

## Development of a Recycling Process for Portable Li-Ion-Batteries

Lilian Peters, Claudia Schier and Bernd Friedrich

The requirements for energy sources with high specific energies and operating voltages in mobile applications have strongly pushed the development of Li-Ion-batteries which lead in consequence to an increased battery scrap generation. With regard to the necessity of environmental and economical sustainability as well as to find a solution for requirements of the EU Battery Directive a flexible recycling process was developed. This recycling process is especially dedicated to portable Li-Ion-batteries and combining the advantages of hydro- and pyrometallurgical process steps to recover not only cobalt but also other valuable battery components. Besides cobalt Li-Ion-batteries contain other valuable metals such as aluminium, copper, iron, nickel, lithium and manganese however the focus for recycling processes is set on cobalt as most valuable one. The recovery efficiency of this in the battery electrode contained material as well as the cobalt price have a strong influence on the economy of this developed recycling process. The main pyrometallurgical recycling process step consisting of a carbo-reductive melting of the fine fraction extracted from spent Li-Ion-batteries was carried out with an electric arc furnace under favourable thermodynamically chosen conditions to keep cobalt losses at a minimum. Lithium containing concentrates were further treated with hydrometallurgical steps to produce a high grade lithium carbonate. Besides the lithium carbonate and cobalt alloy different material fractions can be finally obtained such as iron-nickel, aluminium and a fraction which contains the aluminium and the copper electrode foils.

# Lithium- und Kobalt-Rückgewinnung aus Elektrolichtbogenofenschlacken des Batterie-Recyclings

Lilian Peters, Claudia Schier und Bernd Friedrich

1.	Entwicklung eines flexiblen Batterierecyclingverfahrens unter Einsatz eines Lichtbogenofens als zentrales Aggregat .....	340
1.1.	Li-Rückgewinnung mittels thermisch aktivierter Phasentransformation mit angeschlossener Co-Extraktion durch einen zweistufigen LBO-Prozess (Option A).....	344
1.2.	Co-Rückgewinnung durch Einsatz eines LBO mit angeschlossener, hydrometallurgischer Lithiumextraktion aus Schlacken des LBO (Option B).....	349
1.2.1.	Durchführung der pyrometallurgischen Versuchsreihen im Labor- und Technikumsmaßstab.....	352
1.2.2.	Extraktion von Lithium aus Schlacken des pyrometallurgischen Verfahrens mittels nasschemischer Laugung und Fällung.....	354
2.	Zusammenfassung.....	357
3.	Literatur.....	358

Die Anforderungen an Energiequellen mit hohen spezifischen Energien und Spannungen haben die Entwicklung von Li-Ionen-Batterien in mobilen Anwendungen stark vorangetrieben, welche folglich mit einem erhöhten Aufkommen an Batterieabfällen verbunden ist. Im Hinblick auf die Notwendigkeit zur Umsetzung eines ökologisch und ökonomisch nachhaltigen Recyclingprozesses sowie als Antwort auf die Anforderungen der EU-Batterierichtlinie wurde ein neuartiger und flexibler Recyclingprozess entwickelt, der speziell auf portable Li-Ionen-Batterien ausgerichtet ist. Dieser Recyclingprozess vereint die Vorteile hydro- und pyrometallurgischer Prozessschritte, um nicht nur Kobalt, sondern auch andere wertvolle Batteriekomponenten, wie Kupfer, Aluminium, Eisen, Nickel, Lithium und Mangan zurückzugewinnen. Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens wird dabei stark durch die Recycling-Effizienz des Elektrodenmaterials der Batterien sowie der gegenwärtigen Metallpreise gesteuert.

Rund ein Drittel der Herstellungskosten für Li-Ionen-Batterien entfallen auf die verbauten Materialien sowohl in metallischer Form als auch in Form anorganischer Metallverbindungen sowie organischer Komponenten, zu denen Kunststoffe und Lösungsmittel zählen. Aufgrund des hohen Wertgehaltes liegt der Fokus von Recyclingverfahren insbesondere auf der Rückgewinnung der metallischen Komponenten, jedoch ließe sich

durch eine Wiedergewinnung organischer Batteriebestandteile sowohl die Effizienz als auch die Wirtschaftlichkeit zusätzlich steigern.  $\text{LiCoO}_2$  als Kathodenmaterial stellt bei Li-Ionen-Batterien den Hauptteil der Materialkosten dar, wodurch ein wirtschaftliches Recyclingverfahren insbesondere mit dem aktuellen Kobaltpreis verknüpft ist. Durch den steigenden Bedarf an Sekundärbatterien ist es auch erforderlich, im Sinne des Closed-Loop-Recyclings, mit Hilfe von Recyclingprodukten Einsatzmaterialien für eine erneute Batterieproduktion zur Verfügung zu stellen. [2, 6, 16, 24]

Im Folgenden werden zwei Ansätze zur Rückgewinnung von Wertstoffen aus Schlacken im Elektrolichtbogenofen beleuchtet. Darüber hinaus werden Potenziale zur hydrometallurgischen Extraktion von Lithium aus Elektrolichtbogenofenschlacken des Batterierecyclings vorgestellt. Die erforderliche Aufgabenstellung umfasst die Wertstoffausbringung entlang einer spezifischen Recyclingroute für Batterien unter Einsatz eines Elektrolichtbogenofens. Damit verbunden wird ein Verfahren zur Laugung von so entstehenden Co-armen Li-Schlacken mit dem Ziel der Li-Rückgewinnung auf nasschemischem Wege diskutiert. Die zweite Aufgabenstellung befasst sich mit der pyrometallurgischen Behandlung von Li-freien Schlacken im Lichtbogenofen, welche auf die Gewinnung von marktfähigem Co-Metall abzielt. Rückgewinnungsmöglichkeiten von Co-reichen Schlacken, welche durch die Prozessbehandlung im Elektrolichtbogenofen entstehen, werden in diesem Kontext evaluiert. Somit wird der zweifache Einsatz des Elektrolichtbogenofens als Raffinationsaggregat zur Rohstoffmobilisierung beleuchtet.

## 1. Entwicklung eines flexiblen Batterierecyclingverfahrens unter Einsatz eines Lichtbogenofens als zentrales Aggregat

Grundsätzlich lassen sich Li-Ionen-Batterie-Recyclingprozesse sowohl über nasschemische Prozesse bei niedrigen Temperaturen als auch über pyrometallurgische Prozesse, die in Schmelzaggregaten bei hohen Temperaturen stattfinden, durchführen. Im Rahmen des Forschungsvorhabens werden zwei flexible hydro- und pyrometallurgische Verfahren, die eine analoge Vorbehandlung durchlaufen und sich nach der mechanischen Aufbereitung verfahrensbedingt voneinander abgrenzen, untersucht (Bild 1). Mittelpunkt bei der Recyclingverfahren stellt jedoch der Lichtbogenofen (LBO) dar, welcher als multifunktionelles Aggregat in beiden Verfahrensoptionen eingesetzt wird.

Ausgangspunkt der hier vorgestellten Verfahrensentwicklung ist ein auf die vorliegenden Batteriesysteme bezogen heterogener Li-Ionen Batterieschrott (Bild 2, links). Dieser muss aus Sicherheitsgründen für eine weitere, mechanische Behandlung vorbehandelt werden. Die hier gewählte Pyrolyse stellt eine effektive Methode dar, um unter Ausnutzung von thermischer Energie und Ausschluss von  $\text{O}_2$  sowohl die organischen Komponenten der Mischung zu entfernen, als auch eine Vorkonditionierung für die weitere Recyclingkette zu erzielen. Eine weitere Prozessstufe, die mechanische Aufbereitung, zerkleinert die Ausgangsstoffe mittels Brechen und Mahlen, sodass feinkörnige Fraktionen, die Aktive Masse (AM) der Elektroden (Bild 2, rechts), in einer Siebung abgetrennt werden können. Des Weiteren wird eine Fe-haltige Fraktion von den Elektrodenfolien, die aus Cu und Al bestehen, mittels Magnetscheidung separiert.

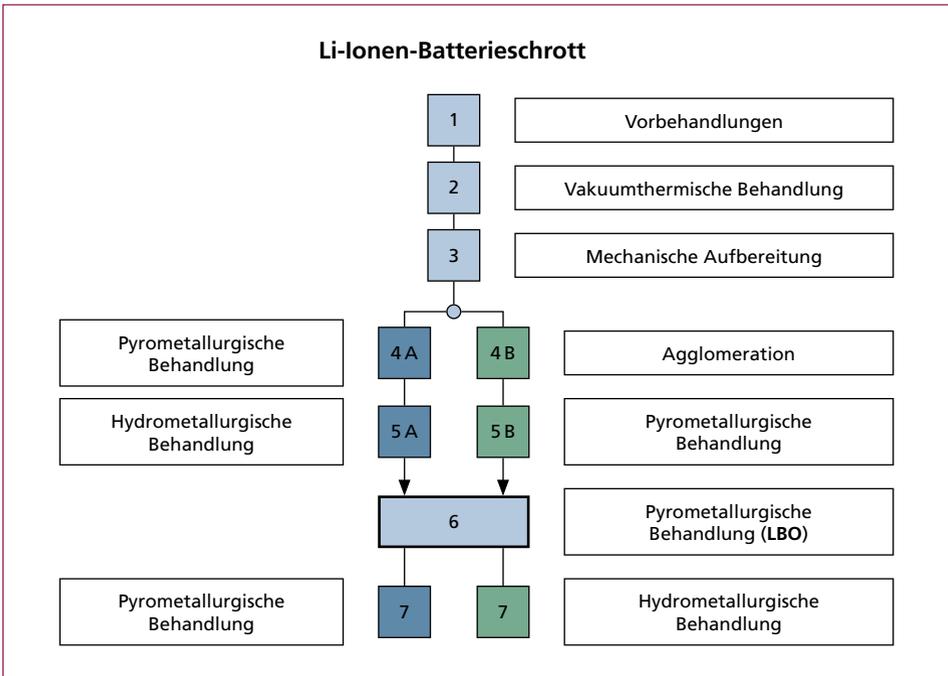


Bild 1: Hauptprozessschritte eines flexiblen hydro- und pyrometallurgischen Recyclingprozesses für Li-Ionen-Batterieschrott (hellblaue Prozessschritte: Vorbehandlungen, liegen nicht im Fokus dieses Artikels, dunkelblaue Prozessschritte: Li-Gewinnung *early stage*, grün: Li-Gewinnung *final stage*)



