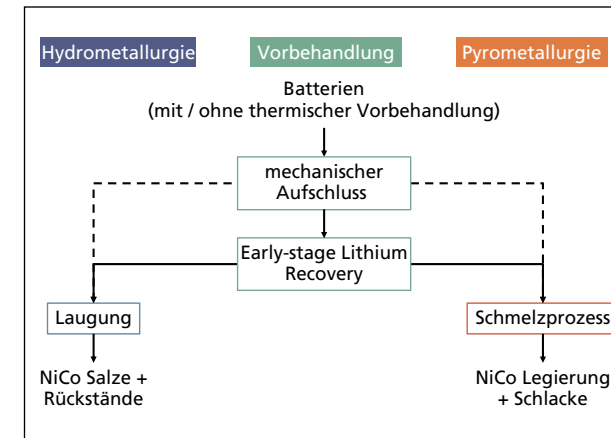


Bild 3:

Aktuelle Strategien des IME zum Recycling von Li-Ionen Batterien basierend auf Pyrolyse

Im Folgenden werden zwei Verfahren vorgestellt, welche derzeit Gegenstand der Forschung am IME sind. Ziel ist es in beiden Fällen, die in den vorbehandelten Batteriezellen vorliegenden Lithiumverbindungen in wasserlösliches Lithiumcarbonat zu überführen. Dies ermöglicht ein selektives *Auswaschen* in wässriger Neutrallauge, ohne weitere Komponenten aus der Aktivmasse zu lösen. Ein weiterer Vorteil ist die mögliche Kombination der Neutrallaugung mit einem Flotationsprozess zur Rückgewinnung des Graphits.

### 2.1. Thermische Karbonatisierung des Lithiums

Die Versuche zur thermischen Karbonatisierung basieren auf der Stabilität der Lithiumverbindungen in Abhängigkeit von der Temperatur. In Bild 4 ist eine thermogravimetrische Analyse von NMC-Batteriematerial der Zusammensetzung  $\text{Li}_{0,55}(\text{Ni}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33})\text{-O}_2$  gezeigt, welche Phasenumwandlungen unter atmosphärischen Bedingungen nachweist. Es handelt sich um einen dreistufigen Gewichtsverlust der Probe. Bei 350 °C beträgt dieser 1 Gew.-%, bei 600 °C 6 Gew.-% und bei 900 °C 8 Gew.-%. Zurückführen lassen sich diese Werte auf die Verflüchtigung einzelner Komponenten. [2, 17]

Die maßgeblich an der Verflüchtigung beteiligten Komponenten sind mittels chemischer Analyse oder Abgasuntersuchung bestimmbar.



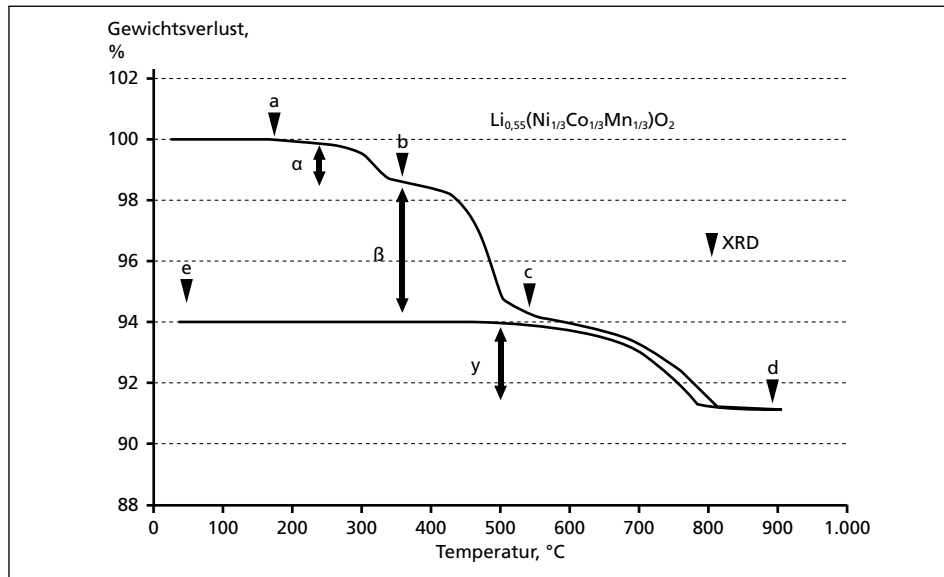
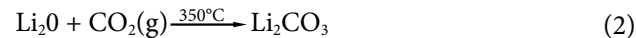
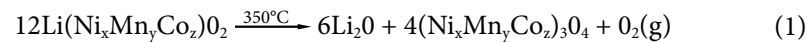


