



Recycling von wertvollen Metallen aus Lithiumbatterieschrott

Masterarbeit
von
Josef Macherhammer

Technische Universität Graz
Fakultät für Technische Chemie, Verfahrenstechnik und Biotechnologie

Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Siebenhofer Matthäus

Dipl.-Ing. Noll Hannes

Graz, im Jänner 2012

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am

.....

(Unterschrift)

STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

.....

date

.....

(signature)

Danksagung

Diese Masterarbeit ist der Abschluss meines Verfahrenstechnikstudiums in Graz. Allerdings wäre ich niemals so weit gekommen, wenn ich nicht die Unterstützung vieler in persönlicher, fachlicher und finanzieller Hinsicht gehabt hätte.

Als erstes möchte ich meiner Familie danken. Meine Eltern gaben mir den Rückhalt, den ich gebraucht habe, wenn es mal nicht so toll lief und Unterstützung in jeglicher Beziehung, wenn ich sie gebraucht habe. Danke auch meinen zwei lieben Mitbewohnern, meiner Freundin Sarah und meinem Bruder Roland, und meiner Schwester Michi für ihr offenes Ohr und die manchmal nötige Ablenkung.

Für die fachliche Unterstützung möchte ich mich herzlich beim Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik bedanken. Ganz besonders bei meinen Betreuern Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Matthäus Siebenhofer und Dipl.-Ing. Hannes Noll.

Außerdem möchte ich noch all meinen Freunden und Studienkollegen danken, die immer für mich da waren, wenn ich sie gebraucht habe.

Kurzfassung

Der Verbrauch von Lithium-Ionen-Akkumulatoren (LIB) steigt jährlich an. Dem Recycling von Wertmetallen wurde in der Vergangenheit keine große Bedeutung geschenkt. ^[10]

Ziel dieser Arbeit war, das Recycling von Lithiumbatterien (LIB) im Labormaßstab zu untersuchen und einen Prozess zu entwickeln, um darin enthaltene Metalle rückzugewinnen. Fokus wurde dabei besonders auf Kupfer, Kobalt und Lithium gelegt. Neben diesen Metallen enthalten Lithiumionenbatterien die Metalle Eisen, Aluminium und Spuren von Nickel und Mangan.

Der LIB-Schrott wurde zuerst mechanisch aufbereitet und ein Großteil der Polymere abgetrennt. Die Wertmetalle wurden mittels Säurelaugung entweder mit Schwefelsäure oder Salpetersäure aufgeschlossen.

Mit Fällung wurden die beim Auslaugungsprozess ebenfalls gelösten Metalle Eisen und Aluminium abgetrennt. Eisen musste vor der Fällung mit Wasserstoffperoxid von Fe^{2+} zu Fe^{3+} oxidiert werden. 99 [%] des Eisens konnten bei einem pH-Wert von 3,5 gefällt werden. Aluminium konnte zu 99,9 [%] bei einem pH-Wert von 4,9 als Aluminiumhydroxid gefällt werden.

Für die Abtrennung von Kupfer wurden mehrere Optionen in Betracht gezogen. Kupfer wurde vor oder nach der Fällung von Eisen und Aluminium extraktiv mit LIX 84 abgetrennt. Kupfer konnte mit einer Mischung von Shellsol T mit 25[gew%] LIX 84 aus einer wässrigen Lösung zu 99 [%] vor und nach dem Fällen von Eisen und Aluminium extrahiert werden.

Als zweite Option wurde die Abscheidung von Kupfer durch zwei hintereinander geschaltete Laugungsvorgänge überprüft. Beim ersten Auslaugungsprozess mit H_2SO_4 ging Kupfer als einziges Metall nicht in Lösung. Der kupferhältige Rückstand des ersten Auslaugungsschrittes wurde mit HNO_3 behandelt und das Kupfer in Lösung gebracht.

Abstract

The consumption of lithium ion batteries is increasing every year. Recycling of valuable metals was not considered as important. ^[10]

The aim of this work was investigation of a recycling process for lithium ion batteries (LIB) on a laboratory scale. A process to recover valuable materials was developed. The focus was layed on Copper, Cobalt and Lithium. LIB also contains iron, aluminum and traces of nickel and manganese.

The LIBs were first treated mechanically. The polymers were removed in this step. The metals were dissolved by acid leaching with sulphuric acid and nitric acid.

Iron and aluminum were separated through hydroxide precipitation. Iron had to be oxidized from Fe^{2+} to Fe^{3+} before precipitation. At pH 3,5 99 [%] of iron was precipitated. 99,9 [%] of aluminum was precipitated at pH 4,9.

Two options for copper isolation were tested. Copper was extracted with the extractant LIX 84 before and after precipitation of iron and aluminum. It was possible to extract 99 [%] of copper with a mixture of Shellsol T and 25[w%] LIX 84.

A second option was to separate copper in a dual step leaching process. Sulphuric acid was used in the first step. Within this step several metals except copper were dissolved. In the second step the residue was treated with nitric acid and copper was dissolved.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	V
1 Grundlagen	7
1.1 Lithium-Ionen-Akkumulatoren ^[10]	7
1.2 Säurelaugung ^[10]	8
1.2.1 Elektrochemische Spannungsreihe ^[17]	8
1.2.2 Säurelaugung mit Schwefelsäure H ₂ SO ₄ ^[19]	10
1.2.3 Säurelaugung mit Salpetersäure HNO ₃ ^[19]	10
1.2.4 Säurelaugung mit Wasserstoffperoxid H ₂ O ₂ ^[3]	10
1.3 Fällung ^[1]	11
1.3.1 Löslichkeitsprodukt	11
1.3.2 Hydroxidfällung	12
1.3.3 Fällungs-pH	13
1.3.4 Fällung von Eisen und Aluminium	13
1.4 Extraktion ^[2]	14
1.4.1 Reaktivextraktion ^[3]	14
1.4.2 Extraktphase	14
2 Aufgabenstellung	20
2.1 Ziel	20
3 Experimenteller Teil	21
3.1 Mechanische Bearbeitung	21
3.1.1 Methode	21
3.1.2 Versuchsaufbau	21
3.1.3 Versuchsmatrix	22
3.1.4 Ergebnisse	22
3.2 Säurelaugung für den Metallaufschluss	23
3.2.1 Methode ^[10]	23
3.2.2 Versuchsaufbau	23
3.2.3 Versuchsmatrix	24
3.2.4 Ergebnisse	26
3.3 Fällung der trivalenten Metallionen Fe ³⁺ und Al ³⁺	36

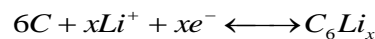
3.3.1	Methode	36
3.3.2	Versuchsaufbau	36
3.3.3	Versuchsmatrix	37
3.3.4	Ergebnisse	38
3.4	Extraktion und Strippen von Cu^{2+} ^[18]	39
3.4.1	Methode zur Extraktion von Cu^{2+}	39
3.4.2	Methode zum Strippen von Cu^{2+}	40
3.4.3	Versuchsaufbau	41
3.4.4	Versuchsmatrix	42
3.4.5	Ergebnisse	42
3.5	Extraktion und Strippen von Co^{2+}	43
3.5.1	Methode zu Extraktion von Co^{2+} ^[9]	43
3.5.2	Methode zum Strippen von Co^{2+} ^[9]	44
3.5.3	Versuchsmatrix	45
3.5.4	Ergebnisse	45
3.6	Analytik	46
3.6.1	Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) ^[18]	46
3.6.2	Messung pH-Wert ^[18]	46
3.6.3	Dichtemessung (PAAR DMA 45) ^[18]	46
4	Zusammenfassung	47
5	Chemikalien	49
5.1	Shellsol T ^[18]	49
5.2	LIX 84 ^[18]	49
5.3	Cyanex 272 ^[18]	49
5.4	Schwefelsäure H_2SO_4 ^[19]	50
5.5	Salpetersäure HNO_3 ^[19]	50
5.6	Wasserstoffperoxis H_2O_2 ^[19]	50
5.7	Lithiumhydroxid (LiOH) ^[19]	50
6	Anhang	51
6.1	Literaturverzeichnis	51
6.2	Abbildungsverzeichnis	53
6.3	Tabellenverzeichnis	55

1 Grundlagen

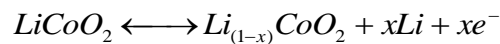
In diesem Kapitel werden die wissenschaftlichen Grundlagen für diese Arbeit diskutiert.

1.1 Lithium-Ionen-Akkumulatoren ^[10]

Bei Lithium-Ionen-Akkumulatoren wird die elektrische Energie mit Hilfe von Lithium-Atomen und Übergangsmetall-Ionen gespeichert (bei Abbildung 1 mit Hilfe von Kobalt). Beim Laden oder Entladen des Akkus wandern die Lithium-Ionen durch einen Elektrolyten zur negativ geladenen Kathode oder positiv geladenen Anode. Dieser Ionen-Fluss ist zum Ausgleich des externen Stromflusses notwendig, damit die Elektrode selbst neutral bleibt. Wenn sich die Batterie entlädt, geben die Lithium-Ionen an der Kathode ein Elektron ab. Gleichzeitig wandern gleich viele Lithium-Ionen zur positiven Anode. An der positiven Elektrode nehmen aber nicht die Lithium-Ionen das Elektron wieder auf, sondern das dort vorhandene Übergangsmetallion. Formel 1 beschreibt den Ladevorgang und Formel 2 den Entladevorgang eines Lithiumionenakku.



Formel 1



Formel 2

Als Übergangsmetallionen werden meist Kobalt-, Nickel-, Mangan- oder Eisen verwendet. Das Lithium liegt im entladenen Zustand an der positiven Elektrode weiterhin in ionischer Form vor. An der Kathode werden die Lithium-Ionen in einem anderen Stoff eingelagert, meist Graphit, wo sie zwischen den Graphitebenen als Intercalationsverbindungen eingelagert werden.

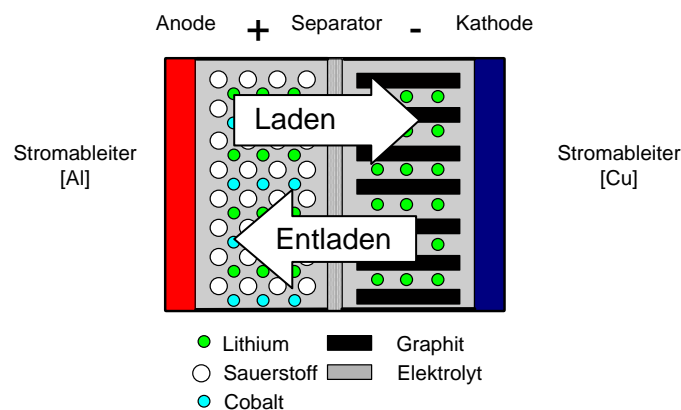


Abbildung 1: Schematischer Aufbau einer Lithium-Ionen-Zelle ^[18]

1.2 Säurelaugung ^[10]

Unter Säurelaugung versteht man die (oxidierende) Herauslösung von Substanzen durch eine Säure aus einem Feststoff. Bei der Säurelaugung von LIB-Schrott werden anorganische Säuren wie H_2SO_4 , HCl und HNO_3 verwendet. Bei allen drei Säuren steigt der Auslaugungsgrad mit steigender Temperatur und steigendem flüssig zu fest Verhältnis. Salzsäure löst Kobalt am besten. Durch die Verwendung von Chlor steigen die Recyclingkosten. Um das zu umgehen, wird meistens HNO_3 oder H_2SO_4 verwendet.

1.2.1 Elektrochemische Spannungsreihe ^[17]

Die elektrochemische Spannungsreihe definiert das Standartelektrodenpotential unter Standardbedingungen von Redoxsystemen (Tabelle 1). Man kann eine Redox-Reaktion durch zwei Paare beschreiben und aus der elektrochemischen Spannungsreihe den Ablauf von Reaktionen vorhersagen. Bei Metallen bilden in der Regel das Metall und sein dazugehöriges Ion ein Redoxpaar. Edelmetalle nehmen Elektronen eher auf als unedle Metalle. Daraus folgt, dass zum Beispiel das Redoxpotential von Cu/Cu^{2+} (+0,34) größer ist als das von Al/Al^{3+} (-1,66V). Das Standardpotential der Normal-Wasserstoffelektrode H_2/H^+ wird als null definiert.

Tabelle 1: Elektrochemische Spannungsreihe

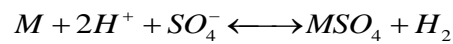
Oxidierter Form + z e ⁻ ↔ Reduzierter Form	E ⁰ [V]
$Li^+ + e^- \longleftrightarrow Li$	-3,05
$Al^{3+} + 3e^- \longleftrightarrow Al$	-1,66
$Mn^{2+} + 2e^- \longleftrightarrow Mn$	-1,18
$NO_3^- + 2H^+ + e^- \longleftrightarrow NO_2 + H_2O$	-0,8
$Fe^{2+} + 2e^- \longleftrightarrow Fe$	-0,44
$Co^{2+} + 2e^- \longleftrightarrow Co$	-0,28
$Ni^{2+} + 2e^- \longleftrightarrow Ni$	-0,23
$Fe^{3+} + 3e^- \longleftrightarrow Fe$	-0,04
$2H^+ + 2e^- \longleftrightarrow H_2$	0
$Cu^{2+} + 2e^- \longleftrightarrow Cu$	+0,34
$O_2 + 2H_2O + 4e^- \longleftrightarrow 4OH^-$	+0,4
$Fe^{3+} + e^- \longleftrightarrow Fe^{2+}$	+0,77
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \longleftrightarrow NO + 2H_2O$	+0,96
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \longleftrightarrow 2H_2O$	+1,13
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \longleftrightarrow 2H_2O$	+1,78

Die Nernst'sche Gleichung beschreibt das Redoxpotential eines Redoxsystems. Sie setzt das Standardredoxpotential des Redoxpaares (E^0), die Anzahl der pro Formelumsatz ausgetauschten Elektronen (n), die Gaskonstante (R), die absolute Temperatur (T), die Faraday-Konstante (F) und das Verhältnis der Aktivitäten ($a(Ox)$, $a(Red)$) in Zusammenhang. Bei geringen Konzentrationen in Flüssigphasen können die Aktivitätskoeffizienten gleich eins gesetzt werden und es können die Konzentrationen verwendet werden. Analog kann bei Gasphasen der Partialdruck verwendet werden.

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{F \cdot z} \cdot \ln \frac{a(Ox)}{a(Red)}$$

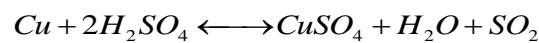
1.2.2 Säurelaugung mit Schwefelsäure H_2SO_4 ^[19]

Schwefelsäure dissoziiert zweistufig. Es bilden sich H_3O^+ , HSO_4^+ und SO_4^{2+} -Ionen. Alle Metalle (M), die in der Spannungsreihe oberhalb des Wasserstoffs stehen, werden unter der Entwicklung von Wasserstoff aufgelöst.



Formel 4

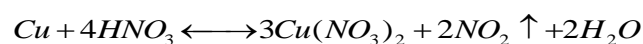
Eisen passiviert mit 93 [gew%] Schwefelsäure und ist dann ebenfalls beständig. Wenn Redoxpaare elektronegativer sind als H_2/H^+ , entwickeln sie mit heißer, konzentrierter Schwefelsäure keinen Wasserstoff, sondern Schwefeldioxid. In Formel 5 wird das am Beispiel von Kupfer gezeigt.



Formel 5

1.2.3 Säurelaugung mit Salpetersäure HNO_3 ^[19]

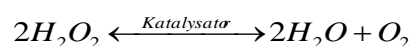
Salpetersäure ist eine Mineralsäure und ein Oxidationsmittel, die verdünnt in wässriger Lösung nahezu vollständig dissoziiert ist. Salpetersäure entwickelt mit Metallen (außer mit unedlen Metallen in stark verdünntem Zustand) nicht Wasserstoff sondern braunes Stickstoffdioxid-Gas. Stoffe, deren Standardpotential negativer als +0,96 [V] ist, werden unter der Entwicklung von Stickstoffdioxid (NO_2) gelöst. Dies gilt zum Beispiel für Kupfer, Silber, Quecksilber, aber nicht Gold und Platin.



Formel 6

1.2.4 Säurelaugung mit Wasserstoffperoxid H_2O_2 ^[3]

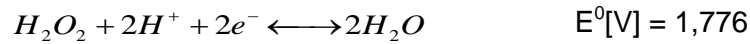
Reines H_2O_2 ist bei Raumtemperatur beständig. Durch steigende Temperatur, Licht oder der Anwesenheit von katalytisch wirkenden organischen Substanzen (Cu- und Fe-Salzen oder Schwermetallen) zerfällt H_2O_2 unter Bildung von Sauerstoff.