Bild 2: Pyrolysierte Li-Ionen Batterien (links) und Aktive Masse nach mechanischer Zerkleinerung und Sortierung (rechts)

Das Elektrodenmaterial (EM), welches die technologisch und wirtschaftlich relevanten Elemente Co, Ni, Li und C enthält, kann darauf aufbauend auf zwei unterschiedliche Arten weiter behandelt werden. Option A ermöglicht, durch den Einsatz eines Drehrohrofens, eine Niedrigtemperatur-Phasenumwandlung, während Option B mit dem Einsatz eines Drehrohrofens auf die Senkung des Kohlenstoffgehalts zur weiteren pyrometallurgischen Aufbereitung im Lichtbogenofen abzielt. In Option A wird

speziell eine Transformation der enthaltenen Lithiumverbindungen angestrebt, welche in Karbonatform und somit durch die starke Löslichkeit in Wasser von den weiteren Komponenten des EM getrennt werden können. Diese kann schließlich, äquivalent zu Option B, in einem Elektrolichtbogenofen (LBO) umgeschmolzen werden, wodurch sowohl eine Ni-Co-Cu-Legierung, als auch eine Mn-Fe-Al-haltige Schlacke mit Restgehalten an Co entstehen. Die Co-Gehalte der Schlacke erfordern schließlich eine weitere Nachbereitung in Form einer zweiten LBO-Stufe zur Schlackenraffination und Extraktion der Wertgehalte.

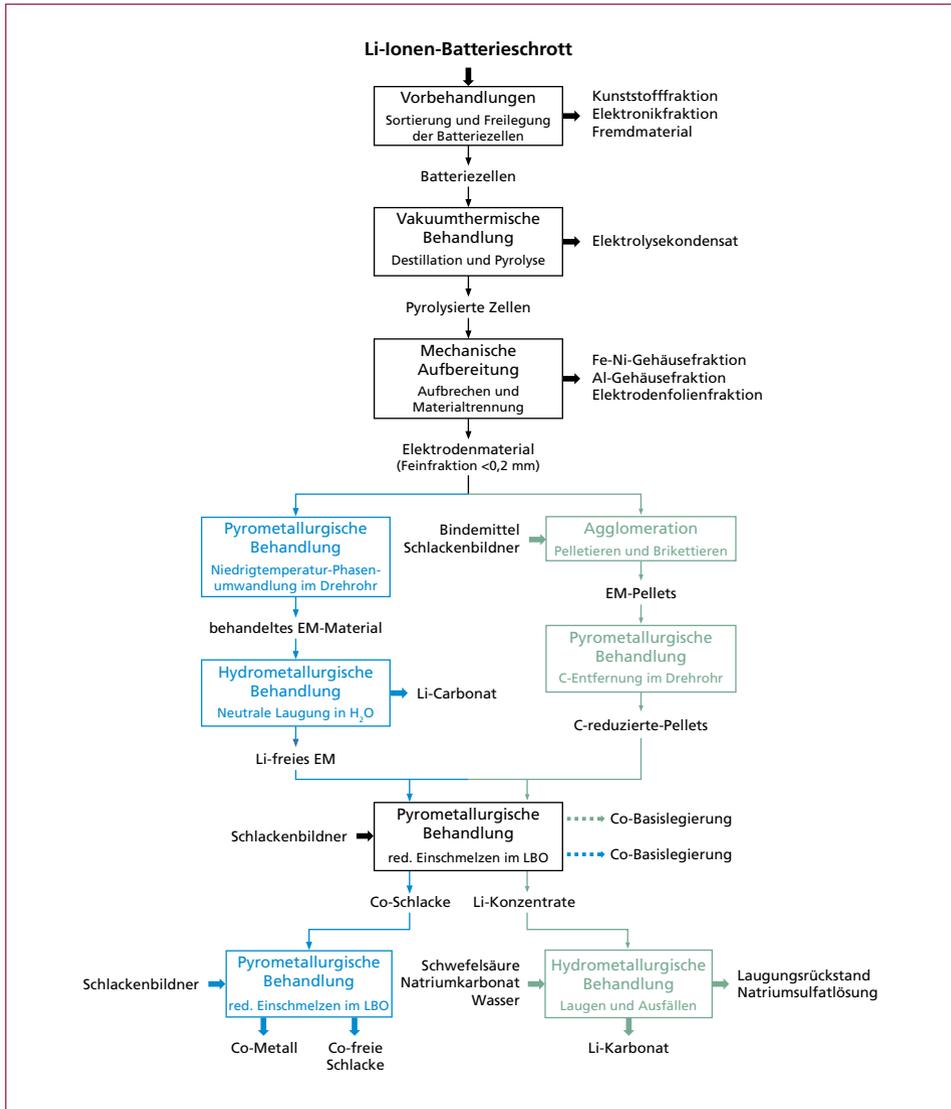


Bild 3: Übersicht Prozessschritte des Recyclingvorhabens (blau = Option A, grün = Option B)

Bei der Verarbeitung des EM gemäß Option B im LBO entsteht ebenfalls eine Ni-Co-Cu-haltige Legierung und eine Schlacke, welche allerdings noch Lithium enthält. Hier ist eine anschließende Schlackenreinigung auf hydrometallurgischem Wege eine geeignete Raffinationsmethode, um ebenfalls Lithiumkarbonat aus der Schlacke zu lösen. Zur umfassenden Gewinnung vorhandener Wertstoffe aus entsorgten Li-Ionen-Batterien wurde ein aus mehreren Hauptprozessschritten bestehendes Recyclingverfahren entwickelt, welches sich in die zwei genannten Verfahrensmöglichkeiten (Option A und Option B) unterteilt.

Das gesamte Recyclingverfahren vom Li-Ionen-Batterieschrott zu verkaufsfähigen Vorprodukten visualisiert das Prozessfließbild (Bild 3).

Im Folgenden Abschnitt wird der vorgestellte Prozess detailliert dargestellt. Hierfür wird zunächst die gemeinsame Prozessabfolge von Option A und B bis hin zur Verzweigung der beiden Prozessoptionen beschrieben, wonach zunächst Option A, die Niedrigtemperatur Phasenumwandlung (engl. Low Temperature Thermal Synthesis LTTS) [17, 19], und schließlich Option B, der Direkteinsatz in den LBO, mit abgeschlossener, nasschemischer Aufbereitung, dargelegt wird [10].

Der erste Prozessschritt dient der Vorsortierung des Materials, bei der zunächst Fremdmaterial manuell separiert wird. Zu diesem Fremdmaterial zählen Fehleinträge anderer chemischer Batteriesysteme durch eine vorausgehende Fehlsortierung. Nach der Vorsortierung des Materials erfolgt die Demontage von Batteriepacks sowie die Freilegung der Batteriezellen durch den Einsatz einer Prallmühle. Durch diesen Prozessschritt ist die Abtrennung einer Kunststofffraktion, aus den Gehäusen der Batteriepacks, sowie einer Elektronik-Fraktion und weiterer Fremdmaterialien möglich. Die freigelegten Batterien werden in einem widerstandsbeheizten Retortenofen einer vakuumthermischen Behandlung unterzogen. Die Deaktivierung der Batteriezellen erfolgt bei einem Unterdruck von 700 bis 650 mbar und einer Temperatur von maximal 450 °C, sodass die pyrolysierten Batteriezellen ohne Sicherheitsrisiken weitere Zerkleinerungs- und Klassierungsschritte durchlaufen können. Mittels einer Zerkleinerung und nachgeschalteten Siebung kann eine Feinfraktion von einer Grobfraktion abgetrennt werden. Die erste resultierende Fraktion, die Feinfraktion kleiner 200 µm, beinhaltet die aktiven Elektrodenmaterialien der Batterien, eine Mischung der Kathodenmaterialien Li, Mn, Ni, Cu und Co sowie ein Großteil des Anodengraphits. Über eine Magnetscheidung lässt sich das übrige Batteriematerial, die Grobfraktion, in zwei Metallfraktionen, eine Al-Cu-Fraktion (Leichtfraktion) und eine Eisenfraktion, die auch erhöhte Ni-Anteile beinhaltet, einteilen. Beide Fraktionen können bereits durch Einschleusung in die etablierten Sekundärprozessrouten recycelt werden. Abhängig von den eingesetzten Batteriesystemen variiert auch die Zusammensetzung der aktiven Kathoden- und Anodenmaterialien und somit die Zusammensetzung der pulverförmigen EM-Fraktion. An dieser Stelle erfolgt die Trennung des Recyclingverfahrens in die Verfahrensoptionen A (*early stage*) und B (*final stage*).

## 1.1. Li-Rückgewinnung mittels thermisch aktivierter Phasentransformation mit angeschlossener Co-Extraktion durch einen zweistufigen LBO-Prozess (Option A)

Im Zuge von Option A wird eine thermische Behandlung der pyrolysierten und mechanisch aufbereiteten AM in einem Drehrohrofen realisiert. Hier ist eine Durchmischung der Komponenten gegeben, welche die Aktivität zur Reaktion erhöht. Die Zusammensetzung des hier verwendeten Einsatzmaterials ist zunächst an Hand einer optischen Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasmas (ICP-OES) chemisch charakterisiert worden (Tabelle 1).