Bild 4: TGA-Analyse eines NMC-Batteriesystems durch Temperaturvarianz; bei den Temperaturen a, b, c, d sind signifikante Gewichtsverluste zu erkennen [2]

Grundlegend finden folgende Umwandlungen, wie aus Bild 4 abzuleiten, bei einer Temperatur von 350 °C statt [1, 6]:



Die thermische Karbonatisierung ist wie in Bild 3 dargestellt eine Verfahrensoption zur *Early Stage Li Recovery*, und ermöglicht die Phasentransformation von Lithium und somit dessen Abtrennung und Rückgewinnung. Der Prozess lässt sich in zwei Teilschritte unterteilen: Zunächst wird die Phasenumwandlung der in der Aktivmasse enthaltenen Lithiumverbindungen in wasserlösliches Lithiumkarbonat unter Erhitzung auf 350 bzw. 450 °C in einem Wärmebehandlungssofen unter kontrollierter Atmosphäre durchgeführt. Anschließend wird die behandelte Aktivmasse einer Neutrallaugung in destillierten H<sub>2</sub>O unterzogen. Hierbei dissoziiert das Lithium in die wässrige Lösung und die möglichst Li-freie Aktivmasse kann abfiltriert werden. Das Li-haltige Filtrat muss schließlich unter Zuführung von Temperatur ausgekocht werden, wobei sich durch Erhitzung von 25 auf 100 °C die Lithium-Löslichkeit von 13,3 g/L auf 7,2 g/L [15] reduziert. Dazu kommt, dass mit der Flüssigvolumenreduzierung eine Konzentrationserhöhung der gelösten Li-Ionen einhergeht und somit die Ausscheidung als feste Karbonatphase begünstigt ist. Ein zweiter Filtrationsschritt trennt das feste Li-Produkt (Filterkuchen) von der Restlösung. An dieser Stelle sei auf die Publikation von Peters, Schier et al. [10] verwiesen, wo bereits Voruntersuchungen zur thermischen Karbonatisierung vorgestellt wurden. Diese Vorversuche konnten bereits ein Prozessfenster hinsichtlich der geeigneten Wärmebehandlungstemperatur und Haltezeit definieren.

Die maximalen Ausbeuten wurden bei einer Temperatur von 350 °C und einer Haltezeit von 1 bzw. 5 Stunden erzielt und fanden in einem Drehrohrföfen unter Argon-Atmosphäre statt. Hier ist die Haltezeit von 1 h bei gleichen Ausbeuten klar zu favorisieren.

Um die Machbarkeit dieses Konzepts (vgl. Kapitel 2) zu belegen, wurden diese Versuche mit einem vergleichsweise einfachen Set-Up in statischer Form wiederholt, um mit diesen Ergebnissen die späteren Versuche im Drehrohr gezielt einstellen zu können. Folgende Parameter wurden für den statischen Versuchsaufbau in einem widerstandsbeheizten Muffelofen evaluiert:

- Die Karbonatisierung der hier vorgestellten Versuche erfolgt außer unter Argon auch unter atmosphärischen Bedingungen als Referenzversuch und darüber hinaus auch in einer CO<sub>2</sub>-Atmosphäre.
- Um die einzelnen Temperaturbereiche im Drehrohr grundlegend zu untersuchen wurden zwei Temperaturen, 350 und 450 °C, betrachtet. Dies diente dazu genauere Information bezüglich der optimalen Temperatur zu erlangen, da in den Vorversuchen die Temperaturbereiche grob zwischen 350, 1.000 und 1.500 °C untersucht wurden.