Formel 7

Als redoxamphoterer Agens kann Wasserstoffperoxid sowohl in saurem als auch in alkalischem Milieu oxidierend oder reduzierend wirken. Als Oxidationsmittel reagiert H_2O_2 bei einem pH-Wert von 0 laut Formel 8 und bei einem pH-Wert von 14 laut Formel 9. In saurer

Lösung bildet Wasserstoffperoxid ein schwaches Reduktionsmittel und ein starkes Oxidationsmittel. Redoxpaare, deren Redoxpotential in saurem Milieu unter 1,23 Volt liegt (Bsp. $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$), werden durch Wasserstoffperoxid oxidiert. Redoxpaare, deren Redoxpotential um 1,23 [V] liegt, zersetzen Wasserstoffperoxid und Redoxpaare, deren Redoxpotential über 1,23 Volt liegt, oxidieren Wasserstoffperoxid.

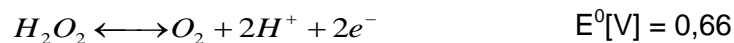


Formel 8

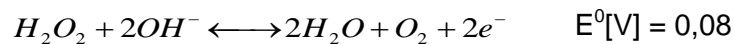


Formel 9

Als Reduktionsmittel reagiert H_2O_2 bei einem pH-Wert von 0 laut Formel 10 und bei einem pH-Wert von 14 laut Formel 11. In alkalischem Milieu bildet Wasserstoffperoxid ein sehr starkes Oxidationsmittel und ein sehr schwaches Reduktionsmittel.



Formel 10



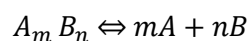
Formel 11

1.3 Fällung ^[1]

Unter Fällung versteht man, dass eine gelöste Substanz durch Reaktion mit einer anderen Substanz in eine unlösliche Verbindung umgewandelt wird. Das unlösliche Fällungsprodukt kann dann durch mechanische Trennverfahren (Filtration, Sedimentation, Flotation) vom Lösungsmittel getrennt werden.

1.3.1 Löslichkeitsprodukt

Das Löslichkeitsprodukt beschreibt die Löslichkeit einer Substanz in einem Lösungsmittel. Wenn die Lösung mit dem Feststoff im Gleichgewicht steht, ergibt es sich aus dem Produkt der Gleichgewichtskonstante der Auflösungsreaktion und der Aktivität des Feststoffes. Es gilt



Formel 12

Die Aktivität der festen Phase ist gleich eins. Es gilt

$$K^0 = a_A^m * a_B^n = (C_A * \gamma_A)^m * (C_B * \gamma_B)^n$$

Formel 13

Durch die Kenntnis der Aktivitätskoeffizienten kann die Gleichgewichtskonzentration der korrespondierenden Komponenten A und B ermittelt werden. Für schwerlösliche Niederschläge ist der Aktivitätskoeffizient gleich 1. Molare Konzentrationen können zur Berechnung des Löslichkeitsprodukts verwendet werden.

$$C_A^m * C_B^n = K_L$$

Formel 14

Für die Berechnung der Konzentration L an gelösten Verbindungen A_mB_n gilt:

$$C_A = m * L$$

Formel 15

$$C_B = n * L$$

Formel 16

$$C_A = m * \sqrt[m+n]{\frac{K_L}{m^m * n^n}}$$

Formel 17

$$C_B = n * \sqrt[m+n]{\frac{K_L}{m^m * n^n}}$$

Formel 18

Ist das Ionenprodukt größer als das Löslichkeitsprodukt bildet sich eine feste Phase.

1.3.2 Hydroxidfällung

Für die Hydroxidfällung ist die Einstellung des geeigneten Fällungs-pH-Wertes erforderlich. Je basischer das Metallhydroxid ist, desto höher muss der Fällungs-pH-Wert sein. Metalle der Oxidationsstufe +III wie Fe^{3+} und Al^{3+} werden bereits im schwach sauren Bereich gefällt. Bei divalenten Metallionen ist ein hoher pH-Wert über 5 erforderlich (siehe Tabelle 2).

1.3.3 Fällungs-pH

Der Fällungs-pH ist jener Wert, ab dem ein Substanz anfängt, sich aus dem Lösungsmittel als Feststoff abzuscheiden (siehe Tabelle 2). Will man ein Element fällen, muss der pH-Wert über dem Fällungs-pH-Wert liegen.

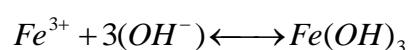
Tabelle 2: Fällungs-pH-Werte

Metall	Fällungsstart [pH-Wert]	Quantitativ ausgefallen [pH-Wert]	Wiederauflösung [pH-Wert]
Sn²⁺	3,8	4,3	9,2
Cu²⁺	5,8	7,6	
Fe²⁺	7	8,9	
Zn²⁺	7,6	9	10,8
Ni²⁺	7,8	9,9	
Cd²⁺	9,1	10,4	
Pb²⁺	6,5	10,3	
Fe³⁺	2,8	3,5	
Al³⁺	4,3	4,8	8,7
Cr³⁺	5,8	6,8	8,3

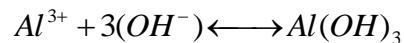
1.3.4 Fällung von Eisen und Aluminium

Bei Eisen hängt das Fällungsverhalten von der Oxidationsstufe ab. Fe³⁺ beginnt bei pH-Werten unter 3 auszufallen und ist bei pH-Werten über 3,5 bereits vollständig gefällt. Bei Fe²⁺ beginnt die Fällung bei einem pH-Wert von 7 und ist bei einem pH-Wert über 8,9 abgeschlossen.

Die Fällung von Fe³⁺ läuft wie folgt ab



Die Fällung von Al^{3+} läuft wie folgt ab



Formel 20

1.4 Extraktion^[2]

Als Extraktion wird das Herauslösen eines Wertstoffes aus einem Feststoff- oder Flüssigkeitsgemisch mit einem Lösungsmittel bezeichnet. Das Lösungsmittel ist mit dem Feststoff oder der Flüssigkeit nicht oder nur teilweise mischbar. Beide Phasen werden intensiv in Kontakt gebracht. Der Wertstoff geht vom Feststoff bzw. Flüssigkeitsgemisch (Raffinatphase) in das Lösungsmittel (Extraktphase) über. Nach dem Stoffaustausch müssen die Phasen zum Beispiel in einem Schwerkraft- oder Zentrifugalkraftfeld getrennt werden. Um das Lösungsmittel zurück zu gewinnen bzw. den Wertstoff in reiner Form zu erhalten, ist ein weiterer Trennprozess durchzuführen (z. B. Rektifikation oder Reextraktion des Extraktes = Strippen).

Nach Art der beteiligten Phasen unterscheidet man zwischen

- Fest/Flüssig-Extraktion und
- Flüssig/Flüssig-Extraktion

1.4.1 Reaktivextraktion^[3]

Der Unterschied zwischen der Extraktion und der Reaktivextraktion ist die Überlagerung der physikalischen Extraktion des Wertstoffes durch eine chemische Reaktion. Diese beeinflusst das thermodynamische Gleichgewicht und verbessert den Stoffübergang zwischen den Phasen. Durch Wahl eines geeigneten Reaktionspartners kann die Selektivität des Trennprozesses erhöht werden.

1.4.2 Extraktphase

Die Extraktphase setzt sich in der Regel aus drei Komponenten zusammen:

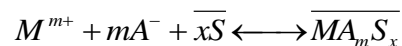
- Extraktionsmittel
- Lösungsmittel
- Modifier

1.4.2.1 Extraktionsmittel

Sie unterscheiden sich in ihrer Wirkweise und müssen selektiv für den jeweiligen Wertstoff gewählt werden. Man kann sie in vier Hauptgruppen unterteilen.

1.4.2.1.1 Solvatisierendes Extraktionsmittel

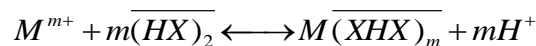
Die Extraktionsreaktion basiert auf Lewis-Säure/Lewis-Base Wechselwirkung. Das Extraktionsmittel lagert sich am Wertstoff an. Je basischer das Extraktionsmittel ist, desto größer ist die Extraktionswirkung. Hauptsächlich werden undissoziierte Säuren oder Metallkomplexe extrahiert. Die Extraktion läuft wie folgt ab



Formel 21

1.4.2.1.2 Kationentauscher

Bei Kationentauschern wird die gelöste Substanz gegen Protonen ausgetauscht. Die aktive Gruppe eines Kationenaustauschers ist die anionische Gruppe mit einem austauschbaren Kation. Die Extraktion von Metallionen mit der anionischen Gruppe einer Phosphorsäure läuft wie folgt ab



Formel 22

1.4.2.1.2.1 DEHPA [18]

DEHPA ist ein Kationentauscher (Abbildung 2).

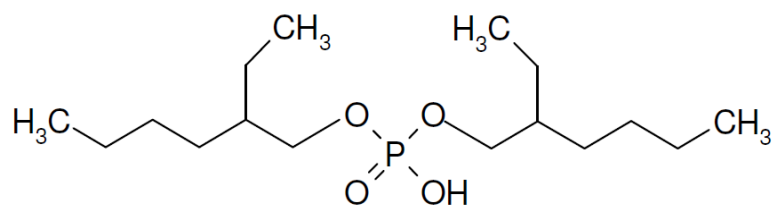
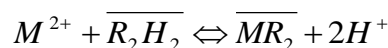


Abbildung 2: Strukturformel DEHPA (Bis(2-ethylhexyl)-phosphorsäure)

Divalente Ionen reagieren mit DEHPA wie in folgt.



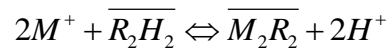
Formel 23

Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion wird nach Formel 24 berechnet:

$$K = \frac{[\overline{MR_2}] \cdot [H^+]^p}{[M^{2+}] \cdot [R_2H_2]}$$

Formel 24

Monovalente Ionen reagieren wie folgt.



Formel 25

Die Gleichgewichtskonstante für die Extraktion monovalenter Ionen wird nach Formel 26 berechnet.

$$K = \frac{[\overline{M_2R_2}] \cdot [H^+]^p}{[M^{2+}]^p \cdot [R_2H_2]}$$

Formel 26

Bei höheren Gleichgewichts pH-Werten kann nach Gleichung 25 auch eine höhere Konzentration im Lösungsmittel erreicht werden (Abbildung 3).

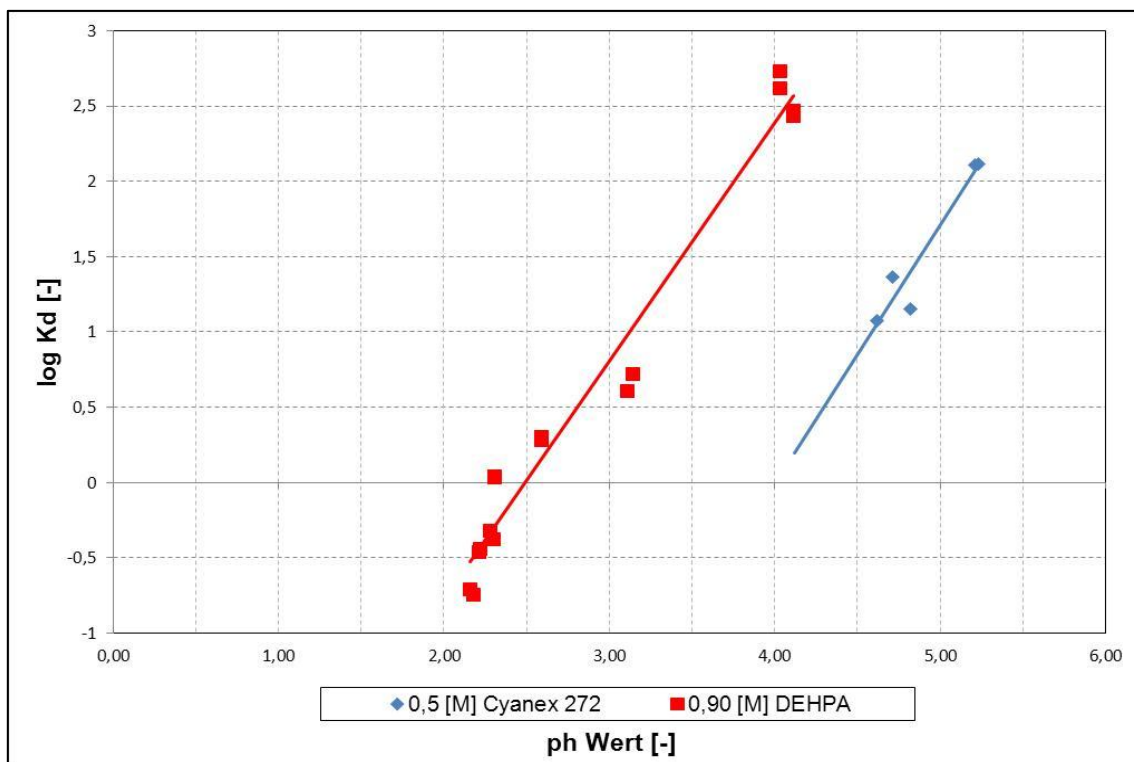


Abbildung 3: Einfluss des pH-Wertes auf den Verteilungskoeffizient von Kobalt bei der Extraktion mit Cyanex 272 oder DEHPA; T = 20 [°C] ^[18]

1.4.2.1.2.2 Cyanex 272 ^[4]

Cyanex 272 (Abbildung 4) ist ein Kationentauscher, der zur Extraktion von Kobalt verwendet werden kann. Die aktive Komponente ist eine Phosphinsäure.

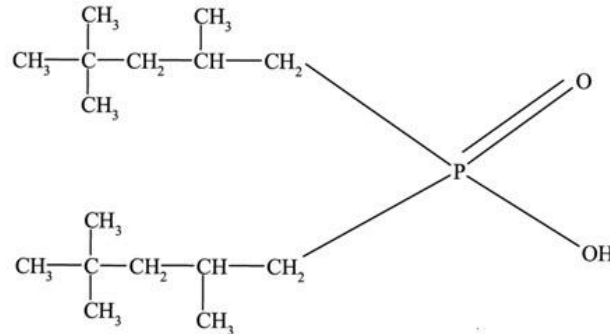


Abbildung 4: Strukturformel Cyanex 272 (bis(2,4,4-trimethylpentyl)Phosphinisäure)

Cobalt reagiert mit Cyanex 272 nach folgender Reaktionsgleichung ^[18].



Formel 27

Die Reaktion hat die Gleichgewichtskonstante

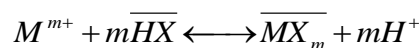
$$K = \frac{[\overline{\text{CoA}_2(\text{HA})}] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{Co}^{2+}] \cdot [(\text{HA})_2]^{1,5}}$$

Formel 28

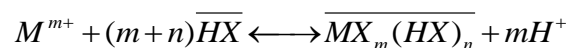
Bei höheren Gleichgewichts pH – Werten kann nach Gleichung 27 auch eine höhere Konzentration im Lösungsmittel erreicht werden (Abbildung 3).

1.4.2.1.3 Chelat-Bildner

Bei Chelat-Bildnern (LIX 84) kommt zum Kationentausch zusätzlich eine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung. Ihre Koordinationsstellen bilden Komplexe mit den Metallionen. Durch Variation der Substituenten verändert sich die Basizität und somit deren Einsatzbereich. So kann ihre Selektivität erhöht werden. Eine Extraktion läuft wie folgt ab:



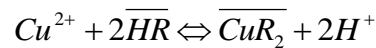
Formel 29



Formel 30

1.4.2.1.3.1 LIX 84 [18]

Die aktive Komponente (2-hydroxy-5-nonylacetoxyphenonoxime Abbildung 5) liegt in einem Gemisch mit einer Kohlenwasserstoffverbindung mit hohem Flammpunkt vor. Die Konzentration der aktiven Komponente wurde vom Hersteller nicht bekannt gegeben, wird aber in der Literatur [18], mit 48 % angegeben.



Formel 31

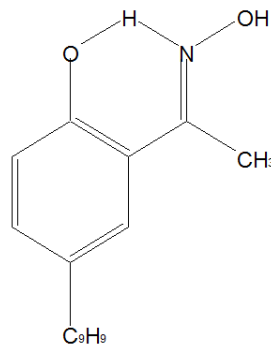


Abbildung 5: Strukturformeln von LIX 84

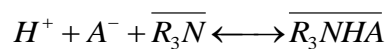
Aus den Phasengleichgewichtsmessungen wurde die Gleichgewichtskonstante nach Formel 32 berechnet.

$$\log K = \log K_d - 2 \cdot pH - 2 \cdot \log[\overline{\text{RH}}]$$

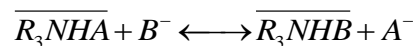
Formel 32

Für das System $\text{Cu}^{2+}|\text{LIX 84}|\text{H}^+$ beträgt die Gleichgewichtskonstante $K = 0,22 \pm 0,05$. [18]

1.4.2.1.4 Anionentauscher



Formel 33



Formel 34

Als Anionentauscher werden sekundäre oder tertiäre Amine sowie quartäre Ammoniumsalze verwendet. Die Basenstärke und die Extraktionskraft erhöhen sich ausgehend von primären bis zu quartären Aminen. Diese Extraktionsmittel können zur Extraktion von Säureanionen oder Metallsalzen verwendet werden. Die Regeneration erfolgt mit starken Basen wie NaOH.