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung der pyrolysierten Aktiven Masse

C	Li	Co	Ni	Mn	Al	Cu	Fe	S	O
									(berechnet)
Ma.-%									
23,94	3,34	22,22	4,46	5,40	5,62	4,83	1,66	0,06	28,47

Darüber hinaus wurden die vorliegenden Li-Phasen mittels einer Pulverdiffraktometrie untersucht, um die auftretenden, chemischen Reaktionen determinieren zu können. Den detektierten Verbindungen, nämlich Li, Li<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, LiCoO<sub>2</sub>, LiMnO<sub>2</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wurden ebenfalls Massenanteile zugeordnet. So konnte der Anteil von Lithiumkarbonat mit 15 Ma.-% bestimmt werden. Hierbei ist zu beachten, dass das pyrolysierte Pulver aus einer Mischung von Batteriesystemen besteht und, je nach Charge, dementsprechend unterschiedliche Zusammensetzungen und somit Phasenanteile aufweisen kann.

Theoretische Vorüberlegungen zu den ablaufenden Reaktionen hängen hierbei vor allem von der Temperaturstabilität der jeweiligen Lithiumverbindungen ab. Am Beispiel des NMC-Batteriesystems mit einer Li<sub>0,55</sub>(Ni<sub>0,33</sub>Mn<sub>0,33</sub>Co<sub>0,33</sub>)O<sub>2</sub>-Zusammensetzung konnten Phasenumwandlungen mittels Temperaturerhöhung unter atmosphärischen Bedingungen durch eine Thermogravimetrische Analyse (TGA) nachgewiesen werden. Bild 4 zeigt somit einen dreistufigen Gewichtsverlust der Probe, um 1 Ma.-% bei 350 °C, um 6 Ma.-% bei 600 °C und um 8 Ma.-% bei 900 °C, der auf Verflüchtigung einzelner Komponenten zurückzuführen ist [5, 25].

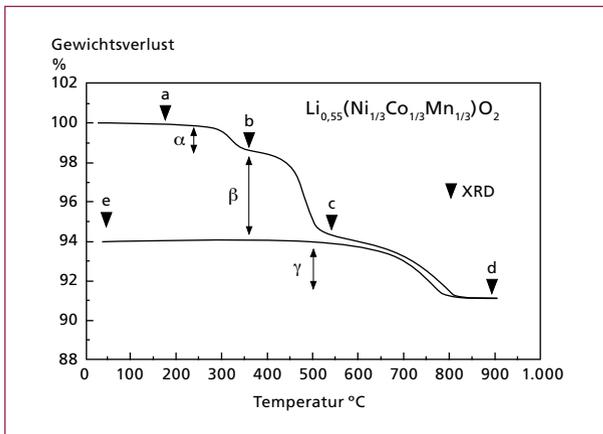


Bild 4:

Thermogravimetrische Analyse eines NMC-Batteriesystems durch Temperaturvarianz; bei den Temperaturen a, b, c, d sind signifikante Gewichtsverluste zu erkennen

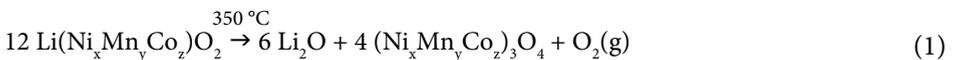
Welche Verbindungen maßgeblich an der Verflüchtigung beteiligt sind, kann letztlich mittels Abgasuntersuchung oder chemischer Analyse der Produkte, nach dem Erreichen der jeweiligen Temperaturen, beurteilt werden, was für die hier durchgeführten Versuche berücksichtigt wurde. Gemäß Liu et al. zersetzt sich Lithiumkarbonat bei einer Temperatur von 1.310 °C, weshalb Lithiumkarbonat bei Temperaturen oberhalb dieser Zersetzungstemperatur durch den vorhandenen Graphit vollständig zu metallischem Lithium reduziert wird und somit verflüchtigt [22].

Für die thermischen Versuche wurden, gemäß der Literaturlauswertung, drei verschiedene Temperaturstufen, 350 °C, 1.000 °C, und 1.500 °C untersucht, wobei eine Abgasmessung mittels Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) zur Gewährleistung der Gerätefunktionalität nicht für die höchste Temperaturstufe durchgeführt werden konnte. Die Haltezeit der Temperaturen wurde auf eine Stunde und auf fünf Stunden vergleichend angesetzt. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass bei einer Temperatur von 350 °C ein signifikanter Massenverlust nur durch die volatilen Komponenten O<sub>2</sub>, CO und CO<sub>2</sub> bedingt ist. Bei einer Temperatur von 1.000 °C konnte eine geringfügige Lithiumverdampfung festgestellt werden. Für die Evaluation der Lithiumverdampfung bei 1.500 °C konnten die Abgaswerte nicht herangezogen werden, jedoch kann der Vergleich zwischen Input- und Outputmaterial im Hinblick auf die chemische Zusammensetzung dazu Aufschluss geben. Dies ist in Tabelle 2 zusammengefasst:

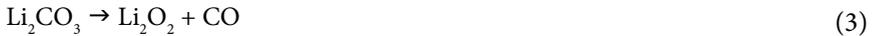
Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung der Produkte in Pulverform, abhängig von den gewählten Prozesstemperaturen und Haltezeiten

Temp.	Zeit	C	Li	Co	Ni	Mn	Fe	Al	Cu	Summe	O (berechnet)	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> phase
°C	h	Ma.-%										%
Start (25)	0	23,94	3,34	22,22	4,46	5,40	1,66	5,62	4,83	71,53	28,47	15
350	1	23,14	4,17	25,12	5,15	6,07	1,64	5,24	5,26	75,79	24,21	90
350	5	20,92	4,36	26,41	5,37	6,27	1,82	5,64	5,35	76,14	23,86	90
1.000	1	19,20	4,15	31,45	6,14	7,71	2,55	7,77	6,09	85,92	14,08	80
1.000	5	15,43	3,97	33,55	6,47	7,68	2,70	8,37	7,33	87,31	12,69	60
1.500	1	11,09	0,10	38,09	7,53	7,36	3,67	0,67	8,91	87,88	12,12	0

Zu sehen ist, dass sich der Lithiumkarbonatgehalt vom Ausgangsmaterial (25 °C) zu den Versuchen bei 350 °C von 3,34 Ma.-% auf 4,36 Ma.-% bei einer Haltezeit von fünf Stunden erhöht hat. Dies ist jedoch auch mit einer Verflüchtigung von Komponenten der Aktiven Masse zu erklären. Insbesondere der Anteil des Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ist bei beiden Haltezeiten und 350 °C von 15 auf 90 Prozent gestiegen. Die Anteilserhöhung ist der Beleg für folgende Reaktionen, auf die die Niedrigtemperatur Phasenumwandlung abgezielt hat:



Bei 1.000 °C hingegen, sind die Anteile von Lithiumkarbonat wieder gesunken. Der Grund hierfür liegt zum einen an einer leichten Li-Detektion im Abgas, und zum anderen an einer Rückreaktion des Lithiumkarbonats gemäß:



Bei 1.500 °C hingegen sind die Li-Gehalte signifikant abgefallen, was mit einer Reduktion zu metallischem Lithium und der damit verbundenen Verflüchtigung zu begründen ist.

Um den Vorteil der Transformation zu einer Trennung der Wertstoffe zu führen, wurde anschließend eine neutrale Laugung in  $\text{H}_2\text{O}$  durchgeführt, wodurch die Löslichkeit des Karbonats ausgenutzt wurde, und die weiteren Bestandteile mechanisch abgetrennt werden konnten. Ein letzter Prozessschritt, die Temperaturerhöhung von 25 auf 100 °C der Salzlösung, basiert auf der sinkenden Löslichkeit, von 13,3 g/L auf 7,2 g/L, des Karbonats in Wasser [23]. Das aus diesem Prozessschritt gewonnen Lithium hat eine Reinheit von 99,9 Prozent. Insgesamt konnte eine Ausbeute von 76,26 Prozent erreicht werden. Dieser Wert könnte durch Kreislaufführung der Li-Lösung, aufgrund von einer Restlöslichkeit, noch erhöht werden.

Zur weiteren Behandlung der AM, welche von der Lösung mechanisch abtrennt werden kann, wird ein LBO zur pyrometallurgischen Ni-Co-Cu Gewinnung verwendet. Hierzu muss die mittels nasschemischer Trennung extrahierte Restmasse getrocknet werden oder, prozesstechnisch vergleichbar zu Kapitel 1.2.2., direkt nasschemisch verarbeitet werden. Im Folgenden wird dementsprechend der Lichtbogenofen als Unit Operation zur Extraktion der werthaltigen Komponente Kobalt (Co) dargestellt. Da die in diesem Prozess entstehende Schlacke noch Verluste durch Aufnahme von Co in der Schlacke beinhaltet, wird sie in einer zweiten LBO-Stufe erneut umgeschmolzen. Die in diesem Zuge vorgestellten Ergebnisse in Zusammenarbeit mit Mintek stehen im Zusammenhang mit den technischen Möglichkeiten zur Co-Rückgewinnung im LBO aus Schlacken des Batterierecyclings und haben das Ziel die maßgeblichen Einflussfaktoren für eine Co-Verschlackung im LBO zu identifizieren, um diese schließlich zu minimieren.