Die Aktivmasse mit der Zusammensetzung aus Tabelle 2 wurde mit einer Masse von je 30 g in einem Korundtiegel in einer Kammer mit kontrollierter Atmosphäre durch Fluten mittels Spüllanze platziert und dann für 1 h gehalten. Das verwendete Aggregat ist in Bild 5 visualisiert:



Bild 5: Widerstandsbeheizter Muffelofen zur Temperierung der Aktivmasse unter kontrollierter Atmosphäre

Zusätzlich zu den Versuchen mittels thermischer Karbonatisierung wurden drei Referenzversuche durchgeführt, um einen Indikator für den Erfolg der durchgeführten Behandlung zu erhalten. Hierbei wurden 50 g Aktivmasse, die aus einer Pyrolyse unter Argon-Atmosphäre stammten, ohne vorherige Karbonatisierungsbehandlung in destilliertem Wasser gelaugt und analog zu dem oben genannten Vorgehen weiterbehandelt. Damit ist eine Bewertung der bereits ohne Karbonatisierung löslichen Lithiumverbindungen, vor allem Karbonat, möglich und zeigt das Maß an gelungener Phasentransformation basierend auf dieser Ausgangslage.

Die Ergebnisse der Referenzversuche zeigen sich gemäß Bild 6 und Tabelle 3 wie folgt.

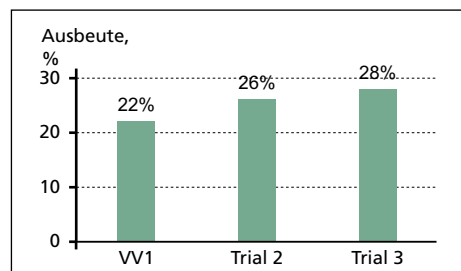


Bild 6: Relative Li-Ausbeuten aus den Vorversuchen

Tabelle 3: Li-Ausbeute der Referenzversuche im Bezug auf die Li-Masse im Li-Filterkuchen; die eingesetzte Li-Masse durch Behandlung von 50 g Aktivmasse entspricht 1,72 g

Masse Li-Filterkuchen	Li-Anteil	Li-Masse
g	Gew.-%	g
1,985	19,40	0,38
2,265	19,60	0,44
2,483	19,60	0,49

Es kann bilanziert werden, dass die Ausbeute weniger als 30 % des Lithiums in der Aktivmasse entspricht. Die Li-Ausbeute in Abhängigkeit der angewandten Temperaturen und Atmosphären der Hauptversuche (mit thermischer Karbonatisierungsbearbeitung) ist in Bild 7 dargestellt.

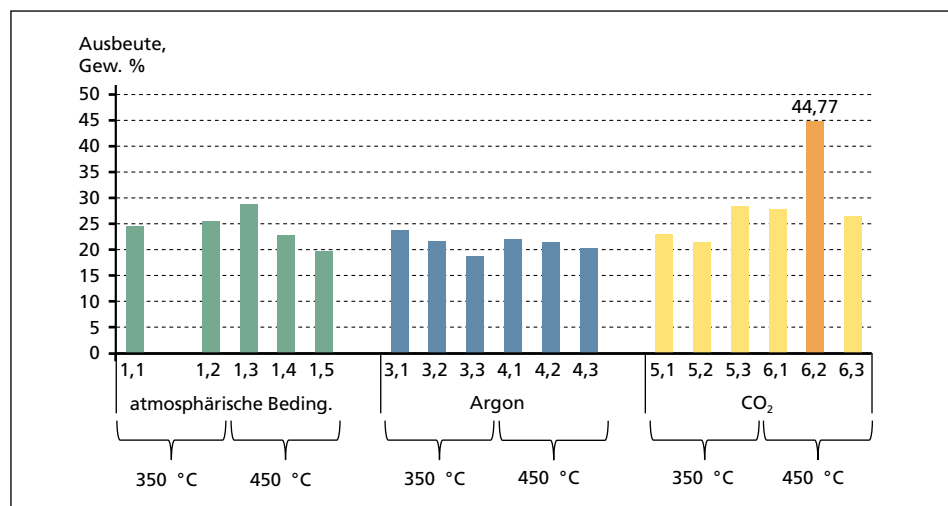


Bild 7: Li-Ausbeuten nach thermischer, statischer Karbonatisierung und Neutrallaugung, Filtration und Auskochen des Lithiumkarbonats