1.4.2.2 Verdünnungsmittel

Die Reaktivextraktion kann nicht mit der reaktiven Komponente alleine durchgeführt werden. Das Verdünnungsmittel beeinflusst die physikalischen Eigenschaften, wie Viskosität oder Oberflächenspannung der Extraktphase. Die Anforderungen an das Verdünnungsmittel sind:

- maximale Beladbarkeit der Extraktionsphase
- geringe Wasserlöslichkeit
- geringer Flammpunkt
- geringe Verdunstungsverluste
- keine Neigung zur Emulsionsbildung
- geringes Mitreißen in die wässrige Phase
- gutes hydrodynamisches Verhalten
- beständig gegen Zersetzung
- nicht toxisch
- preisgünstig

1.4.2.3 Modifier

Bei zunehmender Beladung der organischen Phase kann es zu einer Phasendesintegration kommen. Dadurch kommt es zu der Bildung einer dritten Phase. Um dem entgegenzuwirken, können Lösungsvermittler (längerkettige Alkohole, Alkylphosphate) zugefügt werden. Das Lösungsvermögen kann so erhöht und die Chance auf Emulsionsbildung verringert werden.

2 Aufgabenstellung

Im Jahr 2000 wurden weltweit 500 Millionen Lithiumzellen produziert und mit 200-500 [Mt] Lithiumionenbatterieschrott (5-15 [gew%] Kobalt und 2-7 [gew%] Lithium) gerechnet^[10]. Der Verbrauch von Lithium-Ionen-Akkumulatoren steigt jährlich an. 1998 betrug der weltweite Verbrauch von Lithiumzellen 250 Millionen und 2007 wurden 2044 Millionen Lithiumzellen verbraucht^[9].

2.1 Ziel

Ziel dieser Arbeit ist, das Recycling von Lithiumbatterien im Labormaßstab zu untersuchen und einen hydrometallurgischen Prozess zu entwickeln, um Metalle bestmöglich rückzugewinnen.

Der LIB-Schrott soll zuerst mechanisch aufbereitet werden. Die nicht recyclebaren Bestandteile sollen dann abgetrennt werden. Der Aufschluss der Metalle soll mit Säurelaugung erfolgen. Der Einfluss der Säurekonzentration, Wasserstoffperoxid als Additiv, der Art der Säure und der Temperatur soll untersucht werden. Mit Fällung sollen die trivalenten Metalle Eisen und Aluminium abgetrennt werden. Eisen liegt nach der Auslaugung als Fe^{2+} vor und soll vor dem Fällen zu Fe^{3+} oxidiert werden. Für die Abtrennung von Kupfer sollen mehrere Optionen in Betracht gezogen werden: Extraktion mit dem Extraktionsmittel LIX 84 vor der Fällung, Extraktion nach der Fällung oder zwei Auslaugungsvorgänge mit H_2SO_4 und HNO_3 . Kobalt sollte extraktiv abgetrennt werden. Die Rückgewinnung der Ionen aus der wässrigen Lösung soll mit standardisierbaren Prozessschritten erfolgen (Abbildung 6).

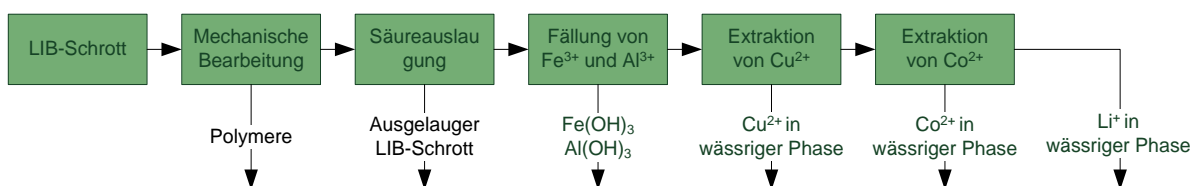


Abbildung 6: Schema der LIB-Recyclinganlage

3 Experimenteller Teil

Der experimentelle Teil beinhaltet die Beschreibung der Prozessschritte zum Recyceln von Lithiumionenbatterien (LIB).

3.1 Mechanische Bearbeitung

In diesem Kapitel werden das Schälen der Batterien und das Zerkleinern des Batterieschrotts behandelt.

3.1.1 Methode

In Abbildung 7 ist die Methode zum Zerkleinern und Schälen von LIB dargestellt. Die LIB wird geschält und zerkleinert. Dabei werden die Kunststoffhülle und der Separator entfernt.

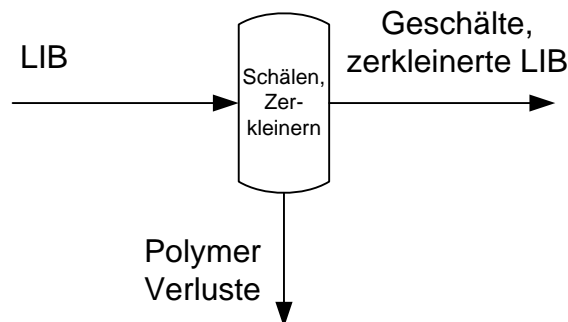


Abbildung 7: Methode für die mechanische Bearbeitung

3.1.2 Versuchsaufbau

Im ersten Schritt wird die Batterie (1) gewogen und die Kunststoffschale (2) entfernt. Die Batterie wird geöffnet und der Separator und der Isolator abgetrennt. Der Großteil der Polymere wird dadurch abgeschieden. Anschließend wird die Batterie mit einer Schere (3) zerschnitten. Es erfolgt ein erneuter Wiegevorgang.

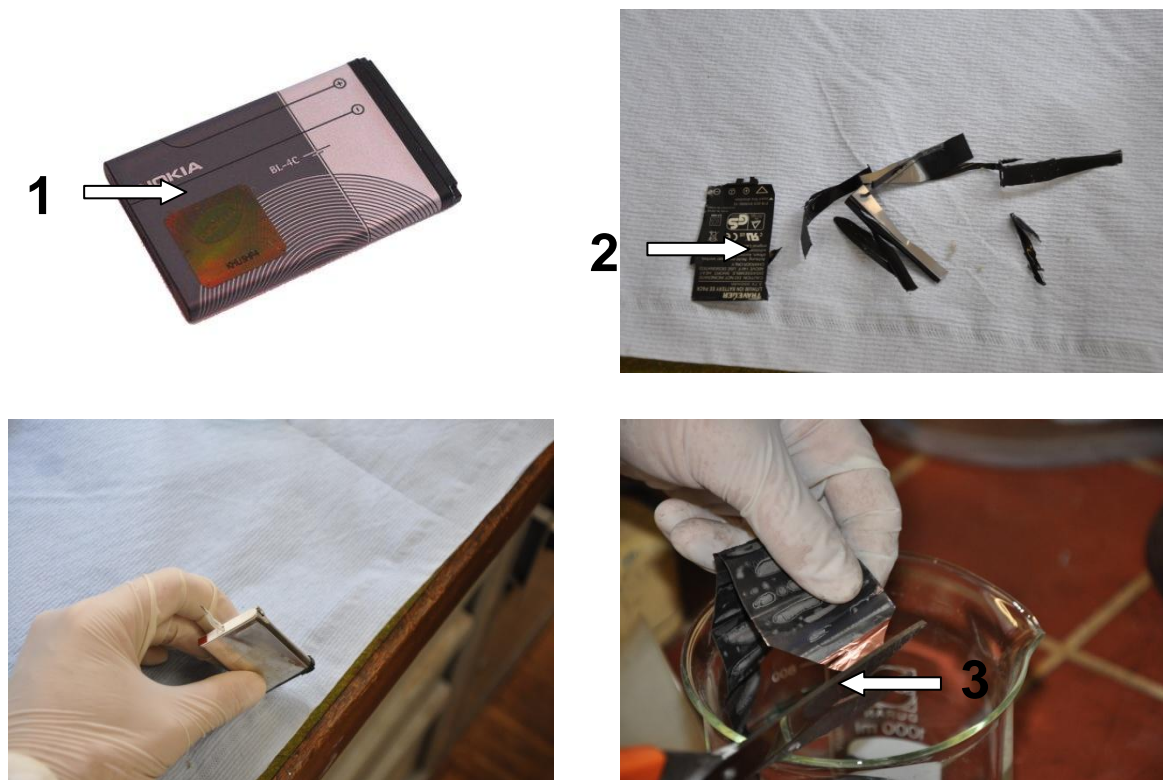


Abbildung 8: Prozess zur mechanischen Bearbeitung von Lithiumionenakkus

3.1.3 Versuchsmatrix

Alle mechanisch bearbeiteten LIB-Typen sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

3.1.4 Ergebnisse

In diesem Prozessschritt wurden verschiedene Typen von LIB zerkleinert und die Kunststoffschale, der Isolator und der Separator abgetrennt. Beim Öffnen der Batterie kam es zur Wärmeentwicklung. Beim Entfernen des Kunststoffes wurden geringe Teile des Elektrodenmaterials ebenfalls abgetrennt. Die Batteriemasse wurde bei diesem Vorgang um 10-22 [%] reduziert. Schwankungen traten durch das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein einer Kunststoffschale (~5 [%]) auf.

3.2 Säurelaugung für den Metallaufschluss

In diesem Kapitel wird der Aufschluss der Wertmetalle durch Säurelaugung erläutert.

3.2.1 Methode ^[10]

In Abbildung 9 sieht man die Methode zur Laugung der Wertmetalle aus der zerkleinerten LIB. Die Batterie wird mit dem Auslaugungsreagenz versetzt. Wertmetalle lösen sich aus dem Batterieschrott und reichern sich in der flüssigen Phase an. Die feste und die flüssige Phase werden durch Filtration getrennt.

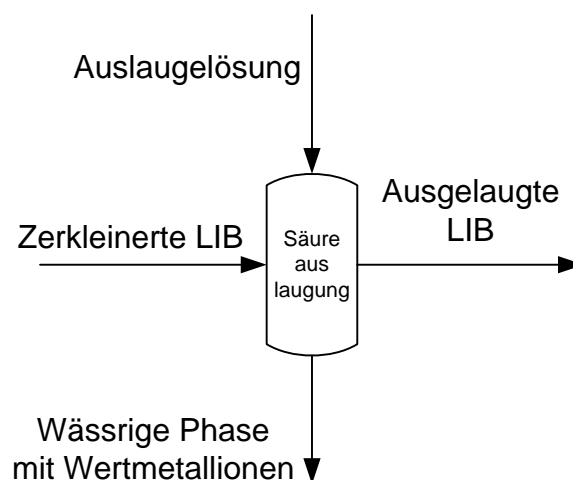


Abbildung 9: Prozessflussbild zur Säurelaugung von Batteriestaub

3.2.2 Versuchsaufbau

In Abbildung 10 sieht man den Versuchsaufbau zur Säurelaugung von LIB. Die zerkleinerte Batterie wird mit einem Rührfisch in einen Zweihalskolben gegeben (1). Die Auslaugelösung wird zugegeben und mit einem Ölbad (2) auf Temperatur gebracht. Die Temperatur wird mit einem Thermometer (3) kontrolliert. Ein Kondensator (4) wird zum Kondensieren der flüchtigen Komponenten verwendet. Wertmetalle lösen sich aus dem Batterieschrott und reichern sich in der flüssigen Phase (5) an. Während des Versuchs können über einen Stutzen (7) Proben entnommen werden. Die feste und die flüssige Phase werden durch Filtration (6) voneinander getrennt. Rückstand (8) und Filtrat (9) werden am Ende des Experiments gewogen.

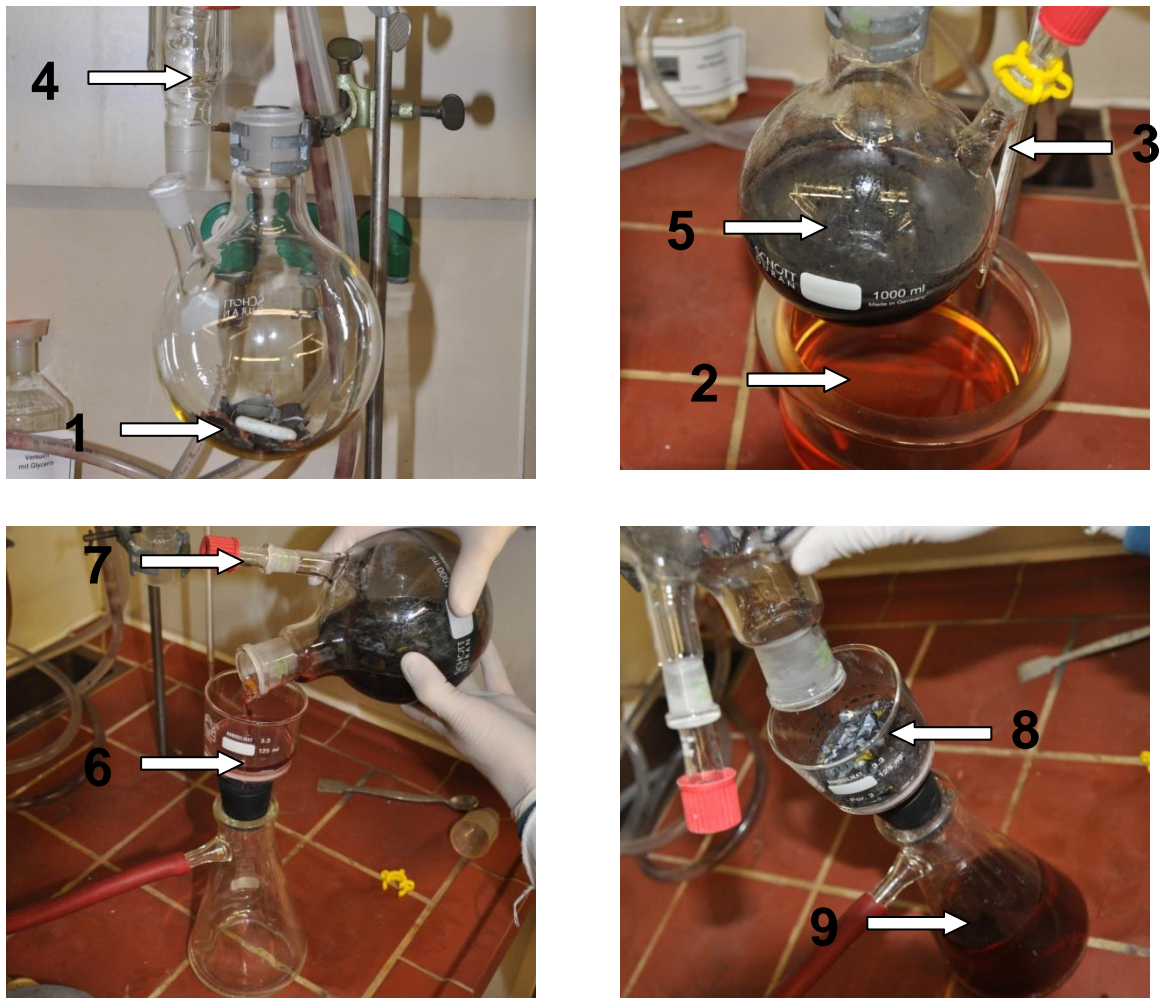


Abbildung 10: Versuchsaufbau zur Säurelaugung von LIB

3.2.3 Versuchsmatrix

In diesem Kapitel werden die Versuchsparameter aller bei der Säurelaugung durchgeführten Versuche dargestellt (Tabelle 3). Eine zweite Auslaugung wurde durchgeführt, um zu überprüfen, ob noch Wertmetall im Batterieschrott ist, oder um das Kupfer nach dem Auslaugen mit H_2SO_4 in Lösung zu bringen.

Tabelle 3: Versuchsmatrix Säurelaugung

Batterie	1 Auslaugung	2 Auslaugung	T [°C]	fl./fest [g/g]
Traveler 3,8V 630mAh	5 [M] H ₂ SO ₄ 3 [gew%] H ₂ O ₂		50	25
Siemens 3,7V 650mAh	5 [M] H ₂ SO ₄ 3 [gew%] H ₂ O ₂		50	25
Siemens 3,8V 630mAh	5 [M] H ₂ SO ₄ 3 [gew%] H ₂ O ₂		50	25
Nokia BL-4C 860 mAh 3,7V	5 [M] H ₂ SO ₄	1 [M] HNO ₃	50	25
Nokia BL-4C 860 mAh 3,7V	5 [M] H ₂ SO ₄	1 [M] HNO ₃	50	25
Nokia BL-4C 860 mAh 3,7V	5 [M] HNO ₃		50	25
Nokia BL-4C 860 mAh 3,7V 3,1 Wh	0,5 [M] H ₂ SO ₄ 10 [gew%] H ₂ O ₂	5 [M] HNO ₃	50	25
Nokia BL-4C 860 mAh 3,7V 3,2Wh	0,1 [M] H ₂ SO ₄ 10 [gew%] H ₂ O ₂		50	25
Nokia BL-5C 3,7V	0,5 [M] HNO ₃ 10 [gew%] H ₂ O ₂	5 [M] HNO ₃	50	25
Nokia BL-5C 3,7V	0,5 [M] HNO ₃ 1,5 [gew%] H ₂ O ₂		50	25
Nokia BL-5C 3,7V	0,25 [M] H ₂ SO ₄ 1,5 [gew%] H ₂ O ₂		50	25
Eflite 200mAh 15 3,7V 30C	5 [M] HNO ₃		50	25
FLDL 70172... 3,7V 180mA	5 [M] HNO ₃		50	25
Nokia BL-5C 3,7V	0,5 [M] HNO ₃ 1,5 [gew%] H ₂ O ₂		70	25

3.2.4 Ergebnisse

In diesem Kapitel sind die Ergebnisse der Experimente der Säurelaugungsversuche angeführt.