Ausgangspunkt der Betrachtung stellt die Zusammensetzung der vorliegenden Schlacke dar, auf Basis dieser ein Recyclingprozess entwickelt werden kann:

	Co	Cu	Fe	Ni
	Ma.-%			
Schlacke 1	0,46	3,25	52	0,42
Schlacke 2	0,45	3	47	3,5
Schlacke 3	1,25	1	49	3,6

Tabelle 3:

Chemische Zusammensetzung von drei zu untersuchenden Schlackensystemen

Eisen liegt hier zum einen als Hämatit, und zum anderen als in die Schlacke gelöstes  $\text{Fe}_2^{2+}(\text{SiO}_4)$  vor, während Co primär in Form von CoO in der Schlacke in Verbindung mit Eisensilikat ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) auftritt. Die metallische Einlagerung von Cu ist auf einen physikalischen Einschluss zurückzuführen.

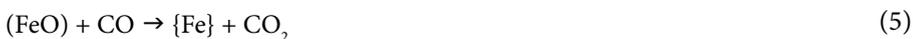
Um zu berechnen, wie sich die Verteilung von Co auf die Phasen Metall und Schlacke verhält, müssen grundlegende thermodynamische Betrachtungen durchgeführt werden.

Als maßgeblicher Einflussfaktor ist der Aktivitätskoeffizient von Co ( $f_{Co}$ ) zu nennen. Aktivitätskoeffizienten entsprechen in Mischungen den wirksamen Stoffmengenanteilen im Verhältnis zum Molbruch oder zur Konzentration einer Komponente. Im Falle einer starken Verdünnung der Komponente entspricht dieser 1. Je stärker die Konzentration oder je größer der Molbruch wird, desto größer ist auch der Wert des Koeffizienten und damit die Abweichung vom Wert 1 [3]. Unter isothermen Bedingungen und konstanten  $p_{O_2}$  ist  $f_{Co}$  insbesondere abhängig von der Schlackenzusammensetzung [18].

Im Folgenden wird die Thermodynamik der Reduktion von C betrachtet. Für die Extraktion von Co aus Schlacken wird eine karbothermische Reduktion im LBO angestrebt. Neben dieser Methodik existieren Alternativprozesse zur Rückgewinnung, wie die Kombination aus physikalischer Zerkleinerung und Flotation. Dieses Verfahren hat jedoch Co-Recyclingeffizienzen von maximal 12 Prozent erreicht. Eine weitere Option wäre die Co-Extraktion mittels hydrometallurgischer Prozessierung der Schlacke in einer sauren Lösung. Derartige Verfahren weisen jedoch im Vergleich zu der in Kapitel 1.2.1. beschriebenen pyrometallurgischen Co-Rückgewinnung Schwierigkeiten in der selektiven Trennung von Fe und Co auf und gehen daher auf Grund des hohen Aufwands mit erhöhten Kosten einher [1, 11].

Für die karbothermische Reduktion als pyrometallurgischen Prozess wurde ein Elektrolichtbogenofen verwendet. Die freie Gibbs-Energie ist hier der maßgebliche Indikator, ob die zu Grunde liegenden Reaktionen exergon ablaufen und zeigt die Bedingungen für eine Reduktion im Richardson-Ellingham Diagramm an. Für die karbothermische Reduktion ist die Kinetik zur Reduktion bevorzugt, wenn C im gasförmigen Zustand vorliegt, also die Boudouard Reaktion als limitierender Faktor erfolgt ist. Das Gas spielt neben der Reduktionfunktion ebenfalls eine wichtige Rolle für den Stoffübergang, da es durch Turbulenzen ebenfalls die Reaktionskinetik erhöht [18].

Um CoO in chemischer Verbindung mit Silikat- und Oxidphasen zu reduzieren, wird zunächst Fe karbothermisch reduziert, um anschließend als Reduktionsmittel für den Phasenübergang von Kobaltoxid zu metallischem Kobalt zu ermöglichen. Das gebildete FeO kann anschließend in die Schlackenphase übergehen.



Die runden Klammern stehen für die Schlackenphase und geschweifte Klammern für die Metallphase. Diese Reaktionen treten vorwiegend an der Phasengrenze Metall-Schlacke auf. Durch Vergrößerung dieser Phasengrenze, beispielsweise durch Rührung, kann die Rückgewinnungsquote dementsprechend verbessert werden. Weitere Parameter sind die Reduktionszeit, die verfügbare Menge des Reduktionsmittels und die Ofenleistung, die wiederum durch Einbringung von Energie die Vermischung der Komponenten erhöht [12, 26]. Die karbothermische Reduktion, neben der Röstung, nur ein Teil der tatsächlichen Reduktion, ist aber nicht direkt beteiligt an der Reduktion von CuO zu Co, sondern über die Fe-Reduzierung mittels CO [14].

Im Folgenden werden ein geeignetes Schlackendesign und die Optimierung der Prozessbedingungen zur Reduzierung der Co-Verluste diskutiert.

Geeignetes Additiv zur Verbesserung der Co-Abtrennung aus der Schlacke kann die Zugabe von CaO bei Arbeitstemperaturen von 1.300 bis 1.400 °C sein, welches als basischer Netzwerkwandler die Viskosität der Schlacke herabsetzt. Durch eine Zugabe von sulfidierenden Komponenten, wie Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ), kann als Sammlerphase die Liquidustemperatur des Co-Produktes ebenfalls herabgesetzt werden. Eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Zugabe kann die Schmelztemperatur des gesamten Schlackensystems reduzieren, erhöht jedoch die Viskosität der Schlacke, was ein physikalisches Hindernis bedeuten kann. Die Zugabe von CaO und MgO hingegen reduziert, wie oben beschrieben, zwar die Viskosität aber im Falle von MgO ist dies nur für Gehalte von etwa 6 Ma.-% gültig. Eine Zugabe von unterschiedlichen Oxidstufen des Eisens,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  oder  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , reduziert die Viskosität. Die Viskosität spielt eine zentrale Rolle für die betrachteten Systeme, da Cu zum sowohl eine niedrige Löslichkeit in Co aufweist, aber ebenfalls nicht in die Schlackenphase übergehen kann, da dies durch die niedrigen Sauerstoffpartialdrücke unterbunden wird. Daher sollte die Schlacke, durch eine ausreichend niedrige Viskosität, die Absetzvorgänge für Cu und Co ermöglichen [14, 27]. Andere relevante Größen sind die Grenzflächenspannungen zwischen Schlacke und Metallphase, da erhöhte Spannungen, beispielsweise durch FeO-Anteile, die Kinetik der Reaktionen oder die elektrische Leitfähigkeit hemmen. Diese spielt eine Rolle, da sie ein Indikator für die mögliche Aufheizrate, bezogen auf die eingetragene Stromstärke, ist. Durch den Eintrag von Metalloxiden wird sie wegen den ionischen Leitungsmechanismen erhöht, gleichsam führen aber auch elektrische Leiter, wie FeO und CoO, zu einer Kationenleitung.

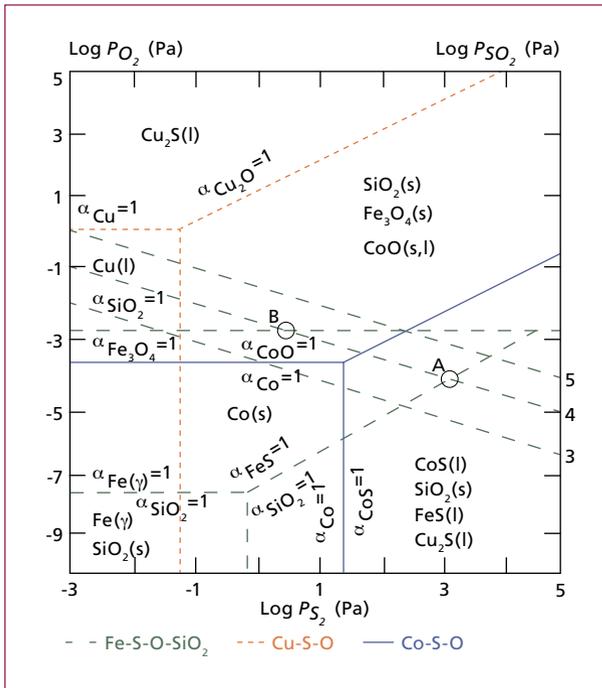


Bild 5:

Vorherrschende Phasen abhängig vom Sauerstoffpartialdruck und Schwefeldioxidpartialdruck  $f+r$   $T = 1.200$  °C

Quelle: Imiris, I.: Cobalt Distribution in Rokana Smelter. Transactions C: Mineral Processing and Ex-tractive Metallurgy, IMM; Vol.91; 1982

Die Kationenleitung über höhere Valenzkationen, wie  $\text{Fe}^{3+}$  oder  $\text{Co}^{3+}$ , führt hier zu einem Abfall der elektrischen Leitfähigkeit [7, 13].

Die Metallverluste durch Löslichkeit von Co in der Schlacke verläuft, ebenso für Ni, Pb, Cu, und Zn, entweder durch oxidische oder sulfidische Reaktionen. Das Zustandsdiagramm in Bild 5 zeigt dementsprechend, dass mit größeren Sauerstoffpartialdrücken die Co-Verluste erhöht werden.

Zur Validierung dieser Zusammenhänge werden die Schlacken des Batterierecyclings mit dem Wissen aus der Kupferverhüttung verglichen. Die Co-Verluste betragen bei Konverterschlacken 55 bis 74 Prozent, dadurch dass Co mittel physiochemischer Verluste in die Schlackenphase als  $\text{CoO}$  übergeht. Darüber hinaus liegen weitere Verluste über mechanisch nicht abgetrennte Kobaltsulfidphasen vor. Untersuchungen zu der Verteilung von  $\text{CoO}$  in den Schlackenphasen im erstarrten Zustand haben gezeigt, dass Co besonders in  $\text{FeO}^* \text{Al}_2\text{O}_3$  Spinellen und in  $2 \text{FeO}^* \text{SiO}_2$  Fayalith gelöst vorliegt. Aus diesen Erkenntnissen ist zu entnehmen, dass Co-Verluste aus der Bildung von  $\text{CuO}$  Phasen resultieren, was das Sauerstoffpotential der Schlacke zu einem der wichtigsten Schlackenparameter macht [1].