Es kann geschlussfolgert werden, dass das beste Szenario bei einer Umgebungstemperatur von 450 °C mit CO<sub>2</sub>-Atmosphäre erreicht werden kann. Trotzdem ist auch der beste Ausbeutewert niedriger als bei der Karbonatisierung im Drehrohr oder im Autoklav (vgl. Kapitel 2.2.). Ein Grund für die geringeren Ausbeuten ist die unzureichende Umströmung der Partikel und damit ein verminderter Kontakt mit der Prozessluft sowie ein heterogenes Temperaturprofil. Somit ist zu bilanzieren, dass das Ziel der statischen Karbonatisierung nicht erreicht wurde, da die Teilchenbewegung im Drehrohr fehlt. Daher ist die dynamische Karbonatisierung in einem Drehrohrfen

klar zu favorisieren. Ein Ausblick für kommende Forschungen am IME ist zum einen die statistische Untermauerung der auf einem Experiment basierenden Ausbeute aus Peters et al. [10], und ebenfalls die Berücksichtigung von unterschiedlichen Karbonatisierungsatmosphären unter Verwendung des Drehrohrfens, analog zu der hier vorgestellten statischen Karbonatisierung.

## 2.2. Karbonatisierung des Lithiums mittels superkritischen CO<sub>2</sub>

Neben der thermischen Karbonatisierung bietet sich die Möglichkeit der Behandlung mit superkritischem CO<sub>2</sub> an. Hier liegt der Vorteil in der Kombination der Eigenschaft von Flüssigkeit und Gas. Für Kohlenstoffdioxid liegt dieser Punkt bei einer Temperatur von mindestens 31 °C und einem Druck von 73,8 bar [11]. Bereits das Patent aus dem Jahr 2007 von Sloop [11] beschreibt die Behandlung, jedoch von intakten, entladenen Zellen bei den genannten Bedingungen. Hier kann mittels der CO<sub>2</sub>-Behandlung Lithiumcarbonat erzeugt werden [11].

Der kommende Abschnitt stellt den Aufbau und die Ergebnisse der ersten Versuche bezüglich der Umsetzbarkeit einer Karbonatisierung im Autoklaven vor. Die hier vorgestellten Versuche umfassten einen Referenzversuch ohne Karbonatisierung und drei Autoklavenversuche mit Aktivmasse, welche zuvor einer Ar-Atmosphären-Pyrolyse unterzogen wurde. Diese Aktivmasse stammte von Traktionsbatterien und hatte eine andere Zellchemie als die in Kapitel 2.1. verwendete Aktivmasse, somit ergaben sich bereits Unterschiede in der Ausgangszusammensetzung, aufgeführt in Tabelle 4.

Al	Co	Cu	F	Fe	Li	Mn	P	C	Ni
Gew.-%									
2,10	11,7	0,88	4,10	0,00	3,69	8,91	0,44	33,9	11,5

Tabelle 4:

Zusammensetzung der im Autoklaven eingesetzten Aktivmasse

Das verwendete Aggregat, war ein mit destilliertem Wasser betriebener 1 l-Autoklavenreaktor. Dessen maximale Betriebstemperatur beträgt 250 °C und der maximal anwendbare Druck, in diesem Fall von CO<sub>2</sub>-Gas, 200 bar. Der Reaktor arbeitet chargenweise und nach dem Verschließen mischt ein Propellerrührer konstant das Pulver im Reaktor. Die Gasströme im Reaktor strömen über ein Ventil ein und sobald die überkritischen Bedingungen erreicht sind, zählt die Prozesszeit von 120 Minuten. Die Versuchsparameter mit überkritischer CO<sub>2</sub>-Umgebung, können Tabelle 5 entnommen werden.

	V 1 (Ar)	V 2 (Ar)	V 3 (Ar)	Mittelwert	Stabw
T <sub>max</sub>	230 °C			x	
Heizrate	10 °C / min			x	
Startdruck	50,0	52,9	49,1	50,67	1,99
p <sub>max</sub>	103,7	127,7	120,1	117,17	12,27
Haltezeit ab 73,8 bar	120 min			x	

Tabelle 5:

Parameter zu den Autoklavenversuchen der Karbonatisierung



Bild 9:

Darstellung des verwendeten Aggregats

Nach Durchführung der Karbonatisierungsversuche wurde die Aktivmasse mittels Neutral-laugung in destilliertem  $\text{H}_2\text{O}$  analog zu Kapitel 2.1. weiterverarbeitet. Anschließend wurde ein erster Filtrationsschritt zur Rückgewinnung des C-Filterkuchens durchgeführt, der alle wertvollen Rohstoffe mit Ausnahme von Li enthielt. Auf die erste Filtration folgte ein Schritt zum Auskochen, um das Flüssigkeitsvolumen zu reduzieren und das Li aus der Lösung auszufällen. Durch einen anschließenden Filtrationsschritt sollte das Lithium in Form von festem  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  gewonnen werden.