3.2.4.1 Zusammensetzung eines Lithiumionenakkus

Die Analysen verschiedener Akkutypen zeigten, dass die Zusammensetzung der Akkus variiert. Um die weiteren Versuche miteinander vergleichen zu können, wurden alle Versuche mit Lithium-Kobalt Akkus der Firma Nokia (Typen BL-4C und BL-5C) durchgeführt. In Tabelle 4 ist die durchschnittliche Zusammensetzung eines Lithiumionenakkus angeführt.

Tabelle 4: Zusammensetzung einer LIB

Ausgelaugtes Wertmetall [gew%]	36
Isolator, Separator und Kunststoffschale [gew%]	16
Rückstand [gew%]	20
Verluste [gew%]	29

Die Verluste lassen sich auf das verlustbehaftete Zerkleinern, das Vorselektieren der Batterien, die am Rückstand haftende Auslaugeflüssigkeit, den in Lösung gehenden Elektrolyt und auf die nur in geringer Konzentration vorhandenen Metalle, die in der Massenbilanz nicht berücksichtigt wurden, zurückführen.

Eine qualitative Analyse der Bestandteile der verwendeten LIB wurde mit einer ICP-OES Messung durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten, dass die Elemente, auf die der Fokus dieser Arbeit gelegt wurde, auch am häufigsten vorkamen. In Tabelle 5 sieht man die experimentell bestimmte, mittlere Zusammensetzung einer LIB.

Tabelle 5: Wertmetallzusammensetzung eines Lithiumionenakkus

	Al	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Li
Zusammensetzung Wertmetall [gew%]	13,4	13,7	4,8	0,5	0,1	0,7	2,4

3.2.4.2 Auslaugegeschwindigkeit der Elemente

In Abbildung 11 sieht man den Konzentrationsverlauf der Metalle in der Auslaugelösung.

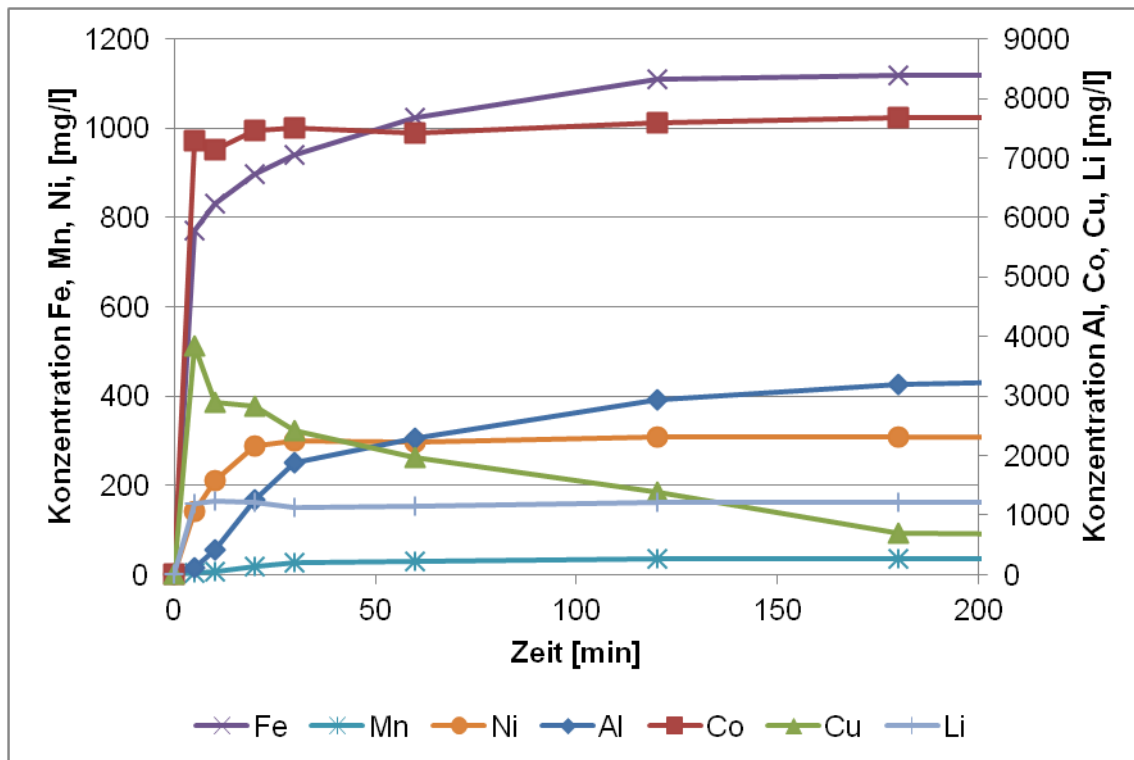
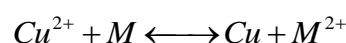


Abbildung 11: Wertmetallkonzentrationsverlauf bei der Säurelaugung;
5 [M] H₂SO₄ 3 [gew%] H₂O₂; Umgebungsdruck; T=50 [°C]; fl./fest=25

Die Metalle gingen unterschiedlich schnell in Lösung. Um die unterschiedlichen Auflösungszeiten vergleichen zu können, wurden Referenzzeiten verwendet. Als Referenzzeit wurde die Dauer, bis die Metalle zu 90 [%], 95 [%] und 99 [%] in Lösung sind, festgelegt. Es wurde angenommen, dass nach einer Auslaugezeit von zwei Tagen 100 [%] der Metalle in Lösung sind. In Tabelle 6 sind die Zeiten eingetragen, die benötigt wurden, um 90 [%], 95 [%] und 99 [%] des Wertmetalls aus der LIB auszulaugen. Lithium, Kobalt und Kupfer sind die Metalle, die am schnellsten in Lösung gehen. Bei der Verwendung von H₂SO₄ wirkte das ionogen gelöste Kupfer nach Abbau des H₂O₂ als Oxidationsmittel für die anderen Metalle und wurde im Laufe des Lösungsvorgangs wieder zu elementarem Kupfer reduziert (Formel 35, Abbildung 11). Aluminium und Mangan brauchten am längsten um in Lösung zu gehen.



Formel 35

Tabelle 6: Zeit bis zur 90,95,99 [%] Wertmetallauslaugung mit 5 [M] H₂SO₄ 3 [gew%] H₂O₂; Umgebungsdruck; T=50 [°C]; fl./fest=25

	Al	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Li
c_{90%} [min]	1091	5	5	63	1145	19	1
c_{95%} [min]	1265	13	5	102	1293	24	2
c_{99%} [min]	1405	72	5	787	1411	102	178

Dieses Lösungsverhalten konnte schematisch bei allen Versuchen, unabhängig von der Art der Säure, der Säurekonzentration, der Temperatur und der Verwendung von H₂O₂ als Additiv beobachtet werden.

3.2.4.3 Kinetik der Säurelaugung

Abbildung 12 zeigt die Konzentrationsverläufe von Kobalt und Lithium in der Auslaugelösung.

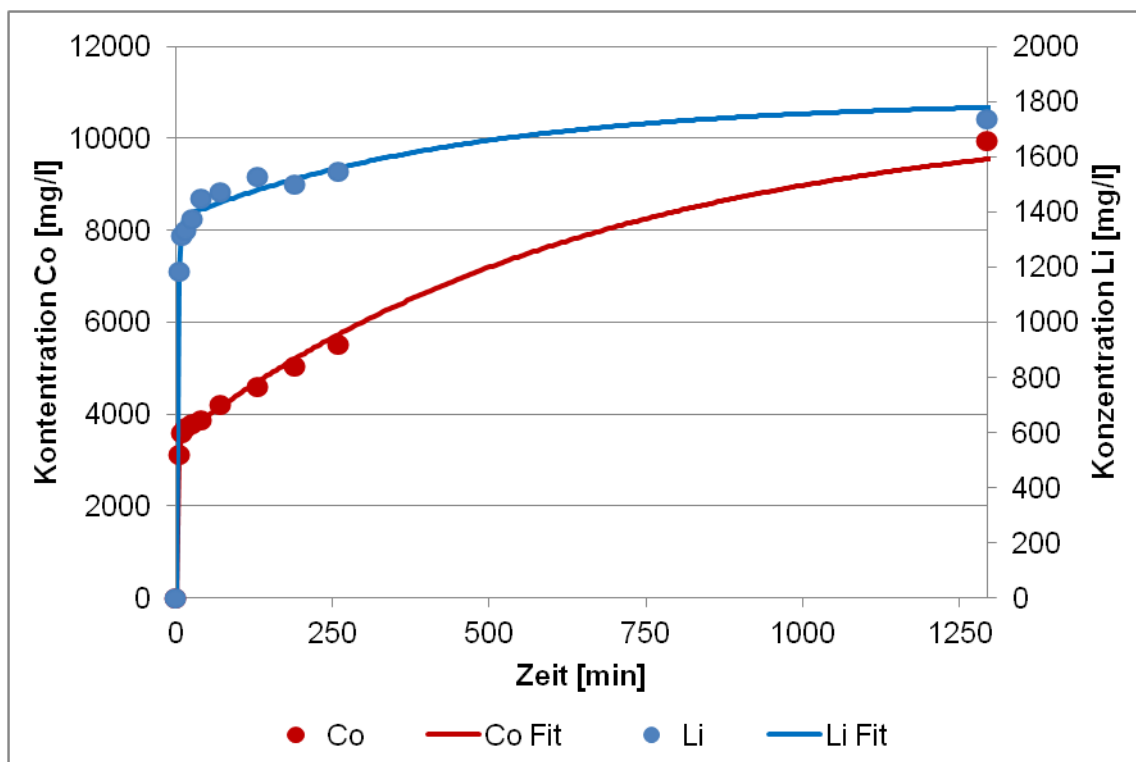


Abbildung 12: Kobalt und Lithiumkonzentrationsverlauf bei der Verwendung von 5 [M] H₂SO₄, Umgebungsdruck; T=50 [°C]; fl./fest=25

Wenn man den Verlauf der Konzentrationen betrachtet, erkennt man, dass am Beginn des Versuches die Konzentration sprunghaft ansteigt. Dies kann auf eine sehr schnell ablaufende Oberflächenreaktion zurückgeführt werden. In weiterer Folge kommt es zu einer durch den Stofftransport kontrollierten Zunahme der Konzentration des Metalls. Die Konzentrationszunahme kann mit folgender Gleichung beschreiben werden:

$$\frac{dc}{dt} = \beta * A * (c_{\max} - c)$$

Formel 36

Wobei c die Konzentration des Wertstoffes, t die Zeit, β der Stoffübergangskoeffizient, c_{\max} die maximale Wertstoffkonzentration, c_0 die Wertstoffkonzentration nach der Oberflächenreaktion und A die Stoffaustauschfläche ist. Nach der Integration nach Zeit und Konzentration erhält man Formel 37.

$$c = c_{\max} * (1 - e^{-\beta * A * t})$$

Formel 37

Die Oberflächenreaktion wird als Reaktion erster Ordnung mit sehr hoher Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (k) beschrieben. Nach der Integration kommt man zu folgendem kinetischen Modell:

$$c = c_0 * (1 - e^{-k * t})$$

Formel 38

Fügt man jetzt die beiden Ansätze für den parallelen Ablauf zu einer Gleichung zusammen erhält man:

$$c = (c_{\max} - c_0) * (1 - e^{-\beta * A * t}) + c_0 * (1 - e^{-k * t})$$

Formel 39

Bei dem in Abbildung 12 beschriebenen Versuch wurden folgende Parameter gewählt. Die Berechnung der spezifischen Oberfläche erfolgte nach Formel 40. Wobei r der Partikelradius, ρ die Partikeldichte, m die Masse des ausgelaugten Metalls und V_l das Volumen der Auslaugelösung ist. ($\rho=1,5$ [g/cm³], $d_p=200$ [μm], $m=3,07$ [g], $V_l=254,44$ [ml])

$$A = \frac{4 * r^2 * \pi * \frac{m}{\rho * \frac{4}{3} * \pi * r^3}}{V_l}$$

Formel 40

Im Anschluss wurde mit dem Programm Tablecurve ein Fit erstellt. Folgende Parameter konnten bei einer abgeschätzten spezifischen Stoffaustauschfläche von 241,5 [m²/m³] aus dem Konzentrationsverlauf berechnet werden (Tabelle 7).

Tabelle 7: Co und Li-Fit bei der Säurelaugung mit 5 [M] H₂SO₄; Umgebungsdruck; T=50 [°C]; fl./fest=25

	β [m/s]	k [1/s]	c _{max} [mg/l]	c ₀ [mg/l]
Co Fit	1,03E-07	7,69E-03	10575	3443
Li Fit	1,51E-07	6,30E-03	1804	1372

Die Stoffübergangskoeffizienten (β), die aus den Fits bestimmt wurden, liegen in der für diese Vorgänge üblichen Größenordnung.

3.2.4.4 Einfluss von H₂O₂ auf die Lösungsgeschwindigkeit

Abbildung 13 zeigt den Einfluss von H₂O₂ auf den Säurelaugungsprozess.

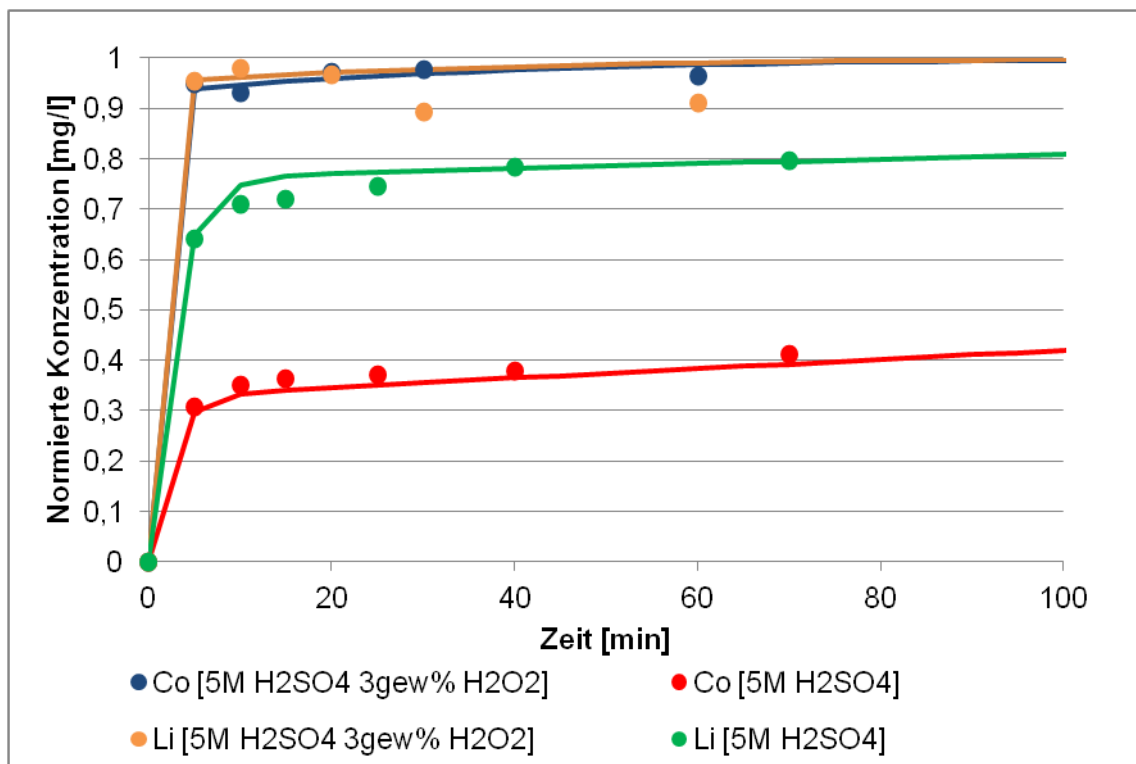


Abbildung 13: Normierte Wertmetallkonzentrationsverlauf bei der Verwendung von H₂O₂ als Additiv; Umgebungsdruck; T=50 [°C]; fl./fest=25

In Tabelle 8 sind die Zeiten eingetragen, die benötigt werden, um 90 [%], 95 [%] und 99 [%] des Wertmetalls aus der LIB auszulaugen. Durch die Verwendung von Wasserstoffperoxid wird die Zeit, um 95 [%] des Kobalts zu lösen um 1273 [min] vermindert. Bei Lithium wird sie um 397 [min] verkürzt.