Die vergleichende Untersuchung von den drei untersuchten Schlackensystemen im Gleichstromlichtbogenofen hat im Vergleich zu Tabelle 3 folgende Ergebnisse bezüglich der Metallgehalte gezeigt:

	Co	Cu	Fe	Ni
	Ma.-%			
Schlacke 1	6	32	53	6
Schlacke 2	1,7	14	48	16
Schlacke 3	7,8	3,8	56,9	26,4

Tabelle 4:

Chemische Zusammensetzung der gewonnenen Legierung durch Schlackenreduktion im LBO

Abhängig von geeigneten Prozessparametern, wie dem Einsatz von pulverförmiger Kohle und Abstichttemperaturen von 1.400 bis 1.500 °C, die Optimierung der Schlackencharge zwischen 500 und 1.000 kg und vor allem einer ausreichend langen Reduktionszeit von 2 Stunden, konnten Co-Ausbeuten von maximal 81 Prozent für Schlacke 2 und 80 Prozent für Schlacke 3 erreicht werden.

## 1.2. Co-Rückgewinnung durch Einsatz eines LBO mit angeschlossener, hydrometallurgischer Lithiumextraktion aus Schlacken des LBO (Option B)

In der EM Fraktion enthaltenes Grafit dient als Reduktionsmittel für eine angepasste Prozessführung zur Gewinnung einer Kobaltlegierung in einem LBO. Hierzu ist eine Senkung des Kohlenstoffgehalts in einem Drehrohrföfen erforderlich, weshalb der hier vorgestellte pyrometallurgische Prozess zur Reduktion des Einsatzmaterials sich zweigeteilt darstellt. Für den nachfolgenden pyrometallurgischen Prozessschritt, der Reduktion der aktiven Masse, erfolgt eine Agglomeration des Materials zu Pellets mit Melasse als Bindemittel. Die Herstellung einer homogenen Teilchengröße ist für die Materialvorbehandlung im Drehrohr entscheidend. Der zweite Prozessschritt, das

reduzierende Einschmelzen im Elektrolichtbogenofen zielt auf die Gewinnung einer kobalthaltigen Metalllegierung und eines lithiumhaltigen Konzentrats in Form von Schlacke und Flugstaub ab. Hierbei ist das Design einer Prozessschlacke, die eine geringe Aufnahmekapazität, sowohl für Kobalt als auch Mangan, aufweist erforderlich und stellt die größte Herausforderung bei der Entwicklung des Recyclingverfahrens dar. Die Schlacke wird anschließend einer nachgeschalteten hydrometallurgischen Aufbereitung unterzogen, sodass Li-Carbonat als vermarktbare Produkt gewonnen wird.

Wie in der Vorstellung des Gesamtrecyclingverfahrens verdeutlicht, ist das Design der Prozessschlacke entscheidend für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens. Mittels der thermochemischen Modellierungssoftware Factsage lassen sich die Verteilungsgleichgewichte für Kobalt und Mangan zwischen Kobalt-Mangan-Metallphasen berechnen. Auch die Schlackeneigenschaften, wie Dichte, Viskosität und Schmelztemperatur, müssen für den Schmelzprozess geeignet sein und berücksichtigt werden. Zudem ist es möglich einzelne Stoffaktivitäten sowie Enthalpien festzulegen und Aussagen über Reaktionsenthalpien zu treffen. Kinetische Aspekte bleiben bei der Modellierungssoftware unberücksichtigt [4]. Mit Hilfe der thermochemischen Berechnungen ist es möglich Vorhersagen über die Metall-Schlacke-Gleichgewichtszustände zwischen der Kobalt-Mangan-Metallschmelze und der CaO-SiO<sub>2</sub>-Schlackenzusammensetzung treffen zu können und aufgrund der Berechnung die Eignung der Schlacke für eine pyrometallurgische Aufarbeitung zu prüfen.

Aufgrund der unterschiedlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften von Kobalt, Lithium und Mangan ist auch die Verschlackungsneigung unterschiedlich. Wegen seiner geringen Sauerstoffaffinität ist die Verschlackungsneigung beim Kobalt geringer als bei Mangan. Das Lithium findet sich durch seinen unedlen Charakter, nach der pyrometallurgischen Behandlung im Lichtbogenofen, sowohl in der Schlacke als auch im Flugstaub. Neben der Sauerstoffaffinität des Lithiums kann, aufgrund fehlender Datenbanken für Lithium und Lithiumoxide, keine weitere Vorhersage zur Verschlackungsneigung mittels Factsage getroffen werden. Jedoch kann an dieser Stelle von einer nahezu vollständigen Verschlackung des Lithiums bzw. einem Austrag über die Gasphase ausgegangen werden.

Zu den Zielgrößen der Modellierung zählt der Verteilungskoeffizient  $L_{Me}$ , welcher den Kobalt- bzw. Mangangehalt in der Metallphase beschreibt und als Quotient aus der Metallkonzentration in der Schlackenphase und Metallphase definiert ist. Für  $L_{Me} < 1$  ist die Konzentration des verschlackten Metalls in der Metallphase größer als in der Schlackenphase. Bei  $L_{Me} > 1$  verhält es sich umgekehrt und die Konzentration des verschlackten Metalls in der Schlackenphase ist größer als in der Metallphase [8, 9].

$$L_{Me} = C_{Me,S} / C_{Me,M} \quad (7)$$

Hinsichtlich einer hohen Praktikabilität ist für die Schlacke auf komplexe ternäre sowie Vierstoff- und Fünfstoffsysteme zu verzichten und ein binäres Schlackensystem zu wählen. Für das Schlackensystem sind zudem weitere Hauptauswahlkriterien erforderlich. Mit der Wahl einer Schmelztemperatur von  $< 1.500 \text{ }^\circ\text{C}$  sowie einer Basizität  $\geq 1$  soll ein handhabbarer Prozess mit einer niedrig viskosen Schlacke gewährleistet sowie

eine möglichst hohe Metallausbeute erzielt werden. Der Temperaturbereich für die Berechnungen und folglich die pyrometallurgische Aufbereitung im Lichtbogenofen ist durch den hohen Schmelzpunkt von Kobalt bei 1.495 °C nach unten begrenzt. Die Obergrenze liegt aufgrund des hohen Dampfdrucks von Mangan und der Gefahr einer starken Überhitzung der Metallphase bei 1.800 °C. Für eine gute Metall-Schlacke-Phasentrennung ist eine geringe Dichte und Viskosität der Schlacke erforderlich [15].

Tabelle 5: Physikalische Eigenschaften von Kobalt, Mangan und Lithium

	Molare Masse	Dichte bei 300 K	T <sub>m</sub>	T <sub>b</sub>	ΔG <sub>ox</sub> (bei 1.800 K)
	g/mol	g/cm <sup>3</sup>	°C	°C	kJ/mol
Kobalt	58,93	8,9	1.495	2.870	86,0 (CoO)
Mangan	54,94	7,44	1.245	1.962	224,8 (MnO)
Lithium	6,94	0,53	181	1.342	252,7 (Li <sub>2</sub> O)

Ausgehend von den Auswahlkriterien für die Schlackeneigenschaften zeigt das binäre CaO-SiO<sub>2</sub>-Schlackensystem eine Zusammensetzung mit 54,5 Ma.-% CaO und 45,5 Ma.-% SiO<sub>2</sub> mit einem Schmelzpunkt von 1.460 °C und einer Basizität, als Verhältnis von CaO zu SiO<sub>2</sub>, von 1,2. Für die ausgewählte Temperatur von 1.500 °C liegt die Viskosität unter 2 g/cm\*s und einer Dichte von etwa 2,8 g/cm<sup>3</sup> [20, 21].

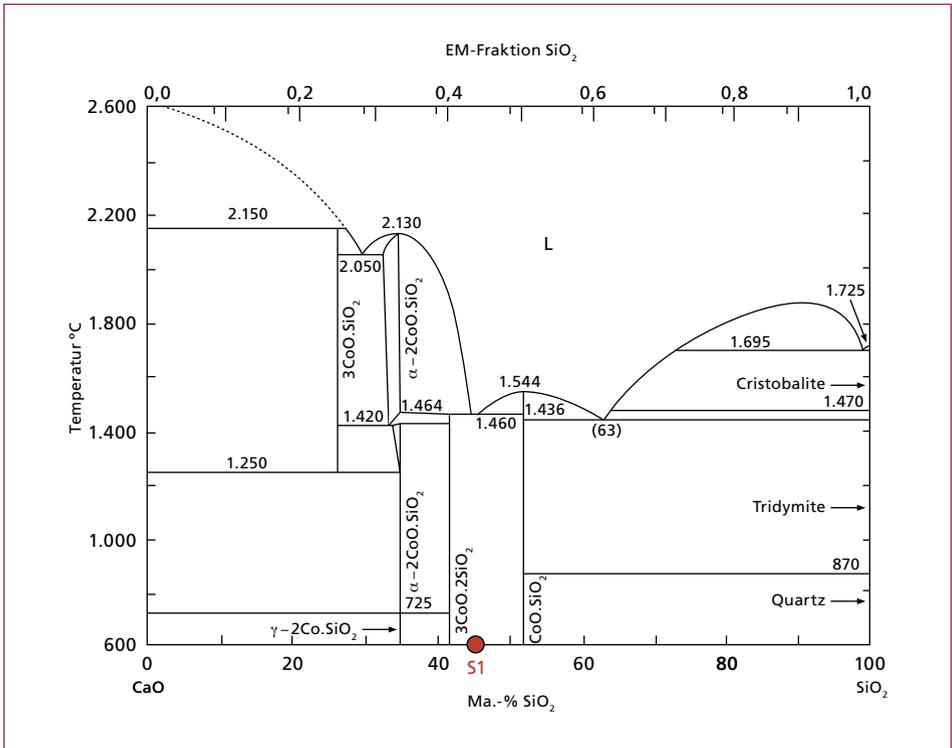


Bild 6: CaO-SiO<sub>2</sub>-Phasendiagramm mit ausgewählter Schlackenzusammensetzung S1