Um den Erfolg der Autoklaven-Karbonatisierung mit der bereits erreichten Löslichkeit von Li ohne Vorbehandlung und damit den bereits in der Aktivmasse vorhandenen, löslichen Li-Phasen zu vergleichen, wurde ebenfalls ein Referenzversuch durchgeführt. Daher wurde die gleiche Aktivmasse, die für einen Autoklavenversuch diente, ohne Vorbehandlung neutral ausgelaugt. Das heißt, bereits in der Aktivmasse vorhandene, wasserlösliche Lithiumphasen konnten dissoziieren und über Auskochen gewonnen werden.

Im folgenden Abschnitt werden auch die Ausbeuten und Reinheiten in Bezug auf Li mit diesem Basisversuch verglichen. Auch die verschiedenen Vorbehandlungsatmosphären werden für die Basisversuche berücksichtigt, um den Unterschied in der Pyrolyse / Thermolyse-Atmosphäre zu zeigen.

Als Indikator für die Bewertung der Karbonatisierung im Autoklav wird in diesem Fachbeitrag die Ausbeute von Lithium herangezogen. Um den Prozess ganzheitlich zu bewerten sind auch die Verteilungskoeffizienten von P, F, Al, Co, und Ni relevant. Diese detaillierte Betrachtung wird im Sommer 2020 als Paper mit dem Titel *Separation of Lithium from Black Mass Using Innovative Carbonation Methods and Neutral Leaching for Minimizing Slag Losses in Pyrometallurgical Recycling Routes* im Special Issue des Metals Journal zum Thema *New Science Based Concepts for Increased Efficiency in Battery Recycling* (ISSN 2075-4701) erscheinen. Einzusehen ist das Special Issue unter dem folgenden Weblink: [https://www.mdpi.com/journal/metals/special\\_issues/battery\\_recycling](https://www.mdpi.com/journal/metals/special_issues/battery_recycling).

Bild 10 fasst die Li-Verteilung des Referenzversuchs und der Hauptversuche zusammen. Zur Li-Gewinnung zählen nur die Anteile, die der Fraktion *Li-Masse in Li-Filterkuchen* zuzuordnen sind.

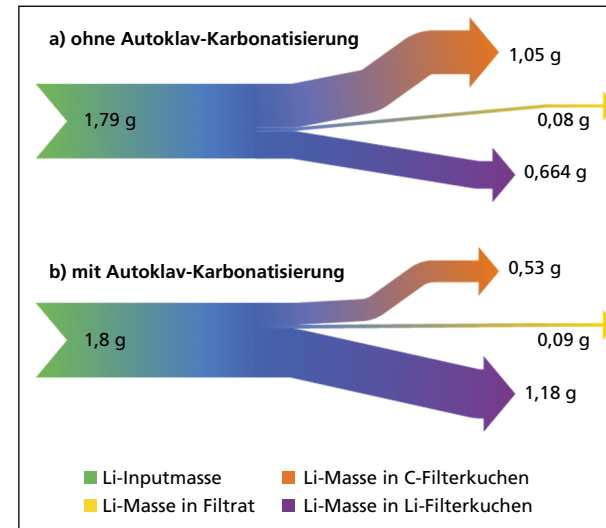


Bild 10:

Übersicht über die Li-Verteilung durch Vergleich des Prozesses ohne Karbonatisierung (a) mit dem Prozess der Karbonatisierung im Autoklav (b); die Aktivmasse stammte aus einer Argon-Pyrolyse