Tabelle 8: Vergleich der Zeit bis zur 90,95,99 [%] Wertmetallauslaugung bei der Verwendung von H₂O₂ als Additiv; Umgebungsdruck; T=50 [°C]; fl./fest=25

	Co 5 [M] H ₂ SO ₄ 3 [gew%] H ₂ O ₂	Li 5 [M] H ₂ SO ₄ 3 [gew%] H ₂ O ₂	Co 5 [M] H ₂ SO ₄	Li 5 [M] H ₂ SO ₄
c_{90%} [min]	5	2	1277	399
c_{95%} [min]	13	3	1741	715
c_{99%} [min]	72	59	2818	1451

In Abbildung 14 sieht man die normierten Konzentrationsverläufe von Kobalt und Lithium bei unterschiedlicher Wasserstoffperoxid-Konzentration. Bei einem Versuch wurde die Konzentration von Wasserstoffperoxid so gewählt, dass jedes Metallatom mit Wasserstoffperoxid oxidiert werden kann (äquimolar). Im zweiten Experiment wurde ein 7-facher Überschuss an Wasserstoffperoxid verwendet.

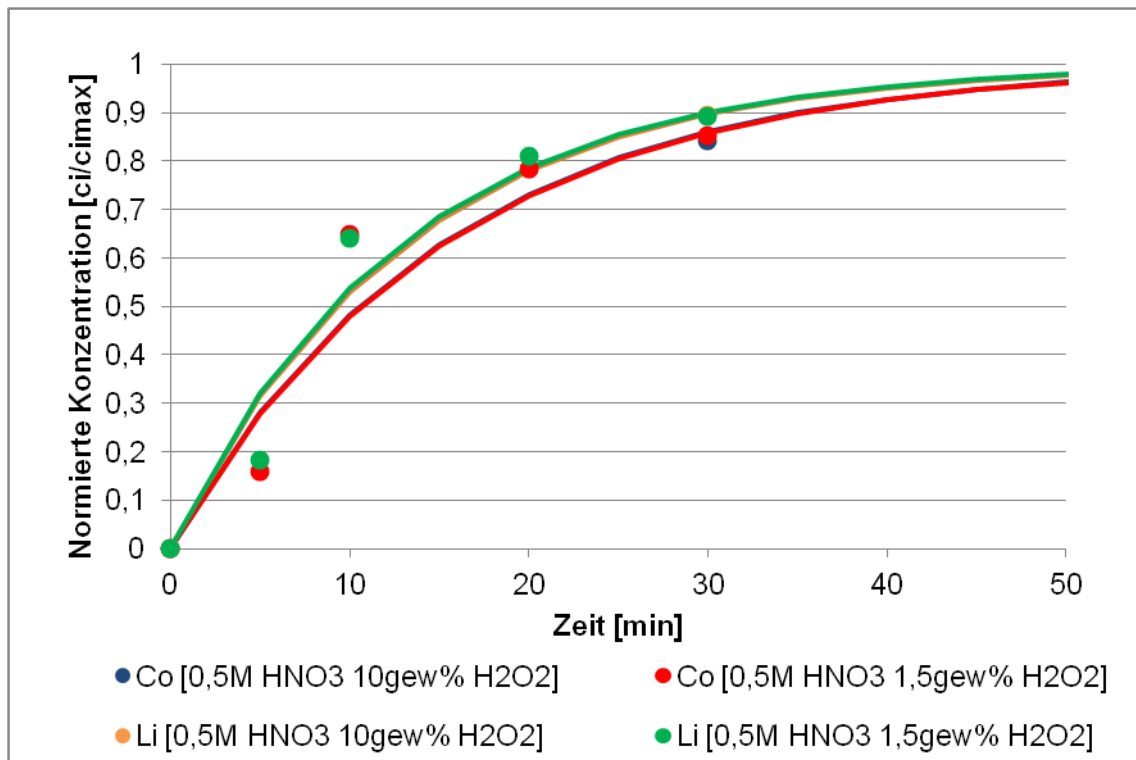


Abbildung 14: Normierte Wertmetallkonzentrationsverlauf bei der Verwendung von H₂O₂ äquimolar und im Überschuss; Umgebungsdruck; T=50 [°C]; fl./fest.=25

Eine Verwendung von H₂O₂ im Überschuss beschleunigt den Lösungsvorgang nicht.

H₂O₂ konnte ab einer Säurekonzentrationen unter 0,1 [M H₃O⁺] pro Liter nicht verwendet werden, da es zu einem plötzlichen Zerfall des H₂O₂ kam.

3.2.4.5 Vergleich von H₂SO₂ und HNO₃

In Abbildung 15 sieht man die normierten Konzentrationsverläufe von Kobalt und Lithium beim Vergleich von HNO₃ und H₂SO₄ als Leachreagenz.

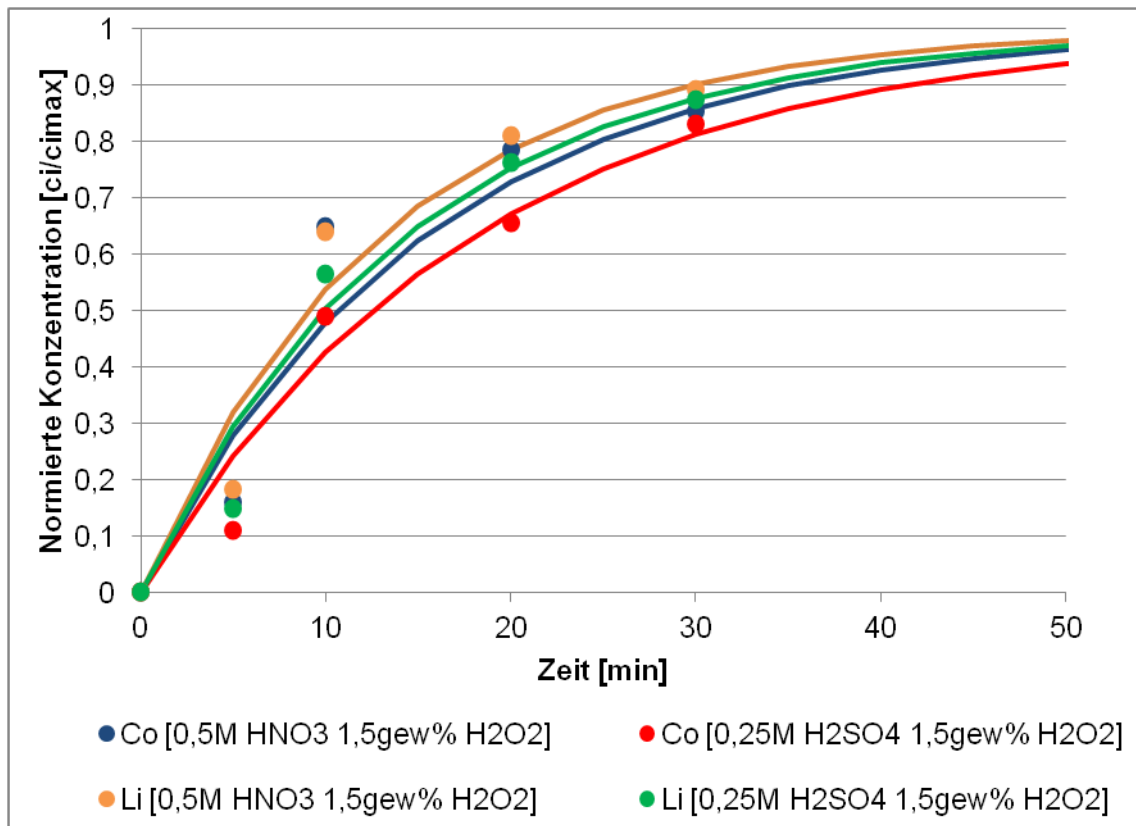


Abbildung 15: Normierte Wertmetallkonzentrationsverlauf bei der Verwendung von H₂SO₄ oder HNO₃; Umgebungsdruck; T=50 [°C]; fl./fest=25

In Tabelle 9 sind die Zeiten eingetragen, die benötigt werden, um 90 [%], 95 [%] und 99 [%] des Wertmetalls aus der LIB auszulaugen. Bei der Verwendung von HNO₃ läuft die Auslaugung schneller ab, da zusätzlich die oxidative Wirkung von NO³⁻ genutzt wird (siehe elektrochemische Spannungsreihe Tabelle 1). Bei der Verwendung von HNO₃ wird die Zeit, um 95 [%] des Kobalts zu lösen, um 6 [min] vermindert. Bei Lithium wird sie um 18 [min] verkürzt.

Tabelle 9: Vergleich der Zeit bis zur 90,95,99 [%] Wertmetallauslaugung bei der Verwendung von H₂SO₄ oder HNO₃; Umgebungsdruck; T=50 [°C]; fl./fest=25

	Co 0,25 [M] H ₂ SO ₄ 1,5 [gew%] H ₂ O ₂	Li 0,25 [M] H ₂ SO ₄ 1,5 [gew%] H ₂ O ₂	Co 0,5 [M] HNO ₃ 1,5 [gew%] H ₂ O ₂	Li 0,5 [M] HNO ₃ 1,5 [gew%] H ₂ O ₂
c_{90%} [min]	35	30	29	12
c_{95%} [min]	46	39	41	22
c_{99%} [min]	71	60	70	45

3.2.4.6 Einfluss der Säurekonzentration auf die Lösungsgeschwindigkeit

In Abbildung 16 sieht man die normierten Wertmetallkonzentrationsverläufe beim Vergleich von Säurekonzentrationen.

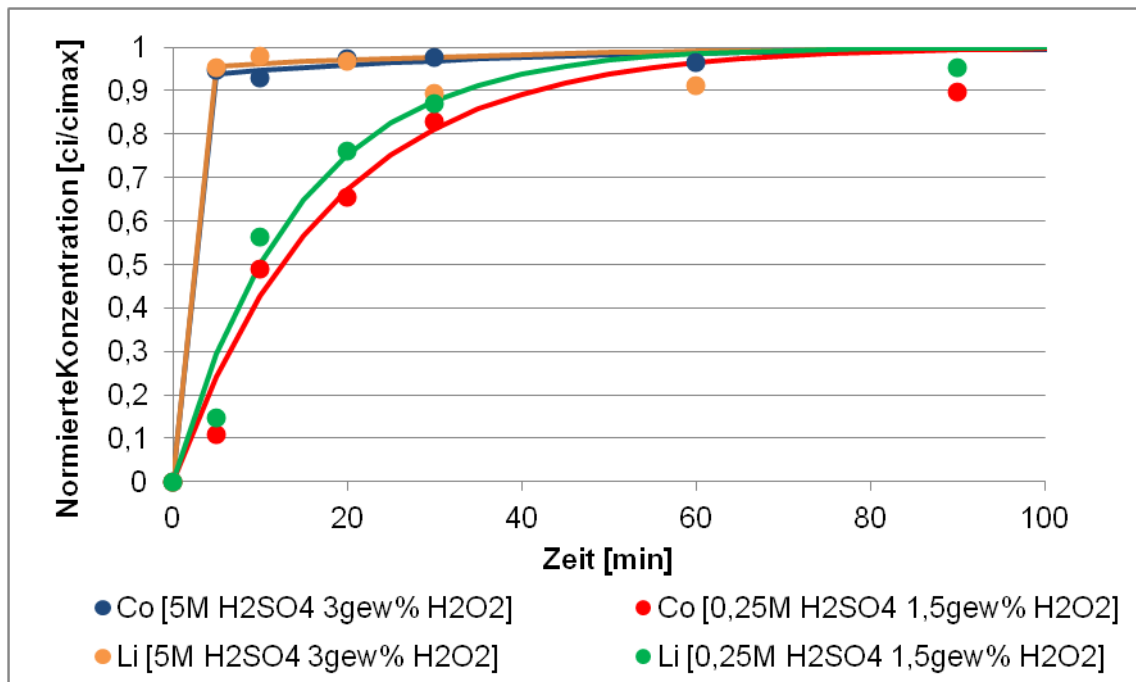


Abbildung 16: Normierte Wertmetallkonzentrationsverlauf bei unterschiedlicher H₂SO₄ Konzentration; Umgebungsdruck; T=50 [°C]; fl./fest=25

Bei einer höheren Konzentration an H₃O⁺-Ionen läuft der Laugungsvorgang schneller ab (Tabelle 10). Mit 5 [M] H₂SO₄ wird die Zeit, um 95 [%] des Kobalts zu lösen, um 24 [min] vermindert. Bei Lithium wird sie um 10 [min] verkürzt.

Tabelle 10: Vergleich der Zeit bis zur 90,95,99 [%] Wertmetallauslaugung bei unterschiedlichen H₂SO₄ Konzentrationen; Umgebungsdruck; T=50 [°C]; fl./fest=25

	Co 5 [M] H ₂ SO ₄ 3 [gew%] H ₂ O ₂	Li 5 [M] H ₂ SO ₄ 3 [gew%] H ₂ O ₂	Co 0,25 [M] H ₂ SO ₄ 1,5 [gew%] H ₂ O ₂	Li 0,25 [M] H ₂ SO ₄ 1,5 [gew%] H ₂ O ₂
c_{90%} [min]	5	2	29	12
c_{95%} [min]	13	3	41	22
c_{99%} [min]	72	59	70	45

3.2.4.7 Einfluss von der Temperatur auf die Lösungsgeschwindigkeit

In Abbildung 17 sieht man die normierten Konzentrationsverläufe bei Variation der Temperatur.

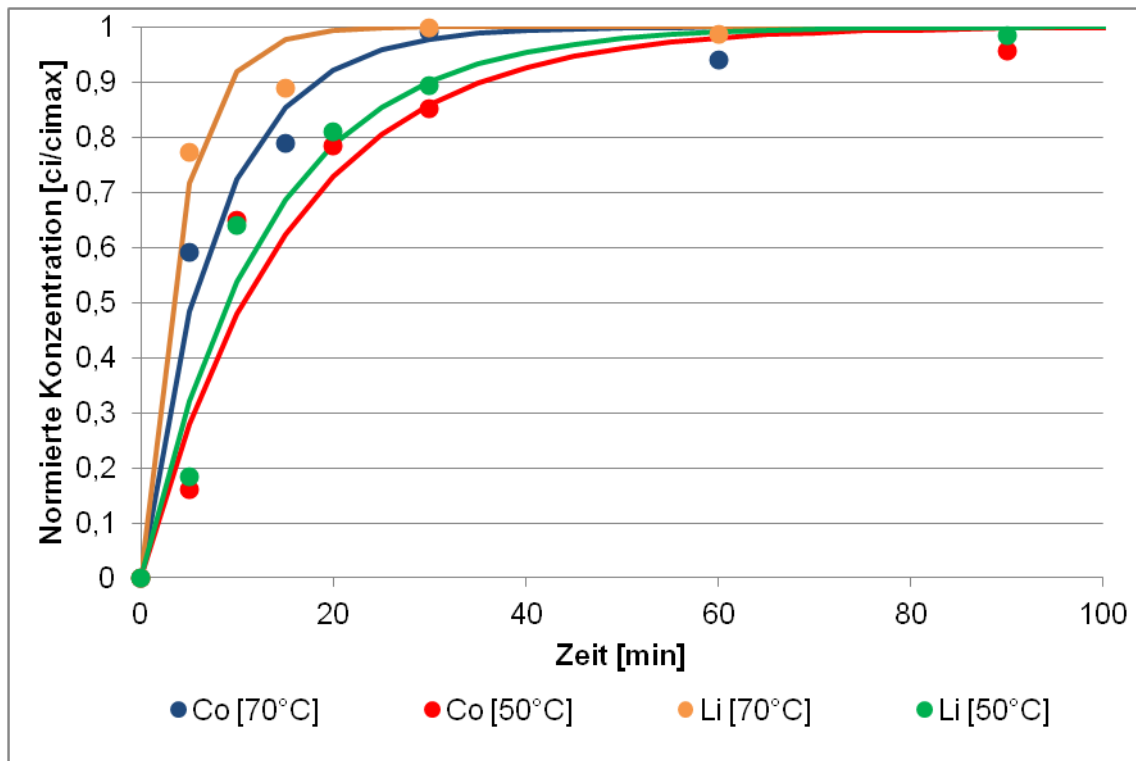


Abbildung 17: Normierte Wertmetallkonzentrationsverlauf bei der Verwendung von 0,5 [M] HNO₃ 1,5 [gew%] H₂O₂ und Variation der Temperatur; Umgebungsdruck; fl./fest=25

Bei Erhöhung der Temperatur läuft die Auslaugung des Wertmetalls schneller ab. Bei einer Temperaturerhöhung um 20 [°C] wird die Zeit, um 95 [%] des Kobalts zu lösen, um 17 [min] vermindert. Bei Lithium wird sie um 21 [min] verkürzt (Tabelle 11).