Metallurgische Nebenprodukte

### 1.2.1. Durchführung der pyrometallurgischen Versuchsreihen im Labor- und Technikumsmaßstab

Für die aus der EM-Fraktion erzeugten Pellets werden Versuche im Labormaßstab durchgeführt, um die Praktikabilität des Schlackendesigns zu überprüfen. Ziel ist dabei die Erzeugung einer kobalthaltigen Metalllegierung sowie eines lithiumhaltigen Konzentrats. Aufgrund des hohen Kohlenstoffgehaltes der Pellets ist ein pyrometallurgischer Zwischenschritt in einem Drehrohr erforderlich. Hierbei kann der Kohlenstoff von 25–30 Ma.% auf 15 Ma.% gesenkt werden, um die aus der EM-Fraktion gewonnenen Pellets in einem Lichtbogenofen einschmelzen zu können. Bei dem eingesetzten Labor-Lichtbogenofen für die Versuchsreihen im Labormaßstab handelt es sich um einen Gleichstrom-Lichtbogenofen (LBO) mit einem Fassungsvermögen von 6 Litern. Eine Nachchargierung von Pellets erfolgt sobald die zuvor eingesetzten Pellets vollständig aufgeschmolzen sind. Die erzeugten Metalllegierungen sind links und die Schlacken rechts im Bild zu erkennen.



Bild 7:

Links: generierte Metalllegierung; rechts: generierte Schlacke

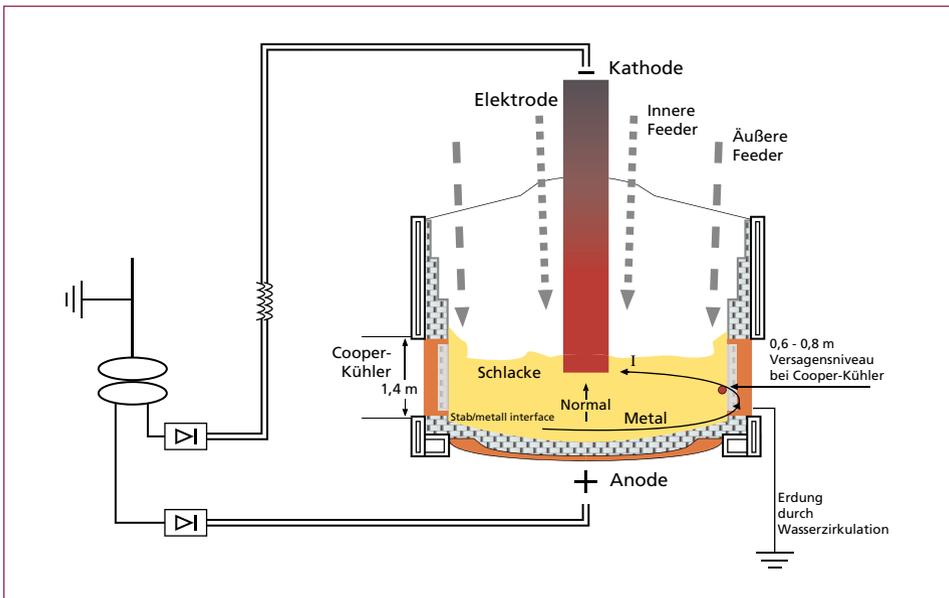


Bild 8: Schematische Darstellung eines Elektrolichtbogenofens

Nach Prüfung der Prozessschlacke im Labor-LBO ist die Prüfung eines Upscalings im Technikums-LBO erforderlich. Im Rahmen einer 16-stündigen Schmelzkampagne mit vier Abstichen soll die Übertragbarkeit der Versuchsergebnisse aus dem Labor-LBO auf den Technikums-Maßstab, mit einer Einsatzmenge von etwa 200 kg pro Abstich, überprüft werden. Das Fassungsvermögen des Ofens liegt bei 250 Litern.

Die chemischen Analysen der entnommenen Schmelzproben eines Abstichs zeigen eine sehr inhomogene Verteilung. Für die Erstellung von Massenbilanzen ist eine homogenisierende Schmelze in einem Vakuuminduktionsofen (VIM) erforderlich. Dazu wird während des Umschmelzvorgangs eine repräsentative Probe aus der Schmelze entnommen und chemisch analysiert.

Die Analyseergebnisse der Produkte aus der Technikums-Schmelzkampagne sind Tabelle 6 zu entnehmen.

Tabelle 6: Zusammensetzung des Metalls, der Schlacke sowie des Flugstaubs der Technikums-Schmelzkampagne

	Al	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Ni	Si	C	P
	Ma.-%											
Metall*	0,4**	n.w.	55,3	0,4	1,1	22,9	n.w.	1,4	2,1	15,7	n.w.	0,6
Schlacke	n.b.	38,3	1,1	n.b.	n.w.	1,3	1,4	n.w.	n.w.	15,6	7,3	0,1
Flugstaub	–	22,3	19,4	–	0,7	–	20,1	–	–	–	13,2	–

\*nach Umschmelzen im VIM \*\*aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegel \*\*\*aus Massenbilanz n.w.: nicht nachweisbar n.b.: nicht bestimmt

Der Vergleich von Metallausbeuten zeigt, dass im Technikums-Maßstab die Metallausbeute mit knapp 90 Ma.-% nicht die Metallausbeute von 95 Ma.-% erreicht, jedoch grundsätzlich eine hohe Ausbeute erzielt werden kann. Im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit, die vorrangig durch den Kobaltpreis gesteuert wird, zeigt sich für den pyrometallurgischen Prozessschritt im Technikums-LBO noch Optimierungsbedarf.

Das Sankey-Diagramm in Bild 9 stellt die Massenein- sowie Massenausträge von Kobalt dar und verdeutlicht, dass etwa 89 Ma.-% des eingebrachten Kobalts in die Legierung übergehen, 3 Ma.-% in die Schlacke und etwa 8 Ma.-% in den Flugstaub.

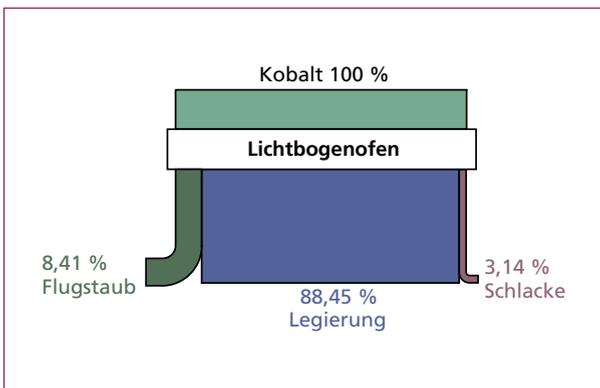


Bild 9:

Sankey-Diagramm zur Kobaltverteilung beim Prozessschritt im Lichtbogenofen

Der Metallverlust in der Schlacke kann sowohl durch nicht abgesetzte Metalltropfen begründet werden als auch durch aufgenommenes, nicht reduziertes, Kobaltoxid. Eine weitere Möglichkeit des Metallverlusts besteht durch die Bildung von Kobaltkarbid. Eine Verflüchtigung von Kobalt kann, aufgrund des niedrigen Dampfdruckes von Kobalt, ausgeschlossen werden.

Im Zuge einer industriellen Umsetzung des Recyclingvorhabens ist die Nutzung eines LBO-Schmelzaggregates in kontinuierlicher, schachtofenähnlicher Fahrweise empfehlenswert. Durch diese Fahrweise kann auf den Prozessschritt im Drehrohr-ofen verzichtet werden, da die erforderliche Minimierung des Kohlenstoffgehalts der EM-Pellets mittels eines Kohlenstoffabbrandes innerhalb der Schüttung im Schmelz-aggregat durchgeführt werden kann. Erforderlich ist dafür eine Zufuhr von Luft oder wahlweise Sauerstoff in den Bereich der Ofenschüttung. Durch die Errichtung eines stationären Schmelzbades im Ofen kann die Austragung von Lithium in den Flugstaub reduziert werden, was sich zusätzlich positiv auf die Wirtschaftlichkeit eines Recyclingprozesses auswirkt.

Die im Lichtbogenofen erzeugte Metalllegierung weist einen Kobaltgehalt von 55 Ma.-% auf. Ab einem Gehalt von 45 Ma.-% werden Metalllegierungen auf Kobaltbasis als Kobaltbasislegierungen bezeichnet. In der aus den EM-Pellets erzeugten Kobaltlegierung sind weitere Legierungselemente kommerzieller Kobaltbasislegierungen enthalten, sodass die Möglichkeit besteht das Material direkt als Vorlegierung absetzen zu können.

### 1.2.2. Extraktion von Lithium aus Schlacken des pyrometallurgischen Verfahrens mittels nasschemischer Laugung und Fällung

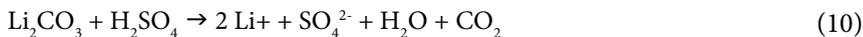
Ausgehend von der Raffination im Elektrolichtbogenofen entstehen diverse Fraktionen, eine Metalllegierung, eine Schlacke und ein Flugstaub, welche alle zur Rohstoffsicherung einer Nachbehandlung unterzogen werden können. Von besonderem Interesse ist diesbezüglich die Rückgewinnung von Lithium, da kein marktfähiges Li-Produkt aus dem Batterierecyclingprozess im Elektrolichtbogenofen entsteht. Der gegenwärtige Rohstoffpreisanstieg von Li motiviert die Rückgewinnung dieses, für die Batterieindustrie schwer entbehrlichen, Leichtmetalls, während die Rückgewinnung in der industriellen Praxis derzeit nicht realisiert wird. Li verbleibt in der Schlackenphase und kann aus dieser lediglich durch nasschemische Verfahren extrahiert werden. Das hier vorgestellte Konzept aus dem öffentlichen Verbundvorhaben „Rückgewinnung der Rohstoffe aus Li-Ionen Akkumulatoren“ nähert sich dieser Lücke durch Schlackenaufbereitung mittels physikalischer Vorbehandlung und weiterer Lösungs- und Trennoperationen.