Bezogen auf die Ausbeuten konnten beim Referenzversuch 37,1 % des Lithiums zurückgewonnen werden. Dieser Wert ist bereits höher als die Ausbeute der Referenzversuche aus Kapitel 2.1., was mit der unterschiedlichen Zellchemie zu begründen ist. Im Hinblick auf die Karbonatisierung im Autoklav beträgt die Ausbeute 65,2 %. Somit ist zu schlussfolgern, dass die Karbonatisierung im Autoklaven mit Aktivmasse, die von in Argon-Atmosphäre pyrolysierten Zellen stammt, zu einer Erhöhung der Li-Extraktion, um mindestens 20 % führt. Da die Lithiummasse im Filtrat (Bild 10, gelb) in beiden Fällen nahezu identisch und mit 0,08 - 0,09 g sehr gering ausfällt, ist die Fällung der jeweils löslichen Lithiumverbindungen in beiden Fällen gegeben. Im Fall der Behandlung im Autoklaven ist es demnach zu einer gesteigerten Lösung von Lithiumverbindungen gekommen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass unlösliche Lithiumphasen aus dem C-Filterkuchen in eine wasserlösliche Form überführt wurden. Eine genaue Untersuchung der ablaufenden Reaktionsmechanismen ist in weiteren Untersuchungen zu klären.

Die prinzipielle Machbarkeit der Karbonatisierung mittels superkritischen  $\text{CO}_2$  im Autoklaven konnte dementsprechend gezeigt werden. Ziel ist es jedoch, Li-Ausbeuten von mehr als 90 % zu erzielen, weshalb zukünftig auch die Ausbeuten von unter  $\text{Ar} + \text{O}_2$  und  $\text{CO}_2$ -pyrolysierte Aktivmasse bewertet und Parameteroptimierungen durchgeführt werden sollen.

### 3. Zusammenfassung

Somit kann abschließend bewertet werden, dass eine Machbarkeitsstudie das Prozesskonzept bestätigt hat, jedoch sind die in beiden Ansätzen erreichten Ausbeuten nicht ausreichend für eine effiziente Umsetzung im großtechnischen Maßstab. Dennoch ist das Prinzip vielversprechend für weitere Forschungsvorhaben, da im Gegensatz zu der in Kapitel 1 vorgestellten, nasschemischen Extraktion von Lithium auf weitere



Reagenzien zur Karbonatisierung, z.B. Natriumkarbonat, verzichtet werden kann. Zum einen wird das erschwerte Handling von basischen Flüssigkeiten verhindert, zum anderen gestaltet sich die Kreislaufführung des Restfiltrates ohne Anreicherung dieser zusätzlichen Reagenzien einfacher. Ein weiterer Aspekt ist die damit verbundene, zu erwartende höhere Reinheit des gewonnenen Lithiumkarbonates. Hieraus resultiert zusätzlich die Möglichkeit der verstärkten Volumendezimierung während des Fällungsprozesses (geringeres Restfiltratvolumen möglich).

In diversen öffentlich geförderten Projekten werden die Mechanismen und möglichen Parameteroptimierungen untersucht: Ziel ist ein tiefgehendes Verständnis der auftretenden Reaktionen zur Maximierung der Rohstoffausbeute. Beispiele hierfür sind das vom BMU geförderte *MERCATOR* Projekt (FKZ: 16EM4007-2), in dem die Optimierung des Li-Ionen Batterierecyclingprozesses vor dem Hintergrund ökologischer, ökonomischer und versorgungstechnischer Aspekte entwickelt wird. Des Weiteren sollen im Rahmen des *InnoRec* Projekts (FKZ: 03XP0245A), gefördert seitens des BMBF, innovative Recyclingprozesse für neue Lithium-Zellgenerationen entwickelt werden. Außerdem wird das Projekt *Si-DRIVE* (ID: 814464), im Rahmen des EU Horizon 2020 Forschungs- und Innovationsprogramms, ein innovatives Batteriesystem entwickeln, welches dann auf seine Recyclingfähigkeit mittels Lebenszyklusanalyse und experimentell validiertem Recyclingpfad bewertet wird. Es bleibt zu evaluieren welcher der beiden vorgestellten Ansätze das größte Potential aufweist.