Tabelle 11: Vergleich der Zeit bis zur 90,95,99 [%] Wertmetallauslaugung bei unterschiedlichen Temperaturen; 0,5 [M] HNO₃ 1,5 [gew%] H₂O₂; Umgebungsdruck; fl./fest=25

	Co 70 [°C]	Li 70 [°C]	Co 50 [°C]	Li 50 [°C]
c_{90%} [min]	18	10	35	30
c_{95%} [min]	24	14	46	39
c_{99%} [min]	36	21	71	60

Die Arrhenius-Gleichung (Formel 41) beschreibt die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (k) in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur (T). R ist die allgemeine Gaskonstante. A und Es sind empirische Konstanten. Es ist die arrheniussche Aktivierungsenergie. A wird als Aktionskonstante, Frequenzfaktor, Häufigkeitsfaktor oder präexponentieller Faktor

bezeichnet und besitzt dieselbe Dimension wie k . Bei einer Aktivierungsenergie von 10-20 [kJ/mol] geht man von einer stofftransportkontrollierten Reaktion aus. Reaktionen, die durch die chemische Reaktion kontrolliert werden, haben Aktivierungsenergien von 50-200 [kJ/mol].^[20]

$$k = A * e^{\frac{-E_a}{R*T}}$$

Formel 41

Tabelle 12 zeigt die Arrheniusparameter bei einer Säureauslaugung mit 0,5 [M] HNO₃ 1,5 [gew%] H₂O₂. Man erkennt bei der Betrachtung der Aktivierungsenergien, dass die Laugung von Kobalt durch den Stofftransport und die chemische Reaktion beeinflusst wird. Das Lösen von Lithium wird durch die chemische Reaktion kontrolliert.

Tabelle 12: Arrheniusparameter bei einer Säureauslaugung mit 0,5 [M] HNO₃ 1,5 [gew%] H₂O₂, Umgebungsdruck;

	k₁ 50°C [1/s]	k₂ 70°C [1/s]	E_a [kJ/mol]	A [1/s]
Kobalt	1,09E-03	2,10E-03	30,32	83
Lithium	1,29E-03	3,67E-03	48,34	83929

3.2.4.8 Zweistufige Säurelaugung

Die zweite Säurelaugung dient zum Lösen des Kupfers aus dem LIB-Schrott, wenn Schwefelsäure bei der ersten Auslaugung verwendet wurde. In Tabelle 13 ist zu erkennen, dass bei der zweiten Auslaugung 811 [mg] Kupfer in Lösung gehen. Durch die zusammen mit dem Kupfer ausgelaugten Fremdionen ist eine weitere Aufbereitung der wässrigen Lösung notwendig.

Tabelle 13: Metallmasse bei der zweistufigen Wertmetallauslaugung; T=50 [°C]; Umgebungsdruck; fl./fest=25

	Al [mg]	Co [mg]	Cu [mg]	Fe [mg]	Li [mg]
1 Auslaugung [5M H2SO4]	2193,0	2387,2	0,6	56,8	426,5
2 Auslaugung [1M HNO3]	216,2	77,4	811,0	33,7	9,0

3.3 Fällung der trivalenten Metallionen Fe^{3+} und Al^{3+}

In diesem Kapitel werden die wissenschaftlichen Grundlagen und die Methoden zur Abtrennung von Fe^{3+} und Al^{3+} aus wässrigen Lösungen behandelt.

3.3.1 Methode

In Abbildung 18 sieht man die Methode zur Fällung von Eisenionen und Aluminiumionen. Bei der durch die Säurelaugung gewonnenen Lösung wird mittels LiOH zuerst der pH-Wert von 3,5 eingestellt, um das Eisen zu fällen. Eisen liegt nach dem Lösungsvorgang als Fe^{2+} vor. H_2O_2 wird zur Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} verwendet. Wenn das Eisenhydroxid sedimentiert und abgeschieden ist, wird der pH-Wert auf 4,9 erhöht, um das Aluminium als Aluminiumhydroxyd zu fällen und abzutrennen. LiOH wird als Fällungsreagenz verwendet, um keine Fremdionen in das System einzutragen. Mit dieser Vorgangsweise werden die trivalenten Metallionen Fe^{3+} und Al^{3+} als Hydroxid gefällt. Alle anderen Wertmetalle bleiben als Ionen gelöst.

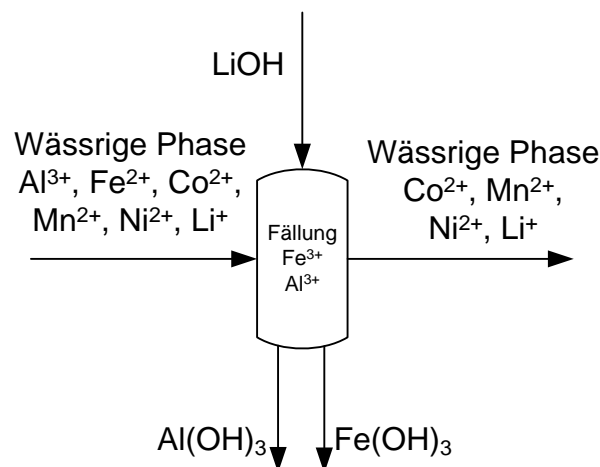


Abbildung 18: Methode zur Fällung von Eisenionen und Aluminiumionen

3.3.2 Versuchsaufbau

In Abbildung 19 sieht man den Versuchsaufbau für die Fällung von Eisen und Aluminium. Die zu fällende Substanz wird gemeinsam mit einem Rührfisch in den Becher (2) gegeben. Durch den Magnetrührer (3) erfolgt eine Durchmischung des Fällungsmittels und der Lösung, die die Ionen enthält. Der pH-Wert wird mit einer pH-Elektrode (4) gemessen. Das Fällungsreagenz wird in einem Vorlagebehälter (1) gelagert und über die Leitung (5) zudosiert.

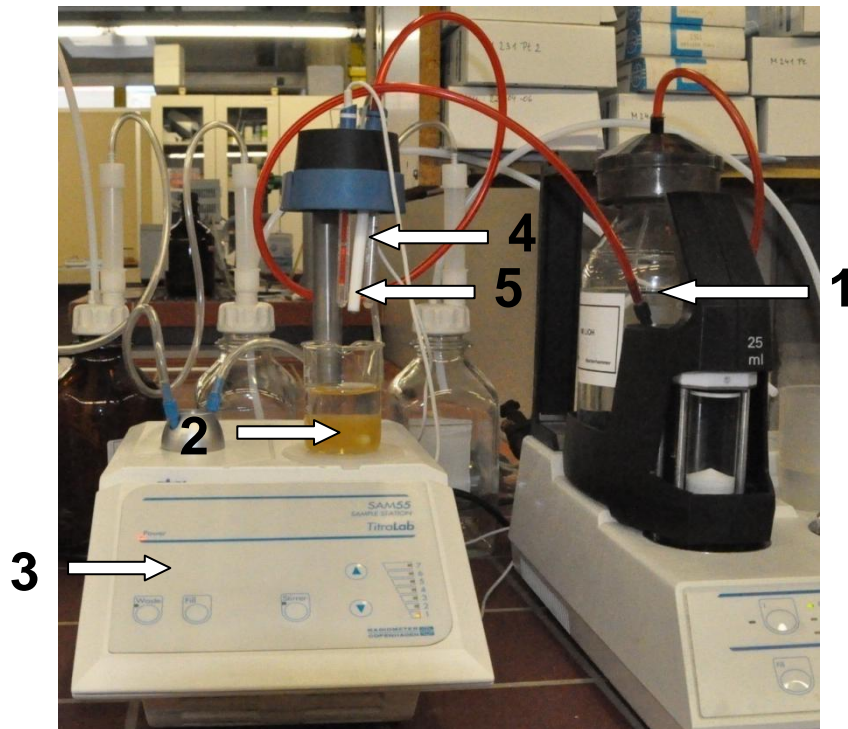


Abbildung 19: Versuchsaufbau bei der Fällung von Fe und Al

3.3.3 Versuchsmatrix

Bei der ersten Versuchsreihe wurden aus 5 [ml] einer Lösung aus der Säurelaugung (5 [M] H_2SO_4) mit 1 [M] LiOH die Metalle (Al, Co, Cu, Fe, Mn, Ni) gefällt. Proben wurden bei den pH-Werten von 0,43, 3,5, 4,9, 10, und 11,7 genommen.

Bei der zweiten Versuchsreihe wurde eine wässrige Lösung mit Fe^{2+} bei den pH-Werten von 3,5 und 5,4 mit Luft für 20 [h] begast.

Bei der dritten Versuchsreihe wurde einer wässrigen Lösung mit Fe^{2+} bei einem pH-Wert von 3,5 Wasserstoffperoxid ($V_{35[\text{gew\%}]\text{H}_2\text{O}_2}/V_{\text{Lösung}} = 1$) zugegeben.

Bei der vierten Versuchsreihe wurden aus 5 [ml] einer Lösung aus der Säurelaugung (5 [M] H_2SO_4) mit 5 [ml] H_2O_2 und 1 [M] LiOH die Metalle (Al, Co, Cu, Fe, Mn, Ni) gefällt. Proben wurden bei den pH-Werten von 0,43, 3,5, 4,9, 10, und 11,7 genommen.

3.3.4 Ergebnisse

In Abbildung 20 ist der Konzentrationsverlauf von den Metallen während der Hydroxidfällung dargestellt.

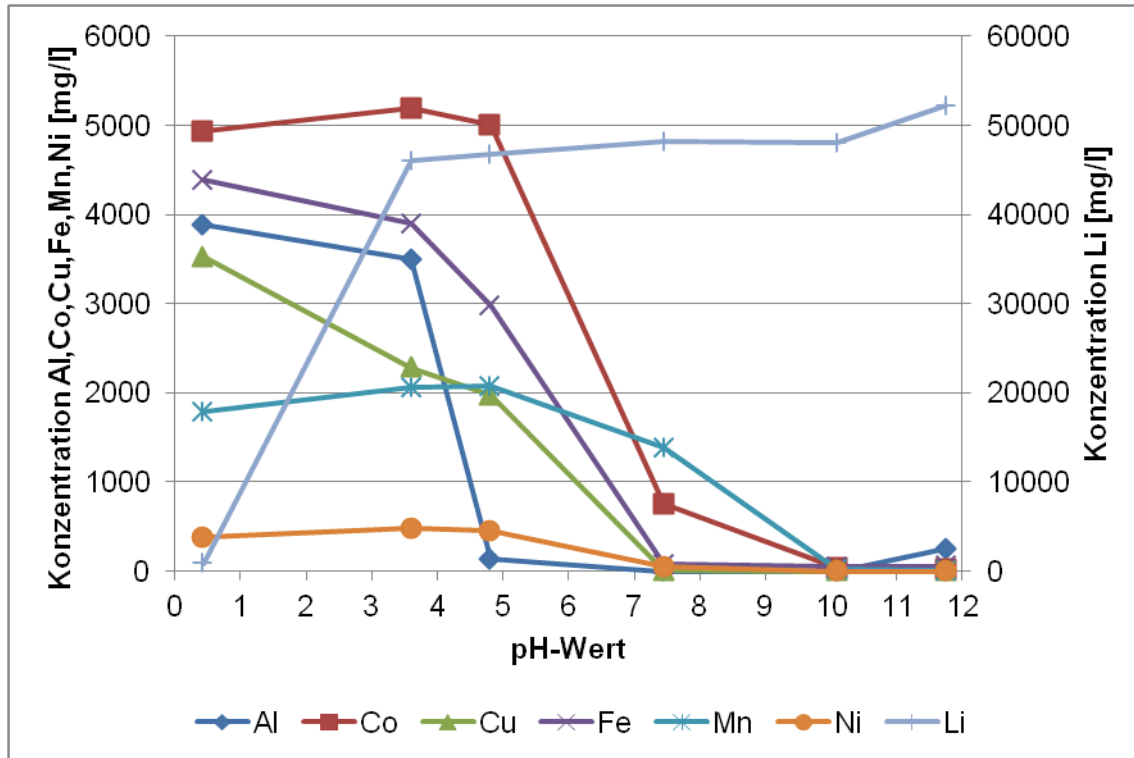
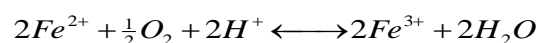
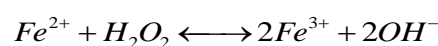


Abbildung 20: Wertmetallkonzentrationsverlauf bei der Hydroxidfällung mit 1 [M] LiOH; Umgebungsdruck; T=50 [°C]; fl./fest=25

Man erkennt, dass die selektive Abscheidung von Fe^{2+} und Al^{3+} mit diesen Versuchsparametern nicht möglich war. Kupfer beginnt ab einem pH-Wert von 3,5 aus der Lösung auszufallen. Spätere Versuche zeigten, dass Kupfer bei längeren Verweilzeiten an den Messpunkten wieder in Lösung geht. Dies ist auf die Bildung basischer Salze zurückzuführen. Eisen liegt als Fe^{2+} in der Lösung vor und müsste zu Fe^{3+} oxidiert werden, um bei den pH-Werten von 3,5 auszufallen. Fe^{2+} kann mit Luftsauerstoff (Formel 42) oder Wasserstoffperoxid (Formel 43) zu Fe^{3+} oxidiert werden.



Formel 42



Formel 43

Um Fe^{2+} zu Fe^{3+} zu oxidieren, wurde eine wässrige Lösung mit Fe^{2+} bei den pH-Werten von 3,5 und 5,4 mit Luft begast. Nach einer Versuchsdauer von 20 [h] konnte keine Konzentrationsänderung des Eisens gemessen werden (Tabelle 14).

Um Fe^{2+} aus einer wässrigen Lösung bei einem pH-Wert von 3,5 zu fällen wurde H_2O_2 zugegeben. 96,6 [%] des Eisens konnten so abgeschieden werden (Tabelle 14).

Tabelle 14: Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} ; $T=20$ [°C]; Umgebungsdruck

$c_{\text{ausg}} \text{Fe}^{2+}$ [mg/l]	Gefälltes Fe [%]	Ausgangs- lösung	Fällungs- mittel	pH-Wert	Begasung mit Luft [h]	$V_{35[\text{gew\%}]\text{H}_2\text{O}_2}/$ $V_{\text{Lösung}}$
4100	0	1 [M] H_2SO_4	1 [M] LiOH	3,5	20	0
4100	0	1 [M] H_2SO_4	1 [M] LiOH	5,4	20	0
4100	96,6	1 [M] H_2SO_4	1 [M] LiOH	3,5	0	1

In Tabelle 15 sieht man die Konzentration von Eisen und Aluminium bei der Hydroxidfällung. Mit 1 [M] LiOH wurde der pH-Wert eingestellt. Bei der Verwendung von H_2O_2 und einem pH-Wert von 3,5 verblieben 24 [mg/l] Eisen in der Lösung. Aluminium konnte bei einem pH-Wert von 4,9 nicht mehr nachgewiesen werden.

Tabelle 15: Wertmetallkonzentration bei der Hydroxidfällung mit 1 [M] LiOH; mit und ohne H_2O_2 ; Umgebungsdruck; $T=50$ [°C]; fl./fest=25

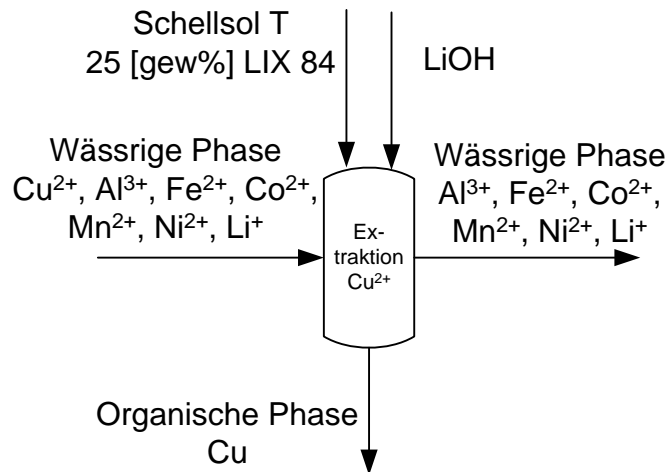
	$c_{\text{pH } 0,43}$ [mg/l]	Gefällt bei pH 3,5 [%]	Gefällt bei pH 4,9 [%]
Fe ohne H2O2	4382	11,2	31,9
Fe mit H2O2	4382	93,6	97,4
Al ohne H2O2	3884	10	96,4
Al mit H2O2	3884	9,4	100

3.4 Extraktion und Strippen von Cu^{2+} [18]

In diesem Kapitel werden die Methoden und die Ergebnisse bei der extraktiven Abtrennung von Cu^{2+} aus wässrigen Lösungen behandelt.

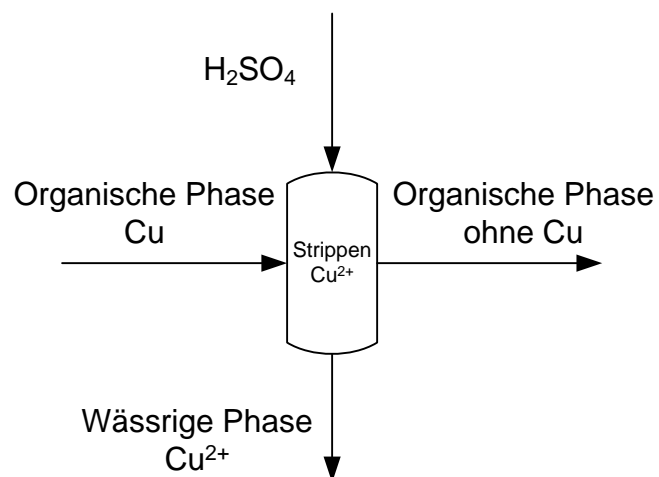
3.4.1 Methode zur Extraktion von Cu^{2+}

In Abbildung 21 sieht man die Methode zur Extraktion von Cu^{2+} . Mit LiOH wird der pH-Wert der wässrigen Lösung nach der Säurelaugung eingestellt. Die organische Phase setzt sich aus Shellsol T (Lösungsmittel) mit 25 [gew%] LIX 84 (Extraktionsmittel) zusammen. Beide Phasen wurden in einem Schütteltrichter (Abbildung 23) intensiv in Kontakt gebracht. Bei einer Temperatur von 20 [°C] und Umgebungsdruck wird das Cu^{2+} aus der wässrigen Phase extrahiert und in der organischen Phase angereichert.