Im LBO durchläuft das in den EM-Pellets vorliegende Lithium, diverse chemische Transformationen: Sowohl für Li in Form von  $\text{LiCoO}_2$ , als auch in Form von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ist aufgrund der hohen Temperaturen im LBO eine Zersetzung bereits innerhalb der Ofenschüttung möglich. Die Zersetzung von  $\text{LiCoO}_2$  zu  $\text{Co}_3\text{O}_4$  und  $\text{Li}_2\text{O}$  findet ab einer Temperatur von 950 °C statt. Die Zersetzung von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{Li}_2\text{O}$  erfolgt bereits ab 720 °C. In beiden Fällen wird als Zersetzungsprodukt  $\text{Li}_2\text{O}$  gebildet. Die karbothermische Reduktion von  $\text{Li}_2\text{O}$  zu metallischem Lithium ist ab einer Temperatur

von etwa 1.700 °C möglich, also auch während der Prozessbedingungen im Elektrolichtbogenofen, in welchen bei Temperaturen von etwa 1.750 °C gearbeitet wird. Da das Lithium bei der herrschenden Prozesstemperatur von 1.750 °C einen sehr hohen Dampfdruck aufweist, ist eine Verflüchtigung und somit ein Austrag des Li über das Prozessabgas anzunehmen. Aufgrund der hohen Sauerstoffaffinität des Li kann von einer Rückoxidation zu  $\text{Li}_2\text{O}$  ausgegangen werden, was zu einer Li-Anreicherung im Flugstaub führt. Gleichsam werden Anteile des in den Pellets vorliegenden Li verschlackt. Eine halbquantitative, röntgenographische Phasenbestimmung (Röntgendiffraktometrie) dieser Schlacken zeigt auf, dass Lithium dort bevorzugt in Form von  $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ ,  $\text{LiF}$  und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , wie auch in Form von  $\text{LiAlO}_2$  auftaucht. Abhängig von den verwendeten Schlackenbildnern finden sich unterschiedliche Phasen, auch in Bezug auf die nicht-Li-haltigen Verbindungen. Nach der quantitativen Analyse (Flammen-Atomabsorptionsspektroskopie im Emissionsbetrieb nach Schwefel- und Flusssäureaufschluss) diverser Schlacken zur Ermittlung des Lithiumgehalts konnte ein Li von etwa 6,3 Ma.-% sowohl in den Flugstäuben als auch in den Schlacken ermittelt werden. Kernstück dieser Ausarbeitung ist die nasschemische Behandlung der Schlacken zur Extraktion des Lithiums.

Der aufgestellte Prozess ist im Flussdiagramm in Bild 10 dargestellt.

Im Zuge einer Lithiumrückgewinnung werden die Schlacken für eine hydrometallurgische Aufarbeitung zunächst zerkleinert. Die erforderliche Zielfeinheit von 95 Prozent kleiner 100 µm wird mittels einer Scheibenschwingmühle eingestellt. Für den anschließenden nasschemischen Aufschluss wurden diverse Medien miteinander verglichen, der Aufschluss in Schwefelsäure hat sich hier in Bezug auf die Lithiumausbeute (76,7 Prozent) am vorteilhaftesten gezeigt. Durch Parameteroptimierung konnte festgestellt werden: Bei hochkonzentrierter, 97-prozentiger, Schwefelsäure bei einer Einrührtemperatur von 180 bis 200 °C, in Kombination mit einer Haltezeit von 4 h bei 250 °C, konnten Aufschlussausbeuten von 90 Prozent erzielt werden. Niedrigere  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Mengen bedingen niedrige Ausbeuten auf Grund von ungenügender Benetzung und Vermengung der Gemische. Ausgehend von der Phasenbestimmung in den LBO-Schlacken treten folgende Reaktionen bei der Laugung auf:



Nach der chemischen Lösung von Li kann auftretender Niederschlag abfiltriert werden. Es wird angenommen, dass alle Schlackenkomponenten außer Lithium unlöslich sind. Zur Abtrennung der in Lösung verbliebenen Metalloxidhydrate von Fe und anderen Schwermetallen wird durch Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  ein starkes Oxidationsmittel zugegeben, die Störverbindungen fallen in Form von Hydroxiden aus und können heiß abfiltriert und schließlich mit heißem Wasser ausgewaschen werden. Der für den nächsten

Prozessschritt notwendige pH-Wert wird durch  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  angepasst. Mittels Soda kann demnach eine Fällungsreaktion von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  erfolgen nach:

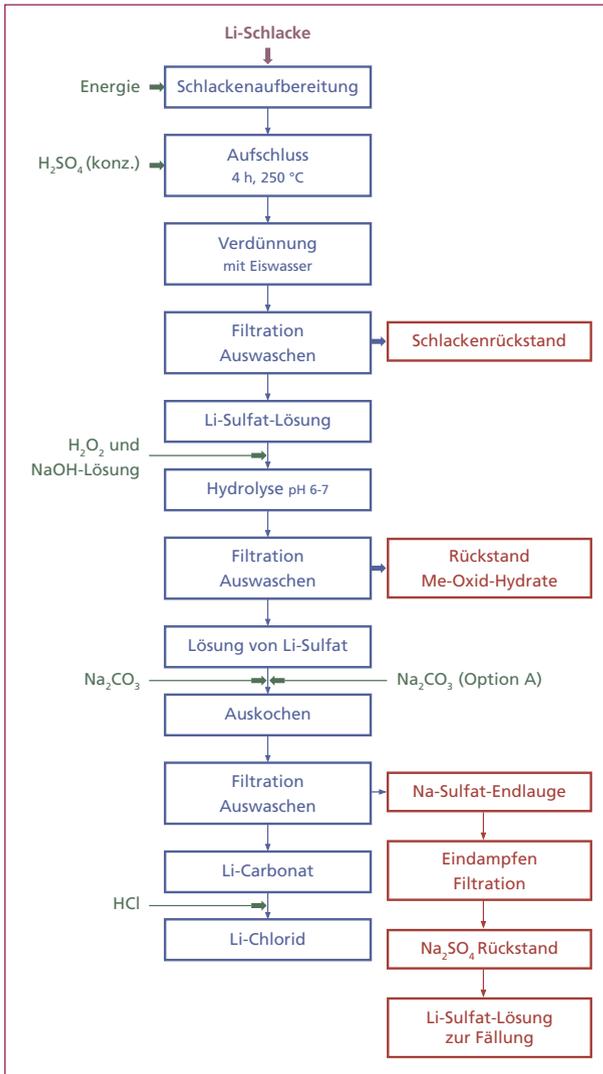


Bild 10:

Flussdiagramm zum entwickelten Prinzip der nasschemischen Extraktion von Lithium aus LBO-Schlacken

Das Lithiumcarbonat scheidet sich durch Auskochen bei erhöhten Temperaturen aus (vgl. Kapitel 1.1.). Die Reinheit des gebildeten Salzes beträgt 96,2 Prozent, primäre Verunreinigungen im  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  bestehen aus wenigen ppm Schwermetallen und Sulfaten von etwa 1,75 Ma.-%. Hierzu ist eine Nachreinigung, wie beispielsweise ein Auswaschen mit Wasser oder Sodalösung, des Salzes erforderlich. So können die Sulfatgehalte auf 0,68 Ma.-% gesenkt werden. Als am Effektivsten stellt sich jedoch ein basischer

Anionentauscher dar, welcher die Sulfatgehalte auf  $< 0,1$  Ma.-% bringen kann. Hierbei ist allerdings die Löslichkeit von Karbonat in Wasser zu berücksichtigen. Um keine weiteren Li-Verluste zu bewirken, müssten die Waschflüssigkeiten im Kreis gefahren werden.

Abschließend kann bilanziert werden, dass aus eine Tonne Batterieschrott 99 kg Lithiumkarbonat gewonnen werden können. Der stöchiometrisch bedingte Anteil von Lithium umfasst 19 Prozent, womit 19,2 kg Lithium von den eingangs 21 kg Lithium (2,1 Ma.-%) wieder für den Rohstoffkreislauf zur Verfügung stehen. Das entspricht einer Ausbeute von 91 Prozent. Zur Gesamtbilanzierung des vorgestellten Verfahrens werden für die Berechnung der Recyclingeffizienz lediglich die Materialgehalte der Recyclingprodukte berücksichtigt, die unmittelbar aus dem Batterieschrott stammen. Entsprechend der EU-Batteriedirektive wird allein die stoffliche Verwertung als Recycling betrachtet, jedoch keine stoffliche oder energetische Verwertung im Laufe des Recyclingprozesses.