#### 4. Quellen

- [1] Bak, S.-M., Hu, E., Zhou, Y., Yu, X., Senanayake, S. D., Cho, S.-J., Kim, K.-B., Chung, K. Y., Yang, X.-Q., and Nam, K.-W. 2014. Structural changes and thermal stability of charged LiNixMnyCo<sub>z</sub>O<sub>2</sub> cathode materials studied by combined in situ time-resolved XRD and mass spectroscopy. *ACS applied materials & interfaces* 6, 24, 22594–22601.
- [2] Belharouak, I., Lu, W., Vissers, D., and Amine, K. 2006. Safety characteristics of Li(Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>)O<sub>2</sub> and Li(Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>)O<sub>2</sub>. *Electrochemistry Communications* 8, 2, 329–335.
- [3] Bogner, N., Rickert, J., Mennenga, M., Cerdas, F., and Hermann, C. 2019. Evaluation of the Recyclability of Traction Batteries Using the Concept of Information Theory Entropy. In *Cascade Use in Technologies 2018. Internationale Konferenz zur Kaskadennutzung und Kreislaufwirtschaft - Oldenburg 2018*, A. Pehlken, M. Kalverkamp and R. Wittstock, Eds. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 93–103.
- [4] Europäisches Parlament und Rat. 2006. Richtlinie 2006/66/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 6. September 2006 über Batterien und Akkumulatoren sowie Altbatterien und Alttakkumulatoren und zur Aufhebung der Richtlinie 91/157/EWG.
- [5] Europäisches Parlament und Rat. 2012. Verordnung (EU) Nr. 493/2012 der Kommission vom 11. Juni 2012 mit Durchführungsbestimmungen zur Berechnung der Recyclingeffizienzen von Recyclingverfahren für Altbatterien und Alttakkumulatoren gemäß der Richtlinie 2006/66/EG des Europäischen Parlaments und des Rates Text von Bedeutung für den EWR.
- [6] Konishi, H., Yoshikawa, M., Hirano, T., and Hidaka, K. 2014. Evaluation of thermal stability in Li<sub>0.2</sub>NixMn(1-x)/2Co(1-x)/2O<sub>2</sub> (x = 1/3, 0.6, and 0.8) through X-ray absorption fine structure. *Journal of Power Sources* 254, 338–344.
- [7] Martens, H. and Goldmann, D. 2016. *Recyclingtechnik. Fachbuch für Lehre und Praxis*. Springer Vieweg, Wiesbaden.

- [8] Michael Schmitz. 2017. *Rohstoffrisikobewertung-Lithium 33*, Berlin.
- [9] Nationale Plattform Elektromobilität, Micheal Weiss. 2016. *Roadmap integrierte Zell- und Batterieproduktion Deutschland*, Berlin.
- [10] Peters, L., Schier, C., and Friedrich, B. 2018. Lithium- und Kobalt-Rückgewinnung aus Elektrolichtbogenofenschlacken des Batterie-Recyclings. In *Mineralische Nebenprodukte und Abfälle. Aschen, Schlacken, Stäube und Baurestmassen*. Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH, Neuruppin, 338–359.
- [11] Sloop, S. E. 2003. System and method for removing an electrolyte from an energy storage and/or conversion device using a supercritical fluid. United States Patent. Mmmm, Here, US 7,198,865 B2.
- [12] Swain, B. 2017. Recovery and recycling of lithium: A review. *Separation and Purification Technology* 172, 388–403.
- [13] VDE Verband der Elektrotechnik Elektronik Informationstechnik e. V. 2015. *Kompandium: Li-Ionen-Batterien*.
- [14] Vest, M. 2016. Weiterentwicklung des pyrometallurgischen IME Recyclingverfahrens für Li-Ionen Batterien von Elektrofahrzeugen. Shaker Verlag, Aachen.
- [15] Wang, H. and Friedrich, B. 2015. Development of a Highly Efficient Hydrometallurgical Recycling Process for Automotive Li-Ion Batteries. *J. Sustain. Metall.* 1, 2, 168–178.
- [16] Wentker, M., Greenwood, M., and Leker, J. 2019. A Bottom-Up Approach to Lithium-Ion Battery Cost Modeling with a Focus on Cathode Active Materials. *Energies* 12, 3, 504.
- [17] Woo, S.-W., Myung, S.-T., Bang, H., Kim, D.-W., and Sun, Y.-K. 2009. Improvement of electrochemical and thermal properties of Li[Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>]O<sub>2</sub> positive electrode materials by multiple metal (Al, Mg) substitution. *Electrochimica Acta* 54, 15, 3851–3856.

#### Ansprechpartner



**Christin Stallmeister, M.Sc.**  
 Institut für Metallurgische Prozesstechnik  
 und Metallrecycling, RWTH Aachen  
 Wissenschaftliche Mitarbeiterin  
 Intzestraße 3  
 52056 Aachen  
 +49 241 8095192  
 cstallmeister@ime-aachen.de