Abbildung 21: Methode zur Extraktion von Cu^{2+}

3.4.2 Methode zum Strippen von Cu^{2+}

In Abbildung 22 sieht man die Methode zum Strippen von Cu^{2+} . Die organische Phase aus der Extraktion von Cu^{2+} wird mit H_2SO_4 intensiv in Kontakt gebracht. Durch die hohe Konzentration von H_3O^+ wird aufgrund des Gleichgewichts (Formel 32) das Cu^{2+} aus der organischen Phase extrahiert und in der wässrigen Phase angereichert. Dieser Versuch wurde bei einer Temperatur von 20 [°C] und Umgebungsdruck durchgeführt.

Abbildung 22: Methode zum Strippen von Cu^{2+}

3.4.3 Versuchsaufbau

In Abbildung 23 sieht man den Versuchsaufbau zur Extraktion und zum Strippen von Cu^{2+} . Dazu wird ein Schütteltrichter (Scheidetrichter) verwendet. Über einen Thermostat (1) wird die Temperatur eingestellt. Nach Beendigung dieses Vorgangs sammelt sich die schwere Phase (3) unten und die leichte Phase (2) oben. Die beiden Phasen können getrennt voneinander abgezogen werden.

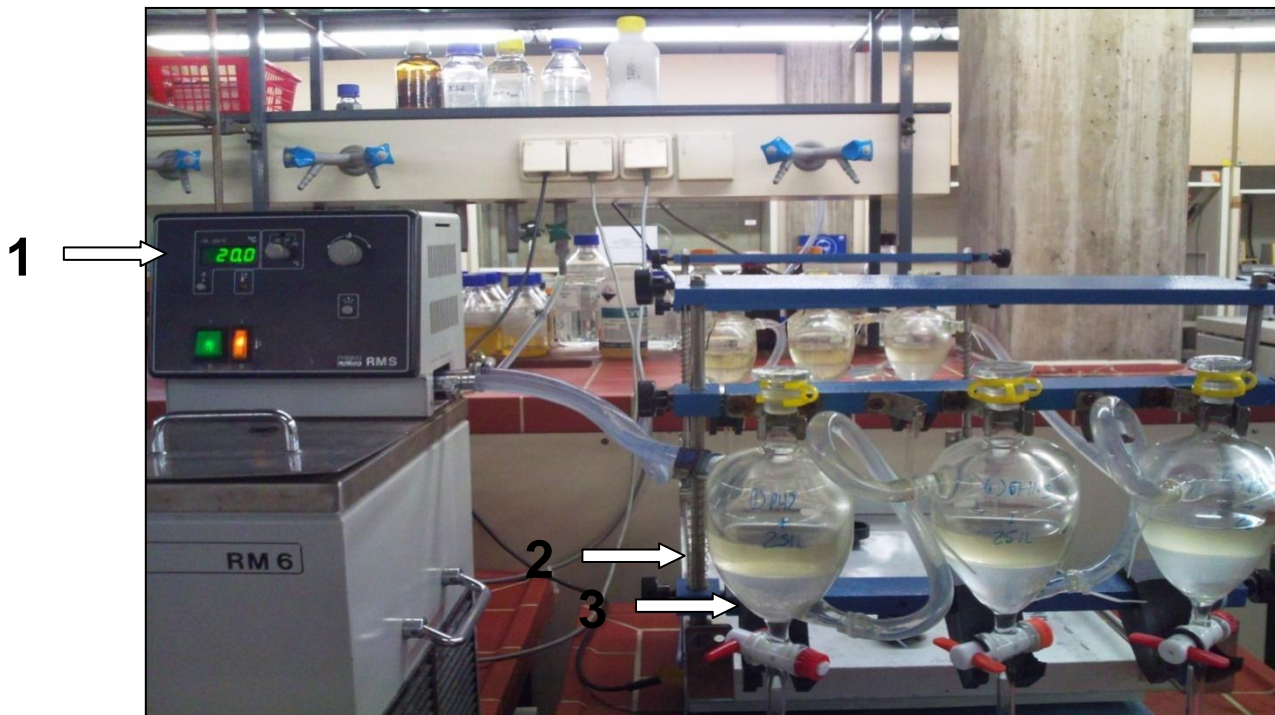


Abbildung 23: Versuchsaufbau Schütteltrichter ^[18]

3.4.4 Versuchsmatrix

In diesem Kapitel werden die Versuchsparameter aller für die Extraktion von Cu^{2+} durchgeführten Versuche dargestellt (Tabelle 16).

Tabelle 16: Versuchsmatrix bei der Extraktion von Kupfer

Extraktionsmittel	Strippphase	pH-Wert Feedphase	$V_{\text{wäs}}/V_{\text{org}}$ Extraktion [ml/ml]	$V_{\text{wäs}}/V_{\text{org}}$ Strippen [ml/ml]	T [°C]
25 [gew%] LIX 84 in SST	1 [M] H_2SO_4	5,11	2	1	20
25 [gew%] LIX 84 in SST	1 [M] H_2SO_4	5,11	1	1	20
25 [gew%] LIX 84 in SST	1 [M] H_2SO_4	5,11	0,5	1	20
25 [gew%] LIX 84 in SST	1 [M] H_2SO_4	0,3	1	1	20
25 [gew%] LIX 84 in SST	1 [M] H_2SO_4	2	1	1	20
25 [gew%] LIX 84 in SST	1 [M] H_2SO_4	1,5	1	1	20
25 [gew%] LIX 84 in SST	5 [M] H_2SO_4	2	1	1	20

3.4.5 Ergebnisse

Die Berechnung der Selektivität für Kupfer erfolgt nach Formel 44. $C_{\text{Stripp}(\text{Cu})}$ ist die molare Konzentration des Kupfers in der Strippphase und $C_{\text{Stripp}(\text{M})}$ die molare Referenzkonzentration eines Metalls in der Strippphase. $C_{\text{Feed}(\text{Cu})}$ ist die molare Konzentration des Kupfers in der Feedphase und $C_{\text{Feed}(\text{M})}$ die molare Referenzkonzentration eines Metalls in der Feedphase.

$$\text{Selektivität} = \frac{\frac{C_{\text{Stripp}(\text{Cu})}}{C_{\text{Stripp}(\text{M})}}}{\frac{C_{\text{Feed}(\text{Cu})}}{C_{\text{Feed}(\text{M})}}}$$

Formel 44

In Tabelle 17 sind die Selektivitäten der Extraktion von Kupfer aus einer synthetischen Lösung mit Kobalt Kupfer und Lithium eingetragen. Als Extraktionsmittel wurde 25 [gew%] LIX 84 gelöst in SST eingesetzt. Gestrippt wurde mit 1 [M] H_2SO_4 . Bei einem Phasenverhältnis $V_{\text{org}}/V_{\text{wäs}} = 2$ (Extraktion) konnten die größten Selektivitäten erreicht und 99,7 [%] des Kupfer extrahiert werden. Beim Strippen mit 1 [M] H_2SO_4 konnte das Extraktionsmittel nicht völlig regeneriert werden.

Tabelle 17: Selektivität für die Extraktion und das Strippen von Cu^{2+} ; $T=20$ [°C]; Umgebungsdruck; Feedph-Wert = 5,15

Element	Co			Li		
Selektivität [mol/mol]	53,2	27	22,8	60,4	31	31,1
Gleichgewichts-pH	2,25	2,2	2,16	2,25	2,2	2,16
$V_{\text{org}}/V_{\text{wäs}}$ Extraktion [I/I]	2	1	0,5	2	1	0,5
$V_{\text{wäs}}/V_{\text{org}}$ Strippen [I/I]	1	1	1	1	1	1

In Tabelle 18 sind die Ergebnisse eines Extraktionsversuches von Kupfer aus einer wässrigen Lösung aus einem Säurelaugungsversuch (0,5 [M] HNO_3) angeführt. Mit 1 [M] LiOH wurde der pH-Wert auf 2 eingestellt. Als Extraktionsmittel wurde 25 [gew%] LIX gelöst in SST verwendet. Nach der Extraktion stellte sich ein Gleichgewichts-pH-Wert von 1,4 in der wässrigen Phase ein. Gestrippt wurde mit 5 [M] H_2SO_4 .

Tabelle 17 und Tabelle 18 zeigen, dass eine Extraktion vor und nach dem Fällen von Eisen und Aluminium möglich ist.

Tabelle 18: Konzentrationen und Selektivität bei der Extraktion und Strippen von Cu^{2+} ; $T=20$ [°C]; Umgebungsdruck; $f_i/f_l=1$; Gleichgew.ph-Wert = 1,4

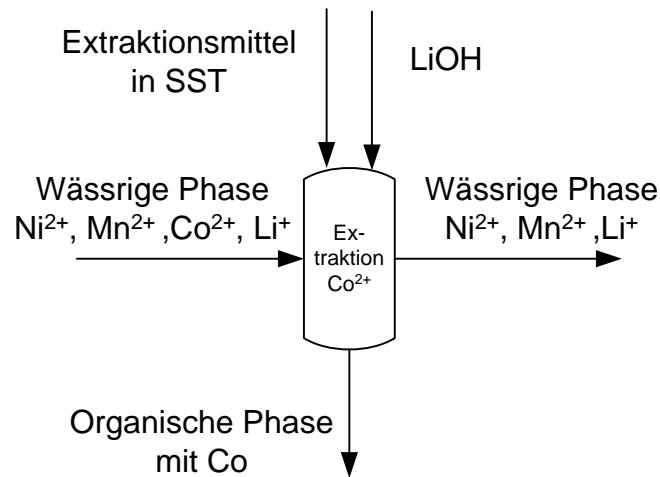
Element	Al	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Li
C_{Feed} [mg/l]	4920,0	4430,0	1460,0	3581,0	260,9	225,7	2358,0
C_{Raffinat} [mg/l]	4793	4490	22,5	3515,5	263,4	228,2	2420
C_{Stripp} [mg/l]	46,8	57,3	1400,0	81,1	5,6	4,3	50,7
Selektivität [mol/mol]	101,3	74,3	1,0	42,3	44,9	50,3	44,6

3.5 Extraktion und Strippen von Co^{2+}

In diesem Kapitel werden die Grundlagen und die Methoden zur Abtrennung von Co^{2+} behandelt.

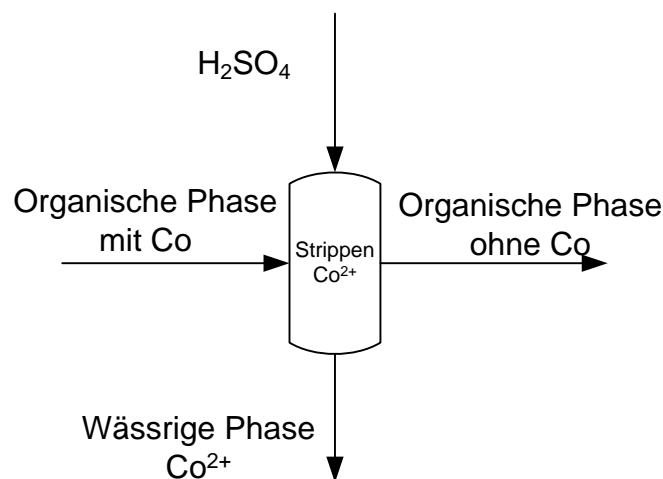
3.5.1 Methode zu Extraktion von Co^{2+} [9]

In Abbildung 24 sieht man die Methode zur Extraktion von Co^{2+} . Mit LiOH wird der pH-Wert der wässrigen Lösung nach der Fällung von Fe^{3+} und Al^{3+} eingestellt. Die organische Phase setzt sich aus Cyanex 272 oder DEHPA (Extraktionsmittel) in Shellsol T (Lösungsmittel) zusammen. Beide Phasen werden intensiv in Kontakt gebracht. Bei einer Temperatur von 20 [°C] und Umgebungsdruck wird Co^{2+} aus der wässrigen Phase extrahiert und in der organischen Phase angereichert.

Abbildung 24: Methode zur Extraktion von Co^{2+}

3.5.2 Methode zum Strippen von Co^{2+} [9]

In Abbildung 25 sieht man die Methode zum Strippen von Co^{2+} . Die organische Phase aus der Extraktion von Co^{2+} wird mit H_2SO_4 intensiv in Kontakt gebracht. Durch die hohe Konzentration von H_3O^+ wird aufgrund des Gleichgewichts das Co^{2+} aus der organischen Phase extrahiert und in der wässrigen Phase angereichert. Dieser Prozess läuft bei einer Temperatur von 20 [°C] und Umgebungsdruck ab.

Abbildung 25: Methode zum Strippen von Co^{2+}

3.5.3 Versuchsmatrix

In diesem Kapitel werden die Versuchsparameter aller bei der Extraktion von Cu^{2+} durchgeführten Versuche dargestellt (Tabelle 19).

Tabelle 19: Versuchsmatrix bei der Extraktion und dem Strippen von Co

Extraktionsmittel	Strippphase	pH-Wert Feedphase	$V_{\text{wäs}}/V_{\text{org}}$ Extraktion [ml/ml]	$V_{\text{wäs}}/V_{\text{org}}$ Strippen [ml/ml]	T [°C]
0,5 [M] Cyanex 272 in SST	1 [M] H_2SO_4	5,50	1	1	20
0,5 [M] Cyanex 272 in SST	1 [M] H_2SO_4	5,50	0,5	1	20
0,5 [M] Cyanex 272 in SST	1 [M] H_2SO_4	5,50	0,3	1	20
35 [gew%] DEHPA in SST	1 [M] H_2SO_4	5,50	1	1	20
35 [gew%] DEHPA in SST	1 [M] H_2SO_4	5,50	0,5	1	20
35 [gew%] DEHPA in SST	1 [M] H_2SO_4	5,50	0,3	1	20

3.5.4 Ergebnisse

Der pH-Wert konnte während der Versuche im Schütteltrichter nicht reguliert werden. Bei einem AusgangspH-Wert vom Feed von 5,5, 20 [°C], Umgebungsdruck und einem fl/fl-Verhältnis von 1 konnte ein Gleichgewichts-pH-Wert von 3 erreicht werden. Bei diesen Versuchsparametern konnten Co nicht selektiv extrahiert werden.

3.6 Analytik

3.6.1 Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) ^[18]

Um die Konzentrationen der Wertmetalle in den wässrigen Phasen zu bestimmen, wurde die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) verwendet (Abbildung 26). Es wurde ein Flammen-AAS der Firma Perkin Elmer (Modell 400 A) benutzt. Die in der Probe enthaltenen Ionen müssen in freie Atome überführt werden. Dazu verwendet man einen Flammenatomisator welcher mit Acetylen und Luft betrieben wird. Die Ionen werden dann mit der charakteristischen Wellenlänge von UV/VIS Licht einer Hohlkathodenlampe angeregt. Störende Strahlung wird durch einen Monochromator entfernt und das Messsignal wird mit einem sekundären Elektronenvervielfacher (Detektor) erfasst.

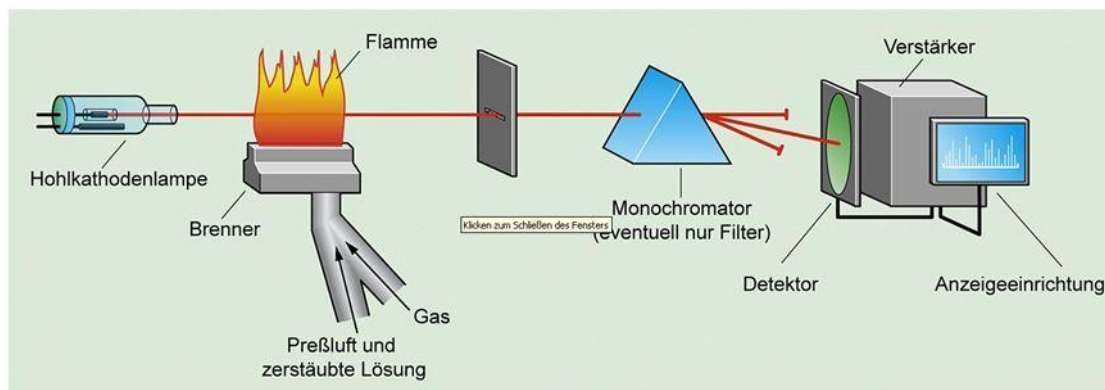


Abbildung 26: Schema eines AAS ^[19]

3.6.2 Messung pH-Wert ^[18]

Zur Messung des pH-Wertes wurde ein pH-Meter der Firma WTW verwendet. Als Messelektroden wurden Produkte der Firma PolyLite eingesetzt.