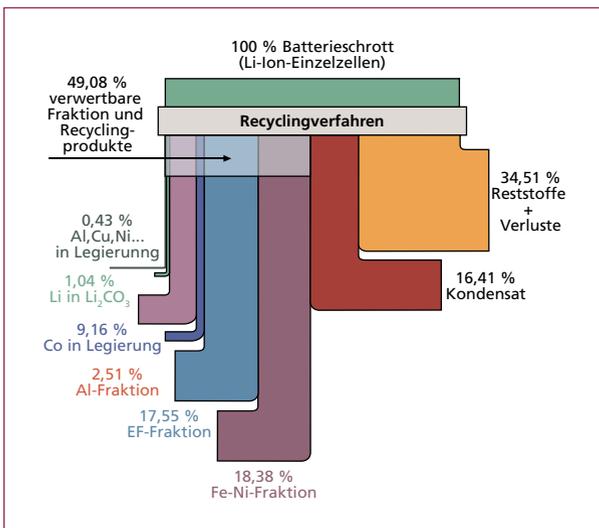


Bild 11:

Gesamtbilanzierung des Recyclingprozesses

Unter Beachtung der Vorgaben kann mit dem Recyclingverfahren eine Mindestrecyclingeffizienz von 40 Ma.-% erreicht werden. Die geforderte Recyclingeffizienz der EU-Batteriedirektive von 50 Ma.-% lässt sich jedoch nur unter Verwendung der organischen Elektrolytkomponenten als verwertbares Recyclingprodukt realisieren.

## 2. Zusammenfassung

Die beiden vorgestellten pyrometallurgischen Forschungsansätze zur Metallrückgewinnung aus Schrotten und Schlacken mittels zweier unterschiedlicher Recyclingpfade zeigen ein großes Potenzial zur Nutzung vorhandener Ressourcen und belegen somit die realisierbare und notwendige Entwicklung neuer Verfahren zum ganzheitlichen Recycling des Elektrodenmaterials. Beide Verfahren zielen auf die Gewinnung der

Zielmetalle Lithium und Kobalt ab, welche für die Wirtschaftlichkeit und die Erfüllung der von der Gesetzgebung geforderten Recyclingeffizienz einen entscheidenden Faktor darstellen. Das zuerst vorgestellte Konzept, Option A, hat sich mittels einer thermischen Phasentransformation von Li zu wasserlöslichem Lithiumkarbonat mit nachgeschalteter, pyrometallurgischer, zweistufiger LBO-Prozessierung auf die Co-Rückgewinnung fokussiert. Mit Verfahrensoption B wurde ebenfalls ein ganzheitliches Recycling des Elektrodenmaterials entwickelt, jedoch die Abfolge der Wertstoffrückgewinnung von einer anderen Perspektive betrachtet. Hier wurde zunächst Co unter Einsatz eines LBO zurückgewonnen, während Li durch anschließende, hydrometallurgische Schritte extrahiert wurde. Vergleichend betrachtet dient die Verfahrensoption A insbesondere der Rückgewinnung von niedrig-Li-haltigen Schrottfractionen als early stage Rückgewinnung weil die Laugung von Schlacken entsprechend Verfahrensoption B final stage mit niedrigen Li-Gehalten prozesstechnisch sich als aufwendig darstellt.

### 3. Literatur

- [1] Ammann, P.R.; Kim J.J.; Crimes, P.B.; Brown, F.C.: The Kennecott Slag Cleaning Process: International Symposium on Copper Extraction and Refining, Extractive Metallurgy of Copper Pyrometallurgy and Electrolytic Refining, 1976
- [2] Anderman, M.: The 2007 Automotive Battery and Ultracapacitor Industry Report- A comprehensive assessment of an expanding industry on the eve of a technology swift. Advanced Automotive Batteries, 2007
- [3] Atkins, P.W.: Physikalische Chemie. Wiley-Vch Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, 2006
- [4] Bale, C.W.; Chatrand, P.; Degterov, S.A.: Factsage Thermochemical Software and Databases. Calphad; Bd. 26, Nr. 2; S. 189-228, 2002
- [5] Belharouak, I.; Lu, W.; Vissers, D.; Amine, K.: Electrochemistry Communications 8 (2006) 329–335, DOI: 10.1016/j.elecom.2005.12.007
- [6] EG-Richtlinie 2006/66/EC vom 06.09.2006: Directive 2006/66/EC of the European Parliament and of the Council of 6 september 2006 on batteries and accumulators and waste batteries and accumulators and repealing Directive 91/157/EEC
- [7] Richardson, F.D.: Physical Chemistry of Melts in Metallurgy. Academic Press, London, Vol. 1, 1974
- [8] Friedrich, B.: Metallurgische Prozesstechnik. Vorlesungsskript: Nichteisenmetallurgie. IME Institut für metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling, RWTH Aachen University, Aachen, 2004
- [9] Froberg M.G.: Thermodynamik für Werkstoffingenieure und Metallurgen. 2. Auflage, Leipzig, Stuttgart, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1994, ISBN 3-342-00533-5
- [10] Georgi-Maschler, T.; Friedrich, B.; Weyhe, R. et. al.: Development of a recycling process for Li-ion batteries. In: Journal of Power Sources Volume 207, 2012, S. 173-182, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.01.152
- [11] Imris, I.: Cobalt Distribution in Rokana Smelter. Transactions C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy, IMM; Vol.91; 1982
- [12] Jones, R.T.; Hayman, D.A.; Denton, G.M.: Recovery of Cobalt, Nickel and Copper from slags using DC-Arc furnace technology; Mintek Paper 8360; 1996
- [13] Mackej, P.J.: The Physical Chemistry of Copper Smelting Slags- A Review; Canadian Metallurgical Quarterly, Vol. 21, No. 3, 1982
- [14] Matuszewicz, R.; Mounsey, E.: Using Ausmelt Technology for the Recovery of Cobalt from Smelter Slags: Cobalt Recovery- a research summary, JOM, 1998

- [15] Saragent-Welch: Periodic table of the elements. VWR Scientific Products, 1998
- [16] Sauer, D. U.: Elektrische Speicher in Hybrid- und Elektrofahrzeugen. Seminar für Kraftfahrzeug und Motorentechnik, Vortrag Berlin; 29.01.2009
- [17] Singh, H.P.: Implementation of a novel technology for the recovery of cobalt from copper smelter slags. Shaker, Aachen, 2012, ISBN: 978-3-8440-0960-6
- [18] Singh, H.P.; Nkhoma, J.; Minango, R.; Rao, A.S.: Process development in the cobalt purification circuit at Chambishi RLE cobalt plant, ZCCM, Zambia. Paper presented to the Paul E. Quenau international symposium, The Minerals, Metals and Materials Society, Extractive Metallurgy of Copper, Nickel and Cobalt; Vol. 1; 1993
- [19] Träger, T.; Kuhm, T.; Peters, L.; Weyhe, R.; Friedrich, B.: Thermal Conditioning of Electrode Mass from Recycled Li-Ion Batteries for Early Stage Separation of Lithium. In: Journal of Sustainable Metallurgy, 2018, [submitted]
- [20] Verein deutscher Eisenhüttenleute: Slag Atlas. 2<sup>nd</sup> Edition, Düsseldorf, Verlag Stahleisen, 1995, ISBN 3-514-00457-9
- [21] Verein deutscher Eisenhüttenleute *Schlackenatlas*; 1. Auflage, Düsseldorf, Verlag Stahleisen, 1981; ISBN 3-514-00228-2
- [22] Wang, J. Li, G.; Xu, Z.: Journal of hazardous materials 302 (2016) 97–104, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.09.050
- [23] Wang, H.: Development of a high efficient hydrometallurgical recycling process for automotive Li-ion batteries. Shaker, Aachen, 2015, ISBN: 978-3-8440-3294-9
- [24] Weyhe, R.: Rückgewinnung der Rohstoffe aus Li-Ion-Akkumulatoren. Abschlussbericht des Unternehmens Accurec Recycling GmbH zum Verbundforschungsvorhaben, gefördert vom Bundesministerium für Bildung und Forschung, Förderkennzeichen 01RW0405, Mühlheim a.d.R., 2008
- [25] Woo, S.-W.; Myung, S.-T.; Bang, H.; Kim, D.-W.; Sun, Y.-K.: Electrochimica Acta 54 (2009) 3851–3856, DOI: 10.1016/j.electacta.2009.01.048
- [26] Yuce, O.; Addemir, O.; Tekin, A.; Nizamoglu, S.: Recovery of cobalt from copper slags; Mineral Processing and Extractive metallurgy Review; Vol.10; 1992
- [27] Zhao, B.; Jak, E.; Hyes P.C.: The Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the Liquidus Temperature of Fayalite Slags; Metallurgical and Materials Transactions B, 30 B, 1999

### Ansprechpartnerin



#### **Lilian Peters, M.Sc.**

Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen  
IME Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling  
Intzestraße 3  
52056 Aachen (D)  
Telefon: 0049-(0)241-8095194  
E-Mail: lpeters@ime-aachen.de

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.dnb.de> abrufbar

Stephanie Thiel, Elisabeth Thomé-Kozmiensky,  
Bernd Friedrich, Thomas Pretz, Peter Quicker, Dieter Georg Senk, Hermann Wotruba (Hrsg.):

**Mineralische Nebenprodukte und Abfälle 5**  
– Aschen, Schlacken, Stäube und Baurestmassen –

ISBN 978-3-944310-41-1 Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH

Copyright: Elisabeth Thomé-Kozmiensky, M.Sc., Dr.-Ing. Stephanie Thiel  
Alle Rechte vorbehalten

Verlag: Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH • Neuruppin 2018

Redaktion und Lektorat: Dr.-Ing. Stephanie Thiel, Dr.-Ing. Olaf Holm,  
Elisabeth Thomé-Kozmiensky, M.Sc.

Erfassung und Layout: Claudia Naumann-Deppe, Janin Burbott-Seidel, Sandra Peters,  
Ginette Teske, Roland Richter, Cordula Müller, Gabi Spiegel

Druck: Universal Medien GmbH, München

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürfen.

Sollte in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien, z.B. DIN, VDI, VDE, VGB Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden sein, so kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen. Es empfiehlt sich, gegebenenfalls für die eigenen Arbeiten die vollständigen Vorschriften oder Richtlinien in der jeweils gültigen Fassung hinzuzuziehen.