3.6.3 Dichtemessung (PAAR DMA 45) ^[18]

Das Funktionsprinzip des Dichtemessgerätes PAAR DMA 45 zur Bestimmung der Dichte von Flüssigkeiten ist die elektronische Messung der Schwingungsdauer. Aus der gemessenen Schwingungsdauer kann auf die Dichte rückgerechnet werden. Die zu messende Substanz wird in einen schwingfähigen, hohlen, u-förmig gebogenen, gläsernen Biegeschwinger eingefüllt. Dessen Eigenfrequenz wird von der Masse der Probe beeinflusst. Der Biegeschwinger wird auf elektronischem Weg zu einer ungedämpften Schwingung angeregt.

4 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war, das Recycling von Lithiumbatterien (LIB) im Labormaßstab zu untersuchen und einen Prozess zu entwickeln, um darin enthaltene Metalle rückzugewinnen.

Bei der mechanischen Bearbeitung wurden verschiedenen Typen von LIB zerkleinert und die nicht recyclebaren Bestandteile entfernt. Beim Öffnen der Batterie kam es zur Wärmeentwicklung und beim Abtrennen von Isolator und Separator kam es zum Wertmetallverlust, da dieser am Polymer haftete. Die Batteriemasse wurde dabei um 10-22 [%] reduziert.

Um die Reproduzierbarkeit der Experimente bei der Säurelaugung zu überprüfen, wurden nur Batterien der Firma Nokia (Typen BL-4C und BL-5C) verwendet. Es konnten die Metalle Fe, Al, Cu, Cu, Li, Mn und Ni nachgewiesen werden. Die LIB wurde mittels HNO_3 oder H_2SO_4 ausgelaugt. Bei der Verwendung von HNO_3 konnten alle Metalle unter der Entwicklung von Nitrosegasen aus der Batterie gelöst werden. Mit H_2SO_4 konnte Cu nicht in Lösung gebracht werden. Die Lösungsgeschwindigkeit erhöhte sich durch die Verwendung von H_2O_2 als Additiv, die Erhöhung der Temperatur und die Erhöhung der Konzentration der Säure.

Eisen wurde aus der wässrigen Lösung mittels Hydroxidfällung abgetrennt. H_2O_2 wurde verwendet um Fe^{2+} zu Fe^{3+} zu oxidieren. Der pH-Wert wurde mit LiOH eingestellt. Bei einem pH-Wert von 3,5 konnte 99 [%] des Eisens gefällt werden.

Aluminium wurde aus der wässrigen Lösung mittels Hydroxidfällung abgetrennt. Der pH-Wert wurde mittels LiOH auf einen Wert von 4,9 eingestellt. Es konnten 99,9 [%] des Aluminiums als Aluminiumhydroxid gefällt werden.

Zwei Varianten zur Kupferabtrennung wurden getestet. Bei der Verwendung von H_2SO_4 als Reagenz geht Kupfer zuerst in Lösung, wird auf Grund seiner oxidativen Wirkung im Verlauf des Vorgangs wieder elementar abgeschieden und verbleibt im Rückstand. Alle anderen Metalle können mit H_3O^+ oxidiert werden und gehen in Lösung. In einem zweiten Auslaugungsschritt mit HNO_3 konnte das Kupfer zusammen mit den im Überstand verbleibenden Metallen gelöst werden.

Bei der zweiten Variante wurde Kupfer mit dem Extraktionsmittel Shellsol mit 25[gew%] LIX 84 aus der wässrigen Lösung extrahiert. Aus einer synthetischen Lösung mit Kupfer, Kobalt und Lithium wurde bei einem Phasenverhältnis $V_{\text{org}}/V_{\text{wäs}} = 2$ (Extraktion), $V_{\text{org}}/V_{\text{wäs}} = 1$ (Strippen) und einem Gleichgewichts-pH von 2,25 99,7 [%] des Kupfer extrahiert. Die Selektivitäten zu Kobalt war dabei 53,2 und zu Lithium 60,4. Aus einer Lösung von der Säurelaugung wurde bei einem Phasenverhältnis $V_{\text{org}}/V_{\text{wäs}} = 1$ (Extraktion),

$V_{\text{org}}/V_{\text{wäs}} = 1$ (Strippen) und einem Gleichgewichts-pH von 1,4 98,5 [%] des Kupfer extrahiert. Die Selektivitäten zu Kobalt waren 74,3 und zu Lithium 44,6. Beim Strippen mit 1 [M] H_2SO_4 konnte das Extraktionsmittel nicht völlig regeneriert werden. Die Ergebnisse zeigen, das Kupfer vor und nach dem Fällern von Eisen und Aluminium extrahiert werden kann.

Kobalt sollte mit den Extraktionsmitteln Cyanex 272 oder DEHPA in SST aus dem wässrigen Lösungsmittel extrahiert werden. Mit den gewählten Versuchsparametern konnte Kobalt nicht selektiv abgetrennt werden.

Es konnte gezeigt werden, dass mit den gewählten Prozessschritten und Versuchsparametern das Recycling von Metallen aus LIB-Schrott mit guten Selektivitäten möglich ist.

5 Chemikalien

In diesem Kapitel werden die verwendet Chemikalien beschrieben.

5.1 Shellsol T ^[18]

Mittlere molare Masse	172 [g/mol]
Aggregatzustand	flüssig
Siedepunkt/Siedebereich	187 [°C]
Flammpunkt	60 [°C]
Dampfdruck	1,6 [hPa] bei 20 [°C]
Stockpunkt	<-30 [°C]
Dichte	0,761 [g/cm ³] bei 20 [°C]
Dynamische Viskosität	2,43 [mPas] bei 20 [°C]
Oberflächenspannung	23,5 [mN/m]

5.2 LIX 84 ^[18]

Molare Masse	277,4[g/mol]
Flammpunkt	>71 [°C]
Dynamische Viskosität	50 [mPas] bei 20 [°C]
Dichte	0,90 – 0,92 [g/cm ³] bei 25 [°C]

5.3 Cyanex 272 ^[18]

Molare Masse	289,97 [g/mol]
Siedepunkt/Siedebereich	>300 [°C]
Flammpunkt	108 [°C]
Stockpunkt	-52 [°C]
Dynamische Viskosität	147 [mPas] bei 25 [°C]
Dichte	0,92 [g/cm ³] bei 20 [°C]
Löslichkeit in Wasser	16 [µg/ml] bei pH 2,6

37 [$\mu\text{g/ml}$] bei pH 3,7

5.4 Schwefelsäure H_2SO_4 ^[19]

Molare Masse	98,08 [g/mol]
Dichte	1,83 [g/cm ³] bei 20 [°C]
Dynamische Viskosität	26,9 mPa*s bei [20°C]
Siedepunkt	~310 [°C] bei 16 [hPa]
Schmelzpunkt	~ -15 [°C]

5.5 Salpetersäure HNO_3 ^[19]

Molare Molmasse	63,02 [g/mol]
Dichte (ρ)	1,41 [g/cm ³] bei 25 [°C], azeotropes Gemisch
Schmelzpunkt	~ -41,6 [°C]
Siedepunkt	~ 121,8 [°C]

5.6 Wasserstoffperoxis H_2O_2 ^[19]

Molare Masse	34,015 [g/mol]
Dichte	1,45 [g/cm ³] bei 20 [°C]
Dynamische Viskosität	1,249 mPa*s bei [20°C]
Siedepunkt	150,2 [°C] bei 16 [hPa]
Schmelzpunkt	-0,41 [°C]

5.7 Lithiumhydroxid (LiOH) ^[19]

Molare Molmasse	23,95 [g/mol]
Dichte (ρ)	2,54 [g/cm ³]
Schmelzpunkt	450 [°C]

6 Anhang

6.1 Literaturverzeichnis

- [1] Siebenhofer M., Chemisch-/thermische Abwasserreinigung, TU-Graz, 2006
- [2] Siebenhofer M., Thermische Verfahrenstechnik I Vorlesung, TU-Graz, 2009
- [3] Siebenhofer M., Reaktionstechnik 1, TU-Graz, 2008
- [4] CYTEC Industries, <https://www.cytec.com/specialty-chemicals/PDFs/TransformationalSynthetic/CYANEX%20272%20Extractant.pdf>, 23.11.2011
- [5] Reddy B.R., Bhaskara Sarma P.V.R., Extractive spectrophotometric determination of cobalt using Cyanex-272, Pergamon, 1994
- [6] CYTEC Industries, <https://www.cytec.com/specialty-chemicals/pdf/MCT-1027-A-M5640.pdf>, 24.11.2011
- [7] Pranlo Y., Zhang W., Cheng C.Y., Recovery of metals from spent lithium-ion battery leach solutions with a mixed solvent extractant system, Hydrometallurgy, 2010
- [8] Cheng C.Y., Hughes C.A., Barnard K.R., Larcombe K., Manganese in copper solvent extraction and electrowinning, Hydrometallurgy, 2000
- [9] Kang J., Senanayake G., Sohn J., Shin S.M., Recovery of cobalt sulfate from spent lithium ion batteries by reductive leaching and solvent extraction with Cyanex 272, Hydrometallurgy, 2009
- [10] Xua J., Thomasb H.R., Francis R.W., Lumb K.R., Wang J., Liang B., A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries, Journal of Power Sources, 2007
- [11] Staudinger G., Mechanische Verfahrenstechnik 1- Disperse Stoffe, TU-Graz, 1999
- [12] Thieme Chemistry, <http://www.roempp.com/prod/>, 17.1.2012
- [13] Kremer Pigmente GmbH & Co. KG, <http://kremer-pigmente.de/70470.htm>, 17.1.2012
- [14] Luoyang Zhongda Chemical Co., http://www.lyzhongdachem.com/cgi/search-en.cgi?f=product_en1+product_en_1_+company_en_1_&id=22570&t=product_en_1_, 17.1.2012
- [15] Eklund A., Alavywoon F., Simonsson D., Karlsson R.I., Bark F.H., Theoretical and experimental studies of free convection and stratification of electrolyte in a copper refining, Dept of Applied Electrochemistry and Corrosion Science, 1990

-
- [16] Wang Y., Zhou C., Hydrometallurgical process for recovery of cobalt from zinc plant residue, Hydrometallurgy, 2001
- [17] Atkins P., Paula J., Atkins Physical Chemistry, Oxford, 2006
- [18] Noll H., Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen, Dissertation TU-Graz, 2012
- [19] <http://www.roempp.com/>
- [20] Siebenhofer M., Reaktionstechnik 2, TU-Graz, 2008

6.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematischer Aufbau einer Lithium-Ionen-Zelle ^[18]	7
Abbildung 2: Strukturformel DEHPA (Bis(2-ethylhexyl)-phosphorsäure)	15
Abbildung 3: Einfluss des pH-Wertes auf den Verteilungskoeffizient von Kobalt bei der Extraktion mit Cyanex 272 oder DEHPA; T = 20 [°C] ^[18]	16
Abbildung 4: Strukturformel Cyanex 272 (bis(2,4,4-trimethylpentyl)Phosphinisäure)	17
Abbildung 5: Strukturformeln von LIX 84	18
Abbildung 6: Schema der LIB-Recyclinganlage	20
Abbildung 7: Methode für die mechanische Bearbeitung	21
Abbildung 8: Prozess zur mechanischen Bearbeitung von Lithiumionenakkus	22
Abbildung 9: Prozessfließbild zur Säurelaugung von Batteriestaub	23
Abbildung 10: Versuchsaufbau zur Säurelaugung von LIB	24
Abbildung 11: Wertmetallkonzentrationsverlauf bei der Säurelaugung; 5 [M] H ₂ SO ₄ 3 [gew%] H ₂ O ₂ ; Umgebungsdruck; T=50 [°C]; fl./fest=25	27
Abbildung 12: Kobalt und Lithiumkonzentrationsverlauf bei der Verwendung von 5 [M] H ₂ SO ₄ , Umgebungsdruck; T=50 [°C]; fl./fest=25	28
Abbildung 13: Normierte Wertmetallkonzentrationsverlauf bei der Verwendung von H ₂ O ₂ als Additiv; Umgebungsdruck; T=50 [°C]; fl./fest=25	30
Abbildung 14: Normierte Wertmetallkonzentrationsverlauf bei der Verwendung von H ₂ O ₂ äquimolar und im Überschuss; Umgebungsdruck; T=50 [°C]; fl./fest.=25	31
Abbildung 15: Normierte Wertmetallkonzentrationsverlauf bei der Verwendung von H ₂ SO ₄ oder HNO ₃ ; Umgebungsdruck; T=50 [°C]; fl./fest=25	32
Abbildung 16: Normierte Wertmetallkonzentrationsverlauf bei unterschiedlicher H ₂ SO ₄ Konzentration; Umgebungsdruck; T=50 [°C]; fl./fest=25	33
Abbildung 17: Normierte Wertmetallkonzentrationsverlauf bei der Verwendung von 0,5 [M] HNO ₃ 1,5 [gew%] H ₂ O ₂ und Variation der Temperatur; Umgebungsdruck; fl./fest=25	34
Abbildung 18: Methode zur Fällung von Eisenionen und Aluminiumionen	36
Abbildung 19: Versuchsaufbau bei der Fällung von Fe und Al	37
Abbildung 20: Wertmetallkonzentrationsverlauf bei der Hydroxidfällung mit 1 [M] LiOH; Umgebungsdruck; T=50 [°C]; fl./fest=25	38

Abbildung 21: Methode zur Extraktion von Cu^{2+}	40
Abbildung 22: Methode zum Strippen von Cu^{2+}	40
Abbildung 23: Versuchsaufbau Schütteltrichter ^[18]	41
Abbildung 24: Methode zur Extraktion von Co^{2+}	44
Abbildung 25: Methode zum Strippen von Co^{2+}	44
Abbildung 26: Schema eines AAS ^[19]	46

6.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Elektrochemische Spannungsreihe	9
Tabelle 2: Fällungs-pH-Werte	13
Tabelle 3: Versuchsmatrix Säurelaugung	25
Tabelle 4: Zusammensetzung einer LIB	26
Tabelle 5: Wertmetallzusammensetzung eines Lithiumionenakkus	26
Tabelle 6: Zeit bis zur 90,95,99 [%] Wertmetallauslaugung mit 5 [M] H ₂ SO ₄ 3 [gew%] H ₂ O ₂ ; Umgebungsdruck; T=50 [°C]; fl./fest=25	28
Tabelle 7: Co und Li-Fit bei der Säurelaugung mit 5 [M] H ₂ SO ₄ ; Umgebungsdruck; T=50 [°C]; fl./fest=25	30
Tabelle 8: Vergleich der Zeit bis zur 90,95,99 [%] Wertmetallauslaugung bei der Verwendung von H ₂ O ₂ als Additiv; Umgebungsdruck; T=50 [°C]; fl./fest=25	31
Tabelle 9: Vergleich der Zeit bis zur 90,95,99 [%] Wertmetallauslaugung bei der Verwendung von H ₂ SO ₄ oder HNO ₃ ; Umgebungsdruck; T=50 [°C]; fl./fest=25	32
Tabelle 10: Vergleich der Zeit bis zur 90,95,99 [%] Wertmetallauslaugung bei unterschiedlichen H ₂ SO ₄ Konzentrationen; Umgebungsdruck; T=50 [°C]; fl./fest=25	33
Tabelle 11: Vergleich der Zeit bis zur 90,95,99 [%] Wertmetallauslaugung bei unterschiedlichen Temperaturen; 0,5 [M] HNO ₃ 1,5 [gew%] H ₂ O ₂ ; Umgebungsdruck; fl./fest=25	34
Tabelle 12: Arrheniusparameter bei einer Säureauslaugung mit 0,5 [M] HNO ₃ 1,5 [gew%] H ₂ O ₂ , Umgebungsdruck;	35
Tabelle 13: Metallmasse bei der zweistufigen Wertmetallauslaugung; T=50 [°C]; Umgebungsdruck; fl./fest=25	35
Tabelle 14: Oxidation von Fe ²⁺ zu Fe ³⁺ ; T=20 [°C]; Umgebungsdruck	39
Tabelle 15: Wertmetallkonzentration bei der Hydroxidfällung mit 1 [M] LiOH; mit und ohne H ₂ O ₂ ; Umgebungsdruck; T=50 [°C]; fl./fest=25	39
Tabelle 16: Versuchsmatrix bei der Extraktion von Kupfer	42
Tabelle 17: Selektivität für die Extraktion und das Strippen von Cu ²⁺ ; T=20 [°C]; Umgebungsdruck; Feedph-Wert = 5,15	43
Tabelle 18: Konzentrationen und Selektivität bei der Extraktion und Strippen von Cu ²⁺ ; T=20 [°C]; Umgebungsdruck; fl/fl=1; Gleichgew.ph-Wert = 1,4	43

Tabelle 19: Versuchsmatrix bei der Extraktion und dem Strippen von Co.....	45
--	----